

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



“Efecto de la Sal de Grano como Adición en el Activador Alcalino de un Geopolímero a Base de Metacaolín”

Por:

Ing. Lourdes Vergara Álvarez

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

Agosto, 2020

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN FACULTAD DE
INGENIERÍA CIVIL**



“Efecto de la Sal de Grano como Adición en el Activador Alcalino de un Geopolímero a Base de Metacaolín”

Por:

Ing. Lourdes Vergara Álvarez

**Como requisito parcial para obtener el Grado de MAESTRO EN CIENCIAS con
orientación en materiales de construcción**

Director de Tesis:

Dr. Ismael Flores Vivían

Co-Director de tesis:

Dr. Gerardo del Jesús Fajardo San Miguel

San Nicolás de los Garza, N.L., Agosto de 2020

“Efecto de la Sal de Grano como Adición en el Activador Alcalino de un Geopolímero a Base de Metacaolín”

Aprobación de la tesis

Dr. Ismael Flores Vivian
Presidente Director de tesis adscrito a la FIC - UANL

Dr. Gerardo del Jesús Fajardo San Miguel
Secretario Evaluador adscrito a la FIC - UANL

Dr. Pedro Castro Borges
Vocal Evaluador Externo a la UANL

Dr. Gerardo del Jesús Fajardo San Miguel
Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL

FECHA: 2020/06/30

DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
PRESENTE.-

Estimado Dr. Fajardo San Miguel,

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de **TESIS**, cuyo título es **“Efecto de la Sal de Grano como Adición en el Activador Alcalino de un Geopolímero a Base de Metacaolín”**, que presenta la **Ing. Lourdes Vergara Álvarez**, dentro del programa de **Maestría en Ciencias con Orientación en Materiales de Construcción**, como requisito parcial para obtener el grado de **Maestra en Ciencias**.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que el documento **CUENTA** con la calidad y nivel **CIENTÍFICO**, adecuados para su defensa, por lo que dictamino que este trabajo sea **APROBADO**.

Asimismo, anexo a este documento el formato de evaluación correspondiente, donde hago saber mis comentarios y observaciones al respecto.

Sin otro particular por el momento, me despido y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente,

Dr. Ismael Flores Vivían

EVALUADOR



Av. Universidad S/N Cd. Universitaria C.P.66455
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México
Tel.: (81) 8329 4000 Ext.: 7236 | 81 1442 4400



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

Dr. Isaías Juárez Ramírez
Coordinador Académico de Posgrado
Facultad de Ingeniería Civil
Universidad Autónoma de Nuevo León
Presente. -

Estimado Dr. Juárez Ramírez,

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de **TESIS**, cuyo título es “**Efecto de la Sal de Grano como Adición en el Activador Alcalino de un Geopolímero a Base de Metacaolín**”, que presenta la Ing. **Lourdes Vergara Álvarez**, dentro del programa de **Maestría en Ciencias con Orientación en Materiales de Construcción**, como requisito parcial para obtener el grado de **Maestra en Ciencias**.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que el documento **CUENTA** con la calidad y nivel **CIENTÍFICO**, adecuados para su defensa, por lo que dictamino que este trabajo sea **APROBADO**.

Asimismo, anexo a este documento el formato de evaluación correspondiente, donde hago saber mis comentarios y observaciones al respecto.

Sin otro particular por el momento, me despido y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente
“**Alere Flammam Veritatis**”
Ciudad Universitaria, 01 de julio de 2020.



DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL
Evaluador



Mérida, Yucatán, 23 de marzo de 2020.

DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
PRESENTE.-

Estimado Dr. Fajardo San Miguel,

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de **TESIS**, cuyo título es "**Efecto de la Sal de Grano como Adición en el Activador Alcalino de un Geopolímero a Base de Metacaolín**", que presenta la **Ing. Lourdes Vergara Álvarez**, dentro del programa de **Maestría en Ciencias con Orientación en Materiales de Construcción**, como requisito parcial para obtener el grado de **Maestra en Ciencias**.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que el documento **CUENTA** con la calidad y nivel **CIENTÍFICO**, adecuados para su defensa, por lo que dictamino que este trabajo sea **APROBADO**.

Asimismo, anexo a este documento el formato de evaluación correspondiente, donde hago saber mis comentarios y observaciones al respecto.

Sin otro particular por el momento, me despido y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente,



Pedro Castro Borges
Evaluador

Agradecimientos

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

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

Al **Dr. Ismael Flores Vivián**, mi director de tesis, por el apoyo y tiempo brindado en el proyecto. Por su amistad y consejos durante mi formación académica. Al **Dr. Gerardo del Jesús Fajardo San Miguel**, como mi co-asesor de tesis, por el apoyo y asesoría durante mi estancia en la maestría. Y al **Dr. Pedro Castro Borges**, por el apoyo brindado como evaluador externo.

A mis amigas más cercanas, **Meraly, Gabriela, Laura y Karen** por el apoyo y sus consejos.

A el **Laboratorio de Investigación de Materiales de Construcción** y el **Departamento de Ecomateriales**, de la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

Y también a los recursos brindados de los proyectos **PAIFIC/2018-13** y **PROMEPA NPTC: 511-6/18-8928**.

Dedicatoria

A mis padres por todo el apoyo.

- *El tiempo se acaba, Bob esponja.*

Contenido

| | |
|--|----|
| 1. Introducción..... | 9 |
| 1.1 Justificación, hipótesis y objetivos..... | 12 |
| 1.1.1 Justificación | 12 |
| 1.1.2 Hipótesis..... | 12 |
| 1.1.3 Objetivo general..... | 13 |
| 1.1.4 Objetivos específicos..... | 13 |
| 2. Antecedentes | 14 |
| 2.1. Cementantes Alcalinos | 14 |
| 2.2. Geopolímero | 15 |
| 2.3. El metacaolín como la materia prima..... | 17 |
| 2.4. El activador alcalino..... | 19 |
| 2.4.1 El efecto de la molaridad por el Hidróxido de Sodio..... | 19 |
| 2.4.2. Adición de Silicato de Sodio en el Activador Alcalino | 20 |
| 2.5. El agua de mar como activador alcalino | 21 |
| 2.6. Geopolimerización | 22 |
| 2.7. El desarrollo de los Cementos Activados (primeras investigaciones) | 24 |
| 2.8. Factores que afectan las propiedades del Geopolímero..... | 25 |
| 2.8.1. Temperaturas de curado | 25 |
| 2.8.2. Proporcionamiento de la materia mediante relaciones molares..... | 27 |
| 2.8.3. La relación Líquido/Sólido | 28 |
| 2.9. Técnicas de caracterización | 29 |
| 2.9.1. FT-IR Identificación de los grupos funcionales..... | 29 |
| 2.9.2. Análisis de Difracción de Rayos X..... | 31 |
| 2.9.3. Microscopía Electrónica de Barrido | 33 |
| 2.10. Aplicaciones de geopolímeros | 35 |
| 3. Metodología experimental..... | 38 |
| 3.1. Materia prima..... | 38 |
| 3.2. Etapa 1: Caracterización de la materia prima | 39 |
| 3.2.1. Metacaolín B | 39 |
| 3.2.2. Metacaolín C..... | 39 |
| 3.2.3 Caracterización de los precursores (MKB y MKC) | 40 |
| 3.2.4. Silicato de Sodio (Na_2SiO_3) | 45 |

| | |
|---|----|
| 3.2.3. Hidróxido de Sodio (NaOH) | 46 |
| 3.2.4. Cloruro de Sodio (NaCl)..... | 46 |
| 3.3 Etapa 2: Estudios preliminares | 46 |
| 3.3.1. Fabricación del activador alcalino..... | 47 |
| 3.3.2. Elaboración de las pastas de referencia..... | 49 |
| 3.4. Etapa 3: Elaboración de las pastas con sal de grano NaCl..... | 54 |
| 3.4.1. Elaboración de pastas con reemplazo de NaOH por Sal de Grano (NaCl) | 54 |
| 3.4.2. Elaboración de las pastas con adición de Sal de Grano (NaCl)..... | 55 |
| 3.5. Etapa 4: Estudio del proceso de polimerización | 57 |
| 3.5.1. Ensayos mecánicos de resistencia a la compresión (RC)..... | 57 |
| 3.5.2. Análisis microestructural de las pastas | 57 |
| 3.5.3. Espectroscopia de Infrarrojo | 58 |
| 3.5.4. Microscopía Electrónica de Barrido | 59 |
| 3.5.5. Difracción de Rayos X..... | 60 |
| 4. Resultados y Discusión..... | 61 |
| 4.1 Resistencia a la compresión | 61 |
| 4.1.1. Pastas de referencia: MK, NaOH y Na ₂ SiO ₃ | 61 |
| 4.1.2. Pastas de referencia Vs. Pastas con reemplazo de NaOH por NaCl | 63 |
| 4.1.3. Pastas de referencia Vs. Pastas con adición de NaCl | 65 |
| 4.2. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier..... | 67 |
| 4.2.1. Pastas de referencia: MK, NaOH y Na ₂ SiO ₃ | 67 |
| 4.2.2. Efecto de la adición de silicato soluble en las pastas de referencia. | 72 |
| 4.2.3. Pastas de referencia Vs. Pastas con reemplazo de NaOH por NaCl | 73 |
| 4.2.4. Pastas de referencia Vs. Pastas con adición de NaCl | 74 |
| 4.2.5. Efecto de la adición de NaCl al 3.5 y 10% en los geopolímeros | 76 |
| 4.3. Microscopía electrónica de barrido | 77 |
| 4.3.1. MK Vs. Pastas de referencia (GP4 y GP7) a 3 y 28 días | 77 |
| 4.3.2. MK Vs. GP7 referencia, Pastas de con reemplazo de NaOH por NaCl (GPn5 y GPn6) a 28 días..... | 79 |
| 4.3.3. Pasta de referencia GP7 y GPn12 a 3 y 28 días..... | 80 |

| | |
|--|----|
| 4.4 Difracción de Rayos X en pastas hidratadas | 81 |
| 5. Conclusiones..... | 84 |
| 5.1 Pastas de referencia | 84 |
| 5.2 Pastas de referencia Vs. Pastas con reemplazo de NaOH por NaCl | 85 |
| 5.3 Pastas de referencia Vs. Pastas con adición de NaCl..... | 85 |
| 5.4 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier..... | 86 |
| 6. Trabajo Futuro y Recomendaciones | 88 |
| 7. Referencias | 89 |

Índice de figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1. Fabricación de un geopolímero..... | 16 |
| Figura 2 Estructura de la caolinita | 18 |
| Figura 3. Espectro de FT-IR de los geopolímeros en función de las proporciones Si/Al | 31 |
| Figura 4 Difractograma del MK contra los geopolímeros | 32 |
| Figura 5 Microestructura de los geopolímeros con RHA..... | 34 |
| Figura 6 Micrografía de geopolímeros con diferentes proporciones de álcalis. | 34 |
| Figura 7 Micrografía de geopolímeros con diferentes proporciones de sílice ... | 35 |
| Figura 8 Paneles prefabricados por la empresa Zeobond..... | 36 |
| Figura 9 Mortero de geopolímero reforzado con fibra por Clock Spring NRI | 36 |
| Figura 10 Difractograma de los precursores (MKB y MKC) | 40 |
| Figura 11 Morfología del MKC a x1,000..... | 42 |
| Figura 12 Morfología del MKB a x1,000 | 42 |
| Figura 13 Espectro de IR de los precursores (MKC y MKB) | 43 |
| Figura 14 Grafica de DTP para MKC y MKB..... | 44 |
| Figura 15 Análisis termogravimétrico de MKB y MKC..... | 45 |
| Figura 16 Resumen de preparación y acondicionamiento de las pastas geopoliméricas..... | 50 |
| Figura 17 Consistencia para la relación L/S = 0.6..... | 51 |
| Figura 18 Especímenes a base de MKB | 52 |
| Figura 19 Geopolímeros curados a una temperatura de 85 °C por 24h..... | 52 |
| Figura 20 Geopolímeros curados a una temperatura de 60°C por 24h..... | 52 |

| | |
|--|----|
| Figura 21 Especímenes cúbicos a una molaridad de 5..... | 53 |
| Figura 22 Parte de los especímenes cubiertos por etanol | 58 |
| Figura 23 Espectrómetro de IR modelo Nicolet IS50 FT-IR de la marca Thermo Scientific | 59 |
| Figura 24 Fabricación de pastillas para análisis de DRX | 60 |
| Figura 25 Resultados de RC de las pastas a diferentes días..... | 61 |
| Figura 26 Resultados de resistencia a la compresión de pastas con NaCl como reemplazo del NaOH, en MPa..... | 64 |
| Figura 27 Resultados resistencia a la compresión de pastas con adición de NaCl, en MPa | 66 |
| Figura 28 Espectros de FT-IR de MK Vs Pastas de referencia a 3 y 28 días... | 69 |
| Figura 29 Espectros de FT-IR de MK Vs Pastas de referencia a 3 y 28 días... | 71 |
| Figura 30 Efecto de la relación molar Na/Al en el desarrollo de la banda Si-O-T, en geopolímeros de referencia | 72 |
| Figura 31 Espectros de FT-IR de MK Vs Pastas de referencia a 3 y 28 días, efecto de la adición de sílice soluble (GP3 y GP5 al 10%) y (GP4 y GP6 al 30%) | 72 |
| Figura 32 Espectros de FT-IR de MK Vs GP7 y pastas con reemplazo de NaOH por NaCl 28 días..... | 74 |
| Figura 33 Espectro de FT-IR de MK Vs Pasta de referencia 7M y pasta con adición de NaCl al 3.5% a 3 y 28 días..... | 75 |
| Figura 34 Espectro de FT-IR de MK Vs la pasta de referencia 12M y pasta con adición de NaCl al 3.5% a 3 y 28 días..... | 75 |
| Figura 35 Espectro de FT-IR de MK Vs Pasta con adición de NaCl al 3.5% y 10% a 3 y 28 días | 76 |
| Figura 36 Efecto de la relación molar Na/Al en el desarrollo de la banda Si-O-T, en geopolímeros con adición de NaCl..... | 77 |
| Figura 37 Micrografía de MK, GP4 Y GP7 a 3 y 28 días de curado..... | 78 |
| Figura 38 Micrografía de MK, GPn5, GPn6 Y GP7 a 28 días de curado | 79 |
| Figura 39 a) Mapeo elemental GPn6 28 días; b) Mapeo elemental GP7 28 días | 80 |
| Figura 40 Micrografías de GP7 y GPn12 a 3 y 28 días de curado..... | 81 |
| Figura 41 Patrones de DRX del MK contra las pastas activadas de referencia (izquierda) y con adición de NaCl (derecha) | 82 |

Índice de tablas

| | |
|---|----|
| Tabla 1 Composición química del sustituto de agua de mar [5]..... | 22 |
| Tabla 2. Enlaces presentes en los geopolímeros a base de arcillas..... | 30 |
| Tabla 3 Composición química de los precursores (MKC y MKB)..... | 41 |
| Tabla 4 Relaciones molares de los geopolímeros referencia para 300 g de MK | 47 |
| Tabla 5 Proporcionamiento de los activadores alcalinos..... | 48 |
| Tabla 6 Proporcionamiento de las pastas de referencia para 300 g de MKB y MKC, en gramos (g) | 48 |
| Tabla 7 Proporcionamiento de las 7 pastas con reemplazo de NaOH por NaCl | 54 |
| Tabla 8 Proporcionamiento de las 7 pastas con reemplazo de NaOH por NaCl en gramos, | 55 |
| Tabla 9 Proporcionamiento de las 6 pastas con adición de NaCl | 56 |
| Tabla 10 Proporcionamiento de las pastas en gramos | 56 |

| Abreviatura | Significado |
|--|---|
| CP | Cemento Portland |
| CO ₂ | Dióxido de Carbono |
| CAA | Cementos Activados Alcalinamente |
| EAH | Escoria de Alto Horno |
| MK | Metacaolín |
| CV | Ceniza Volante |
| Si | Sílice |
| Ca | Calcio |
| Al | Alúmina |
| OH ⁻ | Hidróxido |
| C-A-S-H | Aluminosilicato de Calcio Hidratado |
| N-A-S-H | Aluminosilicato de Sodio Hidratado |
| AA | Activador Alcalino |
| L/S | Relación Líquido/Sólido |
| Na ₂ SiO ₃ | Silicato de Sodio |
| K ₂ SiO ₃ | Silicato de potasio |
| SiO ₂ | Oxido de Silicio |
| Al ₂ O ₃ | Oxido de Alúmina |
| Na ₂ O | Oxido de Sodio |
| SiO ₂ /Al ₂ O ₃ | Relación molar de óxido de sílice y oxido de aluminio (Si/Al) |
| Na ₂ O/Al ₂ O ₃ | Relación molar de óxido de sodio y oxido de aluminio (Na/Al) |
| SiO ⁴ | Tetraedros de Silicio |
| AlO ⁴ | Tetraedros de Alúmina |
| Ca(OH) ₂ | Hidróxido de Calcio |
| NaCl | Cloruro de Sodio |
| DRX | Difracción de Rayos X |
| FT-IR | Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier |
| MEB | Microscopia Electrónica de Barrido |

Resumen

Lourdes Vergara Álvarez

Agosto 2020

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ingeniería Civil

Título de tesis: Efecto de la Sal de Grano como Adición en el Activador Alcalino de un Geopolímero a Base de Metacaolín

Actualmente, el Cemento Portland (CP), se ha convertido en un material dominante, el cual aporta aproximadamente el 8% de las emisiones de CO₂ a nivel mundial. En la actualidad existe un gran interés en el desarrollo, caracterización e implementación de alternativas del CP como cementante en el concreto.

En este trabajo se desarrolló una de estas alternativas la cual se basa en un geopolímero a base de metacaolín (MK) activado con una solución alcalina, la utilización del MK puede reducir hasta un 80% las emisiones de CO₂ debido a que este no depende del Carbonato de Calcio (CaCO₃). Se prepararon pastas de referencia las cuales se probaron diferentes relaciones L/S, porcentajes de Na₂SiO₃ y NaOH. Posterior se realizaron pastas con reemplazo de NaOH por NaCl y otras con adición de NaCl, las cuales se fabricaron con el objetivo de ser comparadas con las de referencia.

Se fabricaron cubos de 1" con las diferentes pastas fabricadas, los cuales fueron ensayados a Resistencia a la Compresión a diferentes días (3, 7, 14 y 28 días). Después se analizaron en Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) Y Difracción de Rayos X (DRX) a 3, 7 y 28 días, para observar la influencia de las diferentes proporciones del activador alcalino.

Introducción

Después del análisis de resultados se llegó a la conclusión que la adición de Na_2SiO_3 en el activador alcalino es de gran importancia debido a que ayuda a que el geopolímero tenga una matriz más rígida y heterogénea, además que el material a los 3 días alcanza el 75% de su resistencia.

El trabajo contribuye a la investigación de formulaciones de las soluciones activadoras de los geopolímeros. El cual puede entrar a la industria de la construcción siendo un material sustentable, innovador y como una alternativa de los materiales de construcción convencionales a base de CP ordinario. Sin embargo, aún queda la necesidad de desarrollar investigaciones para comprender la naturaleza del material.

Firma del director de tesis

Dr. Ismael Flores Vivian

1. Introducción

Desde el desarrollo del Cemento Portland (CP) en 1824 por Aspdin, éste se ha convertido en un material dominante en la industria de la construcción. Su alta demanda radica en su versatilidad, durabilidad, bajo costo de fabricación y contaminación por utilizar materiales locales [1]. Sin embargo, la industria del cemento portland ha demostrado ser una fuente importante de emisiones de Dióxido de Carbono (CO_2), siendo el segundo material más utilizado después del agua.

Las emisiones de CO_2 que son generadas en la fabricación del clinker para el CP se pueden dividir en dos fuentes de emisión, siendo el primero la calcinación de la piedra caliza (carbonato de calcio) y sílice generando 0.55 Ton de CO_2 ; y la segunda fuente es la utilización del combustible de carbono genera 0.4 Ton de CO_2 ; simplificando esto en *1Ton de CP genera 1 Ton de CO_2* [2]. Además, para la fabricación del clinker del CP se requiere de temperaturas de hasta 1450 °C, demandando altos niveles de energía [1]. La producción del CP considerando el combustible utilizado y el transporte de los materiales, aporta aproximadamente el 8% de las emisiones de CO_2 por tonelada de cemento a nivel mundial [3][4].

De lo anterior, en la actualidad existe un gran interés en el desarrollo, caracterización e implementación de alternativas del CP como cementante en el concreto hidráulico. En los últimos años los Cementantes Activados Alcalinamente (CAA) han ganado gran interés como una nueva clase de cementantes debido a su bajo impacto ambiental y esto es debido a que son mezclas de polvos de aluminosilicatos o subproductos industriales [1]. Se ha

Introducción

estimado que la sustitución del CP en el concreto por los CAA puede reducir las emisiones de CO₂ más del 80% [1]. Los CAA suelen dividirse en dos grupos dependiendo de la cantidad de calcio presente en el material. El primer grupo que es el caso de la activación de la Escoria de Alto Horno (EAH) y Ceniza Volante (CV) tipo C donde sus principales componentes son la Sílice y el Calcio (Si + Ca). El segundo grupo es el de los materiales de aluminosilicatos, donde los precursores comúnmente utilizados son el Metacaolín (MK) y la Ceniza Volante tipo F, siendo ricos en Sílice y Alúmina (Si + Al) [5].

El segundo grupo suele conocerse como materiales geopolímeros según Davidovits, debido a su estructura polimérica [6][7]. Uno de los principales materiales utilizados en la producción de geopolímeros es la piedra caolinita, la cual se expone a un tratamiento térmico de 700 a 900 °C para su deshidroxilación y ser transformada en metacaolín (MK) [8]. La activación de la caolinita no produce emisiones de CO₂ y la temperatura de activación es considerablemente menor a la del CP. Hoy en día el CAA puede entrar a la industria de la construcción siendo un material sustentable, innovador y como una alternativa de los materiales de construcción convencionales a base de CP ordinario. Las diversas aplicaciones incluyen vigas prefabricadas, rampas para barcos, pavimentos, ladrillos, muros de contención, entre otros [5][9].

Sin embargo, aún queda la necesidad de desarrollar investigaciones para comprender la naturaleza del material y aplicar esta nueva tecnología que tendrá un gran beneficio disminuyendo los contaminantes y consumo energético. Así mismo aún existen detalles que requieren investigación a futuro como definir a detalle las propiedades del precursor, desarrollo y optimización de las formulaciones de los activadores seleccionados y rendimiento del cementante

Introducción

seleccionado. Lo anterior, es debido a que la materia prima y las condiciones de procesamiento son críticas para determinar el comportamiento de los geopolímeros tanto en estado fresco como endurecido. El estudio continuo de este tipo de cementos alternativos contribuye a que la fabricación de estas formulaciones no sean de manejo peligroso para el fabricante y su proceso sea sustentable [10].

La alternativa al CP ordinario propuesta para esta investigación es un cementante geopolimérico a base de MK, activado alcalinamente con Hidróxido de Sodio (NaOH), Silicato de Sodio soluble (Na₂SiO₃), más la adición de Cloruro de Sodio (NaCl). De acuerdo con los antecedentes y materiales propuestos, el cementante desarrollado ayudara a entender nuevas formulaciones y optimización de estos nuevos cementantes. Donde se espera que un futuro esta nueva generación de cementantes contribuyan al reducir significativamente las emisiones de CO₂ y energía requeridas en la producción de CP al sustituirse por el MK.

1.1 Justificación, hipótesis y objetivos

1.1 Justificación, hipótesis y objetivos

1.1.1 Justificación

Actualmente el campo de los geopolímeros está en constante investigación de parámetros adecuados de estos nuevos cementantes. Uno de los parámetros importantes durante el proceso de geopolimerización es la implementación de un activador alcalino, el cual ayuda a que el producto final llegue a tener una estructura homogénea con propiedades resistentes. Para llegar al desarrollo de un producto **homogéneo y resistente** se requiere de formulaciones óptimas del activador alcalino.

Para la síntesis del geopolímero durante el proceso de activación alcalina se optó por utilizar como activador alcalino **Na₂SiO₃ y NaOH**, más la adición del **NaCl**. El efecto de estas adiciones se realizó estudiando su microestructura y desempeño mecánico, contribuyendo al estudio de nuevas formulaciones óptimas. Además, la fabricación de este cemento alternativo, se reducen las emisiones de CO₂ y energía requerida para la fabricación del CPO.

1.1.2 Hipótesis

Mejorar la microestructura y desempeño a la resistencia a la compresión del cementante geopolimérico a base metacaolín con la adición de NaCl en el activador alcalino.

1.1 Justificación, hipótesis y objetivos

1.1.3 Objetivo general

Desarrollar un cementante geopolimérico alternativo al cemento portland, a base de metacaolín activado con los álcalis del cloruro de sodio (NaCl), silicato de sodio e hidróxido de sodio, estudiando sus características microestructurales y mecánicas, como la resistencia a la compresión.

1.1.4 Objetivos específicos:

- ✓ Determinar las características físicas y químicas de la materia prima para el cementante geopolimérico a base de metacaolín (MK) mediante las pruebas de Difracción de Rayos X (DRX), Fluorescencia de Rayos X (FRX), Espectroscopia Infrarroja (IR) y Microscopio Electrónico de Barrido/Fluorescencia de Rayos X por Energía Dispersiva (MEB/EDS).
- ✓ Realizar sistemas preliminares para evaluar el efecto de las materias primas en las pastas con diferentes porcentajes de NaOH y Na₂SiO₃, y variando las relaciones molares de SiO₂/Al₂O₃= 8 - 9; Na₂O/Al₂O₃= 0.8- 1.2; fijando la relación L/S = 0.4.
- ✓ Evaluar las mezclas diseñadas para determinar el efecto de las relaciones molares seleccionadas en el comportamiento del cementante en especímenes endurecidos mediante pruebas de resistencia a la compresión a diferentes edades 3, 7, 14 y 28 días.
- ✓ Estudiar el proceso de polimerización en el cementante endurecido de mezclas diseñadas seleccionadas a diferentes edades, mediante la

técnica de espectroscopia infrarroja (IR) y microscopio electrónico de barrido/Fluorescencia de rayos X por Energía Dispersiva (MED/EDS).

2. Antecedentes

2.1. Cementantes Alcalinos

En las últimas décadas, se han buscado alternativas al CP, debido al impacto ambiental que este genera durante su proceso de fabricación. Una alternativa son los CAA, los cuales son polvos de aluminosilicatos que al estar en contacto en un medio alcalino son capaces de endurecer. La CV, EAH o alguna arcilla calcinada como el MK, están dentro de los aluminosilicatos (precursor) comúnmente utilizados en la fabricación de estos cementos. La activación de los aluminosilicatos se genera con una solución alcalina, la cual debe estar fabricada a base de metales alcalinos e hidróxidos (OH^-) [11]. A diferencia del CP, el sólido que compone un CAA puede ser totalmente de subproductos industriales, demostrando resistencias comparables al CP ordinario y reduciendo el impacto ambiental [1][12].

La composición final de los cementantes activados puede variar dependiendo del tipo de precursor utilizado y el activador alcalino, los cuales forman un gel amorfo con álcalis. Un aspecto importante es que la naturaleza del gel puede variar dependiendo del nivel de calcio contenido en el precursor. Por ejemplo, para obtener un gel rico en calcio se puede utilizar EAH, siendo un precursor rico en calcio dando de resultado un gel de Aluminosilicato de Calcio Hidratado (C- A-S-H). Este gel tiene una estructura amorfa y parcialmente cristalina, con un grado moderado de alúmina. El estudio de la cinética de hidratación de la escoria

2. Antecedentes

es más susceptible a ser analizada por técnicas de caracterización aplicadas al CP, debido a que poseen una mayor similitud en la composición química.

Y por otra parte, niveles bajos de calcio dan presencia a un gel tipo “geopolímero”, que es descrito como un gel de Aluminosilicato de Sodio Hidratado (N-A-S-H) [1]. Tanto el gel C-A-S-H y N-A-S-H carecen de un orden de largo alcance, por lo que el estudio de su cinética de la reacción por medio de técnicas basadas en difracción aun es un desafío en el área de los cementos. Así que el entendimiento de la cinética de reacción de estos geles requiere del desarrollo de técnicas analíticas capaces de medir el crecimiento de la red de gel.

1.1. Geopolímero

El cementante geopolimérico se basa en precursores de fuentes naturales, los cuales pueden ser mínimamente procesados, o subproductos industriales. Entre estos precursores se destaca la CV clase F, MK o puzolanas calcinadas [13], los cuales son materiales ricos en Oxido de Aluminio (Al_2O_3) y Oxido de silicio (SiO_2). Los precursores requieren de ser activados alcalinamente con reactivos a base de hidróxido de sodio, (NaOH); hidróxido de potasio, (KOH); silicatos solubles en sodio, (Na_2SiO_3); o en potasio, (K_2SiO_3). La combinación del precursor, el reactivo alcalino y agua conforman el cementante geopolimérico capaz de endurecer a temperaturas por debajo de los 100 °C. La fabricación de este material se resume en la **Figura 1** [14].

2. Antecedentes

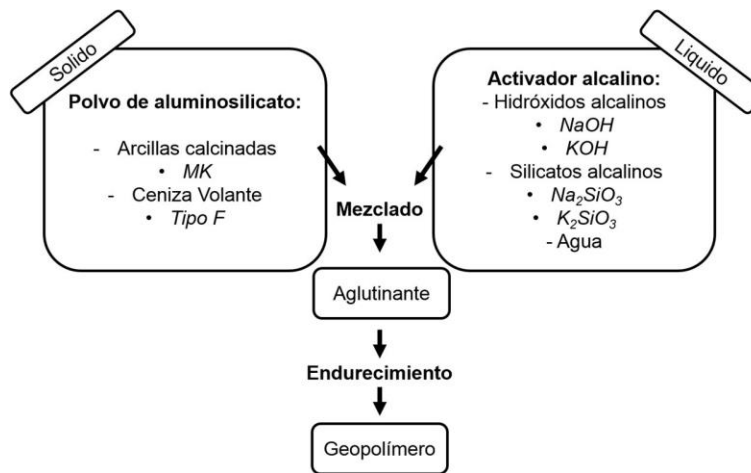


Figura 1. Fabricación de un geopolímero.

Los precursores mencionados anteriormente, presenta una estructura amorfa a semicristalina con redes poliméricas repetitivas tridimensionales (Si–O–Al). Sin embargo, la reactividad de estos precursores dependerán tanto de su composición química, morfología, finura y su grado amorfo [6]. El tipo de aluminosilicato es uno de los factores más importantes debido a que la composición total de Al_2O_3 y SiO_2 representa más del 90% del material cementante [15].

La estructura del geopolímero puede ser optimizada con una selección adecuada del precursor, un buen proporcionamiento y una correcta fabricación. El producto del geopolímero son resistentes y durables, los cuales pueden presentar algunas ventajas al CP tradicional, como: altas resistencias a temprana edad, resistencia al fuego, resistencia al ácido y bajo impacto ambiental [16][10][6].

El producto de la reacción creará un gel con bajos niveles de calcio, altamente reticulado con una estructura similar a las zeolitas, lo que los hace carecer de un orden cristalino de largo alcance [17]. Este gel es descrito en la literatura como

2. Antecedentes

N-A-S-H. Y esto es debido a que contiene bajos niveles de agua químicamente unida se puede indicar como N-A-S-(H) [1]. La estructura final del geopolímero consiste en una red amorfa de unidades tetraédricas de silicatos (SiO_4) y aluminios (AlO_4) conectados por oxígenos. En el pliegue cuarto del Al^{3+} existe una carga negativa la cual es balanceada por cargas de cationes (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Ba^+), presentes en la solución alcalina, creando un balance en la estructura final del producto [18] [15]. La presencia de estos cationes es sumamente importante debido a que son los encargados de neutralizar la estructura y ayudan a determinar la estructura final del producto. La estructura final se puede clasificar en 3 formas básicas, la cual depende de sus relaciones molares de Si/Al [15]: a) Poli (sialato) Si/Al =1; b) Poli (Sialato-Siloxo) Si/Al =2; y c) Poli (Sialato-disiloxo) Si/Al =3.

1.2. El metacaolín como la materia prima

El metacaolín (MK, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) es el resultado de la deshidratación y deshidroxilación del caolín ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), activado térmicamente al ser calcinando, la arcilla, de 700 °C a 900 °C. Asimismo, la reactividad de estas arcillas dependerá de la temperatura, tiempo de calcinación y de las fases cristalinas que pudieran estar, como el cuarzo. Estos aluminosilicatos son ricos en Al_2O_3 y SiO_2 , los cuales pueden encontrarse en el rango de 70-90%. Por lo anterior, la composición química del MK puede variar notablemente en cuanto al tamaño de partículas, pureza, cristalinidad, y a la composición del caolín, la cual difiere según el origen y ubicación geológica en donde fue extraído [5][15][11].

La estructura del MK se observa parcialmente amorfa al análisis de Difracción de Rayos X (DRX), debido a la eliminación de los grupos de hidroxilos de la

2. Antecedentes

estructura de la caolinita que se encontraban enlazados en la capa de Al^{3+} , como se observa en la **Figura 2** [19]. Posterior al tratamiento térmico, el MK sigue teniendo una estructura en capas con una fase metaestable. Posterior a la deshidroxilación, su estructura consistirá en tetraedos de AlO_4 y SiO_4 , donde los cationes de metales alcalinos proporcionarían equilibrio en el pliegue cuarto [20].

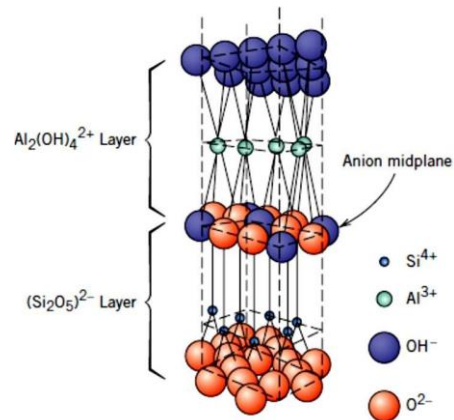


Figura 2 Estructura de la caolinita

El MK es un precursor de alta densidad de carga electrostática de sus partículas, tiene una estructura laminar y área superficial específica elevada, provocando una alta demanda de agua al momento de la fabricación de pastas [16]. Al contrario del CP, el cual solo necesita agua para endurecer, los geopolímeros a base de MK requieren de álcalis y agua para endurecer. El MK como precursor aportará la Si y Al con una proporción fija de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, y al utilizar un activador alcalino ayudará a la disolución del mismo, para que este llegue a endurecer.

2. Antecedentes

1.3. El activador alcalino

El Activador Alcalino (AA) se basa en una combinación de OH^- con metales alcalinos (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Ba^+), siendo los primeros dos los más utilizados para la fabricación de los geopolímeros. Por otro lado, los OH^- son de gran importancia ya que son los encargados de la disolución del precursor, y dar el resultado de una estructura rígida con las resistencias mecánicas deseadas por el fabricante [21]. Sin embargo, la utilización de estos OH^- se deben manejar con equipo de protección como guantes, lentes y máscara, debido a que son altamente corrosivos. El NaOH ó KOH más los Na_2SiO_3 ó K_2SiO_3 son los más comunes en el área de investigación debido a su bajo costo [11][14]. El hidróxido es requerido para la disolución de los aluminosilicatos, mientras el silicato actuara como un aglutinante.

1.3.1 El efecto de la molaridad por el Hidróxido de Sodio

El hidróxido alcalino es el encargado de promover la solubilidad y disolución del precursor, además que acelera el proceso de geopolimerización. Generalmente, incrementar la molaridad del NaOH de 4 a 12 M se incrementa la resistencia final de los geopolímeros [15]. Sin embargo, exceder más de 14 M en los geopolímeros tiende a resultar de resistencias a la compresión menores [21].

Wang et al[22], reportaron que las propiedades de los geopolímeros están altamente influenciadas por la concentración del NaOH en la solución activadora. Destacando que al ir aumentando la molaridad (4 – 14 Mol/l), se obtuvieron especímenes con resistencias a la compresión mayores y una matriz aparentemente más densa. Tanakon et al[21], investigaron el efecto de aumentar la molaridad del NaOH (6, 10 y 14 M) midiendo resistencias a compresión, lo cual resultó en un aumento conforme se incrementaba la molaridad del NaOH .

2. Antecedentes

Sin embargo, al exceder en la molaridad del NaOH este acelerara la disolución e hidrolisis, pero retardara el proceso de policondensación [23].

M. Steveson et al[24], demostraron que la concentración de los álcalis tiene dos roles en los aluminosilicatos; el primero es el de elevar el pH de la solución activadora, lo cual incrementa la disolución del precursor; y el segundo rol es el de dar cationes para balancear las cargas negativas de los grupos de aluminio.

2.4.2. Adición de Silicato de Sodio en el Activador Alcalino

Se ha reportado que la adición de silicato líquido mejora la microestructura y las propiedades físicas del geopolímero. Al añadir Si líquida, se incrementa el número de enlaces Si-O-Si, los cuales poseen mayor energía de enlace que los enlaces Si-O-Al [25][26]. Las soluciones de hidróxido de sodio y silicatos solubles tienden a hacer menos viscosa la pasta, que al utilizar activadores a base de potasio (K). El contacto entre el precursor y el medio altamente alcalino da lugar al proceso de policondensación, donde los aluminosilicatos inician a disolverse, hasta formar una estructura rígida [15][27]. En un sistema geopolimérico el contenido de sodio será proporcionado por el AA, el cual estará a base de NaOH y Na_2SiO_3 .

Pinto et al. [22], estudiaron CAA a base de MK activado con NaOH e hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Encontró que al emplear un activador como el silicato de sodio obtuvo un aumento en la resistencia a la compresión de 30 a 60 MPa. Granizo et al[22], respaldan la idea de las activaciones de geopolímeros a base de MK usando una combinación de Na_2SiO_3 más NaOH se obtienen resistencias mayores que los geopolímeros activados solamente con NaOH. Criado et al[11], observaron que cuando se utilizan activadores de silicato alcalino, el contenido

2. Antecedentes

de fases zeolíticas tiende a disminuir en comparación de los activadores de hidróxido alcalino.

Mohsen y Mostafa [15], observaron que los geopolímeros a base de MK activados con solamente con NaOH llegaron a alcanzar resistencias menores a los 20 MPa. Sin embargo, los geopolímeros activados con Na_2SiO_3 más NaOH alcanzaron los 60 MPa. Fernandez-Jimenez and Palomo [28], reportaron un incremento de 40 a 90 MPa a un día de curado, cuando se utiliza un AA con NaOH y Na_2SiO_3 , que simplemente utilizar NaOH. Xu y Deventer [28], estudiaron diversos aluminosilicatos notando que la mayoría de ellos no tenían suficiente Si para iniciar la geopolimerización, llegando a la conclusión que es necesaria la adición de Si soluble al sistema. Esto es debido al añadir SiO_2 adicional el cual es aportado por el Na_2SiO_3 , lo que da de resultado un producto más denso y con un mejor desempeño mecánico [22].

1.4. El agua de mar como activador alcalino

De acuerdo con la norma ASTM C1602 [2], el agua utilizada en un concreto de cemento hidráulico debe ser potable (apta para el consumo humano). En caso contrario, al utilizarse una fuente de agua no potable, la misma norma indica realizar pruebas considerando los efectos en el tiempo de fraguado y la resistencia a la compresión; además, establece límites opcionales para los cloruros, sulfatos, álcalis y sólidos en el agua de mezclado. La adición de agua de mar en un cementante a base de cemento portland, sería perjudicial al material de construcción desarrollado. Lo anterior se basa en la presencia de álcalis en el agua de mar, particularmente el Cloruro de Sodio (NaCl), ya que aumenta la reacción de álcali-agregado en concreto a base de cemento portland.

2. Antecedentes

Además, el uso del agua de mar conduce a la corrosión de las estructuras armadas debido a la presencia de cloruros [3].

El agua es un factor importante durante la síntesis del geopolímero ya que actúa como un medio transportador de iones. Además, el agua es necesaria para la formación de cadenas moleculares y para obtener buena trabajabilidad en la mezcla fresca del cementante geopolimérico [4]. Por otro lado, las diversas sustancias químicas en el agua de mar pueden tener efectos favorables o adversos en el rendimiento del geopolímero a base de MK. La **Tabla 1** presenta las concentraciones de los productos químicos más relevantes para simular el agua de mar según lo especificado por ASTM D1141-98 [5].

Tabla 1 Composición química del sustituto de agua de mar [5].

| Sustancia Química | NaCl | MgCl ₂ | Na ₂ SO ₄ | CaCl ₂ |
|-------------------|-------|-------------------|---------------------------------|-------------------|
| Proporción (g/L) | 24.53 | 5.20 | 4.09 | 1.16 |

1.5. Geopolimerización

En 1950 Glukhovsky, propuso un mecanismo general para la activación alcalina en materiales ricos en Si y Al en 3 estados: (a) destrucción – coagulación; (b) coagulación - condensación; (c) condensación – cristalización. A partir de la teoría de Glukhovsky diversos autores la han elaborado y ampliado el mecanismo de la activación para explicar y entender mejor el proceso de geopolimerización [17].

2. Antecedentes

El modelo propuesto inicia cuando el aluminosilicato es disuelto por una sustancia altamente alcalina liberando especies de aluminato y silicato en forma de monómeros. Esta disolución ocurre de manera rápida al tener pH elevados. Posteriormente, la solución concentrada ayudará a la formación del gel, donde los oligómeros en la forma acuosa forman largas cadenas debido a la condensación. Este proceso libera el agua que fue utilizada en el proceso de disolución, donde el agua juega el rol de ser el transporte de iones. Después de que se crea el gel, el sistema continua reorganizándose creando una red tridimensional de aluminosilicatos comúnmente atribuida a los geopolímeros. El tiempo de la disolución del aluminosilicato para formar un gel varía considerablemente a partir del tipo de precursor, el método de preparación y la solución alcalina.

La geopolimerización es una reacción exotérmica y su síntesis se lleva a cabo a través de oligómeros que proporcionan la estructura macromolecular tridimensional. El grado de disolución depende de la finesa, capacidad de cambio de iones, la concentración de la solución alcalina y estructura del material precursor. La reacción de geopolimerización ocurre en los siguientes pasos [6]:

a) disolución de los aluminosilicatos en un reactivo altamente alcalino; b) reorganización y difusión de los iones disueltos, con formaciones de pequeñas estructuras coaguladas; c) formación del gel de aluminosilicatos en la policondensación; y d) endurecimiento para formar el estado sólido.

Durante la geopolimerización las bandas covalentes de Si-O-Si y Si-O-Al se rompen en fases coloidales al estar en contacto con la solución alcalina. Los productos disueltos interactúan y forman una estructura coagulada. Basándonos en el modelo de Provis [15] para la reacción de geopolimerización, el gel inicial

2. Antecedentes

es dado por la solidificación y endurecimiento; mientras que la reorganización y cristalización en curso es representada como el gel final. Es decir, la fase del gel inicial es diferente a la del gel final conforme se extiende el proceso de curado, y por último el gel desarrolla una estructura tridimensional.

1.6. El desarrollo de los Cementos Activados (primeras investigaciones)

La investigación de CAA, inicio cerca de **1930, cuando H. Küh**, analizó los tiempos de fraguados para pastas a base de escorias activadas con una solución a base de KOH. A partir de esto, se han desarrollado diversos estudios para comprender el rol que desempeñan las activaciones alcalinas en sistemas cementosos [29][30]. **En 1937, Chassevent** midió el comportamiento de fraguado en mezclas de polvo de escoria y solución de NaOH. **Para 1940, Purdon** realizó el primer estudio en cementos libres de clinker, los cuales consistían de escoria activada con una solución a base de NaOH [29].

En 1967 Glukhovsky, investigó los cementantes utilizados en las construcciones antiguas ubicadas en Roma y Egipto. El estudio logró un avance significativo en el desarrollo de cementantes base arcilla sin o con calcio. Glukhovsky desarrollo un nuevo tipo de cementante al que llamo “geo-cemento” que lo obtuvo a partir de aluminosilicatos mezclados con residuos industriales. Glukhovsky clasificó el cementante en 2 grupos que dependía de la composición de la materia prima: para los sistemas alcalinos $Me_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ y para los sistemas alcalinotérreos $Me_2O-MO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ (donde Me = Na, K; M = Ca, Mg) [29].

Para 1982, Davidovits produjo un cementante mezclando los álcalis con la mezcla de la calcinación de la caolinita, piedra caliza y dolomita llamándolo

2. Antecedentes

geopolímero, por su estructura polimérica. Según Davidovits [7], los geopolímeros son polímeros porque se transforman, polimerizan y endurecen a baja temperatura; además, son inorgánicos, duros, inflamables y estables a altas temperaturas. Posteriormente, Lone Star Industries comercializó un cemento inorgánico activado alcalinamente en Estados Unidos patentado por J. Davidovits a base de MK, al cual llamó PYRAMENT®. Además generó otros productos llamados Geopolycem y Geopolymite; sin embargo, estos cementantes apenas han ganado atención tecnológica [22].

La investigación en el área de los cementos y concretos activados alcalinamente ha crecido gradualmente. Por un lado, su fabricación reduce el impacto ambiental comparado con el cemento portland. Además, requieren de menor energía para la producción de materia prima y han demostrado tener un buen desempeño mecánico y larga durabilidad [29].

1.7. Factores que afectan las propiedades del Geopolímero

En general, los geopolímeros se forman mezclando un polvo de aluminosilicato en una sustancia altamente alcalina a base de hidróxidos o silicatos. Sin embargo, este proceso involucra otras variables como: **las relaciones molares** las cuales se diseñan a partir de las cantidades de óxidos de la materia prima; la **concentración líquido/sólido (L/S)**; y las **temperaturas de curado** las cuales pueden ser de 35 a 60 °C según Davidovits [9].

2.8.1. Temperaturas de curado

Los geopolímeros pueden ser curados a temperatura ambiente o después del mezclado, aplicar temperatura en horno, sin exceder de una temperatura de 60 °C. A mayores temperaturas podría desarrollarse una estructura cristalina

2. Antecedentes

reduciendo su desempeño mecánico. Sin embargo, esto también depende de las horas que estará el espécimen en el horno, el tipo de precursor, las concentraciones del activador alcalino y las condiciones de curado [31][9].

Basil y Tareq [9] investigaron diferentes tipos de curados de cementos geopoliméricos a base de MK. Los mejores resultados se obtuvieron para los especímenes expuestos en verano donde la temperatura consistía de 36 a 48°C, y en invierno se aplicaron temperaturas en horno de 50 a 55 °C. El resultado de proceso de curado fue el de una estructura homogénea y con baja porosidad. Además, investigaron los sistemas de curados húmedos los cuales resultan no ser adecuados para este tipo de sistema (geopolímeros a base de MK), debido a que el agua entra al interior del geopolímero haciendo que el proceso de polimerización ocurra de una manera deficiente, creando una estructura frágil.

Liang Chen et. al.[32] investigaron que el incremento de la temperatura facilita la disolución de las partículas del metacaolín, promoviendo el proceso de polimerización. Se probaron diferentes temperaturas de curado donde los resultados arrojaron que al emplear temperaturas de 20 °C, la pasta a base de MK no endurecía. Y al utilizar temperaturas de 80 y 100 °C, se perdía la humedad en las pastas, la cual es necesaria para el proceso de geopolimerización y desarrollar una estructura resistente. Concluyeron que incrementando la temperatura a más de 60 °C no es eficiente para el geopolímero, como ya se ha reportado en investigaciones anteriores. A una temperatura adecuada, el geopolímero puede incrementar hasta el 93% de su resistencia en los primeros 7 días [9].

En resumen se cree que el curado óptimo para un geopolímero radica en la temperatura de 60 °C, pero esto depende de muchos factores como fineza del

2. Antecedentes

MK, tipo de activador, dosificación, entre otros [22]. Sin embargo, diversos autores han concluido que si durante el proceso de curado, ocurre evaporación de agua esto puede causar que la resistencia decaiga. Además, también se confirmó que después del curado los geopolímeros deben mantenerse aislados del ambiente para que no pierdan resistencias a edades tardías [28].

2.8.2. Proporcionamiento de la materia mediante relaciones molares

Para la formación de geopolímeros existen parámetros que estarán fijos mientras otros se podrán variar por medio de las relaciones molares. Por ejemplo, al tener el precursor el cual es rico en Al_2O_3 y SiO_2 , podemos añadir sílice, sodio y agua al sistema por medio del activador alcalino, el cual estará a base de NaOH y Na_2SiO_3 . Además, la cantidad de Oxido de Sodio (Na_2O) y agua se podrá variar mediante el Na_2SiO_3 y NaOH , quedando fijo el Al_2O_3 el cual es obtenido únicamente del precursor.

Davidovits, menciona que las relaciones molares más importantes son $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Si/Al) y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Na/Al), debido a que los contenidos de Si, Al, y Na controlan la transformación de las fases amorfas. Diversos autores sugieren que aumentar la relación Si/Al con la adición de sílice soluble, mejora las propiedades microestructurales, debido a que mejora la disolución, hidrólisis y condensación del producto. Lo anterior da un resultado final de un incremento en la resistencia a compresión en geopolímeros, debido al incremento en los enlaces de Si-O-Si y mayor densidad del producto final [15][25].

La adición de Na_2O mediante el activador alcalino se puede controlar por medio de la relación Na/Al , debido a que un bajo o un exceso en el contenido de álcalis es perjudicial para las propiedades mecánicas del geopolímero [15]. La relación Na/Al producen mejores productos al mantenerse en valores cercanos a 1.

2. Antecedentes

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

2.8.3. La relación Líquido/Sólido

Dentro de los parámetros para el diseño de geopolímeros la relación L/S nos da la información del contenido de sólidos que es el aluminosilicato, y el líquido que es el activador alcalino (Activador alcalino/ metacaolín). Este parámetro afecta la trabajabilidad, la disolución, la reacción de geopolimerización y las propiedades mecánicas del producto.

La estructura laminar de las partículas del MK hace un material menos trabajable durante el proceso de mezclado, demandando más agua para su homogenización. Además, la relación del L/S se afecta por la finesa del precursor. Un sistema con una relación L/S baja tendrá un grado alto de policondensación. En cambio un sistema con una relación L/S alta dificultará el proceso de policondensación, debido a que existirá demasiada agua alrededor de las especies de hidrolisis, obstaculizando las reacciones para crear las cadenas poliméricas [15] [23].

2. Antecedentes

1.8. Técnicas de caracterización

La caracterización de los geopolímeros ha sido un desafío significativo, debido a su naturaleza desordenada, su química compleja y las fases amorfas que los componen. Siendo que estos parámetros son los encargados de controlar la estructura final, y hasta ahora sigue siendo tema de investigación por lo que no se ha comprendido en detalle hasta ahora.

Los tratamientos térmicos de los aluminosilicatos crean cambios en su estructura con incrementos en la fase amorfa. El estudio de la cinética de reacción de los geopolímeros a edades tempranas (3, 7, 14 y 28 días), se pueden utilizar las técnicas de DRX, FT-IR y MEB entre otras. Una breve descripción de las técnicas empleadas en geopolímeros se muestra a continuación.

2.9.1. FT-IR Identificación de los grupos funcionales

La espectroscopia FT-IR de sus siglas en inglés (*Fourier Transform Infrared*) es utilizado para conocer los cambios en las estructuras mediante las vibraciones de los enlaces. De acuerdo con diversos autores, la FT-IR es una de las técnicas más adecuadas para detectar pequeños cambios estructurales en los materiales amorfos como los aluminosilicatos [28]. Esta técnica nos puede mostrar la conectividad de los enlaces Si – O – T (T = Si o Al), mediante el cambio del tramo asimétrico correspondiente a dicho enlace. A continuación se describen los enlaces característicos de los geopolímeros [10].

Los geopolímeros a base de arcillas muestran una absorción principal en la banda 990 cm^{-1} , la cual corresponde al estiramiento asimétrico de los enlaces

2. Antecedentes

Si-O y Al-O, esta banda se vuelve más concentrada (cuando hay más estructuras de aluminosilicatos) conforme progresa la reacción de policondensación. Además, los geopolímeros muestran un pico en la banda 720 cm^{-1} , que se atribuye a los modos de estiramiento simétricos de los enlaces de Si-O-Si/Si-O-Al. Otras bandas de absorción aparecen en el rango de 690 cm^{-1} a 440 cm^{-1} siendo las vibraciones de flexión de los enlaces de Si-O-Si/Si-O-Al y 560 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 [15]. Los productos tienden a presentar una banda entre el rango $3000 - 3500$ y la banda 1652 cm^{-1} , la cual se atribuye a la vibración de enlaces del agua, presente en la superficie de los geopolímeros o entre sus cavidades [33][34]. En la siguiente tabla se muestra el resumen de los enlaces presentes con su asignación **Tabla 2**.

Tabla 2. Enlaces presentes en los geopolímeros a base de arcillas.

| Numero de onda (cm^{-1}) | Asignación |
|---|--|
| 3000 - 3500 | Vibración del enlace de agua |
| 1652 | |
| 1415 | Formación de Na_2CO_3 |
| 990 | Estiramiento asimétrica de los enlaces T-O |
| 720 | Estiramiento simétrica de T-O |
| 560 | Tensión asimétrica Al-O-Si |

dónde: $t = \text{Si o Al}$

2. Antecedentes

Qin Wan et al [35], analizaron geopolímeros con diferentes relaciones Si/Al contra su precursor (MK), por medio de Espectroscopia FT-IR. En el espectro que se muestra en la **Figura 3**, se visualizan las típicas vibraciones de los geopolímeros y del MK. Observaron la reducción de las bandas 781 y 475 cm^{-1} del MK, lo que nos indica la disolución del precursor. Por otro lado, detectaron el desplazamiento de la banda 1078 cm^{-1} del MK a frecuencias menores en los geopolímeros. Se destacó que la adición de silicato soluble promueve la disolución del MK.

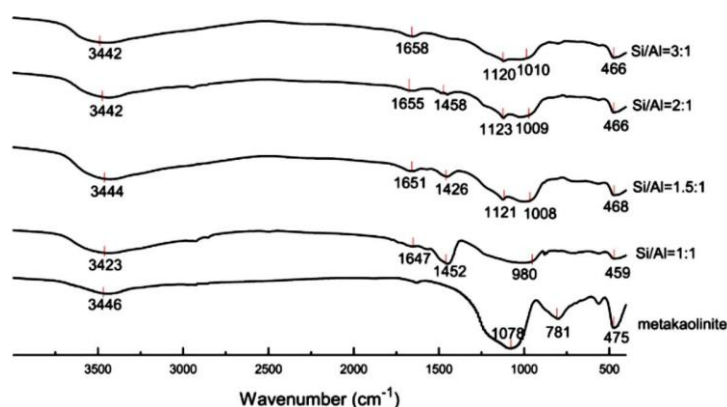


Figura 3. Espectro de FT-IR de los geopolímeros en función de las proporciones Si/Al.

2.9.2. Análisis de Difracción de Rayos X

En los análisis de DRX presentados en la literatura se ha visto que el MK puede llegar a presentar diversas impurezas cristalinas, las cuales dependen del MK a utilizar en la activación alcalina. Además, se han reportado en los DRX de los geopolímeros, que las fases cristalinas presentes en el MK siguen estando presentes después de la reacción de geopolymerización; por lo que estas no son afectadas por el reactivo alcalino o el proceso de geopolymerización [33][34].

2. Antecedentes

Los aluminosilicatos como el MK tienden a ser semi-amorfos mostrando un halo amorfo alrededor de $15 - 35^\circ 2\theta$. Sin embargo, al ser activados el halo amorfo del MK tiende a ampliarse hasta los $40^\circ 2\theta$. Este cambio nos indica la formación de nuevas fases amorfas, descritas en la literatura como el gel NASH [15][36][37][38]. Además, se ha reportado que puede llegar a surgir el crecimiento de nuevas fases cristalinas en los geopolímeros como las zeolitas. Lo anterior depende tanto la utilización de largos periodos de curado, altas temperaturas de curado, altos contenidos de agua y el tipo de álcali a utilizar en el AA [15].

Peigang He et al[20] emplearon la técnica de DRX para analizar el precursor MK contra los geopolímeros confirmando lo descrito anteriormente. El MK con un halo amorfo centrado a los $22^\circ 2\theta$ y algunos picos característicos del cuarzo. Después de la geopolimerización, el halo amorfo se movió a ángulos mayores y aun notándose la presencia de cuarzos. Los resultados del Difractograma de DRX se muestran en la **Figura 4**.

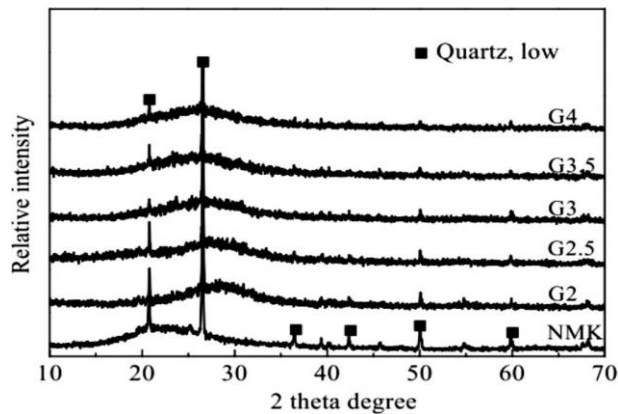


Figura 4 Difractograma del MK contra los geopolímeros

2. Antecedentes

2.9.3. Microscopia Electrónica de Barrido

La Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) se puede utilizar para evaluar el proceso de geopolimerización, debido a que mediante micrografías se puede observar la morfología de los geopolímeros activados. Diversos estudios han utilizado esta técnica principalmente para evaluar los especímenes activados utilizando un activador con una alta concentración alcalina comparándolo con activadores a bajas concentraciones alcalinas. Los resultados que se han reportado principalmente es que a altas concentraciones de álcalis en el activador (mayores a 8 molar), existe una mayor disolución del precursor observándose morfologías más densas con menos residuos de MK en comparación de activadores a bajas concentración (4 molar) [39]. Otros resultados reportados han sido la adición de silicato de sodio soluble en la solución activadora, dando de resultado una mayor densificación en la matriz [38].

Ndiguí Billong et al [40], analizaron muestras de geopolímeros a base de MK a las cuales les añadieron sílice por medio de ceniza de cascara de arroz (*RHA*). Las muestras fueron analizadas por medio de MEB **Figura 5**, donde A y B tienen un 25 y 50 % de RHA respectivamente. Se observó que la utilización de sílice por medio de RHA del 25 al 50% hace que haya una reducción en el tamaño de las burbujas de aire atrapado, lo cual hace que se densifique la matriz. Lo anterior concuerda con diversos autores que previamente han reportado, que la adición de sílice aumenta los enlaces Si-O-Si, incrementando las resistencias mecánicas. Por lo tanto, las proporciones de Si/Al bajas dan de resultado una matriz porosa, reduciendo la resistencia del producto final.

2. Antecedentes

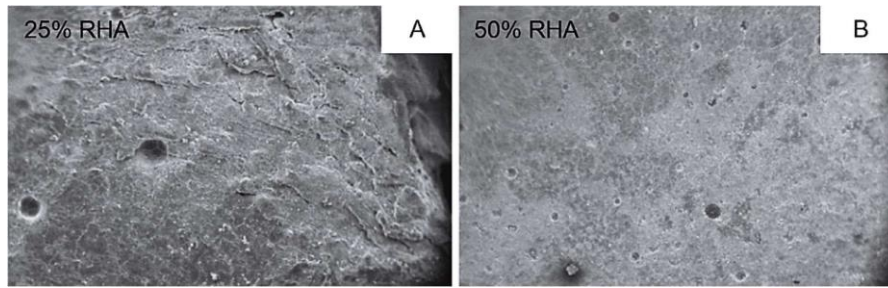


Figura 5 Microestructura de los geopolímeros con RHA.

M. Steveson et al [24], por medio de micrografías de MEB evaluaron diferentes factores que pueden llegar a afectar el proceso de geopolimerización, entre ellas el efecto de la concentración álcali y la concentración de sílice. Examinaron el efecto de la concentración de álcalis, donde se destacó que al elevar la concentración de Na como álcalis provoca una mayor disolución del MK. En las micrografías de MEB en **Figura 6**, se observó que el incremento de los álcalis aumenta la densificación en la matriz, al mostrarse una superficie más suave y menos partículas sin reaccionar por parte del precursor. Y por siguiente al aumentar los álcalis la resistencia a compresión aumento. Sin embargo, también llegaron a notar que las muestras con contenidos de álcalis más altos muestran partículas sin reaccionar, y esto puede ser posible debido a tienden a un fraguado acelerado sin dar lugar a un proceso de geopolimerización completo.

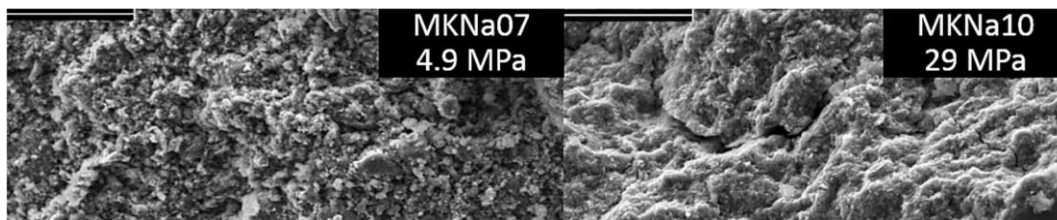


Figura 6 Micrografía de geopolímeros con diferentes proporciones de álcalis

2. Antecedentes

En el mismo estudio por parte de M. Steveson, el efecto del contenido de sílice en el geopolímero se muestran en las micrografías de la **Figura 7**. Se observó que al añadir sílice soluble hay un aumento en la densidad de la microestructura, donde MKSi35 tiene una estructura más fina que MKSi25. Además, al añadir muy poca sílice soluble se obtiene una matriz porosa como en MKSi25 y esto es debido al poco líquido reactivo entre las partículas durante el curado. Otro punto destacado en el estudio, es que existe un límite en la adición de sílice, debido que ya no hay un aumento en la resistencia en las muestras. Cabe destacar que la resistencia a la compresión se puede correlacionar con la microestructura de los geopolímeros donde los especímenes con una matriz más densa y por lo tanto menos porosa mostraron mayor resistencia.

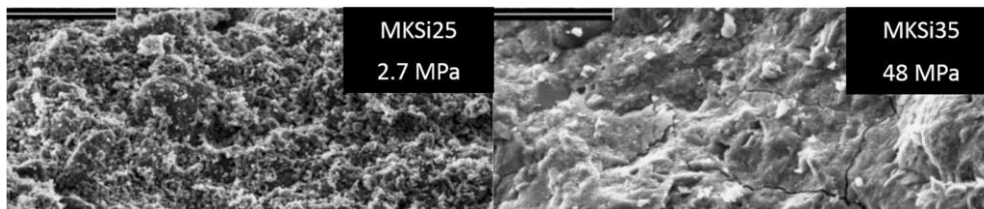


Figura 7 Micrografía de geopolímeros con diferentes proporciones de sílice.

1.9. Aplicaciones de geopolímeros

Se han reportado diversas aplicaciones para la utilización de geopolímeros, como las comercializadas por Geopolymite® Binders, el cual se ha utilizado para aplicaciones de aislamiento térmico. Mientras que Pyrements® se ha empleado más en el área de ingeniería civil para la producción de concretos pre-fabricados. Además, los geopolímeros a bases de arcillas han sido utilizados para la fabricación de baldosas o ladrillos de alta calidad obteniendo buenas

2. Antecedentes

propiedades. Sin embargo, el proceso de fabricación sigue en constante estudio por diversos investigadores [15].

Otra compañía Australiana dedicada a producir cementos a base de geopolímeros es Zeobond® fundado por el profesor Jannie S.J. Van Deventer. La compañía cuenta con E-Crete™, para aplicaciones premezcladas como: senderos, caminos de accesos, losas de casas y su rendimiento es similar al CPO e incluso supera las especificaciones de rendimiento tradicionales, como resistencia química o salina y resistencia al fuego. Además, la compañía ofrece concretos prefabricados utilizados como paneles en puentes **Figura 8**.



Figura 8 Paneles prefabricados por la empresa Zeobond.

Otras empresas que ofrecen alternativas es BASF, la cual ofrece un mortero llamado PCI-GEOFUG®; y Clock Spring Company NRI en Estados Unidos, la cual ofrece morteros para rehabilitación de tuberías y para estructuras, **Figura 9**.



Figura 9 Mortero de geopolímero reforzado con fibra por Clock Spring NRI.

2. Antecedentes

Las aplicaciones en esta área tanto de geopolímeros como de CAA sigue en crecimiento, los cuales son utilizados en: concreto reforzado, compuestos de concreto pretensado (incluyendo elementos ligeros), pilas, morteros, grouts, matrices para la inmovilización de residuos nucleares, residuos orgánicos o inorgánicos [12].

3. Metodología experimental

3. Metodología experimental

La metodología experimental fue dividida en 4 etapas, donde la etapa 1 y 2 correspondieron a la caracterización de la materia prima y al diseño de formulaciones preliminares, respectivamente. La etapa 3 consistió en la fabricación de las pastas de referencia y con adición de NaCl, donde se realizaron especímenes de las pastas para ser evaluadas y comparadas por ensayos mecánicos (RC). En la etapa 4 se realizaron análisis microestructural con las técnicas de Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) y Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR).

3.1. Materia prima

En el proyecto se fabricaron dos tipos de pastas, unas pastas de referencia y otras que incluían sal de grano (NaCl) como reemplazo o adición del activador. La materia utilizada para la fabricación de las pastas de referencia consistió en dos precursores a base de Metacaolín (MK), más el activador alcalino el cual estaba constituido por Hidróxido de Sodio (NaOH), Silicato de Sodio Soluble (Na_2SiO_3) y Agua destilada procedente del Laboratorio de Investigación de Materiales de Construcción, ubicado en el Instituto de Ingeniería Civil. Las pastas con reemplazo de NaOH por NaCl o con adición de NaCl, estaban constituidas por los mismos materiales de las pastas de referencia.

3. Metodología experimental

3.2. Etapa 1: Caracterización de la materia prima

3.2.1. Metacaolín B

El primer precursor utilizado en el proyecto fue un Metacaolín (MKB) de nombre Glomax LL, elaborado por IMERYS Refractory Minerals. El MKB presenta un color blanco, una densidad de 2.62 g/cm^3 y sus principales componentes son Oxido de Sílice (SiO_2) y Oxido de Alúmina (Al_2O_3) estando ambos presentes en más del 90%. Adicionalmente se analizó de manera comparativa mediante técnicas de caracterización químicas y físicas.

3.2.2. Metacaolín C

El segundo precursor utilizado en el proyecto es un aluminosilicato de nombre Metacaolín (MKC) elaborado el por Grupo Cementos de Chihuahua S.A. de C.V. El MKC presenta un color café claro, una densidad de 2.65 g/cm^3 y sus principales componentes son el Óxido de Sílice (SiO_2) y el Óxido de Alúmina (Al_2O_3) estando ambos presentes en más del 90%. Adicionalmente se caracterizó de manera comparativa mediante técnicas de caracterización químicas y físicas.

3. Metodología experimental

3.2.3 Caracterización de los precursores (MKB y MKC)

Los precursores fueron analizados mediante la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) de 10° a 70° a 2θ a un paso de 0.02° por segundo, en un equipo de la marca Panalytical, Empyrean, para poder observar las fases cristalinas. El Difractograma se muestra en la **Figura 10**, donde se aprecia el halo amorfo característico de estas puzolanas presente de 15° a 35° en 2θ [41].

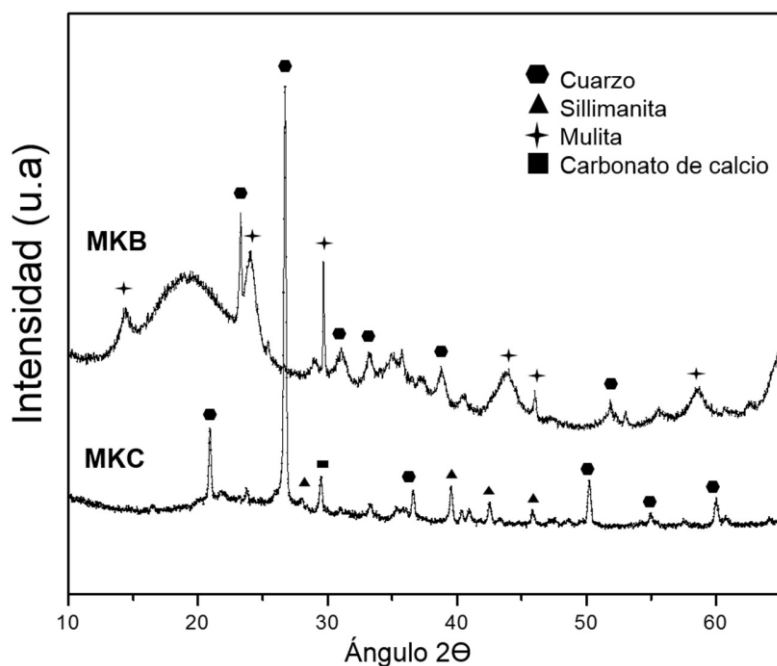


Figura 10 Difractograma de los precursores (MKB y MKC)

La composición química elemental de los precursores se realizó mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos X (FRX). Para llevar a cabo el análisis de FRX, se fabricaron dos pastillas una con 10g de MKB otra con 10g MKC más 1g de cera para cada una. Para cada pastilla, los materiales fueron mezclados en un vaso de precipitado y después fueron colocados en una capsula de aluminio

3. Metodología experimental

para ser comprimidos. El porcentaje de los componentes presentes en los MK se muestran en la **Tabla 3**.

Tabla 3 Composición química de los precursores (MKC y MKB)

| Óxidos | MKC | MKB |
|------------------------------------|--------------|--------------|
| | % | |
| SiO₂ | 78.90 | 72.96 |
| Al₂O₃ | 16.98 | 25.72 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.86 | 0.35 |
| CaO | 2.33 | 0.02 |
| MgO | 0.11 | 0.14 |
| SO ₃ | 0.36 | 0.00 |
| K ₂ O | 0.22 | 0.09 |
| TiO ₂ | 0.08 | 0.68 |
| <i>Otros</i> | <i>0.16</i> | <i>0.05</i> |

Para conocer la morfología de los precursores, el MKB y MKC se analizaron mediante la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). La micrografía del MKC se muestra en la **Figura 11** y en la **Figura 12** la micrografía del MKB, donde se observó que en ambos precursores se presentan partículas alargadas e irregulares. Para el análisis de cada material, cada uno fue colocado sobre una cinta de carbono para mantenerlo fijo y después ser recubierto por una nanocapa de oro-paladio.

3. Metodología experimental

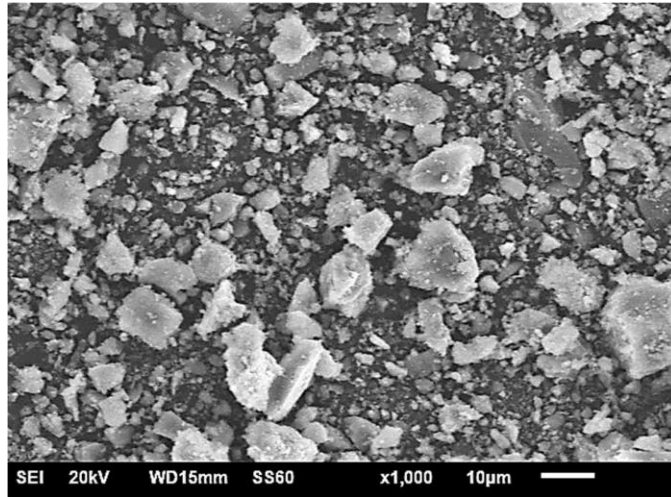


Figura 11 Morfología del MKC a x1,000.

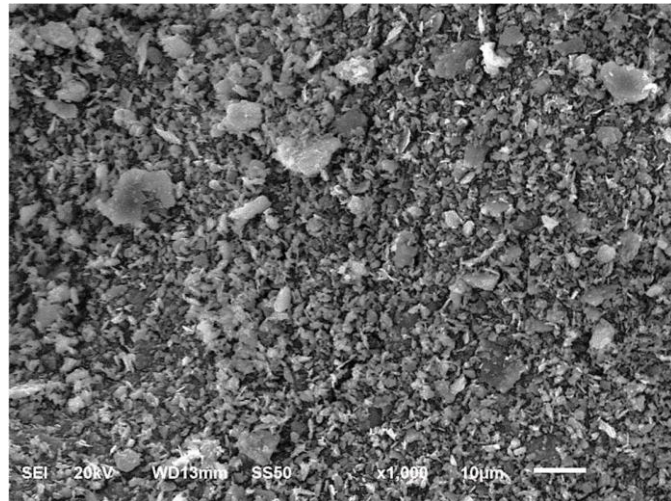


Figura 12 Morfología del MKB a x1,000.

Posteriormente, el MKB y el MKC fueron analizado por Espectroscopia Infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR) en un Espectrómetro de IR modelo Nicolet IS50 FT-IR de la marca Thermo Scientific. La muestra fue analizada mediante el

3. Metodología experimental

dispositivo de Reflectancia Total Atenuada (ATR), dentro de un rango espectral de 525 a 4000 cm^{-1} en modo de transmisión, donde finalmente se obtuvieron las bandas características del MK. El espectro de los precursores (MKB y MKC) se muestra en la **Figura 13**, en el cual se pueden apreciar las bandas características en ambos precursores las cuales son característico de los enlaces de Al-O (796cm^{-1}) y Si-O (1050cm^{-1}). Sin embargo, solo el MKB presenta la presencia de enlaces O-H-O (3400cm^{-1}) el cual pudo haber sido por una deshidroxilación incompleta, los cuales han sido reportados en la bibliografía[42][34].

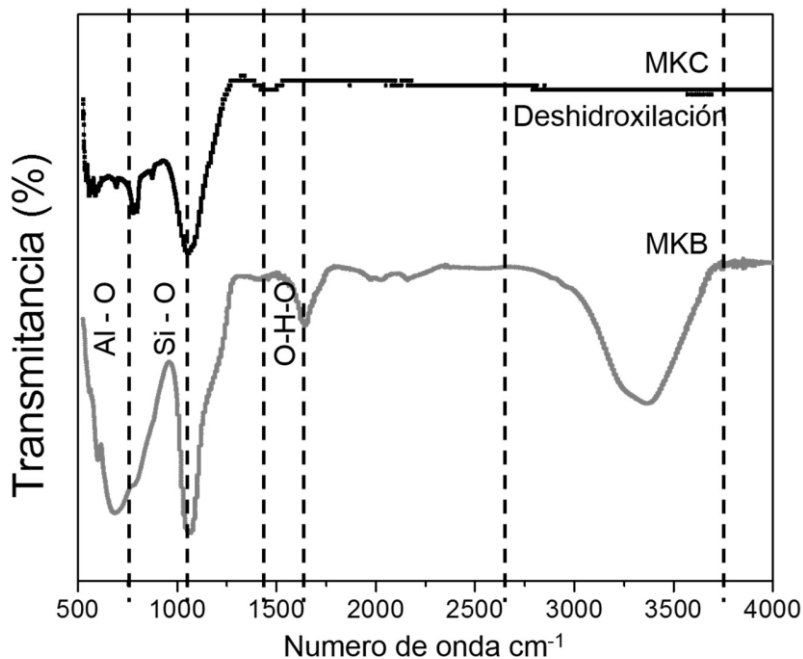


Figura 13 Espectro de IR de los precursores (MKC y MKB)

La densidad de los precursores (MKB y MKC) se determinó utilizando la técnica del picnómetro, con un equipo de la marca Quantachrome Instruments modelo Multi Pycnometer Pentapyc 5200ex. Al momento de correr la técnica la muestra es colocada en una probeta pequeña cuyo peso es conocido. La muestra se

3. Metodología experimental

introduce al picnómetro donde se somete a presión, el equipo trabaja con gas tipo helio. El proceso se repitió 3 veces dando una densidad para el MKC de 2.55 g/cm^3 y la densidad para el MKB de 2.17 g/cm^3 .

La Distribución del Tamaño de Partícula (DTP), se utilizó el instrumento de la marca Microtrac TurboTrac, dando un resultado de $D_{50} = 14.7 \text{ }\mu\text{m}$ para el MKC y para el MKB $D_{50} = 4.33 \text{ }\mu\text{m}$. La grafica de DTP se muestra en la **Figura 14**.

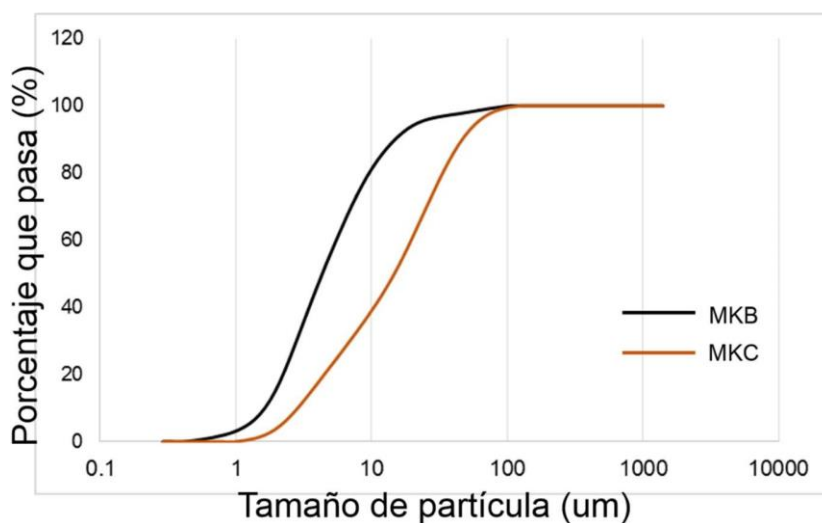


Figura 14 Grafica de DTP para MKC y MKB

Otra característica principal en el Metacaolín es la pérdida de masa debido a la deshidroxilación, y esto se puede observar mediante la técnica de Análisis Termogravimétrico (ATG). En la **Figura 15** se muestra el ATG del MKB y MKC, para el MKC presenta un cambio de peso aproximadamente a los $600 \text{ }^\circ\text{C}$, lo cual es asociado a la incompleta deshidroxilación de la caolinita. La deshidroxilación transforma el caolín en metacaolín, haciéndolo metaestable y así mejorar su reactividad para ser utilizado como precursor. El MKB no presenta una pérdida

3. Metodología experimental

de masa causada por la deshidroxilación, lo anterior indica que este material tuvo una completa deshidroxilación para hacerlo metaestable [43].

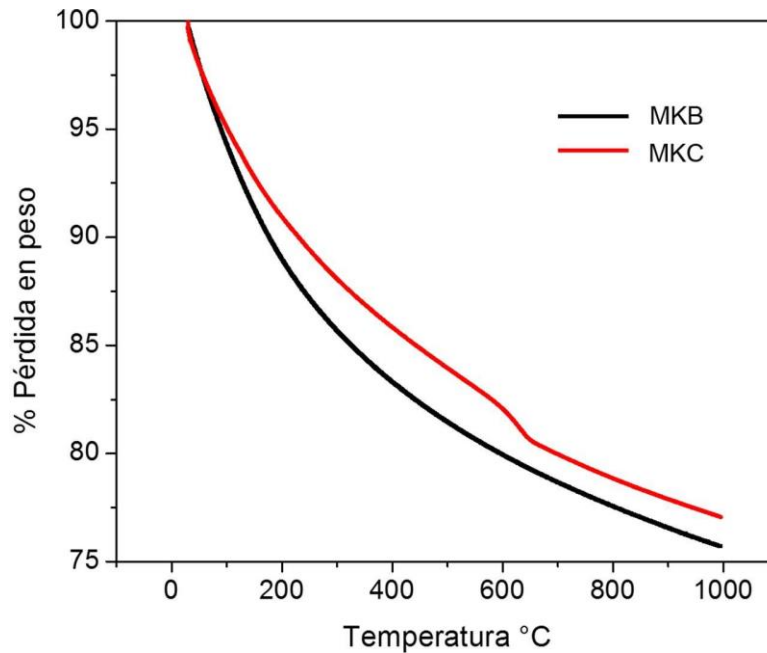


Figura 15 Análisis termogravimétrico de MKB y MKC

3.2.4. Silicato de Sodio (Na_2SiO_3)

El silicato de sodio soluble se obtuvo de la empresa Silicatos Solubles de Monterrey S.A. de C.V., fabricado a partir de proporciones variadas de Oxido de Sodio (Na_2O) y Dióxido de Silicio (SiO_2). El silicato utilizado en el proyecto es de grado N, el cual presenta los siguientes porcentajes de Na_2O al 8.9%, de SiO_2 al 28.75%, dando una relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3.23$. El porcentajes de solidos fue de 37.65% y del H_2O al 62.37%, con una densidad de 1.39 g/cm^3 .

3. Metodología experimental

3.2.3. Hidróxido de Sodio (NaOH)

El hidróxido de sodio (NaOH), o también conocido como sosa caustica, fue obtenido de la empresa ROT Química, S.A de C.V. El NaOH tiene una apariencia de color blanco en forma de escamas, en estado sólido y su principal componente es el NaOH al 98.80%.

3.2.4. Cloruro de Sodio (NaCl)

El cloruro de sodio (NaCl), de grado industrial comúnmente nombrado sal de grano, fue obtenido de la empresa Exportadora de Sal, S.A de C.V. El NaCl tiene una apariencia de cristales blancos, en estado físico sólido, un pH de 6.0, tiene una solubilidad en agua de 39.8g/cm³, y su principal componente es NaCl al 99.75%.

3.3 Etapa 2: Estudios preliminares

Durante esta etapa, se elaboraron las formulaciones para la síntesis de los geopolímeros de referencia, consistiendo en variar los porcentajes de hidróxido de sodio (NaOH) en escamas, silicato de sodio soluble (Na₂SiO₃) y agua destilada en el activador alcalino. Las proporciones del geopolímero se basaron en relaciones molares SiO₂/Al₂O₃ (S/A), la cual dependía de los óxidos del precursor más la adición de Na₂SiO₃. Además, la relación Na₂O/Al₂O₃ (N/A) se trabajó con valores cercanos a 1 en base a trabajos reportados previamente [44][15]. Por otro lado, se mantuvo fija la relación de Líquidos/Sólidos (L/S), la cual nos permitía una consistencia adecuada para cada precursor. Las

3. Metodología experimental

relaciones molares de las pastas de referencia se muestran en la **Tabla 4**, las cuales fueron calculadas a partir de los óxidos obtenidos de los materiales de partida mediante la técnica de FRX.

Tabla 4 Relaciones molares de los geopolímeros referencia para 300 g de MK

| NaOH (M) | | 5M | | 7M | | 10M | | 12M |
|--------------------------------------|--|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|
| Na ₂ SiO ₃ (%) | | 10 | 30 | 10 | 30 | 10 | 30 | 30 |
| No. Pasta | | GP1 | GP2 | GP3 | GP4 | GP5 | GP6 | GP7 |
| MKC | SiO ₂ /Al ₂ O ₃ | 8 | 8.4 | 8 | 8.4 | 8 | 8.4 | 8 |
| | Na ₂ O/Al ₂ O ₃ | 0.6 | 0.6 | 0.75 | 0.6 | 1.1 | 1 | 1.1 |
| | L/S | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 |
| MKB | SiO ₂ /Al ₂ O ₃ | 5 | 5.6 | 5 | 5.6 | 5 | 5.6 | 5.6 |
| | Na ₂ O/Al ₂ O ₃ | 0.8 | 0.8 | 1.1 | 1 | 1 | 1.1 | 1.5 |
| | L/S | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 |

3.3.1. Fabricación del activador alcalino

Para la fabricación de los activadores se utilizaron dos proporciones de Na₂SiO₃ soluble de 10% y 30% en volumen del activador, cuatro molaridades de NaOH al 5 M, 7 M, 10 M y 12 M fabricadas en agua destilada. En total se evaluaron siete proporciones diferentes del activador como se muestra en la **Tabla 5**.

Para alcanzar la molaridad según lo establecido en la **Tabla 5** y **Tabla 6**, se ajustó la cantidad de NaOH requerida diluida en agua destilada. La solución se fabrico en un vaso de precipitado cubierto por una película plástica para evitar evaporación del agua, debido a la reacción exotérmica generada por el NaOH. Después de cubrir la solución se colocó en un agitador magnético durante un minuto. Las soluciones se dejaron reposar por lo menos 24 horas antes de la fabricación de las pastas hasta alcanzar una temperatura ambiente (25°C

3. Metodología experimental

temperatura del laboratorio). Al momento de realizar el mezclado de la pasta se añadió el Na_2SiO_3 soluble al activador, el cual complementaba el agua para la fabricación de las pastas. En la **Tabla 6** se muestran las cantidades en gramos determinadas por estequiometría.

Tabla 5 Proporcionamiento de los activadores alcalinos.

| No. Pasta | GP1 | GP2 | GP3 | GP4 | GP5 | GP6 | GP7 |
|--------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| NaOH (M) | 5M | | 7M | | 10M | | 12M |
| Na ₂ SiO ₃ (%) | 10 | 30 | 10 | 30 | 10 | 30 | 30 |
| NaOH (%) | 90 | 70 | 90 | 70 | 90 | 70 | 70 |
| L/S = 0.6 | | | | | | | |

Tabla 6 Proporcionamiento de las pastas de referencia para 300 g de MKB y MKC, en gramos (g)

| | | | | | | | | |
|------------------|--------------------------------------|------|-------|-------|-------|------|-------|-------|
| MKB | No. Pasta | GP1 | GP2 | GP3 | GP4 | GP5 | GP6 | GP7 |
| | NaOH (M) | 5M | | 7M | | 10M | | 12M |
| | Na ₂ SiO ₃ (g) | 43.2 | 33.6 | 60.45 | 47.02 | 83.4 | 67.2 | 80.6 |
| | NaOH (g) | 38.5 | 115.5 | 38.5 | 115.5 | 38.5 | 115.5 | 115.5 |
| | H ₂ O (g) | 216 | 168 | 216 | 168 | 216 | 168 | 168 |
| MKC | No. Pasta | GP1 | GP2 | GP3 | GP4 | GP5 | GP6 | GP7 |
| | NaOH (M) | 5M | | 7M | | 10M | | 12M |
| | Na ₂ SiO ₃ (g) | 21.6 | 16.8 | 30.2 | 23.5 | 43.2 | 33.6 | 40.3 |
| | NaOH (g) | 19.3 | 57.8 | 19.3 | 57.8 | 19.3 | 57.8 | 57.7 |
| | H ₂ O (g) | 108 | 84 | 108 | 84 | 108 | 84 | 84 |
| L/S = 0.6 | | | | | | | | |

3. Metodología experimental

3.3.2. Elaboración de las pastas de referencia

La elaboración de las pastas de geopolímeros de referencia consistió en los siguientes pasos:

1. Elaboración de los activadores alcalinos (NaOH + H₂O destilada) por lo menos 24 horas antes del mezclado.
2. Incorporación del Na₂SiO₃ al Activador Alcalino (AA), y se mezcló hasta observar una solución homogénea.
3. Vaciado del activador alcalino (NaOH + Na₂SiO₃ + H₂O destilada) a la mezcladora donde fue mezclado a velocidad baja (140 ± 5 r/min), por 1 minuto.
4. La incorporación del precursor (MK) al activador alcalino se realizó a lo largo de 3 minutos aproximadamente, a la mezcladora en velocidad baja (140 ± 5 r/min)
5. Después se dejaba 1 minuto de mezclado para homogenizar la pasta.
6. El tiempo total del mezclado fue de 5 minutos.
7. A continuación, se procedía por el llenado del molde acrílico para la fabricación de cubos de (2.5cm x 2.5cm). El molde era previamente recubierto por una ligera capa de vaselina para facilitar el desmolde de los cubos.
8. Al término del vaciado y enrazado de cada pasta, esta se cubría con una película de plástico para evitar evaporación de agua. Las pastas se dejaron reposar 3 horas a temperatura de laboratorio (25 °C).
9. Posterior al reposo, el molde con las pastas se cubría con una toalla húmeda, luego era forrado por plástico y finalmente envuelto en una

3. Metodología experimental

franela. Este procedimiento se realizaba para evitar la evaporación del agua cuando el molde se introducía al horno por 24 horas a 60°C.

10. Al término de las 24 horas en el horno, los cubos se desmoldaban, se marcaban, se cubrían por plástico adherente para evitar la eflorescencia por los álcalis del activador y luego eran almacenados en un recipiente hermético hasta el día de su prueba (3, 7, 14 y 28 días).

La elaboración de las pastas se resume en el siguiente diagrama de flujo mostrado en la *¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.* **Figura 16.**

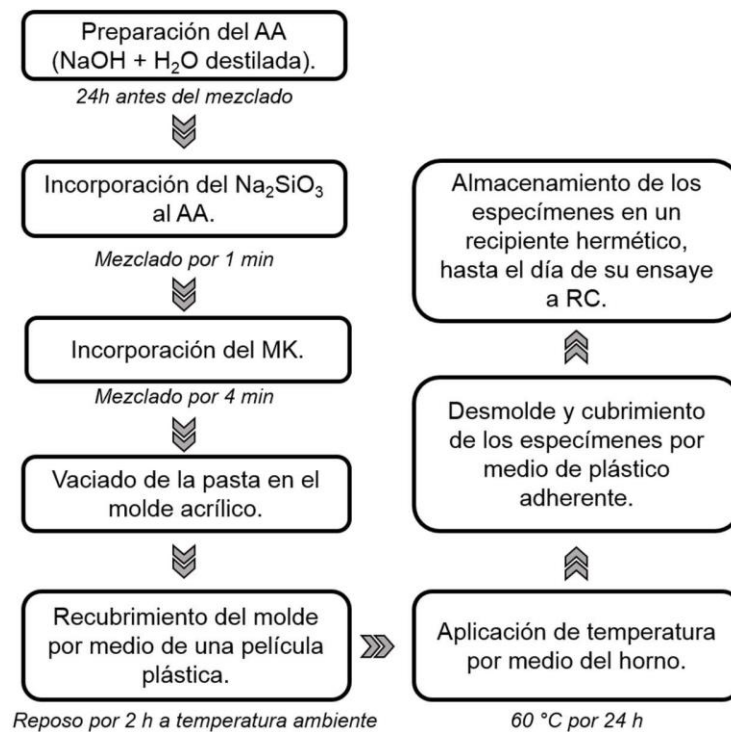


Figura 16 Resumen de preparación y acondicionamiento de las pastas geopoliméricas.

3. Metodología experimental

Las relaciones de L/S utilizadas durante el diseño de la mezcla para el Activador Alcalino (AA)/MK se variaron desde 0.4 a 1.1, obteniendo mejores resultados con una relación de L/S = 0.6 para el MKC y de L/S = 0.8 para el MKB. Estas relaciones de L/S permitieron obtener una consistencia adecuada para el vaciado en el molde acrílico **Figura 17**.



Figura 17 Consistencia para la relación L/S = 0.6

Con el procedimiento previamente descrito, se fabricaron especímenes a base de MKB; sin embargo, estos especímenes presentaron una estructura frágil fracturándose al ser desmoldados **Figura 18**. Se utilizaron varias temperaturas para evitar la formación de agrietas por expansión o contracción durante la transición del estado fresco al endurecido. Las temperaturas de curado estuvieron en un rango desde los 40 °C hasta los 85 °C. Los especímenes fabricados con el precursor a base de MKB a los 85 °C se fracturaron **Figura 19**. Por lo anterior, se evitaron los tiempos de curado de 85 °C y se emplearon temperaturas de 40 a 60°C por 24 h. Donde se obtuvieron mejores resultados a 60°C por 24 horas **Figura 20**, como se ha mencionado en estudios anteriores [45][46].

3. Metodología experimental



Figura 18 Especímenes a base de MKB



Figura 19 Geopolímeros curados a una temperatura de 85 °C por 24h



Figura 20 Geopolímeros curados a una temperatura de 60°C por 24h

Los especímenes fabricados con el precursor MKB no endurecieron con las relaciones $L/S=0.8$, a temperaturas de curado entre los 40 y 85 °C por 24h. La falta de reactividad del precursor por el activador alcalino, impidió la fabricación de especímenes para los ensayos mecánicos y de caracterización, por lo que el precursor MKB fue descartado del trabajo experimental. **Posiblemente la poca presencia de álcalis en el precursor MKB, aunado a una alta concentración de Al_2O_3 en comparación del MKC, inhiben la reactividad del material. Lo**

3. Metodología experimental

anterior, deberá ser determinado en otro trabajo experimental. Por lo tanto, en adelante la investigación fue realizada con el MKC, al cual llamaremos como MK.

Para la fabricación de los especímenes a base de MK se inicio con la elaboración de especímenes al 5 M **Figura 21**, curados por 24 horas a 60 °C para acelerar el proceso de geopolimerización [9]. Sin embargo, los especímenes presentaban una estructura frágil, y al ser desmoldados estos se fracturaron por lo que no fue posible realizar análisis en el material. Al parecer una cantidad muy baja de álcalis en el activador fabricado con 5 M de NaOH, retardo la activación alcalina del precursor, por lo que resultaba de una estructura frágil y menos densa en comparación de una molaridad superior, de 7.



Figura 21 Especímenes cúbicos a una molaridad de 5

3. Metodología experimental

3.4. Etapa 3: Elaboración de las pastas con sal de grano NaCl

3.4.1. Elaboración de pastas con reemplazo de NaOH por Sal de Grano (NaCl)

Para la fabricación de este tipo de pastas se decidió por utilizar 2 porcentajes, el primero consistió en una sustitución al 3.5% simulando la cantidad especificada para la fabricación de un sustituto de agua de mar según la norma ASTM D1141 [47]. La cantidad anterior fue casi triplicada para lograr una sustitución al 10%, con el fin de obtener alguna diferencia obvia en las pastas utilizando un porcentaje más elevado, entre los rangos de una salmuera. Se fabricaron 6 pastas donde se mantuvo el mismo porcentaje de Na_2SiO_3 al 30% y el porcentaje de NaOH vario según la cantidad de reemplazo de NaCl. Además, se emplearon 3 molaridades de NaOH, y se mantuvo una relación de L/S de 0.6. El proporcionamiento en porcentajes se muestra en la **Tabla 7** y en gramos en la **Tabla 8**.

Tabla 7 Proporcionamiento de las 7 pastas con reemplazo de NaOH por NaCl

| No. de Pasta | GPn1 | GPn2 | GPn3 | GPn4 | GPn 5 | GPn6 |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|
| NaOH (M) | 7M | | 10M | | 12M | |
| Na₂SiO₃ (%) | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| NaOH (%) | 66.5 | 60 | 66.5 | 60 | 66.5 | 60 |
| NaCl (%) | 3.5 | 10 | 3.5 | 10 | 3.5 | 10 |

3. Metodología experimental

Tabla 8 Proporciónamiento de las 7 pastas con reemplazo de NaOH por NaCl en gramos,

| No. de Pasta | GPn1 | GPn2 | GPn3 | GPn4 | GPn5 | GPn6 |
|--------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| NaOH (M) | 7M | | 10M | | 12M | |
| NaCl (g) | 4.2 | 12 | 4.2 | 12 | 4.2 | 12 |
| Na ₂ SiO ₃ (g) | 57.7 | | 57.7 | | 57.7 | |
| NaOH (g) | 16.0 | 14.4 | 31.9 | 28.8 | 38.3 | 34.5 |
| H ₂ O (g) | 84 | | 84 | | 84 | |
| L/S = 0.6 | | | | | | |

La elaboración de las pastas de geopolímeros con reemplazo de NaOH por NaCl consistió en los siguientes pasos:

1. Elaboración de los activadores alcalinos (NaOH + H₂O destilada) por lo menos 24 horas antes del mezclado.
2. Incorporación de los activadores alcalinos a la mezcladora (NaOH + H₂O destilada) más la adición de la sal de grano. Se mezcló hasta que se notaba una disolución de los granos de sal, tardando aproximadamente 1 minuto, a velocidad baja (140 ± 5 r/min).
3. Incorporación del Na₂SiO₃ a la mezcladora, y se dejó homogenizar por 1 minuto.
4. Se repiten los pasos del 4 al 10 de las pastas de referencia.

3.4.2. Elaboración de las pastas con adición de Sal de Grano (NaCl)

Similar a la etapa anterior, la sal de grano consistió en 2 porcentajes de 3.5% y 10% pero como adición. Se elaboraron seis pastas (GPn8 a GPn13) donde el

3. Metodología experimental

proporcionamiento se muestra en la **Tabla 9**. Se mantuvieron los mismos porcentajes de Na_2SiO_3 , NaOH , relación L/S y temperatura de curado (60°C por 24 h) de las pastas de referencia para hacer comparaciones y analizar las diferencias mediante técnicas de caracterización en las pastas. En la **Tabla 10** se muestran las cantidades en gramos para la fabricación de las pastas.

Tabla 9 Proporcionamiento de las 6 pastas con adición de NaCl

| No. Pasta | GPn8 | GPn9 | GPn10 | GPn11 | GPn12 | GPn13 |
|---|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| NaOH (M) | 7M | | 10M | | 12M | |
| Na_2SiO_3 (%) | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| NaOH (%) | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 |
| NaCl (%) | 3.5 | 10 | 3.5 | 10 | 3.5 | 10 |
| L/S = 0.6 | | | | | | |

Tabla 10 Proporcionamiento de las pastas en gramos

| No. Pasta | GPn8 | GPn9 | GPn10 | GPn11 | GPn12 | GPn13 |
|---|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| NaOH (M) | 7M | | 10M | | 12M | |
| MK (g) | 300 | | 300 | | 300 | |
| NaCl (g) | 4.2 | 12 | 4.2 | 12 | 4.2 | 12 |
| Na_2SiO_3 (g) | 57.7 | | 57.7 | | 57.7 | |
| NaOH (g) | 23.5 | | 33.6 | | 50.3 | |
| H₂O (g) | 84 | | 84 | | 84 | |
| L/S = 0.6 | | | | | | |

La elaboración de las pastas de geopolímeros con adición de NaCl consistió en los siguientes pasos:

1. Elaboración de los activadores alcalinos (NaOH + H_2O destilada) por lo menos 24 horas antes del mezclado.
2. Incorporación de los activadores alcalinos a la mezcladora (NaOH + H_2O destilada) más la adición de la sal de grano. Se mezcló hasta que se

3. Metodología experimental

notaba una disolución de los granos de sal, tardando aproximadamente 1 minuto, a velocidad baja (140 ± 5 r/min).

3. Incorporación del Na_2SiO_3 a la mezcladora, mezclado 1 minuto.
4. Se repiten los pasos del 4 al 10 de las pastas de referencia.

3.5. Etapa 4: Estudio del proceso de polimerización

3.5.1. Ensayos mecánicos de resistencia a la compresión (RC)

Las edades de ensaye a la RC de los especímenes, los cuales median 2.5 cm x 2.5 cm, fueron a 3, 7, 14 y 28 días de su elaboración. Para cada edad se ensayaron 3 especímenes por cada pasta para la prueba. Los ensayos de RC se realizaron a una velocidad de 26 kg/s y se llevaron a cabo en una maquina universal INSTRON modelo 600 DX de 60 toneladas de capacidad.

3.5.2. Análisis microestructural de las pastas

Al término de cada ensayo de los especímenes de referencia y con adición de NaCl, se guardaban parte del espécimen en un frasco con etanol para detener la reacción de polimerización **Figura 22**. Posteriormente, al paso de unos días estos eran secados en un horno a una temperatura de 40 °C y se guardaban en bolsas herméticas. Luego de este proceso, se realizaron análisis con diferentes técnicas de caracterización, para poder comparar el proceso de polimerización de las pastas a diferentes edades de fabricación. Las técnicas utilizadas para los

3. Metodología experimental

análisis fueron por Espectroscopia de Infrarrojo de Transformada de Fourier (FT-IR), Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) y Difracción de Rayos X (DRX).



Figura 22 Parte de los especímenes cubiertos por etanol

3.5.3. Espectroscopia de Infrarrojo

Las muestras se pulverizaron en un mortero de ágata, y posterior a esto fueron llevadas a analizar en el Espectrómetro de IR. La muestra ya pulverizaron fue colocada en el porta muestra del equipo y presionada para evitar la interferencia del CO₂ del ambiente al momento del análisis. Estas se analizaron en un Espectrómetro de IR modelo Nicolet IS50 FT-IR de la marca Thermo Scientific **Figura 23**, el cual cuenta con el dispositivo ATR. Se recolectaron datos en un espectro de un intervalo de 525 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹, en el cual se pueden observar las bandas características de los geopolímeros.

3. Metodología experimental



Figura 23 Espectrómetro de IR modelo Nicolet IS50 FT-IR de la marca Thermo Scientific

3.5.4. Microscopía Electrónica de Barrido

Mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), se analizaron muestras de los productos de reacción para comparar su microestructura y analizar el proceso de polimerización de los materiales a diferentes edades. Al llevar a cabo el análisis mediante la técnica de MEB, se tomaron en cuenta dos factores en los sistemas geopoliméricos para ser estudiados en la microestructural en los especímenes: 1) el efecto de la molaridad en el activador, y 2) el efecto del porcentaje de sílice soluble. Por lo tanto, se tomaron fragmentos del centro de los especímenes, los cuales fueron secados a 40 °C durante 2 días. Posteriormente las muestras ya secas fueron recubiertas con oro-paladio para hacerlas conductoras, y poder llevar a cabo el análisis.

Para el análisis se utilizó un microscopio de la marca JEOL JSM-6510LV, empleando la técnica de electrones retrodispersados, las condiciones de operación fueron de 20kV, donde se tomaron imágenes a 500x y 1000x. Además, se realizaron mapeos mediante espectrometría por dispersión de energía de rayos X (EDS) para cada muestra.

3. Metodología experimental

3.5.5. Difracción de Rayos X

Este análisis fue llevado a cabo con el objetivo de estudiar los productos de reacción obtenidos en los diferentes sistemas. Por lo tanto, se tomaron fragmentos del centro de los especímenes, los cuales fueron secados a 40 °C durante 2 días. Posteriormente las muestras ya secas fueron molidas en un mortero de ágata y después se fabricó una pastilla, como se muestra en la **Figura 24**. Después de la fabricación de la pastilla esta era colocada en el equipo para llevar a cabo la prueba. Las muestras de los productos de reacción fueron analizadas con condiciones de análisis de 10° a 70° a 2θ a un paso de 0.02° por segundo, en un equipo de la marca Panalytical, Epyrean, para poder observar las fases cristalinas.



Figura 24 Fabricación de pastillas para análisis de DRX

4. Resultados y Discusión

Como se describió en la metodología experimental, el desarrollo del trabajo consistió en 2 etapas las cuales fueron el estudio preliminar de las pastas donde se probaron diferentes relaciones L/S, porcentajes de Na_2SiO_3 y NaOH y en esta sección se presentan los resultados obtenidos, donde se discutirán y serán comparados con resultados existentes en la bibliografía.

4.1 Resistencia a la compresión

4.1.1. Pastas de referencia: MK, NaOH y Na_2SiO_3

Los resultados de Resistencia a la Compresión (RC) de las pastas de referencia a diferentes días (3, 7, 14 y 28), las cuales consistieron de una mezcla de MK, NaOH y Na_2SiO_3 , se presentan en la **Figura 25**.

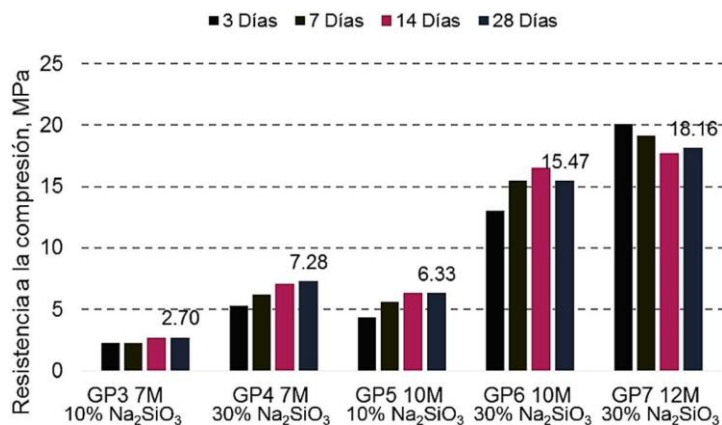


Figura 25 Resultados de RC de las pastas a diferentes días.

En la gráfica anterior (Figura 25) se pueden observar es el efecto del incremento de la molaridad del NaOH de 7M a 12M sobre la RC. El incremento en la molaridad del NaOH en la solución ayuda a que el geopolímero vaya aumentando su RC, esto es debido a que el aluminosilicato será capaz de

Resultados y Discusión

disolverse con mayor facilidad. Estudios anteriores han mencionado que una buena disolución del aluminosilicato va asociado con la resistencia final del espécimen [15].

Las pastas con 30% de Na_2SiO_3 soluble, tuvieron un incremento en la resistencia a compresión más del 50%, contra los geopolimeros con 10% de Na_2SiO_3 soluble. Por lo que se puede decir que al adicionar Na_2SiO_3 se aporta más sílice soluble facilitando la formación de enlaces Si-O-Si. Teóricamente los enlaces Si-O-Si son más fuertes que los enlaces Si-O-Al, por lo que un aumento de Sílice (Si) mejorara la resistencia a la compresión [25][28][48].

Al tener una relación de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ cercana a 1 (Na/Al: 1) en GP6 y GP7 se puede observar un incremento en la resistencia a la compresión conforme envejecen los especímenes, siendo confirmado por diversos autores [49][50]. Al tener relaciones muy bajas de la relación (Na/Al < 1) da de resultado especímenes frágiles con resistencias de 1 MPa a 3 días; sin embargo, exceder de esta relación (Na/Al >1) ocasiona que la resistencia descienda conforme envejecen los especímenes. Por lo que un excedente de álcalis pueden ocasionar partículas sin reaccionar de la materia prima [44].

Adicionalmente, aumentar la SiO_2 soluble en el activador alcalino produce una pasta muy viscosa, complicando el mezclado y la uniformidad de la mezcla. Lo anterior da como resultado especímenes mal compactados, con aire atrapado, disminuyendo la resistencia a la compresión [48].

Por otro lado, las resistencias a compresión de los especímenes ensayados no tienden a tener un aumento notable con el paso del tiempo. Se ha reportado que

Resultados y Discusión

los geopolímeros ganan hasta el 85% de su resistencia a los 7 días de edad, debido al aumento en las temperaturas de curado a más de 25 °C. La temperatura incrementa la disolución del precursor, acelerando la formación de una estructura rígida en las primeras fases de la reacción de geopolimerización [9].

4.1.2. Pastas de referencia Vs. Pastas con reemplazo de NaOH por NaCl

Los siguientes resultados de resistencia a la compresión consistirán en el reemplazo parcial del NaOH por NaCl, para poder evaluar el efecto que este genera en las pastas de geopolímeros. Estos se compararán con las pastas de geopolímeros de referencia, descritas anteriormente las cuales no contienen NaCl.

Se seleccionó 2 pastas de referencia, las cuales consistían en el precursor MK y de una solución alcalina de 30% de Na_2SiO_3 con 10M y 12M de NaOH (GP6 y GP7, respectivamente). Estas mezclas se compararon con la RC de 4 pastas que consistieron del MK con 30% de Na_2SiO_3 , y una combinación de 10M o 12M de NaOH y de 3.5% o 10% de NaCl como reemplazó del NaOH. Los resultados se pueden visualizar de manera gráfica en la **Figura 26**.

Resultados y Discusión

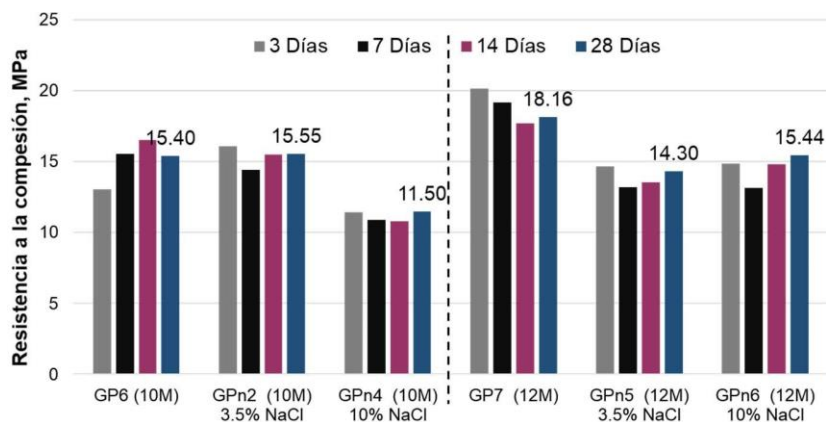


Figura 26 Resultados de resistencia a la compesión de pastas con NaCl como reemplazo del NaOH, en MPa.

La grafica anterior pone en evidencia que los especímenes con un reemplazo al 3.5% del NaOH por NaCl (GPn2) a los 3 días de reacción, tuvieron un aumento en la resistencia a la compresión comparado con sus especímenes de referencia (GP6). Sin embargo a edades más avanzadas, la resistencia del GPn2 se mantuvo constante y similar a la pasta de referencia. En los especímenes con un reemplazo del 10% de NaOH por NaCl (GPn4), ocasiono una disminución considerable de la RC, comparado con su referencia GP6. Además, los especímenes GPn5 y GPn6 al 12M de NaOH con un reemplazo del 3.5% y 10% de NaCl respectivamente, presentaron una RC menor, comparado con su referencia GP7.

La RC de estos especímenes con reemplazo de NaCl fue menor a la de referencia, a pesar de que no se redujo la cantidad de metal alcalino aportado por el NaOH y el NaCl (Na^+) siendo los encargados a balancear las cargas de Al^{3+} [51]. Este comportamiento era de esperarse debido al reemplazo parcial de NaOH por NaCl, lo cual puede afectar al proceso de disolución del precursor de aluminosilicato. La disminución de la RC es el resultado de haber menos iones

Resultados y Discusión

de OH^- disponibles suministrados por el NaOH, los cuales son los responsables de disolver los enlaces de Si-O-Al en el MK. Además, al tener menos OH^- la solución activadora estará en un pH más bajo, afectando la disolución del precursor [24]. Al final se obtendrá un producto con partículas sin reaccionar y con menos cadenas poliméricas. De los resultados, se observó que el reemplazo de NaOH por NaCl no mejoró las propiedades mecánicas de los especímenes. Lo anterior se debe a que se disminuyó la cantidad de OH^- en el activador alcalino, los cuales son los encargados de disolver los enlaces de Si-O-Al en el precursor utilizado [52]. Por lo que se puede decir que los hidróxidos son esenciales para la disolución de la Alúmina y la Sílice, rompiendo sus enlaces y por siguiente balancearlos con los cationes de Na^+ . Y posterior formar monómeros $\text{Si}(\text{OH})_4^-$ Y $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ o cadenas poliméricas teniendo una estructura balanceada, las cuales son las encargadas de aumentar las resistencias en los geopolímeros [46].

4.1.3. Pastas de referencia Vs. Pastas con adición de NaCl

En la siguiente etapa de los resultados de la RC, se optó por realizar la dosificación del NaCl como adición a la mezcla de referencia sin sustituir el NaOH o el Na_2SiO_3 . En la **Figura 27**, se presentan los resultados de las 3 pastas de referencia (GP4, GP6 y GP7) las cuales consistían en el precursor MK, 70% NaOH y 30% Na_2SiO_3 con una molaridad de 7, 10 y 12 de NaOH, respectivamente. Las pastas de referencia fueron comparadas con pastas de las mismas características, pero con diferentes adiciones de NaCl al 3.5 % (GPn8, GPn10, GPn12) y 10 %, (GPn9, GPn11, GPn13).

Resultados y Discusión

Las pastas con 7M de NaOH con la adición de 3.5% o 10% de NaCl (GPn8 y GPn9, respectivamente) mostraron un leve incremento en la RC, comparado con su pasta de referencia (GP4), al parecer por una baja cantidad de álcalis. Sin embargo, los especímenes no se presentaron una estructura frágil al momento de ser ensayados respecto a la referencia GP4.

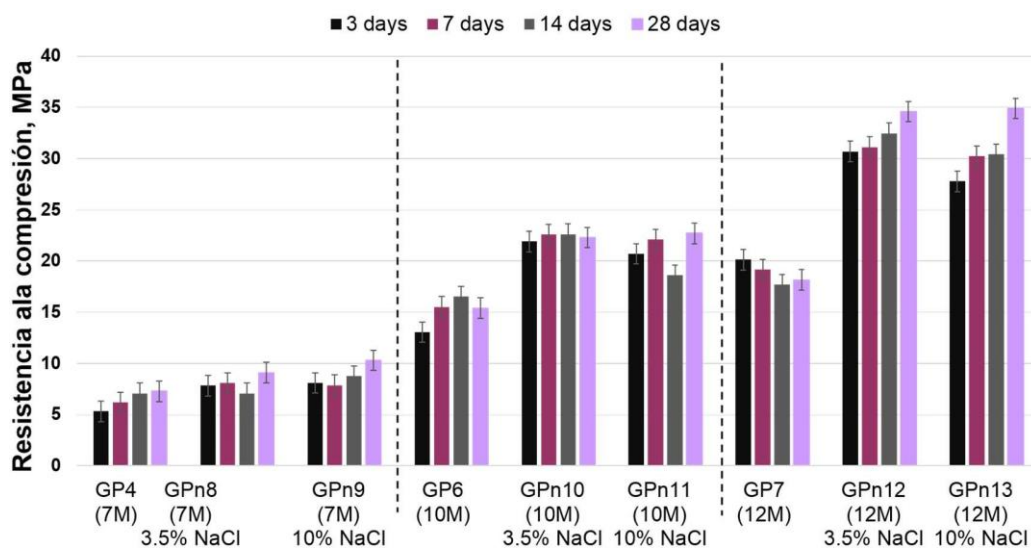


Figura 27 Resultados resistencia a la compresión de pastas con adición de NaCl, en MPa

La pasta GPn10 al 10M de NaOH, con adición de 3.5% de NaCl, mostro un aumento de la resistencia a la compresión, respecto a su referencia GP6. Sin embargo, la pasta GPn11 al 10M de NaOH, con adición de un 10% de NaCl, mantiene una resistencia similar al GPn10, con 3.5% de NaCl. Al no haber un incremento en las propiedades mecánicas del espécimen por el incremento del 3.5% a un 10% de NaCl, podría deberse a que el NaCl no tuvo una disolución completa en el activador alcalino, quedando partículas de NaCl sin reaccionar. Probablemente la mezcla GPn11 necesitaba un aumento de agua para que las partículas de NaCl tuvieran una disolución adecuada, donde se tendría una

Resultados y Discusión

mayor aportación del metal alcalino Na^+ balanceando las cargas de Al^{3+} . Sin embargo, añadir un 10% presentan valores de la RC mayores a la pasta de referencia y similares al 3.5% de NaCl. Por lo anterior, se considerará observar los fragmentos del espécimen ensayado por Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), y poder identificar si el MK no se disolvió debido al exceso de álcalis.

La pasta GPn12 al 12M de NaOH, con adición de 3.5% de NaCl, mostro un aumento considerable del 45% de la resistencia a la compresión, respecto a su referencia GP7. Sin embargo, la pasta GPn13 al 12M de NaOH, con adición de un 10% de NaCl, mantiene una resistencia similar al GPn12, con 3.5% de NaCl. Al emplear una molaridad de 12 en la solución alcalina, en la pasta se incrementa la disolución del precursor, lo cual hace que se obtenga un mayor rompimiento de enlaces de Si-O-T (T = Al o Si). Lo que se puede atribuir a que la disolución del NaCl en la pasta ocurrió en menor cantidad quedando partículas sin disolverse. Sin embargo, el exceso de NaCl no hizo que las pastas presentaran un deterioro hasta el día 28 del último ensaye.

4.2. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

4.2.1. Pastas de referencia: MK, NaOH y Na_2SiO_3

Se utilizó la técnica de Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier, para evaluar el comportamiento del precursor (MK) sobre las pastas activadas con la solución alcalina a diferentes días. Esta técnica nos permitirá ver

Resultados y Discusión

desplazamiento de enlaces, conforme se lleva a cabo el proceso de polimerización. Las pastas de referencia a 3 y 28 días de activación se analizaron para ser comparados con el precursor (MK). Posterior se analizó el precursor (MK) contra las pastas activadas con la solución alcalina a 3 y 28 días y con las pastas con adición de NaCl.

En la **Figura 28** se muestran los espectros de FT-IR del precursor MK contra las pastas de referencia, activadas con NaOH + Na₂SiO₃. Además, cada pasta fue activada con diferente molaridad: 5M, 7M, 10M y 12M (GP2, GP4, GP6 y GP7, respectivamente). Para todas las pastas activadas alcalinamente se presentaron bandas ubicadas en la región **3000-3500 cm⁻¹** y **1660cm⁻¹**, las cuales se atribuyen a los enlaces de agua (H-O-H) presentes en la superficie o en cavidades. Además, las pastas presentaron eflorescencia (formación de carbonato de sodio Na₂CO₃), ubicada en la banda **1460 cm⁻¹**. Lo anterior indica que los álcalis presentes en el activador alcalino (Na⁺), al encontrarse libres, estos reaccionan con el CO₂ del medio ambiente [33][8]. Es posible que este fenómeno de carbonatación se desarrolle durante la preparación de la muestra o durante su ensaye; no se cree que fuera durante su curado, ya que los especímenes eran ajenos a los gases del medio ambiente por estar envueltos en plástico durante su activación y endurecimiento.

Resultados y Discusión

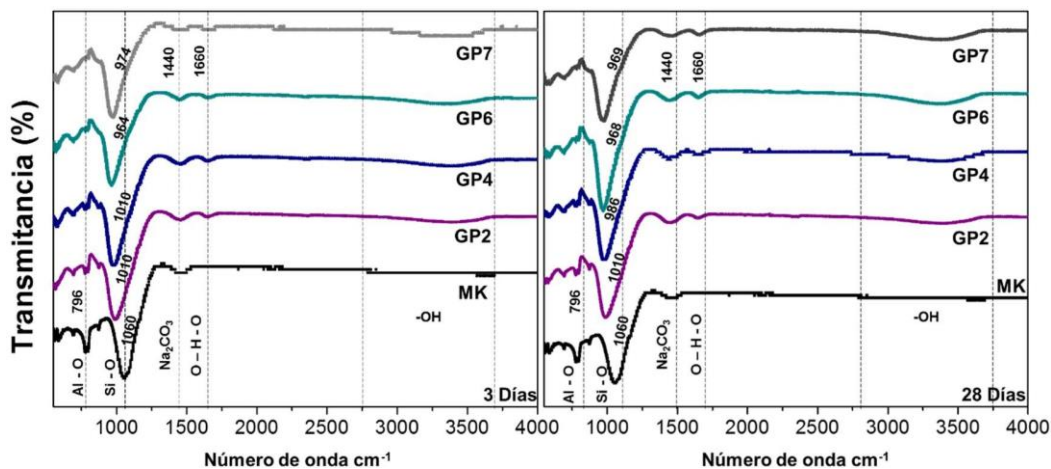


Figura 28 Espectros de FT-IR de MK Vs Pastas de referencia a 3 y 28 días

A frecuencias más bajas se puede observar la banda de estiramiento asimétrico del enlace Si-O situada en la región 1060 cm^{-1} en el precursor MK. Este enlace cambio a frecuencias menores en las pastas activadas alcalinamente (a 1010 , 1010 , 964 , y 974 cm^{-1}); indicando un proceso de solidificación del producto, con la generación de nuevas fases. Diversos autores la han identificado como un cambio característico de los geles tipo N-A-S-H, donde este cambia a ser un gel rico en Al [39][53]. Conforme va aumentando la adición de NaOH y Na_2SiO_3 esta banda tiende a moverse a frecuencias menores, por lo que se puede atribuir a una mayor disolución de enlaces Si-O debido al medio altamente alcalino [39].

También se encontró que la banda ubicada en la región 780 cm^{-1} , la cual pertenece a la vibración de estiramiento de tetraedros de aluminio (AlO_4) en el MK, disminuyo después de la activación de las pastas. Lo anterior se debe al proceso de disolución del precursor, el cual pudo haber cambiado a frecuencias menores (460 cm^{-1}) durante la formación de redes de aluminosilicatos tetracoordinados [15].

Resultados y Discusión

Comparando los sistemas de 3 a 28 días, se observan bandas más pronunciadas a 28 días del enlace T-O-Si (T=Si o Al) (**1010, 1010, 964, y 974 cm^{-1}**). Sin embargo, no parece ser muy obvia debido a que se ha mencionado en estudios anteriores que los geopolímeros ganan mayor parte de su estabilidad en los primeros 3 días de curado. Además, al someter los especímenes a temperaturas arriba de 35 °C aumentan el proceso de geopolimerización, por lo cual no hay una gran diferencia a los 28 días [9]. Este comportamiento se confirma por los resultados de resistencia a la compresión, donde las pastas ganaron mayor parte de su resistencia a los 3 días manteniéndose similar hasta el día 28 **Figura 25**.

No obstante, para poder analizar de manera más profunda el efecto del Activador Alcalino en las pastas, se consideró hacer un acercamiento a las bandas ubicadas a frecuencias menores características del MK **Figura 29**. El acercamiento abarca las frecuencias de **680, 796 y 873 cm^{-1}** , asignadas al Oxido de Aluminio (Al_2O), Tetraedos de Alúmina (Al-O) y enlaces Si-OH, respectivamente. Ahora observando los espectros de las pastas activadas alcalinamente, se puede decir que para los geopolímeros GP2 y GP4 muestran la presencia de las bandas Al-O y Si-OH. La banda de Si-OH ha sido reportada como pequeños oligómeros de aluminosilicatos, indicando reacciones pobres de geopolimerización y por lo tanto dando de resultados especímenes frágiles [42]. La presencia de la banda 680 cm^{-1} (Al_2O) y la ausencia de las bandas de Al-O y Si-OH, se observó en los geopolímeros (GP6 y GP7) para especímenes con una relación de **Na/Al de 1 y 1.2**. Esta situación se presenta en los geopolímeros con mayor resistencia debido a una mejor disolución del precursor [42], tal como se observó en las pastas GP6 y GP7, comparadas con las GP2 y GP4.

Resultados y Discusión

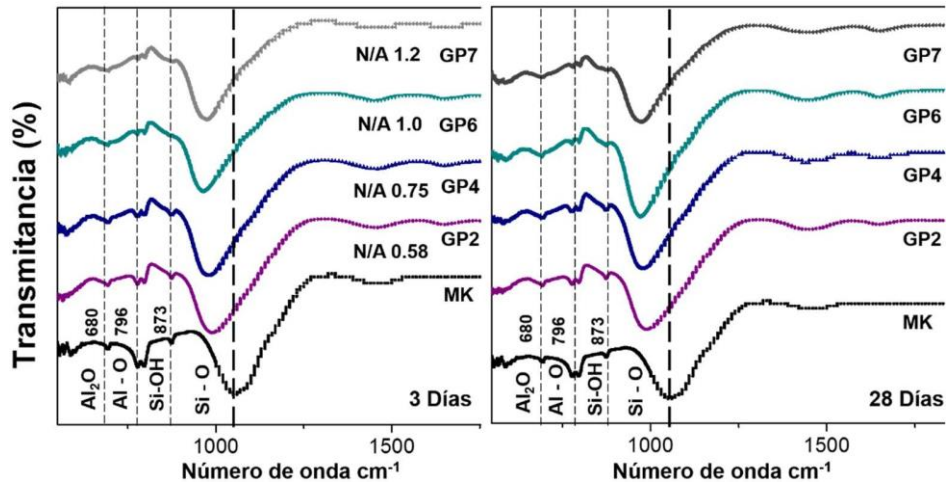


Figura 29 Espectros de FT-IR de MK Vs Pastas de referencia a 3 y 28 días.

Analizando a detalle la relación **Na/Al** de los geopolímeros de referencia, se tomó en cuenta el movimiento de la banda (Si-O-T, T= Al o Si) para ser graficado en función de la relación Na/Al **Figura 30**. Al tener una relación de Na/Al > 1, implica concentraciones altas tanto de Na⁺ como de OH⁻, lo cual favorece el proceso de disolución de sílice y tetraedos de Al. Lo anterior da como resultado que la banda Si-O-T se mueva a frecuencias menores y presente una amplitud mayor [42][33].

Los productos fabricados con una relación de **Na/Al = 0.6** desarrollaron estructuras frágiles debido a que son los que tuvieron menos disolución de los enlaces Si-O-T, por la falta de Na⁺ y OH⁻. Por otro lado, exceder de la relación Na/Al = 1.2, hará que ocurra un proceso de geopolimerización demasiado rápido, dejando un excedente de álcalis Na⁺ sin reaccionar, y así debilitando la estructura de los geopolímeros [20]. Para la composición química del precursor utilizado en el proyecto la relación **Na/Al = 1.2** fue adecuada para los geopolímeros de referencia ya resulto de pastas trabajables y productos rígidos.

Resultados y Discusión

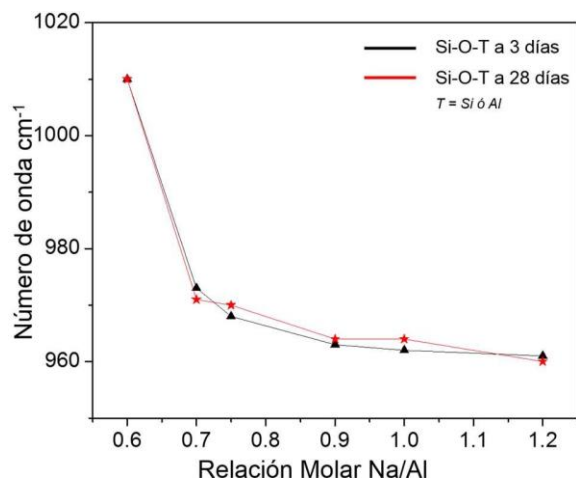


Figura 30 Efecto de la relación molar Na/Al en el desarrollo de la banda Si-O-T, en geopolímeros de referencia.

4.2.2. Efecto de la adición de silicato soluble en las pastas de referencia

En la **Figura 31**, se aprecian los espectros de FTIR del precursor MK, de las pastas de referencia GP3 y GP5 al 10% de Na_2SiO_3 para ser comparados con los geopolímeros activados al 30% de Na_2SiO_3 (GP4 y GP6). Los espectros de las cuatro pastas activadas se muestran a 3 y 28 días de activación alcalina.

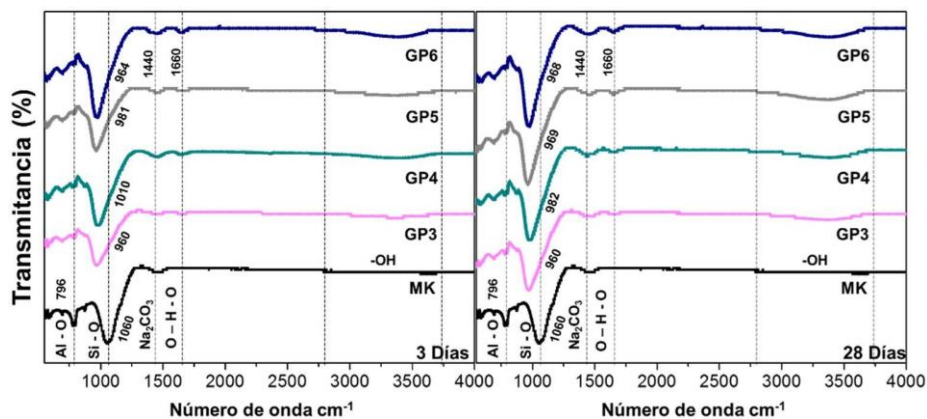


Figura 31 Espectros de FT-IR de MK Vs Pastas de referencia a 3 y 28 días, efecto de la adición de sílice soluble (GP3 y GP5 al 10%) y (GP4 y GP6 al 30%)

Resultados y Discusión

En el espectro anterior la principal característica de estos geopolímeros es la banda de los enlaces Si-O-T (960, 1010, 981 y 964 cm^{-1}) la cual se nota más pronunciada para los geopolímeros con el mayor porcentaje de sílice soluble (GP4 y GP6) a 3 días. Este resultado era de esperarse debido que al añadir la sílice soluble como Na_2SiO_3 , se obtiene sílice extra en las pastas. Otra característica por notar es la banda de Na_2CO_3 , que de igual manera se encuentra mayor en los geopolímeros que contienen más Na_2SiO_3 . Lo anterior se puede deber a que se tiene más sodio y con mayor facilidad reaccionar con el CO_2 del ambiente formando Na_2CO_3 .

Otro factor importante de estos geopolímeros es que los que contienen 30% de Na_2SiO_3 , presentaron un mejor desempeño mecánico contra los que tenían una adición del 10% **Figura 25**. Este comportamiento, ha sido confirmado por diversos estudios, los cuales respaldan la idea que al adicionar Na_2SiO_3 resultaran productos de mayor resistencia [11].

4.2.3. Pastas de referencia Vs. Pastas con reemplazo de NaOH por NaCl

En la **Figura 32**, se aprecian los espectros de FTIR del precursor MK, de la pasta de referencia GP7 (12M de NaOH al 30% de Na_2SiO_3), y de pastas similares al GP7 con 3.5% o 10% de NaCl como reemplazó del NaOH (GPn5 y GPn6, respectivamente), a 28 días de activación.

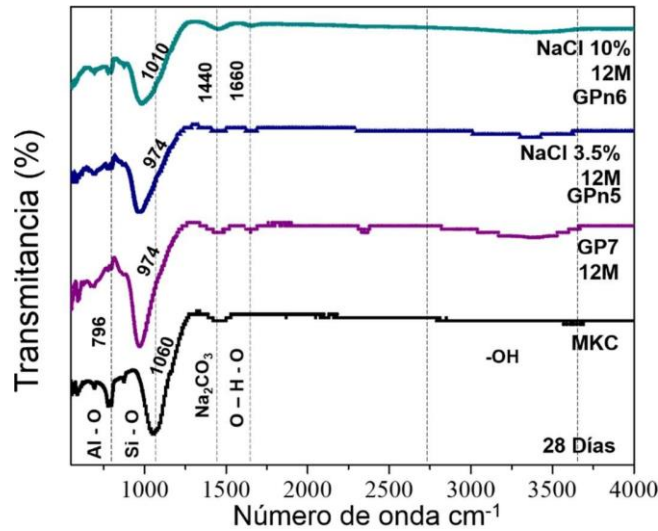


Figura 32 Espectros de FT-IR de MK Vs GP7 y pastas con reemplazo de NaOH por NaCl 28 días.

En las pastas activadas alcalinamente con reemplazo de NaOH por NaCl al 3.5% y 10% **Figura 32**, se pueden observar las mismas bandas descritas anteriormente en los espectros de la pasta de referencia (GP7). Sin embargo, la banda del estiramiento asimétrico de los enlaces Si-O-T presenta una amplitud menor en las pastas con reemplazo de NaOH por NaCl a 28 días de activación, comparado con la referencia. Lo anterior se puede deber a la falta de OH⁻ que permiten la disolución del precursor. Este comportamiento se confirma por los resultados de resistencia a la compresión **Figura 26**, donde a una menor disolución del precursor se genera una estructura con baja resistencia a la compresión, en comparación de su referencia.

4.2.4. Pastas de referencia Vs. Pastas con adición de NaCl

En la **Figura 33** y **Figura 34**, se aprecian los espectros de FTIR del precursor MK, de las pastas de referencia GP4 y GP7 (ambas al 30% de Na₂SiO₃; al 7M y 12M de NaOH, respectivamente), comparadas contra pastas similares a ambas

Resultados y Discusión

referencias con 3.5% de NaCl como adición del NaOH (GPn8 y GPn12, respectivamente), a 3 y 28 días de activación.

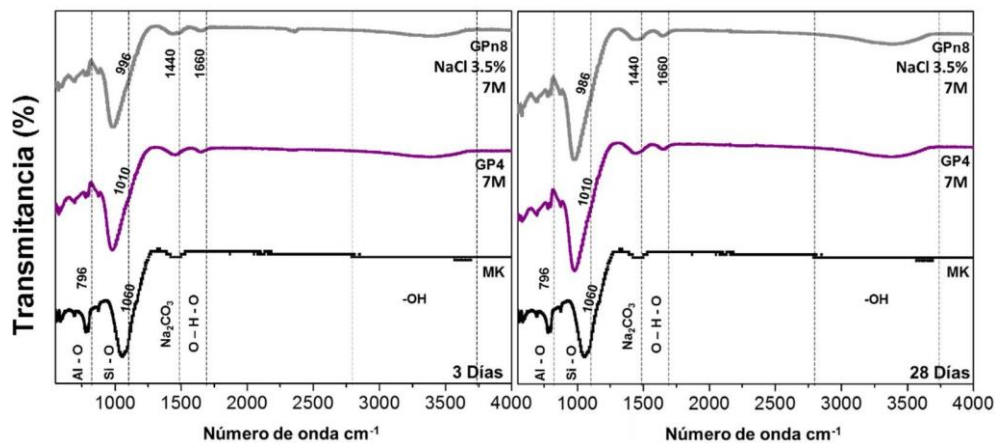


Figura 33 Espectro de FT-IR de MK Vs Pasta de referencia 7M y pasta con adición de NaCl al 3.5% a 3 y 28 días.

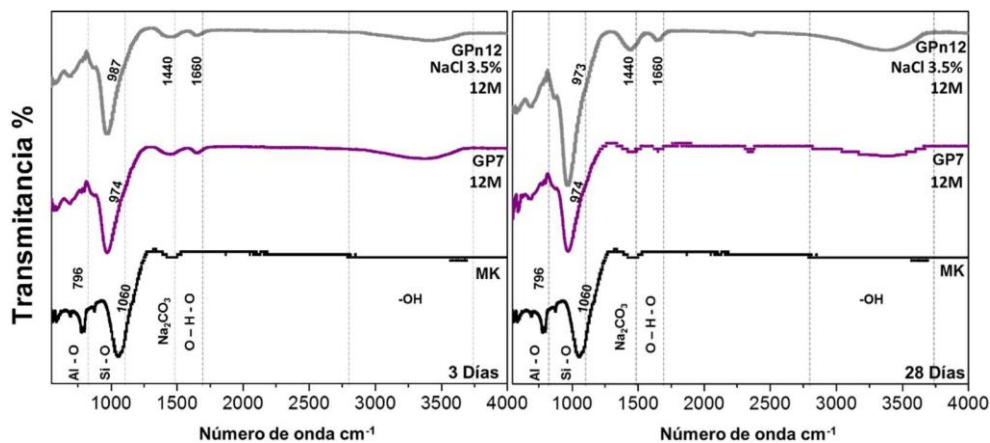


Figura 34 Espectro de FT-IR de MK Vs la pasta de referencia 12M y pasta con adición de NaCl al 3.5% a 3 y 28 días.

En las pastas activadas alcalinamente con adición de NaCl al 3.5%, se observaron las mismas bandas descritas anteriormente en los espectros de las pastas de referencia (GP4 y GP7). Sin embargo, la banda del estiramiento asimétrico de los enlaces Si-O-T presenta una amplitud mayor en las pastas con

Resultados y Discusión

adición de NaCl a 3 y 28 días de activación, comparado con la referencia. Lo anterior se puede deber al aumento de Na^+ teniendo una mejor reacción con los OH^- lo cuales permiten la disolución del precursor. Este comportamiento se confirma por los resultados de resistencia a la compresión **Figura 27**, donde a una mayor disolución del precursor se favoreció el grado de polimerización, generándose una estructura con una mayor resistencia a la compresión, en comparación de su pasta de referencia.

4.2.5. Efecto de la adición de NaCl al 3.5 y 10% en los geopolímeros

En la **Figura 35**, se observar una disolución del precursor con la adición del 3.5 y 10% de NaCl, ya que la banda característica de los enlaces Si-O-T tuvo un desplazamiento hacia frecuencias menores en todas las pastas geopoliméricas. Además, se observó bandas más pronunciadas indicando una mayor disolución de enlaces Si-O-T, tanto para las pastas del 3.5 y 10% a los 28 días de activación.

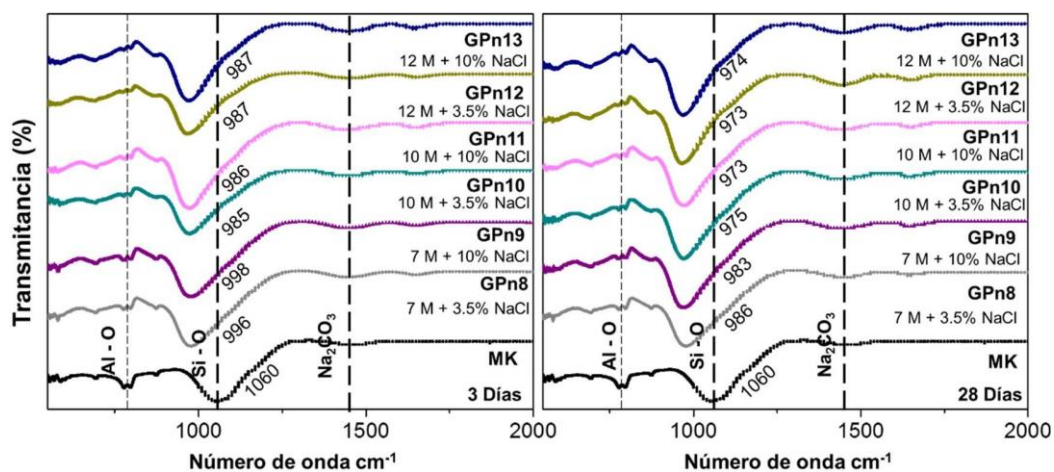


Figura 35 Espectro de FT-IR de MK Vs Pasta con adición de NaCl al 3.5% y 10% a 3 y 28 días.

Resultados y Discusión

En la **Figura 36**, se muestra el desplazamiento de la banda Si-O-T en relación a **Na/Al** en las pastas a 3 y 28 días de activación. La adición del NaCl proporciona Na^+ adicionales, lo cual pudo favorecer el crecimiento del gel NASH, como se explicó en los análisis de FTIR en las pastas de referencia [42]. Además, para estas pastas, la relación $\text{Na/Al} = 1.5$ fue favorable, debido a que la resistencia a la compresión tuvieron un aumento del 40%, comparado con resistencia a su pasta de referencia **Figura 27**.

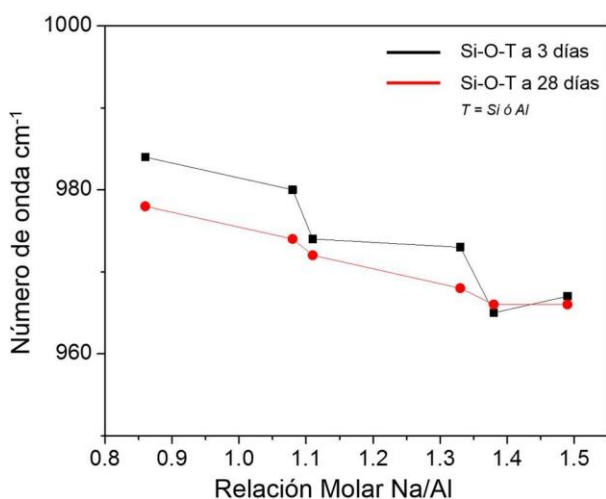


Figura 36 Efecto de la relación molar Na/Al en el desarrollo de la banda Si-O-T, en geopolímeros con adición de NaCl.

4.3. Microscopía electrónica de barrido

4.3.1. MK Vs. Pastas de referencia (GP4 y GP7) a 3 y 28 días

Mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), se realizaron análisis de las muestras ya activadas para comparar su microestructura y analizar el proceso de activación de los materiales. Además, se adicionó el estudio por EDS, donde se llevaron a cabo mapeos elementales para comparar

Resultados y Discusión

la distribución de los elementos en las pastas. Se compararon las micrografías de la materia prima (**MK**) y dos pastas de referencia con molaridad de **7M de NaOH (GP4)** y de **12M de NaOH (GP7)**, a 3 y 28 días de activación (**Figura 37**).

Al comparar las micrografías del precursor **MK** y la pasta **GP4** a 3 días de activación, se puede observar que aún existen partículas del MK sin activar. Lo anterior se debe a que se empleó en el activador a una molaridad baja (7M), dando una disolución lenta o insuficiente para el precursor utilizado (MK) [39]. Además, a los 28 días de activación aún se visualiza una estructura con partículas del MK sin disolverse.

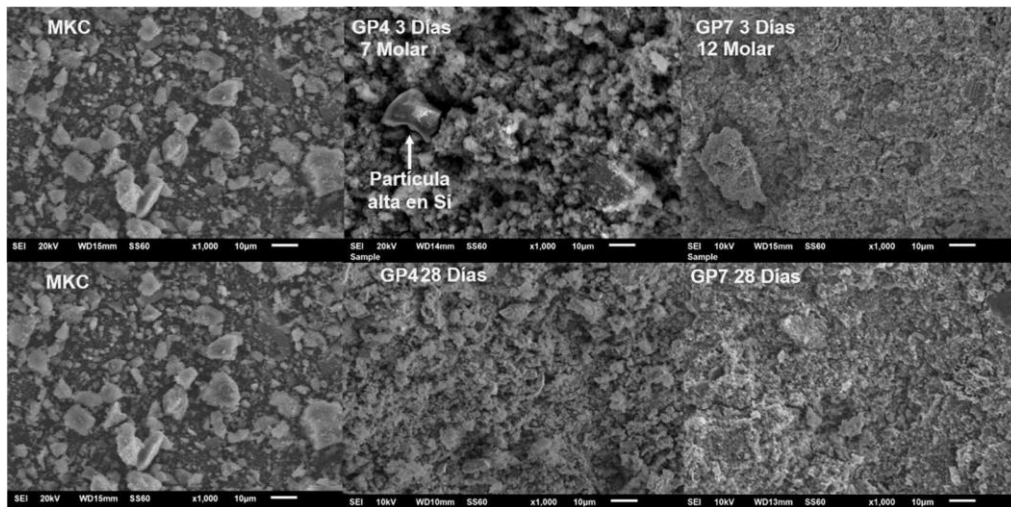


Figura 37 Micrografía de MK, GP4 Y GP7 a 3 y 28 días de curado.

En cambio, en la micrografía del **GP7** se observa una estructura más homogénea debido a que posee una mayor molaridad, comparada con la GP4. A diferencia del GP4, la pasta GP7 cuenta con una mayor cantidad de OH^- , los cuales ayudan a disolver el precursor, mientras que el metal alcalino Na^+ mejora la estabilidad de los monómeros de silicato [15]. Las micrografías del MEB nos muestran que al aumentar la molaridad en los geopolímeros se visualiza una

Resultados y Discusión

estructura más homogénea. Lo anterior confirma los incrementos en los resultados de la RC **Figura 25**, y el desplazamiento hacia la izquierda de los enlaces Si-O-T de los FT-IR **Figura 28**, al incrementar la molaridad en la pasta.

4.3.2. MK Vs. GP7 referencia, Pastas de con reemplazo de NaOH por NaCl (GPn5 y GPn6) a 28 días.

En la siguiente micrografía se visualiza la morfología del precursor sin activar MK, GP7 como pasta de referencia al 30% de Na_2SiO_3 , y las pastas GPn5 y GPn6 con reemplazo de NaOH por 3.5% y 10% de NaCl, respectivamente, a 28 días de curado **Figura 38**.

Al comparar la pasta donde se reemplazó el NaOH por NaCl al 3.5% (GPn5) se visualiza una estructura heterogénea, comparada con la pasta de referencia (GP7). Lo anterior se observó debido a que la pasta no tuvo una completa disolución, ya que se detectaron partículas irregulares provenientes del MK y una microestructura irregular. Además, esto concuerda con los resultados de RC donde se explicó que el reemplazo de NaOH por NaCl minimiza el proceso de disolución del precursor resultando de una estructura con baja resistencia, al compararse con su referencia GP7 **Figura 26**.

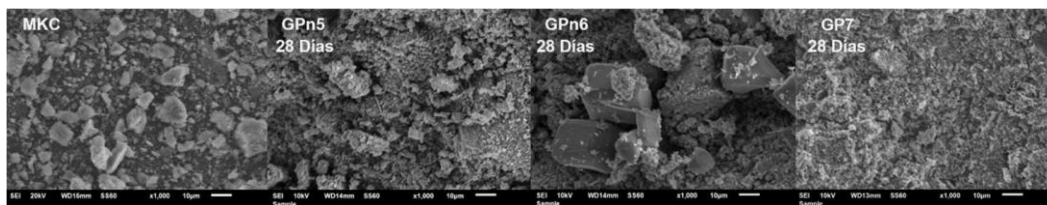


Figura 38 Micrografía de MK, GPn5, GPn6 Y GP7 a 28 días de curado.

Resultados y Discusión

En las micrografías de la pasta GPn6 se observaron partículas de NaCl sin disolver al tener un reemplazo del 10% de NaOH por NaCl. Estas partículas fueron identificadas por mapeo elemental mediante la técnica de EDS **Figura 39a**. Lo anterior evidencia una saturación de sal en el activador, ya que el NaCl no pudo ser totalmente disuelta quedando partículas sin reaccionar. En cambio, en GP7 se nota una estructura homogénea, rica en Na, Si y Al **Figura 39b**.

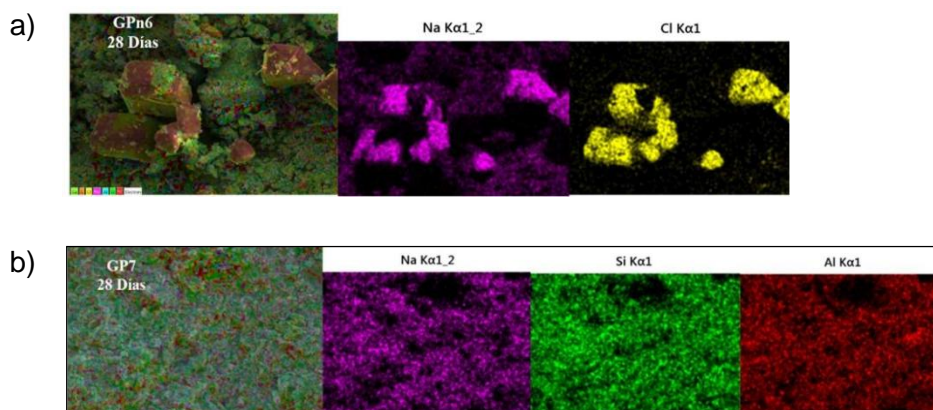


Figura 39 a) Mapeo elemental GPn6 28 días; b) Mapeo elemental GP7 28 días

4.3.3. Pasta de referencia GP7 y GPn12 a 3 y 28 días

En la **Figura 40** se muestra las micrografías de 2 pastas a 3 y 28 días de activación. De izquierda a derecha se muestra la GP7 (12M NaOH) como pasta de referencia y similar a la pasta anterior, la GPn12 con una adición del 3.5% de NaCl. Se optó por comparar la pasta de referencia contra la que contaba con una adición al 3.5% debido a que en las gráficas de RC **Figura 27** no variaba demasiado el resultado de 3.5% a 10% de adición de NaCl. En la micrografía de GP7 se puede observar una distribución homogénea de Na, Si y Al en la matriz, la cual es la que alcanzo más resistencia a la compresión y mostro una estructura más homogénea al ser comparada con las demás pastas de referencia **Figura 25**.

Resultados y Discusión

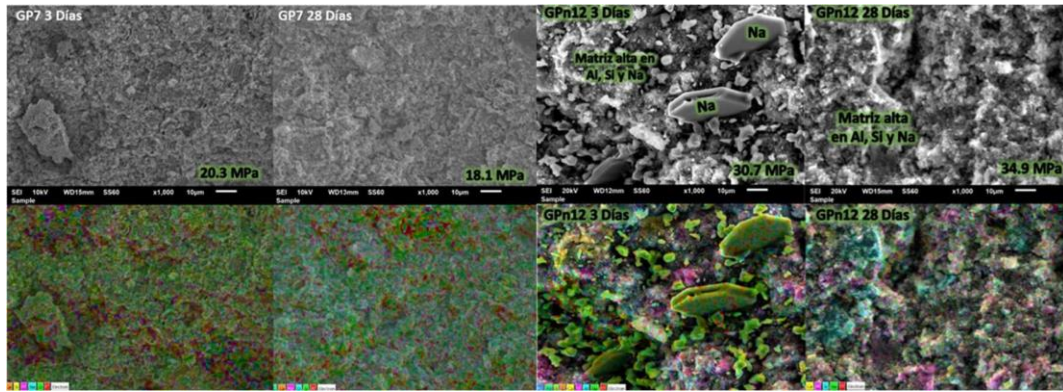


Figura 40 Micrografías de GP7 y GPn12 a 3 y 28 días de curado

Al analizar las micrografías del GPn12 a 3, días podemos observar cristales en forma de plaquetas hexagonales, a las cuales por medio de mapeo elemental se identificaron como formaciones ricas en Na^+ . Estudios anteriores ha mencionado que la adición de Cloruro, como NaCl , en medios donde el pH se encuentra a concentraciones elevadas, el NaCl reacciona con los OH intercambiándose por el Cl para dejar que los Na^+ reaccionen y formen NaOH [54]. Lo anterior genera un aumento de NaOH en la pasta, creando una mayor disolución y balance en el geopolímero aumentando más del 40% de su RC en comparación de su pasta de referencia GP7 **Figura 27**.

A los 28 días de activación, la pasta GPn12 muestra una estructura más homogénea y sin presentar los cristales hexagonales ricos en Na^+ . En el mapeo elemental se puede observar una estructura rica en Na , Si y Al , descartando la presencia de Cl .

4.4 Difracción de Rayos X en pastas hidratadas

Resultados y Discusión

En la **Figura 41**, se muestran los difractogramas de las pastas activadas de referencia (GP4 al 7M de NaOH, y GP7 al 12M de NaOH) y las pastas con 3.5% de adición de NaCl para ambas molaridades (GPn8 y GPn12, respectivamente), donde se compara contra el precursor (MK) sin activar. Por medio del Difractograma del MK se puede observar la presencia de cristales de cuarzo, lo cual era de esperarse debido a su alto contenido de sílice presentado en su composición química. Además, se identificaron otras fases cristalinas con picos de menor intensidad como la sillimanita el cual es un aluminosilicato y el carbonato de calcio (CaCO_3).

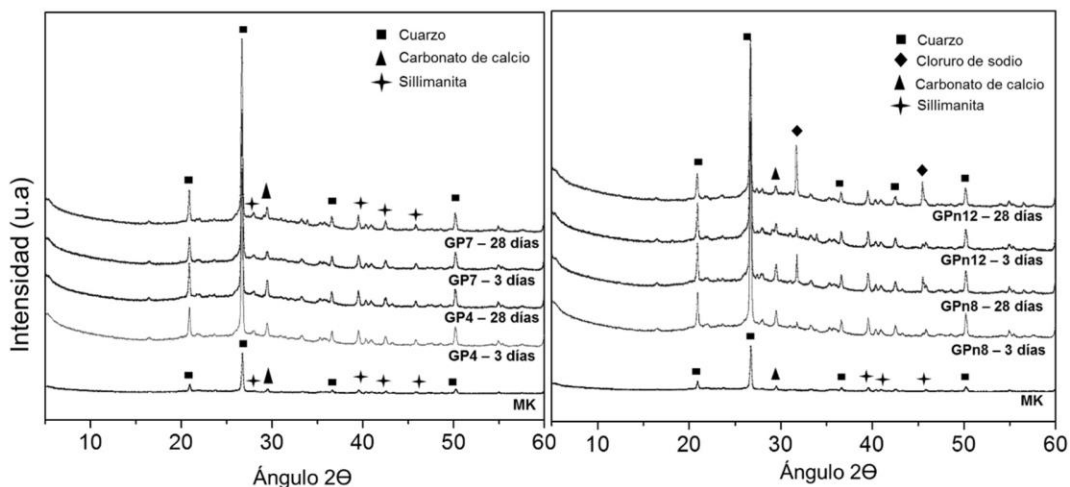


Figura 41 Patrones de DRX del MK contra las pastas activadas de referencia (izquierda) y con adición de NaCl (derecha).

De acuerdo con los difractogramas, la principal característica que se puede observar es que el halo amorfo del MK sin activar, el cual se ubica entre $15 - 30^\circ 2\theta$, aumento considerablemente en las pastas activadas. Este aumento del halo amorfo, el cual se ubica entre $20 - 40^\circ 2\theta$ en los geopolímeros tanto de referencia como con adición de NaCl, ha sido indicado en la literatura como la formación de fases amorfas en las pastas activadas. Además, en los difractogramas de las

Resultados y Discusión

muestras activadas, se observan las mismas fases cristalinas del precursor (MK), lo cual nos indica que no son afectadas por la solución del activador alcalino [33][55][56].

En las pastas de referencia se observó un incremento en las intensidades de los picos característicos del carbonato de calcio, con el incremento en la edad de activación de 3 a 28 días. Quizás se pudo deber al mayor tiempo de exposición dedicado para extraer los especímenes de su almacenamiento, preparación y ensaye. Sin embargo, en las pastas con adición de NaCl, las intensidades del carbonato de calcio se redujeron al incrementar la molaridad en el geopolímero. Posiblemente el Cl⁻ del NaCl, se combinó con el Ca⁺⁺ para formar CaCl₂, por lo cual se redujo la intensidad de la carbonatación, al haber menos Ca⁺⁺ disponible. Otra posibilidad es que, al tener una mejor disolución, el calcio del precursor se haya combinado de una manera más efectiva para formar el CASH, que al ser amorfo no se aprecia en los difractogramas. Por lo anterior, quedaría menos Ca⁺⁺ disponible para carbonatarse.

Por otro lado, en los difractogramas de las pastas con adición de NaCl se observó la presencia del cloruro de sodio en el ángulo de 33° 2θ, para 3 y 28 días, siendo más abundante a los 28 días. Además, estos presentaron un halo amorfo aun mayor que las pastas de referencia, lo cual era de esperarse debido a la mayor cantidad de enlaces Si-O-T (T= Al o Si) observados en FTIR, y además que estas pastas presentaron mayor resistencia a la compresión.

5. Conclusiones

5.1 Pastas de referencia

La adición de sílice soluble aportado por el Na_2SiO_3 , incremento la resistencia a la compresión; facilitando la formación de enlaces Si-O-Si en el geopolímero. Siendo que los enlaces de Si-O-Si son más fuertes que los enlaces de Si-O-Al. Por otro lado, un exceso de Na_2SiO_3 en el activador alcalino produce pastas viscosas, difíciles de ser colocada en molde y por siguiente creaba especímenes mal compactados con aire atrapado, disminuyendo la resistencia a la compresión. La adición de silicato soluble al 30%, mejoró la disolución del precursor observándose en el aumento de amplitud de las bandas de Si-O-T. Además, se observó de los resultados un mejor desempeño en resistencia a la compresión en comparación a los que tenían adición al 10%.

Las relaciones molares de (Na/Al) mostraron que al mantenerse por debajo de la unidad ($\text{Na/Al} < 1$) se obtenían especímenes con poca disolución del precursor, mostrándose frágiles y con una baja resistencia a la compresión. Sin embargo, al exceder de esta relación, es decir $\text{Na/Al} > 1$, había un exceso de álcalis saturando el sistema, dejando partículas sin reaccionar y por siguiente ocasionaba un descenso de la resistencia conforme los especímenes envejecían.

Por otro lado, las micrografías de la técnica de MEB se mostró que el aumento de la molaridad en el activador alcalino de 7 a 12 M, incrementa la disolución del precursor, lo cual resulta de una estructura más homogénea rica en sodio, sílice y aluminio.

5.2 Pastas de referencia Vs. Pastas con reemplazo de NaOH por NaCl

El OH^- en el activador alcalino es el encargado de disolver los enlaces Si-O-Al del precursor. Por lo que se puede decir que los hidróxidos presentes en el NaOH son esenciales para la disolución de los enlaces de Al y Si en el precursor. Al romperse estos enlaces son balanceados por los cationes de Na^+ y por siguiente se formará una estructura balanceada de cadenas poliméricas. Y estas cadenas poliméricas son las encargadas de aumentar las resistencias en los geopolímeros. Por lo anterior, la disminución del OH^- en el activador alcalino debido al reemplazo de NaOH por NaCl fue el principal factor de reducir la disolución de los enlaces Si-O-Al del precursor, obteniéndose resistencias a la compresión bajas. El reemplazo de NaOH por NaCl disminuyó la disolución del precursor teniendo menor amplitud en las bandas de Si-O-T en comparación a las pastas de referencia. Además, se detectó en las micrografías del MEB partículas sin reaccionar del MK y una microestructura irregular, concluyéndose que este reemplazo minimiza el proceso de disolución del precursor.

5.3 Pastas de referencia Vs. Pastas con adición de NaCl

En las pastas con adición del NaCl, el incremento de 3.5 al 10% de NaCl en las pastas de referencia no mostró aumento en las resistencias, sino que estas fueron similares. Lo cual es debido a que la adición de 10% de NaCl en las pastas alcanza una disolución similar a la del 3.5% hasta el día 28. La adición de NaCl al 3.5 y 10% en la pasta de (7 m) no tuvo tanto efecto en su resistencia a la compresión. Sin embargo, si es comparada con la pasta a (12 m), esta sí mostró un gran aumento en su resistencia a la compresión.

Conclusiones

Y esto es debido a que se necesitaba un aumento de OH^- para romper más enlaces en el precursor y ser balanceados por los cationes de Na^+ que se estaban adicionando con el NaCl .

El aumento de Na^+ por medio del NaCl , creo una mayor polimerización en los geopolímeros. El cual se observó en los espectros de FT-IR como un aumento de estos enlaces por el incremento en la banda Si-O-T. Creando geopolímeros con cadenas más equilibradas, siendo los que presentaron mayores resistencias a compresión. A pesar de que a los 3 días se mostraban aun partículas sin reaccionar de NaCl en las micrografías del MEB, la adición de Cloruro como NaCl genero un aumento de disolución y balance en el geopolímero a sus 28 días, creando un espécimen más fuerte y homogéneo que el de referencia. Los Difractogramas de las pastas con adición de NaCl mostraron una disminución de Ca^{++} ; debido a que, el Cl disponible se enlazo con el Ca^{++} para formar CaCl , lo cual dejo menos Ca^{++} disponible para el proceso de carbonatación.

5.4 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

La técnica de FT-IR confirmó que al someter a los especímenes a temperaturas arriba de los $35\text{ }^\circ\text{C}$ aumentan el proceso de geopolimerización. Teniendo una gran similitud al día 3 y 28 en el desplazamiento de enlaces. Además, esta técnica indicó bandas de oligómeros de aluminosilicatos, los cuales pertenecen a procesos pobres de geopolimerización siendo encontradas en las pastas de menor molaridad como GP4. En cambio, en los geopolímeros (GP6 y GP7) con una relación mayor a 1 de Na/Al , se encontró la ausencia de estas bandas. Al tener especímenes con concentraciones altas de OH^- y Na^+ , se favorece el proceso de disolución del precursor, el cual se observa en el movimiento a

Conclusiones

frecuencias menores de la banda Si-O-T. Para la composición química del precursor utilizado en esta investigación, se encontró que la relación adecuada de 1.2 Na/Al.

6. Trabajo Futuro y Recomendaciones

Los resultados a edades tempranas de los especímenes geopoliméricos con adición de NaCl resultaron prometedores, por lo que todavía queda mucho trabajo por hacer. Iniciando por **realizar pruebas edades tardías** (o sea más de 28 días) para ver el comportamiento del NaCl en el geopolímero.

Faltaría también, **variar las pruebas mecánicas** ya que hasta el momento solo se realizó ensayos a compresión. Las cuales podrían ser resistencia a la flexión, resistencia a la tensión, módulo de elasticidad, entre otras.

Además, quedaría pendiente **revisar el desempeño del material ante la exposición al medio ambiente**. Algunas pruebas de durabilidad que se pueden realizar al material son la resistencia a la abrasión, resistencia a los sulfatos, resistencia a la reacción álcali-agregados, resistencia a la carbonatación, mediciones de resistividad, entre otras.

En vista de que los resultados con sal fueron favorables, se observó que no se requiere de agua potable para desarrollar un material de construcción, a diferencia de uno producido con cemento portland. Por lo tanto, **se recomienda realizar estudios similares con agua residuales proveniente de la industria**, aguas residuales de la industria de la minería o agua que hayan sido expuestas a algún contaminante.

Referencias.

7. Referencias.

- [1] M. C. G. Juenger, F. Winnefeld, J. L. Provis, and J. H. Ideker, "Cement and Concrete Research Advances in alternative cementitious binders," vol. 41, pp. 1232–1243, 2011.
- [2] J. Davidovits, "Global Warming Impact on the Cement and Aggregates Industries Davidovits-1," vol. 6, no. 2, pp. 263–278, 1994.
- [3] R. M. Andrew, "Global CO₂ emissions from cement production," *Earth Syst. Sci. Data*, pp. 1–52, 2017.
- [4] NEAA, "Trends in global CO₂ emissions: 2014 Report," *Hague PBL Netherlands Environ. Assess. Agency; Ispra Eur. Comm. Jt. Res. Cent.*, vol. 1490, pp. 10–13, 2014.
- [5] C. Li, H. Sun, and L. Li, "A review: The comparison between alkali-activated slag (Si + Ca) and metakaolin (Si + Al) cements," *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 9, pp. 1341–1349, 2010.
- [6] B. Singh, G. Ishwarya, M. Gupta, and S. K. Bhattacharyya, "Geopolymer concrete: A review of some recent developments," *Constr. Build. Mater.*, vol. 85, pp. 78–90, 2015.
- [7] A. Gharzouni, E. Joussein, B. Samet, S. Baklouti, and S. Rossignol, "Effect of the reactivity of alkaline solution and metakaolin on geopolymer formation," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 410, pp. 127–134, 2015.
- [8] H. M. Khater, M. Ezzat, and A. M. El Nagar, "Alkali Activated Eco-friendly Metakaolin/Slag Geopolymer Building Bricks," *Chem. Mater. Res.*, vol. 8, no. 1, pp. 21–32, 2016.

Referencias.

- [9] B. S. Al-shathr and T. S. Al-attar, "Effect of Curing System on Metakaolin Based Geopolymer Concrete," no. 3, 2016.
- [10] J. L. Provis, A. Palomo, and C. Shi, "Advances in understanding alkali-activated materials," *Cem. Concr. Res.*, vol. 78, pp. 110–125, 2015.
- [11] K. De Weerdt, "Geopolymers – State of the art," 2011.
- [12] J. L. Provis, "Alkali-activated materials," *Cem. Concr. Res.*, vol. 114, pp. 40–48, 2018.
- [13] A. Mehta and R. Siddique, "An overview of geopolymers derived from industrial by-products," *Constr. Build. Mater.*, vol. 127, pp. 183–198, 2016.
- [14] J. Davidovits, "Geopolymer Cement," in *Institut Geopolymer*, no. 0, 2013, pp. 1–11.
- [15] L. Yun-ming, H. Cheng-yong, M. Mustafa, A. Bakri, and K. Hussin, "Progress in Materials Science Structure and properties of clay-based geopolymer cements : A review," vol. 83, pp. 595–629, 2016.
- [16] L. J. Vandeperre, C. Kuenzel, A. R. Boccaccini, C. Cheeseman, and S. Donatello, "Ambient Temperature Drying Shrinkage and Cracking in Metakaolin-Based Geopolymers," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, no. 10, pp. 3270–3277, 2012.
- [17] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, and J. S. J. Van Deventer, "Geopolymer technology: The current state of the art," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 9, pp. 2917–2933, 2007.
- [18] E. Papa *et al.*, "Zeolite-geopolymer composite materials: Production and characterization," *J. Clean. Prod.*, vol. 171, pp. 76–84, 2018.
- [19] J. William D. Callister and D. G. Rethwisch, *Materials science*. 2013.

Referencias.

- [20] P. He *et al.*, "Effects of Si/Al ratio on the structure and properties of metakaolin based geopolymer," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 13, pp. 14416–14422, 2016.
- [21] G. Fahim Huseien, J. Mirza, M. Ismail, S. K. Ghoshal, and A. Abdulameer Hussein, "Geopolymer mortars as sustainable repair material: A comprehensive review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 80, no. April, pp. 54–74, 2017.
- [22] A. M. Rashad, "Alkali-activated metakaolin: A short guide for civil Engineer- An overview," *Constr. Build. Mater.*, vol. 41, pp. 751–765, 2013.
- [23] Z. Zuhua, Y. Xiao, Z. Huajun, and C. Yue, "Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer," *Appl. Clay Sci.*, vol. 43, no. 2, pp. 218– 223, 2009.
- [24] M. Steveson and K. Sagoe-Crentsil, "Relationships between composition, structure and strength of inorganic polymers : PPPart 2 Fly ash-derived inorganic polymers," *J. Mater. Sci.*, vol. 40, no. 16, pp. 4247–4259, 2005.
- [25] F. Zhang, L. Zhang, M. Liu, C. Mu, Y. N. Liang, and X. Hu, "Role of alkali cation in compressive strength of metakaolin based geopolymers," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 4, pp. 3811–3817, 2017.
- [26] P. S. Singh, M. Trigg, I. Burgar, and T. Bastow, "Geopolymer formation processes at room temperature studied by ^{29}Si and ^{27}Al MAS-NMR," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 396, no. 1–2, pp. 392–402, 2005.
- [27] Z. Sun and A. Vollpracht, "One year geopolymerisation of sodium silicate activated fly ash and metakaolin geopolymers," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 95, no. July 2018, pp. 98–110, 2019.

Referencias.

- [28] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, and S. Jalali, "Alkali-activated binders: A review. Part 2. About materials and binders manufacture," *Constr. Build. Mater.*, vol. 22, no. 7, pp. 1315–1322, 2008.
- [29] C. Shi, A. F. Jiménez, and A. Palomo, "New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement," *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 7, pp. 750–763, 2011.
- [30] Pierre - Claude Aïtcin, *Binders for Durable and Sustainable Concrete*. 2008.
- [31] J. Davidovits, "30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications . Market Trends and Potential Breakthroughs .," *Geopolymer 2002 Conf. Oct. 28-29, 2002, Melbourne, Aust.*, pp. 1–16, 2002.
- [32] M. Geopolymer, L. Chen, Z. Wang, Y. Wang, and J. Feng, "Preparation and Properties of Alkali Activated," pp. 1–12, 2016.
- [33] N. Belmokhtar, M. Ammari, J. Brigui, and L. Ben allal, "Comparison of the microstructure and the compressive strength of two geopolymers derived from Metakaolin and an industrial sludge," *Constr. Build. Mater.*, vol. 146, pp. 621– 629, 2017.
- [34] Q. Wan *et al.*, "Geopolymerization reaction, microstructure and simulation of metakaolin-based geopolymers at extended Si/Al ratios," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 79, pp. 45–52, 2017.
- [35] Q. Wan, F. Rao, S. Song, R. E. García, R. M. Estrella, and C. L. Pati, "Geopolymerization reaction , microstructure and simulation of metakaolin-based geopolymers at extended Si / Al ratios," vol. 79, 2017.

Referencias.

- [36] Z. Li, S. Zhang, Y. Zuo, W. Chen, and G. Ye, "Chemical deformation of metakaolin based geopolymer," *Cem. Concr. Res.*, vol. 120, no. March, pp. 108–118, 2019.
- [37] Z. Zhang, H. Wang, J. L. Provis, F. Bullen, A. Reid, and Y. Zhu, "Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. the activation of metakaolin with sodium hydroxide," *Thermochim. Acta*, vol. 539, pp. 23–33, 2012.
- [38] M. Torres-Carrasco and F. Puertas, "La activación alcalina de diferentes aluminosilicatos como una alternativa al Cemento Portland: cementos activados alcalinamente o geopolímeros," *Rev. Ing. Constr.*, vol. 32, no. 2, pp. 5–12, 2017.
- [39] A. D. Hounsi *et al.*, "How does Na, K alkali metal concentration change the early age structural characteristic of kaolin-based geopolymers," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 7 PART A, pp. 8953–8962, 2014.
- [40] N. Billong, J. Kinuthia, J. Oti, and U. C. Melo, "Performance of sodium silicate free geopolymers from metakaolin (MK) and Rice Husk Ash (RHA): Effect on tensile strength and microstructure," *Constr. Build. Mater.*, vol. 189, pp. 307–313, 2018.
- [41] M. Cyr and R. Pouhet, "Carbonation in the pore solution of metakaolin-based geopolymer," *Cem. Concr. Res.*, vol. 88, pp. 227–235, 2016.
- [42] M. Zhang, M. Zhao, G. Zhang, T. El-Korchi, and M. Tao, "A multiscale investigation of reaction kinetics, phase formation, and mechanical properties of metakaolin geopolymers," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 78, pp. 21–32, 2017.

Referencias.

- [43] L. R. Caballero, M. das D. M. Paiva, E. de M. R. Fairbairn, and R. D. Toledo Filho, "Thermal, Mechanical and Microstructural Analysis of Metakaolin Based Geopolymers," *Mater. Res.*, vol. 22, no. 2, pp. 1–8, 2019.
- [44] S. Alonso and A. Palomo, "Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: Influence of temperature, activator concentration and solids ratio," *Mater. Lett.*, vol. 47, no. 1–2, pp. 55–62, 2001.
- [45] M. S. Muñoz-Villarreal *et al.*, "The effect of temperature on the geopolymerization process of a metakaolin-based geopolymer," *Mater. Lett.*, vol. 65, no. 6, pp. 995–998, 2011.
- [46] B. H. Mo, H. Zhu, X. M. Cui, Y. He, and S. Y. Gong, "Effect of curing temperature on geopolymerization of metakaolin-based geopolymers," *Appl. Clay Sci.*, vol. 99, pp. 144–148, 2014.
- [47] ASTM, "D1141-98 Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water," *Astm*, vol. 98, no. Reapproved, pp. 1–3, 2013.
- [48] M. Lizcano and H. Soo, "Mechanical properties of sodium and potassium activated metakaolin-based geopolymers," pp. 2607–2616, 2012.
- [49] P. De Silva, K. Sagoe-Crenstil, and V. Sirivivatnanon, "Kinetics of geopolymerization: Role of Al₂O₃ and SiO₂," *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, no. 4, pp. 512–518, 2007.
- [50] M. Rowles and B. O. Connor, "Chemical optimisation of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesised by sodium silicate activation of metakaolinite," *J. Mater. Chem.*, 2003.

Referencias.

- [51] V. F. F. Barbosa, K. J. D. Mackenzie, and C. Thaumaturgo, "Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers," vol. 2, pp. 309–317, 2000.
- [52] I. Lancellotti, M. Catauro, C. Ponzoni, F. Bollino, and C. Leonelli, "Inorganic polymers from alkali activation of metakaolin: Effect of setting and curing on structure," *J. Solid State Chem.*, vol. 200, pp. 341–348, 2013.
- [53] M. Criado, "Nuevos materiales cementantes basados en la activación alcalina de cenizas volantes. Caracterización de geles N-A-S-H en función del contenido de sílice soluble. Efecto del Na_2SO_4 ," *Tesis Dr.*, pp. 1–356, 2007.
- [54] U. A. B.-Y. and F. P. Glasser, "FRIEDEL'S SALT, $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{Cl},\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$: ITS SOLID SOLUTIONS AND THEIR ROLE IN CHLORIDE BINDING," *Cem. Concr. Res.*, vol. 28, no. 12, pp. 1713–1723, 1998.
- [55] H. K. Tchakouté and C. H. Rüscher, "Mechanical and microstructural properties of metakaolin-based geopolymer cements from sodium waterglass and phosphoric acid solution as hardeners: A comparative study," *Appl. Clay Sci.*, vol. 140, pp. 81–87, 2017.
- [56] M. R. Irshidat and M. H. Al-Saleh, "Thermal performance and fire resistance of nanoclay modified cementitious materials," *Constr. Build. Mater.*, vol. 159, pp. 213–219, 2018.