

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



**SÍNTESIS DE CEMENTANTES HIDRÁULICOS ALTERNATIVOS
MEDIANTE LA GEOPOLIMERIZACIÓN DE ESCORIAS DE
FUNDICIÓN DE CONCENTRADOS DE PB-ZN**

POR

Guadalupe Millán Corrales

**COMO REQUISITO PARA LA OBTENCIÓN DE TÍTULO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES
DE CONSTRUCCIÓN**

Mayo 2015

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



**SÍNTESIS DE CEMENTANTES HIDRÁULICOS
ALTERNATIVOS MEDIANTE LA GEOPOLIMERIZACIÓN
DE ESCORIAS DE FUNDICIÓN DE CONCENTRADOS DE
PB-ZN**

POR:

Guadalupe Millán Corrales

COMO REQUISITO PARA LA OBTENCIÓN DE TÍTULO DE:

**Maestría en Ciencias con Orientación en Materiales de
Construcción**

MAYO 2015



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FIC



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

DR. CÉSAR ANTONIO JUÁREZ ALVARADO
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL, U.A.N.L.
Presente.-

Estimado Dr. Juárez Alvarado:

Por este medio le comunico que el Ing. Guadalupe Millán Corrales, pasante de la Maestría en Ciencias con Orientación en Materiales de Construcción, ha concluido satisfactoriamente su trabajo de tesis denominado **“Síntesis de Cementantes Hidráulicos Alternativos mediante la Geopolimerización de Escorias de Fundición de Concentrados de Pb-Zn”**, por lo que no tengo inconveniente en solicitarle que amablemente gire las instrucciones para dar paso a los trámites correspondientes y atender la solicitud del Examen de Grado del Ing. Guadalupe Millán Corrales para cumplir con los requisitos que exige el Reglamento de Exámenes Profesionales de nuestra Institución.

Agradeciendo de antemano la atención brindada a la presente, me despido quedando a sus órdenes

ATENTAMENTE

DR. J. RODRIGO GONZÁLEZ LÓPEZ

Director de tesis

C.c.p. Archivo.



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE COAHUILA
Facultad de Ingeniería



15 de abril de 2015

DR. CESAR ANTONIO JUÁREZ ALVARADO
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL, U.A.N.L.
P R E S E N T E.-

Estimado Dr. Juárez

En atención a su oficio en el que me informa que fui designado como Evaluador de la Tesis titulada "*Síntesis de Cementantes Hidráulicos Alternativos mediante la Geopolimerización de Escorias de Fundición de concentrados de Pb-Zn*", que presenta el Ing. Guadalupe Millán Corrales, como requisito parcial para obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Materiales de Construcción, me permito informar a Usted que después de haber leído y evaluado la calidad de la tesis, dictamino que la misma es APROBADA.

Sin más por el momento aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo y quedo a sus órdenes para cualquier aclaración que considere pertinente.

ATENTAMENTE



FACULTAD DE INGENIERÍA
U.A. DE C.
POSGRADO E INVESTIGACIÓN


DR. RICARDO XICOTENCATL MAGALLANES RIVERA
PROFESOR DE CARRERA DE TIEMPO COMPLETO TITULAR C
CO-DIRECTOR DE TESIS



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SINALOA
FACULTAD DE INGENIERÍA MOCHIS



Los Mochis, Sinaloa. A 17 de Abril de 2015.

DR. CÉSAR ANTONIO JUÁREZ ALVARADO
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL UANL.
Presente.-

Estimado Dr. Juárez Alvarado:

Por este medio le comunico que el Ing. Guadalupe Millán Corrales, pasante de la Maestría en Ciencias con Orientación en Materiales de Construcción, ha concluido satisfactoriamente su trabajo de tesis denominada **“Síntesis de Cementantes Hidráulicos Alternativos Mediante la Geopolimerización de Escorias de Fundición de Concentrados de Pb-Zn”**, por lo que no tengo inconveniente en solicitarle que amablemente gire las instrucciones para dar paso a los trámites correspondientes y atender la solicitud del Examen de Grado del Ing. Millán Corrales para cumplir con los requisitos que exige el Reglamento de Exámenes Profesionales de nuestra institución.

Agradeciendo de antemano la atención brindada a la presente, me despido quedando a sus órdenes.

ATENTAMENTE

DRA. ADRIANA CRUZ ENRÍQUEZ
EVALUADOR

C.c.p. Archivo.

AGRADECIMIENTOS

Expreso mi más sincero agradecimiento a Dios por su guía y fortaleza y a todas aquellas personas que contribuyeron con su colaboración, apoyo y dirección en el buen desarrollo del mismo.

En especial a:

- Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por haberme financiado mis estudios.
- Mis directores de tesis, el Dr. Ricardo Xicoténcatl Magallanes Rivera y el Dr. Rodrigo González López, por su constancia, dedicación, apoyo pertinente y guía durante el desarrollo del proyecto.
- La Universidad Autónoma de Nuevo León y en especial al Instituto de Ingeniería Civil por haberme permitido realizar mis estudios de maestría, por la formación académica recibida, así como la disponibilidad de recursos técnicos para el desarrollo satisfactorio de la presente investigación.
- El laboratorio de materiales de construcción del IIC por haberme facilitado la utilización de su espacio y sus equipos para la elaboración de todo el sistema de experimentación.
- El departamento de Ecomateriales y Energía del IIC por facilitarme el acceso a sus instalaciones para la realización de las pruebas microestructurales y análisis de caracterización científica principal.
- El departamento de Tecnología del Concreto por permitirme la realización de algunas pruebas físicas y por facilitarme el préstamo de equipo y herramientas para la ejecución de las mismas.

- El Instituto de Ciencias de la Construcción, Eduardo Torroja, en Madrid, España por apoyarme con una estancia de investigación científica. Y así conocer un poco de su tecnología y complementar mi conocimiento en base a su experiencia sobre mi investigación.

- La subdirección de Estudios de Posgrado del IIC por apoyarme con una extensión de beca para la conclusión de mis estudios.

- Mis amigos más cercanos, María y Miguel, por constituirse en mi familia durante estos dos años.

DEDICATORIA

Dedico este trabajo principalmente a Dios, por haberme dado la vida y permitirme el haber llegado hasta este momento tan importante de mi formación profesional. A mi madre, por ser el pilar más importante y por demostrarme siempre su cariño y apoyo incondicional sin importar nuestras diferencias de opiniones. A mi padre, a pesar de nuestra distancia física, siento que está conmigo siempre y aunque nos faltaron muchas cosas por vivir juntos, sé que este momento hubiera sido tan especial como lo es para mí. A mis hermanos porque los amo infinitamente. A mis amigos, verdaderos amigos por acompañarme en esta etapa de mi vida.

RESUMEN

En este estudio se evaluó la activación alcalina de una escoria industrial de un proceso de fundición de concentrados de Pb-Zn utilizando una solución de silicato de sodio. El objetivo fue la síntesis de un cementante alternativo a partir de la geopolimerización de la escoria por un mecanismo de disolución-precipitación.

Se fabricaron pastas con relaciones a/c de 0.35 a 0.40, y el módulo del silicato ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2$ y 2.5). Los especímenes se sometieron a distintos regímenes de curado inicial: 55°C y 80°C con 83% de humedad relativa por 24 horas y a temperatura ambiente (23°C-25°C). Adicionalmente, se realizaron morteros con dos relaciones a/e de 2.5:1 y 1:1, mostrando una consistencia menor a la observada en las mezclas con CPO; sin embargo, la trabajabilidad alcanzada fue adecuada para la consolidación de los especímenes y la RC en todas las mezclas superó los 30 MPa a 90 días de curado.

De los sistemas de pastas se analizaron microestructuralmente los que mejores propiedades mecánicas presentaron, por DRX, MEB/EDS, FTIR y TGA/DTA. Y para hacer una muestra comparativa, pero con menor resistencia, se analizó un sistema de módulo 2. Los productos de la reacción que se formaron fueron C-S-H, y dos geles geopoliméricos C-A-S-H y N-A-S-H insolubles y con buenas propiedades mecánicas de hasta 60 MPa en RC a 120 días de curado. El tiempo de curado y el módulo del silicato fueron los factores más importantes sobre el desarrollo de resistencia.

Se realizaron pruebas de resistencia al ataque ácido utilizando soluciones de HCl y H_2SO_4 exponiendo los sistemas de morteros por 90 días. Se determinó que bajos contenidos de escoria (a/e=2.5:1) presentaban el peor desempeño.

En base a pruebas de lixiviación por ICP-MS se demostró la inmovilidad del Pb dentro de la matriz del geopolímero y que el Zn tiende a lixiviarse en ambientes ácidos y salinos.

ABSTRACT

In this study the alkali activation of an industrial process of a slag smelting with Pb-Zn concentrates using a sodium silicate solution was evaluated. The objective was the synthesis of an alternative cementing for a process of geopolymerization of the slag by a dissolution-precipitation mechanism.

Pastes were fabricated with 0.35 to 0.40 of a/c ratios, and the module of silicate ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2$ and 2.5). The specimens were subjected to different regimes initial curing: 55 °C and 80 °C with 83% relative humidity for 24 hours at room temperature (23°C - 25°C). Additionally, mortars were performed with two relations a/e of 2.5:1 and 1:1. showing a consistency lower to the observed in mixtures with CPO; however, the workability achieved was adequate for the consolidation of the specimens and the RC of all mixtures exceeded the 30 MPa at 90 days of curing.

Pastes system which better mechanical properties presented, were taken to XRD, SEM/EDS, FTIR, TGA/DTA characterization, and for making a comparative, but with less resistance, a system of module 2 was analyzed. The obtained products of the reaction were C-S-H, and two insolubles geopolymeric gels N-A-S-H and C-A-S-H but with good mechanical properties of up to 60 MPa in RC with 120 days of cured. The curing time and the module silicate were the most important factors on the development of resistance.

Resistance tests were performed to acid attack using solutions of HCl and H_2SO_4 , exposing mortar systems for 90 days. It was determined that low contents of slag (a/e = 2.5:1) showed the worst performance.

In base to the leaching tests by ICP-MS, it was demonstrated the immobility of Pb within the matrix of geopolymer and Zn tends to leach into acidic and saline environments.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	I
ABSTRACT	II
NOMENCLATURA	VI
ÍNDICE DE TABLAS	VII
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VIII
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Hipótesis	3
1.2. Objetivo General.....	3
1.3. Objetivos Específicos.....	3
1.4. Justificación	4
CAPITULO 2. ANTECEDENTES Y GENERALIDADES	5
2.1. Contexto Histórico de los Geopolímeros	5
2.2. Geopolímeros.....	8
2.3. Síntesis de Geopolímeros	10
2.3.1. Variables Principales	10
2.3.2. Efecto del Contenido de Agua.....	11
2.3.3. Temperatura y Tiempo de Curado.....	12
2.3.4. Composición Química.....	12
2.3.5. Mecanismos de Reacción.....	13
2.3.6. Factores que Afectan la Reactividad de los Aluminosilicatos	17
2.3.7. Enlaces de los Aluminosilicatos	19
2.4. Estructura Química y Propiedades de los Geopolímeros	20
2.5. Activación Alcalina.....	22
2.5.1. Activadores Alcalinos.....	25
2.5.2. Silicato de Sodio	25
2.5.3. Tipo de Ión Alcalino.....	26
2.5.4. Contenido de Silicatos Solubles.....	27
2.6. Productos de Hidratación	29
2.6.1. Zeolitas.....	30
2.6.2. Silicoaluminatos Hidratados (C-A-S-H y N-A-S-H)	32

2.7. Características y Propiedades de los Cementos de Escorias Activadas	
Alcalinamente.....	33
2.7.1. Resistencias Mecánicas.....	34
2.7.2. Calor de Hidratación	36
2.7.3. Impermeabilidad	36
2.7.4. Resistencia a Bajas y Altas Temperaturas.....	36
2.7.5. Resistencia al Ataque Químico	37
2.7.6. Protección de las Armaduras Metálicas.....	37
2.7.7. Resistencia al Biodeterioro	38
2.7.8. Ahorro Energético y Económico.....	38
2.7.9. Fraguado Rápido.....	38
2.7.10. Retracción al Secado y Formación de Microfisuras	39
2.7.11. Reacción Álcali-agregado (RAA)	40
2.7.12. Formación de Eflorescencias	40
2.8. Aplicaciones de los Geopolímeros a Base de Escorias	40
CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	42
3.1. Caracterización de la materia prima.....	42
3.2. Procedimiento Experimental	45
3.2.1. Etapa 1. Acondicionamiento de la Escoria y Pruebas Preliminares	48
3.2.2. Etapa 2. Activación Alcalina	49
3.2.3. Etapa 3. Fabricación de los Especímenes de Materiales Consolidados (Pastas y Morteros).....	50
3.2.4. Etapa 4. Caracterización Científica Principal	53
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	57
4.1. Resistencia Mecánica de las Pastas	57
4.1.1. Efecto del Módulo del Silicato Sobre el Desarrollo de RC.....	57
4.1.2. Efecto del Tiempo de Curado Sobre el Desarrollo de la RC	59
4.1.3. Efecto de la Temperatura de Curado Sobre el Desarrollo de la RC	60
4.1.4. Efecto de la Relación a/e en el Desarrollo de RC.....	62
4.1.5. Resistencia a la flexión (RF).....	64
4.2. Resistencia Mecánica de los Morteros.....	64
4.2.1 Efecto de la Relación a/e en la RC.....	65

4.2.2 Resistencia a la Flexión (RF).....	66
4.2. Proceso de Hidratación de los Sistemas Geopoliméricos por DRX.....	67
4.3. Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)	70
4.4. Analisis Termogravimetrico (TGA/DTA).....	73
4.5. Microscopia Electronica de Barrido (MEB).....	75
4.6. Resistencia al Ataque Químico	82
4.6. Comportamiento de Lixiviación de Metales Pesados por ICP-MS	87
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES, APORTACIONES Y RECOMENDACIONES	89
5.1. Conclusiones.....	89
5.3. Aportaciones.....	92
5.2. Recomendaciones.....	93
CAPITULO 6. BIBLIOGRAFÍAS.....	95

NOMENCLATURA

CPO	Cemento Portland Ordinario.
RC	Resistencia a la compresión.
RFC	Resistencia a la Flexocompresión.
RF	Resistencia a la Flexión.
A/S	Relación agua/sólidos.
RAA	Reacción Alkali-agregado.
S/M	Relación modular $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$; M=Na, K.
IR	Espectroscopia de Infrarrojo.
RMN Si	Resonancia Magnética Nuclear de Silicio.
MAS RMN	Resonancia Magnética Nuclear de Masas.
CSH	Silicato de Calcio Hidratado.
CASH	Silicoaluminato Cálcico Hidratado.
NASH	Silicoaluminato Sódico Hidratado.
PS	Polisialato.
PSS	Polisialatosiloxo.
PSDS	Polisialatodisiloxo.
GIBT	Gel Inorgánico de Baja Temperatura.
a/c	Relación agua/cementante
s/s	Relación solución/solidos
a/e	Relación arena/escoria
rpm	Revoluciones por minuto
FRX	Fluorescencia de rayos x.
DRX	Difracción de rayos x.
MEB	Microscopia Electronica de Barrido
EDS	Espectroscopia por Dispersión de Energía.
TGA	Análisis térmogravimétrico.
DTA	Analisis Térmico Diferencial.
DTP	Distribución de Tamaño de Partícula.
EPb	Escoria de concentrados de Pb – Zn.

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1:	Historia bibliográfica de varios eventos importantes en relación a cementos activados alcalinamente ^[16]	7
Tabla 2:	Calidad de la escoria ^[54]	18
Tabla 3:	Clasificación de las estructuras de polisialatos con sus respectivas aplicaciones ^[60]	21
Tabla 4:	Características generales de las zeolitas ^[94]	32
Tabla 5:	Composición química de los activantes.....	49
Tabla 6:	Proporcionamiento de las pastas (gramos).....	51
Tabla 7:	Proporcionamiento de los Morteros (gramos).....	52
Tabla 8:	Resistencias Mécanicas de los Sistemas de Pastas (Mpa).....	57
Tabla 9:	Resistencias Mécanicas de los Sistemas de Morteros (Mpa)...	65
Tabla 10:	Pérdida de peso de los especímenes a 90 días de exposición a ácidos.....	84
Tabla 11:	Concentraciones en ppm de los metales analizados por ICP-AES.....	88

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1:	Proceso de Geopolimerización ^[49]	15
Figura 2:	Disolución de materiales con alto contenido de calcio ^[50]	16
Figura 3:	Nomenclatura de Aluminosilicatos en RMN ^[55]	20
Figura 4:	(a) una estructura semiesquemática para el Na-PSS por Barbosa et al. (2000) y (b) Un modelo de Na-PSS de Davidovits (1991). Los átomos marcados de Si indican el Q4 (2Al) y Q4 (3Al), respectivamente, donde "4" hace referencia a la estructura tetraédrica Si-O, y numero antes del Al hace referencia al número de Al vecinos al tetraedro de Si-O ^[62, 60]	22
Figura 5:	Mecanismo de reacción simplificado de un silicoaluminato sugerido por Deventer ^[67]	24
Figura 6:	Patrón de difracción de la escoria.....	44
Figura 7:	Espectro de IR de la escoria.....	44
Figura 8:	Micrografías de SEM de la escoria molida.....	45
Figura 9:	Resistencia a la compresión, a) sistemas de módulo 2, y b) sistemas de módulo 2.5.....	59
Figura 10:	Efecto de las temperaturas de curado en la resistencia a la compresión, a) sistemas de módulo 2 y b) sistemas de módulo 2.5.....	61
Figura 11:	Efecto de la relación a/c en la resistencia a la compresión, a) sistemas de módulo 2, y b) sistemas de módulo 2.5.....	63
Figura 12:	Resistencia a la flexión de los sistemas de pastas.....	64
Figura 13:	Resistencia a la compresión de los sistemas de morteros.....	66
Figura 14:	Resistencia a la flexión de los morteros geopoliméricos.....	67
Figura 15:	Difractogramas del material geopolimérico curado hasta 90 días, a). M ₂ A" y b). M ₂ A.....	69
Figura 16:	Difractogramas del material geopolimérico curado hasta 90	

	días, a). M ₁ A y b). comparación de pastas.....	70
Figura 17:	Espectros de IR del material geopolimérico curado hasta 90 días, a). M ₂ A” y b). M ₂ A.....	71
Figura 18:	Espectros de IR del material geopolimérico curado hasta 90 días, a). M ₁ A y b). comparación de pastas.....	72
Figura 19:	Termograma del sistema geopolimérico M ₂ A”.....	74
Figura 20:	Termogramas de los sistemas geopolimericos curados a 90 días.....	74
Figura 21:	Micrografías del sistema M ₂ A” a 1 día de curado, obtenidas por MEB, a,b). 500x y c). 10000x.....	76
Figura 22:	Micrografías del sistema M ₂ A” a 28 y 90 días de curado, obtenidas por MEB, a). 500x y b). 7000x.....	77
Figura 23:	Micrografías del sistema M ₂ A’ a 28 y 90 días de curado, obtenidas por MEB, a). 1500x y b). 5000X.....	79
Figura 24:	Micrografías del sistema M ₂ A a 28 y 90 días de curado, obtenidas por MEB, a). 5000x y b). 1500X.....	80
Figura 25:	Micrografías del sistema M ₁ A a 28 y 90 días de curado, obtenidas por MEB, a). 5000x y b). 1500X.....	82
Figura 26:	Especímenes expuestos a ácido clorídrico por 90 días, a). M ₁ , b). M ₂ y c). M ₃	83
Figura 27:	Especímenes expuestos a ácido sulfúrico por 90 días, a). M ₁ , b). M ₂ , M ₃	84
Figura 28:	Resistencia a la compresión de los sistemas expuestos a HCl.....	86
Figura 29:	Resistencia a la compresión de los sistemas expuestos a H ₂ SO ₄	86

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, existe una creciente conciencia global de la contaminación ambiental, a la par de un aumento de subproductos y desechos industriales, y por lo tanto, se ha incrementado notablemente la investigación y uso de cementantes alternativos en el concreto de cemento Portland (CPO)^[1,2]. El uso de estos materiales, tales como cenizas volantes, escorias industriales, humo de sílice y metacaolín, como reemplazo parcial y total de CPO ha ido en aumento en todo el mundo, particularmente en la producción de concreto de alta resistencia y de alto desempeño, debido a la habilidad potencial de estos materiales para mejorar las propiedades del concreto a través de su efecto como relleno y sus propiedades de reacción^[3].

La escoria de alto horno es un subproducto de la producción de arrabio, una etapa preliminar del proceso en la fabricación de acero, que puede ser usado tanto para reemplazar parcialmente el CPO, o bien, como un material cementante *per se* después de su activación química. Varios factores influyen en la reactividad de la escoria, entre ellos están: área superficial específica, la composición química, la fracción vítrea, etc^[4]. Las propiedades hidráulicas de la escoria de alto horno pueden activarse por varios métodos; dentro de los cuales el más importante consiste en incrementar los valores del pH (mayores a 13) en una solución de los poros, es decir, activación alcalina para acelerar la disolución de la red vítrea de la escoria y dar inicio a un proceso de hidratación por geopolimerización^[5].

Los geopolímeros se forman cuando diversos materiales que contienen alúmina y sílice reaccionan en condiciones altamente alcalinas para formar una red tridimensional de enlaces Si-O-Al-O^[6]. La geopolimerización de materiales puede implicar beneficios ambientales por la reducción del consumo de recursos naturales y en un menor impacto ecológico, ya que se estima que la síntesis de un

cemento geopolimérico representaría una emisión de CO₂ entre 5 y 6 veces menor en comparación con la síntesis del CPO^[7].

Las matrices de los geopolímeros dan lugar a un escenario de lixiviación que se caracteriza por un ambiente altamente alcalino, que inhibe la movilidad de metales pesados^[8]; es decir, ofrece un aglutinante ideal para la inmovilización de los contaminantes tóxicos y de residuos radiactivos catiónicos, debido a su baja permeabilidad, resistencia al ataque ácido, y durabilidad en determinadas situaciones donde el CPO tradicional experimenta debilidades^[9,10].

Para la fabricación de geopolímeros se pueden utilizar diferentes tipos de escorias residuales provenientes de diversos procesos metalúrgicos, sin embargo; este debe ser un material silicoaluminoso primordialmente^[11]. Un material atractivo a usar como base de partida para la fabricación de un tipo de geopolímero es la escoria de fundición con concentrados de plomo y zinc, debido a dos razones; por una parte, se estima que por cada tonelada de Pb metálico se genera alrededor de 1.5 veces esa cantidad de escoria, lo cual según datos del Servicio Geológico Mexicano, significó casi 216,000 T sólo en el año 2009 en nuestro país^[11], los cuales, en la actualidad no poseen aplicación práctica. Por otro lado, aun cuando estos desechos son confinados, de acuerdo a la composición química típica que exhiben (Al₂O₃ en 3.4%, SiO₂ en 16.9%, CaO en 19.7%, Fe₂O₃ en 30.3%), son materiales que podrían ser potencialmente susceptibles a la lixiviación de metales pesados por efecto del intemperismo.

El presente trabajo de investigación tiene por objeto estudiar la factibilidad del uso de una escoria de fundición de concentrados de plomo-zinc, para la fabricación de un cementante activado alcalinamente, con características hidráulicas semejantes a las del CPO^[12].

1.1. Hipótesis

La escoria de fundiciones de plomo y zinc posee la capacidad de formación de fases hidratadas insolubles similares a las del cemento Portland, mediante la acción agresiva de disolución de la red vítrea por parte de soluciones alcalinas. Estas fases se pueden usar como remplazo del cemento Portland en la fabricación de materiales de construcción con propiedades aceptables y reducirán la capacidad de lixiviación de cierta concentración de metales pesados encontrados en la materia prima.

1.2. Objetivo General

Estudiar la factibilidad del desarrollo de procesos de hidratación en escorias de fundiciones de concentrados de plomo y zinc mediante procesos de geopolimerización por soluciones fuertemente alcalinas.

1.3. Objetivos Específicos

- Estudiar los mecanismos de reacción del proceso de hidratación del cementante curado bajo diversas condiciones y efectos de aditivos por medio de diversas técnicas de caracterización científica.
- Evaluar las propiedades mecánicas de los materiales resultantes y vincularlos a los mecanismos de hidratación para distintas edades de curado.
- Estudiar la composición química y la naturaleza morfológica de las fases hidratadas del cementante por medio de estudios microestructurales de la matriz formada.
- Establecer la capacidad de inmovilización de metales pesados que pueda contener la escoria por parte de la matriz cementante resultante a fin de evitar su lixiviación en ambientes altamente húmedos.

1.4. Justificación

La industria de la construcción se encuentra bajo una creciente presión para reducir la energía utilizada en la producción de su principal producto: clinker de cemento Pórtland, así como de las emisiones de gases de efecto invernadero asociadas ^[13]. La fabricación de cemento Pórtland consume de 10 a 11 x10¹⁸ J de energía al año, aproximadamente del 2 al 3% del consumo mundial de la energía primaria. Además, este tipo de proceso produce aproximadamente 0.87 toneladas de dióxido de carbono por cada tonelada de cemento producido, que representa alrededor del 5% de las emisiones de CO₂ antropogénico global. Por tal motivo, la industria de los cementantes hidráulicos se encuentra forzada a reducir tanto la energía utilizada como las emisiones de gases de efecto invernadero, y la de la construcción, a la búsqueda activa de materiales cementantes alternativos que sean de propiedades aceptables y confiables en ciertas condiciones de aplicabilidad ^[14].

Lo anterior es el caso de los geopolímeros o materiales cementantes alcalinamente-activados, que como sustitutos de cemento Portland en concretos pueden potencialmente reducir las emisiones de CO₂ en más del 80%. Un aspecto de importancia es que a diferencia del cemento Portland, el componente sólido primordial usado como materia prima del cementante álcali-activado, puede ser material de residuo o subproductos industriales, particularmente cenizas volantes y escorias metalúrgicas, beneficiados con poco procesamiento adicional ^[15].

CAPITULO 2. ANTECEDENTES Y GENERALIDADES

El término “geopolímero” fue propuesto por el científico francés Joseph Davidovits; cuyo concepto es aplicado a materiales sólidos sintetizados mediante la reacción de aluminosilicatos con soluciones alcalinas, lo cual permite que se lleven a cabo las reacciones de hidratación y policondensación de aluminosilicatos naturales como metacaolín o de desechos industriales como escoria de alto horno y ceniza volante. Estos materiales fueron originalmente nombrados como “polisialatos”; 9 años después Davidovits los nombró “Geopolímeros”, término que hoy en día es ampliamente aceptado. En la literatura se pueden encontrar como polímeros minerales, polímeros inorgánicos, cerámicos enlazados alcalinamente e hidrocerámicos, entre otros^[16].

2.1. Contexto Histórico de los Geopolímeros

La Tabla 1 presenta los antecedentes históricos sobresalientes en el campo de las activaciones alcalinas. Caijun.^[16] indica que el primer uso de un álcali como componente de materiales cementantes data de 1930 cuando Kuhl, de Alemania, estudió el comportamiento de escorias en presencia de potasa cáustica. La primera contribución en el desarrollo de los cementantes activados alcalinamente fue realizada por Purdon^[17] alrededor de 1940. Él condujo el primer estudio extensivo de laboratorio sobre escoria de alto horno activada con hidróxido de sodio. De acuerdo con él, el proceso de formación del cementante, se desarrollaba en dos etapas; en la primera ocurría la formación de hidróxidos de aluminio, silicio y calcio, y en la segunda, sucedía la formación de hidratos de silicio y aluminio. Sus resultados lo llevaron a concluir que los hidróxidos alcalinos solamente actuaban como catalizador y no formaban parte de las fases hidratadas.

Durante los años 1965 Glukhovsky^[18] a partir de sus investigaciones previamente realizadas en construcciones antiguas de Roma y Egipto, descubrió la posibilidad de producir un nuevo tipo de cementos a base de aluminosilicatos

con bajos contenidos de calcio a los cuales nombró “geocementos” o precursores zeolíticos. Glukhovsky^[18,19] fue el primero que supone que, el proceso geológico de las transformaciones de varias rocas volcánicas en zeolitas que tienen lugar durante la formación de rocas sedimentarias a bajas temperaturas y presión, podría ser modelado y llevado a cabo en los sistemas cementantes. Una síntesis dirigida de minerales de aluminosilicatos alcalinos en la composición de fases de tales sistemas cementantes puede garantizar una excelente durabilidad de piedras artificiales con nuevas propiedades útiles. Estos sistemas cementantes de aluminosilicatos alcalinos fueron llamados “silicatos del suelo”. Más tarde, Malinowsky^[20] investigó construcciones antiguas reparadas con cemento Portland, llegando a que el material de reparación se desintegraba poco después de 10 años.

Davidovits^[21] nombró geopolímeros a los aluminosilicatos tridimensionales que se forman a baja temperatura y a corto tiempo por una activación altamente alcalina. Los cementos y concretos activados alcalinamente son reconocidos en todo el mundo debido a sus ventajas como bajo costo energético, alta resistencia mecánica y buena durabilidad frente a los cementos Portland (CPO). Por ejemplo, se han obtenido valores iniciales muy altos de resistencia a la compresión (RC), alrededor de los 27 MPa, y altas resistencias a la rotura después de 28 días, alrededor de los 175 MPa. Además, estos productos obtienen valores altos de pH entre 13 y 14, y para su fabricación requieren bajo contenido de agua ((relación agua/sólidos de $a/s=0.2 - 0.3$) y minerales ricos en silicatos y aluminio con tamaño de grano muy fino como las arcillas, cenizas, escorias y rocas que son de fácil adquisición. Tal es el caso de Rusia que en la década de 1960 se aprovechaban las cenizas o escorias, productos de la industria, para fabricar cementos empleados en la fabricación de tubos de concreto, revestimientos de túneles, muros, cubiertas y vigas estructurales y pilotes^[16,22].

Tabla 1. Historia bibliográfica de varios eventos importantes en relación a cementos activados alcalinamente^[16].

Autor	Año	Acontecimiento
Feret	1939	Escoria utilizada como cemento.
Purdon	1940	Combinación escoria-álcali.
Glukhovsky	1959	Base teórica y desarrollo de cementos alcalinos.
Glukhovsky	1965	Primeros nombramientos de los cementos alcalinos.
Davidovits	1979	Término geopolímero.
Malinowski	1979	Caracterización de acueductos antiguos.
Forss	1983	Cemento tipo F (escoria-álcali-superplastificante).
Langton y Roy	1984	Caracterización de materiales de construcción antiguos.
Krivenko	1986	Tesis, $R_2O-RO-SiO_2-H_2O$.
Malolepsy y Petri	1986	Activación de una escoria de melilita sintética.
Malek	1986	Cemento de escoria con poco residuo radiactivo.
Davidovits	1987	Comparación de concretos modernos y antiguos.
Deja y Malolepsy	1989	Resistencia a cloruros.
Kaushal	1989	Desechos nucleares curados adiabáticamente para mezclas alcalinas.
Roy y Langton	1989	Concretos análogos antiguos.
Majundar	1989	Activación de una escoria- $C_{12}A_7$.
Talling y Brandstetr	1989	Escoria activada alcalinamente.
Wu	1990	Activación de un cemento de escoria.
Roy	1991	Cementos activados alcalinamente de endurecimiento rápido.
Roy y Silsbee	1992	Cementos activados alcalinamente.
Palomo y Glasser	1992	Metacaolin con CBC.
Roy y Malek	1993	Cemento a base de escoria.
Glukhovsky	1994	Concreto antiguo, moderno y futuro.
Krivenko	1994	Cementos alcalinos.
Wang y Scrivener	1995	Microestructura de la activación alcalina de una escoria.

2.2. Geopolímeros

Los geopolímeros son productos fabricados por el hombre. Son polímeros inorgánicos sintetizados a base de aluminosilicatos y activadores altamente alcalinos. El procesamiento típico de los geopolímeros implica la adición de un activador alcalino (hidróxido de sodio o de potasio, silicato de sodio) a un aluminosilicato, tal como cenizas volantes, escorias, metacaolín, y su posterior mezcla y curado a una temperatura moderada^[23].

En un comienzo, los geopolímeros fueron preparados mediante la mezcla de minerales derivados de arcillas, es decir, caolinita con soluciones alcalinas de NaOH o KOH a temperaturas entre el intervalo de 25 a 120 °C. Con el fin de lograr una mayor reactividad, la caolinita se convierte en metacaolinita a través de la calcinación a 650 °C durante horas. La metacaolinita resultante tiene un alto contenido de aluminosilicatos amorfos y partículas de tamaños más pequeñas, lo que se traduce en una mayor reactividad al contacto con la solución alcalina. En este caso, geopolímeros a base de metacaolinita han sido encontrados con propiedades mecánicas superiores (resistencia a la compresión y al fuego) en comparación con cualquier otro ligante orgánico. Los materiales geopoliméricos son formados rápidamente a bajas temperaturas, sólo unas pocas horas a 30°C, o unos pocos minutos a 85°C, o unos pocos segundos en un horno de microondas^[24].

Davidovits^[25] muestra la resistencia a la compresión de 60 MPa después de sólo un día de curado, la resistencia seguirá aumentando hasta 100 MPa. También muestra una dureza de 4-7 en la escala de Mohs y son térmicamente estables a la sujeción a muy altas temperaturas (1000-1200 °C), donde todas las resinas orgánicas o cemento no pueden soportar. Estos hallazgos han hecho que los geopolímeros sean potencialmente útiles para la cerámica, materiales de revestimiento refractario, así como para los materiales de construcción.

Teóricamente, cualquier fuente de aluminosilicato puede ser usada en la preparación de geopolímeros, incluidos los minerales de aluminosilicatos^[26]. Varios autores han utilizado diferentes residuos como fuente alternativa de materias primas, como las cenizas volantes (Fernández, Jiménez, 2006; Palomo en 1999)^[27, 28], y escorias de alto horno (Cheng, 2003; Krivenko, 2002)^[29, 30]

El uso de materiales residuales ha producido de una forma barata y eficiente geopolímeros de alta calidad; Además se contribuye con el medio ambiente por lo menos en dos aspectos: 1) reducción de la producción de cemento lo que conduce a la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero; los geopolímeros podrían utilizar 100% de las cenizas volantes y/o escorias, mientras que el cemento sólo utiliza hasta un 30% de las cenizas volantes y/o escorias como mezclas; y 2) que proporciona una tecnología alternativa para el tratamiento de residuos y encapsulación de desechos tóxicos^[31, 32].

Además, los geopolímeros han demostrado ser un mejor material que el cemento y concreto debido a las siguientes propiedades:

- a) *La reacción álcali-agregado (RAA)*. Es bien conocida por ser un problema importante, y usualmente causa deterioro a largo plazo en la resistencia del concreto. Los materiales puzolánicos normalmente se añaden al concreto CPO con el fin de reaccionar con soluciones alcalinas o de actuar como relleno para evitar grandes movimientos de líquidos en los poros. Sin embargo, concretos de materiales residuales activados alcalinamente como el concreto de escoria tiene menor pérdida de RAA^[33]. Se conoce que ambientes alcalinos causan los procesos de carbonatación aunque los efectos a largo plazo aún no se han completado de entender.

b) *Geopolímeros de resistencia al fuego.* Los geopolímeros no conservan agua en su estructura para una mayor hidratación como lo hace el CPO. La rigurosa circulación de agua en el CPO endurecido durante el secado o la aplicación de alta temperatura a menudo produce un importante encogimiento y agrietamiento. También se ha informado que el CPO típico falla a 300-400 °C, mientras que el punto de fusión de los geopolímeros varía de 650-1200 °C. Aplicaciones recientes han incluido fibras orgánicas e inorgánicas y relleno para hacer geopolímeros híbridos, compuestos que dan propiedades de resistencia y de calor superior ^[34].

c) *Contención de residuos tóxicos.* La utilización de materiales porosos, tales como CPO y adsorbentes comerciales para contener residuos metálicos tóxicos es común en los minerales y la industria minera. A menudo, el uso está limitado por el rendimiento y el costo de los materiales, por ejemplo CPO tarda mucho tiempo en endurecer completamente lo que hace que la contención en un corto período sea difícil. Por otra parte, adsorbentes comerciales, tales como zeolitas son más caras que las CPO. El uso de geopolímeros a base de cenizas volantes y escorias muestra ideal para este tipo de aplicación ^[35].

2.3. Síntesis de Geopolímeros

2.3.1. Variables Principales

Para preparar geopolímeros se deben de tomar en cuenta algunas variables como la temperatura de curado, el tiempo de curado, la concentración alcalina, el pH, la relación a/s y la concentración de ciertos elementos ^[36]. Este último es muy importante ya que pequeños cambios en la composición química del material afectan considerablemente las propiedades de éste, como por ejemplo su RC ^[37]. El tiempo, la temperatura y la humedad de curado afectan considerablemente la

resistencia mecánica del material^[38]. Kovalchuk^[39] encontró que las condiciones de curado determinan la disponibilidad de agua en el sistema y por consiguiente las características microestructurales, macroestructurales, la cinética y el grado de reacción. También recomendó utilizar moldes cerrados para obtener altas resistencias mecánicas.

Criado^[40] encontró que al mantener una humedad relativa superior al 90% en moldes herméticos se obtiene un material compacto y denso con buenas propiedades mecánicas. Pero que al curar el material en una baja humedad relativa y con contacto al aire se obtiene un material granular, poroso y con malas propiedades mecánicas. Sindhunata^[41] encontró varios puntos interesantes: Entre los que se puede mencionar que al aumentar la temperatura de curado, aumentó el grado de reacción. Además, reportó los mismos resultados al aumentar la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ aunque sólo hasta cierto punto, ya que después de éste el grado de reacción disminuye.

2.3.2. Efecto del Contenido de Agua.

Se ha reportado que la presencia de un mayor contenido de agua aumenta la trabajabilidad en geopolímeros, además de la homogeneidad en las estructuras obtenidas. Sin embargo el incremento de ésta disminuye la RC, debido a que aumenta la concentración de iones OH^- y por ende la porosidad causada por la evaporación de la misma, impactando las propiedades mecánicas del producto final. Adicionalmente, la segregación de los activadores alcalinos puede incrementarse con el aumento en la cantidad de agua, lo que genera heterogeneidad en el sistema. Debido a esto, una de las variables más críticas en la síntesis de geopolímeros es el contenido de agua^[36].

2.3.3. Temperatura y Tiempo de Curado

Las condiciones de temperatura y tiempo de curado reportados son ampliamente variadas, resultando en ocasiones contradictorias. Inicialmente estudios realizados por Davidovits^[24,25] proponían temperaturas inferiores a los 100°C, sin embargo en estudios recientes^[7,8] la temperatura puede variar entre 40, 60 y 85°C. Además de la temperatura, el tiempo de curado ha sido un factor importante en el desarrollo de buenas propiedades mecánicas en los sistemas geopoliméricos; en investigaciones recientes se ha encontrado que el tiempo varía desde 2 hasta 24 horas^[7,8, 36]. Dependiendo del material utilizado en la síntesis de geopolímeros se puede emplear diferentes temperaturas de curado. El curado a temperatura ambiente ha sido llevado a cabo exitosamente cuando se utiliza como material de partida productos calcinados de origen puro geológico como el metacaolín.

En el caso de la ceniza volante y escorias de alto horno o de procesos similares, se ha reportado que la síntesis a alta temperatura es necesaria ya que regularmente son materiales poco reactivos a temperatura ambiente. Palomo^[32] encontró que la temperatura óptima varía entre 65-85°C, sin embargo observó que conforme se aumenta el tiempo de curado (desde 2-24 horas), las propiedades mecánicas pueden disminuir. Altas temperaturas aceleran el proceso de geopolimerización, por lo cual la síntesis a estas condiciones es preferida, al obtener el producto final en un tiempo menor, que puede variar desde 2 hasta 24 horas^[36].

2.3.4. Composición Química

Estudios recientes concluyen que no existen composiciones estandarizadas para cada sistema geopolimérico ya sean de metacaolín, ceniza volante o escorias, la composición final de cada sistema en estudio depende de las propiedades iniciales de los materiales. Algunos autores manejan las

composiciones con respecto a la relación modular de $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (S/M), donde M puede ser Na^+ o K^+ . De acuerdo con Rahier^[37], el efecto de incrementar la relación S/M hasta el límite que sea permitido por el material de partida implica:

- (1) Incremento en la RC.
- (2) Retardo en los procesos de fraguado y endurecimiento.
- (3) Incremento en la temperatura de transición vítrea, indicando que las propiedades térmicas se mejoran en los sistemas geopoliméricos.
- (4) Incremento en el cambio de las bandas vibracionales de espectroscopía de infrarrojo (IR) y resonancia magnética nuclear de silicio (RMN Si) a campos de mayor energía, sugiriendo que los enlaces químicos y la estructura de corto alcance están más polimerizadas y con menor sustitución de aluminio.
- (5) Disminución de la cristalinidad y aumento en la homogeneidad de los productos de reacción.

2.3.5. Mecanismos de Reacción

Existen 2 grandes grupos de materiales activados alcalinamente que actualmente se están estudiando. Por un lado se encuentran las escorias ricas en calcio, silicio y aluminio. Y por el otro los materiales ricos únicamente en silicio y aluminio tales como la ceniza y el metacaolín^[42]. Las escorias, gracias a su alto contenido en calcio, tienden a formar CSH (Silicato de calcio hidratado) como producto principal de la reacción^[43]. Mientras que la ceniza y los materiales con bajo contenido de calcio formará aluminosilicatos amorfos con estructuras tridimensionales^[44]. Para ambos casos, las características de los productos finales de la reacción dependen de las materias primas, de los activadores alcalinos y de las variables mencionadas anteriormente^[42].

Se han propuesto modelos que describen el proceso de activación alcalina de los materiales con alto contenido de aluminosilicatos. El primero de ellos fue propuesto por Glukhovsky^[45] en 1967. En resumen su modelo constaba de tres

etapas: (1) rompimiento de los enlaces de los compuestos, (2) formación de núcleos y finalmente (3) crecimiento y cristalización. Con el paso del tiempo otros científicos han retomado el modelo y añadido más detalles llegando al proceso conceptual mostrado en la figura 2.

Provis^[42], uno de los autores que retomó el modelo, explicó sus etapas. Lo primero que indicó es que el modelo no es lineal como se muestra en la figura 2, sino que todas las etapas pueden ocurrir a la vez. Sin embargo, en forma simplificada, menciona que la primera etapa involucra la disolución de los aluminosilicatos en monómeros. Posteriormente se forman dímeros, trímeros, tetrámeros, hasta llegar a la precipitación de un gel de aluminosilicatos. A este gel se le denomina gel 1 y es rico en Al. Fernández^[46] propuso que esto se debe a que los enlaces Al-O son más débiles que los del Si-O, por lo tanto se rompen fácilmente y el Al se disuelve rápidamente en la solución contribuyendo a la formación del gel 1, que está compuesto en su mayor parte de Q^4 (4Al). Retomando la explicación de Provis, la siguiente etapa es la formación del gel 2, en donde el Si comienza a disolverse y a incorporarse al gel ya presente. La reorganización que se lleva a cabo con la incorporación del silicio es la última etapa, la cual es crucial para las propiedades mecánicas del material^[47]. Sin embargo, la reacción es compleja y aún existen detalles por explicar cómo la influencia de las impurezas en la materia prima, entre otras cosas^[48].

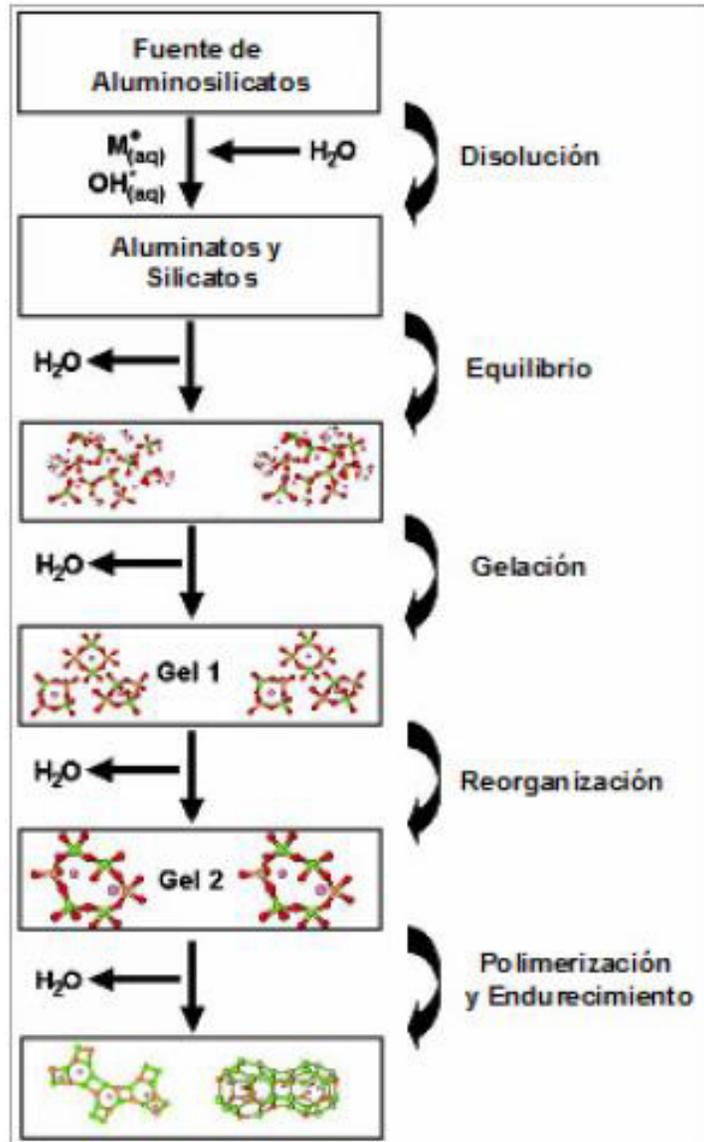


Figura 1. Proceso de Geopolimerización [49].

Para el caso de los materiales con alto contenido de calcio, este modelo no aplica y hasta la fecha no se ha propuesto ninguno. Sin embargo, se ha publicado información que puede dar una idea de lo que puede estar ocurriendo en la reacción. La figura 3 muestra los pasos de la disolución de un material con alto contenido en metales alcalinos y alcalinotérreos, el proceso muestra el rompimiento de enlaces entre estos metales y el oxígeno, provocando un desbalance de cargas que poco a poco destruirá la estructura liberando al Al y Si.

Con esto en mente, se puede tener una idea más clara del proceso que podría ocurrir en la reacción de la escoria. El cual probablemente sería de la siguiente manera: Al entrar ésta en contacto con los activadores alcalinos el calcio se liberará primero, el cual tenderá a formar enlaces con el Si presente en el silicato de sodio y el agua formando C-S-H. Posteriormente el Al se liberará y se mezclará con el C-S-H previo, formando silicoaluminato cálcico hidratado (C-A-S-H). Finalmente, el silicio presente en la escoria se libera y se incorpora a las estructuras ya presentes^[49].

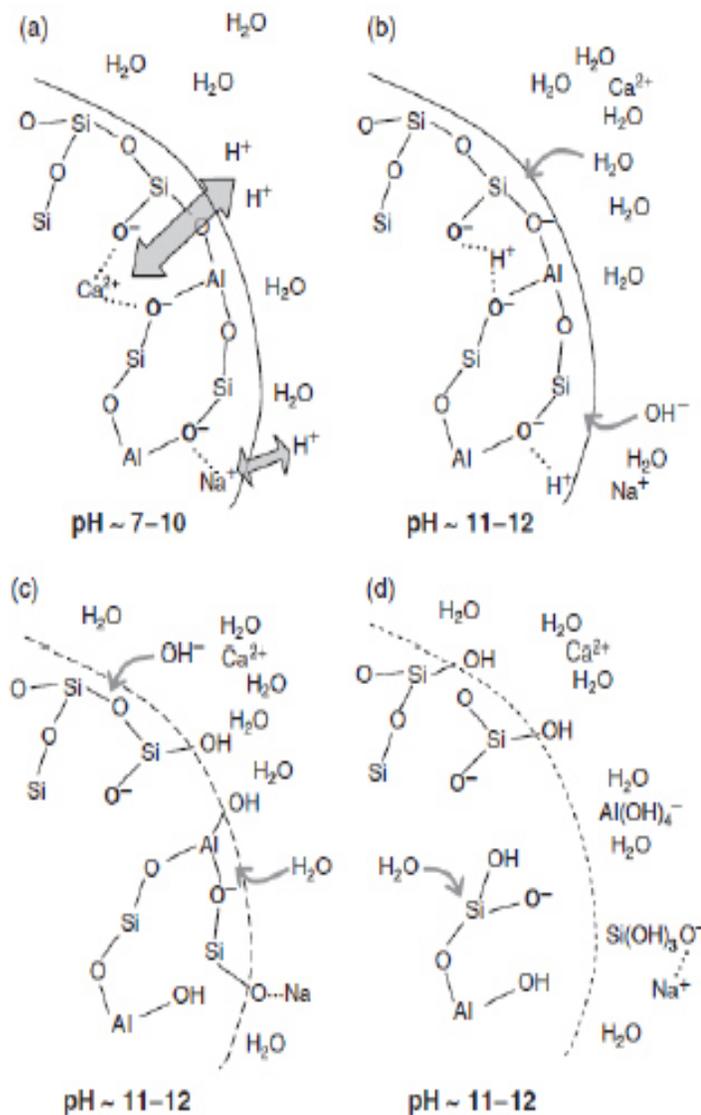


Figura 2. Disolución de materiales con alto contenido de calcio^[50].

2.3.6. Factores que Afectan la Reactividad de los Aluminosilicatos

Existen factores que son importantes y determinantes para la reactividad de los materiales silicoaluminosos como las escorias y por ende el desarrollo de propiedades mecánicas, entre los cuales se encuentran: La composición vítrea, la finura del material y la composición química. Éstos se describen a continuación de manera general:

- **Composición vítrea**

La reactividad del material depende del contenido de la fase vítrea del material silicoaluminoso, generalmente, se requiere que el material se encuentre en un estado predominantemente amorfo. Una escoria, por ejemplo, enfriada lentamente tiende a cristalizarse y formar compuestos estables y durables, esto es, que se vuelve poco reactiva y carece de propiedades cementosas^[51]. En contraste, un enfriamiento brusco permite obtener un estado predominantemente vítreo, que es metaestable y reactivo hacia medios alcalinos, lo que hace a las escorias un material hidráulico latente.

Escalante^[52], estudió la reactividad de una escoria de alto horno en mezclas de CPO-Escoria. Usó dos escorias con contenidos de fase amorfa de 97 y 53%, con ellas preparó pastas con CPO en sustituciones de 30 y 50% de escoria y las curó a 10, 30 y 50°C. Concluyó que las condiciones que favorecieron la reactividad de la escoria fueron una mayor cantidad de fase vítrea, una mayor temperatura de curado y bajos niveles de sustitución por CPO.

- **Finura del material**

La finura es determinante en la reactividad, debido a que al incrementar ésta se aumentan el área de exposición al medio de reacción y en consecuencia la

reactividad es mayor. Sin embargo, cuando el área superficial es muy elevada se incrementa la demanda de agua resultando en un decremento de las propiedades mecánicas^[51,53].

- **Composición química**

La composición química de un material silicoaluminoso como las escorias de alto horno, dependen del mineral de hierro y las condiciones de operación del horno. La composición química también gobierna en parte de la reactividad, generalmente la reactividad aumenta con el incremento de basicidad de la escoria y particularmente con un incremento del contenido de CaO. Se han propuestos algunos índices hidráulicos para evaluar el potencial de la reactividad de las escorias en función con la composición química, un ejemplo se indica en la siguiente fórmula^[54]:

$$I_h = \frac{CaO + 1.4MgO + 0.56 Al_2O_3}{SiO_2} \quad (EC. 1)$$

Este índice de hidráulicidad se obtuvo relacionando escorias de 56 laboratorios con los valores de resistencia obtenidos de morteros y determina la calidad para su uso como material cementante en la Tabla 2.

Tabla 2. Calidad de la escoria^[54]

I_h	Calidad esperada en la escoria
< 1.65	Inaceptable
1.65 – 1.85	Normal
1.85 – 2.10	Superior

2.3.7. Enlaces de los Aluminosilicatos

Gracias a la técnica de Resonancia Magnética Nuclear en Estado Sólido (Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance, MAS NMR por sus siglas en inglés) algunos investigadores han podido indentificar los diferentes enlaces que forman los aluminosilicatos y les han asignado nombres para su rápida identificación^[55]. La nomenclatura empleada se muestra en la figura 3.

Esta nomenclatura se traduce de la siguiente manera. El tetraedro de SiO_4 se representa con Q^n , en donde n significa el número de enlaces con otros tetraedros de SiO_4 (véase el recuadro naranja)^[56]. A los monosilicatos se les identifica con Q^0 significa que se tiene SiO_4^{4-} . A los dilisicatos y finales de cadena con Q^1 . A los grupos de en medio con Q^2 , a las ramificaciones con Q^3 y a las redes interconectadas con Q^4 .^[57]

Antes de continuar con la explicación de la nomenclatura de los cuadros de color gris, se debe recordar la regla de Lowenstein^[58] que dice que cuando dos tetraedros están unidos por un oxígeno, sólo uno de ellos puede ser ocupado por el aluminio. En otras palabras no pueden haber enlaces Al-O-Al. Con esto en mente se concluyó que el aluminio debe estar enlazado a tetraedros de silicio^[59]. Retomando la nomenclatura, los recuadros grises se leen igual al recuadro naranja con la única excepción de que se indica entre paréntesis el número de tetraedros de silicio que fueron reemplazados por aluminios^[57].

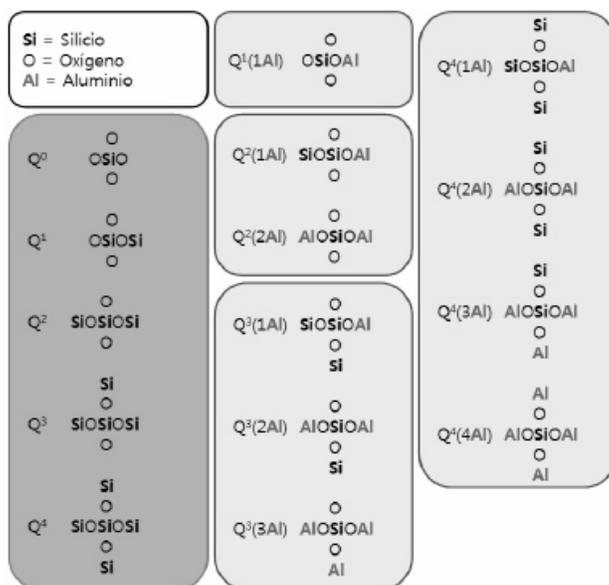


Figura 3. Nomenclatura de Aluminosilicatos en RMN^[55].

2.4. Estructura Química y Propiedades de los Geopolímeros

El elemento básico de un geopolímero es una cadena tetraédrica de silicio y aluminio mediante un intercambio de átomos de oxígeno. Sólo Al^4 , Al^5 y Al^6 se consideran aptos para sustituir Si^{4+} en la estructura tetraédrica. La unidad básica monomérica es un sialato, con $Mn (-(\text{SiO}_2)_z - \text{AlO}_2) n \cdot w\text{H}_2\text{O}$ esta es la fórmula empírica para polisialatos, donde z es 1,2,3; M es un catión monovalente, como el potasio o sodio, y n es el grado de policondensación^[60].

La estructura sialato lleva una carga negativa debido a la sustitución de Si^{4+} con Al^{3+} . El exceso de carga se ve compensada por un catión de metales alcalinos (Na^+ o K^+). Basándose en el número de átomos de silicio sustituidos por el aluminio, se cree que hay tres diferentes tipos de estructuras monoméricas -Si-O-Al- que define los geopolímeros. Davidovits^[61] en 1999 clasificó los tipos de polímeros -Si-O-Al- en polisialato (PS), polisialatosiloxo (PSS), y polisialatodisiloxo (PSDS). Las estructuras de sus respectivos polisialatos y aplicación están enumeradas en la Tabla 3. PSS y PS pueden ser fácilmente sintetizados a temperatura ambiente, sus rangos de aplicaciones se extienden a la inmovilización de residuos tóxicos y productos de construcción. Sin embargo, PSDS posee

propiedades físicas y térmicas superiores en comparación con los formadores, por lo que se puede utilizar como revestimiento refractario o como herramienta en la preparación de materiales compuestos.

Tabla 3. Clasificación de las estructuras de polisialatos con sus respectivas aplicaciones^[60].

Clasificación	Estructura	Aplicación
	monomérica	
Polisialato (PS) Si:Al= 1:1	Mn-(Si-O-Al-O)n	<ul style="list-style-type: none"> • Aislamiento térmico. • Resistencia al fuego.
Polisialatosiloxo (PSS) Si:Al= 2:1	Mn-(Si-O-Al-O-Si-O)n	<ul style="list-style-type: none"> • Refractarios para fundición. • Cementos de alto rendimiento. • Residuos tóxicos. • Compuestos resistentes al fuego.
Polisialatodisiloxo (PSDS) Si:Al= 3:1	Mn-(Si-O-Al-O-Si-O-Si-O)n	<ul style="list-style-type: none"> • Compuestos resistentes al fuego. • Material de herramientas para su uso en el rango de temperatura de 600-1000 °C

Barbosa^[62], encontró que, independientemente de la composición el curado y el método de secado, la formación del polímero de PSS-Na se produce cuando la proporción de SiO₂/M₂O es de 4.0 y la proporción de H₂O/Na₂O es de 10. Basado en un estudio en estado sólido de RMN, también propuso un nuevo modelo de la estructura molecular del gel de geopolímero, por lo que la armazón de las estructuras están saturadas en Al, por ejemplo, SiO₄ (3Al). como se muestra en la figura 4a (SiQ₄ (3Al)) significa que hay 3 átomos vecinos de Al por un tetraedro de (Si).

El nuevo modelo contiene tetraedros de Si y Al que son enlaces cruzados al azar para proporcionar cavidades, con el fin de acomodar el equilibrio en la carga de los iones de sodio hidratado. Este modelo es preferido porque su estructura está en un estado más desordenado y posee la capacidad para dar cabida a los iones de sodio hidratado, a diferencia de modelos anteriores sugeridos por Davidovits^[60], como se muestra en la figura 4b.

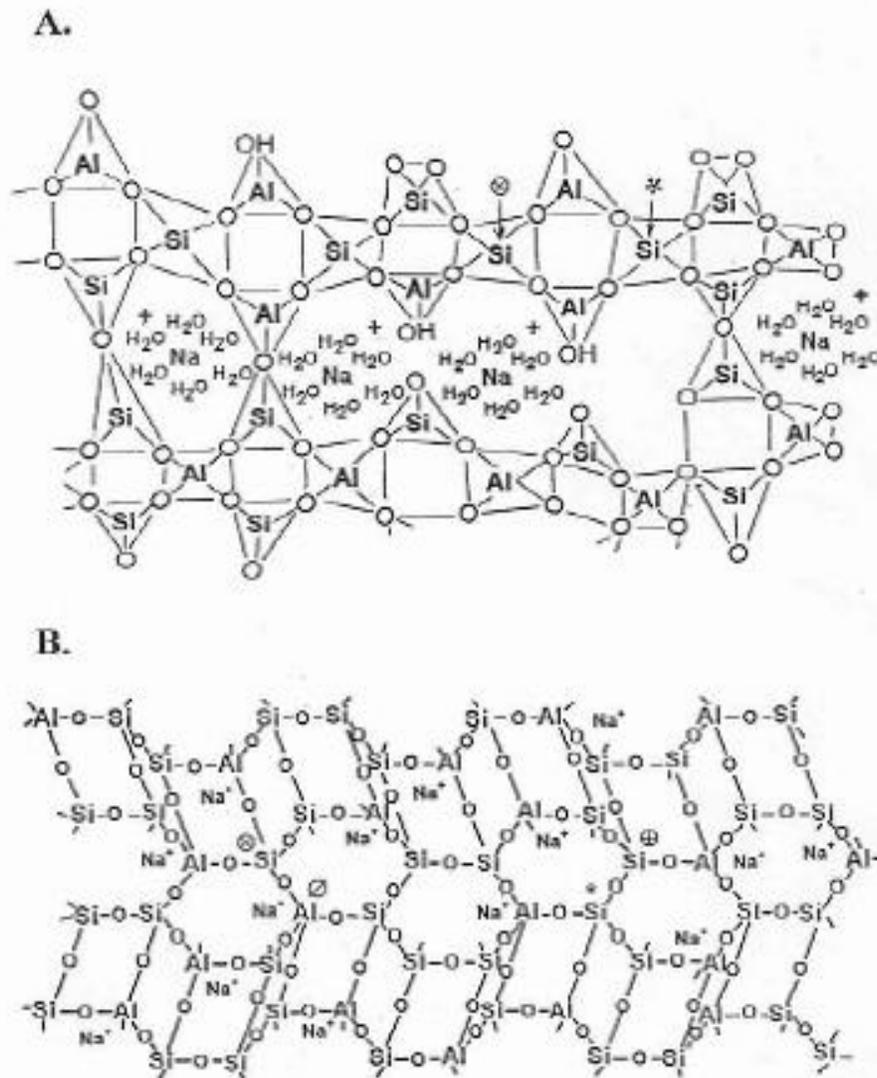


Figura 4. (a) una estructura semiesquemática para el Na-PSS por Barbosa et al. (2000) y **(b)** Un modelo de Na-PSS de Davidovits (1991). Los átomos marcados de Si indican el Q4 (2Al) y Q4 (3Al), respectivamente, donde "4" hace referencia a la estructura tetraédrica Si-O, y numero antes del Al hace referencia al número de Al vecinos al tetraedro de Si-O ^[62, 60].

2.5. Activación Alcalina

La activación alcalina es un proceso químico en el que un material rico en aluminio y sílice, en polvo, natural o artificial, es mezclado con un activador alcalino, disolución altamente alcalina (pH>7), para producir una pasta que se puede asentar y endurecer en un corto periodo de tiempo como lo hace el CPO. El

mecanismo de reacción que explica exactamente el asentamiento y endurecimiento de los cementantes activados alcalinamente no está totalmente entendido, pero se piensa que depende de los materiales base y el tipo de activador alcalino.

Uno de los primeros científicos que experimentó con la activación alcalina utilizando hidróxido de sodio como activador y ceniza de alto horno fue Purdon^[63], en una de sus publicaciones sugirió que la activación se presentaba en dos etapas: la primer etapa era la liberación de aluminio, sílice e hidróxido de calcio. Luego venía la formación de los hidratos de sílice y aluminio junto con la regeneración de la solución alcalina. De acuerdo a Glukhovsky^[64], el mecanismo de activación alcalina está compuesto de reacciones conjuntas de destrucción-condensación, estas incluyen la destrucción de la materia prima en unidades de baja estabilidad estructural, la interacción con estructuras de coagulación y la creación de estructuras de condensación. El primer paso consiste en el rompimiento de los enlaces covalentes Si-O-Si y Al-O-Si, lo cual sucede cuando el pH de la solución alcalina aumenta. Estos grupos se transforman a una fase de colada. Luego se acumulan los productos de esta destrucción formando una estructura coagulada, llegando a una tercera fase de generación de estructura condensada.

Otros autores^[65,66] concuerda que la mayoría de los mecanismos propuestos indican una fase inicial de disolución de la sílice, seguida de una fase de transportación y policondensación, pero estas fases ocurren simultáneamente evitando el análisis individual de ellas. De acuerdo a Palomo^[66], dos modelos de activación alcalina pueden ser establecidos, el primero es el caso de la activación de escoria de alto horno (Si + Ca) con una solución medianamente alcalina y teniendo como principal producto de la reacción C-S-H. En el segundo modelo de activación alcalina (Si + Al), el ejemplo general de la activación alcalina del metacaolín con una solución entre medio y altamente alcalina. El producto final se caracteriza por un modelo polimérico y de alta resistencia mecánica. El primer

proceso tiene similitudes con la formación de zeolita. Por ello se puede concluir que la activación de metacaolín da lugar a la formación de un polímero amorfo justo como la zeolita^[66].

Otros autores^[66,67] creen que el mecanismo de nucleación incluye el ordenamiento de las moléculas de agua entre los cationes alcalinos. Los cationes de menor dimensión ajustan mejor que aquellos con mayor dimensión, sin embargo se encuentran mayores niveles de condensación en sistemas menos ordenados, como puede ser el caso de mezclas con mayores porcentajes de agua y menos cationes para ordenarlos. Jaarsveld^[67] asegura que la formación de un geopolímero conlleva el mismo proceso que las zeolitas: a) disolución debida a los iones de hidróxido; b) la orientación de las disoluciones; c) condensación y endurecimiento de la estructura en un sistema polimérico orgánico. Deventer^[67] sugiere que el mecanismo de reacción descrito en la figura 5. También se lo puede aplicar a la polimerización de materias primas naturales.

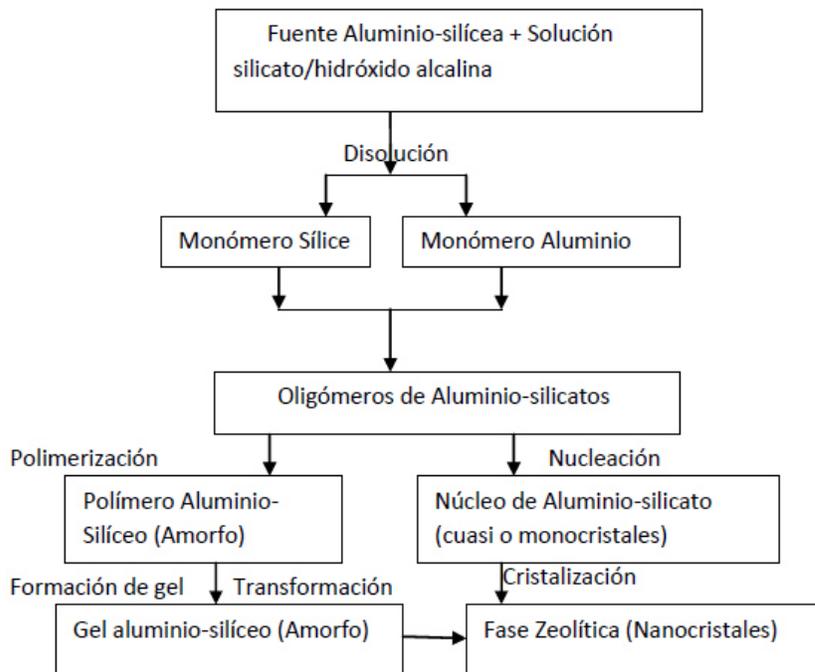


Figura 5. Mecanismo de reacción simplificado de un silicoaluminato sugerido por Deventer^[67].

2.5.1. Activadores Alcalinos

El conocimiento actual de los activadores alcalinos muestra que los más apropiados están hechos de hidróxidos y sílice solubles. Sin embargo, la influencia de la concentración y la naturaleza del activador no ha sido totalmente entendida, pues no se espera que se mantengan los mismos niveles óptimos en la concentración o módulo de sílice del activador para distintos materiales base. Los activadores son usualmente mezclas de hidróxido de sodio, hidróxido de calcio e hidróxido de potasio con agua desionizada. No está claro cuál es la cantidad óptima del hidróxido de sodio y cómo influyen los diferentes materiales.

Hasta ahora las investigaciones acerca de cementantes activados alcalinamente permite concluir que además de los materiales reactivos como el metacaolín, o subproductos industriales como las cenizas o las escorias, muchos minerales como los silicoaluminatos (los más abundantes en el planeta) pueden ser sometidos a la activación^[67].

Los activadores tienen la función de acelerar la solubilización de la fuente de aluminosilicato o silicoaluminato, favorecer la formación de hidratos estables de baja solubilidad y promover la formación de una estructura compacta con estos hidratos. Los activantes pueden ser compuestos alcalinos o alcalinotérreos, tales como hidróxidos (ROH , $\text{R}(\text{OH})_2$), sales de ácido débil (R_2CO_3 , R_2S , RF), sales de ácido fuerte (Na_2SO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y sales silícicas del tipo $\text{R}_2\text{O}(\text{n})\text{SiO}_2$ donde R es un ión alcalino del tipo Na, K o Li. Al respecto, los activadores comúnmente usados son el hidróxido de sodio o potasio, silicatos y carbonatos^[67].

2.5.2. Silicato de Sodio

El silicato de sodio es el nombre genérico proporcionado para una serie de compuestos con la fórmula $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{nSiO}_2$. Teóricamente la relación de n puede ser cualquier número y éste le proporciona diferentes propiedades al compuesto. El

silicato de sodio líquido comercial tiene una relación de 1.60 a 3.85. La activación de escorias con este agente químico se ha reportado como una de las más efectivas debido a que proporciona rápido endurecimiento y una alta resistencia a la compresión^[68]; también se utiliza para otros materiales silicoaluminosos como la ceniza volante y el metacaolín.

El uso de este agente, con la combinación de otras técnicas para la activación de materiales, tales como el aumento de la temperatura de curado y la finura del material, ha permitido obtener materiales cementantes con excelentes propiedades mecánicas^[68,69].

2.5.3. Tipo de Ión Alcalino

Los cationes alcalinos juegan un papel importante en la primera etapa de la geosíntesis, ordenando las moléculas de agua y más tarde las especies de silicato solubles inician el proceso de nucleación que permite la formación de la estructura geopolimérica. En esta etapa, el catión determina la estructura final y sirve como guía o modelo para direccionar y controlar la capacidad, tan rápido como sea posible, de la policondensación y crecimiento estructural. El tamaño del catión afecta la morfología de la estructura. De esta manera, el K^+ parece ser el responsable de un mayor grado de condensación y resistencia mecánica del producto final en comparación al Na^+ , cuando son incorporados bajo las mismas condiciones. El ión metálico K^+ presenta una mayor basicidad y mayor tamaño, permitiendo una velocidad más alta de disolución y con ello se promueve más efectivamente la reacción de policondensación, para obtener estructuras más resistentes y densas^[70, 71]

No obstante se ha encontrado cierta controversia al respecto, ya que Deventer^[72] asegura que el NaOH permite obtener un mayor grado de disolución de minerales naturales, comparado con la incorporación de KOH. Además, la utilización de soluciones alcalinas con silicatos solubles de sodio ó potasio

generan cinéticas de reacción más altas frente a soluciones con hidróxidos alcalinos^[73], así como producir una estructura más compacta y de mayor estabilidad^[74, 75].

A su vez, un mayor contenido de estos silicatos puede reducir el ordenamiento de largo alcance, por el contrario, la incorporación de bajas cantidades de silicatos solubles al sistema, favorece la obtención de estructuras zeolíticas con mayor grado de cristalinidad. De esta manera, las propiedades y características microestructurales de sistemas geopoliméricos dependen tanto de la concentración de los silicatos solubles incorporados, así como de la alcalinidad de la solución, la cual determina el grado de polimerización^[76].

La concentración del activador alcalino es una de las variables fundamentales en el proceso de geopolimerización, ya que la solubilidad del aluminosilicato se incrementa con el aumento en la concentración del ión hidróxido^[77] y con ello puede contribuir a obtener materiales con una resistencia mecánica más elevada^[78,79]. No obstante Palomo^[80] reporta un comportamiento contrario, donde la utilización de un activador a una concentración de 12M permite producir materiales con una mayor resistencia mecánica que aquellos obtenidos a una concentración de 18M.

2.5.4. Contenido de Silicatos Solubles

El mecanismo y cinética de las reacciones de geopolimerización se ve afectado considerablemente, en función del contenido de silicatos solubles presentes en el activador alcalino. De esta manera, las propiedades físicas de geopolímeros pueden ser mejoradas significativamente a través del incremento en la concentración de silicatos solubles, presentes en el activador alcalino^[71,81]. También los procesos de Geopolimerización se ven afectados en gran medida por la concentración de silicato, concentración y tipo de cationes metálicos alcalinos y condiciones de curado (por ejemplo, temperatura, tiempo y humedad). Las

propiedades físicas de los geopolímeros basados en metacaolinita y escorias han mejorado significativamente cuando se añade más silicato^[80].

El mismo efecto también se observa para los geopolímeros a base de cenizas volantes. Van Deventer^[82] observó que una Geopolimerización óptima de la mezcla de estibilita / caolinita depende en gran medida de la concentración de silicato usada y, sólo se produce cuando las soluciones de silicato son homogéneamente dispersas en la presencia de álcalis (MOH, donde M= Na, K) antes de la adición de minerales sólidos.

El efecto de la adición de silicato soluble en la síntesis de geopolímeros fue en primer lugar investigada más a fondo por Rahier^[83] en 1996. En lugar de geopolímero, GIBT (Gel Inorgánico de Baja Temperatura) el término es utilizado para describir el material aunque la síntesis y química tienen semejanzas similares a los de los materiales geopoliméricos. A partir del estudio, GIBT se encontró que tienen un alto límite de elasticidad y RC, que son comparables a la de un vidrio convencional o material cerámico, pero no requieren secado y sinterización adicional durante la síntesis. El efecto de la concentración de álcalis (H_2O/M_2O) sobre la reacción cinética, el calor de reacción y composición del gel no es tan importante como el efecto de la concentración de silicato (SiO_2/M_2O).

Fernández^[84] utilizó concentraciones de silicato ($SiO_2/Na_2O= 1.0-6$) y encontró una relación óptima de 1.7 para geopolímeros a base de cenizas volantes. Sin embargo, el estudio fundamentalmente no explica el efecto de la relación silicato en la química de Geopolimerización. Phair^[85] en el 2001 utilizó partículas de zirconia no reactivas para investigar la química de superficie y las reacciones de superficie de las especies de polisialato. Y comprobó que la RC de geopolímeros a base cenizas volantes donde se incorporó zirconia es mayor que los geopolímeros sin zirconia. La causa de este aumento en la resistencia ha sido la hipótesis de que se debe a la formación específica de zirconia asociados a las especies 3-dimensional de polisialato. Se ha comprobado que la adsorción de las

especies de silicato en partículas de zirconia es inicialmente influenciado por la concentración de cationes hidratados, pero la posterior adsorción está controlada por la policondensación de especies de silicato. La medida de policondensación es dependiente de la polimerización de las especies de silicato y la cantidad de coprecipitación de las especies de silicato de sodio, que varían dependiendo del pH de la solución. Como el pH es incrementado, la concentración del disolvente de silicio y aluminio en la solución es incrementado también. Se concluye que la adsorción del polisialato y el silicato en zirconia son mayores cuando las especies de sílice monomérica están abundantemente presentes en la solución^[85].

2.6. Productos de Hidratación

En cuanto a los productos finales de hidratación, varios autores reportan diferentes resultados dependiendo de la materia prima que se utilice para la geopolimerización. Criado^[86] estudió la activación de ceniza volante detectando a partir del análisis por DRX productos de hidratación como hidroxisodalita. Shi^[87] estudió la activación alcalina de una escoria de alto horno, obteniendo la formación de C-S-H y Xonotlita. En cuanto a Wang y Scrivener^[88] confirmaron que el gel de C-S-H es el principal producto de reacción de la activación alcalina de la escoria de alto horno. Esto es probablemente debido a que las soluciones tienen pH alto, lo que favorece a bajas concentraciones de Ca y altas concentraciones de Si. Estos autores reportaron la formación de hidrotalcita, cuando se utiliza una solución alcalina a base de hidróxido de sodio o mezclado con vidrio soluble. Ellos no encontraron ningún tipo de fases zeolíticas.

Brough^[89] detectó altos contenidos de fases zeolíticas (tobermorita, hidroxisodalita) y gismondita, tal vez a la alta relación agua/cementante (a/c), ya que el exceso de agua es un aspecto crucial en la cristalización de los sistemas de $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. Algunos investigadores^[88, 90] mencionan no tener productos de hidratación del tipo zeolítico al utilizar sodio como activante, pero afirmaron que el sodio estaba dentro del gel de C-S-H que se

puede confirmar con la baja relación solución/sólidos (s/s), lo que explica la sustitución del ion de Na^+ por Ca^+ .

Puertas^[91] estudió mezclas de cenizas volantes y escoria de alto horno, obtuvo como productos de reacción principalmente un gel de C-S-H, también detectó la formación de hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), así como calcita, sin embargo, no encontró ninguna fase de aluminosilicatos alcalinos. Otro autor^[92] utilizó metacaolín activada con NaOH y silicato de sodio en combinación, obteniendo una fase amorfa y también una cristalina (cuarzo y mullita sin reaccionar). También notó que el incremento de la concentración de hidróxido de sodio condujo a un aumento de la fase amorfa.

2.6.1. Zeolitas

Se cree que los geopolímeros son una fase amorfa metaestable de zeolias (precursores zeolíticos) que se puede convertir más bien en una fase cristalina definida (zeolitas), siempre que las condiciones y las concentraciones de reactivos que se utilizan sean adecuadas. Un examen por Provis^[42] sugiere que el geopolímero es constituido por agregados de nanocristales zeolíticos compactados por una fase de gel amorfo. El grado de cristalinidad se ve afectada por las condiciones de reacción y concentración a partir de reactivos, especialmente concentraciones de silicato alcalino.

Según la Asociación Internacional de Zeolita (por sus siglas en inglés IZA), una zeolita está caracterizada por una estructura de tetraedros enlazados, los cuales consisten en cuatro átomos de oxígeno que rodean a un catión. Estas estructuras o redes contienen cavidades en forma de canales y cajas que comúnmente están ocupadas por moléculas de agua y cationes que comúnmente son intercambiables. Los canales son lo suficientemente largos para permitir el paso de especies huéspedes. En la fase hidratada de este mineral la

deshidratación ocurre a temperaturas por debajo de los 400°C y su rehidratación es reversible.

Pero es importante entender cómo se formaron las zeolitas en la naturaleza. A medida que la lava fluida, homogénea y a muy alta temperatura, se enfrió aparecieron primero cristales sin silicatos (o sea, sin átomos de silicio, Si) como los cristales de magnetita (Fe_3O_4). Luego vino la formación de orto-silicatos, por ejemplo el olivino (Mg_2SiO_4 con contenido variable de Fe_2SiO_4) y secuencialmente los meta-silicatos y los feldespatos que son los minerales más comunes en la corteza terrestre. Un ejemplo es la ortoclasa (KAlSi_3O_8 con pequeño contenido de Na y Ca), el cuarzo (SiO_2) como mineral primario y mezclas de minerales como el granito (que está compuesto por cuarzo, feldespato y micra). Dependiendo de las condiciones estos sólidos dan origen a las arcillas, las zeolitas y a la larga a alúminas como la bauxita^[93].

Cuando el enfriamiento es acelerado tal que la lava se cristaliza lo suficiente como para dar un magma basáltico rico en álcalis se forman zeolitas por medio acuosos salinos y alcalinos. Este proceso también se provoca mediante la caída súbita de la temperatura en una lava basáltica. Es por esto que se considera al medio alcalino un catalizador. Dado que se conocen más de 40 especies de zeolitas y éstas presentan diferencias tanto por su estructura cristalina como por sus cationes asociados, una fórmula general que defina en su conjunto a una zeolita, se puede expresar como^[93]:



Dónde:

$$0.0 \leq x \leq 0.5z$$

$$0.0 \leq y \leq 0.25z$$

$$0.12 \leq x + 2y \leq 0.5z$$

$$0.29 \leq n \leq 1.33z$$

Hoy en día el término zeolita engloba a un gran número de minerales naturales y sintéticos que presentan características comunes. Las definiciones más recientes reflejan las evidencias experimentales de estructuras cristalinas formadas por tetraedros donde no solo aparecen átomos de Si y Al, sino también átomos de B, Be, Co, Ba, Ge, Fe, P, Zn. Las principales características atribuidas a las zeolitas se resumen en la Tabla 4, estas dependen esencialmente de la estructura y de la composición química de los sólidos.

Tabla 4. Características generales de las zeolitas^[94].

- Diámetro de Poro	2 a 12 Å
- Diámetro de Cavidades	6 4 12 Å
- Capacidad de intercambio catiónico	0 a 650 meq/100g
- Capacidad de Absorción	< 0, cm ³ /g
- Estabilidad Térmica	Desde 200 hasta más de 1000°C

2.6.2. Silicoaluminatos Hidratados (C-A-S-H y N-A-S-H)

La activación alcalina de aluminosilicatos es una línea de investigación que está obteniendo resultados muy prometedores en términos de las propiedades de los cementantes producidos^[95,96]. Las principales diferencias entre este procedimiento y el normal de hidratación del CPO son el alto contenido alcalino y el contenido total de calcio que es sustancialmente menor en los geopolímeros. En estos sistemas, el producto de reacción a la que el desarrollo de resistencia mecánica y durabilidad se atribuyen son geles de silicoaluminatos [sódico hidratado (N-A-S-H) y cálcico hidratado (C-A-S-H)], estructuras tridimensionales de aluminosilicatos alcalinos^[95,96,97], muy diferentes al C-S-H que se obtiene en el CPO como producto de hidratación^[98].

Algunas investigaciones han revelado que los productos de hidratación en los geopolímeros, como el N-A-S-H, C-A-S-H y C-S-H no se desarrollan por separado como geles distintos, pero interactúan, experimentando cambios estructurales y de composición en el proceso^[99].

Estudios recientes sobre muestras sintéticas para analizar la compatibilidad de los productos de hidratación en mayor profundidad mostraron que la estabilidad de la estructura del N-A-S-H en presencia de calcio depende en gran medida del pH en el medio alcalino. En presencia suficiente de calcio, valores de pH de más de 12 favorecen a la formación de un gel de C-A-S-H más que de N-A-S-H^[99].

La evidencia científica parece mostrar que, la cinética de reacción estimula la formación temprana de ambos tipos de geles, sin embargo; el gel del tipo C-A-S-H es el producto más estable termodinámicamente^[99].

2.7. Características y Propiedades de los Cementos de Escorias Activadas Alcalinamente

Los cementos y concretos de escorias activadas alcalinamente se caracterizan por presentar las siguientes ventajas respecto a los correspondientes de CPO:

- * Más rápidas y mayores resistencias mecánicas.
- * Menor calor de hidratación.
- * Mejor impermeabilidad.
- * Mejor comportamiento frente a la carbonatación.
- * Mayor resistencia al hielo-deshielo.
- * Mayor resistencia a altas temperaturas.
- * Mayor resistencia al ataque químico.
- * Mayor protección de las armaduras metálicas.
- * Resistencia bacteriológica y biocida.
- * Menor costo y mayor ahorro de energía.

Entre las desventajas hay que mencionar:

- * Fraguado más rápido.

- * Mayor retracción y formación de microfisuras.
- * Posibilidad de que se produzca mayor RAA.
- * Mayor formación de eflorescencias.

2.7.1. Resistencias Mecánicas

En morteros de escorias activadas alcalinamente se pueden alcanzar resistencias de 40-120 MPa^[100]. En concretos estos valores pueden llegar a ser de 60-150 MPa, tanto con agregados calizos como silíceos. Se pueden alcanzar resistencias de hasta 30-35 MPa a un sólo día, 40-55 MPa a los dos días y de 65-75 MPa a los tres días de hidratación. Estas resistencias a edades tempranas son muy superiores a las que desarrollan los CPO de altas resistencias, los cementos de escorias e, incluso, los cementos aluminosos^[101].

A lo largo del tiempo se produce un incremento de esas resistencias. Al cabo de 10 años de servicios, las resistencias pueden llegar a ser un 100-200% superiores a las que desarrollaron a los 28 días^[100]. Las resistencias mecánicas de los concretos de escorias activadas tienen una desviación mayor que las resistencias de los concretos de CPO. Ello es debido a que el desarrollo de resistencias de esos concretos depende tanto de la naturaleza de la escoria como del agente activante.

Según Wang^[102], los factores que afectan a las resistencias mecánicas de las escorias activadas alcalinamente son: el tipo de activador, el método de adición del activador, la dosificación del activador, la naturaleza y finura de la escoria, la temperatura de curado, las relaciones a/c y los aditivos. De los resultados obtenidos en sus trabajos indican que el silicato sódico es el mejor activador en todos los casos.

El grado de polimerización de los aniones de silicato tiene una gran influencia sobre las resistencias mecánicas del material. Las escorias activadas

con Na_2SiO_3 desarrollan mayores resistencias mecánicas que las activadas con NaOH . La interpretación que de ello hacen algunos autores^[103] es que, aunque la reactividad de la escoria es la misma, el grado de polimerización de los aniones del silicato es muy superior en las pastas de escorias activadas con Na_2SiO_3 .

Respecto al método de adicionar el componente alcalino a la mezcla, se recomienda que la forma de disolución es el mejor sistema en todos los casos. La proporción de óptima de Na_2O debe de encontrarse entre 3.0-5.5% en peso de la escoria. El rango de superficie específica óptimo de la escoria debe de oscilar entre 4.000-5.5 00 cm^2/g . La relación más idónea de disolución (volumen)/escoria (peso) debe de encontrarse entre 0.38-0.45. Al aumentar la temperatura de curado se incrementan las resistencias mecánicas de los cementos de escorias activadas^[104]. Como consecuencia, se forman en la activación alcalina de escorias productos de hidratación cristalinos, mientras que a temperatura ambiente esos productos son mayoritariamente de naturaleza amorfa.

Según Wang^[104], el efecto positivo desde el punto de vista resistente del incremento de la temperatura de curado se manifiesta más marcadamente en las escorias ácidas ó neutras, y sobre activadores de baja ó media alcalinidad. Shi^[105], encontró que al activar alcalinamente escorias de alto hierro y fosforosas a 150°C , se obtenían pastas de elevadas resistencias con unos poros de radio comprendidos entre 10 y 100 Å; en iguales condiciones las pastas de CPO tienen poros de radio muy superior a 100 Å. Sin embargo, aún no está completamente establecida la relación existente entre el comportamiento resistente del material final y el tiempo y temperatura de curado y otros factores, tales como tipo y superficie específica de la escoria y naturaleza y concentración del agente activante.

2.7.2. Calor de Hidratación

Los cementos de escorias activadas alcalinamente se caracterizan por bajos calores de hidratación. Ello se justifica por la menor energía de hidratación de los metales alcalinos [K - 3.43×10^8 , Na - 4.14×10^8 J/(Kg-ion)], frente a la de los metales alcalinotérreos [Ca-15, 11×10^8 J/(Kg-ión)]^[101]. El calor de hidratación de los cementos de escorias activadas alcalinamente es 1/3-1/2 menor que el desarrollado por los CPO. Esos bajos calores de hidratación permiten el empleo de esos cementos de escorias activadas para la fabricación de grandes obras en masa, como por ejemplo, presas.

2.7.3. Impermeabilidad

Los morteros y concretos de escorias activadas alcalinamente presentan una impermeabilidad superior que los elaborados con CPO. La velocidad de difusión de los iones Cl^- en pastas de cemento de escorias activadas es de 30 a 40 veces más lenta que en las pastas de CPO, a iguales relaciones a/c^[106]. Esto está muy relacionado con la mayor protección de las armaduras embebidas en los concretos elaborados con este tipo de cementos.

2.7.4. Resistencia a Bajas y Altas Temperaturas

La mayor resistencia de los cementos y concretos de escorias activadas alcalinamente al frío se debe a que las temperaturas de congelación de las disoluciones acuosas de metales alcalinos están por debajo de 0°C (del orden de -15° a -20°C). Esto hace que dichos concretos pueden permanecer estables, sin sufrir destrucciones por expansiones, debidas a la congelación, hasta temperaturas del orden de -30°C . En estudios realizados se ha comprobado que estos concretos son capaces de superar los 1000 ciclos al hielo-deshielo^[100]. Son concretos muy adecuados para climas fríos. No sólo son resistentes al frío sino también a altas temperaturas. Estos cementos de escorias activadas

alcalinamente son capaces de resistir, sin perder sus características estructurales, hasta temperaturas de 700°C, mientras que los CPO pierden esas características por debajo de los 500°C. lo que hace que esos cementos o concretos puedan ser utilizados como materiales refractarios^[107].

2.7.5. Resistencia al Ataque Químico

Los cementos y concretos de escorias activadas alcalinamente son más estables frente a medios agresivos de sulfatos, agua de mar y medios ácidos, que los CPO. Después de exposiciones de 1340 días, Byfors^[106], concluyó que morteros de cemento F eran resistentes a disoluciones saturadas de NaCl, de CaCl₂ 3M y MaCl₂ 3M; mientras que los mismos morteros presentaban fisuras cuando se encontraban parcialmente sumergidos en agua destilada. Wang^[103] indica que concretos de escorias activadas incrementan su resistencia después de permanecer sumergidos en disoluciones de agua de mar y MgSO₄, mientras que los concretos de CPO se destruyen, en igualdad de condiciones, a los 6 meses de ensayo.

2.7.6. Protección de las Armaduras Metálicas

La fase acuosa de los concretos de escorias activadas alcalinamente tiene un pH de 11.5 – 12. Esta elevada alcalinidad asegura un medio protector de las armaduras metálicas. La pérdida de masa de las armaduras de acero demuestra que la corrosión en estos concretos de escoria es aproximadamente de 2 – 2.5 veces menor que en el correspondiente de CPO. Adicionalmente, y como ya se ha comentado, la impermeabilidad de los concretos es muy superior, y el transporte de iones agresivos como los iones Cl⁻ es más difícil, con velocidades de difusión menores que en los concretos de CPO.

2.7.7. Resistencia al Biodeterioro

Los concretos de escorias activadas alcalinamente tienen una resistencia notable al crecimiento de bacterias, hongos y algas, así como una elevada resistencia hidrodinámica. Estas características hace que estos concretos sean especialmente interesantes para su empleo en el almacenamiento de agua potable^[101].

2.7.8. Ahorro Energético y Económico

La fabricación de concretos de escorias activadas alcalinamente con elevadas resistencias iniciales es mucho más económico que la elaboración de concretos de altas resistencias de CPO. Según Glukhovshij^[101], el ahorro en la fabricación de materiales de escorias activadas alcalinamente se debe, principalmente, a la disminución en el consumo de un 70% en combustible y alrededor de un 60-70% en energía eléctrica.

2.7.9. Fraguado Rápido

Algunos cementos de escorias activadas pueden empezar a fraguar a los 15 minutos de hidratación^[108]. Diferentes aditivos como boratos y fosfatos han sido utilizados con éxito como retardadores del fraguado en cementos de escorias activadas de resistencia media^[109], sin embargo, no son útiles en cementos de escorias activadas de resistencia elevada. Algunos estudios^[110] han demostrado que la cal apagada o la cal hidráulica pueden controlar los tiempos de fraguado de esos cementos, cuando se emplea como activador silicato sódico de módulo 2.85. Los procesos y mecanismos de fraguado de los cementos de escorias activadas alcalinamente no son suficientemente conocidos. Ello hace que, hasta la fecha, sea difícil proponer soluciones. En cualquier caso, éste es un aspecto que requiere nuevas y profundas investigaciones.

2.7.10. Retracción al Secado y Formación de Microfisuras

Las pastas de cemento de escorias activadas alcalinamente con NaOH y silicato de sodio, experimentan una retracción por secado muy superior a la que ocurre en las pastas de CPO. Esa mayor contracción de volumen provoca la formación de una elevada microfisuración en las correspondientes pastas. Según Wang^[108], los factores que afectan a la retracción por secado de los concretos de escorias activadas son: la superficie específica de la escoria, la relación s/s, la relación arena escoria (a/e), el módulo del silicato y la temperatura de curado.

Superficies específicas altas de la escoria, bajas relaciones s/s, bajos módulos del silicato y altas relaciones a/e, parecen favorecer retracciones controladas. Kutti^[111], interpreta que esa retracción se debe a la formación, principalmente, de dos productos de hidratación en las pastas de escorias activadas. Uno de esos productos es una fase tipo gel C-S-H y el otro es una fase gel rica en sílice (C-A-S-H o N-A-S-H) y con propiedades similares a las de la sílice gel.

La formación y propiedades de ese gel C-S-H es presumiblemente similar a la del gel C-S-H de la pasta del CPO. Es decir, la fase es relativamente estable frente al secado. Por otra parte, el gel de sílice se forma en las etapas iniciales de la hidratación y contiene una elevada cantidad de agua. Esta agua no está químicamente combinada y su eliminación es relativamente fácil. Durante el secado, esa agua se elimina y la fase gel de sílice experimenta una contracción de volumen que provoca fisuración dentro del propio gel. Así pues, en opinión de este autor, el responsable de la retracción y fisuración de las pastas y concretos de escorias activadas es ese gel de sílice.

2.7.11. Reacción Álcali-agregado (RAA)

Como es sabido, la escoria de alto horno es una adición efectiva para minimizar o impedir la RAA en los concretos de CPO. Según Krivenkp ^[112], no es posible que se produzca la RAA en los concretos de escorias activadas, ya que todos los álcalis se encuentran combinados formando los distintos productos de hidratación. Se ha encontrado expansiones en morteros de escorias activadas que atribuyen a la formación de productos expansivos de reacción álcali-agregado. Como se desprende de lo anteriormente expuesto, es preciso profundizar en el conocimiento y comportamiento de estos materiales frente a agregados potencialmente reactivos.

2.7.12. Formación de Eflorescencias

En los morteros y concretos de escorias activadas alcalinamente se forman una mayor cantidad de eflorescencias. Esas eflorescencias pueden ser de diferente naturaleza y solubilidad, principalmente carbonatos y sulfatos alcalinos y alcalinotérreos. El problema que entraña la formación de eflorescencias, aparte del meramente estético, es la posible reducción en la impermeabilidad y durabilidad de los concretos. La formación de esas eflorescencias depende, fundamentalmente, del activador y de las condiciones de curado. Curados acelerados a humedades relativas superiores al 95%, parecen reducir la formación de esas eflorescencias.

2.8. Aplicaciones de los Geopolímeros a Base de Escorias

Dadas las características y propiedades anteriormente expuestas, se deduce que los cementos y concretos de escorias activadas alcalinamente pueden ser utilizados prácticamente en las mismas situaciones que los concretos de CPO. Entre las aplicaciones que hasta la fecha se han dado a este tipo de materiales están: cementos para pozos petrolíferos, para la canalización de agua, para el

recubrimiento de túneles para Metro y líneas ferroviarias, para bloques de prefabricados, para bases de carretera, obras portuarias, para inmovilizar residuos industriales, etc. ^[113,114].

Una aplicación posible y de elevado interés medioambiental, es la utilización de estos morteros y concretos de escorias activadas alcalinamente como medio de inmovilizar residuos tóxicos y peligrosos. En este sentido, hay trabajos en los que se recoge la inmovilización de residuos industriales, tales como compuestos de bario, clorobutadienos y fenoles. Malolepszy ^[114], ha demostrado recientemente que los morteros de escorias activadas son capaces de retener e inmovilizar cantidades importantes de iones Cd^{2+} , Zn^{2+} y Pb^{2+} , con grados de inmovilización superiores, en todos los casos, al 99% en peso. Este autor encuentra alteraciones microestructurales dependiendo de la naturaleza de los iones pesados presentes.

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describe la metodología investigativa y experimental llevada a cabo en el desarrollo del presente proyecto. El estudio de los sistemas geopoliméricos se basó fundamentalmente en la variación de sus componentes activos (tipo y concentración de los activadores alcalinos), así como de las condiciones de producción (contenido del agua de mezclado). En este sentido, el desempeño de los materiales producidos fue evaluado inicialmente a partir de la determinación de la resistencia a flexocompresión en pastas y morteros prismáticos, en base a la metodología planteada en la norma ASTM C-348 Y C-349. Complementariamente, determinadas características microestructurales fueron evaluadas a partir de diversas técnicas instrumentales, como se detalla en las siguientes secciones.

3.1. Caracterización de la materia prima

Se utilizó como materia prima una escoria de fundición de concentrados de Pb-Zn. La escoria se obtuvo de una planta fundidora del norte de México en forma granular, por lo cual se sometió a un proceso de molienda hasta alcanzar una finura Blaine de $4079 \text{ cm}^2/\text{g}$ en un molino de bolas de alta energía a un tamaño de partícula promedio de $\sim 40 \mu\text{m}$ para incrementar su reactividad. Para la medición del área superficial se usó un permeabilímetro Blaine de aire manual con seguimiento en la norma mexicana NMX-C-056-1997-ONNCCE^[118]. La caracterización se realizó en relación a la determinación de la composición química, granulometría, fases mineralógicas y morfología.

Para determinar el tiempo óptimo de molienda, la escoria se sometió a secado en lotes de 6kg en un horno a 85°C durante un periodo de 15 min. El material obtenido se empaquetó y almacenó para su posterior molienda, la cual se realizó en lotes de 5kg por la capacidad del molino de bolas durante un tiempo de 2h a 54rpm para obtener un área superficial de $4079 \text{ cm}^2/\text{g}$.

La composición química determinada por fluorescencia de rayos x (FRX) mostró que la escoria contiene los elementos esenciales para la reacción cementante en cantidades suficientes y similares a las de otros trabajos reportados para fabricación de geopolímeros ^[119] (Al_2O_3 en 3.4%, SiO_2 en 16.9%, CaO en 19.7%, Fe_2O_3 en 30.3%).

De acuerdo al análisis por DRX de la escoria, el difractograma de la figura 6 muestra que las fases cristalinas principales presentes son un silicato de calcio en forma de wollastonita (CaSiO_3), óxido de hierro II (FeO), una fase de óxido de zinc o zincita y Pb metálico. La fase cristalina que se encontró con mayor intensidad de difracción fue la wollastonita, mostrando mayor intensidad en el pico a $29^\circ 2\theta$, mientras que el óxido de hierro II (FeO) presentó reflexiones en 36.2 , 42.1 y $61.1^\circ 2\theta$. Aparecen así mismo difracciones a 36.3 , 62.1 y $65.2^\circ 2\theta$, correspondientes al Pb^0 y una fase de óxido de zinc con reflexiones principales a 34.4 , 56.6 , y $69.1^\circ 2\theta$.

Por otra parte, se aprecia en el intervalo de 20 - $40^\circ 2\theta$ una zona característica de amorficidad representado por un halo en el difractograma, lo cual indica que se trata de un material predominantemente vítreo y potencialmente susceptible de reaccionar con activadores alcalinos para formar productos de hidratación. Algunos autores han sugerido que la presencia de fases cristalinas en bajas cantidades no es del todo perjudicial ya que algunas de estas pueden reaccionar para formar productos hidratados.

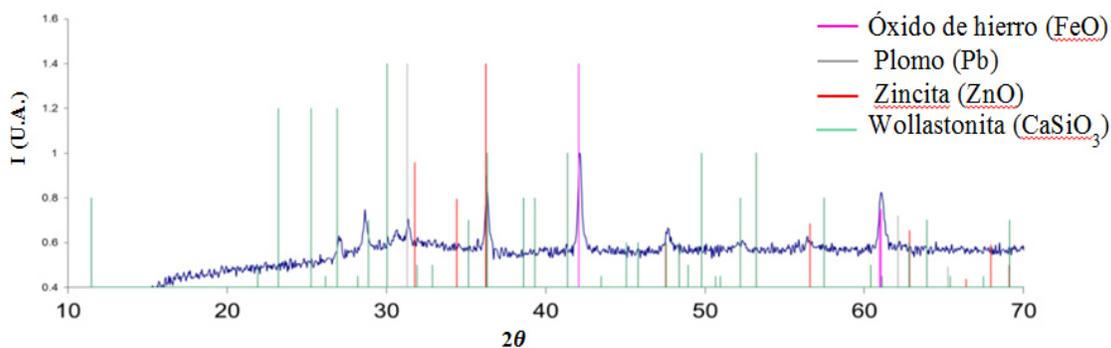


Figura 6. Patrón de difracción de la escoria.

El espectro de infrarrojo (IR) de la figura 7 muestra unas bandas características de vibración de la wollastonita representadas por dos bandas de estiramiento, una a 1405 cm^{-1} correspondiente al enlace Si-O y otra a 933 cm^{-1} del Si-O $\bar{}$, así como una a flexión de 646.2 cm^{-1} también correspondiente al enlace Si-O $\bar{}$. Por otra parte, una banda de estiramiento a 426.9 cm^{-1} atribuible al enlace Zn-O de la zincita es también observable. Estos resultados se encuentran en concordancia con el análisis de DRX del material de la Figura 6. No obstante, una banda de estiramiento a 2954.6 cm^{-1} correspondiente a los enlaces O-H característico de las moléculas de agua es identificada en la Figura 7, lo cual podría indicar la formación de hidróxidos metálicos por efectos de intemperismo, o bien la presencia de humedad en la muestra al momento de realizar la prueba.

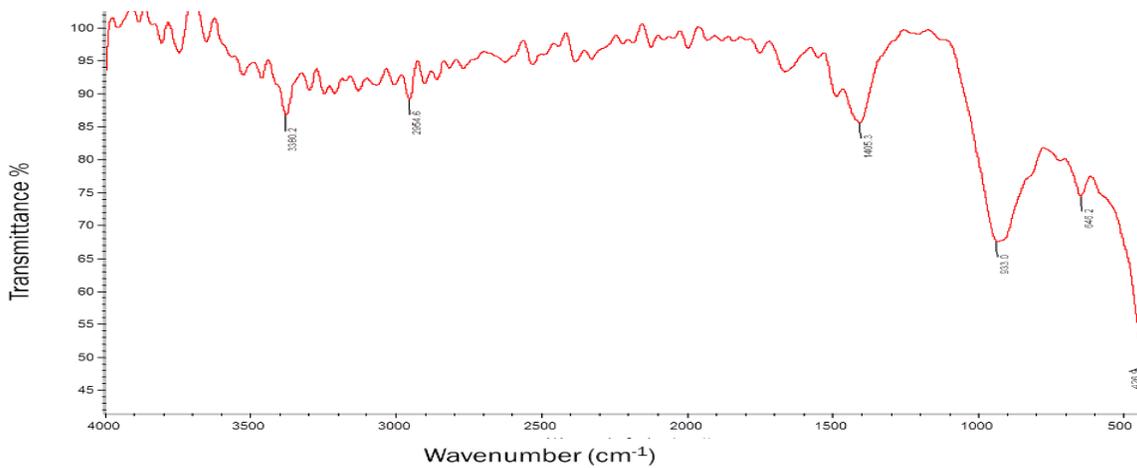


Figura 7. Espectro de IR de la escoria.

Las micrográficas de la escoria molida de la figura 8 muestran, a partir de electrones secundarios y a diferentes magnificaciones que la escoria presenta una morfología irregular atribuible a la molienda en seco en el molino de bolas. También se aprecian tamaños de partículas menores a $1\ \mu\text{m}$ indicando que el material es lo suficientemente fino como para reaccionar y formar productos de hidratación. Además, se pueden observar diferentes incrustaciones de algunos metales como el plomo.

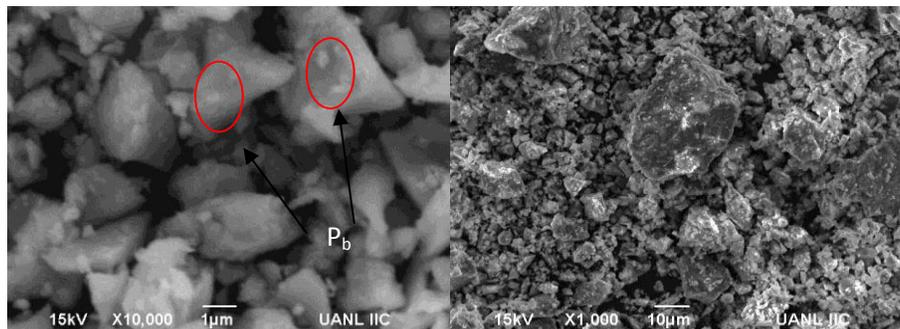


Figura 8. Micrográficas de SEM de la escoria molida.

3.2. Procedimiento Experimental

La escoria se recibió como un material granular de distribución de tamaños de partícula variable, por lo tanto, las etapas de la metodología experimental se dividieron en cuatro generales que dependieron del tipo de material consolidado que se elaboró, para este estudio (pastas y morteros).

ETAPA 1. Acondicionamiento de la escoria que incluye los tratamientos de secado, cribado y separación de material orgánico o pétreo que pudo contaminar las muestras de investigación. Molienda de la escoria a niveles de área superficial o Blaine de entre $4,500\text{-}5,000\ \text{cm}^2/\text{g}$ en molino de bolas y determinación de la misma con base en el método de permeabilidad al aire manual^[120].

La caracterización de la escoria para utilizarse como material cementante a considerar antes de su adición como constituyente de las mezclas, de acuerdo a:

a) Composición química por FRX en óxidos principales para cementantes y así determinar los índices hidráulicos o reactivos.

b) Mineralogía por DRX y determinación por la misma técnica de la cantidad de estructura amorfa o fracción vítrea reactiva en el material cementante para referencias previo a la hidratación.

c) Distribución de tamaños de partícula por difracción láser (Coulter) de material acondicionado que permitió determinar la eficiencia de los procesos de molienda.

d) Morfología de las partículas de las escorias metalúrgicas acondicionadas mecánicamente por técnicas de observación directa de microscopía, para este caso MEB/EDS.

e) Densidad para la escoria por volumen desplazado de líquido en matraz Le´Chatelier^[121].

Además, las pruebas preliminares de trabajabilidad de las mezclas frescas, la determinación de las relaciones a/c a usar para valores constantes de trabajabilidad en cualquier tipo de material a fabricar (consistencia para pastas, fluidez y revenimiento para morteros) de acuerdo a normas^[122,123]. Las pruebas preliminares de RC hasta 28 días en función de las formulaciones del cementante, cantidad y tipo de activantes usados, condiciones de curado, relaciones de agua, etc. en especímenes prismáticos de 4x4x16cm.

ETAPA 2. La activación alcalina de la escoria, se utilizó como solución alcalina un NaOH en combinación con NaSiO₃ de módulo 2, la adición se realizó directamente a la escoria durante el mezclado de las pastas y los morteros y a temperatura ambiente. El hidróxido de sodio, se utilizó como una fuente de sodio para modificar el módulo del silicato, de 2 a 2.5.

ETAPA 3. Fabricación de los especímenes de materiales consolidados (pastas y morteros) de acuerdo a diseño de experimentos aplicados a partir de los resultados de las pruebas preliminares de la Etapa 1. Las muestras fueron adecuadas en forma y tamaño para cubrir requisitos de estandarización nacional (ONNCCE) de pruebas de resistencia a la flexocompresión (RFC) para cada tipo de material en particular, así como probetas para exposición a agentes químicos como ácidos. Los especímenes se realizaron con base al apego de normas nacionales o internacionales de técnicas de mezclado, proporcionamiento de constituyentes o almacenaje^[124]. Los ensayos de RFC, se realizaron en fechas preestablecidas con un mínimo de 3 repeticiones por fecha en cada uno de los sistemas realizados. Los especímenes se mantuvieron a las condiciones de curado seleccionadas de temperatura, humedad relativa o ambientes agresivos inducidos de acuosos ácidos o alcalinos.

ETAPA 4. Caracterización científica principal para dilucidar los mecanismos de reacción durante la hidratación de los sistemas cementantes compuestos propuestos y sus interacciones con los agregados. Después del estudio de las pruebas físico- mecánicas, se seleccionaron diferentes sistemas para acondicionar según la prueba que se requiera como molienda para análisis químicos o térmicos, o montaje y pulimento para microscopía y se analizaron por distintas técnicas:

Análisis Térmicos (DTA/TGA). Mediante estos estudios se identificó la estabilidad térmica del material, así como la tendencia a degradarse en comparación con todos los sistemas analizados.

Difracción de Rayos X (DRX). Se utilizó para evaluar la evolución de la hidratación mediante la identificación de las fases mineralógicas presentes en cada edad de curado. Los patrones obtenidos proporcionaron información para estimar los efectos de las condiciones, los agentes químicos, velocidad de

hidratación de los componentes cementantes e interacción entre ellos. Asimismo, se estimó el grado de avance de la hidratación de la escoria.

Espectroscopía Infrarrojo (IR). Proporcionó información acerca del tipo de grupos funcionales presentes en los productos de reacción, esto permitió inferir el tipo de compuestos formados donde las limitantes de DRX no lo permitieron.

Microscopía electrónica de barrido (MEB). Se utilizó para el estudio de microestructuras de los sistemas mediante la observación de muestras pulidas o en fractura de los especímenes. Se observó el avance de las reacciones, distribución de porosidad, patrones de fracturas y morfología de fases.

Espectroscopía por dispersión de energía (EDS). En conjunto con la identificación de las fases por SEM, esta técnica permitió determinar la composición química de los productos de reacción en base a microanálisis puntuales, lineales o por áreas seleccionadas, así como su evolución con respecto al tiempo.

Lixiviación. Se estimó el grado de lixiviación de metales pesados que acarrea la escoria de fundición de plomo con concentrados de zinc por medio de ICP-MS de muestras consolidadas y de escoria de plomo anhidra introducidas en medios acuosos agresivos. Este parámetro es fundamental en la factibilidad del uso de la escoria de fundición de plomo con concentrados de zinc en materiales útiles de ingeniería civil.

3.2.1. Etapa 1. Acondicionamiento de la Escoria y Pruebas Preliminares

Para el inicio del trabajo experimental propuesto, se acondicionó la escoria granulada para ser utilizada como cementante activado alcalinamente, iniciando con la determinación de un tiempo de molienda y de secado óptimo. El tiempo de molienda se determinó partiendo de 1h, esto de acuerdo a la literatura donde

utilizan escoria procedente de procesos similares a la de este estudio, se estuvo midiendo el área superficial de la escoria a partir de la prueba de permeabilidad al aire Blain hasta llegar a un área de 4500 – 5000 cm²/g, esto en base a investigaciones previas donde se necesita cierta finura para que el material reaccione para formar productos de hidratación al momento de hacer la activación alcalina.

De varias iteraciones se pudo llegar a un tiempo de molienda de 2h para cada 5kg de escoria previamente secada en horno a 80°C/10min, ya que en esta se obtuvo un área de 4097 cm²/g. Además, se determinó el área superficial a 1h y 1.5h, obteniendo 3151.14 y 3398.39 cm²/g. Lo cual hizo poco factible la utilización de estos tiempos de molienda. Del material molido se tomaron muestras para hacer análisis microestructurales de DRX, SEM/EDS, FRX, DTP e FTIR y así determinar cual es la composición química del material, su amorficidad, morfología y algunos grupos funcionales que contiene en su estructura, que pueden inducir a la formación de productos de hidratación como C-S-H o C-A-S-H, N-A-S-H, una vez realizada la activación.

3.2.2. Etapa 2. Activación Alcalina

Como activadores alcalinos se empleó hidróxido de sodio (NaOH) y un silicato de sodio (Na₂SiO₃) de grado industrial, cuyas composiciones se encuentran enlistadas en la Tabla 5.

Tabla 5. Composición química de los activantes.

Pellets de Hidróxido de Sodio (NaOH) “bajo en carbonatos”						
Ec.	PM	Unidad	Composición	Módulo	Fabricación	Marca
Molecular			%	SiO₂/Na₂O		
NaOH	40	g/mol			SWEDEN	MACRON FINE CHEMICALS
Na ₂ O	61.98	g/mol	77.5			
H ₂ O	18.02	g/mol	22.5			
Silicato de Sodio (NaSiO₃), “Módulo 2”						

SiO ₂	29
Na ₂ O	14
H ₂ O	57

Se realizaron varias pruebas exploratorias preliminares evaluando la activación química de la escoria y de las mezclas de pastas utilizando soluciones de silicato de sodio en combinación con hidróxido de sodio para modificar el módulo del silicato SiO₂/Na₂O, el cuál se varió de 2 a 1.3, 1.5 y a 2.5 y 3. Para identificar cual sería la óptima para la realización de las pastas, para sistemas de módulos 1.3,1.5 el fraguado era demasiado lento y la mezcla poco trabajable, en caso contrario para los sistemas de módulo 3 el fraguado era demasiado rápido, prácticamente, endurecía en cuestión de minutos. Por lo que se seleccionó para la realización de las pastas un módulo de 2 y 2.5, ya que estas presentaban mejores trabajabilidades y tiempos de fraguados más accesibles para su manejabilidad. Estas pruebas consistieron en una evaluación visual de como fluían y fraguaban, ya que en base a la alta viscosidad del activante no es posible utilizar pruebas como vicant u otras para verificar el tiempo en que fragua este cementante.

La relación a/c optima fue de 0.35, además de utilizarse otra de 0.4 para ver el efecto que tenían las pastas al incrementar el contenido de agua en cuestiones de fluidez y resistencias mecánicas, también se varió la temperatura de curado acelerado de 55°C y 80°C, estos en base a investigaciones realizadas con este tipo de activaciones.

3.2.3. Etapa 3. Fabricación de los Especímenes de Materiales Consolidados (Pastas y Morteros)

Para preparar las mezclas geopoliméricas tanto para pastas y morteros se utilizaron diferentes intervalos para las relaciones a/c, s/s y se estuvo variando las temperaturas del curado acelerado, además del módulo del silicato SiO₂/Na₂O. Los intervalos en las relaciones empleadas para la escoria fueron: a/c=0.35-0.40 y

s/s=0.299, 0.325 y 0.342, las temperaturas de curado fueron 55-80° y al ambiente de 23-24°C, el módulo del silicato $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2-2.5$. Estos intervalos fueron seleccionados en base a las pruebas preliminares de la etapa 1 del procedimiento experimental y a investigaciones previas sobre activaciones alcalinas donde se varía el módulo del silicato y se utiliza como materia prima silicoaluminatos de procesos similares al de este estudio.

Las proporciones de las pastas se pueden observar en la Tabla 6. La preparación de los especímenes se puede resumir de la siguiente manera: En un vaso de precipitado se disuelve el NaOH con el agua de mezclado durante 2 min, posteriormente, en una mezcladora mecánica se añade la disolución junto con el silicato de sodio y la escoria y se mezcla durante 30s a velocidad baja, se detiene el ciclo para limpiar las paredes de la mezcladora, y se continua mezclando a velocidad media durante 1 min. La pasta se vació en moldes prismáticos de 4x4x16cm relleno en tres capas y compactando. Inmediatamente después las muestras con curado acelerado se cubren y mantienen en el horno a 55°C o 80°C con 95% de humedad relativa por 24 h. Los especímenes fueron sacados del horno y se mantuvieron en condiciones ambientales a una temperatura promedio de 23-25°C y humedad relativa de 90%, hasta los ensayos mecánicos por pruebas de flexocompresión a las edades de 1, 3, 7, 14, 28, 90 y 120 días de curado con tres especímenes por fecha.

Tabla 6. Proporcionamiento de las pastas (gramos).

Mezcla	Escoria	Na_2SiO_3	NaOH	Agua Adicional	a/c	solución/solidos	$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	°C
M₁A	2000	666.67	220	370.67	0.40	0.325	2	55
M₁A'	2000	400	220	423	0.35	0.299	2	55
M₁A''	2000	400	220	423	0.35	0.299	2	23
M₁A_S	2000	400	220	423	0.35	0.299	2	55
M₁A_T	2000	400	220	423	0.35	0.299	2	80
M₁A_H	2000	666.67	220	370.67	0.40	0.325	2	80
M₂A	2000	500	158.6	480	0.40	0.342	2.5	55
M₂A'	2000	500	158	380	0.35	0.299	2.5	55
M₂A''	2000	500	158	380	0.35	0.299	2.5	23
M₂A_H	2000	500	158.6	480	0.40	0.342	2.5	23

Para la preparación de los morteros geopoliméricos, se utilizó como base el sistema de pastas que presentó mejores resistencias mecánicas al evaluarlas a los 28 días de curado. Este sistema resultó ser el de módulo 2.5 y temperatura de curado de 0.35; Además, para hacer una comparativa en cuestiones de RFC también se realizó un sistema de módulo 2 y temperatura de 0.35, donde se varió la relación a/e de 1:1 y 2.5:1 como se muestra en la Tabla 7.

Como agregado se utilizó arena sílica de Ottawa de acuerdo a la normativa de la ASTM C-109-87, por lo que no fue necesario caracterizarla, por ser mas factible en estudios de microestructura como se pretende en esta investigación. El proceso de mezclado se realizó como se describe a continuación: Primero en un vaso de precipitado se disuelve el NaOH con el agua de mezclado durante 2 min, posteriormente, en una mezcladora mecánica se añade la disolución junto con el silicato de sodio y la escoria y se mezcla durante 30s a velocidad baja, se adiciona la arena sin detener el mezclado durante otros 30s, posteriormente se detiene el ciclo para limpiar las paredes de la mezcladora, y se continua mezclando a velocidad media durante 1 min. El mortero se vació en moldes prismáticos de 4x4x16cm relleno en tres capas y compactando. h. Los especímenes se mantuvieron en condiciones ambientales con una temperatura promedio de 23-25°C y humedad relativa de 90%, hasta los ensayos mecánicos por pruebas de flexocompresión a las edades de 1, 3, 7, 14, 28 y 90 días de curado con seis especímenes por fecha, tres para la exposición al ataque por ácidos y por sulfatos.

Tabla 7. Proporcionamiento de los Morteros (gramos).

Mezcla	Escoria	Na ₂ SiO ₃	NaOH	Agua adicional	Arena	a/c	a/e	SiO ₂ /Na ₂ O
M ₁	1000	250	79	190	1000	0.35	1:1	2.5
M ₂	600	150	47.4	114	1500	0.35	2.5:1	2
M ₃	600	120	66	126.9	1500	0.35	2.5:1	2.5

El ensayo de ataque con ácidos se realizó con el fin de someter el mortero a condiciones extremas de exposición, simulando una situación de ambientes

agresivos; debido a que no existe un procedimiento estándar universalmente aceptado, el tipo y concentración de la solución ácida a la cual los especímenes son expuestos puede ser variada.

Para el caso de la investigación los especímenes fueron curados durante 28 días, luego se expusieron a soluciones de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y clorhídrico (HCl) con una concentración del 5%, ambos. El proceso de exposición se realizó durante un período de 90 días. De este estudio se evaluó la pérdida de peso, la RC y la apariencia de los especímenes de prueba.

Para determinar la movilidad de metales pesados dentro de la matriz formada se realizaron pruebas de lixiviación donde se utilizaron como soluciones lixiviantes ácido sulfúrico con pH de 1, soluciones de $MgSO_4$ y Na_2CO_3 al 5%, y agua desionizada. Estas soluciones fueron seleccionadas por asimilarse a ciertas condiciones a las que pueden ser utilizados los geopolímeros para la inmovilización de residuos. El ácido sulfúrico a pH de 1 simula bien el drenaje ácido de minas, residuos hidrometalúrgicos y algunas condiciones de efluentes de galvanización; las soluciones al 5% de $MgSO_4$ y de Na_2CO_3 se utilizan para representar algunas soluciones salinas que pueden atacar la estructura de los geopolímeros, tales como el agua de mar, el agua subterránea o efluentes de procesos químicos, la minería o la hidrometalurgia. Las muestras se sumergieron en las soluciones lixiviantes por un período de 90 días, utilizando dos fechas de medición por ICP-MS para cada muestra a los 28 días de exposición y a los 90 días.

3.2.4. Etapa 4. Caracterización Científica Principal

Para las técnicas de caracterización, por cada fecha de ensaye a RFC de las pastas se tomó una muestra y se detuvo el proceso de hidratación adicionando metanol por un período de 72 h, posteriormente, se dejó secar y se adecuó el tamaño de partícula por medios mecánicos, para ello, una fracción de las

muestras ensayadas, una vez secas, se sometieron a molienda manual con mortero y pistilo. El polvo se tamizó con la malla #100, y se almacenó en bolsas de plástico selladas para su posterior caracterización.

- **Ensaye a Flexocompresión**

Para cada fecha de caracterización se tomaron aleatoriamente 3 especímenes de la formulación de interés, se midieron las dimensiones de cada prisma usando un vernier, con una precisión de 0.01mm y se marcaron de acuerdo a lo especificado en las normas ASTM C-348 y ASTM C-349 para hacer la colocación del espécimen en la prensa universal. Los ensayos se realizaron en una máquina hidráulica automatizada marca Instrom con una velocidad de carga constante de 600 kg/min. La resistencia a la flexión (RF), se obtuvo inmediatamente con las lecturas proporcionadas por el equipo y el promedio de tres especímenes ensayados. Para la RC, de los especímenes ensayados a flexión se utilizaron las dos mitades de cada uno y se cortaron con precisión para obtener un cubo de 4x4x4 cm. Estos cubos “seis” por cada fecha, se ensayaron a compresión, también en la prensa marca Instrom y al igual que la RF, la RC se obtuvo con un promedio de los seis ensayos por cada fecha de curado.

- **Difracción de Rayos-X (DRX)**

Para determinar las fases resultantes de los procesos de reacción y de las diversas pruebas, las muestras se analizaron por DRX (Bruker D8 Advance con detector Vantec) utilizando radiación Cu K α con voltaje de excitación de 40 kV e intensidad de corriente de 30mA. Las condiciones de operación fueron de 10-70° (2θ), paso de 0.05° (2θ) y tiempo de incidencia de 2 s/paso.

- **Análisis Termogravimétrico (TGA/DSC)**

Se seleccionaron algunas formulaciones y se caracterizaron mediante análisis térmico: Análisis Termogravimétrico (TGA) y Análisis Térmico Diferencial (DTA) mediante un analizador térmico diferencial gravimétrico simultáneo (SDT Q600 TA INSTRUMENTS). El análisis de las muestras fue realizado con una rampa de calentamiento de 5°C/min de 30°C hasta 1000 °C con atmósfera inerte de Nitrógeno y crisoles de alúmina.

- **Microscopia Electrónica de Barrido (MEB/EDS)**

Con la finalidad de observar la morfología y las fases presentes en las materias primas y los productos obtenidos después de la geopolimerización, se utilizó la técnica de microscopia electrónica de barrido. Para determinar composición química de los productos de la reacción e identificarlos se utilizó un microanálisis por espectroscopia de energía dispersiva (EDS).

Se tomaron muestras de los materiales una vez ensayados y se colocaron sobre trozos de cinta de carbón, adheridos a un portamuestras de acero inoxidable y recubiertos con Oro-Paladio por 24 h, para analizarse en un MEB de alto vacío Marca JEOL Modelo JSM-6490-LV, con detector para la obtención de imágenes de electrones secundarios (tridimensionales) e imágenes de mapas de puntos por espectroscopia de energía dispersiva (EDS). El detector de EDS permite, además, la realización de microanálisis cualitativos y cuantitativos, los cuales se utilizaron para determinar la cantidad de Al, Si, Ca, Na, Pb, Zn presentes en los productos de reacción de la Geopolimerización. El microanálisis se realizó bajo electrones secundarios con un kilovoltaje de 20 kV a alto vacío, la distancia de trabajo de 10mm y spot size de 4-5.

- **Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)**

Para la determinación de los grupos funcionales, de las características de reacción, así como los enlaces principales de la geopolimerización (T-O-Al, Si-O-T, T=Al, Si), se utilizó un equipo Nicolet 380 FTIR (Thermo Electron Corporation). El cual cuenta con un aditamento para muestras en polvo, que contiene una punta de diamante para realizar la medición. El barrido se realizó de 400 a 4000 cm^{-1} , haciendo una medición previa de un blanco para eliminar la contribución de CO_2 presente en el aire.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Resistencia Mecánica de las Pastas

Los resultados de resistencias mecánicas de las pastas se muestran en la Tabla 8, observándose algunos puntos de interés. Entre los más importantes cabe señalar que los sistemas con mayor módulo del silicato $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ obtuvieron resistencia más altas, tanto de RC como de RF.

Tabla 8. Resistencias Mécanicas de los Sistemas de Pastas (Mpa).

Mezcla	Resistencia a la Compresión (Mpa)						
	Edades de Curado (Días)						
	1	3	7	14	28	90	120
M₁A	24.25	22.06	25.98	21.80	40.74	49.77	32.18
M₁A'	15.50	15.60	24.07	26.42	24.68	25.32	22.78
M₁A''	15.95	26.50	29.49	37.52	25.86	27.99	26.07
M₁A_S	22.75	22.94	25.92	13.00	23.90	45.06	35.71
M₁A_T	13.17	17.06	19.20	20.16	25.17	21.05	21.30
M₁A_H	10.98	23.45	29.41	31.37	32.47	34.91	45.43
M₂A	20.10	22.50	27.00	32.41	46.38	38.22	40.43
M₂A'	31.56	38.44	40.17	42.21	45.24	44.56	43.52
M₂A''	29.96	32.55	33.20	35.54	49.07	38.37	60.93
M₂A_H	10.75	29.58	34.96	32.80	37.66	33.68	55.37
Resistencia a la Flexión (Mpa)							
M₁A	0.25	0.13	0.27	0.16	0.16	1.10	0.77
M₁A'	0.44	0.49	0.25	0.27	1.78	1.44	0.57
M₁A''	4.67	5.71	4.50	5.24	3.46	3.13	2.99
M₁A_S	0.16	0.25	0.60	0.22	0.88	0.17	1.18
M₁A_T	0.20	0.22	0.25	0.27	0.35	0.70	0.47
M₁A_H	0.27	1.96	1.44	2.86	1.15	1.02	1.37
M₂A	0.14	0.25	0.49	0.43	0.88	0.43	0.63
M₂A'	0.25	0.36	0.25	2.42	0.91	0.93	0.52
M₂A''	6.86	5.33	3.40	1.70	0.72	7.20	1.43
M₂A_H	4.23	4.70	1.58	1.43	1.37	0.48	0.70

4.1.1. Efecto del Módulo del Silicato Sobre el Desarrollo de RC

Un factor de importancia para el desarrollo de RC es el módulo del silicato $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$. Existe una relación directa entre la resistencia y este módulo: La RC se incrementó al aumentar el módulo del activante; este comportamiento puede atribuirse al efecto sinérgico del activador. El aumento del contenido de vidrio

soluble líquido (NaSiO_3) puede actuar simultáneamente como un cementante, un activador alcalino y/o dispersante o plastificante que puede afectar ventajosamente la RC. Como puede verse en la figura 9 la resistencia máxima de 60 Mpa se alcanzó con el módulo de relación de 2.5, por lo que se podría afirmar que esta relación es óptima para los activadores alcalinos usados en este estudio. En los sistemas se registró la RC hasta los 120 días de curado, observando más de 50 Mpa para el módulo de 2.5 y más de 40 Mpa para los sistemas de módulo 2. La RC a las 24 h de curado es relativamente alta (32 y 24 Mpa) respectivamente. Los sistemas con mayor contenido de sílice M_2A , M_2A' , M_2A'' y M_2A_H muestran las resistencias mas altas en comparación con los sistemas de módulo 2 (M_1A , M_1A' , M_1A'' , M_1A_s y M_1A_t), que por ende tienen menos contenido de sílice y mayor cantidad de Na_2O . Esto debido a que el aumento en el contenido de Na_2O en la solución de la activación puede dar como resultado en una reducción de largo alcance del ordenamiento estructural de los productos de la reacción. Se sabe que la RC en sistemas activados alcalinamente se relaciona con el grado de condensación de fases estables como C-S-H y productos geopoliméricos. Considerando esto y en base a los resultados obtenidos, se podría concluir que la cantidad baja de $\%\text{Na}_2\text{O}$ dentro de cierto rango, podría afectar de manera positiva las propiedades mecánicas de los cementos obtenidos.

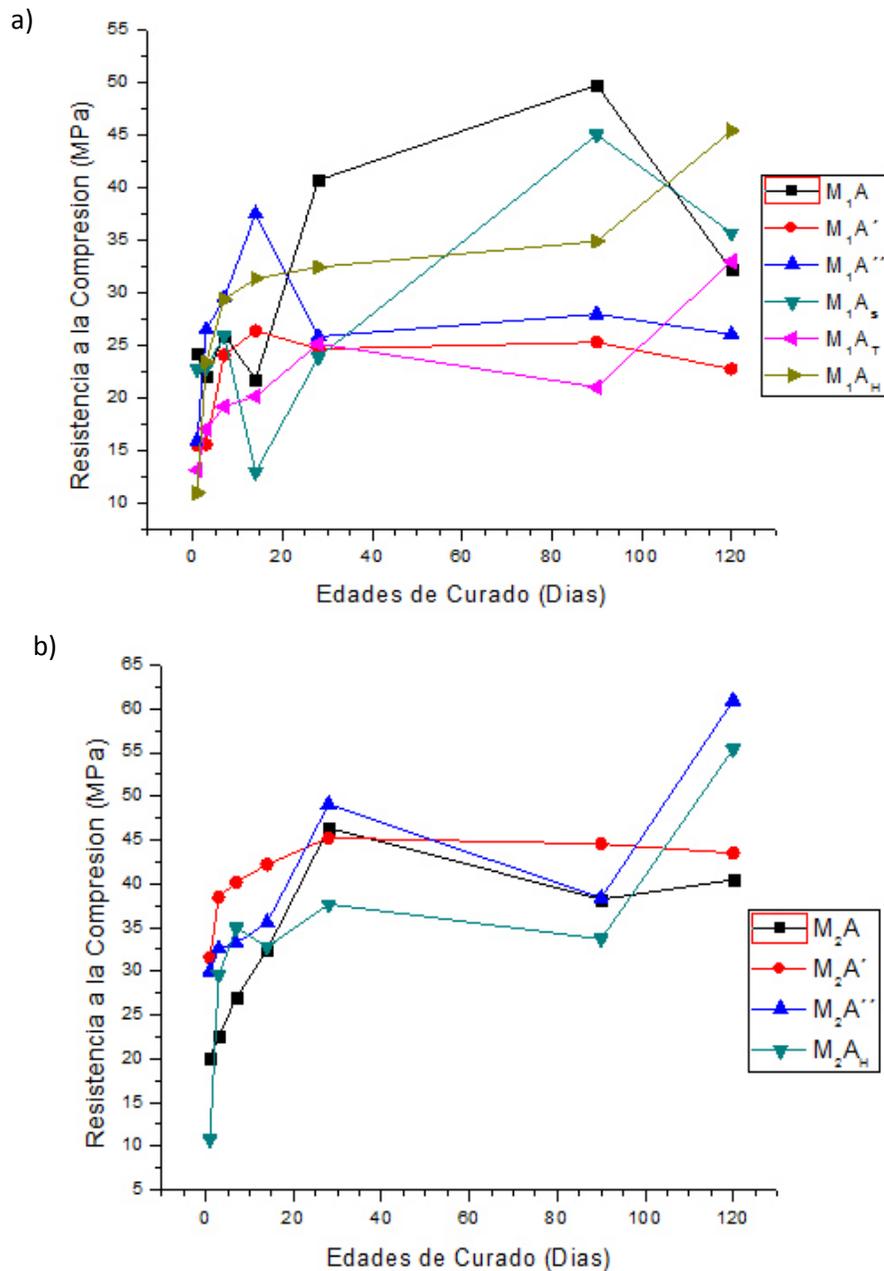


Figura 9. Resistencia a la compresión, a) sistemas de módulo 2, y b) sistemas de módulo 2.5.

4.1.2. Efecto del Tiempo de Curado Sobre el Desarrollo de la RC

El efecto del tiempo de curado dio como resultado a un aumento en el desarrollo de la RC para todos los sistemas analizados. Es notorio un incremento gradual de los procesos de reacción en las primeras edades de curado, sin

embargo; para edades mas avanzadas, después de los 90 dias de curado no hay mucha significancia en el desarrollo de resistencia. Este comportamiento se puede explicar, a que a edades tempranas de curado, ocurre un intenso proceso continuo de disolución y condensación de especies, durante el cual los productos generados invaden los espacios inicialmente ocupados por la solución alcalina. Con el paso del tiempo, la formación de productos reduce los espacios disponibles y los procesos de difusión involucrados en la formación de productos de reacción, se vuelven más lentos.

4.1.3. Efecto de la Temperatura de Curado Sobre el Desarrollo de la RC

El efecto de tres diferentes regímenes de curado en la RC se muestra en la figura 10. Se encontró que los regímenes de curado tienen un gran impacto en la RC de las muestras de las pastas. Las muestras bajo condiciones de laboratorio (23°C en cuarto de saturación humeda por 95%) tienen la mayor resistencia. Sin embargo, cuando el curado por temperatura inicial (55 y 80 °C/24h) se empleó para algunos especímenes geopoliméricos, la RC muestran una disminución obvia. Esto debido a que los especímenes curados a temperaturas de 55 y 80°C presentaron cierto grado de deshidratación, siendo los especímenes curados a 80°C los que presentaron agrietamientos considerables que disminuyeron la resistencia. Cuando la temperatura de curado es alta (80, 100 °C o superior), los especímenes podrían sufrir una pérdida sustancial de humedad. Se ha demostrado que el deterioro de la resistencia resultaría si se permite la deshidratación de los geopolímeros. Así, el resultado sugiere que la reacción de la geopolimerización requiere la presencia de cierto grado de humedad a fin de desarrollar una buena resistencia. Sin embargo, no todas las temperaturas de curado son perjudiciales para los materiales geopoliméricos, algunas investigaciones han comprobado que las temperaturas en un intervalo de 30 – 65°C por un período de 24 h brindan beneficios a los geopolímeros como incremento del proceso de hidratación en edades tempranas y RC.

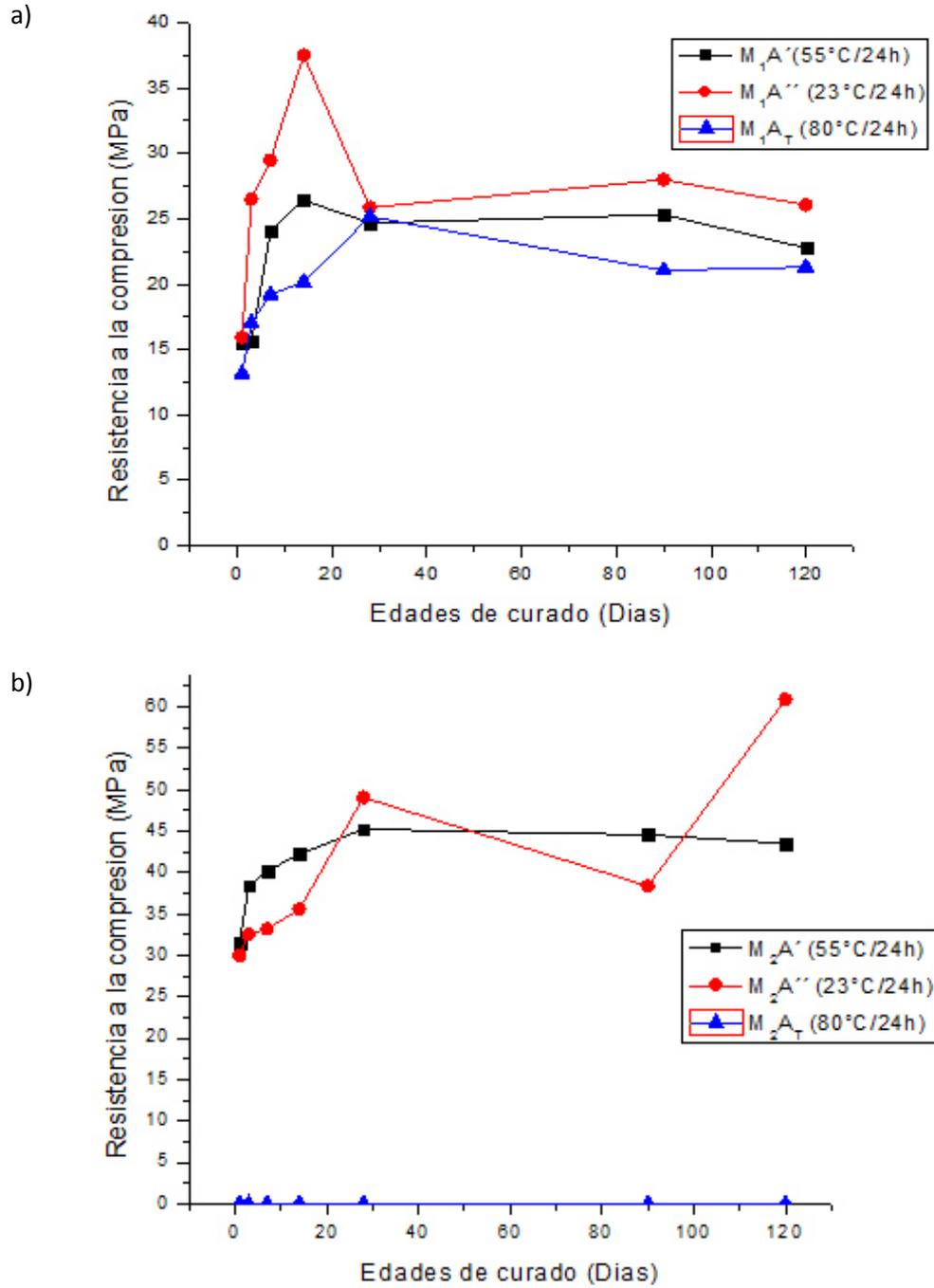
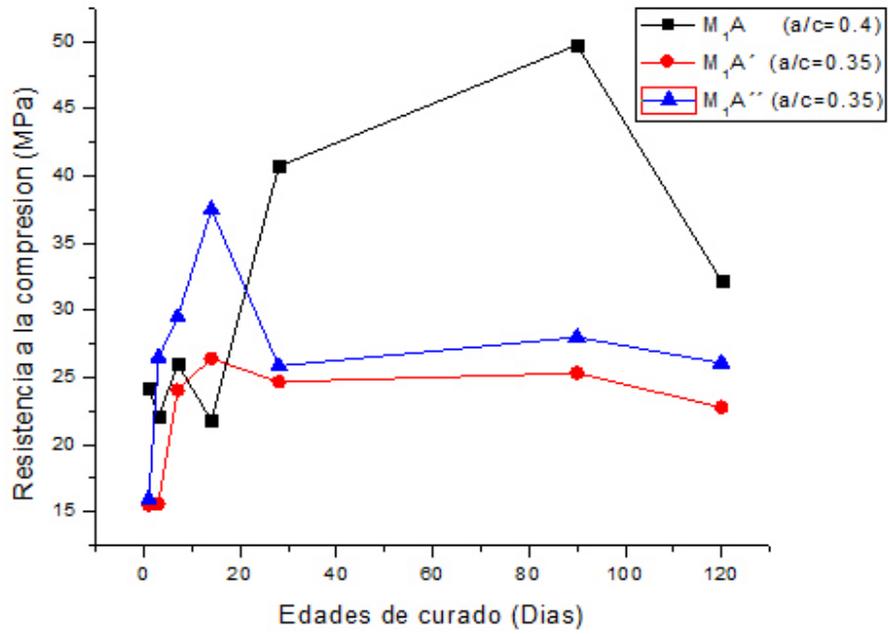


Figura 10. Efecto de las temperaturas de curado en la resistencia a la compresión, a) sistemas de módulo 2 y b) sistemas de módulo 2.5.

4.1.4. Efecto de la Relación a/e en el Desarrollo de RC

En la figura 10 se muestra la tendencia que tiene la RC en disminuir conforme se incrementa la relación a/c, de 0.35 a 0.4, tanto, para los sistemas de módulo 2 (M_1A , M_1A'), como para los sistemas con módulo de 2.5 (M_2A , M_2A'), se muestra que para una relación de 0.35 se presenta en la mayoría de las edades una RC superior, esto debido a la baja cantidad de agua que contiene el cementante y por ende a la poca porosidad del material resultante. Un incremento en el contenido de agua genera un aumento en la porosidad del geopolímero, ya que el exceso de agua ocupa estos poros y puede retardar el proceso de geopolimerización, otorgándole más tiempo al sistema de promover las reacciones de disolución y reprecipitación. Este comportamiento indica que los geopolímeros siguen al igual que los CPO la tendencia de la ley de Abram, según ésta, la resistencia a la compresión de las mezclas de concreto, morteros o pastas varía inversamente con la relación a/c. Cabe señalar que un exceso de agua puede diluir la reacción o lixiviar los componentes solubles y transportarlos, afectando negativamente a las reacciones de geopolimerización y por ende las resistencias mecánicas.

a)



b)

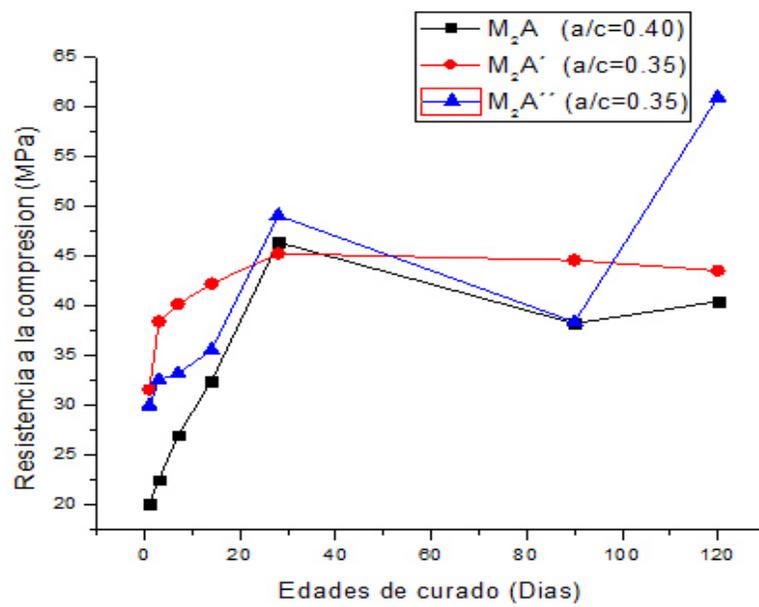


Figura 11. Efecto de la relación a/c en la resistencia a la compresión, a) sistemas de módulo 2, y b) sistemas de módulo 2.5.

4.1.5. Resistencia a la flexión (RF)

Los resultados de RF se muestran en la figura 12, los resultados representan del 2 al 5% de la RC, similar a los reportados por otros investigadores^[125]. La pérdida de RF con el tiempo observado en varias mezclas de curado, es probablemente debido al hecho de que la reacción de los productos de hidratación C-S-H, N-A-S-H y C-A-S-H, competirán entre sí por los silicatos solubles, dando lugar a un cementante compuesto de dos fases porosas que conducen a la pérdida de resistencia. Otra explicación se relaciona con la formación de un gel similar al que tiene lugar en activaciones alcalinas de cementantes de CPO, de modo que el aumento de volumen del gel podría explicar la pérdida de resistencia.

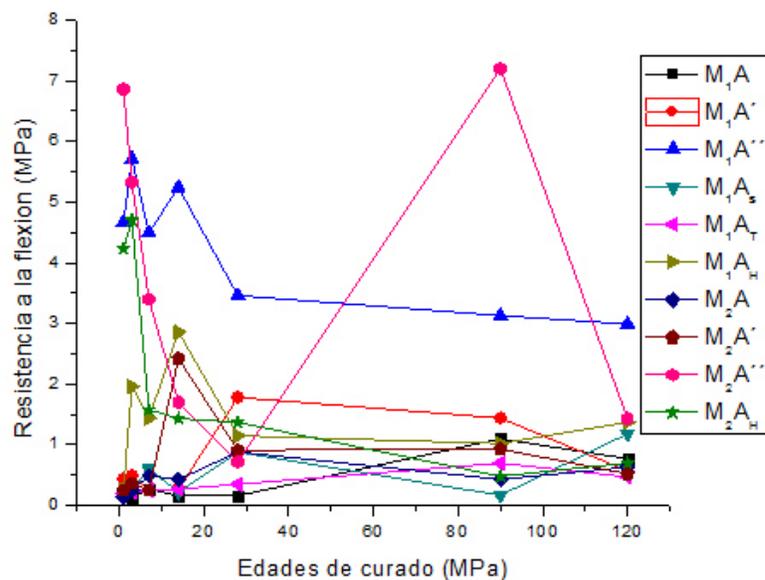


Figura 12. Resistencia a la flexión de los sistemas de pastas.

4.2. Resistencia Mecánica de los Morteros

Los resultados de resistencias de los morteros geopoliméricos se muestran en la Tabla 9. De los tres sistemas estudiados los que presentan mejores RC, al igual que las pastas fueron los de módulo 2.5 (M₁, M₃).

Tabla 9. Resistencias Mécanicas de los Sistemas de Morteros (Mpa).

Mezcla	Resistencia a la Compresión (Mpa)					
	Edades de Curado (Días)					
	1	3	7	14	28	90
M₁	22.90	37.88	40.35	38.80	48.47	46.71
M₂	6.65	6.52	34.67	22.80	34.01	31.43
M₃	13.51	14.72	31.54	17.33	25.87	42.46
	Resistencia a la Flexión (Mpa)					
M₁	6.92	3.09	2.42	2.86	2.61	4.92
M₂	3.73	2.61	4.60	4.63	3.98	6.77
M₃	4.25	4.53	4.82	4.17	4.59	5.15

4.2.1 Efecto de la Relación a/e en la RC

Al igual que en las pastas, los sistemas que presentaron mayores RC fueron las que se realizaron con módulo de 2.5 del silicato, pero con relación a/e de 1:1 (M₁). La figura 13, muestra los resultados de RC frente al tiempo de curado como una función de la relación a/e, desde el primer día de curado se presentan resistencias considerables en algunos sistemas como en M₁ de 22 Mpa y que se encuentra en aumento con el paso del tiempo, para los sistemas con relación a/e de 2.5:1 (M₂ y M₃), estas resistencias se ven disminuidas por efecto del aumento en el contenido de arena. Aunque las resistencias a 1 día de curado para M₂ son considerablemente bajas, estas a los 7 días llegan alcanzar hasta 34 Mpa y siguen ascendiendo con el paso del tiempo hasta 46 Mpa a los 90 días de curado, para el sistema M₃ las resistencias iniciales fueron de 13 Mpa, pero con el paso de tiempo ascienden hasta 31 Mpa a 90 días de curado, un poco mas bajas que las que se reportaron en M₂, esto atribuible al bajo módulo del silicato de M₃. La RC de los morteros geopoliméricos disminuyó con el aumento de la relación a/e, aunque algunas veces la adición de agregado puede fortalecer a la matriz del geopolímero, en muchos casos el agregado fino reduce las propiedades mecánicas de los cementantes, como en esta investigación. La RC mayor a 30 Mpa después de 28 días de curado puede ser considerado como prometedora para la realización de concretos para fines estructurales, alternativamente, la cantidad de agregado se podría aumentar para aplicaciones en otros materiales

geopoliméricos^[126]. Esto es importante porque la reducción de la cantidad de cementante (aumentando la de agregado) podría reflejarse en menores costos, por lo que la cantidad adecuada de agregado se va a utilizar dependiendo de la aplicación requerida.

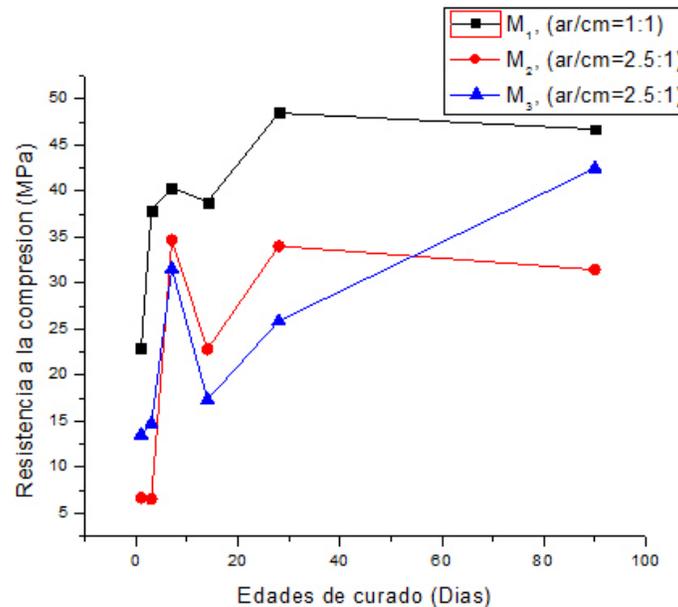


Figura 13. Resistencia a la compresión de los sistemas de morteros.

4.2.2 Resistencia a la Flexión (RF)

Las RF de los morteros geopoliméricos se muestra en la figura 14, se observa que a edades tempranas se tienen resistencias de 7 Mpa en M₁, correspondiente al 30% de la RC, sin embargo; conforme pasa el tiempo de curado esta tendencia tiende a descender de manera gradual hasta alcanzar resistencias de 2, 3 y 4 Mpa a los 28 días de curado para y apartir de ahí tienen una tendencia de incrementar hasta llegar a 4,6 y 5 Mpa a los 90 días de curado para M₁, M₂ y M₃, respectivamente. Esta pérdida de resistencia al igual que en las pastas, es probablemente debida a la reacción de los productos de hidratación, ya que éstos tenderán a competir por los silicatos solubles para estabilizarse, dando

lugar a un cementante compuesto de dos fases porosas que conducen a la pérdida de resistencia.

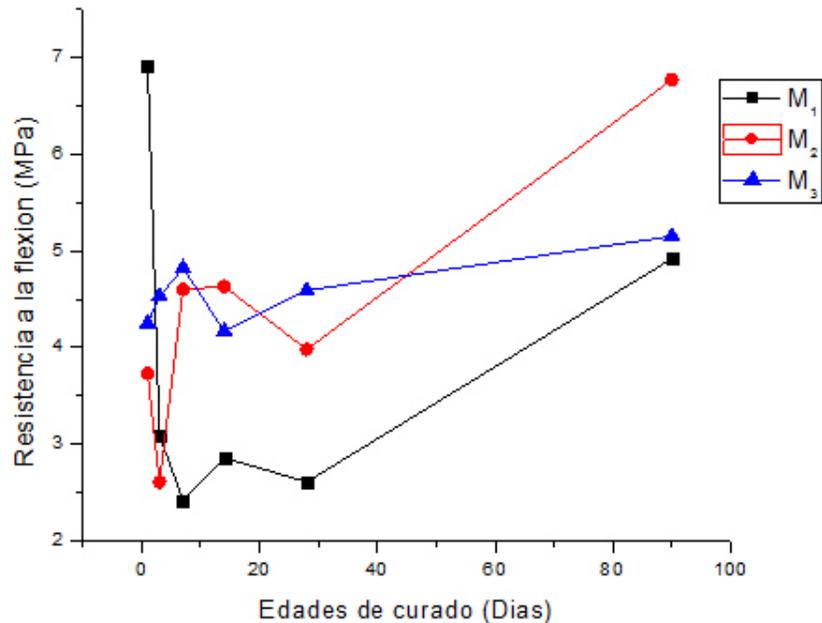


Figura 14. Resistencia a la flexión de los morteros geopoliméricos.

4.2. Proceso de Hidratación de los Sistemas Geopoliméricos por DRX

Una de las técnicas importantes para elucidar el proceso de reacción de los productos de hidratación de los diferentes sistemas evaluados es por medio de DRX, aunque en investigaciones previas donde se activan diferentes tipos de escorias se ha demostrado que los productos de hidratación se caracterizan por ser materiales predominantemente amorfos o muy poco cristalinos, con esta técnica se puede determinar el efecto que tiene el activante alcalino para la formación de fases en el proceso de la geopolimerización.

Los sistemas que presentaron mejores propiedades mecánicas se analizaron para determinar los principales productos de la reacción y la manera en que estos se desarrollaron durante su periodo de curado. Estos sistemas como puede observarse en la sección 4.1 fueron el de módulo de 2.5 por presentar

mayores resistencias, y para hacer una comparativa, pero con menor resistencia uno de módulo 2. Además, para visualizar con más facilidad el proceso de la reacción se comparó el difractograma de la sección 3.1 correspondiente a la escoria, con los difractogramas de los procesos de la geopolimerización de estos dos sistemas de pastas.

Los patrones de difracción de rayos x del proceso de geopolimerización se muestran en la figura 15a y 15b para los sistemas con módulo $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 2.5 (M_2A y M_2A'') y con menor resistencia mecánica uno de módulo 2 (M_1A), en la figura 16 curados hasta por 90 días. Para todos los casos es posible observar productos no detectados en la escoria de compuestos anhidros de un silicoaluminato tipo sodalita $[\text{Na}_6(\text{AlSiO}_4)_6]$ y un silicoaluminato de calcio de composición $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$. Ambas fases podrían ser remanentes de la descomposición parcial provocada por el curado inicial de los productos de hidratación característicos de los geopolímeros de materiales puzolánicos silicoaluminosos, como la hidrosodalita del tipo zeolítico o gel N-A-S-H y el gel de silicoaluminatos de calcio hidratados C-A-S-H. Dicha descomposición se ha reportado viable a mayor temperatura a través del rompimiento de uniones de hidrogeno de las moléculas de agua de estas fases. Es importante mencionar que ambos geles poseen una estructura predominantemente amorfa o nanocristalina lo cual, similar que el gel de C-S-H de CPO los hace difíciles de caracterizar por DRX. Por otra parte, se detectaron picos de hidratos de silicato de calcio C-S-H a 22.1 , 47.5 y $63.2^\circ 2\theta$, lo cual evidencia su formación y supone una estructura de esta fase con un ordenamiento más regular que el C-S-H típico del cemento gris.

Los resultados sugieren la presencia de tres productos de hidratación resultantes del proceso de geopolimerización: C-S-H, N-A-S-H y C-A-S-H, similar a los reportes de otros estudios donde se activa escoria con silicato de sodio. Dichas fases poseerían una estructura predominantemente amorfa, como lo puede

corroborar el mantenimiento de la joroba entre 20-40° 2 theta representando la formación de un gel geopolimérico vítreo.

En los difractogramas se observa la forma en que los picos correspondientes a los productos de reacción presentan cambios conforme incrementa el tiempo de curado, lo que se atribuye al avance de las reacciones y a la mala cristalinidad del C-S-H y al gel geopolimérico N-A-S-H y C-A-S-H producidos en las pastas. De hecho, una vez mezclada la escoria con la solución alcalina, el gel geopolimérico y el C-S-H podrían formarse después del fraguado y el endurecimiento.

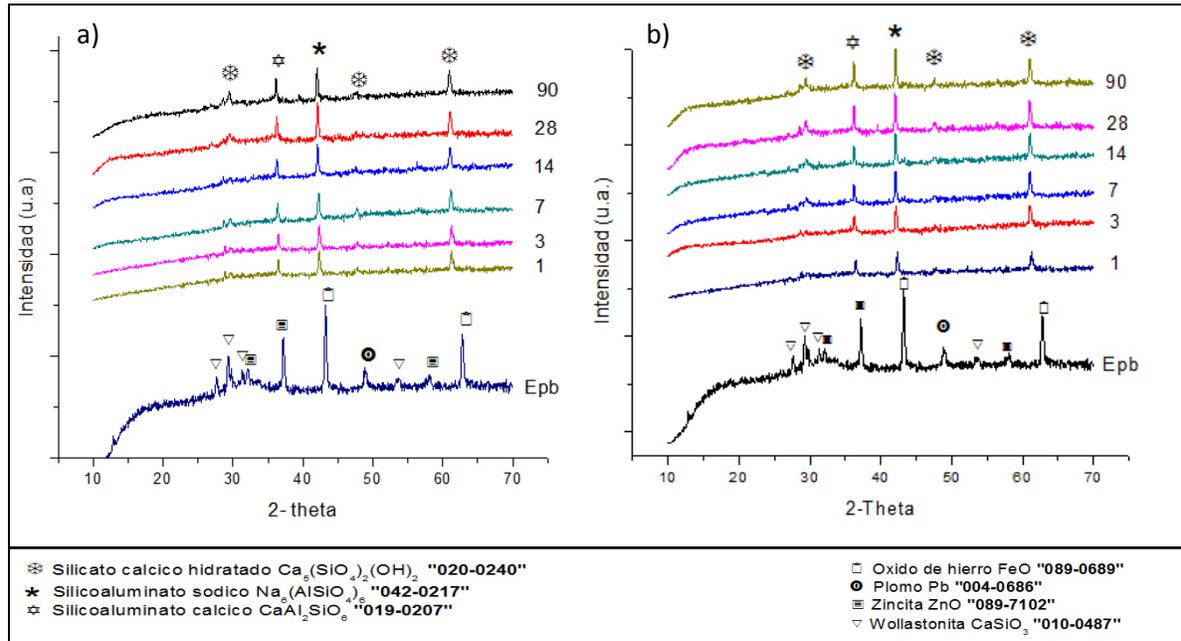


Figura 15. Difractogramas del material geopolimérico curado hasta 90 días, a). M_2A y b). M_2A

Los difractogramas de la figura 16a muestran la misma tendencia que los sistemas M_2A y M_2A para desarrollar los productos de reacción, se aprecia como incrementan las intensidades de los picos con el paso del tiempo de curado. La forma en que cambia el difractograma de la escoria una vez realizada la pasta, pierde amorficidad para convertirse en un material semicristalino, al igual que otros

materiales geopoliméricos que después de la reacción tienen esa misma tendencia.

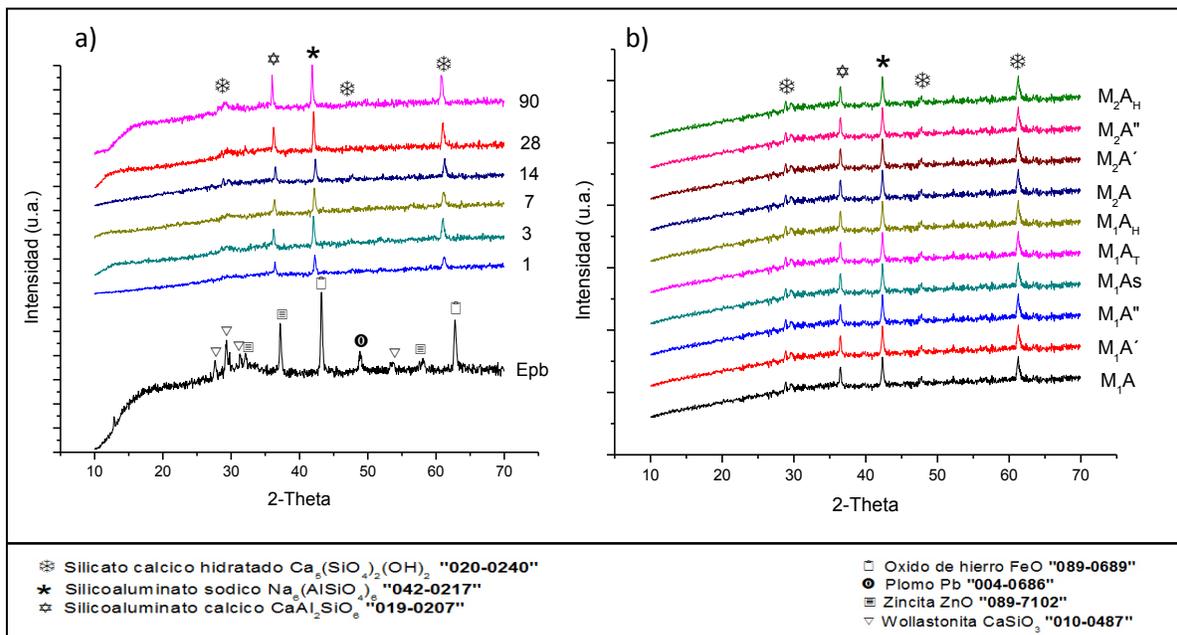


Figura 16. Difractogramas del material geopolimérico curado hasta 90 días, a). M₁A y b). comparación de pastas

El difractograma de la figura 16b, se utilizó para representar el comportamiento de cada una de las mezclas a los 90 días de curado, se aprecia que las intensidades son similares, esto debido a que se tiene la misma edad de curado y a que se los productos de la reacción son los mismos, aparece una zona característica de reactividad para estos materiales de 30 a 40° 2-theta donde se representan con mayor frecuencia los silicoaluminatos y en algunos casos, zeolitas artificiales.

4.3. Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

El análisis espectral por FTIR se puede utilizar para identificar los grupos funcionales específicos presentes en el proceso de geopolimerización, por ejemplo, para identificar los enlaces característicos de Si-O-T (T=A, Si) que se dan dentro de los geopolímeros obtenidos por la activación alcalina. La longitud de

onda de FTIR (cm^{-1}) asignada a las especies de silicio en los geopolímeros de los sistemas M_2A'' , M_2A y M_1A , se detallan en las figuras 17 y 18, respectivamente.

Los espectros muestran las bandas características resultantes de los procesos de la geopolimerización para materiales de este tipo. Las bandas de absorción a 1480 y 1410 cm^{-1} se asignan a la vibración de flexión del grupo OH de los productos de reacción hidratados. Los espectros muestran diferencias particulares en las principales bandas de los intervalos de 599 , 415 y 939.6 cm^{-1} como una función de la formación de cementante. Diversas investigaciones donde se han utilizado escorias de alto horno activadas alcalinamente, señalan a dichas bandas como representativas y derivadas de la formación de productos del tipo C-S-H^[127]; el amplio espectro en un valor de $1000\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$ se ha atribuido a la naturaleza y a las características heterogéneas de los geopolímeros^[128], donde la banda más fuerte a 939.6 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento asimétrico de Si-O-T (T=Al, Si), mientras que una banda débil a flexión del Si-O-Al se muestra de $600\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ derivadas de los productos C-A-S-H y N-A-S-H; por otra parte, las bandas de $1480\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$ indican la presencia de enlaces vibracionales de moléculas de O-H (H_2O) deformacionales^[129], indicando la presencia de agua no químicamente enlazada a productos en las muestras, tal vez atribuible a agua ocluida en las capas del gel geopolimérico análoga al “agua de gel” de las pastas de cemento Portland^[130].

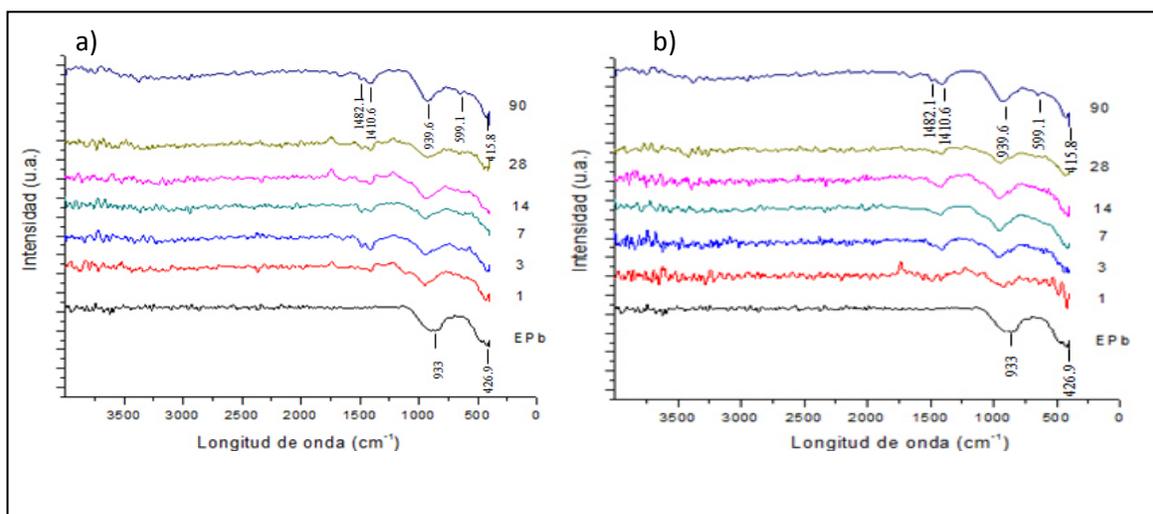


Figura 17. Espectros de IR del material geopolimérico curado hasta 90 días, a). M_2A'' y b). M_2A .

De los resultados de los espectrogramas, revelan que hay cambios significativos en algunas bandas. Una banda característica de la geopolimerización que aparece a 900-1200 cm^{-1} muestra como se hace mas ancha conforme incrementa el tiempo de curado en todos los sistemas, esto atribuible al proceso de reacción del álcali del activador, también se puede atribuir a que con el paso del tiempo los enlaces se encuentran mejor formados y por lo tanto son mas fuertes, tendiendo a negarse a la vibración ocasionada por la irradiación del infrarrojo, dando como resultado a una banda amplia característica del proceso de formación de los enlaces de los silicoaluminatos, enlaces como Si-O-T (T=Al, Si).

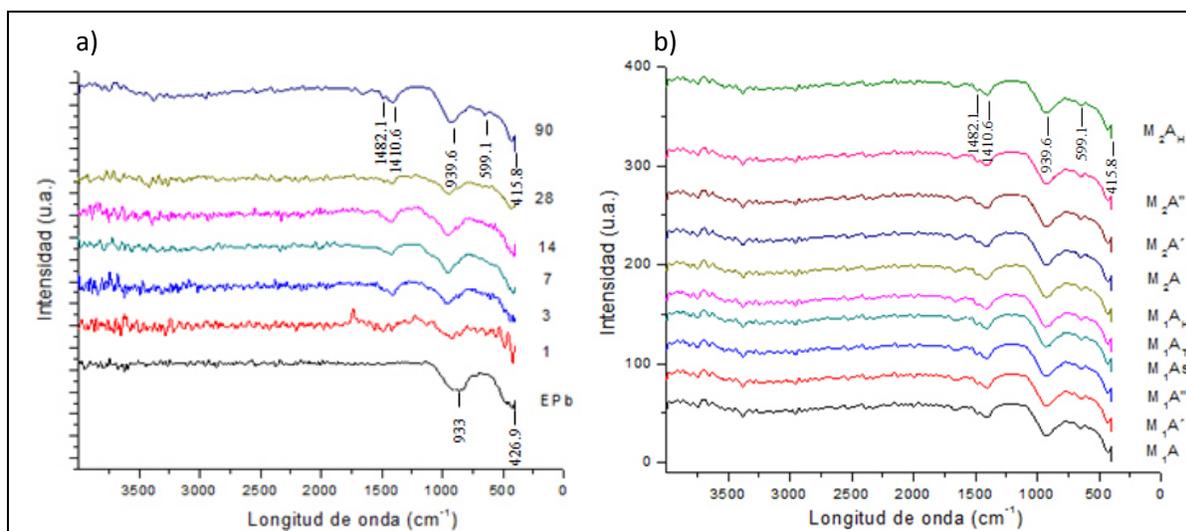


Figura 18. Espectros de IR del material geopolimérico curado hasta 90 días, a). M₁A y b). comparación de pastas.

El pico de vibración que se observa con mayor intensidad en todos los sistemas de las figuras 17 y 18, muestra un desplazamiento de cómo estaba en la escoria a 933 cm^{-1} , asignado a la vibración asimétrica de Si-O⁻ a regiones mas lejanas de 939 cm^{-1} , después de la reacción álcali del activador. Esto significa que el silicato de sodio en la escoria se había convertido en C-S-H después de un día de curado. Luego, la nueva señal que aparece en las pastas a 599 cm^{-1} puede atribuirse a vibraciones de doble anillo, causada por el hecho de que las

composiciones de Si-Al de la estructura (geopolímeros) se formaron después de la reacción álcali del activante a partir de un día de curado.

No hubo cambios significativos en las bandas espectrales de las muestras que utilizaron diferentes módulo del silicato; es decir, de las muestras de la figura 17 con módulo de 2.5 y las de la figura 18 con módulo 2, no presentan cambios en cuanto a bandas espectrales, lo que se muestra es que la banda amplia de 900-1000 cm^{-1} se vuelve mas amplia conforme incrementa el tiempo de curado. Los principales enlaces de Si-O (alrededor de 933 cm^{-1}) y los enlaces de Si-O-Al (alrededor de 420 cm^{-1}) en los espectros para el gel de C-A-S-H y N-A-S-H se hicieron mas fuertes y mas estrechos con el incremento del módulo del silicato, esto en comparación con la figura 17a (M_2A) y 18b (M_1A). Los espectros de la figura 18b muestra las principales bandas vibracionales de todos los sistemas geopoliméricos curados hasta 90 días, no se presentan cambios significativos, ya que se tienen las mismas bandas espectrales.

4.4. Analisis Termogravimetrico (TGA/DTA)

El análisis termogravimetrico “TGA/DTA” (la primera derivada de la masa residual frente a la temperatura), desde la temperatura ambiente hasta 800°C, para la muestra M_2A seleccionada de las pastas de geopolímeros, se representa en la figura 19. Se puede observar a partir de TGA que se produjo una pérdida de masa del 16% en el intervalo de temperatura de ensayo, lo que implica que la muestra de la pasta del geopolímero retuvo aproximadamente el 16% de agua después del curado, de los cuales el 12% se perdió en las temperaturas inferiores a los 100°C. El resto se une, ya sea, herméticamente o se difunde en la superficie del geopolímero, que continúa evolucionando a temperaturas más altas en una reacción de deshidratación, y se perdió como H_2O gaseoso.

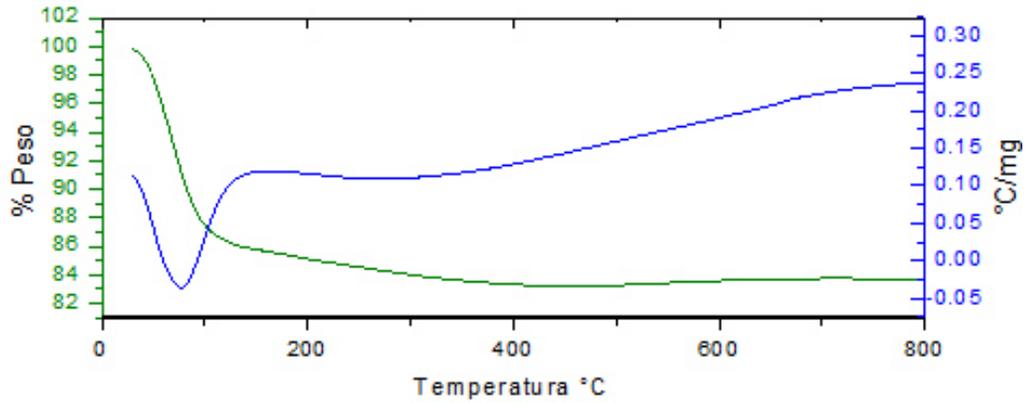


Figura 19. Termograma del sistema geopolimérico M₂A”.

La curva de DTA da un solo pico endotérmico a aproximadamente 100°C debido a la deshidratación (evolución del agua), que es típico para geopolímeros y difiere de los CPO. Se sabe que las curvas de DTA para CPO normalmente muestran dos picos endotérmicos alrededor de 135 y 500°C que se atribuyen a la pérdida de agua y a la descomposición del Ca(OH)₂, respectivamente ^[130, 131].

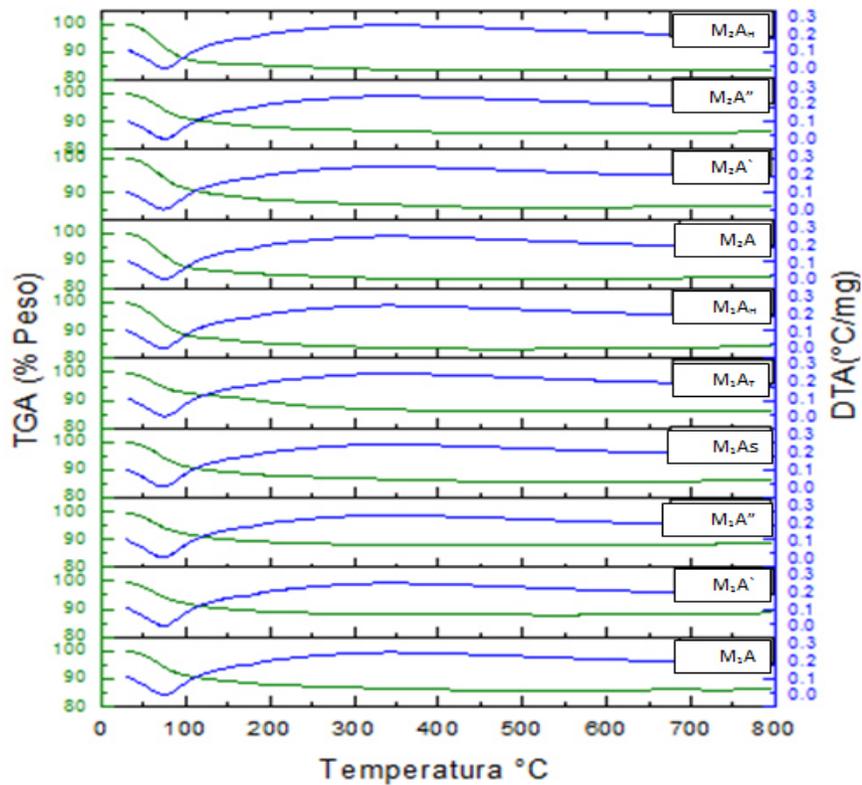


Figura 20. Termogramas de los sistemas geopoliméricos curados a 90 días.

Los termogramas de la figura 20 muestran la misma tendencia a descomponerse del material, los picos característicos de DTA y las caídas del TGA son idénticos en cada sistema, representan la pérdida de agua después del curado a una temperatura entre los 75°C y los 110°C. Esto es indicativo de que el módulo del silicato, la temperatura de curado y las relaciones a/c de los sistemas geopoliméricos no afectan en el comportamiento térmico del material.

4.5. Microscopia Electronica de Barrido (MEB)

En base a los resultados por los análisis anteriores, se determinó que los principales productos de la reacción por la activación alcalina fue un tipo C-S-H y un gel geopolimérico del tipo silicoaluminato, para lo cual, es necesario hacer un análisis microscópico para dilucidar estos resultados en base a morfología y composición química. Las muestras seleccionadas para analizarlas por MEB fueron aquellas que presentaron las mejores resistencias mecánicas.

- **Sistema M₂A”**

La figura 21 muestra las micrografías del sistema M₂A” a 1día de curado con módulo del silicato de 2.5, relación a/c de 0.35 y curado a una temperatura ambiente de 23°C se observa que a edades tempranas se tiene poca cantidad de productos de reacción como C-S-H, C-A-S-H y N-A-S-H, esto debido a que la escoria (EPb) no se encuentra bien hidratada, se tienen en la figura 21a y b, partículas de tonalidad gris correspondientes a la escoria que no ha reaccionado. De acuerdo a un análisis puntual se determinó que en su mayoría como resultado de la reacción aparecen C-S-H, ya que presentan mayores concentraciones de Si, Ca y en su minoría Fe, Zn, Pb.

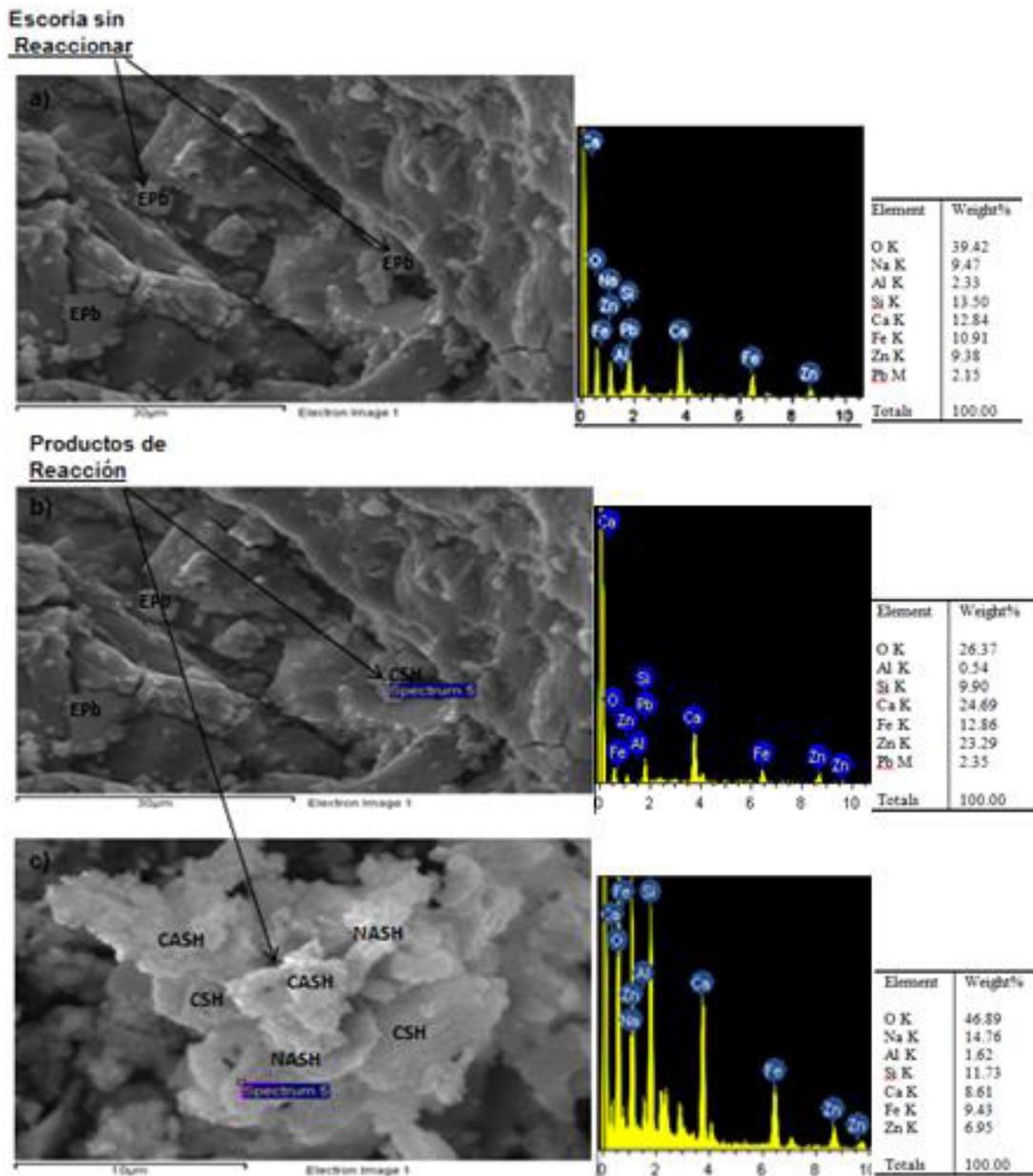


Figura 21. Micrografías del sistema M₂A' a 1 día de curado, obtenidas por MEB, a,b). 500x y c). 10000x.

La micrografía de la figura 21c fue tomada a 10000x con objeto de identificar los principales productos de reacción que aparecen como C-S-H en su mayoría y en menor proporción los silicoaluminatos C-A-S-H y N-A-S-H, por contener altas concentraciones de Si y Ca, y en menor concentración Al y Na, en

una nube de forma conglomerada cada fase, por lo que se entiende que se encuentran peleando por el silicio libre para poder formarse.

A partir de los 28 días de curado los productos de hidratación se van desarrollando de manera más acelerativa, y en algunas secciones se puede identificar el C-S-H fuera de la nube de productos como se observa en la figura 22^a; Sin embargo, también aparecen los productos del gel geopolimérico en combinación con el silicato de calcio en diversas zonas a magnificaciones de 7000x, esto se refleja con la resistencia a la compresión tanto en esta edad como a edades posteriores de 90 días donde la presencia de estos productos de la reacción se vuelven mas representativas, como puede verse en la figura 22b.

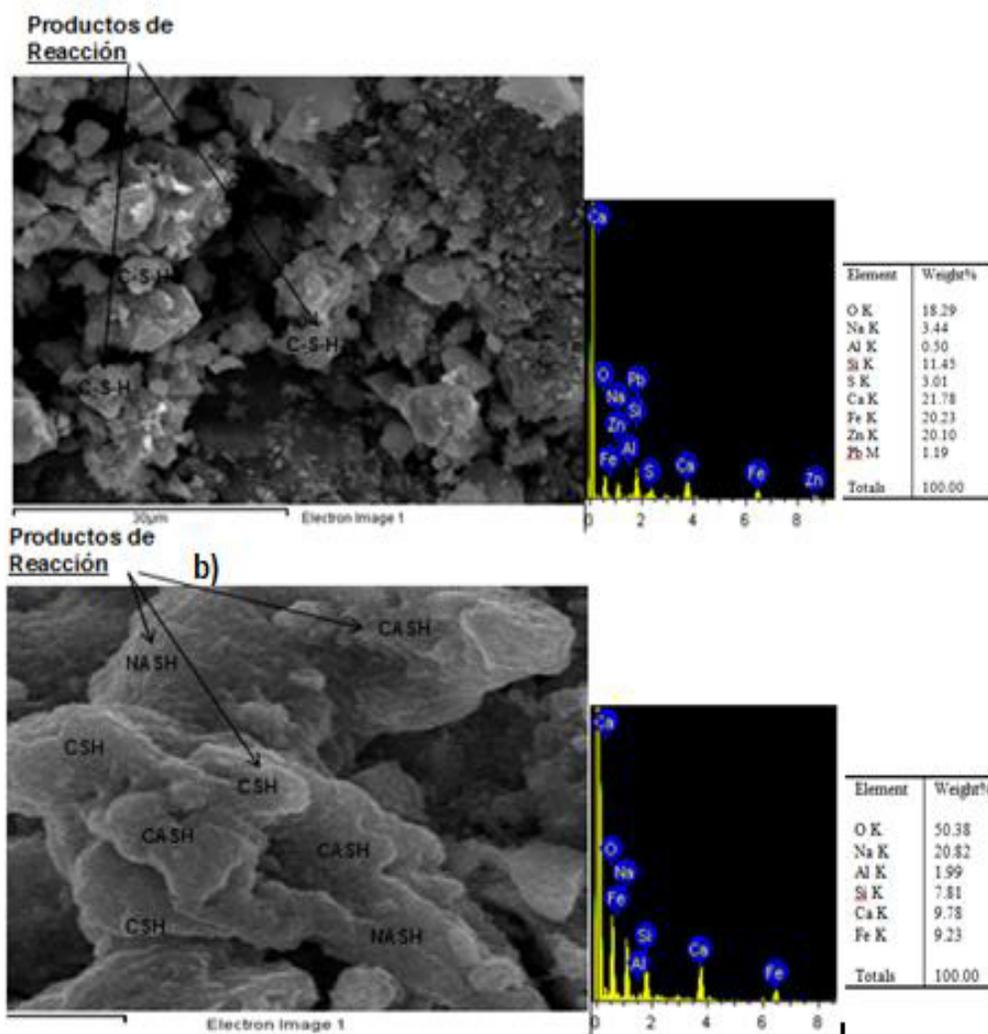


Figura 22. Micrografías del sistema M₂A” a 28 y 90 días de curado, obtenidas por MEB, a). 500x y b). 7000x.

En base a este análisis, se llega a que en edades tempranas el proceso de hidratación es lento por un sistema de disolución en donde se rompen los enlaces de Si y O, quedando radicales libres de OH que se precipitan con el activador alcalino para formar los productos de la reacción, pero como este proceso necesita de la liberación de cierta cantidad de energía, el proceso es demasiado lento. Conforme transcurre el tiempo de curado en edades superiores a los 28 días se muestra mayores concentraciones de silicatos y por ende mayor proporción de productos y microestructuras más densas, todo aunado al desarrollo de la resistencia a la compresión.

- **Sistema M₂A'**

La figura 23 muestra las micrográficas del sistema M₂A' a 28 y 90 días de curado con módulo del silicato de 2.5, relación a/c de 0.35 y curado acelerado a una temperatura de 55°C/24h. También se observa que a edades superiores a los 28 días y a análisis puntuales, que en su mayoría, como resultado de los productos de la reacción aparecen C-S-H, ya que presentan mayores concentraciones de Si y Ca; Sin embargo, también se observan de acuerdo a EDS suficiente concentración de Na y Al para la formación de geles geopolímeros como C-A-S-H y N-A-S-H, como se muestra en la figura 23a.

Posteriormente, a edades tardías el proceso de hidratación se desarrolla con mejor rapidez obteniéndose más contenido de productos de reacción como se muestra en la figura 23b, esto en relación a la resistencia a la compresión. Conforme incrementa el tiempo de curado el proceso de disolución y precipitación ocasionan una mejor densificación de la matriz formada y como resultado una mejora en el desarrollo del proceso de la reacción.

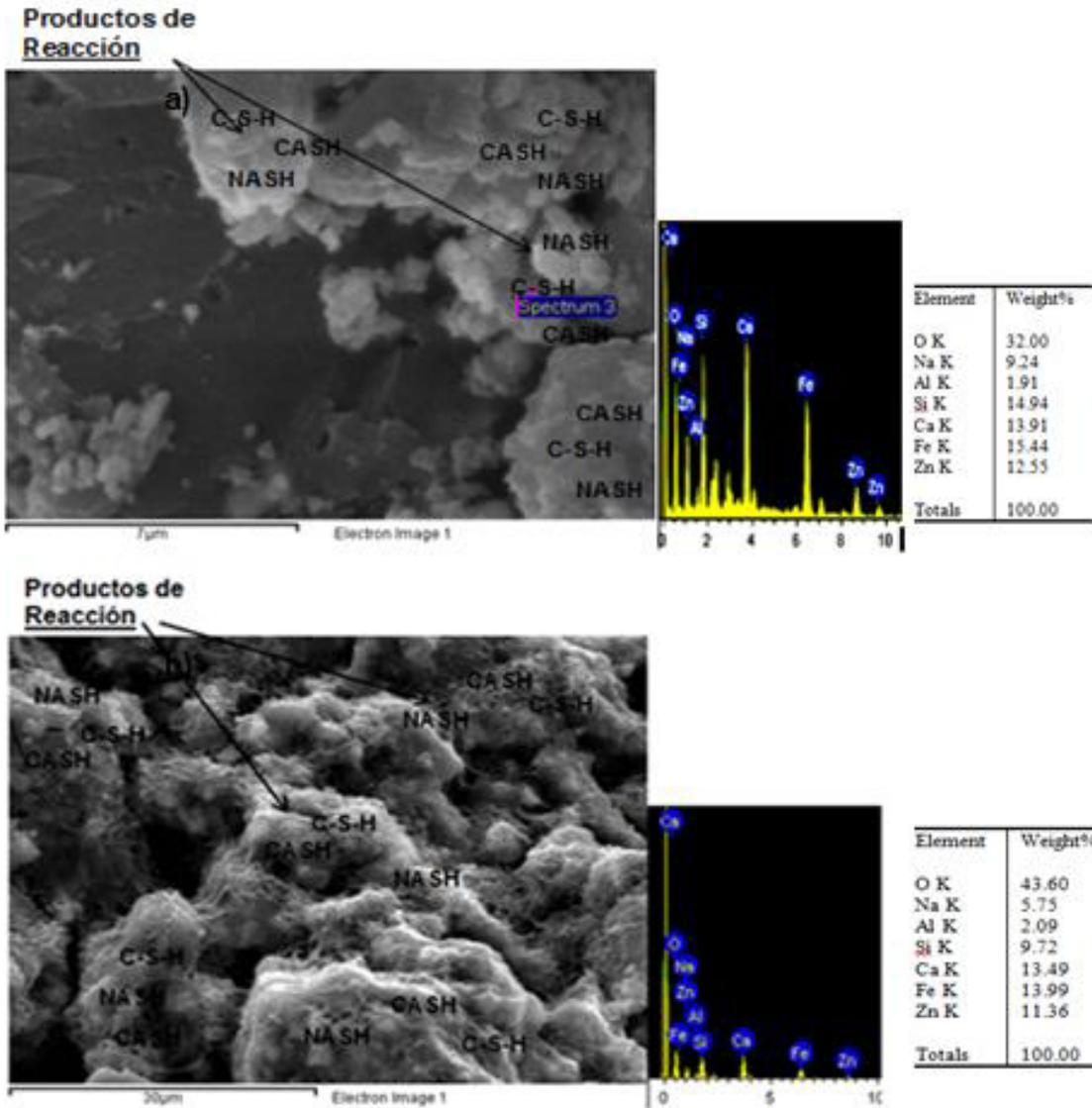


Figura 23. Micrografías del sistema M_2A' a 28 y 90 días de curado, obtenidas por MEB, a). 1500x y b). 5000X.

- **Sistema M_2A**

La figura 24 muestra las micrografías del sistema M_2A a 28 y 90 días de curado con módulo del silicato de 2.5, relación a/c de 0.40 y curado acelerado a una temperatura de 55°C/24h. También se observa que a edades superiores a los 28 días y a análisis puntuales, que en su mayoría, como resultado de los

productos de la reacción aparecen C-S-H, ya que presentan mayores concentraciones de Si y Ca; Sin embargo, también se observan de acuerdo a EDS suficiente concentración de Na y Al para la formación de geles geopoliméricos como C-A-S-H y N-A-S-H, como se muestra en la figura 24a.

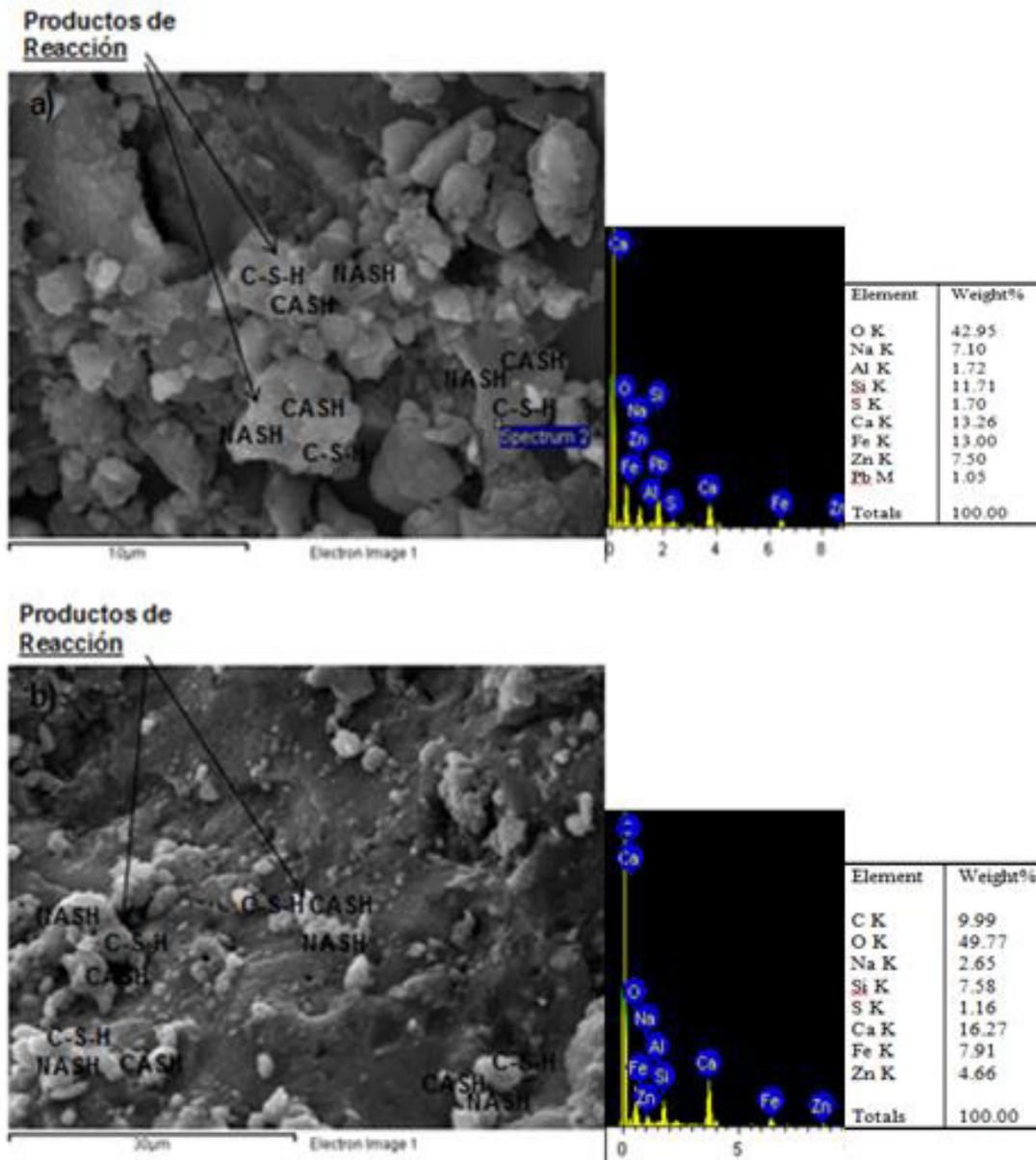


Figura 24. Micrografías del sistema M₂A a 28 y 90 días de curado, obtenidas por MEB, a). 5000x y b). 1500X.

Con el incremento del tiempo de curado después de 90 días resultó en un avance del desarrollo del proceso de reacción. Dando como resultado en una mayor disolución de la escoria y a mayor condensación de los productos formados como C-S-H y geles de la geopolimerización como el C-A-S-H y el N-A-S-H que se muestran en la figura 24b como resultado de la concentración de Si y Al que presenta.

- **Sistema M₁A**

La figura 25 muestra las micrografías del sistema M₁A a 28 y 90 días de curado con módulo del silicato de 2, relación a/c de 0.40 y curado a una temperatura de 55°C/24h. De acuerdo a un análisis puntual a 28 días de curado se determinó que en su mayoría como resultado de la reacción aparecen C-S-H, ya que presentan mayores concentraciones de Si, Ca y en minoría los productos correspondientes al gel geopolimérico C-A-S-H y N-A-S-H porque se muestra en la micrografía de la figura 24a bajas concentraciones de Al y Na, pero suficientes para la obtención de estos productos de reacción.

Posteriormente, a edades tardías el proceso de hidratación se desarrolla con mejor rapidez obteniéndose mas contenido de productos de reacción como se muestra en la figura 24b, esto en relación a la RC. Conforme incrementa el tiempo de curado el proceso de disolución y precipitación ocasionan una mejor densificación de la matriz formada y como resultado una mejora en el desarrollo del proceso de la reacción.

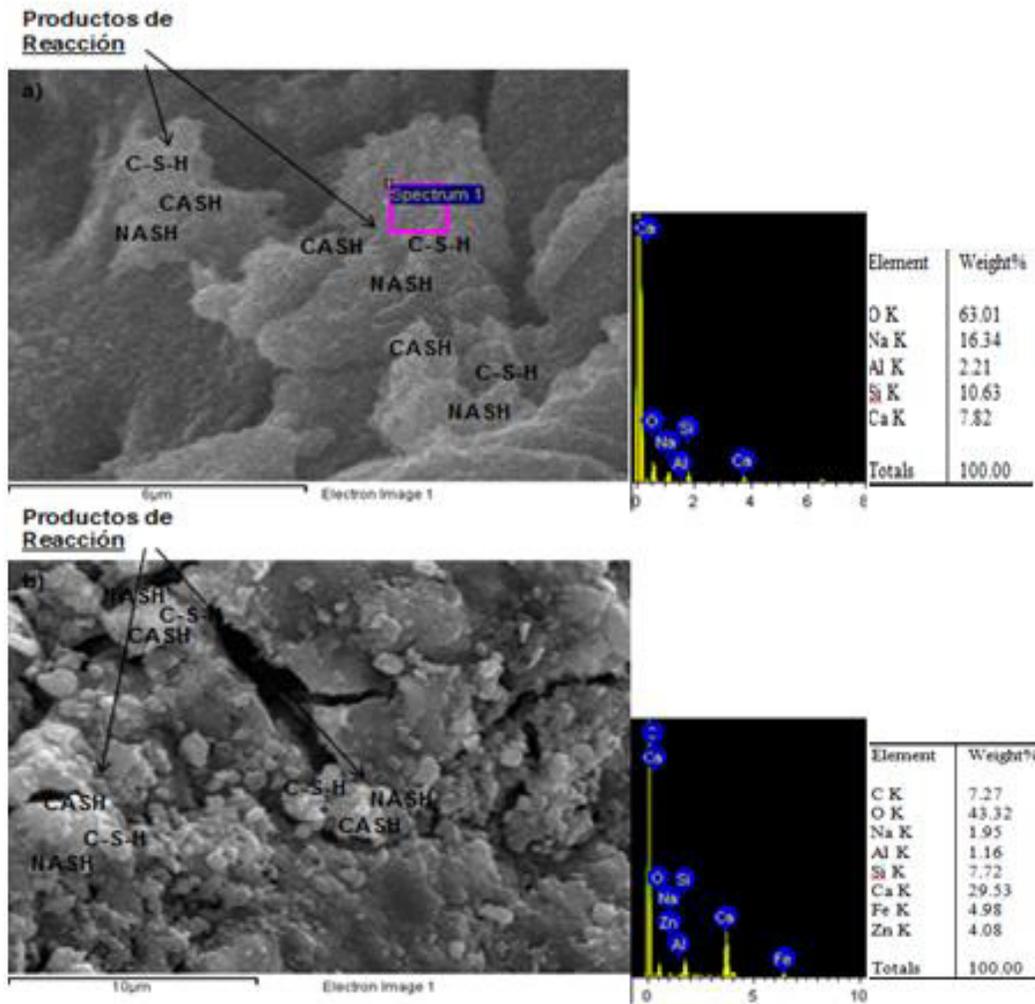


Figura 25. Micrografías del sistema M₁A a 28 y 90 días de curado, obtenidas por MEB, a). 5000x y b). 1500X.

4.6. Resistencia al Ataque Químico

Un material de construcción altamente alcalino con un pH por encima de 12.5 se ve gravemente atacado por medios ácidos donde el pH del ácido disminuye el pH del geopolímero a valores debajo de 6.5. Tratar el geopolímero con una solución altamente ácida como el HCl y H₂SO₄, resulta en una desaluminación de la estructura del aluminosilicato formado durante la reacción, tal ataque rompe los enlaces de Si-O-Al, aumentando el número de enlaces de Si-

OH y Al-OH, que a su vez eleva el número de iones de ácido silícico en la solución. Dando como resultado a una pérdida de masa de la estructura geopolimérica^[132].

La resistencia de los materiales al ataque ácido se estudió por la inmersión de morteros geopoliméricos de 50x50x50mm en soluciones de ácido sulfúrico y clorhídrico al 5%. Utilizando tres sistemas de morteros M_1 , M_2 y M_3 para cada solución.

Los especímenes tenían muy poco cambio en su apariencia después de los 90 días de la inmersión en las soluciones ácidas. Algunos presentaron un desblandecimiento en la superficie y otros un cambio de color en las muestras geopoliméricas expuestas al ácido clorhídrico como se observa en la figura 25, debido a que el sodio del activante se lixivia con el ácido y se concentra en la superficie de los especímenes. En el ácido sulfúrico no hubo ningun cambio en el color, pero muy pequeño cambio de apariencia por la presencia de fracturas perimetrales del espécimen, esto debido a pequeñas expansiones que se presentan por el efecto del sulfato que le proporciona el ácido como se observa en la figura 26.

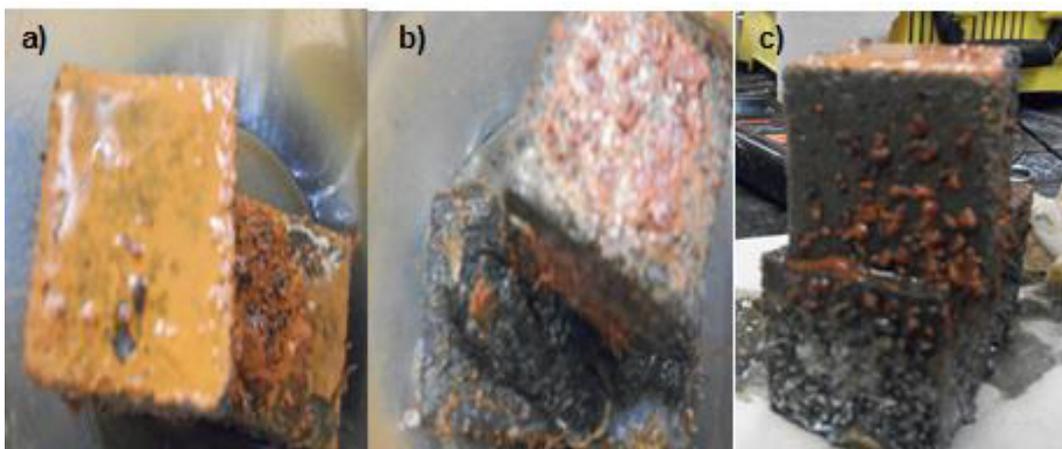


Figura 26. Especímenes expuestos a ácido clorhídrico por 90 días, a). M_1 , b). M_2 y c). M_3 .

La Tabla 10 da los cambios de peso de los especímenes expuestos a soluciones ácidas. Entre las muestras expuestas, el mejor rendimiento en cuanto a pérdida de peso, fue de muestras que tenían alto contenido de arena con una relación $a/e=2.5:1$, que tenían pérdidas en solución de ácido clorhídrico de 0.37% y 2.61%, M_2 y M_3 , respectivamente. Para las muestras expuestas a ácido sulfúrico las que presentaron mejor rendimiento de 3.83% fue M_1 con una relación $a/e=1:1$

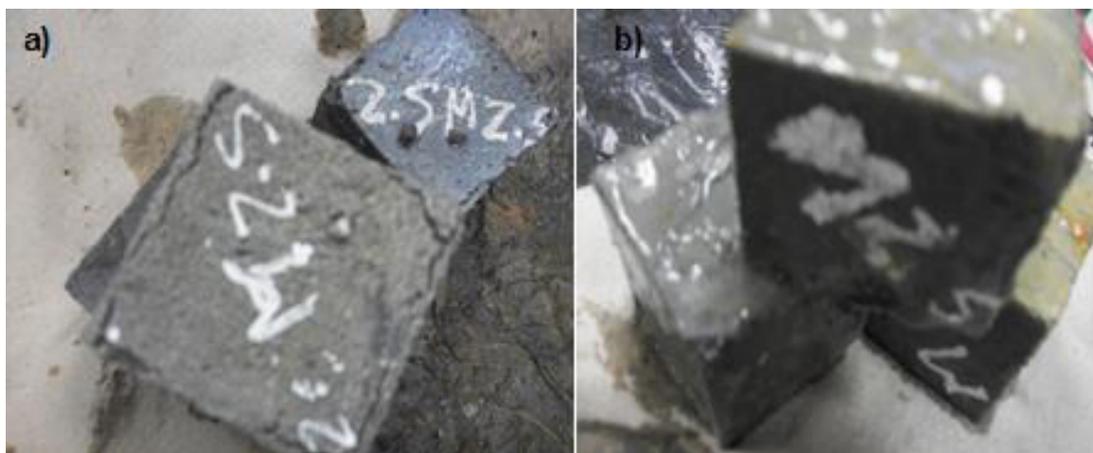


Figura 27. Especímenes expuestos a ácido sulfúrico por 90 días, a). M_1 , b). M_2 , M_3 .

Tabla10. Pérdida de peso de los especímenes a 90 días de exposición a ácidos.

HCl			
Mezcla	Peso Antes de Exp. (gramos)	Peso Después de Exp. (gramos)	Pérdida (%)
M1	329.95	317.5	3.77
M2	314.4	313.25	0.37
M3	314.4	306.20	2.61
H₂SO₄			
M1	329.95	317.3	3.83
M2	314.4	298.5	5.07
M3	314.4	295.33	6.07

Los resultados de durabilidad en términos de RC para los sistemas expuestos a ácidos HCl y H₂SO₄ por un período de inmersión de 90 días se muestran en la figura 27 y 28, respectivamente. Se observa la misma tendencia

en los sistemas de ambas soluciones, en ácido clorhídrico se tiene una disminución de resistencia de 42.46 Mpa a 29.75 Mpa en el mortero M₃ correspondiente al 29.93%, mientras que esta pérdida en ácido sulfúrico se vuelve mas significativa ya que el espécimen no expuesto presenta una resistencia de 42.46 Mpa y ya expuesto pierde resistencia a valores de 22.51 Mpa, correspondiente al 46.99% de pérdida, se sabe que en estos materiales geopoliméricos los ambientes ácidos rompen las cadenas poliméricas liberando iones de Al y los álcalis estabilizadores de Na ocasionando disminución de resistencias mecánicas, como en este caso. Esta disminución se hace mas evidente en la solución de ácido sulfúrico porque es un ácido mas severo que el clorhídrico, puesto que, los iones de sulfatos rompen las cadenas de Al con mayor facilidad que los cloruros, o mejor dicho, los iones de Al tienen mayor afinidad electrónica por los iones sulfato que para los iones cloro. Otra explicación a la pérdida de resistencia es que la escoria contiene calcio y esta tiende a reaccionar con el sulfato del ácido produciendo sulfato de calcio y como consecuencia una disminución en términos de resistencia.

Los demás sistemas no presentan pérdida de resistencia, esto se puede deber a que en comparación con M₃, M₁ tiene mayor contenido de escoria ya que se realizó con una relación a/e de 2.5:1, por lo que se tiene una matriz mas densa y por lo tanto, fuerte.

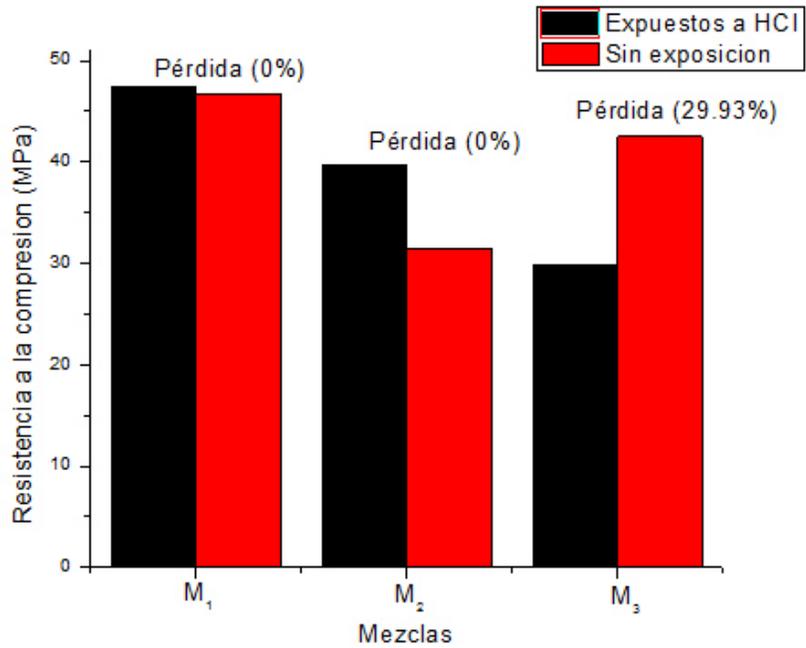


Figura 28. Resistencia a la compresión de los sistemas expuestos a HCl.

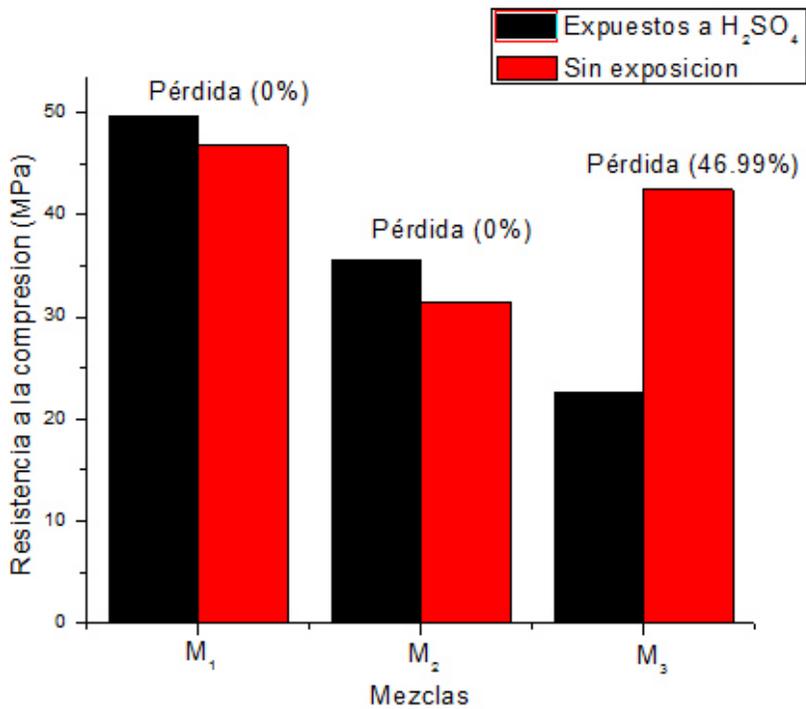


Figura 29. Resistencia a la compresión de los sistemas expuestos a H₂SO₄.

4.6. Comportamiento de Lixiviación de Metales Pesados por ICP-MS

Los resultados de las pruebas de lixiviación realizada por ICP-MS se muestran en la Tabla 11 de los principales metales pesados de los morteros geopoliméricos seleccionados, que consisten en Fe, Pb y Zn, representados en ppm (partículas por millón). Estos datos muestran que, en general, la inmovilización del Pb en los geopolímeros es altamente eficaz. El más alto valor de Pb observado fue de 1.192 ppm a 28 días de exposición, representando una eficacia de 99.99% y 1.203 ppm a 90 días de exposición con una efectividad de 99.99%, en la solución de $MgSO_4$ y H_2SO_4 , respectivamente. En agua desionizada presenta valores menores a 0.3 ppm lo que indica que es mucho más eficaz su inmovilización en esta condición de exposición. Esto de acuerdo a normativas de Estados Unidos como la EPA (Environmental Protection Agency), los parámetros que maneja la TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) y los límites máximos permisibles de la normativa Alemana, por sus siglas en alemán DIM (Deutsche Industrie Normen), se utilizaron estos parámetros como referencia por tener valores mas conservativos en cuanto a la lixiviación de metales pesados.

En cuanto al Fe^{2+} , regularmente, no se considera como un material contaminante, por lo que los organismos que regulan estos aspectos ambientales no tienen un parámetro como máximo permisible para considerarse como material peligroso en el medio ambiente. En lo que respecta al Zn, los resultados de lixiviación muestran que para ambientes ácidos como en H_2SO_4 no hay eficacia de inmovilización, prácticamente se lixivia todo el metal, ni en medios altamente salinos como Na_2CO_3 y $MgSO_4$, ya que presenta valores superiores a los límites máximos permisibles de los organismos de referencia, solamente y en algunos casos donde se expuso en H_2O desionizada se presentó inmovilización de Zn.

Tabla 11. Concentraciones en ppm de los metales analizados por ICP-AES, *NA: No Aplica.

Sistemas	Metales lixiviados			Sol. Lixiviante	Tiempo de exposición (Días)
	Fe (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)		
M ₁	<0.025	0.413	0.085	MgSO ₄	28
M ₁	15266.40	0.903	8627.92	H ₂ SO ₄	28
M ₁	<0.025	0.368	5.639	H ₂ O	28
M ₂	5173.84	0.497	3655.5	H ₂ SO ₄	28
M ₂	<0.025	0.265	4.943	H ₂ O	28
M ₂	<0.025	0.669	8.097	Na ₂ CO ₃	28
M ₂	0.060	1.192	17.921	MgSO ₄	28
M ₁	<0.025	0.918	15.861	Na ₂ CO ₃	90
M ₁	<0.025	0.524	4.529	H ₂ O	90
M ₁	16350	1.203	8785.92	H ₂ SO ₄	90
M ₂	5151.95	0.695	3532	H ₂ SO ₄	90
M ₂	<0.025	0.799	8.047	Na ₂ CO ₃	90
M ₂	<0.025	0.296	4.741	H ₂ O	90
M ₂	<0.025	0.456	0.075	MgSO ₄	90
Lim EPA^[133]	*NA	5.0	*NA		
Lim DIN^[134]	*NA	*NA	2.0 – 5.0		
Lim TCLP^[135]	*NA	5.0	5		

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES, APORTACIONES Y RECOMENDACIONES

En este trabajo se han detallado los resultados y la discusión de los mismos, en un estudio experimental llevado a cabo para investigar las características de la microestructura, productos de la reacción y la vinculación de estos con los resultados de resistencias mecánicas, tanto de pastas como de morteros, ambos a partir de la activación alcalina de una escoria de fundición de concentrados de Pb-Zn, con un silicato de sodio y modificando su módulo con la inclusión de hidróxido de sodio, por la técnica de geopolimerización. Del análisis microestructural a partir de DRX, SEM/EDS, FTIR, TGA/DTA y de las pruebas de resistencia mecánica, se obtuvieron las siguientes conclusiones y sugerencias.

5.1. Conclusiones

- De acuerdo a DRX, la EPb presenta una estructura predominantemente amorfa, que indica la factibilidad de utilizarse para este tipo de activaciones alcalinas, además; mostró la presencia de fases que se pueden utilizar para reaccionar y formar productos de hidratación como la wollastonita por presentar calcio en su estructura, también presentó unos picos característicos de amorficidad en un halo entre 20-40° 2-theta. Por lo que se facilitó la reacción de la geopolimerización.
- De los sistemas de pastas los que presentaron mejores RC fueron los que tenían mayor módulo del silicato. La resistencia a la compresión máxima a los 120 días de curado fue de 60.93 MPa para el sistema que contiene módulo de 2.5 (M₂A”), por lo tanto, se tiene que existe una relación directa entre la RC y este módulo, ya que esta misma tendencia se muestra en otros sistemas con el mismo módulo, al hacer una comparativa con los de módulo 2.

- De acuerdo a los DRX de los sistemas de pastas, los principales productos de la reacción fueron un C-S-H y geles de la geopolimerización C-A-S-H y N-A-S-H, los cuales se observaron en todos los sistemas analizados. Otro aspecto importante que se mostró en los DRX, fue que conforme avanzó la edad de curado las intensidades de los picos incrementaron, lo que indica que los productos de la reacción continúan aumentando en función del tiempo, dicho de otra manera, la reacción del proceso de hidratación sigue desarrollándose con el paso del tiempo de curado.
- En base a FTIR, se identificaron bandas características de los grupos funcionales de los aluminosilicatos correspondientes a los enlaces de Si-O-T (T=Al, Si), la banda ancha en un valor 1000 a 900 cm^{-1} indica la presencia de las características heterogénea de los geopolímeros. Ya que ésta, conforme pasa el tiempo de curado se vuelve mas amplia o ancha, indicando la presencia de los enlaces constituyentes de los tetraedros de Si-O-Al o Si-O-Si de los silicoaluminatos.
- Del análisis térmico se identificaron unas caídas características de los geopolímeros, que indican la presencia de agua retenida dentro de la estructura del geopolímero en un 16%, además se muestra que el material permanece estable a temperaturas superiores a los 800°C, ya que no se degrada, no hay pérdida de masa a partir de esta temperatura, solamente se deshidrata a temperaturas superiores a los 100°C, esto de acuerdo al pico exotermico del DTA.
- Las micrografías mostraron que los productos de la reacción se encuentran conglomerados en una nube densa de fases, el C-S-H, C-A-S-H y N-A-S-H, los EDS indicaron corroboraron esa información e indicaron la presencia de los principales elementos constituyentes de las fases como Al, Si, Ca y Na. En edades tempranas, se identificaron algunas partículas de escoria que aun no había reaccionado, pero conforme paso el tiempo de curado fueron

desapareciendo, lo que indicó la formación de más productos de la reacción.

- La exposición a agentes químicos determinó que los morteros geopoliméricos de la EPb activada, son susceptibles a deteriorarse en base a su contenido de escoria, ya que el sistema que contenía relación $a/e=2.5:1$, con módulo del silicato de 2.5 mostró mayor tendencia a deteriorarse, en cuanto a pérdida de RC en las soluciones de ácido sulfúrico y ácido clorhídrico. Cuando se tiene bajo contenido de cementante, en este caso escoria, se obtienen morteros con matrices menos densas y por lo tanto, menos resistentes a este tipo de ataques. Los sistemas con relación $a/e=1:1$ y módulo del silicato de 2.5 resultaron ser mas resistentes al ataque de ácidos, ya que no presentaron pérdidas de peso considerables, ni de RC.
- La EPb activada con silicato de sodio indica ser suceptible de inmovilizar el Pb con una eficiencia del 99% dentro de la matriz formada, sin embargo; no funciona para inmovilizar el Zn presente dentro del geopolímero, ya que en todos los ambientes lixiviantes se obtuvo presencia de este metal en concentraciones altas que salen del límite de aceptación por las normativas mas conservativas en cuanto a inmovilización de metales pesados presentes en el suelo.

Otras conclusiones:

- El módulo del silicato óptimo para estos sistemas geopoliméricos es el de 2.5, en base a sus propiedades de resistencia mecánica.
- Los sistemas con temperaturas de curado inicial de 80°C presentan propiedades físicas poco favorables, tanto de RC como a RF, debido a la deshidratación de los especímenes.

- Como en los sistemas de CPO la RC de las pastas mostraron la tendencia de incrementar conforme disminuye la relación a/c, ya que esta es inversamente proporcional a la RC, conforme incrementa la relación a/c disminuye la RC y viceversa.
- Con estos sistemas se pueden alcanzar resistencias similares a las del CPO una vez realizados los morteros, mayores a 40 MPa a los 28 días de curado en temperatura ambiente a 23°C.
- El curado óptimo para estos sistemas, en cuanto a resultados de RC, es a temperatura ambiente en 23°C en cuarto con humedad relativa por encima de 90% para que no se deshidraten. Y el curado acelerado a 55°C/24h, pero menos prometedor. Ya que los sistemas con este tipo de curado obtuvieron buenas RC y RF a edades tempranas o mas bien aceptables, por lo tanto se puede utilizar para obtener pastas más trabajables donde se necesite acelerar el proceso de hidratación y el fraguado.
- Todos los sistemas, tanto de pastas como de morteros presentaron una RF muy baja, lo que indica que se trata de materiales muy frágiles.

5.3. Aportaciones

En lo referente a las aportaciones, personalmente, pienso y confío en que los resultados de esta investigación puedan constituir una información valiosa para distintos medios:

- Complementar los estudios realizados hasta la fecha sobre materiales cementantes alternativos activados alcalinamente.

- Contribuir a la reducción de la contaminación ambiental al utilizar residuos de desechos industriales para la fabricación de estos materiales con el fin de darles un uso en el área de la construcción.
- Desarrollar nuevas tecnologías del concreto. Tomando de partida la utilización de estos materiales en sistemas constructivos convencionales.
- Expandir mi conocimiento en el área de la investigación científica y apoyar a mi crecimiento en cuanto a mi formación profesional, a mi ámbito laboral y a mi superación personal.

5.2. Recomendaciones

Resulta complicado pensar en el porvenir de la propia labor investigadora cuando todavía no se ha terminado por completo la tesis de maestría que, se supone, es uno de los proyectos de investigación más importantes en la vida de una persona. De cualquier forma, durante este proceso sí que han surgido algunas ideas que me gustaría llevar a cabo y que planteo a continuación:

- Realizar pruebas adicionales de RMN Si, para determinar con más precisión la formación de la estructura tetraédrica formada en el proceso de geopolimerización, conocer los elementos que se encuentran enlazados con el Si a fin de identificar que tipo de geopolímero se obtuvo, sialato, sialatosiloxo, polisialatosiloxo.
- Utilizar la EPb como adición en mezclas con CPO.
- Utilizar otros activadores alcalinos para analizar nuevos productos de reacción, podría ser el silicato de litio, ya que este tiene un álcali con un átomo más pequeño y por ende susceptible de estabilizar con mayor facilidad la red geopolimérica.

- Realizar concretos geopoliméricos para analizar la forma en que se comporta la EPb con agregados gruesos y el activante.
- Analizar la inclusión de aditivos aceleradores de la hidratación.
- Realizar pruebas que permitan conocer la adherencia geopolímero-acero para su posible aplicación en concretos estructurales.
- Llevar al geopolímero a alguna aplicación y analizarla.
- Utilizar sustituciones de EPb con algunas puzolanas y activarlas alcalinamente.
- Utilizar otra técnica de activación, como la mecanoquímica, que es prometedora en algunos casos estudiados.
- Utilizar adiciones de fibras inorgánicas en el geopolímero de EPb para reducir la fragilidad del material e incrementar la RF.

CAPITULO 6. BIBLIOGRAFÍAS

- 1.- Zain M., Islam M., Mahmud F., Jamil M.; **Production of rice husk ash for use in concrete as a supplementary cementitious material**; Constr Build Mater, 25(2011): pp. 798–805.
- 2.- Biricik H., Akoz F., Berktaş I., Tulgar A.; **Study of pozzolanic properties of wheat straw ash**; Cem Concr Res, 29(1999): pp. 637–643.
- 3.- Johari M., Brooks J., Kabir S., Rivard P.; **Influence of Supplementary Cementitious Materials on Engineering Properties of High Strength Concrete**; Construction and Building Materials, 25(2011): pp. 2639-2648.
- 4.- Escalante J., Espinoza L., Gorokhovskiy A., Gomez L.; **Coarse Blast Furnace Slag as a Cementitious Material, Comparative Study as a Partial Replacement of Portland Cement and as an Alkali Activated Cement**; Construction and Building Materials, 23(2009): pp. 2511-2517.
- 5.- Bellmann F., Stark J.; **Activation of Blast Furnace Slag by a New Method**; Cement and Concrete Research, 39(2009): pp. 644-650.
- 6.- Bakharev T.; **Geopolymeric Materials Prepared Using Class F Fly Ash and Elevated Temperature Curing**; Cement and Concrete Research, 35(2005): pp. 1224-1232.
- 7.- Davidovits J.; **Geopolymer Chemistry and Sustainable Development. The Poly(sialate) Terminology: a Very Useful and Simple Model for the Promotion and Understanding of Green-Chemistry”** in; Proceedings of the World Congress Geopolymer, 28 June-1 July (2005): pp. 9-15, Saint Quentin, France.
- 8.- Izquierdo M., Querol X., Davidovits J., Antenucci D., Nugteren H., Fernández C.; **Coal Fly Ash-Slag-Based Geopolymers: Microstructure and Metal Leaching**; Journal of Hazardous Materials, 166(2009): pp. 561-566.
- 9.- Milestone N.; **Reactions in Cement Encapsulated Nuclear Wastes: Need for Toolbox of Different Cement Types**; Adv. Appl. Ceram., 105(2006): pp. 13-20.
- 10.- Jaarsveld V., Deventer J.V.; **The Effect of Metal Contaminants on the Formation and Properties of Waste-Based Geopolymers**; Cement Concrete Res, 29(1999): pp. 1189-1200.

- 11.- Sitio web del Servicio Geológico Mexicano <http://www.coremisqm.gob.mx>.
- 12.- Instituto Tecnológico GeoMinero de España; **Manual de reutilización de residuos de la industria minera, siderometalúrgica y termoeléctrica**; Ed. IGME, (1995): pp. 308.
- 13.- Damtoft J.S., Lukasik J., Herfort D., Sorrentino D., Gartner E.M.; **Sustainable development and climate change initiatives**; Cem. Concr. Res., 38(2008): pp. 115–127.
- 14.- Juenger M.C.G., Winnefeld F., Provis J.L., Ideker J.H.; **Advances in alternative cementitious binders**; Cem. Concr. Res., 41(2011): pp. 1232-1243.
- 15.-Duxson P., Provis J.L., Lukey G.C., Van Deventer J.S.; **The role of inorganic polymer technology in the development of ‘green concrete**; Cem. Concr. Res., 37(2007): pp. 1590–1597.
- 16.- Shi C., Krivenko P., Roy D.; **Alkali-Activated Cements and Concretes**; Ed. Taylor and Francis, (2006).
- 17.- Purdon A.; **The action of alkalis on blast furnace slag**; Journal Society Chemical, 59(1940): pp. 191-202.
- 18.- Glukhovskiy V.D.; **Soil silicates. Their properties, technology and manufacturing and fields of application**; Coct. Tech. Sc. Degree Thesis, Civil Engineering Institute, Kiev, Ukraine; (1965).
- 19.- Glukhovskiy V.D.; **In: Proceedings of the 2nd International Seminar on “Some Aspects of Admixtures and Industrial By-Products on the Durability of Concrete”**; Gothernburg, Sweden; 26(1989): pp. 53-62.
- 20.-Malinowsky R; **Concretes and mortars in ancient aqueducts**; Concr Int, 1(1979): pp. 66–76.
- 21.- Davidovits; **Soft Mineralurgy and Geopolymers**; In: Davidovits, J., Orlinski, J. (Eds.), Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer, Compiegne, France, 1–3 June, 1(1988): pp. 19– 23.
- 22.- Malone p., Randall C.; **Potential applications of alkali-activated aluminosilicate binders in military operations**; US Army Corps of Engineers, (1985).

- 23.- Kong D., Sanjayan J.; **Damange behavior of geopolymer composites exposed to elevated temperaturas**; Cement and Concrete compositesm, 30(2008): pp. 986-991.
- 24.- Davidovits J.; **Chemistry of geopolymeric systems, terminology, in: The proceedings of geopolymere 99**; St. Quentin, (1999): pp. 9-39.
- 25.- Davidovits J. and Davidovics M.; **Geopolymer: room-temperature ceramic matrix for composites**; Ceramics Engineering Science Process, 9(1998): pp. 835-842.
- 26.- Xu H., Van Deventer, J.S.J.; **Geopolymerization of multiple minerals**; Minerals Engineering, 15(2002): pp. 1131-1139.
- 27.- Fernandez-Jimenez A., Palomo A. and Lopez-Hombrados C.; **Engineering properties of alkali-activated fly ash concrete**; ACI Materiasl Journal, 2(2006): pp. 106-112.
- 28.- Palomo A., Grutzack M. W. and Blanco M. T.; **Alkali-activated fly ashes: a cement for the future**, Cement and Concrete Research, 29(1999): pp. 1323-1329.
- 29.- Cheng T. W. and Chiu J. P.; **Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag**; Minerals Engineering, 16(2003): pp. 205-210.
- 30.- Krivenko P. V. and Kovalchuk G. Y.; **Heat-resistant fly ash-based geocements, in: The proceedings of Geopolymers 2002**; Tum Potential Into Profit (CD-ROM), Melbourne, Australia, (2002).
- 31.- Khalil M. Y. and Merz E.; **Inmobilization of intermediate-level wastes in geopolymers**; Journal of Nuclear Materials, 211(1994): pp. 141-148.
- 32.- Palomo A. and Palacios M.; **Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrice for the immobilization of hazardous wastes – Part 1. Stabilisation of chromium and lead**; Cement and Concrete Research, 33(2003): pp. 289-295.
- 33.- Metso J.; **The alkali reaction of alkali-activated finnish blast furnace slag**; Silic, Ind., 47(1982): pp. 123-127.
- 34.- Barbosa V. F. F. and Mackenzie K. J. D.; **Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate**; Materials Research Bulletin, 38(2003): pp. 319-331.

- 35.- Davidovits J.; **Method of obtaining a geopolymeric binder allowing to stabilise, solidify and consolidate toxic or waste materials**; United States Patent 5,539, 140, (1996).
- 36.- Khale D., Chaudhary R.; **Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review**; Journal on Material Science, 42(2007): pp. 729-746.
- 37.- Rowles M., O Connor B.; **Chemical optimization of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesized by sodium silicate activation of metakaolinite**; Journal of Materials Chemistry, 23(2003): pp. 1161-1165.
- 38.- Criado M., Palomo A., Fernández-Jiménez A.; **Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products**; 84(2005): pp. 2048-2054.
- 39.- Kovalchul G., Fernández-Jiménez A., Palomo A.; **Alkali-activated fly ash: Effect of thermal curing conditions on mechanical and microstructural development-part II**; 86(2007): pp. 315-322.
- 40.- Criado M., Fernández-Jiménez A.; **Alkali activation of fly ash. Part III: Effect of curing conditions on reaction and its graphical description**; 89(2010): pp. 3185-3192.
- 41.- Sindhunata, van Deventer J., Lukey G., Xu H.; **Effect of curing temperature and silicate concentration on fly-ash-based geopolymerization**; Industrial and Engineering Chemistry Research, 45(2006): pp. 3559-3568.
- 42.- Provis J., Van Deventer J.; **Geopolymers structure, processing, properties and industrial applications**; CRC and Woodhead Publishing Limited, (2009).
- 43.- Wang S., Scrivener K.; **Hydration products of alkali activated slag cement**; Cement and Concrete Research, 25(1995): pp. 561-571.
- 44.- Palomo A., Fernández-Jiménez A., Criado M.; **Geopolimeros una única base química y diferentes microestructuras**; Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, España, (2004).
- 45.- Glukhovskiy V.; **Soil Silicate Articles and Structures**; Budyvelnik Publisher, Kiev, Ukraine, (1967).

- 46.- Fernández-Jiménez A., Palomo A., Sobrados I., Sanz J.; **The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes**; *Microporous and Mesoporous Materials*, 91(2006): pp. 111-119.
- 47.- Fernández-Jiménez A., Palomo A., López.Hombrados C.; **Some engineering properties of alkali activated fly ash concrete**; *ACI Materials Journal*, 103(2006): pp106-112.
- 48.-Shi C., Fernández A., Palomo A.; **New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement**; *Cement and Concrete Research*, 41(2011): pp. 750-763.
- 49.-Duxton P.; **Geopolymer technology: the current state of the art**; *Journal of Material Science*, (2007).
- 50.-Duxton, Peter, Provis, John; **Designing precursors for geopolymer cements**; *Journal of the American Ceramic Society*, Dec(2008): pp. 3864-3869.
- 51.- Older I.; **Cements containing ground granulated blast furnace slag**; *Special Inorganic Cements*, E and FN Spon, (2000): pp. 114-130.
- 52.- Escalante J., Gómez L., Johal K., Mendoza G., Mancha H., Méndez J.; **Reactivity of blast furnace slag in Portland cement blends hydrated under different conditions**; *Cement and Concrete Research*, 31(2001): pp. 1403-1409.
- 53.- Escalante J.; **Materiales de reemplazo**; *Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politecnico Nacional*, (2008): pp. 194-198.
- 54.- Daube J., Bakker R.; **Portland blast furnace slag cement: a review, in: Frohndsdorff G, editor, Blended cements ASTM STP 897, Philadelphia**; *American Society for Testing and Materials*, (1986): pp. 5-14.
- 55.- Lippmaa E., Magi M., Samoson A., Engelhardt G., Grimmer A.; **Structural studies of silicates by solid-state high-resolution si NMR**; *Journal of the American Chemical Society*, 102(1980).
- 56.- Hayashi S.; **High-resolution solid-state NMR studies on ceramics**; *Academic press, Annual reports on NMR Spectroscopy*, 28(1994): ISBN 0-12-505328-2

- 57.- Thomas J., Klinowski J.; **The study of Aluminosilicate and related catalysts by high resolution solid-state NMR spectroscopy**; Academic Press, Advances in Catalysis, 33(1985).
- 58.- Lowenstein W.; **American Mineralogist**; 39(1954).
- 59.- Davidovits J.; **Geopolymers: Inorganic polymer new material**; Journal of thermal analysis, 37(1991): pp. 1633-1656.
- 60.- Davidovits J.; **Geopolymers: Inorganic polymeric new materials**; Journal of Thermal Analysis, 37(1991): pp. 1633-1656.
- 61.- Davidovits, J.; **Chemistry of geopolymeric systems, terminology, in: The proceedings of Geopolymer 99**; St. Quentin, France, (1999): pp. 9-39.
- 62.- Barbosa V. F., Mackenzie K. J. D. and Thaumaturgo C.; **Synthesis and characterisation of materials base don inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers**; International Journal of Inorganic Materials, 2(2000): pp. 309-317.
- 63.- Purdon A.; **The action of alkalis on blast furnace slag**; Journal Society Chemical, 59(1940): pp. 191-202.
- 64.- Glukhovskiy V.D., Rostovskaja GS, Rumyna GV; **High strength slag alkaline cements**; in: Proceedings of the seventh international congress on the chemistry of cement, 3(1980): pp. 164-8.
- 65.- Pacheco, Torgal; **Alkali-activated binders: A review**; Constr Build Mater, doi:10.1016/j.conbuildmat.(2007).10.015.
- 66.- Palomo A, Grutzeck M.W., Blanco M.T.; **Alkali-activated fly ashes. A cement for the future**; Cement Concrete Res, 29(1999): 1323-9.
- 67.-Jaarsveld J.G.S, Deventer J.S.J, Lukey G.C.; **The effect of composition and temperatura on the properties of fly ash and kaolinite based geopolymers**; Chem. Eng. J., 89(2002): 63-73.
- 68.- Brough A., Atkinson A.; **Sodium silicate-based, alkali-activated slag mortars Part I. Strength, hydration and microstructure**; Cement and Concrete Research, 32(2002): pp. 865-879.

- 69.- Bernal S., Gutierrez R. D., Delvasto S., Rodriguez E.; **Performance of an alkali-activated slag concrete reinforced with Steel fibers**; Construction and Building Materials, 24(2010): pp. 208-214.
- 70.- Jaarsveld, J.G.S y Van Deventer J.S.J.; **Effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash-based geopolymers ind**; Eng. Chem. Res, 38(1999): pp. 3932-3941.
- 71.- Steveson M., Sagoe-Crentsil K.; **Relationships between composition, structure and strength of inorganic polymers Part I Metakaolin-derived inorganic polymers**; Journal of Materials Science, 40(2005): pp. 2023-2036.
- 72.- Xu H., Deventer J.S.J.; **The geopolymerisation of aluminio-silicate minerals**; Int. J. Miner. Proc., 59(2000): pp. 247-266.
- 73.- Alonso S., Palomo A.; **Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperatura, activator concentration and solids ratio**; Materials Letters, 47(2001): pp. 55-62.
- 74.- Lee W. K. W., Deventer J.S.J.; **Effects of anions on the formation of aluminossilicate gel in geopolymers**; Industrial and Engineering Chemistry Research, 41(2002): pp. 4550-4558.
- 75.- Palomo A., Alonso S., Fernández-Jimenez A., Sobrados I, Sanz J.; **Akaline activation of fly ashes: NMR study of the reaction products**; Journal of the American Ceramic Society, 87(2004): pp. 1141-1145.
- 76.- Criado M, Fernández-Jiménez A, Palomo A.; **Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO₂/Na₂O ratio, Part 1: FTIR study**; Microporous and Mesoporous Materials, 106(2007): pp. 180-191.
- 77.- Gasteiger H. A., Frederick W. J., Streisel R. C.; **Solubility of aluminosilicates in alkaline solutions and a thermodynamic equilibrium model**; Ind Eng Chem Res, 31(1992): pp. 1183-1190.
- 78.- Hardijito D., Wallah S. E., Sumajouw D. M. J., Rangan B. V.; Brief review of development of geopolymer concrete, Invited Paper, George Hoff Symposium, ACI, Las Vegas, USA, (2004).
- 79.-Katz A; **Microscopic study of alkali-activated fly ash**; Cement and Concrete Research, 28(1998): pp. 197-208.

- 80.- Palomo A., Grutzeck M. W., Blanco M. T.; **Alkali-Activated fly ashes: A cement for the future**; Cement and Concrete Research, 29(1999): pp. 1323-1329.
- 81.- Palomo A., Glasser F. P.; **Chemically-bonded cementitious materials base don metakaolin**; British Ceramic Transactions Journal, 91(1992): pp. 107-112.
- 82.- Xu, Van Deventer J. S.; **Geopolymerisation of multiple minerals**; Minerals Engineering, 15(2002): pp. 1131-1139.
- 83.- Rahier H., Mele B. V., Wastiels J.; **Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses. Part II, Rheological transformation during low-temperature cure and high temperatura properties of a model compound**; Journal of Materials Science, 31(1996): pp. 80-85.
- 84.- Fernández-Jimenez A., Palomo A.; **Alkali-activated fly ash concrete: alternative material for the precast industry, in: The proceedings of geopolymer 2002**; Turn Potential into Profit (CD-ROM), Melbourne, Australia, (2002).
- 85.- Phair J. W., Van Deventer J. S. J.; **Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers**; Minerals Engineering, 14(2001): pp. 289-304.
- 86.- Criado M, Palomo A, Fernandez-Jimenez A.; **Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products**; Fuel 84(2005): pp. 2048-54.
- 87.- Shi Caijun, Wu Xuequan, Tang Mingshu; **hydration of alkali-slag cements at 150°C**; Cement Concrete Res, 21(1991): pp. 91-100.
- 88.- Wang Shao-Dong, Scrivener Karen; **Hydration products of alkali activated slag cement**; Cement Concrete Res, 25(1995): pp. 561-71.
- 89.- Brough A.R., Katz A., Bakharev T., Sun G., Kirkpatrick R., Struble L.; **Microstructural aspects of zeolite formation in alkali activated cements containing high levels of fly ash**; Mater Res Soc Proc, 370(1996): pp. 199-208.
- 90.- Jonh Vanderley M; **Blast furnace slag cements activated with waterglass**; PhD thesis, Universidade of Sao Paulo, (1995) [Only in Portuguese].

- 91.- Puertas F, Martinez-Ramirez S, Alonso S, Vasquez T; **Alkali-activated fly ash/slag cement, strength behaviour and hydration products**; Cement Concrete Res, 30(2000): pp. 1625-32.
- 92.- Silva Maristela Gomes, Agopyan Vahan; **Hydration of blast furnace slag cements**; Influence of temperatura, Technical magazine BT/PCC/204, University of Sao Paulo, (1998) [Only in Portuguese].
- 93.- Parra Morán; **Cementos alcalinamente activados a base de zeolitas naturales**; tesis de lic., Escuela superior politécnica del litoral, Guayaquil-Ecuador, (2011).
- 94.- Xu H., Van Deventer, J. S. J.; **Geopolymerisation of multiple minerals**; Minerals Engineering, 15(2002): pp. 1131-1139.
- 95.- Palomo A., Grutzeck M.W., Blanco M.T.; **Alkali-activated fly ashes: a cement for the future**; Cem. Concr. Res., 29(1999): pp. 1323-1329
- 96.- Duxton P., Fernández-Jimenez, Provis J.L., Lukey G.C., Palomo A., Van Deventer J.S.J.; **Geopolymer technology: the current state of the art**; J. Mater. Sci, 42(2007): pp. 2917-2933.
- 97.- Fernández-Jimenez A., Palomo A.; **Composition and microstructure of alkali activated flu ash binder: effect of the activator**; Cem. Concr. Res., 35(2005): pp. 1984-1995.
- 98.- Richardson I.G.; **The calcium silicate hidrates**; Cem. Concr. Res., 38(2008): pp. 137-158.
- 99.- García Lodeiro I., Palomo A., Fernández Jimenez A., Macphee D. E.; **Compatibility studies between NASH and CASH gels. Study in the ternary diagram $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$** ; Cem. Concr. Res., 41(2011): pp. 923-931.
- 100.- Glukhovsky V.D., Rostovskaja G.S., Rumyna G.V.; **High strength slag alkaline cements**; 7Th Intern. Congr. Chem. Cem., Paris, 3(1980): pp. 164-168.
- 101.- Glukhovsky V.D., Zaitsev Y., Pakhomow V.; **Slag Alkaline cements an concrete structures, properties, technological and economical aspects of the use**; Silic Ind, 10(1983): pp. 197-200.
- 102.- Wang S.D., Scrivener K.I., Pratt P.L.; **Factors affecting the strength of alkali activated slag**; Cem. Concr. Res., 24(1994): pp. 1033-1043.

- 103.- Wang S. D.; Review of recent research on alkali activated concrete in China; Mag. Concr. Res., 43(1991): pp. 29-35.
- 104.- Wang S.D., Scrivener K.L., Pratt P.L.; **Factors affecting the strength of alkali-activated slag**; Cem. Concr. Res., 24(1994): pp. 1033-1043.
- 105.- Deja J., Malolepszy J.; **Effect of carbonation on the alkali activated slag mortars and concretes**; 5th Intern. Conf Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Wisconsin, Milwaukee, (1995): pp. 249-261.
- 106.- Byfors K., Klignstedt G., Lechtonen V.; **Durability of concrete made alkali activated slag**; 3rd Intern Conf., 114-70(1989): pp. 1429-1466.
- 107.- Wang S. D., Scrivener K. L.; **Hydration products of alkali activated slag cement**; Cem. Concr. Res., 25(1995): pp. 561-571.
- 108.- Wang S.D., Pu X.C., Scrivener K.L., Pratt P.L.; **Alkali activated slag cement and concrete: a review of properties and problems**; Adv. Cem. Res., 7(1995): pp. 93-102.
- 109.- Tailing B., Brandstetr J.; Present state and future of alkali-activated slag concretes; 3rd Intern. Conf., Fly ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Trondheim, 114-74 (1989): pp. 1519-1546.
- 110.- Douglas E., Bilodeau A., Brandstetr J., Malhotra V.M.; **Alkali activated ground granulated blast furnace slag concrete**: preliminary investigation; Cem. Concr. Res., 21(1991): pp. 101-108.
- 111.- Kutti T.; **Hydration products of alkali activated slag**; IX Intern. Congr. Chem. Cem., New Delhi, 4(1992): pp. 468-474.
- 112.- Krivenkp P. V.; **Alkaline cements**; IX Intern. Congr. Chem. Cem., 4(1992): pp. 482-488.
- 113.- Wang S.D., Scrivener K.L., Pratt P.L.; **Factors affecting the strength of alkali-activated slag**; Cem. Concr. Res., 24(1994): pp. 1033-1043.
- 114.- Malolepszy J., Deja J.; **Effect of heavy metals immobilization on the properties of alkali activated slag mortars**; 5th Intern. Conf., Fly ash, Silica Fume, Slag, Natural Pozzolans in Concrete, Wisconsin, Milwaukee, (1995): pp. 1087-1102.

- 115.- Damtoft J.S., Lukasik J., Herfort D., Sorrentino D., Gartner E.M.; **Sustainable development and climate change initiatives**; Cem. Concr. Res., 38(2008): pp. 115–127.
- 116.- Juenger M.C.G., Winnefeld F., Provis J.L., Ideker J.H.; **Advances in alternative cementitious binders**; Cem. Concr. Res., 41(2011): pp. 1232-1243.
- 117.-Duxson P., Provis J.L., Lukey G.C., Van Deventer J.S.; **The role of inorganic polymer technology in the development of ‘green concrete**; Cem. Concr. Res., 37(2007): pp. 1590–1597.
- 118.- NMX-C-056-ONNCCE-1997; **Industria de la construcción-Determinación de la finura de los cementantes hidráulicos (método de permeabilidad al aire)**; Organismo Nacional de Normalización y Certificación para la Construcción y Edificación, México DF (1997).
- 119.- Sarker K., Haque R., Ramgolam K.; **Fracture Behaviour of Heat Cured Fly Ash Based Geopolymer Concrete**; Materials and Design 44(2013): pp. 580-586.
- 120.- NMX-C-056-ONNCCE-1997. **Industria de la construcción-Determinación de la finura de los cementantes hidráulicos (método de permeabilidad al aire)**. Organismo Nacional de Normalización y Certificación para la Construcción y Edificación, México D.F. (1997).
- 121.- ASTM-C188-89. **Standard test method for density of hydraulic cement**. Annual book of ASTM Standards, Section 4, Construction Vol. 04.01, Cement ; Lime ; Gypsum, Philadelphia, USA (1995).
- 122.- NMX-C-057-ONNCCE-1997. Industria de la construcción - **Cementantes hidráulicos – Consistencia normal - Determinación**). Organismo Nacional de Normalización y Certificación para la Construcción y Edificación, México D.F. (1997).
- 123.- NMX-C-156-ONNCCE-1997. Industria de la Construcción - Concreto - **Determinación del revenimiento en el concreto fresco**. Organismo Nacional de Normalización y Certificación para la Construcción y Edificación, México D.F. (1997).
- 124.- NMX-C-085-ONNCCE-2002. Industria de la construcción-Cementos hidráulicos- **Método estándar para el mezclado de pastas y morteros de**

cementantes hidráulicos. Organismo Nacional de Normalización y Certificación para la Construcción y Edificación, México DF (2002).

125.- Ragan B.; Engineering properties of geopolymer concrete. In: Provis J, Deventer V.J. Editors; **Geopolymers, structure, processing, properties and applicatios**; Cambridge, UK: Woodhead Publishing Limited Abington Hall, pp. 211-26, ISBN-13: 978 1 84569 449 4, (2009).

126.- BS 6073-1-1981; British standard, **precast concrete masonry units: Part 1: Specifications for precast concrete masonry units**, British Standards Inst: (1981).

127.- Fernandez A., Puertas F., Sorbrados I., Sanz J.; **Structure of calcium silicate hidrates formed in alkaline activated slag. Influence of the type of alkaline activator**; J. A. Ceram Soc, 86(2003): pp. 1389-1394.

128.- Rees C., Provis J., Lukey G., Deventer J.V.; Attenuated total reflectance Fourier transform infrared analysis of fly ash geopolymer gel aging; Langmuir, 23(2007): pp. 8170-8179.

129.- Aitcin P.C.; **Durability: Microstructural study of different types of very high strength concretes**; Materials Research Society, 85(1988): pp. 261-272.

130.- Subaer A.; **Thermo – mechanical and microstructural characterization of sodium – poly (sialate-siloxo)(NaPSS) geopolymers**; J. Mater Sci, 42(2007): pp. 3117-3123.

131.- Silva FJ, Mathias AF, Thaumaturgo C .; **Proceedings of geopolymere´99**; Saint-Quentine, France, (1999), pp. 97.

132.- Duxson P., Fernandez A., Provis J.L., Lukey G.C., Palomo A, Deventer J.S.J; **Geopolymer technology: the current state of the art**; J. Mater. Sci, 42(2007): pp. 2917-2933.

133.- US EPA/600/R-10/170; **Background Information for the leaching environmental assessment framework (LEAF) test methods**, office of research and development, research triangle park, NC (2010).

134.- DIN 38414-S4; **Deutsche norm**, teil 4 okt (1984): pp. 464-475.

135.- Code of Federal Regulations; **Toxicity characteristic**, 40 CFR 261.24, (2010).