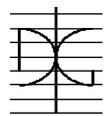


EFICIENCIA DE ACTIVADORES ALCALINOS BASADOS EN DIFERENTES FUENTES DE SILICE PARA LA PRODUCCION DE SISTEMAS GEOPOLIMERICOS DE CENIZA VOLANTE

Por:
Erich David Rodríguez Martínez

Noviembre 2009.

Autor / Author: Erich David Rodríguez Martínez		Fecha / Date: Noviembre 2009	
Título / Title EFICIENCIA DE ACTIVADORES ALCALINOS BASADOS EN DIFERENTES FUENTES DE SILICE PARA LA PRODUCCION DE SISTEMAS GEOPOLIMERICOS DE CENIZA VOLANTE			
Directores del trabajo / Supervisores: Dr. Jordi Paya Bernabeu. Dr. José María Monzó Balbuena.		Código / Code: CST/MIH-05	Nº páginas / Pages: 77
Departamento / Departament: INGENIERÍA DE LA CONSTRUCCIÓN Y PROYECTOS DE INGENIERÍA CIVIL			
Universidad / University: UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA		 UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA	
Palabras clave / Keywords: Geopolímeros, silicato de sodio, ceniza volante, sílice / Geopolymer, waterglass, fly ash, silica.			
Código Unesco: 3305.05, 331203, 331299 Cementos activados alcalinamente.			

JORGE JUAN PAYA BERNABEU
Director del Trabajo de Investigación

JOSE MARIA MONZO BALBUENA
Co-director del proyecto de investigación

Valencia. Noviembre 16 del 2009.

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:

- El Ministerio de Ciencia e Innovación de España por la adjudicación de beca FPI BES-2008-002440 en el marco del proyecto de investigación BIA-200763252.
- Mis tutores, Jordi Payá Bernabeú y José María Monzó por su constancia, dedicación, apoyo pertinente y guía durante el desarrollo del proyecto. Así mismo resalto mi más profundo agradecimiento por la confianza depositada y por todas las oportunidades recibidas durante mi vinculación al grupo de investigación.
- Victoria Borrachero, directora del proyecto de investigación, por su constante apoyo e interés durante el desarrollo del presente proyecto.
- A la Universidad Politécnica de Valencia y en especial al Departamento de Ingeniería de la Construcción por la formación académica recibida durante el Máster, así como la disponibilidad de recursos técnicos para el desarrollo satisfactorio de la presente investigación.
- Mis compañeros del Grupo de Investigación, Lourdes Soriano, Mauro Tashima y Walter Roldan por su amistad, apoyo y compañía durante mi estancia en la Universidad.
- Mis amigos más cercanos, Andrea Ulloa, Andres Caro, Yezid Alvarado y Luis Erazo, por constituirse en mi familia durante estos últimos 12 meses.

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	1
2. ESTADO DEL ARTE	4
2.1. ACTIVADOR ALCALINO	6
2.1.1. Efecto del tipo de ión alcalino.	7
2.1.2. Efecto del Contenido de Silicatos Solubles.....	8
2.2. FUENTES PRIMARIAS	8
2.2.1. Metacaolín.....	8
2.2.2. Escoria Siderúrgica de alto Horno	10
2.2.3. Ceniza Volante	11
2.3. FACTORES QUE AFECTAN EL DESEMPEÑO DE SISTEMAS GEOPOLIMÉRICOS.....	15
2.4. APLICACIONES.	16
3. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS.....	19
3.1. OBJETIVO GENERAL	20
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	21
4.1. SELECCIÓN, PREACONDICIONAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS.....	22
4.1.1. Fuente Primaria de Aluminosilicato.....	22
4.1.2. Activadores Alcalinos.	25
4.2. GEOSÍNTESIS Y PREPARACIÓN DE LOS ESPECÍMENES.....	26
5. EFECTO DEL CONTENIDO Y NATURALEZA DE LA FUENTE DE SiO_2 , EN SISTEMAS GEOPOLIMÉRICOS BASADOS EN UNA CENIZA VOLANTE.....	28
5.1. EFECTO DEL CONTENIDO DE SÍLICE EN EL PROCESO DE GEOPOLIMERIZACIÓN DE LA CENIZA VOLANTE.....	28
5.1.1. Geosíntesis y Preparación de Especímenes.	28
5.1.2. Análisis de Resultados.....	29
5.2. EFECTO DE LA NATURALEZA DE LA FUENTE DE SÍLICE EN SISTEMAS GEOPOLIMÉRICOS BASADOS EN CENIZA VOLANTE.....	39
5.2.2. Análisis de Resultados.....	42
5.3. CONCLUSIONES.....	43
6. OPTIMIZACIÓN DE SISTEMAS GEOPOLIMÉRICOS BASADOS EN CENIZA VOLANTE A PARTIR DE ALGUNOS CRITERIOS DE DISEÑO DEL MATERIAL.	45

6.1.	EFFECTO DEL CONTENIDO DE AGUA DE AMASADO EN LA RESISTENCIA A COMPRESIÓN DE SISTEMA GEOPOLIMÉRICO.	45
6.1.1.	Geosíntesis y preparación de los especímenes.	46
6.1.2.	Análisis de Resultados	47
6.2.	EVOLUCIÓN DE LA RESISTENCIA MECÁNICA CON EL TIEMPO.	55
6.3.	NATURALEZA DEL IÓN ALCALINO.	56
6.3.1.	Geosíntesis y preparación de los especímenes.	57
6.3.2.	Análisis de Resultados	57
6.4.	EFFECTO DE LA ADICIÓN DE CALCIO SOBRE LA RESISTENCIA MECÁNICA DE LOS SISTEMAS GEOPOLIMÉRICOS.	59
6.4.1.	Geosíntesis y preparación de especímenes.	59
6.4.2.	Análisis de Resultados	60
6.5.	EVALUACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LOS SISTEMAS OPTIMIZADOS	61
6.6.	CONCLUSIONES	65
7.	CONCLUSIONES GENERALES.	67
8.	REFERENCIAS	69

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 2.1. Modelo microestructural de geopolímeros basados por MK, propuesto por Davidovits(1994).....</i>	10
<i>Figura 2.2 Modelo descriptivo de la activación alcalina de cenizas volantes (Fernández-Jiménez A. 2004)</i>	15
<i>Figura 4.1 .B Micrografías de la ceniza volante original y molida. Efecto del tratamiento de molienda sobre la morfología de la CV.....</i>	23
<i>Figura 4.2 Difractograma de Rayos X de la Ceniza Volante Molida.....</i>	24
<i>Figura 4.3 Espectro Infrarrojo de la Ceniza Volante</i>	24
<i>Figura 5.1 Efecto del contenido de Sílice en la solución activadora sobre la resistencia a compresión, de morteros de ceniza volante original (CVO) y ceniza volante molida (CVM) con 48h de curado a 65°C.</i>	30
<i>Figura 5.2 Difracción de rayos X del sistema geopolimérico activado al 12% de Na₂O y 10% de SiO₂ (12N10S-SS), constituido con ceniza volante molida (CVM), comparado con su correspondiente difractograma previo a la activación</i>	32
<i>Figura 5.3 Espectroscopia infrarrojo por transformada de Fourier de la Ceniza volante (CVM) y sistemas geopoliméricos con diferentes contenidos de sílice.....</i>	33
<i>Figura 5.4 Deconvolución de la banda característica T-O-T de: A) CV y sistemas geopoliméricos B)12N0S; C)12N7S y D)12N10S.</i>	35
<i>Figura 5.5 Análisis Termogravimétrico de pastas geopoliméricas a 48h de curado. A. 12N0S; B. 12N7S-SS; C. 12N10S-SS; D.12N12S-SS.....</i>	36
<i>Figura 5.6 Microscopia Electrónica de Barrido de sistemas geopoliméricos de CV activada con NaOH (12N0S)</i>	38
<i>Figura 5.7 Microscopia Electrónica de Barrido de sistemas geopoliméricos de CV activada con NaOH y silicato de sodio (12N10S-SS).....</i>	39
<i>Figura 5.8 Resistencia a compresión del sistema geopolimérico 12N10S producido con diferentes fuentes de sílice curados a 65 °C durante 48 horas.....</i>	42
<i>Figura 6.1 Efecto del contenido de agua sobre la resistencia a compresión de sistemas geopoliméricos 12N10S, con diferentes fuentes de sílice curados a 65°C durante 48 horas.....</i>	47
<i>Figura 6.2 Análisis termogravimétrico de los sistemas geopoliméricos a edades de curado de 1, 2, 7 y 28 días, con diversas fuentes de SiO₂.....</i>	48
<i>Figura 6.3 Microscopia Electrónica de Barrido de sistema geopolimérico activado con Silicato de Sodio (12N10S-SS a/b: 0.27 curado: 48h a 65°C. Edad: 60d)</i>	50
<i>Figura 6.4 Microscopia Electrónica de Barrido de sistema geopolimérico activado con Humo de Sílice (12N10S-HSD)</i>	51
<i>Figura 6.5 Microscopia Electrónica de Barrido de sistema geopolimérico activado con Levasil 100 (12N10S-L100).....</i>	52

<i>Figura 6.6 Microscopia Electrónica de Barrido de sistema geopolimérico activado con Levasil 300 (12N10S-L300)</i>	52
<i>Figura 6.7 Microscopia Electrónica de Barrido de sistema geopolimérico activado con Nyasil (12N10S-Ny)</i>	53
<i>Figura 6.8 Microscopia Electrónica de Barrido de sistema geopolimérico activado con Ceniza de Cascarilla de Arroz (12N10S-CCA)</i>	54
<i>Figura 6.9 Difracción de rayos X para el sistema 12N10S-CCA.</i>	55
<i>Figura 6.10 Evolución de la resistencia a compresión de los sistemas geopoliméricos a diferente edad de curado</i>	56
<i>Figura 6.11 Resistencia a compresión de sistemas geopoliméricos con KOH y diversas fuentes de silicatos solubles a edad de 48 horas de curado</i>	58
<i>Figura 6.12 Resistencia a compresión de sistemas geopoliméricos de CV activados con KOH y NaOH y diversas fuentes de silicatos solubles a 48 horas de curado</i>	59
<i>Figura 6.13 Efecto sobre la resistencia de sistemas geopoliméricos de CV con la adición de un 3% de Ca(OH)₂</i>	60
<i>Figura 6.14 Análisis Termogravimétrico de pastas geopoliméricas a 48h de curado</i>	62
<i>Figura 6.16 Porosimetría por intrusión de mercurio de morteros geopoliméricos de CV a 48h de curado térmico a 65 °C.</i>	63
<i>Figura 6.17 Efecto del tipo de catión alcalino y fuente de silicatos solubles sobre la distribución de tamaño de poro en morteros geopoliméricos de CV curados 48h a 65 °C.</i>	65

LISTA DE TABLAS

<i>Tabla 2.1. Factores que determinan la geopolimerización.</i>	6
<i>Tabla 2.2 Composición química característica de escorias siderúrgicas de alto horno.</i>	11
<i>Tabla 2.3 Especificaciones químicas y físicas recomendadas por la ASTM C618-05, para la utilización de cenizas volantes como adición en el hormigón.</i>	12
<i>Tabla 2.4 Especificaciones químicas y físicas recomendadas por la UNE-EN 450-1:2006 para cenizas volantes.</i>	13
<i>Tabla 4.1 Composición Química de la Ceniza Volante.</i>	22
<i>Tabla 4.2 Composición química del hidróxido de sodio (NaOH) y el hidróxido de potasio (KOH).</i>	25
<i>Tabla 4.3 Características fisico-químicas de las fuentes adicionales de Sílice.</i>	25
<i>Tabla 5.1 Condiciones de Activación de Sistemas Geopoliméricos con diferentes contenidos de Sílice.</i>	29
<i>Tabla 5.2 Bandas características de minerales silicoaluminosos y materiales activados alcalinamente.</i>	33
<i>Tabla 5.3 % Pérdida de peso del análisis termogravimétrico (ATG) de los sistemas geopoliméricos con diferente contenido de SiO₂.</i>	37
<i>Tabla 5.4 Condiciones de Activación de la CV con la utilización de diferentes fuentes de sílice.</i>	41
<i>Tabla 6.1 Condiciones de activación de sistemas geopoliméricos de CV con diferentes contenidos de agua.</i>	46
<i>Tabla 6.2 Pérdidas de peso de las muestras geopoliméricas con diferentes edades de curado y fuentes de SiO₂.</i>	49
<i>Tabla 6.3 Condiciones de activación de sistemas geopoliméricos de CV activados con KOH y diferentes fuentes de SiO₂.</i>	57
<i>Tabla 6.4 Condiciones de Activación de sistemas geopoliméricos de CV y Ca(OH)₂.</i>	60
<i>Tabla 6.5 Condiciones de dosificación de los morteros geopoliméricos de mejor desempeño mecánico y constituidos con SS o L300 como fuente adicional de SiO₂.</i>	62
<i>Tabla 6.6 Efecto del tipo de activador sobre la pérdida de peso: Análisis termogravimétrico en muestras geopoliméricas de CV.</i>	63
<i>Tabla 6.7 Porosidad total y tamaño medio de poro de los sistemas de CV obtenidos por porosimetría de intrusión de mercurio.</i>	64

1. INTRODUCCIÓN

El término Geopolímero ha sido aplicado desde los años setenta a una clase de materiales sintetizados a través de la activación alcalina o silico-alcalina a temperaturas inferiores a los 200°C de materiales precursores, que están compuestos fundamentalmente por sílice y alúmina. Los materiales geopoliméricos han sido aplicados en una gran variedad de sectores en la ingeniería, incluyendo su utilización como sustituto del cemento Portland (CEM) para el encapsulamiento de desechos, paneles resistentes al fuego y cementos refractarios. El profundo interés en el estudio de estos materiales, se basa fundamentalmente en la necesidad de generar conocimiento que conduzca a la definición de los parámetros de diseño, tales como la selección y dosificación de las materias primas, así como sus condiciones de producción óptimas, con el propósito de obtener materiales de un elevado desempeño mecánico y prolongada vida útil.

La utilización de estos nuevos materiales inorgánicos, como sustituto parcial o total de cementos tradicionales, plásticos y productos basados en cerámicas, contribuye de manera positiva a la reducción de la contaminación global y el crecimiento en el desarrollo sostenible, debido principalmente a que la producción de materiales tradicionales trae consigo la emisión de grandes volúmenes de gases contaminantes, elevado consumo energético y de recursos naturales. Por estas razones este tipo de tecnología ha atraído el interés de la comunidad científica para el estudio y optimización de su desempeño mecánico y características microestructurales.

Estos materiales geopoliméricos se obtienen mediante una reacción de polimerización de soluciones activantes basadas en álcalis de sodio y/o potasio para formar soluciones acuosas de alta concentración y hábiles en disolver grandes cantidades de sílice y alúmina. Esta disolución es necesaria para generar la destrucción de la estructura amorfa de diferentes tipos de minerales naturales, desechos y subproductos industriales, tales como caolines, arcillas calcinadas libres de calcio, cenizas volantes y escorias de industrias metalúrgicas.

La reacción de geopolimerización puede ser clasificada como una reacción inorgánica de poli-condensación y formación de zeolitas. Su estructura consiste en una red polimérica de tetraedros de SiO_4 y AlO_4 enlazados alternativamente con átomos de oxígeno. El aluminio al tener un número de coordinación de cuatro con respecto al oxígeno crea una carga negativa desbalanceada y por lo tanto la presencia de cationes como el K^+ y Na^+ es esencial para mantener la neutralidad eléctrica en la matriz. La presencia de cationes alcalinotérreos, particularmente Ca^{2+} , puede contribuir significativamente con el incremento en las propiedades mecánicas, debido a la formación de productos más estables y

resistentes, tales como los silicatos cálcicos hidratados. Entre los factores que afectan las propiedades finales de los geopolímeros, se destaca la naturaleza de la fuente de aluminosilicato, el tipo y concentración del ión alcalino empleado, la relación Si/Al del sistema, el contenido de agua, las condiciones de curado, entre otras.

El presente proyecto tiene por objeto evaluar de manera general el comportamiento mecánico y algunas características microestructurales de morteros geopoliméricos, obtenidos a partir de una ceniza volante (CV) baja en calcio, con el propósito de determinar las condiciones óptimas de diseño y producción. En este sentido, se estudió la eficiencia de diferentes fuentes de SiO₂ para la obtención de activadores alcalinos alternativos y la modificación de algunos parámetros de dosificación, tales como el efecto de la naturaleza del ión alcalino, la incorporación de una fuente extra de calcio y el contenido de agua de amasado. Cabe resaltar, que en base a resultados preliminares, la CV fue sometida a una molienda de alto impacto, para incrementar su grado de reactividad y con ello obtener materiales de mejor desempeño.

La presentación de este documento se ha organizado en 4 capítulos, adicionales a éste, con el siguiente contenido:

El capítulo 2 presenta de manera general una sinopsis entorno al entendimiento, síntesis, características fisicoquímicas y propiedades de los materiales geopoliméricos que se ha reportado hasta la fecha en la literatura científica. En base a esta revisión bibliográfica, fue posible observar la importancia en la investigación y desarrollo de este tipo de tecnología, debido al elevado volumen de minerales (caolines, bauxitas, arcillas en general), subproductos y desechos industriales (escorias de diferentes industrias metalúrgicas y cenizas volantes generadas por plantas termoeléctricas) disponibles, que con algunos procesos de transformación podrían constituirse en materia prima para la obtención de materiales geopoliméricos con menores costos, mayor sostenibilidad ambiental y mejor desempeño frente a cementantes tradicionales.

El capítulo 3 enumera los objetivos planteados para el presente proyecto de investigación. En el capítulo 4 se describe las características fisicoquímicas de los materiales empleados y la metodología experimental llevada cabo para los tratamientos de pre-acondicionamiento de la fuente de aluminosilicatos, condiciones de síntesis, producción y curado de los sistemas geopoliméricos evaluados, así como las diversas técnicas instrumentales empleadas en la caracterización microestructural y mecánica.

En el capítulo 5 se presentan los resultados obtenidos en un estudio que evalúa el efecto del contenido de la fuente de SiO₂ en la activación de la CV empleada, sobre la resistencia mecánica del material y algunas características microestructurales. Los resultados vislumbraron la concentración óptima en el proporcionamiento de los silicatos solubles en la solución activante, donde fue posible obtener morteros geopoliméricos con una resistencia a compresión de

96 MPa a una edad de 48 horas. En base a esta condición de diseño, se evaluó la eficiencia de diferentes fuentes de sílice para la producción de activadores alcalinos alternativos. Algunos de los materiales producidos presentaron resistencias mecánicas comparables al mortero referencia activado con silicato de sodio, lo cual evidencia el potencial de estas fuentes de sílice para ser empleadas como materias primas en la producción de sistemas de CV activada alcalinamente. La reutilización de subproductos industriales o desechos agroindustriales, como materias primas en la producción de sistemas geopoliméricos, le otorga un valor agregado a estos materiales, contribuyendo así a una reducción en el impacto ambiental y la posible disminución en los costos de producción.

Finalmente, en el capítulo 6, se llevó a cabo un ajuste en las condiciones de dosificación de las materias primas, especialmente en el contenido de agua y naturaleza del activador alcalino, con el propósito de optimizar el desempeño de los materiales obtenidos. La utilización de las fuentes alternativas de SiO_2 permitieron reducir considerablemente el contenido de agua de amasado y con ello obtener resistencias a compresión comparables frente al sistema referencia activado con silicato de sodio. Así mismo, la incorporación de una pequeña fracción de Ca(OH)_2 (3% de adición respecto a la CV) permitió incrementar las resistencias mecánicas hasta en un 15%. Complementariamente, la utilización de potasio como ión alcalino permitió reducir el contenido de agua a valores muy reducidos, sin afectar negativamente la manejabilidad de la mezcla en estado fresco, así como los valores de resistencia a compresión.

2. ESTADO DEL ARTE

En las últimas décadas la producción de cemento, que es una de las principales materias primas en las obras de construcción civil, ha crecido considerablemente como consecuencia de un desarrollo económico y crecimiento demográfico. Sin embargo, la industria cementera es catalogada como un sector altamente contaminante y de gran afectación ambiental (1). La producción de una tonelada de cemento requiere la explotación de un elevado volumen de materias primas (principalmente caliza y arcilla) y la emisión de aproximadamente una tonelada de CO₂ y otros gases de efecto invernadero (NO_x y SO_x). Políticas internacionales, tales como el protocolo de Kyoto (1997), ha promovido la implantación de nuevas tecnologías en la industria, incluyendo la cementera, y de esta manera se ha logrado la disminución de la emisión de CO₂ en un 23% aproximadamente. No obstante, se estima que la manufactura del cemento es responsable del 5% de la emisión mundial de CO₂, niveles que podrán duplicarse para el año 2020, respecto a los valores reportados en 1990 (2, 3). En este sentido, la mitigación de los problemas medio ambientales asociados a la producción de hormigones basados en cemento Pórtland (CEM), junto con algunos problemas de durabilidad bajo ciertas condiciones de exposición, han motivado a la comunidad científica al desarrollo de sistemas con criterios de sostenibilidad ambiental. Al respecto, se ha planteado como solución la sustitución parcial del CEM a través de la incorporación de materiales activos o cementantes suplementarios en hormigones. Los subproductos, tales como la ceniza volante (CV), humo de sílice (HS), escorias siderúrgicas de alto horno (EH) se han empleado con éxito como sustituto parcial del CEM, contribuyendo así a la mejora de las propiedades físico-mecánicas y de durabilidad frente a los materiales tradicionales (4-6). Por otra parte, la sustitución total del CEM se ha logrado mediante el empleo de materiales suplementarios (adiciones) para producir los cementos compuestos, los nuevos cerámicos químicamente enlazados, cementos activados alcalinamente (CAA) y/o geopolímeros. La utilización y aprovechamiento de residuos sólidos, provenientes de diversos sectores de la industria, para obtener materiales no convencionales con propiedades equivalentes o incluso superiores contribuyen significativamente con el desarrollo sostenible en el sector de la construcción.

La activación alcalina fue descubierta inicialmente por *Purdon O.* (7), a través del estudio del efecto que tiene la incorporación de hidróxido de sodio (NaOH) sobre una variedad de minerales que estaban constituidos por Si y/o Al fundamentalmente. *Purdon O.* (7) propuso que el mecanismo de endurecimiento de una escoria (basada en un 41% de CaO, 30% de SiO₂ y

20.5% de Al_2O_3) activada alcalinamente con NaOH (del 5.5.% al 7.5%) involucra la disolución de Si y Al y precipitación de silicato cálcico hidratado (CSH) o aluminatos hidratados, obteniendo una resistencia de 27 MPa a un día de curado y 72 MPa a 5 años. No obstante, Glukhovsky V.D. (8) es reconocido como el investigador que sentó las bases teóricas de cementos alcalinos basados en materias primas con altos contenidos de calcio, tales como las EH. En sus reportes propone que el mecanismo general el cual permite describir la activación alcalina se basaba fundamentalmente en tres etapas: 1) disolución / hidrólisis; 2) reorganización/condensación y 3) policondensación / gelación.

La activación alcalina no es un proceso exclusivo de la EH. En los años setentas, Davidovits J. (9) desarrolló sistemas de activación alcalina de materiales basados en caolín (K) y metacaolín (MK). La mezcla de este aluminosilicato sólido con una solución cáustica altamente alcalina constituida con hidróxidos y/o silicatos produce un material sintético, compuesto por una red de silicatos compuestos por tetraedros de sílice y alúmina enlazados alternativamente con átomos de oxígeno. Cationes, tales como el Na^+ , K^+ o Ca^{2+} , son esenciales para el balanceamiento de la carga negativa del Al (III) y se alojan en las cavidades de la estructura. La estructura en cadena y unidades repetidas (monómeros) inspiró a Davidovits J. a nombrar a estos materiales como "Geopolímeros" (polímero inorgánico), término que fue aceptado internacionalmente y actualmente es empleado por diversos investigadores. Así mismo, se ha desarrollado sistemas geopoliméricos con diferentes materiales reactivos, los cuales presentan una composición química basada principalmente en sílice y alúmina y constan de elevadas cantidades de fases sólidas altamente energéticas (fases vítreas); como es el caso de las cenizas volantes (CV) (10-12). Cabe resaltar que los geopolímeros son materiales que se obtienen a partir de fuentes con un bajo contenido en calcio, siendo ésta la principal diferencia con los cementos producidos por Glukhovsky V.D. (8).

De igual manera, se ha comprobado que aunque los cementos activados de EH, como los geopolímeros basados en CV y MK son considerados sistemas cementantes de activación alcalina, se ha identificado que la estructura formada y las rutas de los mecanismos químicos de adquisición de resistencias mecánicas son diferentes entre ellos (10, 13-16). El endurecimiento de las EH activadas alcalinamente y materiales que contienen altos contenidos de calcio, puede ser caracterizado por ambas reacciones, condensación e hidratación, formando geles tipo C-S-H y fases tipo C-A-H (sustitución por Al en los C-S-H), dependiendo del contenido de calcio y la alcalinidad (17, 18), mientras que las propiedades enlazantes de los geopolímeros son atribuidas a que las especies disueltas tras la activación alcalina son polimerizadas, de manera que se produce una red tridimensional amorfa de los aluminosilicatos, que endurece rápidamente y presenta buenas propiedades mecánicas (10, 12, 19-22).

La geosíntesis o reacción de geopolimerización se desarrolla en una serie de etapas, las cuales pueden ocurrir de manera simultánea y que se describe a continuación (12, 19, 20, 22-24):

- Disolución de las de las fases de Si y Al del sólido o fuente primaria por la hidrólisis alcalina, generando especies activas de aluminosilicatos
- Polimerización de las especies activas que fueron liberadas durante su disolución en una fase acuosa, la cual podría así mismo, estar constituida por silicatos solubles procedentes de la solución activadora. Por tanto, la presencia de las especies activas de silicatos, aluminatos y silicoaluminatos forman una mezcla compleja, cuyas proporciones y equilibrio estequiométrico determinan la cinética de las reacciones de activación y propiedades finales del producto, y han sido objeto de estudio por diversos investigadores (25, 27).
- Gelación de los aluminosilicatos polimerizados. El tiempo necesario para la obtención de la solución supersaturada de aluminosilicato y posterior formación de la gel, varía considerablemente en función de la reactividad de las materias primas, condiciones de activación, así como el tipo y concentración de la solución activante.
- Fraguado y endurecimiento a causa de la condensación de los geles, formando redes tridimensionales con estructura similar a la de zeolitas y con un alto grado de amorficidad.
- Transformación al estado sólido de los geles de aluminosilicatos.

Teniendo en cuenta que tanto las fuentes primarias, así como los activadores alcalinos juegan un rol importante ha sido posible identificar los parámetros que intervienen en el proceso de geopolimerización y propiedades del producto final y los cuales son listados en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Factores que determinan la geopolimerización.

Fuente Primaria	1.Composición Química
	2.Mineralogía
	3.Microestructura
	4.Distribución de tamaño de Partícula
Activador Alcalino	1.Alcalinidad.
	2.Tipo y Naturaleza
	3.Relación Si/Catión
	4.Relación Especies iónicas/Catión

Para la producción de los sistemas geopoliméricos y/o de activación alcalina se dispone de una gran variedad de materias primas, que son potencialmente útiles como fuentes primarias y activadores alcalinos.

2.1. ACTIVADOR ALCALINO

Los activadores tienen la función de acelerar la solubilización de la fuente de aluminosilicato, 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.

2.1.1. Efecto del 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 (28, 31). No obstante se ha encontrado cierta controversia al respecto, ya que algunos investigadores (32) aseguran 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 (33), así como producir una estructura más compacta y de mayor estabilidad (34, 35). 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 (25).

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 (36) y con ello puede contribuir a obtener materiales con una resistencia mecánica más elevada (37, 38). No obstante Palomo A. (12) 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.

2.1.2. Efecto del Contenido de Silicatos Solubles

El mecanismo y cinética de las reacciones de geopolimerización se ve también 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 (19; 39). Este mismo comportamiento ha sido observado en sistemas basados en CV, de acuerdo a los reportes publicados por Palomo A. (12).

2.2. FUENTES PRIMARIAS

Estos, pueden ser minerales cuya composición esté basada en sílice y alúmina en estado amorfo; así presentan una elevada reactividad, resultando aptos para ser empleados como fuente primaria en la producción de sistemas geopoliméricos (9, 19, 37). Estas fuentes incluyen desechos industriales (cenizas volantes y diferentes tipos de escorias) y minerales naturales (arcillas) ricos en aluminosilicatos, las cuales pueden presentar diferente grado de reactividad una frente a la otra (24, 29, 32, 40, 41). La incorporación de materiales ricos en calcio, tales como escorias siderúrgicas, puede contribuir de manera significativa a la mejora del comportamiento mecánico del producto obtenido (16, 42).

2.2.1. Metacaolín

Las arcillas, grupo al cual pertenece la caolinita, son aluminosilicatos hidratados que pertenecen al grupo de los silicatos, dentro de la familia de los filosilicatos, cuya estructura se da en forma de capas, cada una de las cuales está conformada por láminas. Su unidad estructural está constituida por láminas de tipo tetraédrico $[(\text{Si}_2\text{O}_5)^2]_n$ y láminas de tipo octaédrico. Las láminas tetraédricas están conformadas por un ión silicio rodeado de cuatro oxígenos dispuestos simétricamente dando lugar a un tetraedro, éstos se unen entre sí por sus vértices basales y conforman una red hexagonal. Las láminas octaédricas están constituidas por una unidad que es un octaedro que presenta en su centro un ión aluminio o magnesio, según el caso, y en sus vértices tiene oxígeno o en su defecto grupos OH. Los octaedros comparten aristas y oxígenos. Los iones (cationes y aniones, oxígeno y grupos OH) se sostienen estructuralmente mediante enlaces fuertes de tipo iónico y covalente que hace que la estructura sea bastante estable, mientras entre capas el enlace es débil, generalmente de naturaleza de Van der Waals y enlaces de hidrógeno, lo cual implica que es factible la separación laminar.

La deshidroxilación de la caolinita $(\text{Al}_4(\text{SiO}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_{10})$ da lugar a una fase metaestable denominada metacaolín $(2\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3)$. Este proceso se logra por medio de tratamientos térmicos o mecánicos, los cuales permiten incrementar

el grado de reactividad y amorficidad del material, debido a un cambio en el número de coordinación del aluminio (que pasa de $Al^{(VI)}$ a $Al^{(IV)}$) y colapso de la estructura de la sílice. Es de notar, que el producto obtenido del proceso mecánico aunque sufre modificaciones microestructurales y pérdida del agua de composición se prefiere denominar caolín amorfo para diferenciarlo del metacaolín obtenido por tratamiento térmico.

La producción de sistemas geopoliméricos basados en minerales naturales, y en especial de arcillas caoliníticas, requiere inicialmente el preacondicionamiento de la fuente de aluminosilicatos a través de la aplicación de un tratamiento térmico o mecano-químico, con el propósito de incrementar su grado de reactividad. Posteriormente se lleva a cabo la destrucción de la estructura a partir de la incorporación de la solución alcalina, la cual promueve su solubilización, para que finalmente se lleve a cabo el proceso de endurecimiento y adquisición de resistencia mecánica a través de la condensación del monómero a una red polimérica estable (43).

Como factores que pueden determinar el desempeño final del sistema geopolimérico basado en MK se ha identificado que las características fisico-químicas y en especial el contenido de fases reactivas, así como el tamaño de partícula juegan un papel importante en el desarrollo resistente del material. De igual manera, variables de producción como lo son las relaciones molares SiO_2/Al_2O_3 , Na_2O/SiO_2 y H_2O/Na_2O del sistema geopolimérico determinan su comportamiento mecánico y características microestructurales. En sistemas geopoliméricos basados en MK puede existir una cierta dependencia entre las resistencias mecánicas y la relación SiO_2/Al_2O_3 del sistema. Stevenson M. (31) evaluó el efecto de la relación SiO_2/Al_2O_3 sobre el comportamiento mecánico y la microestructura de geopolímeros basados en MK y Na^+ , donde encontró resistencias mecánicas de 3, 29 y 48 MPa para relaciones SiO_2/Al_2O_3 de 2.5 y 3.0 y 3.5, respectivamente. Además observó un incremento en la densificación del material a mayores relaciones SiO_2/Al_2O_3 .

En base a resultados de DRX de las fuentes primarias y los espectros de ^{29}Si -MAS NMR de los geopolímeros, se determinó la carencia de un ordenamiento atómico, en el cual se observó una estructura característica, similar a vidrios o silicatos hidratados de origen natural, no obstante la estructura geopolimérica está saturada con átomos de Al, el cual se encuentra ubicado en las zonas tetraédricas (Figura 2.1). La estructura contiene Si y Al con un ordenamiento tetraédrico distribuido a lo largo de toda la cadena polimérica, los cuales se encuentran enlazados, formando cavidades de tamaño suficiente, para que los iones Na^+ puedan alojarse y de esta manera lograr un balanceamiento de las cargas (44).

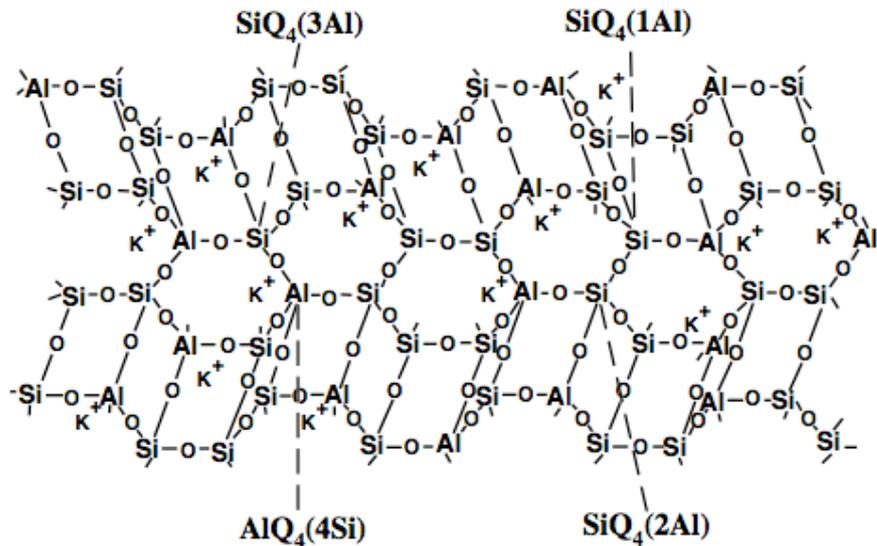


Figura 2.1. Modelo microestructural de geopolímeros basados por MK, propuesto por Davidovits(1994).

2.2.2. Escoria Siderúrgica de alto Horno

Las escorias siderúrgicas (EH) son obtenidas dentro del proceso de manufactura del hierro como residuo de la combustión del coque, cal y otros materiales. La formación de la escoria fundida se produce en la parte superior del alto horno, a temperaturas cercanas a los 1600°C. El enfriamiento de este material determina las propiedades físicas, químicas, naturaleza y sus propiedades cementicias. Un enfriamiento lento desde su estado fundido a estado sólido promueve estructuras cristalinas de silicatos de calcio, aluminio y magnesio (fundamentalmente melilita: $(CaNa)_2(AlMgFe^{2+})[(AlSi)SiO_7]$ en una solución sólida de gelenita ($Ca_2Al(AlSi)O_7$) y akermanita ($Ca_2MgSi_2O_7$). Esta fase cristalina no presenta propiedades cementicias y exhibe propiedades similares al basalto (45). En cambio un enfriamiento rápido por medio de aspersión de agua a alta presión y traslado a un tambor rotatorio (peletización), genera fases vítreas de silicatos de calcio, aluminio y magnesio (46) de propiedades hidráulicas latentes.

La composición química de las escorias de horno alto varía según los rangos listados en la Tabla 2.2. La melilita (disolución sólida de gelenita, C_2AS y akermanita C_2MS_2) es el principal mineral que constituye las escorias. La capacidad hidráulica que tiene este tipo de escorias cuando están finamente molidas y en presencia de agua se da de una forma muy lenta y atenuada. Este comportamiento está definido por el contenido de fase vítrea, composición química, finura e historial térmico (47). Es por ello, que es necesario incorporar algunos activadores, como cal, cemento o soluciones alcalinas para incrementar la cinética de reacción.

Tabla 2.2 Composición química característica de escorias siderúrgicas de alto horno

Componente	%
CaO	30 – 50
SiO ₂	28 – 38
Al ₂ O ₃	8 – 24
Fe ₂ O ₃	< 1 – 3
MgO	1 – 18
S ²⁻	< 2.5
Cr ₂ O ₃	0.003 – 0.007
Cl ⁻	0.19 – 0.26
TiO ₂	< 4
F ⁻	0.09 – 0.23
MnO ₂	1 – 3
P ₂ O ₅	0.02 – 0.09
Na ₂ O + K ₂ O	< 2

Los conglomerantes basados en la activación alcalina de EH fueron desarrollados en la antigua URSS en 1957 y a la fecha es posible encontrar una gran variedad de artículos científicos y patentes relacionados con este material. No obstante, la atención en países como Japón, China, Estados Unidos y algunos países europeos surgió a mediados de los años setenta debido fundamentalmente a las ventajas medioambientales que estos presentan y que a su vez es posible obtener materiales con desempeños mecánicos y durabilidad, superiores incluso a materiales tradicionales basados en cemento. Sin embargo, cabe resaltar que los hormigones activados con EH presentan ciertas desventajas, tales como un rápido fraguado (en función del tipo y concentración de ión alcalino), susceptibilidad a la reacción árido-álcali, mayor retracción, formación de microfisuras y susceptibilidad frente a la carbonatación (49-51).

El alto contenido de calcio presente en la EH genera cierta controversia en la comunidad científica que trabaja en torno a esta línea, ya que presenta cierta desventaja para su polimerización, debido a que contribuye a la disminución del pH y promueve la formación de fases ricas en Ca, y además aún no está del todo claro si el Ca²⁺ participa en la geopolimerización de manera similar como lo hace el K⁺ o el Na⁺ (52). No obstante, está claro que la presencia del Ca contribuye a la formación de geles de C-S-H, los cuales podrían provocar en la mayoría de los casos, mayor compacidad y resistencia mecánica (42, 53).

2.2.3. Ceniza Volante

La ceniza volante es un polvo de tamaño micrométrico, de forma esférica, con un tamaño de partícula que puede variar entre 1 a 150 μm y una área superficial entre 250 y 600 m²/kg. Estas cenizas se obtienen de la quema de carbón pulverizado en diferentes tipos de hornos, calderas industriales o centrales termoeléctricas y son recolectadas por medio de filtros electrostáticos

y/o cortinas de agua de los gases de combustión. Las cenizas volantes pueden procesarse para un mejoramiento de su calidad a través de diferentes tratamientos de clasificación, selección, molienda y/o reducción de carbón. La composición química de la ceniza volante se basa en sílice y alúmina, la cual puede variar entre 40% - 60% y 20% - 30%, respectivamente.

La normativa americana ASTM C618-05 (Coal Fly ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for use in Concrete) clasifica la ceniza volante de acuerdo a su composición química en: Clase F: Cenizas con bajo contenido de cal y obtenidas a partir de la quema de carbón antracítico o bituminoso. Clase C: Cenizas con alto contenido de carbón proveniente de la quema de carbón sub-bituminoso o lignito y que a su vez puede presentar propiedades hidráulicas. Algunas especificaciones recomendadas por esta normativa son listadas en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3 Especificaciones químicas y físicas recomendadas por la ASTM C618-05, para la utilización de cenizas volantes como adición en el hormigón.

Especificación	Ceniza Volante	
	Clase F	Clase C
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ mín (%)	70	50
SO ₃ (% máx.)	5	5
Contenido de humedad (% máx.)	3	3
Pérdida por ignición a 950°C (% máx.)	6	6
Finura (Cantidad retenida en tamiz de 45 µm. máx.)	34	34
Índice de actividad resistente		
7 días (mín.)	75	75
28 días (mín.)	105	105
Estabilidad: Expansión contracción en autoclave (máx.)	5	5
Requisitos de Uniformidad: Variación con el promedio (% máx.)	5	5

La Tabla 2.4 muestra las especificaciones técnicas y clasificación de la ceniza volante para su potencial utilización como adición activa en el cemento u hormigón de la normativa española UNE-EN 450-1:2006+A1. Esta norma permite llevar a cabo una clasificación de la ceniza volante según su contenido de inquemados (a través de la pérdida por ignición) y su finura.

De manera general, el grado de reactividad y composición de la ceniza volante depende fundamentalmente del tipo de carbón empleado, del proceso de transformación durante su combustión, tipo de horno o caldera, velocidad de enfriamiento y sistema de captación (húmedo o seco).

Tabla 2.4 Especificaciones químicas y físicas recomendadas por la UNE-EN 450-1:2006 para cenizas volantes.

Especificaciones Químicas	Pérdidas por calcinación	
	Categoría A (% máx.)	5
	Categoría B (% entre)	2 – 7
	Categoría C (% entre)	4 - 9
	Cloruro (% máx)	0.10
	SO ₃ (% máx)	3.0
	CaO libre (% máx)	2.5
	CaO reactivo (% máx)	10.0
	SiO ₂ reactivo (% mín.)	25
	SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ (% mín.)	70
	Alcalis. Na ₂ O equiv (% máx)	5
MgO (% máx)	4	
	P ₂ O ₅ (mg/kg máx)	100
Especificaciones Físicas	Finura. % retenido tamiz 45µm	
	Categoría N. (% máx)	40
	Categoría S. (% máx)	12
	Índice de Actividad	
	28 días (% mín)	75
	90 días (% mín)	85

Reportes del año 2005 indican que a nivel europeo la obtención de productos de la combustión de carbón (CCP) está cercano a las 64 millones de toneladas métricas, de las cuales un 67% corresponden a cenizas volantes (CV), 10% a cenizas de fondo (BA) y un 18% de yesos procedentes de desulfuración de efluentes gaseosos (Flue gas desulphurization gypsum, FDG). Así mismo, se reporta el aprovechamiento de 21 millones de toneladas métricas de CV en la industria de la construcción como materia prima en la producción de cemento, cementos compuestos (blended cements), adición activa en hormigones, elementos prefabricados, y material de relleno, entre otros (54). Por su parte, Estados Unidos en el 2007 produjo alrededor de 131 millones de toneladas métricas de CCP, de los cuales 71 millones fueron de CV y tan solo un 36% fue empleado como subproducto o materia prima en la industria de la construcción y un 8% para otras aplicaciones, tales como la agricultura, minería, estabilización de desechos, entre otros (55). Estas cifras revelan la gran necesidad de fomentar e intensificar los niveles de utilización de dichos residuos, especialmente si permiten obtener materiales con buenos desempeños y de esta manera disminuir el gran impacto ambiental que esto genera.

La obtención de sistemas geopoliméricos basados en CV fue estudiada inicialmente por Wastiels J. en 1993 (56), a través de la incorporación de soluciones activantes, constituidas con diferentes proporciones de sílice y sodio. Bajo estas condiciones experimentales, fue posible obtener materiales con resistencias a compresión de hasta 63 MPa. De igual manera, se obtuvieron hormigones con un excelente desempeño mecánico y una elevada resistencia frente al ataque por ácidos. Años más tarde, van Jaarsveld J.S.J.

(57) estudió las características químicas de sistemas geopoliméricos de CV a través de microscopía electrónica de transmisión (MET) y resonancia magnética nuclear (RMN), con el propósito de emplear este material para la inmovilización de metales pesados, siendo este estudio uno de los primeros que relacionó composición y desempeño, sin evaluar con mayor profundidad la microestructura y mecanismos de síntesis. Posteriormente, Lee W.K. (58) reportó que la concentración de sílice soluble presente en la solución activante juega un rol importante en la naturaleza de la gel formada y por tanto en el desempeño mecánico. De esta manera a través de FTIR se comprobó que con bajas concentraciones de sílice disuelta se promueve la formación de una gel altamente polimerizada y una pequeña fracción de partículas enlazadas. Así mismo, una elevada cantidad de sílice disuelta en el activador alcalino promueve la formación de enlaces interparticulares mucho más fuertes. Por su parte, Fernández-Jiménez A. (11) demostró la importancia de la naturaleza y características fisicoquímicas de la CV sobre las resistencias mecánicas y microestructura en sistemas geopoliméricos.

De acuerdo con Fernández-Jiménez A. (59) cuando la CV es mezclada con una solución alcalina se produce un proceso de disolución del Si y Al, entonces las moléculas se condensan en una gel (polimerización) y el ataque alcalino rompe la cubierta de la partículas de la CV, exponiendo las pequeñas esferas contenidas en su interior, las cuales posteriormente se disuelven para la formación de productos, tanto en el interior como en el exterior de dichas esferas, tal como se ilustra en la Figura 2.2. Así mismo, diversas investigaciones han concluido que la activación alcalina de la CV con activadores alcalinos constituidos con silicatos solubles permite obtener un material cuyos productos formados pueden ser catalogados como precursores zeolíticos, junto con un gel alcalino de aluminosilicato como producto principal. De esta manera, resultados de XRD han podido detectar la formación de fases cristalinas de hidroxisodalita ($\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{OH}$), herschelita ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (11) y analcima ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6\text{H}_2\text{O}$) (60). Sin embargo, existen otros estudios (61, 62) donde no han encontrado la cristalización de fases zeolíticas (compuestos hidratados basados en sodio), sino, la presencia de geles de C-S-H con iones Na^+ en su interior, el cual puede ser confirmado por la baja relación CaO/SiO_2 , a consecuencia del reemplazo del ión Na^+ por Ca^{2+} . Esta explicación es a su vez confirmada por Gifford P.M. (63). Así mismo, se ha demostrado que la cantidad de sodio dentro de la fase C-S-H aumenta con el decremento de la relación CaO/SiO_2 (64, 65).

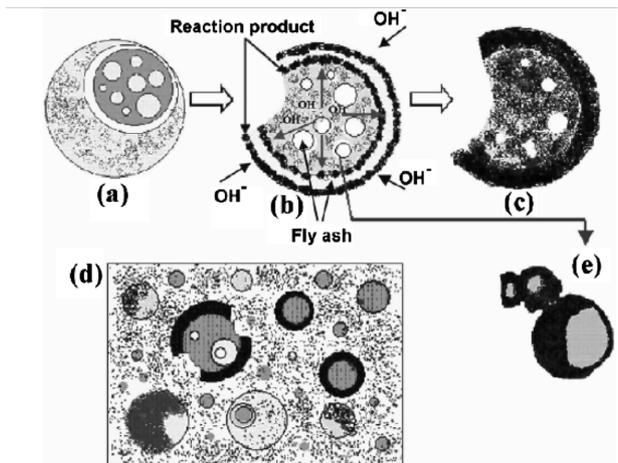


Figura 2.2 Modelo descriptivo de la activación alcalina de cenizas volantes (59)

De manera general los sistemas geopoliméricos basados en CV presentan una mayor durabilidad frente a medios agresivos, tales como ácidos, sulfatos y agua de mar, en comparación a materiales tradicionales basados en cemento (66).

2.3. FACTORES QUE AFECTAN EL DESEMPEÑO DE SISTEMAS GEOPOLIMÉRICOS.

La elección del tipo de catión alcalino a emplear en un proceso de geopolimerización dependerá de diversos factores, el más importante es el tipo de fuentes primarias, así como el tipo de aplicación que se le va a dar al producto final (57). 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. Concentraciones más altas de NaOH permite obtener resistencias a compresión más elevadas (37). Cheng T.W. (67) reportó resistencias de hasta 60MPa con una concentración 10N de KOH, no obstante esta resistencia es reducida con el incremento de la concentración de KOH de 10 N a 15 N, debido a un exceso de iones K^+ en la red estructural. La relación M_2O/SiO_2 en la solución activante juega un papel importante en el desarrollo resistente del geopolímero. Un incremento en la concentración de M_2O (donde M representa el metal alcalino Na o K del activador) o un decremento en la cantidad de SiO_2 en el sistema puede contribuir de manera positiva en el desempeño mecánico del material (24, 68). La cantidad de iones OH^- en la producción de polímeros inorgánicos contribuye a la disolución de Si^{4+} y Al^{3+} , mientras que un exceso en la concentración de OH^- en la geosíntesis puede reducir el comportamiento mecánico del producto final (12).

Un incremento en la temperatura de curado acelera la cinética de la reacción

de geopolimerización, ya que favorece la disolución de las especies activas y con ello se puede obtener mejores resistencias mecánicas del material. Temperaturas de curado entre 30° y 90 °C permiten aumentar los valores de resistencia a compresión de los productos (68, 69). No obstante, la utilización de elevadas temperaturas de curado (>150 °C) y/o con prolongados tiempos de exposición puede ocasionar un efecto negativo sobre las propiedades mecánicas, debido a un exceso en la contracción del material y crecimiento de microgrietas en la matriz, como resultado de la deshidroxilación y contracción de la estructura amorfa dentro del gel geopolimérico. Por otra parte, la fracción cristalina del geopolímero no se ve afectada por amplios tiempos del tratamiento térmico (70).

KovalchuK A. (71) evaluó diferentes condiciones de curado de un sistema geopolimérico de CV, concluyendo que estas condiciones determinan el agua disponible durante al activación de la fuente de aluminosilicato, ya que juega un papel esencial en el desarrollo microestructural del material (tales como porosidad y composición de las fases), grado y cinética de la reacción de geopolimerización y sus respectivas propiedades macroscópicas.

En años recientes, se ha demostrado que la incorporación de una fuente extra de calcio a sistemas geopoliméricos puede contribuir a un incremento en el comportamiento mecánico del material, debido a la interacción del Ca con los silicatos solubles del entorno alcalino, para la formación de silicatos cálcicos hidratados (C-S-H), silicoaluminatos cálcicos hidratados (C₂ASH₈) y/o aluminatos cálcicos hidratados (C₄AH₁₃), fases que pueden llegar a ser mas resistentes y que coexisten con la gel geopolimérica (33, 72). Los átomos de calcio entran en la estructura de Si-O-Al, compensando la carga de los átomos de aluminio, donde estas cargas son usualmente compensadas por los iones de Na⁺ y/o K⁺. No obstante, estos iones junto con el Ca pueden interconectarse en la cadena individual de Si-O-Al y hacer la estructura más fuerte y resistente (73). De esta manera, la naturaleza de los productos finales como resultado de la activación alcalina de las fuentes de aluminosilicatos, en presencia de una fuente de calcio depende fundamentalmente de: a) la composición química, mineralógica y propiedades físicas (tales como distribución de tamaño de partícula, área superficial y densidad) tanto de la fuente de aluminosilicato como de la fuente de calcio; b) la naturaleza del metal alcalino presente; c) las condiciones de curado y d) la utilización de un tratamiento previo a las materias primas (33, 72). La incorporación de calcio a la fuente de aluminosilicatos en sistemas geopoliméricos se puede realizar por medio de la mezcla de Ca(OH)₂ o escorias siderúrgicas de alto horno (GBFS).

2.4. APLICACIONES.

Entre las ventajas para la producción y aplicación de los geopolímeros se destaca:

- La gran variedad de materias primas que potencialmente pueden ser aplicadas dentro de esta tecnología.
- Menor impacto ambiental debido a los bajos niveles de consumo energético y con ello una baja emisión de gases contaminantes a la atmósfera.
- Al no requerir equipos de elevado costo permiten ser preparados fácilmente, por medio de una mezcla homogénea de las materias primas.
- Cuando en estos materiales son empleados como refractario o en cierta aplicación como cerámica, su utilización tiene ventajas económicas debido a que no requiere procesos de sinterización en su manufactura. Las temperaturas que promueven el endurecimiento de la pasta no superan los 200 °C.
- Pueden adquirir elevadas resistencias mecánicas en corto tiempo, teniendo en cuenta las condiciones de curado.
- Alta durabilidad. Presenta excelente estabilidad cuando son expuestos a medios agresivos.

Los cementantes geopoliméricos han sido introducidos satisfactoriamente en la industria de la construcción para casos y/o aplicaciones específicas, ya que presentan propiedades como elevada dureza superficial, estabilidad térmica y una precisa moldeabilidad. Sistemas geopoliméricos basados en escorias siderúrgicas, endurecen rápidamente a temperatura ambiente y exhiben resistencias a compresión en el rango de los 20MPa, después de solo 4 horas a 20 °C. Como nuevo material cementante presenta propiedades únicas, tales como altas resistencias a tempranas edades, baja contracción, resistencia al hielo-deshielo, a los sulfatos y a la corrosión (9).

Desde 1983, Estados Unidos, se ha involucrado en el desarrollo del concepto de nuevos materiales cementicios, teniendo en consideración la química de la geopolimerización. En años recientes, nuevos cementantes inorgánicos activados alcalinamente fueron comercialmente introducidos en el mercado de los Estados Unidos por la empresa Lone Star Industries, Inc bajo el nombre de PYRAMENT, con la expectativa original de aprovechar la ventaja de menores costos de manufactura frente a los respectivos de la producción de CEM (9). A nivel europeo, Slagstar[®] (74) ha desarrollado hormigones basados en la activación alcalina de escorias siderúrgicas para la producción de algunos elementos prefabricados (pavimentos, ladrillos, tuberías, vigas), tanques bajo tierra, tanques de aguas residuales, pisos industriales, cimentaciones y encapsulamiento de residuos tóxicos. En España, el Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja es el líder y pionero en el desarrollo e investigación de sistemas de activación alcalina. Al respecto, se ha publicado una patente relacionada con el procedimiento de obtención de un conglomerante hidráulico basado en la activación cáustica de cenizas volantes (75).

En Australia, Zeobond E-CRETE™ (76), produce elementos pre-fabricados no estructurales para diferentes aplicaciones en la industria de la construcción a partir del aprovechamiento de cenizas volantes y escorias siderúrgicas.

3. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

El desarrollo y crecimiento económico de la industria de la construcción ha promovido un profundo interés en la producción y valoración de materiales de menor afectación ambiental, económicamente competitivos y con desempeños equivalentes o incluso superiores a los materiales tradicionales. Al respecto, la sustitución parcial del clinker del cemento, material cuya producción se le atribuye la emisión del 5% de CO₂ a nivel global, por sub-productos y desechos industriales, ha sido empleada exitosamente para mejorar una o varias propiedades en estado fresco o endurecido de hormigones. Así mismo, la aplicación de tratamientos térmicos o mecánicos a estas adiciones activas permite incrementar su grado de reactividad y con ello su eficiencia cuando son incorporadas al hormigón. No obstante, la elevada producción de estos sub-productos, estimada en cientos de millones de toneladas anuales, no cubre la corta demanda para su aprovechamiento como adición, generando problemas para su disposición. En base a lo anterior, el desarrollo de los cementos activados alcalinamente brinda una solución alternativa que cubre los problemas medioambientales, técnicos y económicos para promover el desarrollo sostenible de este tipo de industria. Estos materiales han sido evaluados por la comunidad científica, otorgándole un gran potencial para ser sucedáneo del clinker de cemento en algunas aplicaciones de la ingeniería civil, debido a su buen desempeño mecánico y prolongada vida útil. En este sentido, se han identificado los factores que intervienen en las propiedades del producto final, siendo las características fisicoquímicas y criterios de dosificación de las materias primas los parámetros más revelantes. El activador alcalino, componente que promueve las reacciones químicas y permite obtener un producto de características cementantes, representa la materia prima que incrementa significativamente los costos de producción de estos sistemas. Esto, atribuido a que el activador alcalino, está constituido por soluciones de silicato de sodio y/o potasio, las cuales permiten obtener los materiales de mejor desempeño mecánico. Sin embargo, estas soluciones alcalinas presentan ciertas desventajas técnicas y económicas debido a que sus procesos de producción involucran un elevado consumo de energía. Por tanto, se vislumbra la necesidad de evaluar la utilización de nuevas fuentes que puedan contribuir aún más a la mitigación de ciertos problemas ambientales, así como la reducción en los costos de producción, sin afectar negativamente el desempeño y características del producto final.

3.1. OBJETIVO GENERAL

Desarrollar, optimizar y evaluar sistemas geopoliméricos basados en una ceniza volante de origen español con la utilización de activadores alcalinos constituidos con diversas fuentes de sílice.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Evaluar el efecto del contenido de SiO_2 de la solución activante respecto al desempeño mecánico y a determinadas características microestructurales de los sistemas geopoliméricos.
- Identificar las condiciones de dosificación óptimas que contribuyan positivamente a la calidad del producto final.
- Evaluar la naturaleza y tipo del ión alcalino presente en el sistema geopolimérico sobre la resistencia a compresión.

4. METODOLOGÍA 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 flexotracción y compresión en morteros prismáticos, en base a la metodología planteada en la norma UNE-EN1015-11. Complementariamente, determinadas características microestructurales fueron evaluadas a partir de diversas técnicas instrumentales, tales como:

- Análisis termogravimétrico (TGA): Se empleó una termobalanza Mettler Toledo TGA850. Como condiciones de operación se manejó una velocidad de calentamiento de 20 °C/min hasta una temperatura de 1000 °C. El calentamiento se llevó a cabo bajo atmósfera de aire seco a un flujo de 75 ml/mín y con crisoles de alúmina. La cantidad de muestra para cada análisis fue de 20 mg ± 1mg. Los datos recolectados fueron analizados mediante el software STARe[®] versión 8.10.
- Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR): El análisis por Infrarrojo, se realizó en un espectrómetro Mattson Genesis II FTIR[™] en modo de transmitancia en un rango de frecuencia comprendido entre 400 cm⁻¹ y 4000 cm⁻¹. Las muestras fueron preparadas a través del método por dilución con KBr, con una relación muestra/KBr de 1:100. Los datos recolectados fueron analizados mediante el software WinFIRST[™], Macros and ApPro[™].
- Microscopia electrónica de barrido y análisis por energías dispersivas de rayos X (SEM/EDS): Los materiales fueron observados en un microscopio electrónico de barrido modelo JEOL JSM6300. Las muestras fueron evaluadas en alto vacío. El equipo contaba con tres detectores principales: un detector para electrones secundarios; un detector de electrones retrodispersados (SSD) y un detector de Rayos X inducidos. Adicionalmente, se empleó la unidad de análisis de EDS para la determinación de la composición química semicuantitativa de los materiales evaluados en un equipo de OXFORD INSTRUMENTS modelo Link-Isis, donde los resultados obtenidos fueron procesados con el programa INCa. Las muestras fueron metalizadas en un sputter SDC-005 de la Marca Baltec, en vacío intermedio (<10⁻² torr) con argón como gas de ataque (plasma) sobre una placa de oro. Las muestras a las cuales se realizó análisis EDS fueron recubiertas con carbono.

- Porosimetría por intrusión de mercurio (PIM): Se evaluó la porosidad en muestras de mortero a través del análisis de una porosimetría por intrusión de mercurio, la cual fue realizada en un porosímetro AutoPore IV 9500 de Micrometrics Instrument Corporation con un rango de presiones comprendido entre 13782 Pa hasta 227.4 MPa. Las muestras de mortero fueron evaluadas a una presión de hasta 0.21MPa en el puerto de baja presión, y de 227.4 MPa en el puerto de alta presión.

4.1. SELECCIÓN, PREACONDICIONAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS.

4.1.1. Fuente Primaria de Aluminosilicato.

Como fuente primaria se empleó una ceniza volante proveniente de la central Termoeléctrica de Andorra en Teruel, con un peso específico de 2.52 g/cm^3 y cuya composición química es mostrada en la Tabla 4.1. El grado de reactividad de la ceniza volante se incrementó a través de un tratamiento de molienda, en base a resultados previos obtenidos por el grupo de investigación (77-79). De igual manera, existen estudios, los cuales concluyen que sistemas de activación alcalina producidos con fuentes primarias sometidas a molinadas de alto impacto presentan un mejor desempeño mecánico frente a sistemas constituidos con materiales sin ningún tipo de tratamiento (80, 81). Por tanto, se llevó a cabo un tratamiento mecánico de la CV en un molino de bolas Mill2 de Gabbrielli, con la utilización 98 cuerpos moledores de alúmina durante un periodo de 40 minutos. El tratamiento permitió reducir el tamaño medio de partícula de $44.98 \mu\text{m}$ a $15.94 \mu\text{m}$, así como la destrucción de la morfología esférica característica de la ceniza volante, especialmente para partículas de gran tamaño, tal como se muestra en la Figura 4.1 (a y b).

Tabla 4.1 Composición Química de la Ceniza Volante

Compuesto	%
SiO ₂	42.78
Al ₂ O ₃	26.49
Fe ₂ O ₃	21.20
CaO	11.37
MgO	1.30
SO ₃	0.51
K ₂ O	1.33
Na ₂ O	0.24
TiO ₂	1.56
P ₂ O ₅	0.34
Pérdida al Fuego (950°C)	1.68

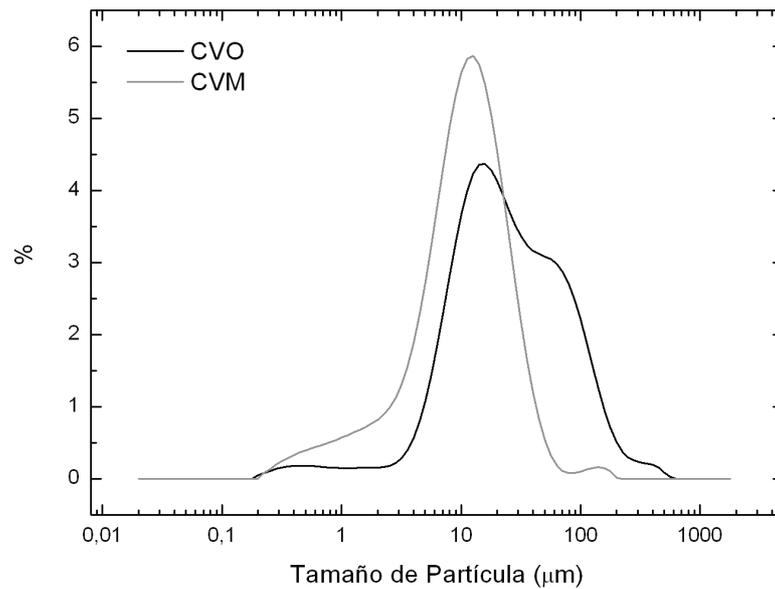
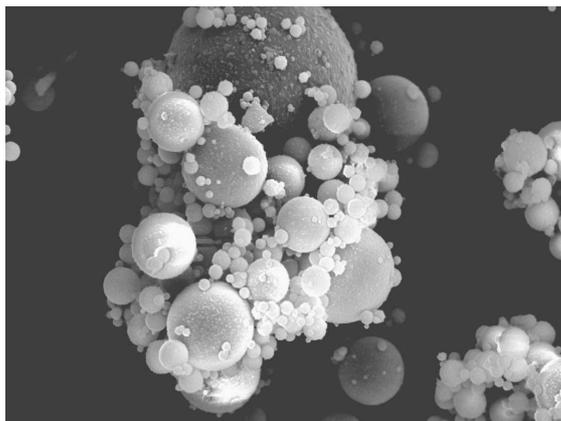
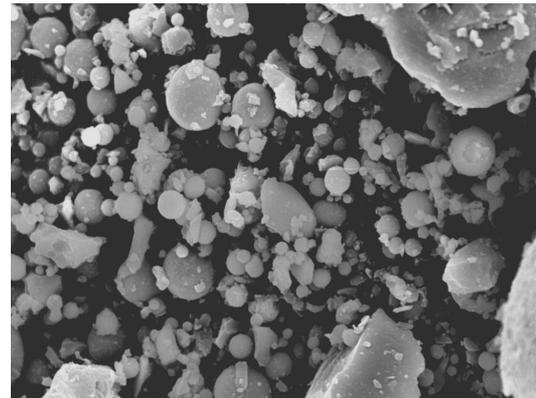


Figura 4.1 (A). Distribución de tamaño de partícula de la CV con y sin tratamiento mecánico



Escala 20µm

Ceniza volante original (CV).

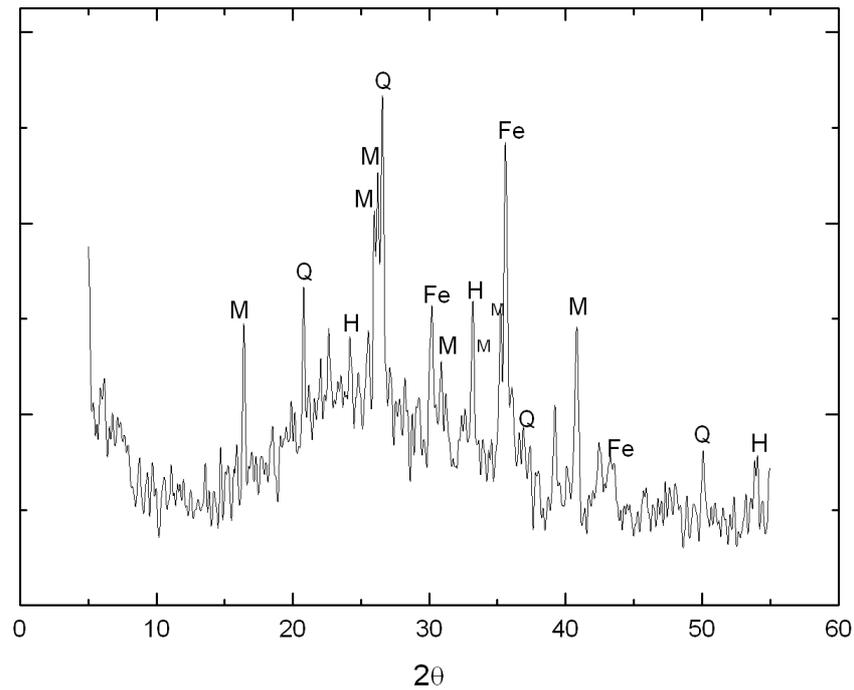


Escala 20µm

Ceniza volante molida (CVM)

Figura 4.1 .B Micrografías de la ceniza volante original y molida. Efecto del tratamiento de molienda sobre la morfología de la CV.

En la Figura 4.2 es posible apreciar la naturaleza amorfa del material empleado debido fundamentalmente a la desviación de la línea base entre 15° y 40° de 2θ . A pesar de que la CV esta constituida fundamentalmente por fases vítreas, presenta algunas trazas de componentes cristalinos, tales como cuarzo (PDFCARD331161), mullita (PDFCARD150776), magnetita (PDFCARD391346) y hematita (PDFCARD330664).



Q: Cuarzo (SiO_2), Fe: Magnetita (Fe_3O_4), H: hematita (Fe_2O_3); M: Mullita ($\text{Al}_6\text{SiO}_{13}$)

Figura 4.2 Difractograma de Rayos X de la Ceniza Volante Molida

En la Figura 4.3 se aprecia el espectro infrarrojo (FTIR) de la ceniza volante, en el cual se puede apreciar una banda ubicada entre 1300 y 800 cm^{-1} , con valor mínimo de 1079.9 cm^{-1} , correspondiente a la tensión asimétrica de los enlaces T-O-T, donde T hace referencia a Si o Al. El amplio espesor de la banda detectada es atribuido a la naturaleza amorfa del material.

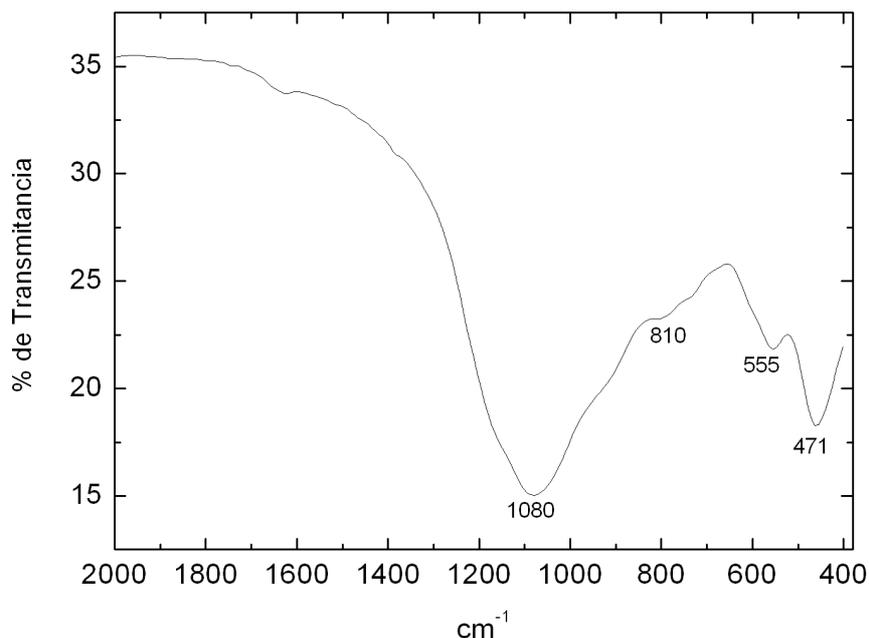


Figura 4.3 Espectro Infrarrojo de la Ceniza Volante

4.1.2. Activadores Alcalinos.

Como activadores alcalinos se empleó hidróxido de sodio (NaOH) e hidróxido de potasio (KOH) de PRS Panreac Química SAU y cuyas composiciones químicas son listadas en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Composición química del hidróxido de sodio (NaOH) y el hidróxido de potasio (KOH).

Componente	%	
	NaOH	KOH
NaOH	≥98.00	--
KOH	--	≥85.00
Carbonatos (como Na ₂ KO ₃ o K ₂ CO ₃)	≤1.00	≤1.00
Compuestos Nitrogenados	≤0.002	--
Cl	≤0.005	≤0.005
PO ₄	≤0.002	≤0.002
SO ₄	≤0.005	≤0.005
Al	≤0.002	≤0.002
Fe	≤0.001	≤0.001

El balance estequiométrico del sistema geopolimérico se logró a partir de la incorporación de fuentes adicionales de SiO₂, la cual fue mezclada con la solución caústica (NaOH o KOH) para conformar el activador alcalino. Las fuentes de sílice empleadas en el presente proyecto fueron un silicato de sodio de Merck KGaA (SS), silicato de potasio de IQE (SK), cuarzo molido de Sikron (Q), humo de sílice densificado procedente de Ferroatlantica (HSD), ceniza de cascarilla de arroz obtenida bajo condiciones controladas (CCA), así como tres tipos de nanosílice: Nyasil 5 de Nyacol Nano Technologies Inc., Levasil[®]100 y Levasil[®]300 de H.C. Starck Empowering High tech Materials. Las características fisicoquímicas de estos materiales son listadas en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Características fisico-químicas de las fuentes adicionales de Sílice

	Cuarzo (Q)	Silicato de Sodio (SS)	Silicato de Potasio (SK)	Humo de Sílice (HSD)	Ceniza de Cascarilla de Arroz (CCA)	Nyasil (Ny)	Levasil 100 (L100)	Levasil 300 (L300)
Composición Química (%)	99 SiO ₂	28.7 SiO ₂ 8.7 Na ₂ O 62.4 H ₂ O	23.0 SiO ₂ 10.5 K ₂ O 66.5 H ₂ O	95% SiO ₂	95 SiO ₂ *	95 SiO ₂ *	50.4 SiO ₂ 49.6 H ₂ O	35.7 SiO ₂ 64.3 H ₂ O
Tamaño medio de partícula [4,3] (µm)	6.497	--	--	232.09	15.44	5.436	--	--
Superficie específica (m ² /g)	nd	--	--	nd	nd	279	100	300
Densidad g/ml	--	1.27-1.40	1.30-1.32	nd	--	--	1.37	1.24
Naturaleza	Cristalino	--	--	Amorfo	Semicrist.	Amorfo	Amorfo	Amorfo
Estado	Sólido	Líquido	Líquido	Sólido	Sólido	Sólido	Dispersion Coloidal	Dispersion Coloidal
Color	Blanco	Gris	Gris	Negro	Negro	Blanco	Blanco	Incoloro

* Valores considerados por efectos prácticos.

4.2. GEOSÍNTESIS Y PREPARACIÓN DE LOS ESPECÍMENES.

El presente estudio se llevó a cabo en cinco fases:

- Fase I: El objetivo de esta fase fue evaluar el efecto de la concentración de la fuente adicional de SiO_2 .
- Fase II: En base a los resultados obtenidos en la anterior fase y que son mostrados en el numeral 5.1.2, se evaluó el efecto de la utilización de diferentes fuentes de SiO_2 en el activador alcalino sobre el desempeño mecánico de morteros geopoliméricos de CV.
- Fase III: Se llevo a cabo una optimización de los materiales producidos a partir de la reducción del contenido de agua de las muestras producidas en la fase II. Las relaciones mínimas fueron fijadas en base a criterios de trabajabilidad y tiempos de fraguado de cada una de las amasadas, con el objeto de obtener especímenes con una buena compactación y calidad.
- Fase IV: Se evaluó el efecto del tipo de ión alcalino.
- Fase V: Complementariamente se evaluó el efecto de la incorporación de una fuente de calcio.

Como agregado fino se empleó una arena de naturaleza silíceas con un modulo de finura de 4.10, la cual fue incorporada a una relación CV:árido de 1:3.

Los morteros geopoliméricos fueron producidos a partir de la mezcla mecánica de cada una de las materias primas (ceniza volante, activador alcalino y árido fino) durante un periodo de 4 minutos, con un procedimiento análogo a lo sugerido por la norma UNE-EN 196-1-2005. Cabe resaltar, que la solución activante se preparó aproximadamente 2.5 horas antes de realizar las amasadas, donde la fuente adicional de SiO_2 se mezcló con el agua de amasado y posteriormente se incorporó los pellets de NaOH o KOH para su disolución.

Al culminar el proceso de amasado, la mezcla en estado fresco fue vertida en dos capas en moldes prismáticos de 40x40x160mm, compactados manualmente y vibrados durante 3 minutos con el propósito de extraer el aire naturalmente atrapado. Posteriormente, los moldes fueron protegidos con un film de polietileno para ser introducidos en una cámara de curado a 65 °C y una humedad relativa superior al 90%. Transcurridas 3 horas aproximadamente, los morteros fueron desmoldados e introducidos nuevamente a la cámara de curado térmico en recipientes herméticos hasta completar 48 horas.

El análisis microestructural de estos materiales (XRD, TGA, FTIR) se llevó a cabo en pastas, las cuales fueron producidas manualmente y con un procedimiento equivalente al descrito anteriormente. Cabe resaltar, que cada muestra extraída de pasta, fue sometida a un tratamiento de

preacondicionamiento con el propósito de evitar la evolución de las diferentes reacciones. Éste consistió en triturar la pasta en presencia de acetona, posteriormente filtrado y secado a 60°C durante 30 minutos. El polvo obtenido fue tamizado con una malla de 45 μ m y se procedió a su posterior almacenamiento en un recipiente hermético hasta el momento de la realización de los diferentes ensayos. Para el análisis en SEM/EDS se tomó un trozo de pasta y posteriormente se acondicionó para su evaluación en el microscopio.

5. EFECTO DEL CONTENIDO Y NATURALEZA DE LA FUENTE DE SiO_2 , EN SISTEMAS GEOPOLIMÉRICOS BASADOS EN UNA CENIZA VOLANTE

Se ha encontrado que las propiedades físicas y las características microestructurales de los geopolímeros basados en cenizas volantes (CV) son dependientes de la cantidad de sílice presente en el sistema, la cual es incorporada a través de las soluciones activantes (12, 39). Por tanto, el desempeño mecánico de sistemas geopoliméricos puede ser optimizado a partir de su composición química mediante un ajuste en las relaciones estequiométricas de los óxidos de Si, Al y Na. Sin embargo, podría esperarse que la resistencia mecánica de la estructura de red de aluminosilicatos aumente con el incremento en el contenido de sílice, debido a la mayor resistencia que presentan los enlaces Si-O-Si, en comparación con Si-O-Al o Al-O-Al (82). Es por ello que es necesario determinar la relación que existe entre las propiedades mecánicas y el contenido de SiO_2 en los sistemas geopoliméricos. Esto brinda la alternativa de controlar la nanoestructura, porosidad y propiedades de estos materiales para ser empleados en una gran variedad de aplicaciones en la ingeniería.

El presente capítulo tiene por objeto evaluar las condiciones de diseño relacionadas con el contenido de sílice en sistemas geopoliméricos basados en una CV. Para ello, el contenido de SiO_2 , determinado como el % en peso respecto a CV a activar, fue el factor de interés y constituye la base del presente estudio. Este parámetro fue ajustado a partir del módulo M_s , el cual corresponde a la relación en peso de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de la solución activante. La incorporación de una fuente extra de SiO_2 incrementa el módulo M_s , cuyos valores empleados regularmente están comprendidos entre 0.0 y 1.3 (11, 59, 83). De esta manera, los materiales producidos fueron caracterizados mecánicamente y evaluados a través de diversas técnicas experimentales, tales como FTIR, TGA, XRD y SEM/EDS.

5.1. EFECTO DEL CONTENIDO DE SÍLICE EN EL PROCESO DE GEOPOLIMERIZACIÓN DE LA CENIZA VOLANTE

5.1.1. Geosíntesis y Preparación de Especímenes.

Se prepararon morteros activados con ceniza volante sin tratamiento (CVO) y ceniza volante molida (CVM) con el propósito de evaluar la eficiencia del tratamiento mecánico aplicado. La CV fue activada con la adición de un 12% de

Na₂O expresado como el % en peso respecto a la cantidad de fuente primaria a activar. Se empleó silicato de sodio (SS) como fuente adicional de SiO₂, dosificado para obtener soluciones con Ms (SiO₂/Na₂O) entre 0.0 y 1.0. Adicionalmente el contenido de agua fue ajustado para obtener una relación a/b de 0.27, donde “a” hace referencia al agua libre más el agua contenida en la solución activante y “b” al binder, constituido por la ceniza volante y la fracción anhidra del activador alcalino. En la Tabla 5.1 se condensa las condiciones de activación de los materiales producidos.

Tabla 5.1 Condiciones de Activación de Sistemas Geopoliméricos con diferentes contenidos de Sílice.

Referencia	% Na ₂ O	% SiO ₂	Ms (SiO ₂ /Na ₂ O)	Fuente de SiO ₂	Relación a/b	Relación SInAct/CV*	Relación a/CV**
12N0S		0	0.000			0.47	0.31
12N7S-SS	12	7	0.583	SS	0.27	0.55	0.33
12N10S-SS		10	0.833			0.58	0.33
12N12S-SS		12	1.000			0.61	0.34

(*) SInAct hace referencia a la cantidad en peso de los componentes empleados para la producción del activador alcalino (NaOH + Fuente de SiO₂ + H₂O)

(**) “a” corresponde al agua libre más la contenida en la solución activante

La resistencia a compresión de los morteros fue determinada luego de estar sometidos a un curado térmico a 65 °C durante 48 horas. Complementariamente se produjeron pastas, las cuales fueron curadas bajo las mismas condiciones y evaluadas a través de XRD, FTIR, TGA y SEM/EDS.

5.1.2. Análisis de Resultados.

5.1.2.1. Resistencia Mecánica.

En la Figura 5.1 se ilustra el valor medio de la resistencia a compresión de morteros geopoliméricos producidos con las CVO y CVM. Los resultados revelan claramente que la aplicación de un tratamiento mecánico a la CV contribuye a un incremento en su reactividad y con ello la posibilidad de obtener materiales geopoliméricos de mayor resistencia. De esta manera, los sistemas geopoliméricos producidos con CVM y con condiciones de activación equivalentes exhiben resistencias hasta dos veces superiores frente a los producidos con CVO, tal como se puede apreciar en la condición 12N0S. No obstante, esta gran diferencia entre los dos tipos de CV empleada se ve disminuida con la adición de soluciones activantes constituidas con silicatos solubles. La mayor resistencia mecánica obtenida en morteros con CVO fue de 70.8 MPa, valor un 36.0% inferior frente a su correspondiente sistema basado en CVM. Cabe resaltar que un mayor contenido de SiO₂ (Ms ≥ 1.00) para las mezclas con CVM promueve una disminución considerable en el tiempo de fraguado y un decremento en la trabajabilidad, y por ello la gran dificultad de producir especímenes de buena calidad. En este sentido no fue posible moldear muestras prismáticas de mortero de CVM para esta condición experimental (Ms: 1; 12N12S-SS).

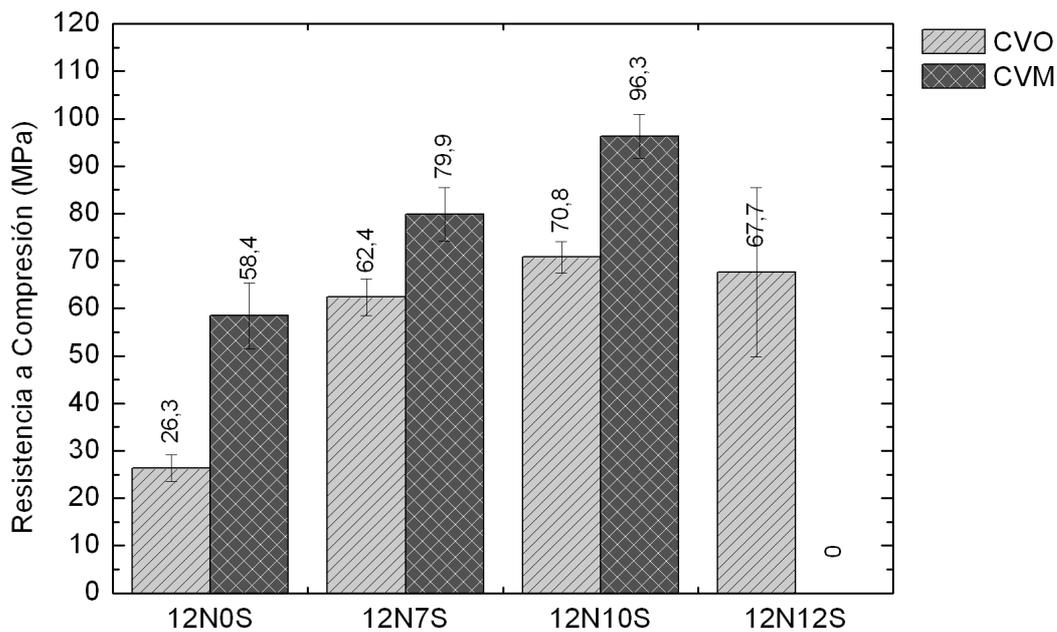


Figura 5.1 Efecto del contenido de Sílice en la solución activadora sobre la resistencia a compresión, de morteros de ceniza volante original (CVO) y ceniza volante molida (CVM) con 48h de curado a 65°C.

Independientemente del tipo de CV empleada, se puede observar una relación directa entre el contenido de SiO_2 y la resistencia a compresión, sin embargo un exceso en el contenido de silicatos solubles en la solución activante (como en la condición 12N12S) afecta negativamente el comportamiento mecánico del material. En morteros de CVM y la condición 12N0S, la cual presenta un Ms de 0.00 (y no contiene silicatos solubles), se logra una resistencia a compresión de 58,4 MPa, valor un 36.8% y 64.9% inferior frente a morteros con un Ms de 0.583 (12N7S-SS) y 0.833 (12N10S-SS), respectivamente.

Los resultados encontrados son coherentes con lo reportado por diversos investigadores (66, 83), los cuales coinciden en que un incremento en el contenido de silicatos solubles para la activación de CV contribuye a una mejora del comportamiento mecánico del material, así como su influencia sobre las características microestructurales. Criado M. (83) encontró que la incorporación de silicatos solubles en la solución activante promueve un incremento de resistencias a compresión de más del 50% a cortas edades de curado (8 horas). No obstante, este comportamiento se reduce conforme se incrementa el tiempo de curado, donde los geopolímeros con bajo contenido de SiO_2 en la solución activante presentan una resistencia ligeramente inferior, frente aquellos con un contenido de SiO_2 mayor.

Los valores obtenidos en el presente estudio son cercanos a lo reportado en la literatura científica. Fernández-Jiménez A. (66) obtuvo resistencias de hasta 60MPa para sistemas activados con NaOH y de 70MPa con activadores alcalinos constituidos con silicatos solubles a edades cortas de curado. No obstante, el sistema activado con silicatos solubles exhibió una resistencia de 90MPa, aproximadamente con 20 días de curado. Por su parte, Kovalchuk G.

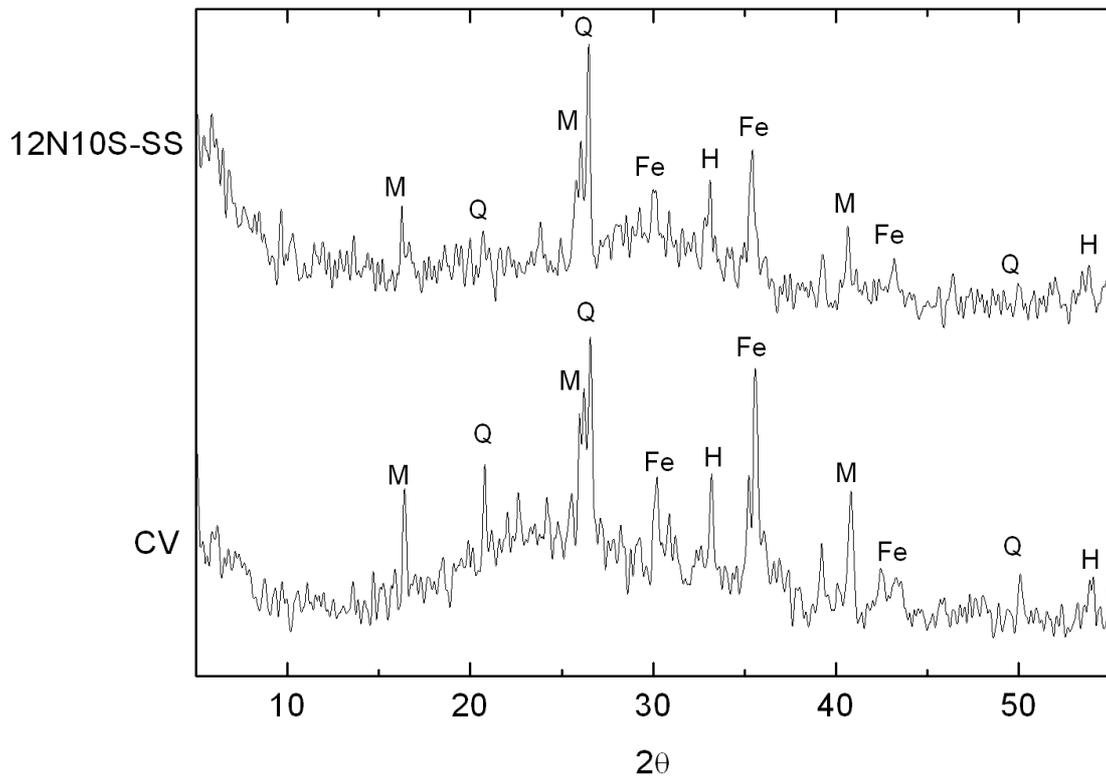
(71) obtuvo resistencias de hasta 102 MPa en un sistema activado con una ceniza constituida con un 54% de SiO_2 , 26% de Al_2O_3 , 7% de Fe_2O_3 y 3% de CaO , la cual fue activada al 16% de Na_2O y 7.7% de SiO_2 . La obtención de materiales de mejor desempeño se basa fundamentalmente en las diferencias en las condiciones de activación (concentración de activación y el Ms), tipo de curado (tiempo y temperatura) y características fisicoquímicas de la fuente primaria (CV y las soluciones activantes), donde el elevado contenido de Fe_2O_3 presente en la CV empleada en el presente estudio (cerca de un 21%) tiene un influencia significativa en el desempeño mecánico del material. Así mismo, los resultados del presente proyecto son superiores frente a otros reportes. Criado M. (25) obtuvo resistencias mecánicas de 50MPa y 90MPa en morteros de CV con 1 y 180 días de curado, respectivamente. Yang K. H. (84) evaluó morteros de CV (baja en CaO y Fe_2O_3) activada con silicato de sodio obteniendo resistencias de hasta de 21 MPa con 91 días de curado.

5.1.2.2. Caracterización Microestructural.

A. *Difracción de Rayos X:*

La microestructura de estos materiales está constituida fundamentalmente por una fase amorfa, tal como se puede apreciar en el difractograma DRX de la Figura 5.2, donde la desviación de la línea base ubicada en el rango 2θ entre 20° y 35° es atribuido a la fase gel de aluminosilicatos (39, 40, 85) y a la ausencia de un ordenamiento de corto alcance de los óxidos metálicos (86). La intensidad de esta desviación, centrada alrededor de 30° , permite concluir que el material está constituido por una gran cantidad de fase en estado amorfo. El desplazamiento observado en la desviación de la línea base del difractograma de la CV ($15^\circ - 40^\circ$), tras la activación alcalina y posterior geopolimerización ($25^\circ - 35^\circ$) es inducido por los cationes alcalinos, que promueven la disolución y posterior destrucción de la estructura de silicoaluminatos del sólido (12, 39), para dar lugar al gel aluminosilicato de sodio, principal material con propiedades cementantes. Las fases cristalinas (cuarzo, mullita, magnetita y hematita), detectadas en la CV, permanecen sin ningún cambio considerable después de la activación.

Difractogramas similares a los presentados en la Figura 5.2 han sido reportados por otros investigadores (39, 40, 85) la transformación de fases amorfas a cristalinas se asocia con un desarrollo resistente bajo, donde las fases cristalinas han sido identificadas como de tipo zeolítico (del grupo faujasita así como zeolita tipo X, A, o P). No obstante, para el sistema geopolimérico (12N10S-SS) no se identificó ninguna fase cristalina de tipo zeolítico.



Q: Cuarzo (SiO_2), Fe: Magnetita (Fe_3O_4), H: Hematita (Fe_2O_3); M: Mullita ($\text{Al}_6\text{SiO}_{13}$)

Figura 5.2 Difracción de rayos X del sistema geopolimérico activado al 12% de Na_2O y 10% de SiO_2 (12N10S-SS), constituido con ceniza volante molida (CVM), comparado con su correspondiente difractograma previo a la activación

B. Infrarrojo por Transformada de Fourier:

A medida que el material incrementa su desorden estructural, tal como se pudo apreciar en los difractogramas de la Figura 5.2, el estudio de este tipo de materiales no puede ser seguido a través de XRD, sin embargo el cambio o desplazamiento de las bandas detectadas a través de FTIR puede contribuir a comprender los fenómenos que se desarrollan por efecto de la síntesis u otro tipo de tratamiento aplicado a sistemas inorgánicos (87). Por tanto, la información recopilada en los espectros IR en cuanto a contorno y posicionamiento de las bandas han convertido esta técnica en una herramienta útil para la investigación del ordenamiento microestructural de corto alcance en minerales (88).

En la Figura 5.3 se aprecian los espectros FTIR de la CV y cada uno de los materiales en estudio (12N0S, 12N7S-SS, 12N10S-SS y 12N12S-SS). Para el análisis de los resultados se tiene en cuenta las bandas características de minerales silicoaluminosos que ha sido reportado por diversos autores (25, 58, 87-90) y que son listados en la Tabla 5.2.

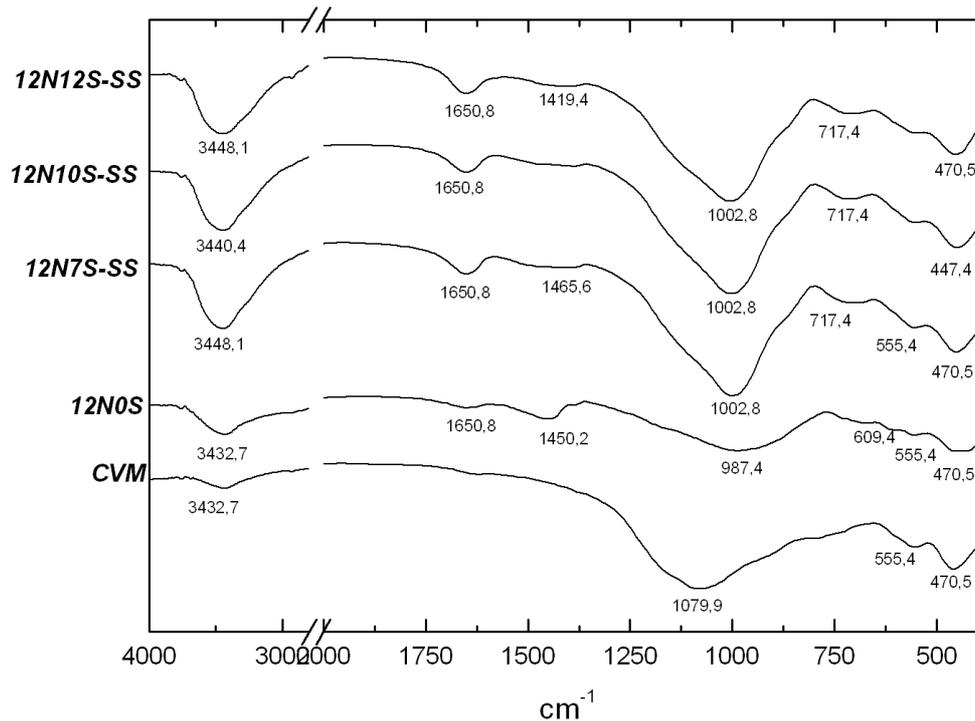


Figura 5.3 Espectroscopia infrarrojo por transformada de Fourier de la Ceniza volante (CVM) y sistemas geopoliméricos con diferentes contenidos de sílice.

Tabla 5.2 Bandas características de minerales silicoaluminosos y materiales activados alcalinamente.

	Frecuencia (cm⁻¹)*	Asignación
Bandas de vibración de Silicatos	920-1250 (f)	Tensión asimétrica (Si-O-Si y Al-O-Si)
	1165 (h)	Tensión asimétrica (Si-O-Si), Q ⁴
	1150-1140 (h)	Tensión asimétrica (Si-O-Si y Al-O-Si), Q ³ .
	1077 (f)	Tensión asimétrica (Si-O-Si y Al-O-Si). Q ²
	950 – 980 (h)	Tensión de enlace (Si-O (Si-O-M+) Q ¹ lineal
	924	Tensión asimétrica de los enlaces Si-O Q ⁰ .
	882 (f)	Tensión de enlace Si-O-H y deformación enlace OH (Si-OH)
	798 (m)	Tensión simétrica (Si-O-Si)
	727 (h)	Tensión simétrica (Si-O-Si y Al-O-Si)
	620 (h)	Tensión simétrica (Si-O-Si y Al-O-Si)
Banda de vibración de Carbonatos	561 (f)	Tensión simétrica (Al-O-Si)
	466 (f)	Deformación (Si-O-Si y O-Si-O)
	1440 (f)	Tensión asimétrica de los enlaces O-C-O de grupos CO ₃ ²⁻
	1420-1480	Tensión C-O
	1064	Tensión simétrica CO ₃ ²⁻
	873	Deformación de Enlaces C-O-C de grupos CO ₃ ²⁻
	470 y 421	Deformación CO ₃ ²⁻
	1600-1700	Agua Molecular
	1650-1655	Deformación H-O-H adsorbido

(f): Fuerte; (m): Medio; (h): hombro

En los espectros de cada uno de los materiales se identifica una amplia banda

ubicada entre 900 y 1200 cm^{-1} , atribuida a la vibración interna de los tetraedros TO_4 (donde T hace referencia a Si o Al). El amplio rango de esta banda se atribuye fundamentalmente a la naturaleza amorfa de los materiales, así como al ordenamiento de corto alcance de los tetraedros de Si y Al. De igual manera, en el espectro de la CV se identifica una señal ubicada a 1079 cm^{-1} , atribuida a la tensión asimétrica de los enlaces T-O-T, así como una señal a 470 cm^{-1} correspondiente a la deformación de los enlaces Si-O-Si y O-Si-O. La geosíntesis puede ser evaluada a través de la desaparición o modificación de algunas de las bandas de la CV, particularmente la ubicada a 1079 cm^{-1} . Tras la incorporación de la solución activante esta banda sufre un desplazamiento hacia menores frecuencias ($987\text{-}1002\text{ cm}^{-1}$), asociado a la disolución de la ceniza, coherente con lo observado en los difractogramas XRD (Figura 5.2) y reportes de otros investigadores (91, 92). La disolución de la CV se promueve inicialmente a través del rompimiento de los enlaces Al-O, los cuales presentan una menor energía ($\approx 60\text{ kcal/mol}$) y por lo tanto son más débiles que los enlaces Si-O ($\approx 80\text{ kcal/mol}$) (23). Conforme la reacción de geopolimerización se desarrolla la fuente de Al disminuye y el Si continúa entrando en el medio (Palomo A. 2004). Como resultado, el producto formado contiene un mayor contenido de Si conforme avanza la reacción y por consiguiente la banda característica T-O-T sufre un cambio hacia mayores frecuencias (91), tal como se puede observar en la banda T-O-T de 12N0S y 12N7S-SS.

La Figura 5.4 contiene los resultados del análisis de deconvolución de la banda T-O-T (ubicada entre 800 y 1300 cm^{-1}) de los espectros de la fuente primaria (CV), así como de los sistemas 12N0S, 12N7S-SS y 12N10S-SS. Los espectros fueron evaluados a partir de funciones Gaussianas con la utilización del software OriginPro versión 7.5SR4. El cálculo del número de componentes, posición, intensidad y forma de cada una de las bandas fue llevada a cabo, en base a la segunda derivada de las señales, la cual permite determinar los puntos de inflexión y ubicar de manera preliminar los picos máximos.

La componente principal a 1080 cm^{-1} de la CV identificada luego de la deconvolución de la banda T-O-T sufre un marcado desplazamiento a menores frecuencias por efecto de un incremento en el grado de disolución del material como consecuencia de la geosíntesis. De igual manera, esta banda toma valores ligeramente inferiores (de 999 cm^{-1} a 990 cm^{-1}) conforme se incrementa el contenido de silicatos solubles en la solución activante. Por otra parte se aprecia un incremento en la intensidad de la componente ubicada alrededor de 1100 cm^{-1} con la presencia de un mayor contenido de SiO_2 debido a la utilización de soluciones activantes con un Ms mayor.

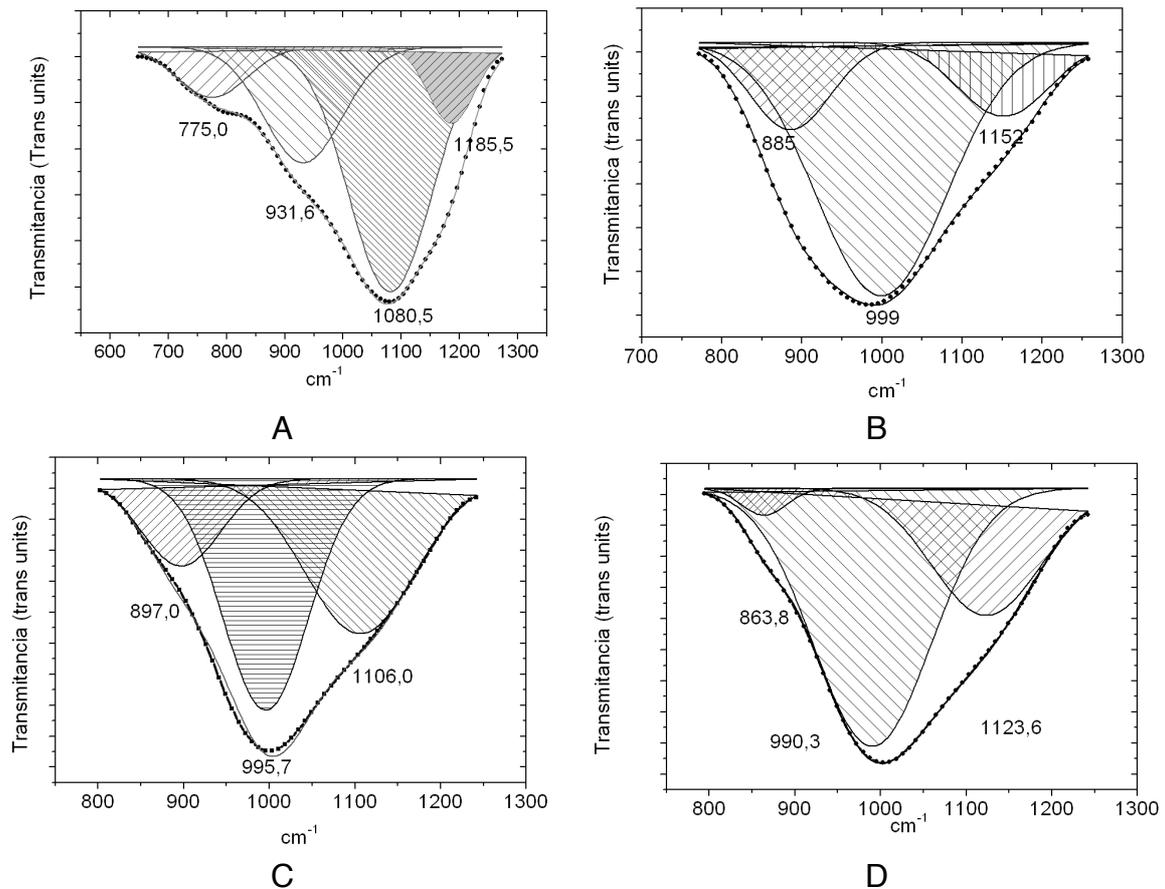


Figura 5.4 Deconvolución de la banda característica T-O-T de: A) CV y sistemas geopoliméricos B)12N0S; C)12N7S y D)12N10S.

En términos generales, las bandas ubicadas entre 500 y 800 cm^{-1} han sido denominadas bandas de vibración tipo SBU del inglés “Secondary Building units”, y su ubicación depende de la forma organizativa de los tetraedros SiO_4 y AlO_4 , bien en anillos simples o dobles y que pueden poseer entre 4, 5 o 6 unidades por anillo (21). Las bandas ubicadas en la región entre 400 y 600 cm^{-1} se pueden asociar a vibraciones por deformación del enlace Si-O-Si y Al-O-Si. La pequeña banda detectada a 555 cm^{-1} aproximadamente, puede ser debida a vibraciones del enlace Al-O, aunque también puede asociarse a vibraciones por tensión del enlace Si-O-T.

Los picos ubicados en 1650 cm^{-1} para cada sistema geopolimérico corresponden a la vibración por deformación del enlace H-OH, ya que el alto contenido de álcalis en la solución del poro evita la evaporación del agua (34). La mayor intensidad de la banda se puede asociar al mayor número de moléculas de agua presente en el geopolímero a medida que incrementa el contenido de silicatos solubles. De igual manera, las señales ubicadas en el rango entre 3430 cm^{-1} y 3450 cm^{-1} son atribuidas a la vibración de tensión del enlace -OH del agua presente en forma molecular libre o físicamente adsorbida en la superficie o poros del gel. Las bandas ubicadas alrededor de 1440 cm^{-1} pueden ser atribuidas a vibraciones de tensión del C-O de

carbonatos presentes en el geopolímero; esta señal se complementa con una banda tipo hombro, de baja intensidad, ubicada aproximadamente en 873 cm^{-1} , que corresponde a la vibración por deformación del O-C-O. La presencia de carbonatos posiblemente se debe a la interacción con el CO_2 del medio ambiente; en este caso para formar carbonatos de sodio. Cabe resaltar, que la intensidad de la banda ubicada a 1440 cm^{-1} disminuye conforme se incrementa el contenido de silicatos solubles.

C. Análisis Termogravimétrico:

El análisis termogravimétrico TGA de sistemas geopoliméricos permite cuantificar el consumo de agua y sílice por efectos de las reacciones de policondensación y con ello evaluar el efecto del módulo Ms sobre las características microestructurales. En la Figura 5.5 se muestra los termogramas obtenidos de los diferentes materiales en estudio.

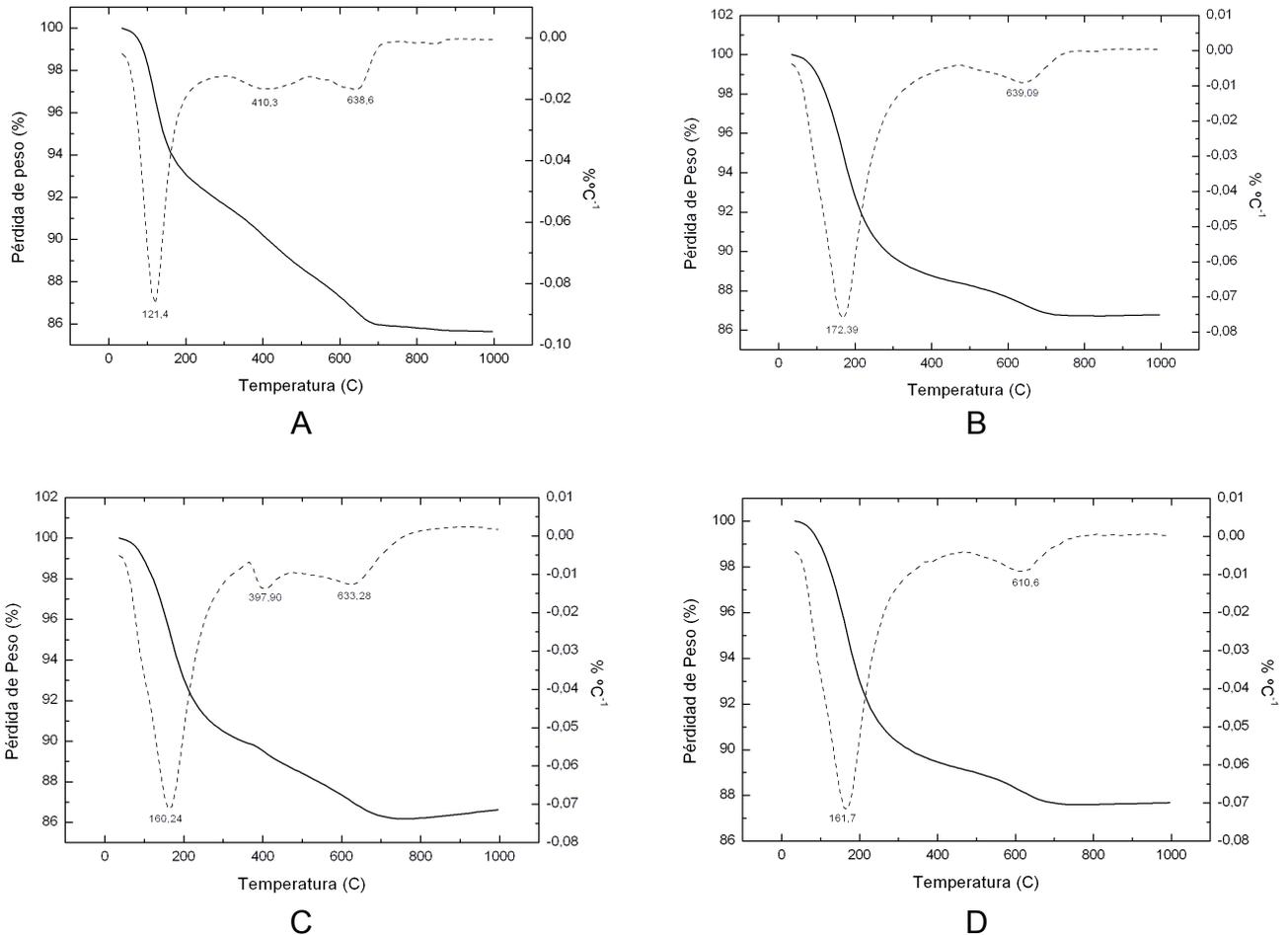


Figura 5.5 Análisis Termogravimétrico de pastas geopoliméricas a 48h de curado. A. 12N0S; B. 12N7S-SS; C. 12N10S-SS; D.12N12S-SS.

Los resultados obtenidos de las curvas de TG para los sistemas geopoliméricos (Figura 5.5) revelan la aparición de dos etapas de pérdida de peso a:

- i. Temperaturas inferiores a 200°C: Pérdidas de peso a temperaturas inferiores a 90°C están asociadas al agua libre o evaporable presente en la muestra (proceso de deshidratación). Por su parte pérdidas de peso comprendidas entre 90° y 200°C es atribuida al agua adsorbida de baja energía de enlace presentes en las intercapas de los productos de reacción, especialmente en las geles de N-A-S-H (93, 94).
- ii. Temperaturas comprendidas entre 300° y 1000°C asociado a la deshidratación y descarbonatación, probablemente carbonatos alcalinos, los cuales dependen en gran medida del grado de cristalinidad y composición.

La cuantificación de la pérdida de peso para cada uno de los sistemas evaluados y cada una de las etapas descritas anteriormente son listadas en la Tabla 5.3., en la cual se puede observar que las pérdidas asociadas al agua evaporable no presenta diferencias significativas para cada una de las condiciones experimentales.

Tabla 5.3 % Pérdida de peso del análisis termogravimétrico (ATG) de los sistemas geopoliméricos con diferente contenido de SiO₂.

Muestra	Agua_{ads} (°C)	%P_{<100°C}	%P_{100-200°C}	%P_{200-1000°C}	%P_{TOTAL}
12N0S	121.4	1.47	5.34	7.51	14.18
12N7S-SS	172.4	1.00	6.10	6.05	13.12
12N10S-SS	160.2	0.93	5.87	6.44	13.16
12N12S-SS	161.7	1.54	5.96	5.28	12.21

D. Microscopía Electrónica de Barrido:

Las microfotografías obtenidas por SEM para las pastas 12N0S y 12N10S-SS con una edad de 60 días revelan diferencias significativas entre los dos materiales (Figura 5.6 y Figura 5.7, respectivamente). El sistema geopolimérico, cuyo activador alcalino no contenía silicatos solubles (12N0S) presenta una estructura heterogénea y un grado de densificación considerablemente menor, frente aquel sistema que estaba constituido con silicato de sodio (Figura 5.7: 12N10S-SS). Por tanto, un estructura porosa para 12N0S puede ser la responsable del menor desempeño mecánico obtenido. En ambos sistemas se aprecia partículas de CV sin reaccionar embebidas en la matriz geopolimérica (Figura 5.6B y Figura 5.7D y E), donde el análisis EDS revela un contenido homogéneo de Al, Si y Na, y el entorno alcalino ha impregnado la CV modificando la superficie de las esferas. No obstante, su contenido es considerablemente menor frente a lo detectado en la fase gel, tal como se puede observar en los resultados del análisis EDS.

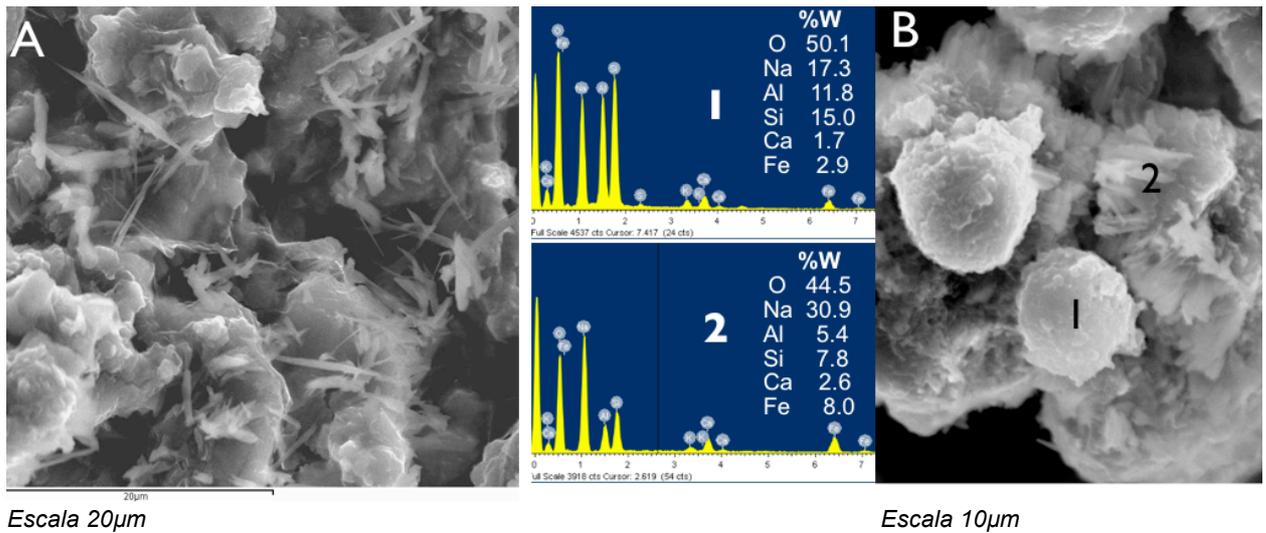


Figura 5.6 Microscopia Electrónica de Barrido de sistemas geopoliméricos de CV activada con NaOH (12N0S)

Para 12N10S-SS se aprecia una gran cantidad de cavidades circulares en la fase gel y en algunas de ellas la presencia de algunos cristales en su interior, los cuales no fueron disueltos durante la activación. Las partículas esféricas embebidas en la fase gel de 12N10S-SS pueden presentar una superficie lisa (Figura 5.7E) o cristales tubulares adheridos; para este último caso, la relación atómica Al:Si es ligeramente superior a la unidad (Figura 5.7D), lo cual es característico en la mullita. Estos resultados son coherentes con lo reportado por Lloyd R.R. (95), quien concluye que el contenido de mullita presente en la CV determina el grado de disolución de la fuente primaria y la detección de pequeñas fases cristalinas en el geopolímero.

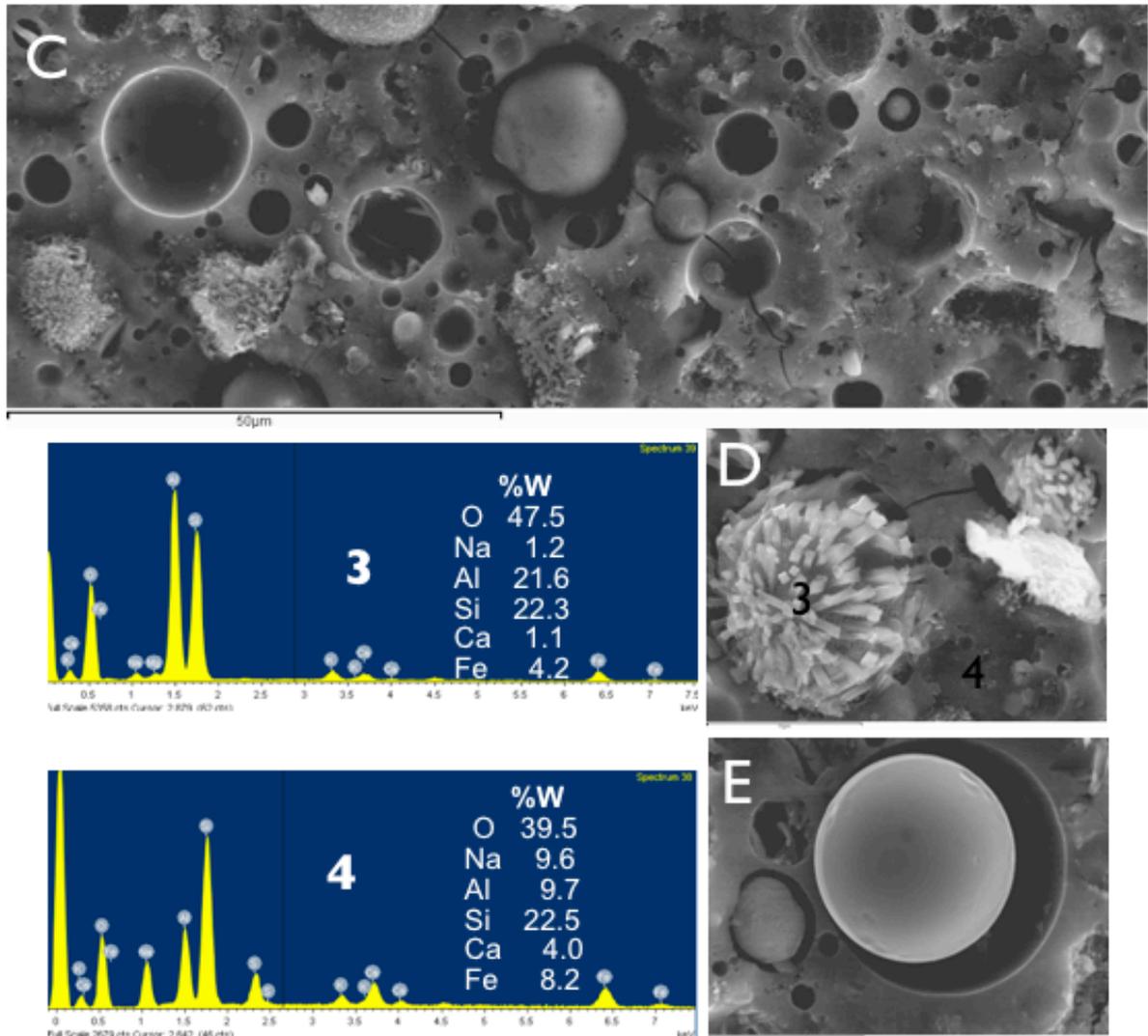


Figura 5.7 Microscopia Electrónica de Barrido de sistemas geopoliméricos de CV activada con NaOH y silicato de sodio (12N10S-SS)

5.2. EFECTO DE LA NATURALEZA DE LA FUENTE DE SÍLICE EN SISTEMAS GEOPOLIMÉRICOS BASADOS EN CENIZA VOLANTE.

Con base hasta lo aquí expuesto, se puede afirmar que la naturaleza y características físicas de las materias primas puede influir en el avance y desarrollo de las reacciones de geopolimerización, así como las propiedades de los materiales obtenidos. La búsqueda de nuevas tecnologías ha permitido el desarrollo y caracterización de sistemas geopoliméricos producidos a partir de diversas fuentes y la utilización de diferentes activadores alcalinos, los cuales pueden estar constituidos por una gran variedad de fuentes de sílice. En este sentido, el silicato de sodio ha sido empleado con éxito como fuente adicional de sílice en las soluciones activantes (12, 40, 58, 85, 96-99). No obstante, la producción de silicato de sodio presenta ciertas desventajas económicas y técnicas debido a que los procesos de obtención involucran un elevado consumo de energía, así como la emisión de un elevado volumen de

contaminantes, debido a que comprende las siguientes etapas:

- I) Calcinación de una mezcla de carbonato de sodio (Na_2CO_3) y arena de cuarzo (SiO_2) a temperaturas en un rango entre 1400 y 1500 °C para promover la reacción $\text{Na}_2\text{CO}_3 + n\text{SiO}_2 \rightarrow n\text{SiO} \cdot \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2$;
- II) Disolución bajo condiciones de alta presión y temperatura de un vidrio sólido obtenido en la etapa anterior.
- III) Filtración dependiendo del grado de pureza deseado; y IV) Evaporación de agua para obtener un silicato de sodio en estado sólido. De esta manera, el silicato de sodio es un polvo de color blanco constituido por cadenas poliméricas de tetraedros de $\{\text{SiO}_4\}$. En estado líquido es una solución alcalina, constituida por un conjunto de silicatos hidratados $\text{Na}_2\text{OSiO}_3n\text{H}_2\text{O}$ (donde n puede ser 5, 6, 8, 9) el cual contiene aniones tetraédricos de $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$.

Por su parte, el humo de sílice (HS) modificado químicamente con un hidróxido alcalino puede ser usado como una alternativa al silicato de sodio, como agente activante en sistemas geopoliméricos. El humo de sílice es un subproducto resultante de la reducción del cuarzo de elevada pureza con carbón en hornos de arco eléctrico, para la producción de Silicio o aleaciones ferrosilíceas. El humo de sílice es un polvo de color negro que está constituido de aglomerados de partículas esféricas muy finas (con un tamaño medio que puede ser menor a $1\mu\text{m}$) y compuestas principalmente por sílice en estado amorfo. Cuando el HS es mezclado con una solución fuertemente alcalina se obtiene un silicato soluble, el cual puede ser mezclado con diferentes fuentes de aluminosilicato, tales como MK, CV, EH u otras fuentes de iones metálicos multivalentes, para promover la gelación y precipitación de un producto estable y rígido (101-111). Activadores alcalinos constituidos con HS presentan un mejor desempeño frente aquellos que están constituidos únicamente con la solución alcalina, donde la presencia de HS promueve un decremento de la porosidad total del material, lo cual puede ser atribuido a un incremento en el contenido de productos de reacción (107). Sin embargo, esta efectividad puede verse reducida cuando es comparado con sistemas geopoliméricos producidos a partir de silicato de sodio, ya que estos últimos por lo general presentan resistencias mecánicas más altas (112).

De igual manera, existen diversos desechos agroindustriales que son potencialmente útiles como materias primas en la producción de activadores alcalinos. Entre ellos se destaca la ceniza de cascarilla de arroz (CCA), obtenida por combustión bajo condiciones controladas, lo que permite obtener un producto homogéneo y con un contenido de sílice en estado amorfo superior al 90%, siendo un producto atractivo para su utilización como materia prima en la producción de silicato de sodio (113). Así mismo, se ha evaluado la CCA en la activación alcalina de diversos aluminosilicatos para obtener productos basados en estructuras zeolíticas (114, 117) y materiales para el encapsulamiento de residuos peligrosos (118). Cabe resaltar, que no se ha encontrado reportes relacionados con la utilización de otras fuentes de sílice,

tales como nanosílice, ya sea en polvo o en emulsión en la producción de sistemas geopoliméricos.

El presente apartado evalúa el efecto en el comportamiento mecánico de un sistema geopolimérico basado en CV, mediante la utilización de diferentes fuentes de sílice como soluciones activadoras, las cuales fueron modificados químicamente con hidróxido de sodio (NaOH).

5.2.1. Geosíntesis y preparación de los especímenes.

La activación de la CV se llevó a cabo mediante la utilización de 7 fuentes de sílice, cuyas características fisicoquímicas son listadas en la Tabla 4.3. Teniendo en cuenta los mejores desempeños encontrados en la anterior fase experimental y cuyos resultados fueron mostrados en el numeral 5.1.2, la CV fue activada al 12% de Na₂O en peso. Cada una de estas fuentes fue modificada químicamente con NaOH y H₂O para la producción del activador alcalino con un modulo Ms (SiO₂/Na₂O) de 0.833, así como una relación a/b de 0.30. Cabe resaltar que el contenido de agua fue incrementado, respecto a la anterior etapa experimental, con el propósito de mejorar la trabajabilidad de las mezclas en estado fresco, especialmente en aquellas que estaban constituidas con una fuente de sílice en estado sólido. Estas fuentes (Q, SS, HSD, L100, L300, Ny y CCA) fueron inicialmente mezcladas con agua para la posterior disolución del NaOH. Posteriormente los activadores alcalinos fueron almacenados durante 2.5 horas aproximadamente hasta alcanzar la temperatura ambiente y permitir el equilibrio de la solución. En la Tabla 5.4 se lista las condiciones experimentales empleadas en la dosificación de cada una de las materias primas.

Tabla 5.4 Condiciones de Activación de la CV con la utilización de diferentes fuentes de sílice.

Referencia	% Na ₂ O	% SiO ₂	Ms (SiO ₂ /Na ₂ O)	Fuente de SiO ₂	a/b*	a/CV*	SInAct**/CV
Q				Cuarzo		0.38	0.53
SS				Silicato de Sodio		0.37	0.58
HSD				Humo de Sílice		0.38	0.64
L100	12	10	0.8333	Levasil 100	0.3	0.41	0.63
L300				Levasil 300		0.43	0.69
Ny				Nyasil		0.38	0.64
CCA				Ceniza de Cascarilla de Arroz		0.38	0.64

(*) "a" corresponde al agua libre más la contenida en la solución activante

(**) SInAct hace referencia a la cantidad en peso de los componentes empleados para la producción del activador alcalino (NaOH + Fuente de SiO₂ + H₂O)

La CV y el activador alcalino fueron amasados mecánicamente para la producción de morteros prismáticos, tal como se describió en el apartado 5.2.1. Así mismo, se llevó a cabo un curado térmico a 65 °C durante 48 horas. Transcurrido este tiempo, cada uno de los especímenes fue enfriado hasta temperatura ambiente y se determinó su resistencia a compresión en una prensa universal de ensayos.

5.2.2. Análisis de Resultados.

Los resultados de resistencia a compresión de los sistemas geopoliméricos con cada una de las fuentes de sílice son mostrados en la Figura 5.8., donde es posible apreciar un comportamiento diferente para cada tipo de activador alcalino, en función de la fuente de sílice empleada. De esta manera, la mayor resistencia obtenida corresponde al sistema geopolimérico basado en silicato de sodio (SS), valor hasta un 67.3% mayor frente a L300. Sin embargo, la utilización de Q como fuente adicional de sílice no contribuye positivamente en el desempeño del material, debido a que está constituido principalmente por fases cristalinas, las cuales no se disuelven en el entorno alcalino y obstaculizan el proceso de geopolymerización.

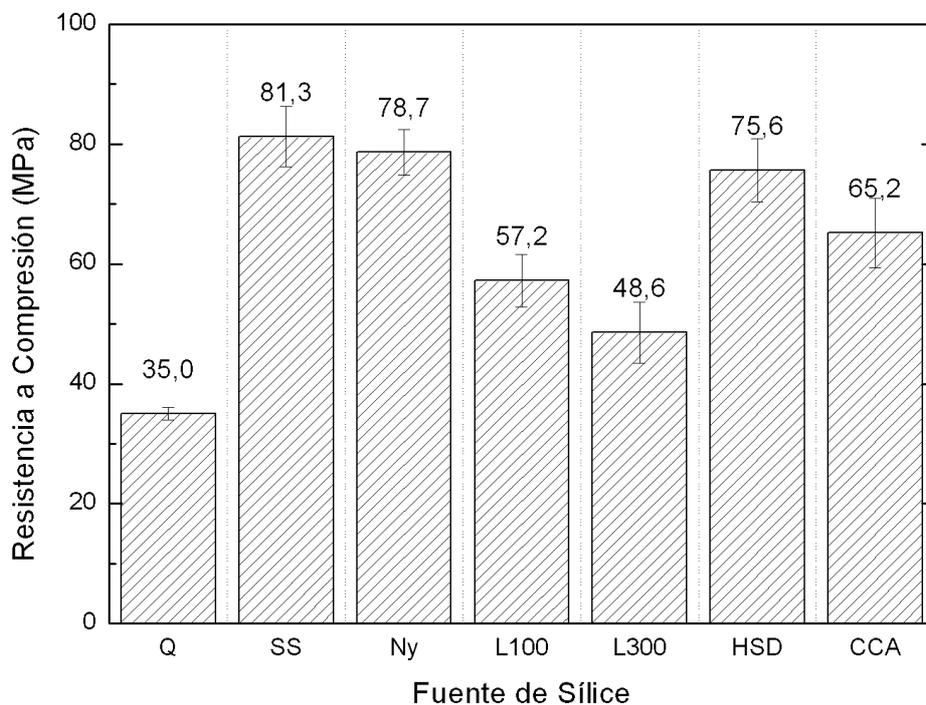


Figura 5.8 Resistencia a compresión del sistema geopolimérico 12N10S producido con diferentes fuentes de sílice curados a 65 °C durante 48 horas.

Por otra parte, es posible apreciar la similitud existente entre los valores de SS, Ny y HSD, cuyas diferencias no superan el 8%. De igual manera, la CCA presenta un valor 24.7% inferior frente a SS, lo cual puede ser atribuido al contenido de inquemados y al menor contenido de sílice en estado amorfo, en comparación con el HSD y el Ny. Sin embargo, el desempeño de la CCA como activador alcalino puede ser mejorado a través de procedimientos que permitan incrementar el contenido de fases vítreas, donde un calentamiento del material, filtración y posterior decantación permite extraer componentes cristalinos, tales como cuarzo y cristobalita (110, 111, 113).

Los resultados encontrados presentan valores superiores frente a lo reportado por otros investigadores. Palomo A. (12) produjo geopolímeros de CV activada con silicato de sodio y NaOH con una relación SInAct/CV de 0.30, obteniendo una resistencia a compresión de 68.7 MPa, después de un curado a 85°C por 24h. Por su parte, Fernández-Jiménez A. (66) obtuvo morteros con resistencias a compresión de hasta 70 MPa, 24 horas desde su producción y de 95 MPa con 28 días de una CV activada con una solución de silicato de sodio con un módulo Ms ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) de 0.16 y una relación SInAct/CV de 0.4. Backharev T. (119) obtuvo una resistencia a compresión de hasta 43 MPa de una pasta de CV con un curado a 80°C durante 24 horas, activada con una solución de waterglass a una relación w/b de 0.30 y cuya dosificación de los activadores permitieron obtener relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 4.00 y 0.47, respectivamente.

La eficiencia del HS como activador alcalino ha sido evaluado por Zivica V. (107, 108) y Zhang L. (120). Zivica V. (108) concluye que la activación de una escoria con un HS modificado químicamente con una solución caústica presenta mejores resistencias mecánicas frente un sistema activado exclusivamente con NaOH. Por su parte, Zhang L. (120) logró desarrollar un cementante con una resistencia a compresión de 85 MPa con 28 días de curado, activado con una solución de waterglass y ceniza volante, escoria y humo de sílice a una proporción 50:45:5, respectivamente. La utilización de escorias como fuente de aluminosilicato puede contribuir a obtener mayores resistencias debido fundamentalmente a su elevado contenido de Calcio, el cual favorece la formación de productos más resistentes.

5.3. CONCLUSIONES

Los resultados encontrados revelaron que el contenido de sílice presente en las reacciones de geopolimerización determina el desempeño del material, donde la incorporación de silicatos solubles dosificados en óptimas proporciones en la solución activante permite incrementar los valores de resistencia a compresión hasta en un 64% frente a sistemas activados exclusivamente con NaOH. La disolución de la CV puede ser vista a través de los cambios en los difractogramas XRD y espectros FTIR, los cuales revelan la naturaleza amorfa del material obtenido después de la activación alcalina. Cabe resaltar que la incorporación de un exceso de silicatos solubles (al emplear soluciones activantes con un Ms superior a 1) afecta negativamente los procesos de moldeo del material y con ello un decremento significativo en el comportamiento mecánico.

La principal fuente de sílice empleada para la activación alcalina de aluminosilicatos es el silicato de sodio, el cual está comercialmente disponible y presenta una gran versatilidad para la obtención de materiales geopoliméricos de elevadas resistencias mecánicas. No obstante, diferentes fuentes de sílice, tales como la CCA y HSD pueden ser fácilmente disueltos en un entorno alcalino, para la obtención de activadores alcalinos, los cuales permiten obtener sistemas geopoliméricos con resistencias mecánicas que decrecen hasta un

24% inferior a las obtenidas con activadores basados en silicato de sodio. En este sentido, la utilización de materias primas más económicas y amigables ambientalmente les otorgan una gran potencial para su utilización en este tipo de tecnología, además del interés de llevar a cabo una optimización del diseño del material con el objeto de mejorar su desempeño.

6. OPTIMIZACIÓN DE SISTEMAS GEOPOLIMÉRICOS BASADOS EN CENIZA VOLANTE A PARTIR DE ALGUNOS CRITERIOS DE DISEÑO DEL MATERIAL.

El mecanismo y cinética de las reacciones de geopolimerización depende de al menos tres factores: 1) Concentración de unidades tetraédricas de sílice, 2) tipo y concentración del metal alcalino y 3) condiciones de curado (temperatura, tiempo y humedad relativa). De esta manera, las propiedades físicas y características microestructurales de geopolímeros son dependientes de la cantidad de sílice presente en el sistema, la cual es incorporada a través de las soluciones activantes (12, 19, 39). Por tanto, el desempeño mecánico de sistemas geopoliméricos puede ser optimizado a partir de su composición química, mediante un ajuste en las relaciones estequiométricas de los óxidos de Si, Al y del ión alcalino (Na^+ , K^+ y/o Ca^{2+}). Es por ello que es necesario determinar la relación que existe entre algunos criterios en el diseño del material, las propiedades mecánicas y las características microestructurales.

El presente capítulo tiene por objeto evaluar de manera preliminar algunas condiciones de diseño relacionadas con el contenido de agua en el proceso de amasado, así como el efecto de la utilización de diferentes iones alcalinos, en la activación alcalina de una ceniza volante de origen nacional. Para ello, la variación de la relación a/b y la utilización de KOH como activador alcalino, así como la adición de una pequeña fracción de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fueron los factores de interés y constituyeron la base del presente estudio. Los materiales producidos fueron caracterizados mecánicamente y evaluados a través de diversas técnicas instrumentales.

6.1. EFECTO DEL CONTENIDO DE AGUA DE AMASADO EN LA RESISTENCIA A COMPRESIÓN DE SISTEMA GEOPOLIMÉRICO.

El contenido de agua presente en la producción de sistemas geopoliméricos debe ser el adecuado para facilitar la mezcla de los componentes y el mecanismo de transporte iónico, sin embargo un exceso de agua puede diluir la reacción o lixiviar los componentes solubles y transportarlos, afectando negativamente a las reacciones de geopolimerización.

El agua es requerida como un agente intermediario en la reacción de geopolimerización y se encuentra libre durante la condensación, para la formación de los poros y crear una estructura bifásica. La distribución de agua

en este gel bifásico (como una matriz porosa) está determinada por la solución química durante su formación, la cual está en función de la relación Si/Al (121, 122) y el tipo de metal alcalino, mientras que el volumen absoluto de poros es determinado por el contenido de agua nominal presente en el sistema. Materiales sintetizados con altos contenidos de agua, por lo regular requieren mayor tiempo en el curado térmico. Un incremento en el contenido de agua genera un aumento en la porosidad del polímero inorgánico, ya que el exceso de agua ocupa estos espacios y puede retardar el proceso de geopolimerización, otorgándole más tiempo al sistema de promover las reacciones de disolución y reprecipitación (31).

6.1.1. Geosíntesis y preparación de los especímenes.

El efecto del contenido de agua en los sistemas geopoliméricos anteriormente evaluados se evaluó a partir de un ajuste en la relación a/b en valores comprendidos entre 0.19 y 0.32. La reducción en el contenido de agua se realizó en base a criterios de trabajabilidad y tiempos de fraguado con el objeto de lograr un buen grado de compacidad y obtener especímenes de buena calidad. De esta manera se produjeron 15 sistemas geopoliméricos bajo las condiciones de dosificación que son listadas en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1 Condiciones de activación de sistemas geopoliméricos de CV con diferentes contenidos de agua.

Geopolímero	% Na₂O	% SiO₂	Fuente de SiO₂	a/b	a_{libre}/CV
12N10S-SS	12	10	Silicato de Sodio	0.27	0.34
				0.30	0.37
12N10S-HSD	12	10	Humo de sílice	0.27	0.34
				0.30	0.38
				0.33	0.40
12N10S-L100	12	10	Levasil 100	0.20	0.26
				0.22	0.30
				0.25	0.34
				0.30	0.41
12N10S-L300	12	10	Levasil 300	0.20	0.29
				0.22	0.32
				0.30	0.43
12N10S-Ny	12	10	Nyasil	0.27	0.34
				0.30	0.38
12N10S-CCA	12	10	Ceniza de cascarilla de arroz	0.27	0.34
				0.30	0.38

Cada uno de los morteros fueron producidos de acuerdo al procedimiento descrito en el numeral 5.2.1 y posteriormente ensayados a compresión trascurridas las 48 horas de curado térmico a 65 °C. Cabe resaltar, que para los activadores constituidos con una fuente de sílice en emulsión, fue posible reducir sustancialmente la relación a/b.

6.1.2. Análisis de Resultados

6.1.2.1. Resistencia Mecánica.

En la Figura 6.1 se muestra el efecto que tiene el contenido de agua libre sobre la resistencia a compresión de morteros geopoliméricos, con diferentes fuentes de SiO_2 . Los resultados revelan que una disminución en la relación a/b de 0.30 a 0.20 para activadores alcalinos constituidos con L300 contribuye a un incremento en la resistencia de hasta un 90.1%, valor que resulta comparable con la obtenida por SS. De igual manera, es posible identificar relaciones óptimas, como es el caso del sistema constituido con L100, donde un bajo contenido de agua disminuye considerablemente la trabajabilidad y tiempo de fraguado, o por el contrario, una elevada relación a/b incrementa la porosidad del material y con ello un decremento en el desempeño mecánico. Por su parte, el sistema activado con HSD presentó una relación directa entre el contenido de agua y la resistencia mecánica, donde un incremento en a/b disminuye la resistencia a compresión del material. Cabe resaltar que el desempeño del silicato de sodio como fuente extra de silicatos solubles no es superada por las fuentes de sílice en estudio, a pesar de la utilización de un menor contenido de agua.

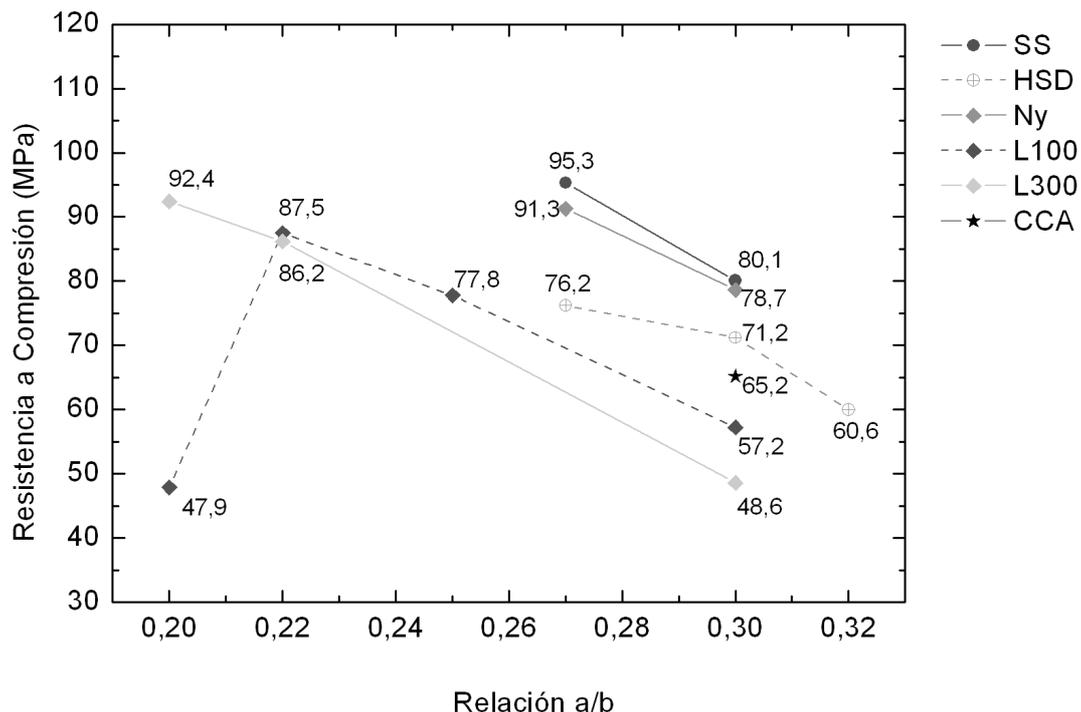
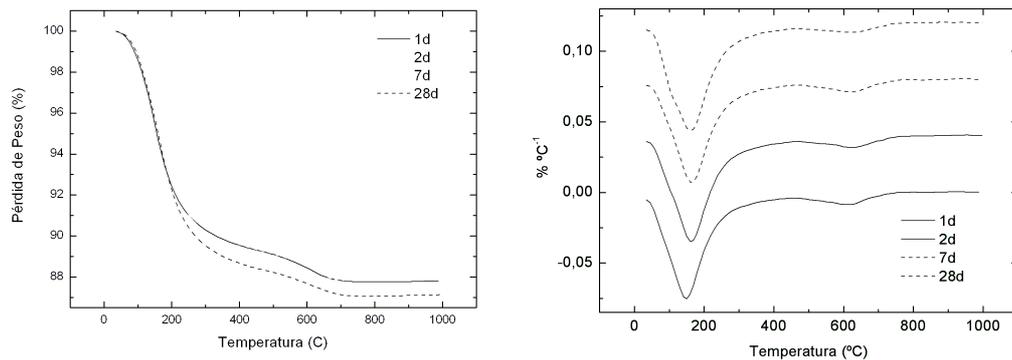


Figura 6.1 Efecto del contenido de agua sobre la resistencia a compresión de sistemas geopoliméricos 12N10S, con diferentes fuentes de sílice curados a 65°C durante 48 horas.

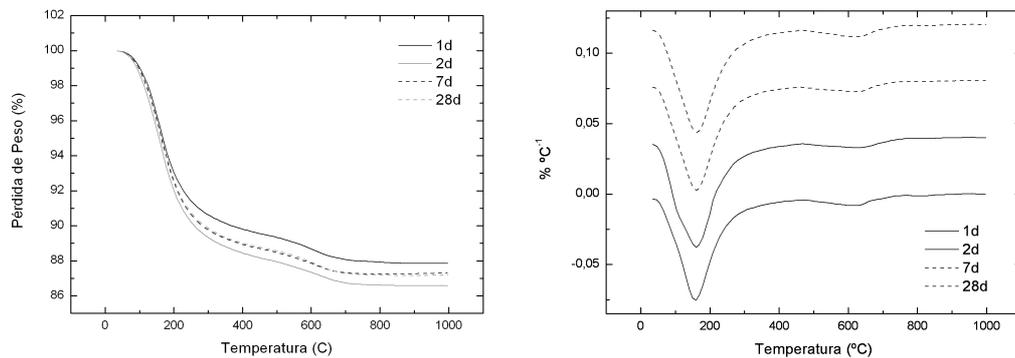
6.1.2.2. Caracterización Microestructural.

A. *Análisis Termogravimétrico.*

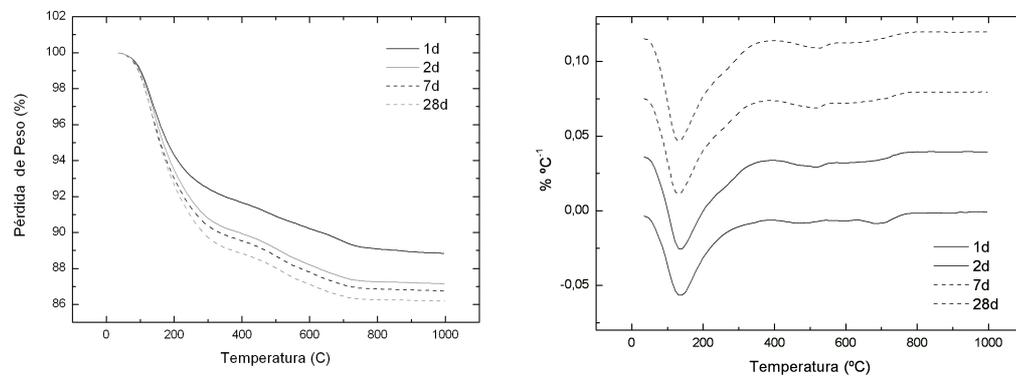
El análisis termogravimétrico de cada una de las pastas con diferentes edades y que presentaron el mejor desempeño mecánico son mostrados en Figura 6.2. De igual manera que lo descrito anteriormente, los sistemas geopoliméricos con diferentes fuentes de sílice revelan dos etapas de pérdida de peso, identificados a temperaturas entre 35-200°C y 200-1000°C.



A. 12N10S-SS a/b: 0.27 curado: 48h a 65°C



B. 12N10S-L300 a/b: 0.20 curado: 48h a 65°C



C. 12N10S-CCA a/b: 0.27 curado: 48h a 65°C

Figura 6.2 Análisis termogravimétrico de los sistemas geopoliméricos a edades de curado de 1, 2, 7 y 28 días, con diversas fuentes de SiO₂

La Tabla 6.2 muestra la cuantificación de la pérdida de peso para cada uno de los materiales evaluados. Los resultados revelan de manera general un ligero incremento en la pérdida total de peso para cada una de los sistemas conforme se incrementa la edad de curado, atribuido posiblemente al incremento en el contenido de productos hidratados. Así mismo, las pérdidas totales para los sistemas SS, HSD, L100 y L300 fueron de 12.7%, levemente inferior a los obtenidos para los sistemas Ny y CCA, a pesar de que el contenido de agua de mezclado para cada sistema era diferente.

Tabla 6.2 Pérdidas de peso de las muestras geopoliméricas con diferentes edades de curado y fuentes de SiO₂

<i>Muestra</i>	<i>Edad (días)</i>	<i>Agua_{ads} (°C)</i>	<i>%P_{<100°C}</i>	<i>%P_{100-200°C}</i>	<i>%P_{200-1000°C}</i>	<i>%P_{TOTAL}</i>
12N10S-SS	1	158.0	0.959	6.062	5.108	12.166
	2	162.2	0.896	6.022	5.258	12.348
	7	158.4	0.862	5.303	5.978	12.128
	28	160.4	1.076	6.481	5.066	12.754
12N10S-HSD	1	127.4	1.157	6.316	4.733	12.000
	2	123.2	1.437	7.016	4.232	12.659
	7	140.4	0.862	5.554	5.257	11.679
	28	137.1	0.876	6.384	5.432	12.743
12N10S-L100	1	141.9	1.051	5.433	4.908	11.443
	2	126.7	1.541	6.908	5.221	13.501
	7	158.4	0.828	5.361	5.978	12.162
	28	156.5	1.060	5.980	5.628	12.749
12N10S-L300	1	158.2	0.840	6.016	5.217	12.061
	2	159.3	1.338	6.493	5.850	13.623
	7	160.3	1.016	6.561	5.151	12.586
	28	160.4	0.941	6.387	5.457	12.736
12N10S-Ny	1	158.8	0.957	6.122	5.056	12.178
	2	161.1	1.107	6.544	5.647	13.411
	7	163.0	0.999	6.435	5.241	12.657
	28	161.6	1.003	6.531	5.908	13.550
12N10S-CCA	1	138.6	0.8590	4.828	5.467	11.077
	2	138.4	0.963	5.567	6.342	12.750
	7	133.2	1.067	5.706	6.305	13.134
	28	131.8	1.036	6.228	6.436	13.679

B. Microscopia Electrónica de Barrido.

Las micrografías SEM y análisis EDS mostrados desde la Figura 6.3 a Figura 6.8. revelan la microestructura de los materiales en estudio.

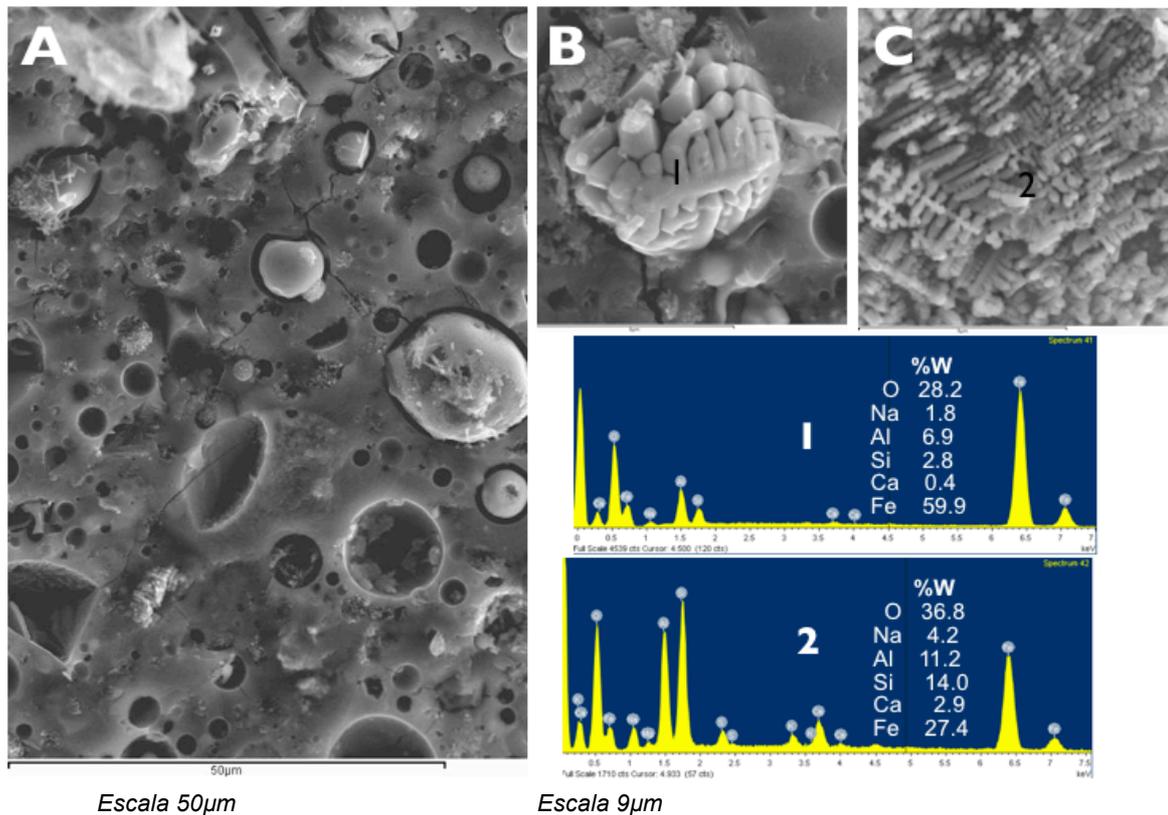


Figura 6.3 Microscopia Electrónica de Barrido de sistema geopolimérico activado con Silicato de Sodio (12N10S-SS a/b: 0.27 curado: 48h a 65°C. Edad: 60d)

De manera general cada uno de los sistemas geopoliméricos están constituidos por una matriz amorfa de un silico-aluminato de sodio, tal como lo revelan los análisis EDS, y la presencia de partículas de CV volante embebidas en dicha matriz. Las micrografías revelan la insolubilidad de algunas partículas de la fuente de sílice adicional, especialmente para el sistema activado con HSD (Figura 6.4). Para el sistema activado con CCA se aprecian partículas heterogéneas constituidas por un elevado porcentaje de SiO₂, así como la presencia de fases cristalinas basadas en sílice, provenientes de la CCA original. (Figura 6.8C).

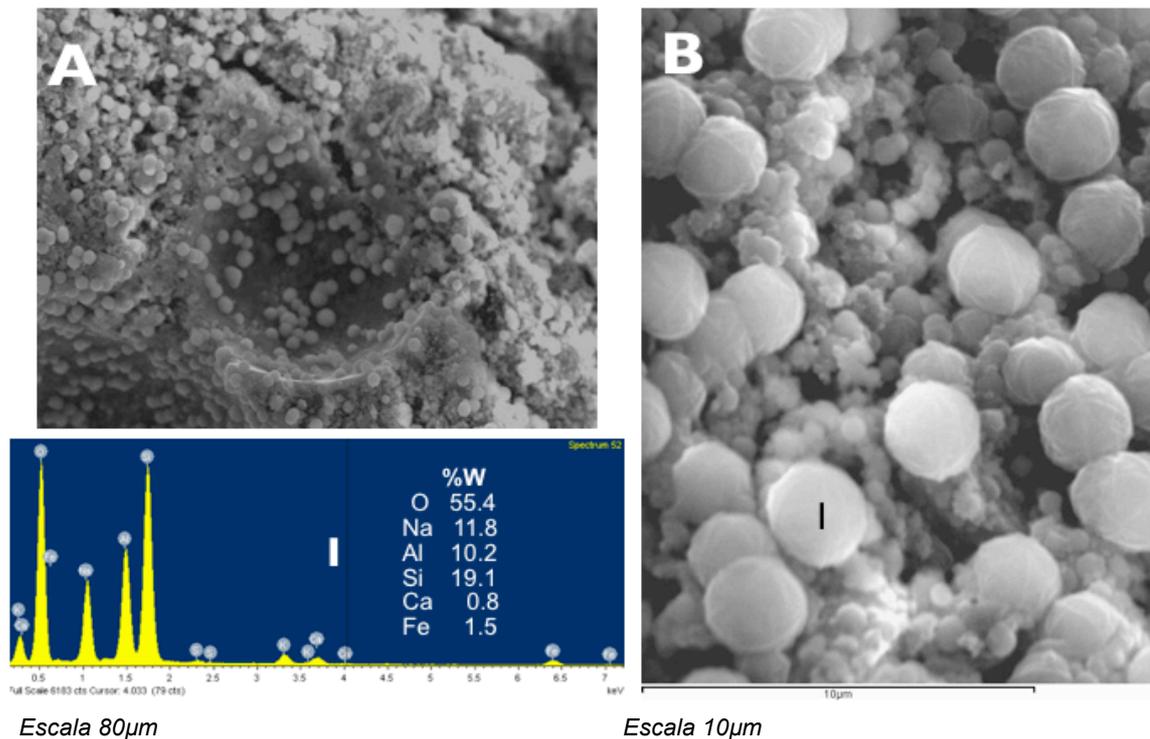
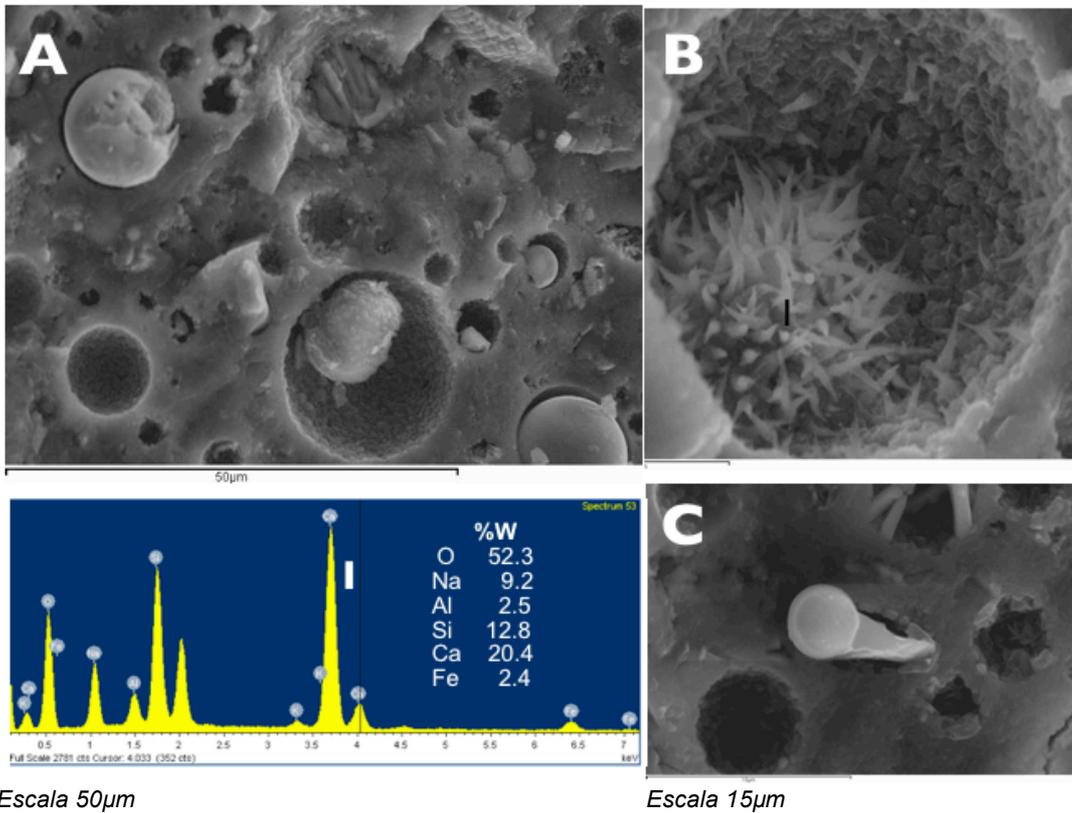


Figura 6.4 Microscopia Electrónica de Barrido de sistema geopolimérico activado con Humo de Sílice (12N10S-HSD)

Al llevar a cabo una observación más exhaustiva, se identificaron fases ricas en Fe y probablemente con un elevado contenido de fracciones cristalinas, tal como se puede observar en la micrografías SEM y análisis EDS de la Figura 6.3B, Figura 6.6C y Figura 6.8B. Estos resultados son coherentes con lo encontrado por otros investigadores (95), los cuales atribuyen la presencia de estas fases a que la CV contiene una porción de fases cristalinas basadas en Fe, particularmente magnetita y una pequeña porción en silicatos de hierro, los cuales podrían ser amorfos o cristalinos (123). Al respecto, Xu .H (124) sugiere que durante la activación, el Fe se disuelve y puede formar hidratos cristalinos sobre la superficie de algunas partículas de CV o hidratos en estado coloidal, dependiendo de las condiciones de activación. La formación de los hidratos cristalinos está relacionado con un decremento en la resistencia del material, mientras que hidratos en estado coloidal son asociados a un mejor desarrollo resistente. No obstante, se han publicado estudios, donde no se evidenció diferencias significativas en la activación de cenizas con la extracción del Fe a partir de procesos magnéticos (125). Por su parte, Lloyd (95) afirma que las partículas ricas en Fe son inertes durante la activación, acorde con la morfología casi esférica de las fases identificadas en SEM. Sin embargo, algunas partículas revela una diferencia en solubilidad entre las fases ricas en Fe y las ricas en Si, tal como se puede apreciar en Figura 6.3B.

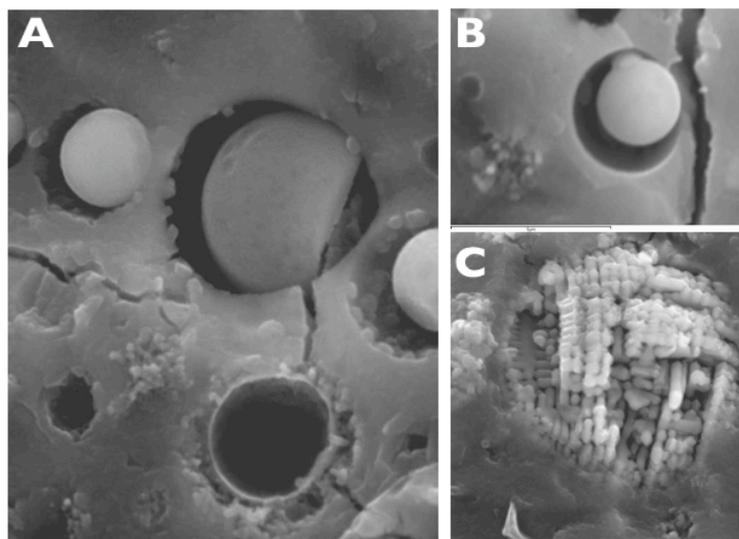


Escala 50µm

Escala 15µm

Figura 6.5 Microscopia Electrónica de Barrido de sistema geopolimérico activado con Levasil 100 (12N10S-L100)

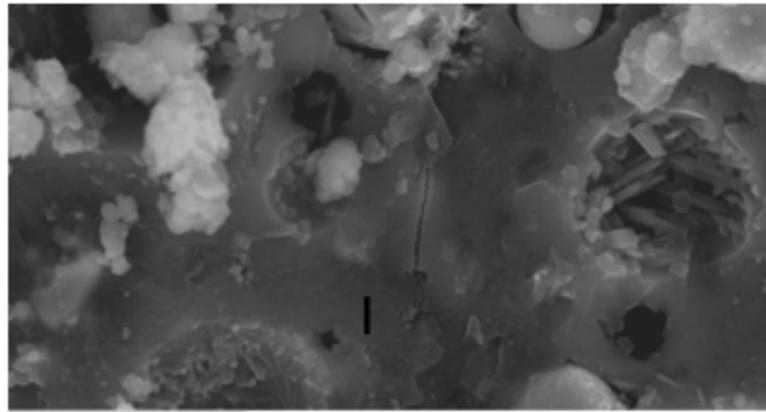
Por otra parte, fue posible identificar fases ricas en Ca, tal como se puede apreciar en la Figura 6.5B, la cual de manera similar, pueden provenir de micropartículas sin disolver presentes en la CV. El análisis EDS identifica que dichas zonas están constituidas por Ca y O como componentes principales y un pequeña fracción de Si, así como algunas trazas de Na y Al.



Escala 10µm

Figura 6.6 Microscopia Electrónica de Barrido de sistema geopolimérico activado con Levasil 300 (12N10S-L300)

De manera general es posible observar espacios vacíos entre las partículas esféricas de CV embebidas y la matriz geopolimérica, como consecuencia de la evaporación de agua que inicialmente fue adherida en la superficie de las partículas durante el proceso de amasado. El agua libre es atrapada en el interior de la estructura y conforme la reacción de geopolimerización avanza esta puede evaporarse o intervenir en las diferentes reacciones, contribuyendo a la formación de microporos en el interior del material.



Escala 50µm

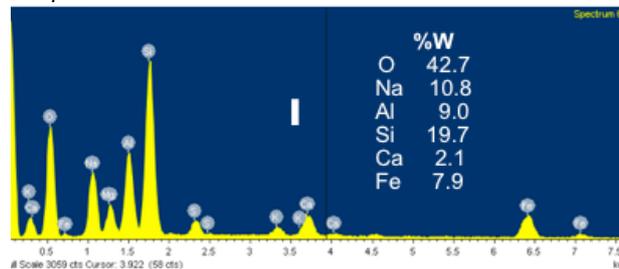


Figura 6.7 Microscopía Electrónica de Barrido de sistema geopolimérico activado con Nyasil (12N10S-Ny)

Las micrografías obtenidas del sistema con CCA, revela claramente la presencia de estructuras cristalinas, como se puede observar en la Figura 6.8C. Con el objetivo de confirmar dicha apreciación, se realizó una difracción de rayos X para dicho material. Los resultados revelan la presencia de las fases cristalinas sin disolver de la CV, tales como cuarzo (PDFCARD331161), mullita (PDFCARD-150776), magnetita (PDFCARD391346) y hematita (PDFCARD330664). Además se identificó la presencia de herschelita (PDFCARD191178), chabacita-Na (PDFCARD34137) y silicoaluminato de sodio hidratado (PDFCARD311271), fases que no fueron fácilmente identificables para las pastas activadas con silicato de sodio (Figura 5.2). La presencia de estas fases cristalinas coincide con el menor desempeño mecánico exhibido por parte del sistema geopolimérico producido con CCA (ver Figura 6.1).

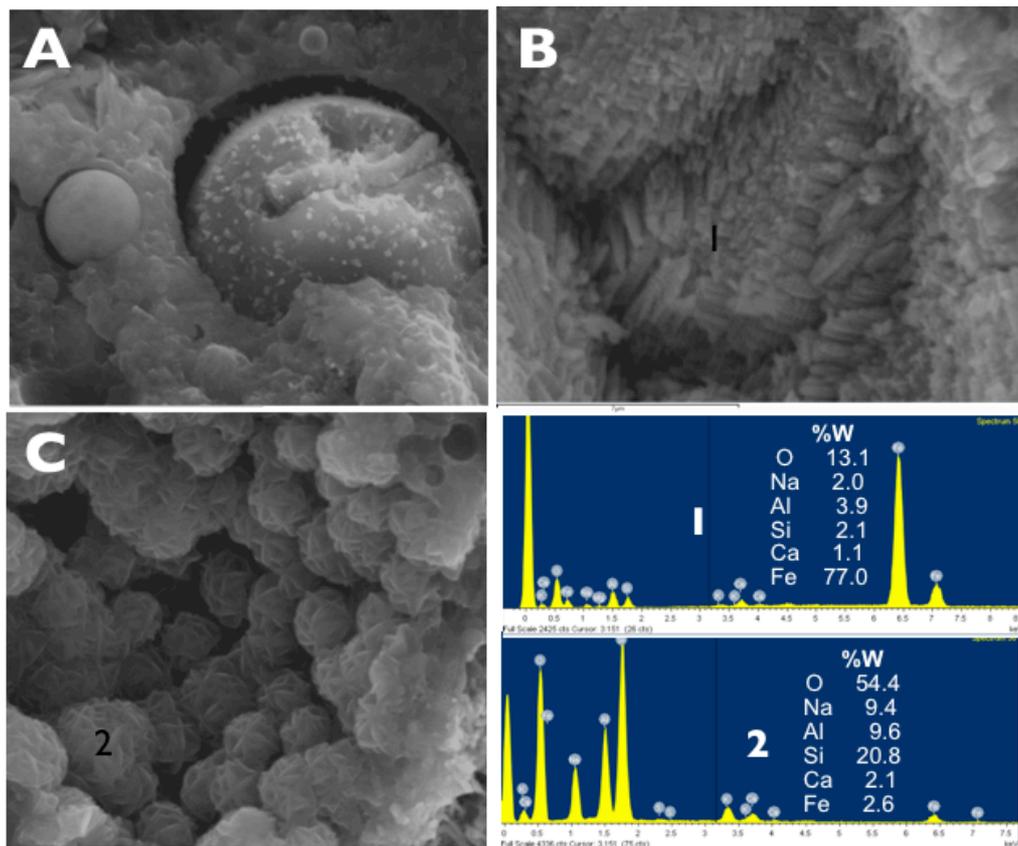
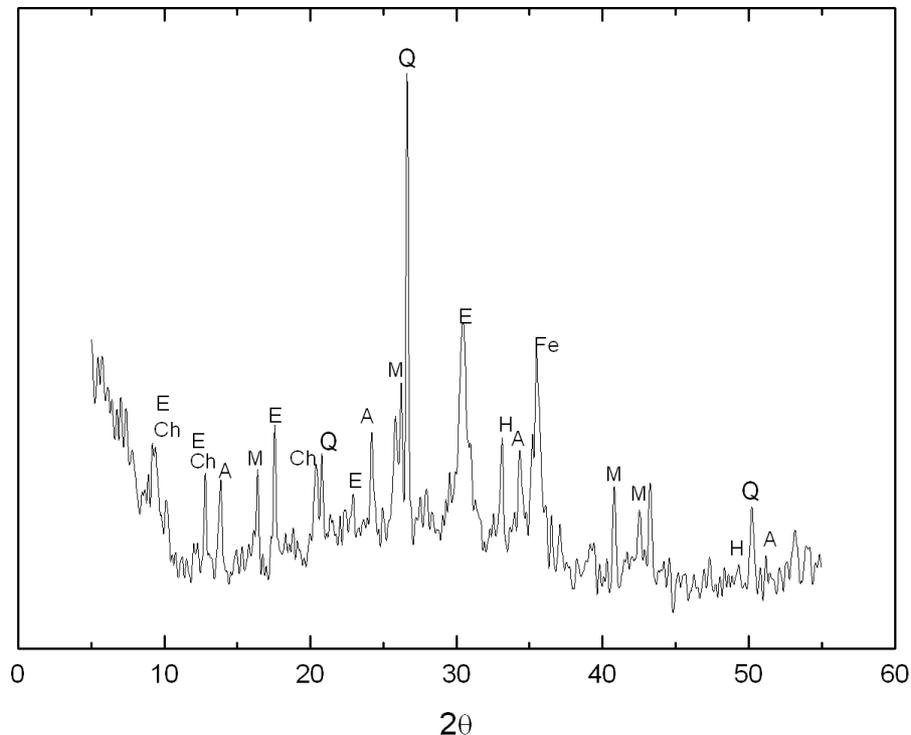


Figura 6.8 Microscopía Electrónica de Barrido de sistema geopolimérico activado con Ceniza de Cascarilla de Arroz (12N10S-CCA)

Existen diversos reportes relacionados con la presencia de diferentes fases zeolíticas como productos secundarios en sistemas geopoliméricos de CV (11, 27, 35), entre las cuales se destaca hidroxisodalita, zeolita-L, Zeolita-P y Na-Chabacita, donde el tipo y cantidad de fases zeolíticas identificadas están en función de la naturaleza y tipo de activador alcalino, así como las condiciones de curado. Por tanto, el gel de aluminosilicato sódico puede ser considerado como un precursor de estructuras zeolíticas (25, 27) y por tanto la presencia de silicatos solubles en el activador alcalino interviene en la velocidad de cristalización y el tipo de zeolitas formadas. No obstante, un exceso en el contenido de silicatos solubles puede retardar la formación de este tipo de estructuras, debido al elevado grado de polimerización de la sílice. Así mismo, el contenido de fases zeolíticas puede incrementar con el tiempo de curado, estos cambios pueden ser explicados en base a que las zeolitas son metaestables y podrían estar experimentando transformaciones a una o varias fases con un mayor grado de estabilidad (25). Cabe resaltar, que la CCA ha sido empleada con éxito para la síntesis de zeolitas beta en presencia de hidróxido de tetraetil-amonio a través de procesos hidrotérmicos. Este proceso se basa fundamentalmente en la disolución de la ceniza, formación de un gel de aluminosilicato, cristalización de fases zeolíticas metaestables (Zeolita Na-P) y posterior obtención de zeolita beta. En base a lo anterior, la utilización de CCA como fuente de silicatos solubles al estar expuesta a un medio altamente alcalino en la producción de sistemas geopoliméricos puede contribuir a la formación de geles de aluminosilicatos como producto principal y algunas fases

zeolíticas como producto secundario que dan lugar a un decremento en las prestaciones mecánicas.



Q: Cuarzo (SiO_2); M: Mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$); Fe: Magnetita (Fe_3O_4); H: Hematita (Fe_2O_3); E: Herschelita $\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$; Ch: Chabacita ($\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Figura 6.9 Difracción de rayos X para el sistema 12N10S-CCA.

6.2. EVOLUCIÓN DE LA RESISTENCIA MECÁNICA CON EL TIEMPO.

Se produjeron tres sistemas geopoliméricos cuyo activador alcalino estaba constituido con SS, HSD o L300, cada uno con una relación a/b de 0.27 y 0.20. Los morteros fueron producidos en base al procedimiento anteriormente descrito (apartado 6.1.1) y curados durante 48 horas a 65°C. Las muestras una vez transcurrido este tiempo, fueron almacenadas en una cámara húmeda a temperatura ambiente hasta completar las edades de 28 y 60 días. Posteriormente, los especímenes fueron ensayados en la prensa universal para determinar su resistencia a compresión. La Figura 6.10 muestra los resultados de la resistencia a compresión de los morteros, donde es posible observar incrementos de resistencia de hasta un 8.9% para el sistema 12N10S-HSD y de 8.1% para 12N10S-L300 luego de 60 días. La diferencia encontrada con el tiempo de curado podría ser atribuida a:

- La utilización de CV molida cuya reactividad inicial es elevada.
- A las condiciones de activación y características fisicoquímica de las materias primas.
- Condiciones experimentales del curado térmico.

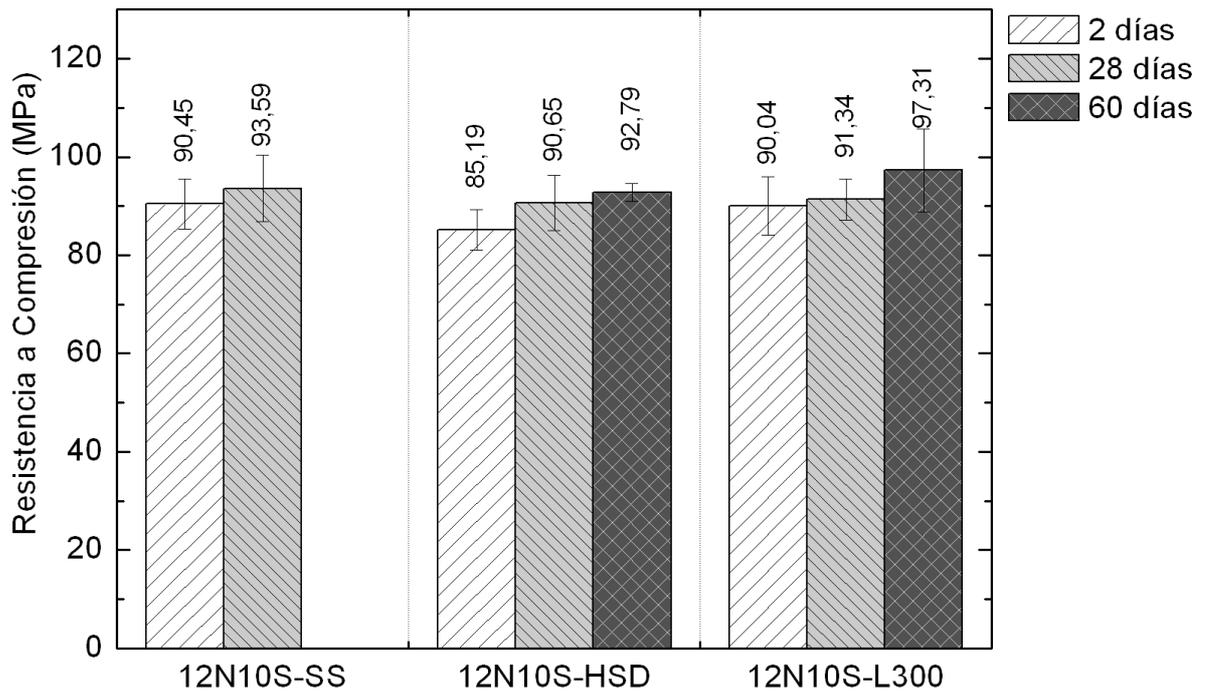


Figura 6.10 Evolución de la resistencia a compresión de los sistemas geopoliméricos a diferente edad de curado.

6.3. NATURALEZA DEL IÓN ALCALINO.

Diferentes estudios relacionados con el efecto del tipo y naturaleza del ión alcalino permite elucidar controversias debido a que algunos investigadores reportan que la activación con K_2SiO_3/KOH permite obtener una mejor resistencia mecánica en comparación a los activados con $Na_2SiO_3/NaOH$, seguido de $K_2SiO_3/NaOH$ (29-31, 57, 43, 126), mientras que otros (32) reportan que al emplear $NaOH$ como activador alcalino es posible obtener un grado mayor de disolución de minerales naturales comparado con la incorporación de KOH . No obstante, como se comentó anteriormente, diversos estudios coinciden en que la cinética de reacción es favorecida cuando el activador alcalino presenta silicatos solubles, comparativamente con las soluciones basadas únicamente de hidróxidos alcalinos.

Al respecto, se llevó a cabo un estudio preliminar sobre el efecto del ión alcalino en el desempeño y determinadas características microestructurales de aquellos sistemas geopoliméricos que presentaron las más altas resistencias mecánicas.

6.3.1. Geosíntesis y preparación de los especímenes.

En base a los resultados obtenidos en las anteriores etapas experimentales, se elaboraron morteros geopoliméricos de CVM activada con una relación molar equivalente a la utilizada en las anteriores etapas experimentales ($\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O} = 0.86$). De esta manera, la CV se activó con 18% de K_2O , expresado como porcentaje en peso de fuente primaria a activar. Como fuentes de SiO_2 se empleó silicato de potasio (SK), HSD, L300 y Ny. A partir de ensayos preliminares se vislumbró la posibilidad de reducir considerablemente el contenido de agua ya que las mezclas con KOH presentaban una mayor fluidez comparadas con las que fueron activadas con NaOH. Por tanto, el contenido de agua fue ajustado para obtener una relación a/b entre 0.13 y 0.20. En la Tabla 6.3 se condensa las condiciones de activación para cada uno de los geopolímeros en estudio.

Tabla 6.3 Condiciones de activación de sistemas geopoliméricos de CV activados con KOH y diferentes fuentes de SiO_2 .

Geopolímero	%K_2O	%SiO_2	Fuente de SiO_2	a/b	a_{libre}/CV
18K10S-SK	18	10	Silicato de Potasio	0.20	0.29
18K10S-HSD	18	10	Humo de Sílice	0.18	0.24
18K10S-L300	18	10	Levasil 300	0.13	0.20
18K10S-Ny	18	10	Nyasil	0.16	0.24

Cada uno de los especímenes producidos fue curado a 65°C durante 48 horas y posteriormente ensayados a compresión en una prensa universal.

6.3.2. Análisis de Resultados.

En la Figura 6.11 se muestran los resultados de resistencia a compresión de morteros geopoliméricos de CV activados con K^+ . El sistema geopolimérico constituido con L300 presentó la resistencia más alta (95.67 MPa) atribuido posiblemente al bajo contenido de agua como consecuencia de una relación a/b de 0.13, valor hasta un 54% menor frente al empleado por los demás sistemas. En este sentido la eficiencia de los activadores constituidos con las diferentes fuentes de silicatos solubles puede ser catalogada como L300 > SK > HSD > Ny.

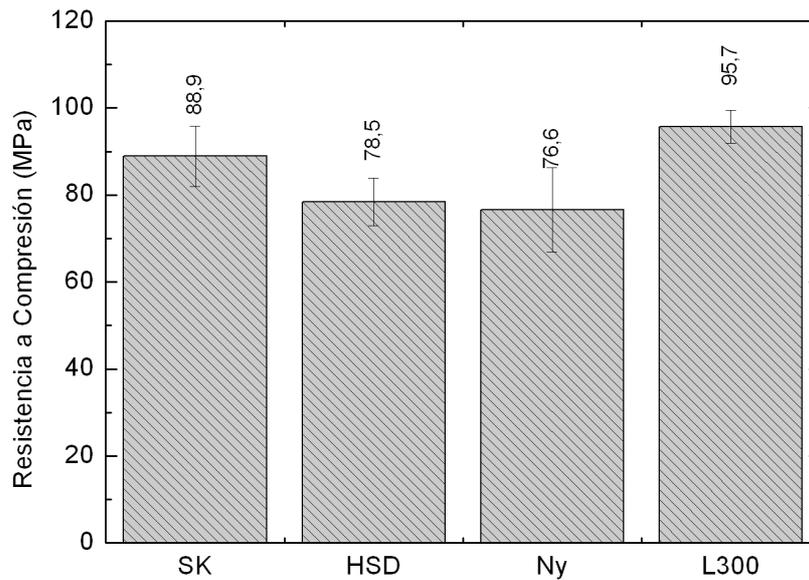


Figura 6.11 Resistencia a compresión de sistemas geopoliméricos con KOH y diversas fuentes de silicatos solubles a edad de 48 horas de curado.

Complementariamente al comparar los resultados del comportamiento mecánico entre los sistemas basados en Na^+ y K^+ (Figura 6.12) es posible apreciar diferencias de tan solo un 7.2% con activadores alcalinos constituidos con HSD y una solución de silicato soluble (SS y SK). Por otra parte, la activación con K^+ del sistema geopolimérico basado en Ny presenta una resistencia a compresión un 19.1% menor frente a su correspondiente activado con Na^+ . No obstante, para los demás sistemas (HSD y L300), la reducción considerable del contenido de agua cuando el potasio (KOH) está presente en el activador, contribuye a obtener valores de resistencia a compresión comparables a los obtenidos con sus correspondientes sistemas basados en sodio (NaOH).

Los resultados encontrados en el presente estudio divergen con lo publicado por otros investigadores (28), los cuales reportan que sistemas geopoliméricos activados con K^+ contienen un menor grado de cristalinidad y mayor resistencia mecánica, debido a una relación directa entre la cantidad de Al y Si disueltos en función del tipo de activador. El catión alcalino juega un papel importante en el balanceamiento de la carga, donde el Al es sustituido por Si en la estructura de la fuente de aluminosilicato. De esta manera, durante la policondensación o cristalización, estos cationes adquieren mayor importancia y determinan las características microestructurales del producto final y con ello las principales propiedades físicas y químicas. Por su parte, la presencia de OH^- tienen una relación directa en el inicio de la disolución de la fuente de aluminosilicato y podría llegar a ser independiente del tipo de catión presente (127). McCormick (128) atribuye que el mayor tamaño de los iones K^+ (1.33 Å) frente al del Na^+ (0.97 Å) contribuye a que tenga una menor carga superficial afectando el desarrollo microestructural desde el punto de vista físico y químico. Por tanto, bajo condiciones equivalentes, el K^+ tiene la habilidad de asociarse a más moléculas de agua en comparación con el Na^+ , contribuyendo así a

incrementar la extensión de las reacciones de condensación. Así mismo, observó que cationes alcalinos de menor tamaño, tales como el Na^+ , pueden inducir a la formación de nanoestructuras zeolíticas.

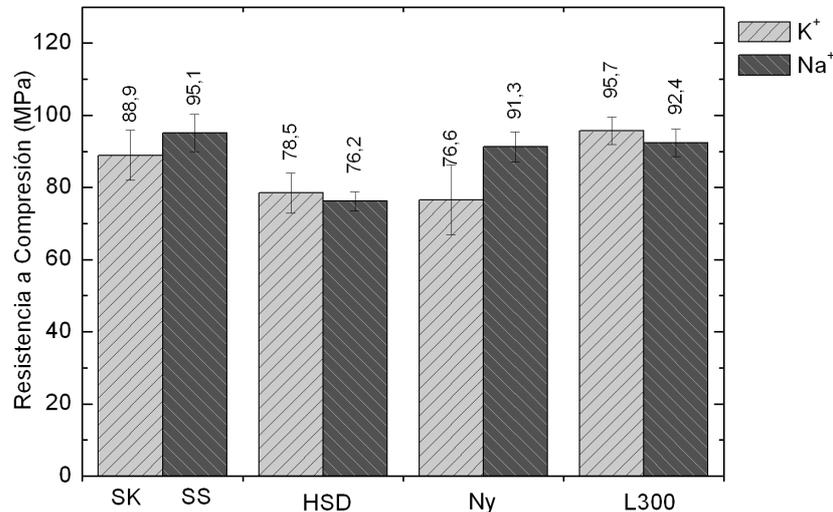


Figura 6.12 Resistencia a compresión de sistemas geopoliméricos de CV activados con KOH y NaOH y diversas fuentes de silicatos solubles a 48 horas de curado

6.4. EFECTO DE LA ADICIÓN DE CALCIO SOBRE LA RESISTENCIA MECÁNICA DE LOS SISTEMAS GEOPOLIMÉRICOS.

La activación en presencia de una fuente de calcio promueve la formación de silicatos cálcicos hidratados (CSH), silicoaluminatos cálcicos hidratados (C_2ASH_8) y tetraaluminatos cálcicos hidratados (C_4AH_{13}). (33, 72, 129). Los átomos de calcio entran en la estructura de Si-O-Al, compensando la carga de los átomos de aluminio, donde estas cargas son usualmente compensadas por los iones alcalinos. No obstante, estos iones junto con el Ca pueden interconectarse en la cadena individual de Si-O-Al y hacer la estructura más fuerte y resistente (73).

Adicionalmente y de manera preliminar se evaluó el efecto de la incorporación de calcio sobre las propiedades mecánicas de algunos de los sistemas geopoliméricos evaluados anteriormente.

6.4.1. Geosíntesis y preparación de especímenes.

Se prepararon 4 mezclas geopoliméricas, donde la CV fue activada al 12% de Na_2O en peso, con una solución cuyo modulo Ms ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) fue de 0.83 y una relación a/b entre 0.20 y 0.30, tal como se puede ver en la Tabla 6.4. La adición del calcio se llevó a cabo a través de la incorporación de un 3.0% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ respecto a la fuente de aluminosilicato. De manera similar a lo desarrollado en el trabajo de investigación, los especímenes fueron curados a 65°C durante 48 horas.

Tabla 6.4 Condiciones de Activación de sistemas geopoliméricos de CV y Ca(OH)_2

Geopolímero	% Na_2O	% SiO_2	% Ca(OH)_2	Fuente de SiO_2	a/b	$a_{\text{libre}}/(\text{CV}+\text{Ca})$
12N10S-SS	12	10	3	Silicato de Sodio	0.27	0.33
12N10S-HSD	12	10	3	Humo de Sílice	0.27	0.34
12N10S-L300	12	10	3	Levasil 300	0.20	0.29
12N10S-Ny	12	10	3	Nyasil	0.27	0.34

6.4.2. Análisis de Resultados.

La Figura 6.13 muestra los valores de resistencia a compresión de los morteros geopoliméricos de CV y Ca(OH)_2 activados con SS, HSD, L300 y Ny, así como el índice de resistencia I_{Rc} calculado a partir de la Ecuación 6.1, donde $R_{C_{Na}}$ corresponde a la resistencia a compresión de los sistemas libres de Ca y activados con Na^+ y $R_{C_{Ca(OH)_2}}$ a los sistemas con Ca(OH)_2 y activados con Na^+ .

Ecuación 6.1

$$I_{Rc} = \left(\frac{R_{C_{Ca(OH)_2}} - R_{C_{Na}}}{R_{C_{Na}}} \right) \cdot 100$$

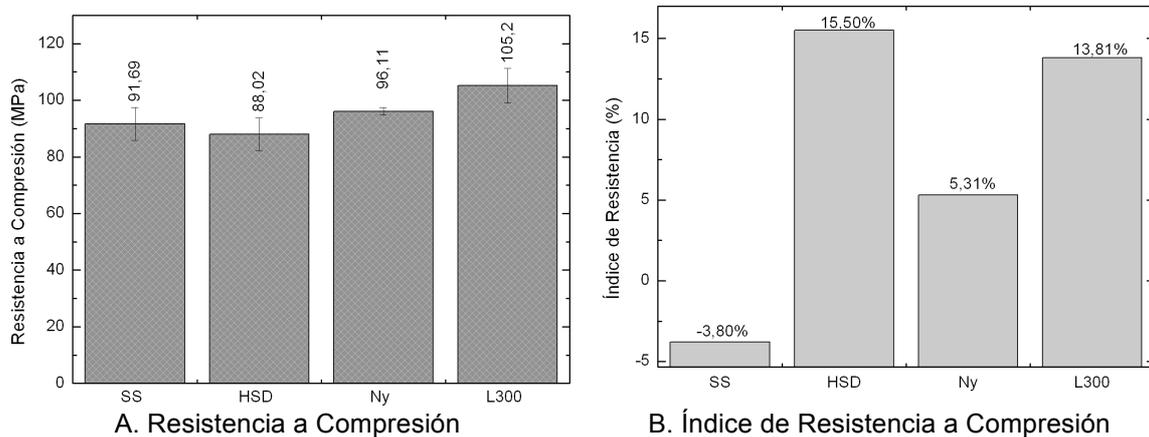


Figura 6.13 Efecto sobre la resistencia de sistemas geopoliméricos de CV con la adición de un 3% de Ca(OH)_2 .

Los resultados revelan que la incorporación de una fuente de calcio a partir de la adición de Ca(OH)_2 , de manera general trae consigo un incremento en el comportamiento mecánico del material. Este efecto es más definido para el sistema activado con HSD, el cual logra un incremento de un 15.5%. Por su parte, la resistencia a compresión del sistema activado con L300 con una

fuerza extra de Ca fue de 105.2 MPa, valor un 13.8% más alto frente al sistema sin Ca(OH)_2 . No obstante, la adición de Ca al sistema activado con SS no afecta significativamente el comportamiento mecánico del producto final.

Los resultados obtenidos en el presente proyecto son coherentes con estudios previos reportados en la literatura. Phair J.W. (30), Van Jaarsveld J.G.S (28), Lee W.K.W. (34), Yip C.K (16, 42, 53), Granizo M.L. (130), Buchwald A. (98), y Dombrowsky K. (131) concluyen que la incorporación de calcio en sistemas geopoliméricos basados en CV, puede contribuir de manera positiva con un incremento en la resistencia a compresión. Adicionalmente, la presencia de silicatos soluble en la solución activante determina los valores de pH y en base a la relación Ca/Si, se puede promover la formación de fases C-S-H.

La disolución del Si y el Al de la fuente de aluminosilicato (CV) gobierna la etapa inicial de la geopolimerización (32, 132-134), en este sentido, la formación del gel geopolimérico depende de la disponibilidad de monómeros de silicatos $\text{SiO}_n(\text{OH})_{4-n}^{n-}$ y aluminatos Al(OH)_4^- disociados en el medio alcalino. La presencia de especies solubles de calcio promueve que el desarrollo de la reacción de geopolimerización sea mas compleja. Bajo estas circunstancias, el calcio podría 1) precipitar como Ca(OH)_2 disminuyendo la alcalinidad del medio y por tanto controlando la magnitud para la disolución del Si y el Al, o 2) interferir con la formación del gel geopolimérico a través de la interacción con las especies de silicatos y aluminatos disueltos (42). En base a lo anterior, la interacción entre las especies de Ca, Si y Al en un medio alcalino juegan un papel importante en las características y propiedades del producto final.

6.5. EVALUACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LOS SISTEMAS OPTIMIZADOS.

La optimización en algunos criterios de diseño y dosificación de las materias primas permitieron obtener sistemas geopoliméricos de elevado desempeño y con resistencias comparables independientemente del tipo de activador y fuente de silicatos solubles. En base a lo anterior, se evaluó algunas características microestructurales para los sistemas geopoliméricos constituidos con silicato de sodio (SS) y levasil 300 (L300), cada uno de ellos con los ajustes realizados en el proceso de optimización, tal como se ilustra en la Tabla 6.5. Los especímenes (pastas y morteros) fueron producidos en base a los procedimientos descritos anteriormente y con un curado a 65 °C durante 48h.

Tabla 6.5 Condiciones de dosificación de los morteros geopoliméricos de mejor desempeño mecánico y constituidos con SS o L300 como fuente adicional de SiO₂.

Geopolímero	% M ₂ O	Tipo de Cation	% SiO ₂	% Ca(OH) ₂	Fuente de SiO ₂	a/b*	SInAct/CV**	a/(CV)
SS	12	Na ⁺	10	0	Silicato de Sodio	0.27	0.58	0.34
L300-Na	12	Na ⁺	10	0	Levasil 300	0.20	0.55	0.29
L300-K	18	K ⁺	10	0	Levasil 300	0.13	0.55	0.20
L300-Ca	12	Na ⁺	10	3	Levasil 300	0.27	0.58	0.29

(*) "a" corresponde al agua libre más la contenida en la solución activante

(**) SInAct hace referencia a la cantidad en peso de los componentes empleados para las producción del activador alcalino (NaOH + Fuente de SiO₂ + H₂O)

En la Figura 6.14 se muestra los resultados obtenidos en el análisis de termogravimetría de las muestras geopoliméricas constituidas con SS y L300, donde la cuantificación de la pérdida en peso de cada una de las pastas en estudio es listada en la Tabla 6.6.

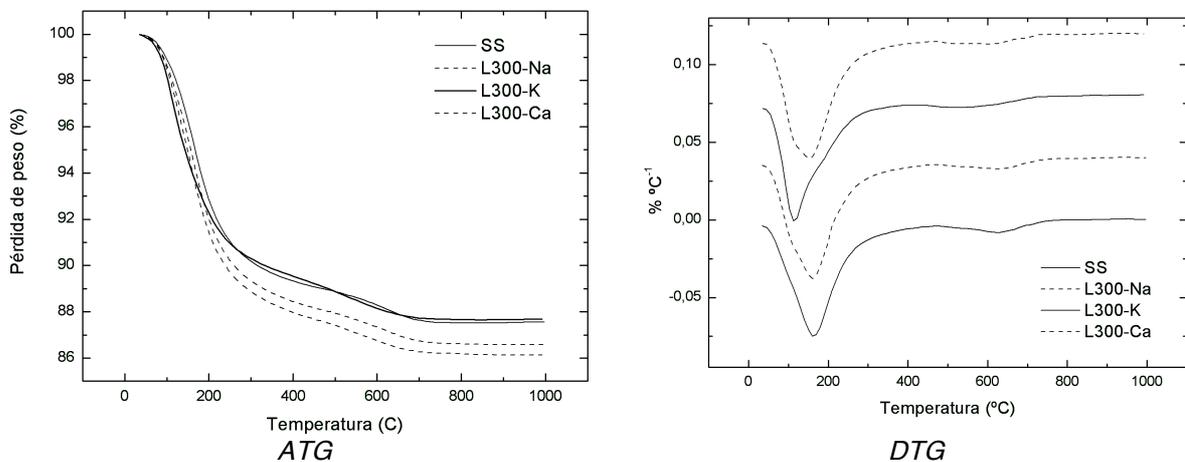


Figura 6.14 Análisis Termogravimétrico de pastas geopoliméricas a 48h de curado.

Las pérdidas de peso para la muestra L300-Ca es ligeramente superior, atribuido posiblemente a la formación de un mayor contenido de productos de hidratación como consecuencia de la presencia del Ca(OH)₂, lo cual es coherente con el elevado desempeño mecánico (105 MPa con dos días de curado) que obtuvo esta condición experimental. Cabe resaltar que la pasta activada con KOH (L300-K) a pesar de tener una relación a/b de 0.13, presentó una pérdida de peso cercana a la obtenida por la pasta activada con NaOH

(L300-Na) cuya relación a/b fue de 0.20, coherente con el desempeño mecánico obtenido por parte de estos dos materiales (Figura 6.11 y Figura 6.13).

Tabla 6.6 Efecto del tipo de activador sobre la pérdida de peso: Análisis termogravimétrico en muestras geopoliméricas de CV.

Muestra	Agua _{ads} (°C)	%P _{<100°C}	%P _{100-200°C}	%P _{200-1000°C}	%P _{TOTAL}
SS	162.2	0.89	6.02	5.26	12.35
L300-Na	159.3	1.34	6.49	5.85	13.62
L300-K	114.6	1.60	5.84	4.58	12.14
L300-Ca	157.5	1.28	7.21	5.25	13.73

Teniendo en consideración que la permeabilidad es uno de los factores que gobierna la velocidad de deterioro de los materiales basados en cemento cuando son expuestos a ambientes agresivos, se determinó la distribución de tamaño de poro en sistemas constituidos con las fuentes de silicato soluble en estudio (L300 y SS) y activados con NaOH o KOH. Los resultados son ilustrados en la Figura 6.15., en la cual se puede observar el efecto del tipo y naturaleza del catión alcalino.

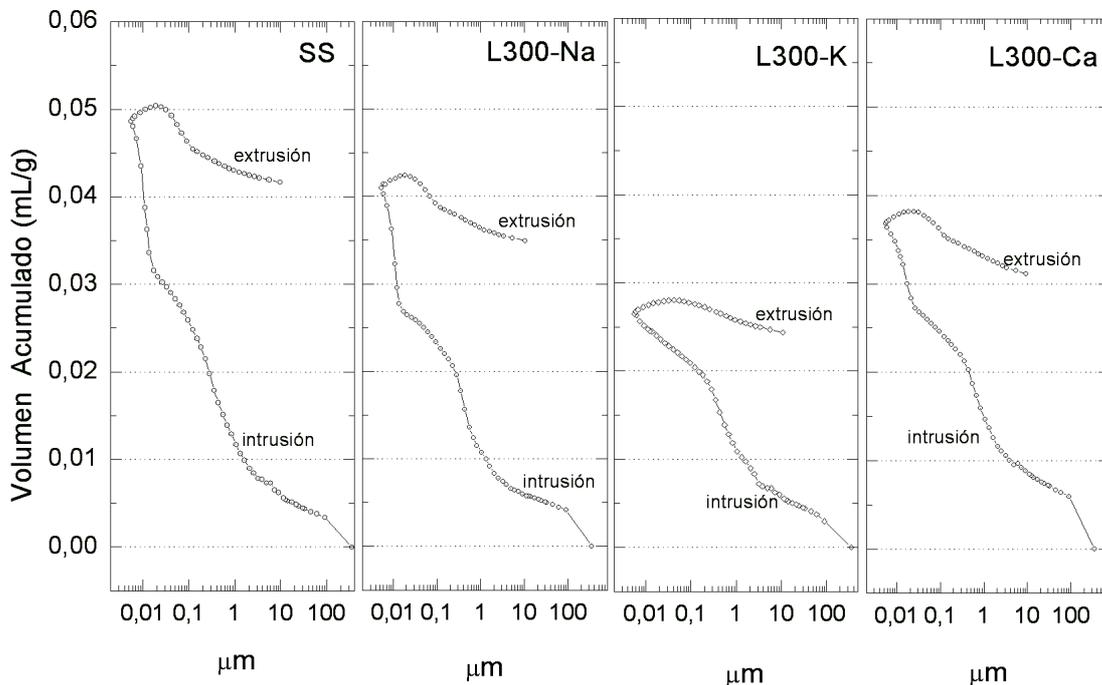


Figura 6.15 Porosimetría por intrusión de mercurio de morteros geopoliméricos de CV a 48h de curado térmico a 65 °C.

Con el procesamiento de los datos de la Figura 6.15, se determinó los valores del tamaño medio de poro, densidad aparente y porosidad total de los sistemas en estudio, los cuales son listados en la Tabla 6.7. Los resultados obtenidos

revelan que la utilización de un activador alcalino basado en K^+ y la utilización de bajas relaciones a/b (como en el caso de L300-K), permiten obtener un material con una muy reducida porosidad (6.32%), a pesar de presentar un tamaño medio de poro considerablemente mayor frente al sistema activado con Na^+ (L300-Na). Este comportamiento se atribuye a que el 77% de los poros presentes en L300-K tienen un diámetro superior a $0.1\mu m$, frente a un 55% exhibido por L300-Na, tal como se puede observar en la Figura 6.15.

Tabla 6.7 Porosidad total y tamaño medio de poro de los sistemas de CV obtenidos por porosimetría de intrusión de mercurio.

<i>Mortero</i>	<i>Porosidad Total (%)</i>	<i>Densidad Aparente (g/cm^3)</i>	<i>Tamaño Medio de Poro Diámetro 4V/A (μm)</i>
SS	11.56	2.69	0.0253
L300-Na	9.75	2.64	0.0255
L300-K	6.32	2.55	0.0651
L300-Ca	8.59	2.55	0.0417

La porosidad de los sistemas geopoliméricos está influenciada por la naturaleza de la CV empleada, los espacios existentes entre aquellas partículas sin disolver y embebidas en el gel geopolimérico, tal como se pudo apreciar en las micrografías SEM (como por ejemplo, Figura 6.3, Figura 6.5, Figura 6.6), así como el aire naturalmente atrapado durante el amasado de las materias primas. Una considerable proporción de poros existentes en sistemas de activación alcalina puede generarse, a partir de las cavidades dejadas por las partículas de CV disueltas. Estos poros por lo general presentan dimensiones superiores a $1\mu m$. No obstante, este tipo de porosidad difiere notablemente de la porosidad exhibida por sistemas basados en cemento, cuya estructura está constituida por una red continua de poros interconectados, influyendo negativamente en el ingreso de agentes agresivos y con ello un decremento en la durabilidad del material (135). No obstante, un incremento en el contenido alcalino (teniendo en consideración otros factores constantes), reduce el tamaño de los poros presentes, debido a que el elevado contenido alcalino promueve un mayor grado de conversión de la CV a gel y por tanto, espacios más pequeños entre las partículas esféricas y el gel geopolimérico (135).

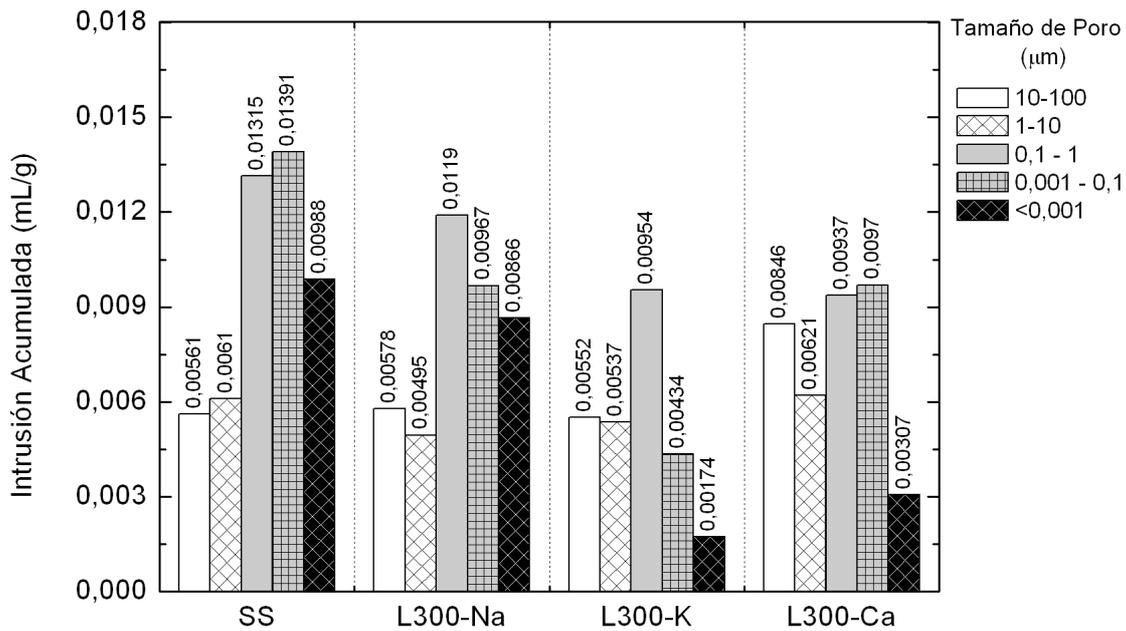


Figura 6.16 Efecto del tipo de catión alcalino y fuente de silicatos solubles sobre la distribución de tamaño de poro en morteros geopoliméricos de CV curados 48h a 65 °C.

6.6. CONCLUSIONES

En base a los resultados expuestos en la presente sección, se aprecia que un ajuste en las condiciones de proporcionamiento de las materias primas puede contribuir significativamente a mejorar el comportamiento mecánico del producto final.

La disminución en el contenido de agua para los sistemas constituidos con las fuentes alternativas de SiO₂ (HSD, Ny, L300 y L100) permitieron incrementar las resistencias significativamente, logrando valores comparables a las obtenidas por el material referencia activado con silicato de sodio (SS).

Activadores alcalinos cuyo ión alcalino es el K⁺, tiene un efecto positivo en la manejabilidad de las amasadas, independientemente del tipo de fuente de sílice empleado, permitiendo reducir la relación a/b a valores muy bajos. Esta reducción en el agua libre permite obtener resistencias a compresión comparables a los correspondientes sistemas activados con Na⁺. Así mismo, al tener un menor contenido de agua libre se promueve una reducción en la distribución del tamaño de poro, tal como se pudo apreciar en los resultados de prorosimetría por intrusión de mercurio.

El desempeño de estos materiales puede ser mejorado a través de la incorporación de una fuente de Calcio, para generar estructuras de C-S-H, silicoaluminatos cálcicos hidratados y aluminatos cálcicos hidratados, que pueden contribuir al incremento en la resistencia.

Por tanto, la utilización de fuentes alternativas de sílice con un ajuste óptimo en el contenido de agua brindan un nuevo panorama de opciones para la producción de estos sistemas, los cuales pueden ser seleccionados en base a criterios de:

- 1) sostenibilidad ambiental (como es el caso del HS y la CCA);
- 2) disponibilidad;
- 3) factores técnicos (manejar relaciones a/b más bajas);
- 4) trabajabilidad de las amasadas en estado fresco y/o
- 5) factores económicos.

7. CONCLUSIONES GENERALES.

El contenido de silicatos solubles presentes en el activador alcalino, tiene un efecto importante en la cinética de la reacción de geopolimerización, características microestructurales del producto formado, así como en las propiedades fisicomecánicas.

La producción de morteros con la activación de la ceniza volante al 12% de Na_2O en relación peso con una solución de Ms de 0.83, presentó una resistencia a compresión a 48h de hasta 90 MPa. La estructura de estos materiales está constituida fundamentalmente por fases amorfas de silicoaluminatos de sodio, tal como se pudo observar en los resultados de XRD, FTIR y SEM/EDS.

La utilización de fuentes alternativas de sílice, que estén constituidas con fases altamente energéticas presentan un gran potencial para su incorporación como materia prima en la producción de sistemas geopoliméricos.

Un ajuste en parámetros de dosificación, tales como el contenido de agua y la naturaleza y tipo del activador alcalino permite alcanzar comportamientos similares a los obtenidos en los sistemas constituidos con silicato de sodio, activador que ha sido usado con éxito en la geopolimerización de diferentes fuentes de aluminosilicato.

La incorporación de una pequeña fracción de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ al sistema geopolimérico contribuye a un incremento en el comportamiento mecánico del material, en especial en aquellos sistemas que están constituidos con las fuentes de SiO_2 alternativas, logrando resistencias de hasta 105 MPa.

Las micrografías SEM de los materiales que están constituidos con una fuente de silicatos solubles revelan una microestructura compacta y homogénea, sin embargo se identificaron partículas de CV sin disolver, embebidas en la fase gel. Así mismo, se identificaron fases ricas en Fe, atribuidas a la fracción cristalina de la fuente de aluminosilicato, particularmente magnetita.

La evaluación, valoración y optimización de parámetros de diseño, tales como el contenido de SiO_2 , tipo y naturaleza, tanto de la fuente de SiO_2 como del catión alcalino, así como la adición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ permitieron optimizar el desempeño mecánico del material para incrementar su resistencia a compresión de 40 MPa hasta 105 MPa.

De manera general, los resultados vislumbran el gran potencial que tienen estos materiales para su posible aplicación como sustituto del cemento Portland en estructuras simples. Así mismo, se evidencia el gran panorama para el desarrollo de nuevos proyectos de investigación con el objeto de profundizar el entendimiento en aquellos factores que intervienen en las reacciones de geopolimerización que permitan desarrollar materiales más competitivos técnica, económica y ambientalmente.

8. REFERENCIAS

1. WBCSD (2009). World Business Council for Sustainable Development. The Cement Sustainability Initiative. Climate Actions. URL. http://www.wbcdcement.org/pdf/83278_CSI_Climate.pdf (Enero 30/2009).
2. Gartner, E. M. (2004). "Industrially interesting approaches to "low-CO₂" cements." Cement and Concrete Research V34 pp 1489-1498.
3. Damtoft, J. S., J. Lukasik, D. Herfort, D. Sorrentino and E. M. Gartner (2008). Sustainable development and climate change initiatives. Cement and Concrete Research V38. pp 115-127.
4. Hussain S.E., Rasheeduzzafar (2009). Corrosion resistance performance of fly ash blended cement concrete. ACI Materials Journal (American Concrete Institute). V91. N3. Pp 264-272.
5. Moranville-Regourd M. (1999). Portland cement based binders cement for the next millennium. Modern Concrete Materials, Dundee. pp. 88-100.
6. Roy D.M., Silsbee M.R. (1994) Novel cement and Cement Products for applications in the 21th century. Symposium Concrete Technology, Present, Past and Future, ACI SP144, 1994. p.349-382.
7. Purdon. O. (1940). The action of alkalis on blast-furnace slag, J. Soc. Chem. Ind. Trans. Commun. 59. pp191–202.
8. Gluchovskij V.D. (1959) " Gruntosilikaty" Gosstrojizdat Kiev, Patent USSR 245 627 (1967), Patent USSR 449894 (Patent appl. 1958, filled 1974).
9. Davidovits J. (2002). 30 years of successes and failures in geopolymer applications. market trends and potential breakthroughs. Proceedings Geopolymer 2002 Conference. Melbourne, Australia 2002.
10. Duxson P., Provis J.L., Lukey G.C., J.S.J. van Deventer. (2007). The role of inorganic polymer technology in the development of "green concrete". Cement and Concrete Research. V37 pp1590- 1597.
11. Fernandez-Jiménez A and Palomo A. (2003) Characterization of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements. Fuel. V82 pp 2259-2265.
12. Palomo A. Grutzeck M.W., Blanco M.T. (1999). Alkali-Activated fly ashes: A cement for the future. Cement and Concrete Research. V29. pp 1323-1329.
13. Kirschner A., Harmuth H. (2004). Investigation of geopolymer binders with respect to their applications for building materials. Ceramics Silikaty. Vol. 48 (3) pp. 117-120.

14. Pacheco-Torgal F., Castro-Gómez J., Jalali S. (2008). Alkali-activated binders: A review Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. *Construction and Building Materials*. Vol 22 pp. 1305-1314.
15. Roy D. (1999) *Alkali-activated cements opportunities and challenges*. Cement and Concrete Research. Vol. 29. pp 249-254.
16. Yip C.K., Lukey G.C., van Deventer J.S.J. (2005) *The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation*. Cement and Concrete Research. Vol 35. pp 1688 – 1697.
17. Buchwald A., Schulz M. (2005). Alkali-activated binder by use of industrial by-products. *Cement and Concrete Research*. Vol. 35. pp 968-973.
18. Fernández-Jiménez A., Puertas F. (2003a). Effect of activator mix on the hydration and strength behaviour of alkali-activated slag cements. *Advance in Cement Research*. Vol 15 (3). pp.129-136.
19. Davidovits J. (1991) Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis*. Vol. 37 pp. 1633 – 1656.
20. Davidovits J. (1994). Properties of geopolymer cement. *Proceeding 1 international conference on alkali cements and concretes*. Kiev-Ucrania.
21. Fernández-Jiménez A., Palomo A (2005). Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator. *Cement and Concrete Research*. Vol. 35. pp.1984-1992.
22. Pacheco-Torgal F., Castro-Gómez J., Jalali S. (2008a). *Alkali-activated binders: A review Part 2. About materials and binders manufacture*. *Construction and Building Materials*. Vol 22. pp. 1305-1314.
23. Provis J.L., Duxson P., van Deventer J.S.J. (2005a). Statistical thermodynamic model for Si/Al ordering in amorphous aluminosilicates. *Chemistry of Materials*. V17. N11. pp 2976-2986.
24. Xu H., van Deventer J.S.J. (2002) Geopolymerisation of multiple materials. *Mineral Engineer*. Vol. 15. pp.1131 – 1139.
25. Criado M, Fernández-Jiménez A, Palomo A. (2007). Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO₂/Na₂O ratio. Part I: FTIR study. *Microporous and Mesoporous Materials*, v 106, n 1-3, pp 180-191.
26. Duxson, P., Lukey, G., Van Deventer, J.S.J., Mallicoat, S. W. y Kriven, W.M. (2005b). Microstructural characterisation of metakaolin-based geopolymers, *Ceramic Transactions*, 165 (Advances in Ceramic Matrix Composites X). pp 71-85.
27. Fernandez-Jimenez A., Palomo, A., Sobrados I. y Sans J. (2006). The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes, *Microporous and Mesoporous Materials*. V91, pp. 111-119.
28. Van Jaarsveld, J.G.S y Van Deventer J.S.J. (1999) Effect of the Alkali Metal Activator on the Properties of Fly Ash-Based Geopolymers *Ind. Eng. Chem. Res*. Vol. 38, pp 3932-3941

29. Van Jaarsveld J.G.S; Van Deventer J.S.J. y Lukey G.C. (2003) The characterisation of source materials in fly ash-based geopolymers. *Materials Letters* Vol. 57 (7). pp 1272-1280.
30. Phair J.W. y van Deventer J.S.J. (2001) Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers, *Minerals Engineering*. 14. pp. 289 – 304.
31. Steveson M. y Sagoe-Crentsil K. (2005). Relationships between composition, structure and strength of inorganic polymers Part I Metakaolin-derived inorganic polymers. *Journal of Materials Science* 40. pp2023 – 2036.
32. Xu H. y Van Deventer J.S.J., (2000) The geopolymerisation of alumino-silicate minerals, *Int. J. Miner. Proc.* 59 (3). 247–266.
33. Alonso S. y Palomo A. (2001). Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio, *Materials Letters* Vol. 47. pp. 55 – 62.
34. Lee W.K.W. y Van Deventer J.S.J. (2002a). Effects of anions on the formation of aluminosilicate gel in geopolymers. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 41,18, pp. 4550-4558.
35. Palomo A, Alonso S, Fernandez-Jimenez A, Sobrados I, Sanz J. (2004). Alkaline activation of fly ashes: NMR study of the reaction products *Journal of the American Ceramic Society*, v 87, 6, pp 1141-1145.
36. Gasteiger H.A., Frederick W.J., Streisel R.C. (1992). Solubility of aluminosilicates in alkaline solutions and a thermodynamic equilibrium model. *Ind Eng Chem Res.* Vol. 31(4). Pp.1183-1190.
37. Hardjito D., Wallah S.E., Sumajouw D.M.J., Rangan B.V. (2004). Brief review of development of geopolymer concrete. Invited Paper, George Hoff Symposium, ACI, Las Vegas, USA.
38. Katz A. (1998). Microscopic study of alkali-activated fly ash. *Cement and Concrete Research.* Vol. 28 (2). pp 197- 208.
39. Palomo, A. and Glasser, F. P. (1992). Chemically-bonded cementitious materials based on metakaolin, *British Ceramic Transactions Journal*, Vol. 91, pp. 107-112.
40. Barbosa V.F.F., MacKenzie K.J.D y Thaumaturgo C. (2000). Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *International Journal of Inorganic Materials.* pp 309–317
41. Fletcher R.A. MacKenzie K.J.D, Nicholson C.L. y Shimada S. (2005). The composition range of aluminosilicate polymers, *Journal of European Ceramics. Society.* Vol. 25, pp. 1471–1477.
42. Yip C.K, Lukey G.C., Provis J.L. y Van Deventer J.S.J. (2008) . Effect of calcium silicate sources on geopolymerisation. *Cement and Concrete Research*, v 38, n 4, April, 2008, pp 554-564.
43. Cioffi R., Maffucci I., Santoro I. (2003). Optimization of geopolymer synthesis by calcination and polycondensation of a kaolinitic residue. *Resourc Conserv Recyc.* Vol. 40. pp 27-38.
44. Barbosa V.F.F. y Mackenzie K.J.D. (2003). Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate. *Materials Research Bulletin* Vol. 38, pp319-331.

45. Regourd M. (1986). Slags and slag cements. In: Swamy RN, editor. Cement Replacement Materials. In: Concrete Technology and Design. Vol. 3. London: Surrey University Press, pp73–99.
46. Hogan F.J. (1983). Study of grinding energy required for pelletized and water granulated slag. Silic Ind. Vol. 48(3). pp 71–80.
47. Runzhang Y.; Shi-Zi O. y Qiong-Ying G. (1983). Structure and Hydraulic Activity of Slags in the System CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂. Sil. Ind. Vol. 1, 3-6.
48. Pu X.C., Scrivener K. L., Pratt P.L. (1995). Alkali activated slag cement and concrete: a review of its properties and problems. Advance and Cement Research. Vol. 24. pp 93 – 102.
49. Puertas F. (1995). Cementos de escoria activados alcalinamente: situación actual y perspectivas de futuro. Materiales de Construcción. Vol. 45 (239), pp 53-64.
50. Rodríguez E, Mejía De Gutierrez, R, Bernal S, Gordillo M, Puertas F y Delvasto S (2007). Resistencia Química de morteros de escoria siderúrgica activada alcalinamente In: NOCMAT 2007, 2008, Maceio, Alagoas.
51. Shi C., Krivenko P.V. y Roy D. (2006) Alkali-activated cement and concrete. Taylor and Francis, London. (2006).
52. Van Jaarsveld JGS. (2000). PhD thesis, The University of Melbourne.
53. Yip C.K. y Van Deventer J.S.J (2003), Microanalysis of calcium silicate hydrate gel formed within a geopolymeric binder, Journal of Materials Science, Vol. 38, pp. 3851-386.
54. Ecoba. European Coal Combustion Products Association e.V. URL <http://www.ecoba.com/>. Consultado Agosto 2009.
55. ACAA. Advancing the Management & Use of Coal Combustion Products. <http://www.acaa-usa.org/displaycommon.cfm?an=1&subarticlenbr=3>. Consultado Agosto 2009.
56. Wastiels, J., X. Wu, S. Faignet and G. Patfoort (1993). "Mineral polymer based on fly ash." 9th International Conference on Solid Waste Management, Widener University, Philadelphia, USA Nov. 14-17 1993.
57. Van Jaarsveld, J. G. S., J. S. J. van Deventer and A. Schwartzman (1999a). "The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part II. Material and leaching characteristics." Minerals Engineering Vol.12. pp 75-91.
58. Lee W.K.W y van Deventer. J.S.J. (2003). Use of Infrared Spectroscopy to Study Geopolymerization of Heterogeneous Amorphous Aluminosilicates. Langmuir 2003, 19. pp. 8726-8734.
59. Fernandez-Jimenez A, Palomo A, Criado M. (2004). Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model. Cement Concrete Research. Vol. 36(5). pp 1204-1209.
60. Krivenko P, Kovalchuk G. (2002). Heat resistant fly ash based geocements. In: Proceedings of 2002 geopolymer conference; 2002.

61. Vanderley J. (1995). Blast furnace slag cements activated with waterglass. PhD thesis, Universidade of Sao Paulo; 1995 [only in Portuguese].
62. Maristela S., Vahan A. (1998). Hydration of blast furnace slag cements. Influence of temperature. Technical magazine BT/PCC/204, University of Sao Paulo; 1998 [only in Portuguese].
63. Gifford P.M., Gillot J.E. (1996). Alkali-silica reactions (ASR) and alkali-carbonate reaction (ACR) in activated blast furnace slag cement (ABFSC) concrete. Cement Concrete Research Vol.26. pp. 21–26.
64. Hong SY, Glasser FP. (1999). Alkali binding in cement pastes. Part I. The C–S–H phase. Cement Concrete Research. Vol. 29. pp.1893–903.
65. Hong SY, Glasser F.P. (2002). Alkali absorption by C–S–H and C–S–A–H gels. Part II. Cement Concrete Res 2002. Vol. 32. pp.1101–1111.
66. Fernández-jiménez A., Garcia-Lodeiro I and Palomo A. (2007). Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials. Journal of Materials Science. Vol. 42. pp 3055-3065.
67. Cheng T.W. y Chiu, J.P. (2003). Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag." Minerals Engineering 16(3), pp 205-210.
68. Hardjito D, Wallah SE, Sumajouw DMJ, Rangan BV (2004b) In: Proceedings of George Hoff symposium on high performance concrete and concrete for marine environment. Las Vegas, USA, 25 May, p 63 .
69. Swanepoel J.C. y Syrtdom C.A. (2002). Utilisation of fly ash in a geopolymeric material. Applied Geochemistry 17 (8), pp. 1143-1148.
70. Van Jaarsveld JGS, Van Deventer JSJ, Lukey GC (2002). The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part II. Material and leaching characteristics. Minerals Engineering, 12, 1, pp75-91.
71. Kovalchuk G.; Fernández-Jiménez A, Palomo A. (2007). Alkali-Activated fly ash: Effect of thermal curing conditions on mechanical and microstructural development – part II. Fuel. Vol. 86. pp 315-322.
72. Cabrera J. y Rojas M.F. (2001) Mechanism of hydration of the metakaolin–lime–water system, Cement and Concrete Research. 31. pp. 177 – 182.
73. Van Jaarsveld J.G.S.; Van Deventer J.S.J. y Lorenzen L. (1997). The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications Minerals Engineering 10 (7), pp. 659-669.
74. Slagstar®. <http://www.slagstar.at/en/main1/>. Consultado. Septiembre 2009.
75. Palomo A., Blanco M.T., Puertas F. (2003). Procedimiento de obtención de un conglomerante hidráulico basado en la activación cáustica de cenizas volantes. Oficina Española de Patentes y Marcas. Número de Publicación: 2 164 530. Número de Solicitud: 009901161. Fecha de Publicación del Folleto Oatente: 01.10.2003.

76. Zeobond. <http://www.zeobond.com>. Consultado septiembre 2009.
77. Payá J., Monzó J.M., Borrachero V., Peris E. (1995). Mechanical Treatment of Fly Ashes Part I: Physico-chemical characterization of ground fly ashes. *Cement and Concrete Research*. Vol 25(7). pp 1469-1479.
78. Payá J., Monzó J.M., Borrachero V., Peris E., González-López E. (1997). Mechanical Treatments of Fly Ashes Part III: Studies on Strength development of Ground Fly Ashes (GFA) – Cement Mortars. *Cement and Concrete Research*. Vol27(9). pp 1365-1377.
79. Payá J., Monzó J.M., Borrachero V., Peris E., Amahjour F. (2000). Mechanical Treatments of Fly Ashes Part IV: Strength development of Ground Fly Ash-cement Mortars Cured at Different Temperatures. *Cement and Concrete Research*. Vol. 30(4). pp 543-551.
80. Xiaoguang Y., Wen N., Xufang Z. and Yali W. (2008). Effect of alkali-activation on aluminosilicate-based cementitious materials. *Materials. Journal of University of Science and Technology Beijing*. Vol. 15 (6). pp 796-801.
81. Temuujin J.; Williams R.P.; van Riessen A. (2009). Effect of mechanical activation of fly ash on the properties of geopolymer cured at ambient temperature. *Journal of Materials processing technology* Vol. 209. pp. 5276-5280.
82. Jong B.H.W.S, y Brown G.E, (1980). Polymerization of Silicate and aluminate tetrahedral in glasses, melts, and aqueous solutions. *Electronic structure of H₆Si₂O₇, H₆AlSiO₇, and H₆Al₂O₇-Geochimic. Cosmochimic. Acta*. 44 (3). pp 491-511.
83. Criado M., Fernandez-Jiménez A., de la Torre A.G., Aranda M.A.G. and Palomo A. (2007a). An XRD study of the effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash. *Cement and Concrete Research*. Vol. 37. pp 671-679.
84. Yang K.H., Song J.K, Ashour A.F and Lee E.T.(2008). Properties of cementless mortars activated by sodium silicate. *Construction and Building Materials*. Vol 22. pp 1981-1989.
85. Puertas, F., Martínez-Ramírez, S., Alonso, S. y Vázquez, T. (2000). Alkali- activated fly ash/slag cement strength behaviour and hydration products, *Cement and Concrete Research*, 30. pp.1625-1632.
86. Yang S., Navrotsky, A. and Phillips, B. L. (2000). "In situ calorimetric, structural, and compositional study of zeolite synthesis in the system 5.15Na₂O-1.00Al₂O₃-3.28SiO₂-165H₂O." *Journal of Physical Chemistry B* 104: 6071-6080.
87. Farmer V.C. (1988). *The infrared spectra of minerals*. Mineralogical Society Monogram 4, London.
88. Gadsen J. A. (1975). *Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds*; Butterworths: London
89. Olejnik S.; Aylmore L. A. G.; Posner A. M.; Quirk J. P. (1968). *Infrared Spectra of Kaolin Mineral-Dimethyl Sulfoxide Complexes*, *Phys. Chem.*, 72. pp. 241-249.

90. Uchino T., Sakka T., Iwasaki M (1991). Interpretation of Hydrated States of Sodium Silicate Glasses by Infrared and Raman Analysis, *J. Am. Ceram. Soc.* 1991, 74, pp306- 313.
91. Fernández-Jiménez A., Palomo A (2005a). Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash. *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol. 86 (1-3). pp 207-214.
92. Fernández-jiménez A., Palomo A., Pastor J.Y. and Martín A. (2008). New Cementitious Materials Based on Alkali-Activated Fly Ash: Performance at High Temperatures. *Journal of American Ceramic Society*. Vol. 91(10). pp 3308-3314.
93. Palomo A., Macias A., Blanco-Varela M.T., and Puertas F. (1992a). Physical, Chemical and Mechanical Characterization of Geopolymers"; 9th International Congress on the Chemical of Cement New Delhi, India, Vol. 5, pp. 505–11, 1992.
94. Chandrasekhar S. and Pramada P.N. (2001). 'Sintering Behaviour of Calcium Exchanged Low Silica Zeolites Synthesized from Kaolin," *Ceram. Int.*, Vol. 27, pp. 105– 14.
95. Lloyd R.R.; Provis J.L. van Deventer J.S.J. (2009). Microscopy and microanalysis of inorganic polymer cements 1. Remnant Fly Ash Particles. *Journal of Materials Science*. Vol. 44. pp. 608-619.
96. Lee W.K.W. Solid gel interaction in Geopolymers (2002a). Doctorate of Philosophy. Department of Chemical Engineering. The University of Melbourne.
97. Bernal S., Rodriguez E., Mejia de Gutierrez R., Rose V. y Puertas F. (2008) Carbonation behavior of mortar produced by Alkali-activation of a granulated blast furnace slag. 23th International Conference on Solid Waste Technology and Management, Philadelphia, USA.
98. Buchwald A., Hilbig H. y Kaps C. (2007). Alkali-activated metakaolin-slag blends performance and structure in dependence on their composition. *Journal of Material Science*. 42 (9), pp. 3024–3032.
99. De Silva P., Sagoe-Crenstil K. y Sirivivatnanon V. (2007). Kinetics of geopolymerization: Role of Al₂O₃ and SiO₂. *Cement and Concrete Research*. 37. pp512- 518.
100. Rahier H., Wastiels J., Biesemans M., Willem R., Van Assche G. y Van Mele B. (2007). Reaction mechanism, kinetics and high temperature transformations of geopolymers. *Journal of Materials Science* 42, pp2982–2996.
101. Douglas E. y Brandstetr J. (1990). A preliminary study on the alkali activation of ground granulated blast-furnace slag. *Cement and concrete research*. 20, pp. 746-756.
102. Guokuang S., Brough A.R. y Francis Young J. (1994). Si NMR Study of the hydration of Ca₃SiO₅ and b-Ca₂SiO₄ in the presence of Silica Fume; *Journal of American Ceramic Society*. 82(11) pp 3225.
103. Rousekova I., Bajza A, y Ziivica V. (1997). Silica fume-basic blast furnace slag systems activated by an alkali silica fume activator. *Cement and Concrtrte Research*. Vol. 27, No. 12, pp.1825-1828.
104. Kendrick D.A., Parsonage J.R., Vazifdar R., (1998) Interaction of alkali and alkali earth metal hydroxides with microsilica; *Cement and Concrete Research*, 28,11, pp1537-1544.

105. Gourley JT (2003) In: CRC for sustainable resource proceeding materials conference.
106. Duxson P., Lukey G.C, y Van Deventer J.S.J. (2006). Thermal Conductivity of Metakaolin Geopolymers Used as a First Approximation for Determining Gel Interconnectivity. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45. pp. 7781-7788
107. Zivica V. (2004). High effective silica fume alkali activator. *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 27, No. 2, April, pp. 179–182.
108. Zivica V. (2006). Effectiveness of new silica fume alkali activator. *Cement and Concrete Composites* 28. pp21–25.
109. Brew D.R.M. y MacKenzi K.J.D. (2007) Geopolymer synthesis using silica fume and sodium aluminate. *Journal of Material Science.* 42, pp. 3990–3993.
110. Latella B.A., Perera D.S., Durce D., Mehrtens E.G., y Davis J (2008). Mechanical properties of metakaolin-based geopolymers with molar ratios of Si/Al \approx 2 and Na/Al \approx 1. *Journal of Material Science.* 43. pp.2693–2699
111. Rowles M y O'Connor. (2003). Chemical optimisation of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesised by sodium silicate activation of metakaolinite. *J. Mater. Chem.*, 13, pp1161–1165.
112. Rodríguez E. (2008). Efecto de las Relaciones de Si/Al/Na/Ca de sistemas geopoliméricos basado en MK. Tesis de Maestría. Escuela de Ingeniería de Materiales. Universidad del Valle. Cali, Colombia.
113. Foletto E.L, Gratieri E, Hadlich de Oliveira L y Jahn S.L.. (2006). Conversion of Rice Hull Ash into Soluble Sodium Silicate. *Materials Research.* 9,3., pp. 335-338.
114. Wang H.P., Lin K.S., Huan Y.J., Li M.C., Tsaur L.K., (1998). Synthesis of zeolite ZSM-48 from rice husk ash. *J. Hazard. Mater.* 58, pp147–152.
115. Ramli Z. y Bahruji H. (2003). Synthesis Of ZSM-5 Type zeolite using crystalline silica of rice husk ash. *Malaysian J. Chem.* 5, pp48–55.
116. Chareonpanich M, Namto T, Kongkachuichay P. y Limtrakul J. (2004). Synthesis of ZSM-5 zeolite from lignite fly ash and rice husk ash. *Fuel Processing Technology.* 85, pp1623 – 1634.
117. Prasetyoko D, Ramli Z, Endud S, Hamdan H y Sulikowski B. (2006). Conversion of rice husk ash to zeolite beta . *Waste Management* 26 pp 1173-1179.
118. Asavapisit S y Macphee D.E. (2007). Immobilization of metal-containing waste in alkali-activated lime–RHA cementitious matrices. *Cement and Concrete Research* 37. pp 776 – 780.
119. Bakharev T. (2006). Thermal Behaviour of Geopolymers Prepared Using Class F Fly Ash and Elevated Temperature Curing. *Cement and Concrete Research.* Vol. 36(6). pp 1134-1147.
120. Zhang L; Cheng J.X. (2008). Experimental study of alkali-activated compound industrial by-products. *Journal of Harbin Institute of Thecnology.* Vol. 40(4). pp. 640-643.

121. Duxson P.; Lukey G.C.; Separovic F. y Van Deventer J.S.J. (2005) Effect of Alkali Cations on Aluminum Incorporation in Geopolymeric Gels. *Ind. Engineer Chemistry Research*, V44, pp 832-839
122. Duxson P., Provis J.L., Lukey G.C., Mallicoat S.W., Kriven W.M. y Van Deventer J.S.J. (2005a). Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 269. pp 47–58.
123. Patil M.D., Eaton H.C., Tittlebaum M.E. (1984). ⁵⁷Fe Moessbauer Spectroscopic studies of Fly Ash from Coal-fired Power Plants and Bottom Ash from Lignite-Natural Gas Combustion. *Fuel*, Vol .63. pp. 788-792.
124. Xu H, Lukey G.C., van Deventer J.S.J. (2004) In: Malhotra VM (ed) *Proceedings of 8th CANMET/ACI international conference on fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete*. American Concrete Institute, Las Vegas, pp 797–820.
125. Keyte LM, Lukey GC, Van Deventer JSJ (2005) In: Nzihou .A (ed) *Wasteeng 2005*. Albi, France. CD-ROM Proceedings
126. Kriven W.M., Bell J.L. (2004). Effect of alkali choice on geopolymer properties. *Ceram Eng Sci Proc.* Vol. 25 (4) pp. 99-104.
127. Antonic,T.; Cizmek, A.; Subotic, B. (1994). Dissolution of Amorphous Zeolite Precursors in Alkaline Solutions: Part II Mechanism of the Dissolution. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. Vol. 90*. pp. 1973.
128. Mc Cormick PG, Gourley JT (2000) *Mater Aust* 32:16.
129. Frias M., Cabrera J. (2001). Influence of MK on the reaction kinetic in MK/lime an MK-blended cement systems at 20°C. *Cement and Concrete Research*. Vol. 31. pp519-527.
130. Granizo L.M., Blanco.Varela M.T., Martínez-Ramírez S. (2007). Alkali activation of metakaolins: parameters affecting mechanical, structural and microstructural properties. *Journal of Materials Science*. Vol.42. pp 2934-2943.
131. Dombrowski K.; Bouchwald A.; and Weil M. (2007). The Influence of Calcium content on the structure and thermal performance of fly ash based geopolymer. *Journal of Materials Science*. Vol. 42. pp 3033-3043.
132. Krivenko P.V. (1994). *Alkaline Cements*. In *Proceedings of the First International Conference on Alkaline Cements and Concretes; VIPO*L Stock Co.: Kiev, Ukraine. pp11- 129.
133. Van Deventer J.S.J., Provis J.L., Duxson P., Lukey G.C. (2007). Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products. *J ournal of Hazaurds Materials A*. Vol. 139. pp 506-513.
134. Provis J.L. y Van Deventer J.S.J. (2007) Geopolymerisation kinetics. 2. Reaction kinetic modelling, *Chem. Eng. Sci.* 62 (9). Pp. 2318–2329.
135. Lloyd R.R.; Provis J.L.; Semeaton K.J.; Van Deventer J.S.J (2009a). Spatial distribution of pores in fly ash-based inorganic polymer gels visualized by Wood's metal intrusion. *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol. 126. pp 32-39.