



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

FACULTAD DE QUÍMICA

“ESTUDIO DE LA MICROESTRUCTURA Y LA RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN DE
GEOPOLÍMEROS DE METACAOLINITA CON KOH.

APLICACIÓN DE UN DISEÑO FACTORIAL 2^K ”

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTORA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

Tania Ariadna García Mejía

TUTOR PRINCIPAL

Dra. María de Lourdes Chávez García

Facultad de Química, UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

Dr. Liberto de Pablo Galán

Dra. Rosa María Ramírez Zamora

Instituto de Geología, UNAM

Instituto de Ingeniería, UNAM

Ciudad Universitaria, marzo 2017.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

H. Jurado

Presidente	Dr. Luis Rodríguez Fernández
Primer Vocal	Dra. María de Lourdes Chávez García
Segundo Vocal	Dr. Carlos Gómez Yáñez
Tercer Vocal	Dra. Elizabeth Chavira Martínez
Secretario	Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EN PROYECTO DE INVESTIGACIÓN:

Laboratorio de Cerámica

Edificio B, 4 to piso

Facultad de Química

Agradecimientos

A la **Universidad Nacional Autónoma de México**, mi casa, que me ha brindado la oportunidad de formarme personal y profesionalmente.

A **CONACYT** por la beca otorgada (No. CVU 334206), a través del Programa Nacional de Posgrados de Calidad. A los proyectos **PAPIIT-IN-114412** y **PAIP 5000 9038**.

Al **Programa de Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales (PCeIM)**, y a su **personal administrativo**. Al **Programa de Apoyo a los Estudios de Posgrado (PAEP)**, por el apoyo económico otorgado.

A la **Facultad de Química** de la UNAM, donde fue desarrollado el proyecto.

A la **Dra. Ma. de Lourdes Chávez García**, por su confianza y el apoyo brindado.

A los integrantes del comité tutor: **Dr. Liberto de Pablo Galán** del Instituto de Geología y **Dra. Rosa María Ramírez Zamora** del Instituto de Ingeniería, por su apoyo y las valiosas aportaciones a lo largo de la realización de este trabajo.

A los miembros del H. jurado: **Dr. Luis Rodríguez Fernández**, **Dra. María de Lourdes Chávez García**, **Dr. Carlos Gómez Yáñez**, **Dra. Elizabeth Chavira Martínez** y **Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre** por sus valiosos comentarios, observaciones y sugerencias otorgadas durante la revisión del trabajo presente.

A la **Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y la Industria (USAII)** por las facilidades otorgadas para la realización de los análisis. A los técnicos que contribuyeron al manejo y el análisis de las técnicas: **Q. Marisela Gutiérrez Franco**, Espectroscopía infrarroja; **M en C. Ma. Cecilia Salcedo Luna**, Difracción de rayos X de polvos; e **Ing. Iván Puente Lee**, Microscopía electrónica de barrido.

Al **Laboratorio Central de Microscopía (LCM) del Instituto de Física**, así como a los técnicos que contribuyeron al análisis y el manejo de la técnica de microscopía electrónica de barrido: **Dr. Jesús A. Arenas Alatorre**, **Ing. Cristina Zorrilla Cangas**, **Dr. Samuel Tehuacanero Cuapa**, **M. en C. Manuel Aguilar Franco**, **Dr. Carlos Magaña Zavala**, **Fís. Roberto Hernández Reyes** e **Ing. Diego Quiterio Vargas**.

Al Laboratorio de Reactividad Catalítica de Nanomateriales del Instituto de Física: Dra. Gabriela Díaz Guerrero, Dr. Antonio Gómez Cortés, Dra. Araceli Romero Núñez, Sr. Pedro Huidobro Galán por su apoyo en los análisis BET.

Al Ing. Miguel Ángel Hernández Alcántara de la División de Ingeniería Mecánica e Industrial (DIMEI) de la Facultad de Ingeniería por el diseño y la manufactura de los moldes de PVC, para los ensayos de resistencia a la compresión. Por sus consejos, el apoyo, la confianza y los conocimientos transmitidos. Un profesor excepcional a quien tengo en gran estima.

Al Laboratorio de Cristalofísica y Materiales Naturales del Instituto de Física, al Dr. Lauro Bucio Galindo y Eréndira Martínez Acevedo por su apoyo en el análisis térmico.

A la **Dra. Teresa Pi Piug**, del Instituto de Geología; la **Dra. Elizabeth Chavira Martínez** y la **M. en C. Adriana Tejeda**, del Instituto de Investigaciones en Materiales por su valioso apoyo en el análisis de difracción de rayos X de polvos.

Al M. en C. José Guadalupe Ramírez Vieyra del edificio D, de la Facultad de Química por el apoyo recibido en las pruebas iniciales de los ensayos de resistencia a la compresión.

En especial al Dr. Raúl Herrera, Dr. Jesús A. Arenas, Dra. Rosa María Ramírez, Ing. Cristina Zorrilla, M en C. Jesús V. Suárez Meneses e Ing. Miguel Á. Hernández por el apoyo invaluable para la culminación del trabajo presente.

A mis compañeros del Laboratorio de Cerámica.

Con amor,

A mis padres Isabel y Abraham.

A mi hermano Abraham, un regalo de Dios.

A Jesús Valerio, mi compañero de mi vida, gracias por tu apoyo incondicional.

A la memoria de mi abue †Pilar Gómez, por su cariño y entrega.

Parte de los resultados del trabajo presente fueron presentados en los siguientes eventos científicos:

- **XXIV International Materials Research Congress.** Cancún, México, 16-20 Agosto 2015. García Mejía Tania A. y Chávez-García Ma. de Lourdes, *Geopolymers Based on Metakaolinite: Application of a Design of Experiments.*
- **OpenLab de Cristalografía y Prácticas de Difracción de rayos X.** UNAM, 18-21 Noviembre 2014. García-Mejía, Tania A. y Chávez-García Ma. de Lourdes, *Caracterización de Geopolímeros de Metacaolinita.*
- **6ª Feria Mesoamericana de Posgrados de Calidad.** Panamá, República de Panamá, 29-30 Octubre 2014. García-Mejía, Tania A. y Chávez-García Ma. de Lourdes, *Activación de metacaolinita con NaOH y KOH en la síntesis de geopolímeros y su influencia en la resistencia a la compresión.*
- **31 Congreso Latinoamericano de Química.** Lima, Perú, 14-17 Octubre 2014. García Mejía Tania A. y Chávez García Ma. de Lourdes, *Activación de Metacaolinita con NaOH y KOH para la síntesis de geopolímeros y su influencia en la resistencia a la compresión.*
- **48° Congreso Mexicano de Química.** Guanajuato, Guanajuato, 31 Agosto-04 Septiembre 2013. García Mejía Tania A., Chávez García Ma. de Lourdes, de Pablo Galán Liberto, *Activación Alcalina de Clinoptilolita y Metacaolinita.*
- **32° Congreso Nacional de Educación Química.** Guanajuato, Guanajuato, 31 Agosto-04 Septiembre 2013. Chávez García Ma. de Lourdes, García Mejía Tania A., Carreto Cortés Enrique, Miranda Pascual Ma. Guadalupe, Salcedo Luna Ma. Cecilia, *Síntesis y Propiedades de Geopolímeros a base de Metacaolinita: Un experimento sencillo para introducir a los estudiantes en la Química y la Ciencia de los Materiales.*

Abreviaturas y símbolos

Å	Angstrom
ANOVA	Análisis de la varianza (Analysis of Variance)
ASTM	Normas de la sociedad americana de pruebas para materiales (American Society for Testing and Materials)
ATR	Reflectancia total atenuada (Attenuated Total Reflection)
BET	Método de análisis de área superficial, Brunauer–Emmet–Teller
BJH	Método de distribución de tamaño de poro, Barrett-Joyner-Halenda
C₃S	3CaO·SiO ₂ (alita)
CC	Calcinación del clinker
CE	Consumo eléctrico
CPO	Cemento Portland ordinario
C-S-H	Silicatos de calcio hidratados (CaO·SiO ₂ ·H ₂ O)
DM	Descomposición de la materia prima
DOE	Diseño de experimentos
D_p	Diámetro de poro promedio
DSC	Calorimetría diferencial de barrido (Differential Scanning Calorimetry)
DTA	Análisis térmico diferencial (Differential thermal analysis)
DTG	Análisis Termogravimétrico derivado (Derivative Thermogravimetric Analysis)
ECO₂	Emisiones de dióxido de carbono
EDX	Espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (Energy-dispersive X-ray spectroscopy)
EXP	Experimento
FA	Cenizas volantes (Fly ash)
FE_{CE}	Factor de emisión por consumo eléctrico
FECO₂	Factor de emisiones de dióxido de carbono
FTIR	Espectroscopía de absorción infrarroja con transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
FWHM	Ancho medio a la mitad de la altura (Full Width at Half Maximum)
GL	Grados de libertad
GP	Geopolímero (s)
h	Horas
H	Histéresis
HI	Índice Hinckley
HR	Humedad relativa [%]
ICDD	Base de datos (International Center for Diffraction Data)
ICSD	Base de datos (Inorganic Crystal structure Database)
ILL	Illita

K	Factor (variable independiente)
K	Caolinita (mineral)
Kao	Caolinita (Sigma Aldrich, 80%)
KV	Kilovolts
KW	Kilo Watt
M	Concentración molar
mA	Mili Ampere
MAA	Materiales álcali activado
MIC	Microclina
MK	Metacaolinita
MKao	Precursor
MOH	Hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo (M= Na ⁺ , K ⁺ , Li ⁺ , Ca ²⁺)
MPa	Mega Pascal
M_r(CaO)	Masa relativa del óxido de calcio
M_r(CO₂)	Masa relativa del dióxido de carbono
M_r(MgO)	Masa relativa del óxido de magnesio
MW	Mega watt
NBO	Oxígeno no puente (Non-Binding Oxygen)
nm	nanómetros
NMR	Resonancia magnética nuclear (Nuclear Magnetic Resonance)
PDF4	Base de datos de sustancias inorgánicas (Power Diffraction File)
PVC	Policloruro de vinilo
QTZ	Cuarzo (quartz)
RC	Resistencia a la compresión
RMN	Resonancia magnética nuclear
S_{BET}	Área superficial
SEM	Microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy)
TGA	Análisis termogravimétrico (Thermogravimetric analysis)
V_p	Volumen de poro total
XRD	Difracción de rayos X (X-ray Diffraction)
XRF	Fluorescencia de rayos X (X-ray Fluorescence)
μm	Micrómetros
α	Contenido de CaO en el Clinker
β	Contenido de MgO en el clinker

Contenido

Índice de figuras	I
Índice de tablas	III
Índice de reacciones	IV
Índice de ecuaciones	V
Resumen	VI
Abstract	VIII
Introducción	1
Objetivos	4
Hipótesis	5
1. Capítulo 1. Marco teórico	6
1.1 Activación alcalina	6
1.1.1 Antecedentes	6
1.2 Geopolímeros	8
1.2.1 Metacaolinita	9
1.3 Geopolimerización	11
1.3.1 Factores que influyen en la geopolimerización	16
1.3.1.1 Activador/Disolución activadora	16
1.3.1.2 Condiciones de curado	20
1.3.1.3 Temperatura y tiempo	20
1.3.1.4 Humedad relativa	21
1.4 Diseños des experimentos aplicados a la síntesis de geopolímeros	23
1.5 Resistencia a la compresión	29
2. Capítulo 2. Desarrollo experimental	31
2.1 Obtención y caracterización del precursor (metacaolinita)	31
2.2 Diseño de experimentos y análisis estadístico	32
2.3 Activación alcalina	36
2.4 Caracterización de los geopolímeros	37
2.4.1 Difracción de rayos X de polvos (XRD).....	38
2.4.2 Espectroscopía de absorción infrarroja (FTIR).....	38
2.4.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	38
2.4.4 Análisis textural	38
2.4.5 Análisis térmico	39
2.5 Análisis mineralógico y cuantificación de fases en la caolinita (<i>Kao</i>)	39

3. Capítulo 3. Resultados y Discusión	40
3.1 Características del precursor	40
3.2 Análisis estadístico del diseño de experimentos $2^k + 2$	42
3.2.1 Análisis de la varianza ANOVA.....	44
3.2.2 Análisis de los efectos estandarizados (Gráfico de Pareto)	45
3.3 Factores principales. Influencia en la resistencia a la compresión de los GP	48
3.3.1 Concentración del activador [KOH]: Factor A	48
3.3.2 Humedad relativa de curado, %HR: Factor C.....	59
3.3.3 Tiempo de curado: Factor D.....	72
3.3.4 Temperatura de curado: Factor B	76
3.4 Propiedades texturales.....	79
3.5 Comportamiento térmico	83
3.5.1 Resistencia térmica del GP-EXP 10	87
3.6. Discusión general	95
Conclusiones	98
Anexo	100
A. Caracterización de la caolinita (<i>Kao</i>) y la metacaolinita (<i>MKao</i>)	100
A.1 Análisis químico de la <i>Kao</i> : (XRF)	100
A.2 Análisis mineralógico de la <i>Kao</i> : XRD	100
A.3 Análisis térmico de la <i>Kao</i> : TGA y DTA	106
A.4 Análisis por FTIR de la <i>Kao</i> y la <i>MKao</i>	107
A.5 Análisis por SEM de la <i>Kao</i> y la <i>MKao</i> : Morfología y composición química.....	109
A.6 Propiedades texturales de la de la <i>Kao</i> y la <i>MKao</i> : Adsorción física de N_2	112
A.7 Difractograma comparativo de la <i>Kao</i> y la <i>MKao</i>	115
B. Tipos de fallas en la prueba de resistencia a la compresión	117
C. Productos académicos	119
Referencias	120

Índice de Figuras

Figura 1. Representación esquemática de la geopolimerización (adaptado de Li y col., 2010)	12
Figura 2. Modelo conceptual de la geopolimerización propuesto por Duxson, 2007 (adaptado)	14
Figura 3. Diagrama del proceso de geopolimerización de la metacaolinita propuesto por Yao y col., 2009 (adaptado)	15
Figura 4. Comparación de las emisiones de CO ₂ en la fabricación de concreto de GP y de CPO	19
Figura 5. Modelo general de un proceso de acuerdo con los DOE	24
Figura 6. Metodología del diseño de experimentos tipo factorial (adaptado de Gao y col., 2016)	33
Figura 7. Protocolo para la síntesis de los geopolímeros de <i>MKao</i> por activación alcalina con KOH	37
Figura 8. Gráfico representativo de los resultados de las pruebas de resistencia a la compresión de los GP obtenidos en cada experimento	43
Figura 9. Gráfico de Pareto estandarizado del diseño experimental $2^k + 2$	45
Figura 10. Gráfico de superficie de respuesta estimada para la resistencia a la compresión	46
Figura 11. Gráfico de contorno de la superficie de respuesta estimada para la resistencia a la compresión	47
Figura 12. Influencia de la concentración de KOH en la resistencia a la compresión a diferentes tiempos, temperaturas y humedades de curado	49
Figura 13. Patrones de XRD para los diferentes geopolímeros representativos, la <i>MKao</i> y la <i>Kao</i> ...	50
Figura 14. Espectros de FTIR para la <i>MKao</i> y los diferentes GP representativos	51
Figura 15. Espectros de FTIR para la <i>MKao</i> y los diferentes GP representativos, en el intervalo de 4000-1500 cm ⁻¹	52
Figura 16. Posición de la banda característica (estiramiento asimétrico de Si-O-T) de los GP en función de la concentración de KOH	54
Figura 17. Espectros de FTIR para la <i>MKao</i> y los diferentes GP representativos en el intervalo de 1500-400 cm ⁻¹	55
Figura 18. Representación esquemática de la geopolimerización en sus diferentes etapas (adaptado de Autef y col., 2013)	58
Figura 19. Influencia de la HR de curado sobre la resistencia a la compresión a diferentes temperaturas de curado	60
Figura 20. Influencia del porcentaje de HR en la resistencia a la compresión para los diferentes GP	61
Figura 21. (a) Probeta sin eflorescencia (EXP 10) y (b) Probeta con eflorescencia superficial (EXP 15)	63

Figura 22. (a) Probeta sin eflorescencia (EXP 10) y (b) Probeta con eflorescencia superficial externa e interna (EXP 15)	64
Figura 23. Micrografías obtenidas por SEM con electrones secundarios de los GP obtenidos para el EXP 18 (a, d) y para el EXP 10 (c, d)	66
Figura 24. Micrografías obtenidas por SEM para el EXP 10 (a) y (b), (c) Área seleccionada para el mapeo, (c) Mapeo elemental y (d) EDX del área marcada en el inciso c	68
Figura 25. Micrografías obtenidas por SEM con electrones secundarios para el geopolímero del EXP 15	69
Figura 26. (a) y (b) Micrografías obtenidas por SEM con electrones secundarios para el geopolímero del EXP 15, (c) y (d) Mapeo elemental, (e) y (f) Espectros por dispersión de energía de rayos X	71
Figura 27. Gráfico de la resistencia a la compresión en función del tiempo de curado para el EXP 10	73
Figura 28. Gráfico de la resistencia a la compresión en función del tiempo de curado para el EXP 15	74
Figura 29. Difractogramas correspondientes al GP del EXP 10 a diferentes tiempos de curado	75
Figura 30. Comportamiento de la resistencia a la compresión en función de la temperatura de curado (a) a 85% y (b) a 95%	77
Figura 31. Isotermas de adsorción-desorción física de nitrógeno de los GP representativos	81
Figura 32. Distribución de tamaño de poro obtenido mediante el método BJH para los GP representativos	82
Figura 33. Análisis termogravimétrico del precursor y de los diferentes GP representativos (EXP 10, 11, 15, 17 y 18)	86
Figura 34. Termogramas (DTG) del precursor y de los diferentes GP representativos (EXP 10, 11, 15, 17 y 18)	86
Figura 35. Relación de la RC, contracción volumétrica y pérdida de masa respecto a la temperatura de tratamiento térmico para las probetas del EXP 10	88
Figura 36. Pérdida de resistencia mecánica respecto a la temperatura de tratamiento térmico para las probetas del EXP 10	89
Figura 37. Espectros de FTIR de las probetas del EXP 10 sometidas a tratamientos térmicos de 100-600 °C	90
Figura 38. Micrografías obtenidas por SEM con electrones secundarios para los diferentes tratamientos térmicos de las probetas del EXP 10	92
Figura 39. Difractogramas del GP del EXP 10 a diferentes tratamientos térmicos (a) diferentes cuentas y (b) a las mismas cuentas	93
Figura 40. Difractograma de la <i>Kao</i>	101

Figura 41. (a) Patrón de difracción de rayos X de la <i>Kao</i> y (b) Gráfico de los residuos después el proceso de refinamiento	102
Figura 42. Determinación de HWHM para los planos (001) y (002) en la <i>Kao</i>	103
Figura 43. Determinación de los índices HI y R ² empleando los datos obtenidos en los patrones de difracción de rayos X para la <i>Kao</i> de 19-24° y de 34-40° de 2θ	103
Figura 44. Difractograma comparativo de la <i>MKao</i> y la <i>Kao</i> , a las mismas cuentas	105
Figura 45. Curvas TGA, DTG y DTA de la <i>Kao</i>	106
Figura 46. Espectros de infrarrojo de la <i>Kao</i> y la <i>MKao</i> en el intervalo de (a) 4000-3200 y (b) de 1200-400 cm ⁻¹	108
Figura 47. Micrografías de la <i>Kao</i> obtenidas por SEM con electrones secundarios	110
Figura 48. Espectro de dispersión de energía de rayos X para la <i>Kao</i> en el área marcada con el recuadro verde de la Figura 47.b	110
Figura 49. Micrografías obtenidas por SEM con electrones secundarios para la <i>Kao</i> después de su dispersión ultrasónica	111
Figura 50. Micrografías obtenidas por SEM con electrones secundarios para la <i>MKao</i>	112
Figura 51. Isotherma de adsorción-desorción física de nitrógeno para la <i>Kao</i>	113
Figura 52. Isotherma de adsorción-desorción física de nitrógeno para la <i>MKao</i>	114
Figura 53. Distribución de tamaño de poro obtenido mediante el método BJH para la <i>Kao</i> y la <i>MKao</i>	115
Figura 54. Difractograma comparativo de la <i>Kao</i> y la <i>MKao</i>	116
Figura 55. (a) Probeta de GP antes de la prueba de resistencia a la compresión, (b) Falla tipo columnar, (c) y (d) Falla tipo cono	117
Figura 56. Tipos de falla producidas en el ensayo de resistencia a la compresión (a) cono, (b) columnar, (c) columnar y cono, (d) cono y corte y (e) corte	118

Índice de Tablas

Tabla 1. Composición química equivalente (promedio) de los percursores empleados en la síntesis de GP	9
Tabla 2. Estado del arte del diseño de experimentos en la síntesis de GP	27
Tabla 3. Técnicas empleadas en la caracterización de la <i>Kao</i> , la <i>MKao</i> y los GP	32
Tabla 4. Valores codificados y reales de los niveles para cada factor bajo estudio	34

Tabla 5. Matriz de experimentos para la activación de <i>MKao</i> con KOH	35
Tabla 6. Características de <i>Kao</i> y <i>MKao</i>	41
Tabla 7. Valores de la RC obtenidos para los geopolímeros, a la condiciones experimentales para cada prueba	42
Tabla 8. Tabla ANOVA del diseño experimental $2^k + 2$	44
Tabla 9. Etapas del proceso global de la carbonatación (adaptado de Thiery y col., 2005)	63
Tabla 10. Valores de área superficial, volumen y diámetro de poro para los diferentes GP	79
Tabla 11. Temperaturas [°C] y pérdidas de masa [%] del análisis termogravimétrico (TGA) para los diferentes geopolímeros	85
Tabla 12. Parámetros texturales de las probetas del EXP 10 sometidas a diferentes temperaturas	91
Tabla 13. Composición química equivalente de la <i>Kao</i>	100
Tabla 14. Relación de fases presentes en la <i>Kao</i>	101
Tabla 15. Índices de cristalinidad para la <i>Kao</i>	104
Tabla 16. Parámetros texturales obtenidos para <i>Kao</i> y <i>MKao</i>	114

Índice de Reacciones

R1. Reacción de disolución del precursor propuesta por J. Davidovits	11
R2. Reacción de condensación propuesta por J. Davidovits	11
R3. Reacción de formación de la estructura de los GP propuesta por Rahier	83
R4. Reacción de descomposición de KOH	84
R5. Reacción de descomposición de KHCO_3	84
R6. Reacción de descarbonatación de K_2CO_3	84
R7. Reacción de descomposición de CaCO_3	96
R8. Reacción de descomposición de MgCO_3	96
R9. Reacción de obtención de la metacaolinita	96
R10. Reacción de formación de la espinela	107

Índice de Ecuaciones

E1. Determinación del número de experimentos N, para el diseño de los experimentos, 2^k	33
E2. Modelo matemático de primer orden para el diseño de los experimentos	34
E3. Ecuación de regresión lineal de los datos obtenidos para la resistencia a la compresión	46
E4. Representación general propuesta para los geopolímeros	94
E5. Ecuación para determinar las emisiones totales de dióxido de carbono en la fabricación de CPO	95
E6. Factor de emisión de dióxido de carbono	96

Resumen

La activación alcalina de metacaolinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) con hidróxido de potasio (KOH) para la síntesis de geopolímeros (GP), se estudió de forma sistemática a través de un diseño factorial $2^K + 2$; para determinar los factores que tienen una influencia significativa en el desarrollo de la resistencia a la compresión, y su relación con la microestructura. El diseño consideró dos niveles por factor (alto y bajo), y dos repeticiones en el punto central. Cuatro factores (K) fueron estudiados, la concentración de KOH (8, 10 y 12 M), y las condiciones de curado: el tiempo (7, 14 y 28 días), la humedad relativa (85, 90 y 95%), y la temperatura (40, 50 y 60 °C). Un total de 18 ensayos se realizaron de acuerdo a la matriz propuesta por el diseño de experimentos. El análisis de la varianza, de estos resultados indicó que la concentración del activador, fue el factor más importante, seguido de la humedad relativa, el tiempo, y la temperatura. De éstos, la humedad relativa fue el factor, con un efecto negativo sobre la resistencia a la compresión. Un curado del 85% HR limitó la formación de calcinita (KHCO_3), una fase perjudicial para la consolidación de los geopolímeros. Así, las mejores condiciones en la activación de la metacaolinita, para la formación de los GP, fueron a una concentración 12 M de KOH, y un curado a 85% de HR y 60 °C. Lo que promueve la formación de geopolímeros con una resistencia a la compresión de 20 MPa, a 28 días y de 42 MPa, a 90 días, valores similares a las del cemento Portland ordinario (CPO) (20-40 MPa, 28 días). Estas condiciones confirman que es posible la activación de metacaolinita con KOH, sin la necesidad de emplear una mezcla de hidróxido de potasio con silicato de potasio; éste último considerado un contaminante potencial de origen antropogénico. La microestructura de los geopolímeros de metacaolinita se distinguió por su homogeneidad, sin la presencia de poros y grietas, y con placas aisladas de metacaolinita parcialmente disuelta. Las que tienen la función de rellenar los poros en el gel, conforme transcurre la geopolimerización, lo que densifica y compacta la matriz geopolimérica. La descripción detallada de las propiedades fisicoquímicas y mecánicas de los geopolímeros, y su relación con la microestructura, se realizó por la combinación de una serie de técnicas de caracterización. En particular la difracción de rayos X de polvos, XRD, mostró una estructura amorfa predominante. La evolución, de la microestructura de los GP, en función del tiempo de 7 a 90 días fue determinada de forma progresiva a escala local, por microscopía electrónica de barrido, SEM.

Estos análisis revelaron, a edades tempranas una microestructura heterogénea, porosa, conformada por conglomerados de partículas de metacaolinita sin disolver, que debilitan la estructura sólida del geopolímero; hasta desarrollar, a edades tardías, una microestructura homogénea, compacta, sin poros, ni grietas. Estas características le confieren una resistencia de 42 MPa. El comportamiento térmico de los GP de 100 a 600 °C corroboró que, la mayor parte del agua presente se encuentra de forma intersticial, dentro de los poros, y la otra, como estructural. El control en la pérdida de agua confiere estabilidad microestructural, para obtener GP, con una resistencia mecánica hasta 100 °C, y una estabilidad térmica (contracción volumétrica, pérdida de masa y resistencia mecánica constantes), hasta los 600 °C. Estos resultados confirman el potencial de los geopolímeros de metacaolinita, obtenidos por activación con KOH, para alcanzar un valor de resistencia mecánica a la compresión, igual o mayor a la del CPO; y su posible uso en la sustitución parcial o total de éste, y como agregado en el desarrollo de morteros y concretos.

Abstract

The alkaline activation of metakaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) with potassium hydroxide (KOH) for synthesis of geopolymers (GP), was studied on a systematic by using a factorial design $2^k + 2$, to determine the factors with a significant influence in the development of compressive strength, and its relationship with microstructure. The design considered two levels per factor (high and low), and two repetitions at central point. Four factors (K) were studied, the concentration of KOH (8, 10 and 12M), and from the curing conditions: the time (7, 14 and 28 days), relative humidity (85, 90 and 95%), and temperature (40, 50 and 60 °C). A total of 18 tests were performed according to the proposed matrix for experimental design. The analysis of the variance of these results indicated that the activator concentration was the most important factor; followed by relative humidity, time, and temperature. From these, the relative humidity was the factor with a negative effect on the compression resistance. A curing of 85% RH limits the formation of Kalcinite (KHCO_3), a harmful phase for the consolidation of GP. Thus, the best conditions of metakaolinite activation were a concentration 12 M of KOH, and the curing conditions at 85% of RH and 60 °C. What promotes the formation of geopolymers with a resistance to compression at 20 MPa, at 28 day and 42 MPa, at 90 days, similar values to those of ordinary Portland cement (OPC) (20-40 MPa). These conditions confirm the possibility of activating metakaolinite with KOH without mixing them with potassium silicate, as the latter is considered a potential anthropogenic contaminant. The microstructure of the metakaolinite geopolymers was distinguished by its homogeneity, free of pores and cracks, and partially dissolved metakaolinite isolated plates, whose purpose is to refill the pores with gel as geopolymerization takes place, densifying and compacting the geopolymeric matrix.

A detailed description of the physicochemical and mechanical properties, of GP and its relation with microstructure was performed by means of a series of characterization techniques. Particularly, X ray diffraction of powders, XRD, showed a predominant amorphous structure. The evolution of microstructure of GP in function of time from 7 to 90 days was determined on a progressive way at a local scale by scan electron microscopy, SEM. These analyses revealed, at early ages a heterogeneous porous microstructure conformed by particle conglomerates of non-dissolved

metakaolinite, what weaken the solid structure of the geopolymer, until they develop, at late ages, a homogeneous microstructure, compact and free of pore or cracks. These characteristics confer a resistance of 42 MPa. The thermal behavior of GP from 100 to 600 °C confirmed that most of the present water is found as interstitial, inside the pores; and the other as structural water. The control in the loss of water confers microstructural stability, to obtain GP, with a mechanical resistance up to 100 °C, and a thermal stability (constants volumetric contraction, mass loss and mechanical resistance) up to 600 °C. These results confirm the potential in metakaolinite geopolymers obtained by activation with KOH, to reach values of compression strength equal or greater that of OPC, with its possible use in the partial or total substitution of this, and as aggregate in the development of mortar and concrete.

Introducción

Introducción

La *activación alcalina* de aluminosilicatos permite la obtención de materiales con propiedades físicas y químicas excelentes, para la sustitución parcial o total del cemento Portland ordinario (CPO) en concretos y morteros, lo que representa una alternativa prometedora. Así también, en la síntesis de otros materiales como: resinas, cerámicas, intercambiadores iónicos, catalizadores, espumas y compositos [Tippayasam y col., 2016; Zhang y col., 2016]. Su desarrollo fue posible gracias a los primeros aglutinantes y materiales cementantes, obtenidos a finales de 1979, por Joseph Davidovits. Quien estudió la activación de metacaolinita con disoluciones concentradas de hidróxido de sodio, para la obtención de polímeros inorgánicos resistentes al fuego, a los que acuñó por primera vez, como *geopolímeros* (GP) [Gasca-Tirado y col., 2011; Hounsi y col., 2013; Prud'homme y col., 2013]. Desde entonces, han generado interés, debido principalmente a sus propiedades mecánicas a tiempos cortos (desde 1 h), resistencia térmica (1000-1600 °C), porosidad y contracción mínima, adecuada adherencia matriz-acero, y estabilidad frente al ataque químico de ácidos, cloruros y sulfatos. Además, de requerir temperaturas menores (25-100 °C) para su fabricación, en comparación con el CPO (1400-1600 °C) [Li y col., 2010; Skorina, 2014; Nazari y col., 2012; Weng y Sagoe-Crentsil, 2007; Yao, 2009].

Los geopolímeros son aluminosilicatos amorfos a semicristalinos, que se obtienen por activación de un *precursor*, que es un sólido de naturaleza vítrea con una relación Si/Al \geq 1 y un contenido de calcio bajo (\leq 2 %); con un *activador*, el que es una disolución concentrada de hidróxido o una mezcla de hidróxido/silicato, de un metal alcalino o alcalinotérreo. Los principales factores que afectan las propiedades de los GP, generalmente están relacionados con la fuente de aluminosilicato empleado, el activador, y las condiciones de curado. Por lo que, diversos factores están involucrados en su obtención: el tamaño de partícula, la relación Si/Al, la pureza y el contenido de calcio en el precursor; la temperatura, la humedad relativa y el tiempo de curado; el tipo y la concentración del activador, así como la relación sólido/líquido. El estudio de los factores para determinar el efecto o la influencia de cada una de ellos y su posible interacción, sobre las propiedades finales de los GP, no ha sido posible en un solo experimento. Los efectos de estos y otros factores en la geopolimerización y en la resistencia a la compresión de los GP no han sido

estudiados sistemáticamente. Si bien, algunas investigaciones, han demostrado un incremento de la resistencia mecánica con el aumento de la concentración del activador [Duxson y col., 2007; Komnitsas y Zaharaki., 2007], otros indican, un impacto negativo en la resistencia [Hounsi y col., 2014; Rattanasak y Chindaprasirt, 2009]. Para el curado a temperaturas por arriba de la temperatura ambiente (T. A.) se ha indicado que favorece el desarrollo de la resistencia a la compresión [Barbosa y col., 2000; Alonso y Palomo, 2001; Rowles y O'connor, 2009; Perera y col., 2007; Rovnanik, 2010; Leong y col., 2015]; mientras otros sugieren resultados satisfactorios a temperatura ambiente [Burciaga-Díaz y col., 2012; Arellano-Aguilar y col., 2014]. Tiempos largos de curado a una temperatura relativamente baja, permiten la formación de materiales homogéneos con resistencia mecánica alta; mientras geopolímeros con estructura granular, se obtienen a temperaturas superiores a 80 °C [Khale y Chadhary, 2007]. Las diferentes tendencias se deben a, que los factores estudiados difieren de una investigación a otra, y a que se estudian un número reducido de factores de manera simultánea.

Los diseños de experimentos, y su análisis estadístico, asociado, permiten investigar los parámetros de un problema específico; con la ventaja de estudiar simultáneamente el efecto de varios de factores, en un menor número de pruebas [Montgomery, 2004; Box y Hunter, 2002]. La literatura ofrece estudios escasos, en la síntesis de geopolímeros, a través del diseño de experimentos. Principalmente la activación de escorias, cenizas volantes y metacaolinita/cenizas volantes con NaOH y NaOH/Na₂Si₂O₃, obteniendo GP con resistencias desde 7 a 120 MPa [Lyu y col., 2013; Gasparini y col., 2013; Yunseng y col., 2010]. No obstante, la activación con metasilicato, conocido como vidrio soluble (water glass), presenta una desventaja al ser una de las sustancias químicas, contaminantes de origen antropogénico, que se encuentran entre los de mayor producción por volumen a nivel industrial. Al ser obtenidos por fundición, a temperaturas mayores a los 1000 °C, a partir de carbonatos alcalinos y sílice puros, se eleva su costo, y la generación de CO₂ [Provis y van Deventer 2014; Lemougna y col., 2016]. Debido a esto, la activación con KOH en combinación con otros factores, como la humedad relativa, el tiempo y la temperatura; representa una posibilidad para llevar a cabo la síntesis de geopolímeros, con una resistencia a la compresión igual o superior comparada con el cemento Portland ordinario.

De las condiciones de curado, tales como la temperatura y el tiempo son los factores que, han sido

ampliamente estudiados, se encontró que existe una fuerte influencia en la resistencia a la compresión [Lemouagna y col., 2016]; y pocos esfuerzos se han realizado por determinar la influencia de la humedad relativa en las propiedades de los geopolímeros. Estudios sobre el control de la humedad han indicado que es un factor clave durante el curado. Ya que, atmósferas húmedas completan el fraguado de las pastas [Perera y col., 2007; Feng y col., 2005]. Estudios sobre la influencia de hidróxido de potasio como activador, junto con otros factores, en las propiedades de los geopolímeros, son escasos o nulos. Por lo que, se evaluó la influencia de la concentración de hidróxido de potasio, y de las condiciones de curado como son: la temperatura, el tiempo y la humedad relativa en el desarrollo de las propiedades mecánicas a la compresión, así como su influencia en la microestructura de los geopolímeros de metacaolinita; a través de un diseño de experimentos de tipo factorial, 2^k .

Objetivos

Hipótesis



Objetivo General

Determinar la influencia de la concentración de hidróxido de potasio, y de la humedad relativa de curado, sobre la microestructura y la resistencia a la compresión de los geopolímeros de metacaolinita, a través de un diseño de experimentos de tipo factorial, 2^k .

Objetivos particulares

- Estudiar el proceso de síntesis de los geopolímeros de metacaolinita por activación con KOH.
- Evaluar la influencia conjunta de la concentración de KOH, y las condiciones de curado como son la temperatura, el tiempo y la humedad relativa, sobre la microestructura y la resistencia a la compresión en los GP.
- Identificar los factores de influencia significativa en la síntesis de los geopolímeros de metacaolinita, mediante un diseño de experimentos tipo factorial, 2^k .
- Estimar los valores de los factores estadísticamente significativos, en la síntesis de los geopolímeros de metacaolinita, que permitan desarrollar la resistencia a la compresión con el valor más alto.
- Estudiar el comportamiento térmico de los GP obtenidos, con la resistencia a la compresión más alta obtenida.
- Evaluar el comportamiento de la resistencia a la compresión de los geopolímeros de metacaolinita, con respecto al tiempo.

Hipótesis

La resistencia a la compresión desarrollada en los geopolímeros, por la activación de metacaolinita con hidróxido de potasio, será igual o mayor en comparación con el cemento Portland ordinario a 28 días, bajo las condiciones del método de síntesis propuesto; de acuerdo con el diseño de experimentos factorial 2^k .

El estudio sistemático de la activación de metacaolinita con hidróxido de potasio permitirá determinar si la concentración de KOH, y las condiciones de curado: la temperatura, el tiempo y la humedad relativa son factores estadísticamente significativos sobre la resistencia a la compresión, y su relación con la microestructura de los geopolímeros.

Capítulo
Marco Teórico | **1**

CAPÍTULO 1

Marco Teórico

1. Activación alcalina

1.1 Antecedentes

La *reacción de activación* de un precursor sólido, constituido por sílice y alúmina, y una fuente de álcali, como ruta para obtener un material con una resistencia mecánica comparable al CPO, fue desarrollado por primera vez en 1908 por Kühl (Alemania); mediante la combinación de una escoria con sulfato o carbonato alcalino [Shi y col., 2011]. Posteriormente, en 1940, Purdon estudió la activación de escorias de alto horno con disoluciones de NaOH y la combinación de Ca(OH)_2 /sales de sodio; logrando obtener materiales con resistencias a la compresión y a la flexión similares a las del CPO [Provis y col., 2014*]. Tras las primeras investigaciones en Europa Occidental, el estudio de estos materiales se trasladó a la antigua Unión Soviética y China, que experimentaron en los años 60's una escasez de materia prima para la elaboración de cemento. Lo que permitió el desarrollo de materiales y métodos alternativos, a través de la activación de escorias provenientes de la industria minero-metalúrgica. En particular, en la antigua Unión Soviética, el trabajo fue iniciado por Glukhovskiy en 1967 (Instituto Kiev, Ucrania). Quien comenzó a estudiar los materiales cementantes utilizados en la antigua Roma y Egipto. Por lo que, centró sus estudios en la activación de escorias con carbonatos alcalinos, como una posibilidad para producir aglutinantes con un contenido de calcio menor en comparación con el del CPO [Provis y col., 2014; van Deventer y col., 2010; Roy, 1999; Komnitsas y Zaharaki, 2007; Xu y col., 2008].

En la década de 1980, Davidovits patentó la activación de metacaolinita con NaOH, a temperaturas entre 20-120 °C, y acuñó el término de *geopolímeros* para los primeros materiales cementantes *libres de calcio, obtenidos por arriba de la temperatura ambiente*. En 1985, el ejército de Estados Unidos de América (E.U.A) publicó un informe sobre el valor potencial de la activación alcalina en el

campo militar, para la reparación de las pistas de aterrizaje. Ya que, en tan sólo 6 h, el material obtenido, por este método, desarrolla la resistencia mecánica necesaria para soportar el peso de un avión comercial (20 MPa, fraguado aceptable desde -2 °C a temperatura ambiente) [Davidovits 2015]. Esto dio lugar al primer aglutinante comercial, obtenido por activación alcalina, bajo el nombre de Pyrament®. El cual fue utilizado por primera vez en la Guerra del Golfo Pérsico (1991) para la fabricación rápida de pistas de aterrizaje. Para 1993, Pyrament® se había empleado y posicionado como un material trascendental en la industria de la construcción, debido a su resistencia mecánica elevada en tan sólo unas horas; donde su precio mayor (el doble), en comparación con el del hormigón de CPO, no limitó su producción [Provis y col., 2014; MaGrath, 1991; Davidovits, 2011].

En 1990, en España (Palomo, A.) y en el Reino Unido (Glasser, F.P.) se iniciaron las primeras investigaciones en la comprensión del mecanismo de reacción, a fin de desarrollar un nuevo material capaz de competir con el rendimiento y durabilidad del CPO, con un impacto ambiental menor de emisiones de CO₂ [Provis y col., 2014; Palomo y Glasser, 1992]. El objetivo de estas investigaciones fue determinar los factores que influyen en la activación, así como la caracterización de los productos obtenidos [Fernández-Jiménez y col., 2006; Palomo y col., 2004]. A mediados de la década de 1990, en E.U.A, Balaguru de la Universidad de Rutgers, junto con diferentes agencias gubernamentales, le dieron un nuevo enfoque a los GP como material de recubrimiento [Lyon y col., 1997]. En el año 2000, el grupo dirigido por Kriven, de la Universidad de Illinois, inició un proyecto de investigación (financiado por la Fuerza Área) enfocado en la activación de arcillas calcinadas y precursores sintéticos, como una opción de bajo costo, en la elaboración de materiales cerámicos obtenidos a temperatura ambiente [Comrie y Kriven, 2003; Kriven, y col., 2003; Bell y col., 2005]. Al mismo tiempo, en la Universidad de Penn, se estudió la activación de arcillas en condiciones hidrotermales (*hidrocerámicas*), para el desarrollo de materiales enfocados a la inmovilización de residuos de cesio y estroncio [Provis, 2015; Shi y col. 2011; Heah y col. 2012]. Desde entonces, los geopolímeros han recibido un interés creciente en el desarrollo de nuevos materiales compuestos e inorgánicos con aplicaciones potenciales en diferentes áreas: biomateriales e ingeniería aeronáutica, civil, y militar [Lemougna y col., 2016; Ming-Sheng y col., 2015].

1.2 Geopolímeros

Los geopolímeros, son aluminosilicatos de estructura tridimensional, obtenidos a temperatura ambiente, a través de la activación alcalina de una fuente de sílice y alúmina (precursor) [Provis y col., 2014; Lemouagna y col., 2016; Benito y col., 2013]. En la activación, el mecanismo general de *geopolimerización*, implica la disolución del precursor en un medio básico, seguido por la polimerización de los aluminosilicatos disueltos, hasta formar un sólido de naturaleza amorfa a semicristalina. El cual, está conformado por una red de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$, en donde el silicio y el aluminio en coordinación IV, se unen alternadamente mediante átomos de oxígeno. La presencia de iones alcalinos o alcalinotérreos como Na^+ , K^+ , Li^+ , Cs^+ o Ca^{2+} , es necesaria para compensar la carga negativa, que se genera, por la sustitución del silicio por aluminio dentro de la red [Lemouagna y col., 2016; Nazari y Riahi, 2012].

Las materias primas utilizadas en la síntesis de GP son aluminosilicatos minerales (arcillas, zeolitas), sintéticos, desechos, y subproductos industriales (cenizas volantes, escorias). La variedad de las composiciones químicas y mineralógicas de los precursores, es lo que dificulta el enfoque convencional, en la producción y la aplicación de los GP a gran escala. Las diferentes impurezas en el precursor promueven otras rutas de síntesis. Lo que ha conducido a investigar los factores determinantes en la geopolimerización y en las propiedades finales de los GP. Y, al desarrollo de un protocolo de síntesis para su fabricación con una composición química definida y predecible. La activación de metacaolinita se ha catalogado como la reacción modelo para determinar el mecanismo de geopolimerización, dada su composición química constante y su pureza; a diferencia de la activación de escorias y cenizas volantes (Tabla 1). Donde la presencia de calcio y otras fases reactivas o no, en medio alcalino, promueven rutas de geopolimerización diferentes [Lemouagna y col., 2016].

Tabla 1. Composición química equivalente (promedio) de los precursores empleados en la síntesis de GP.

	Caolinita	Cenizas volantes	Escorias de alto horno
Composición química	% ^a SiO ₂	40-50	15-60
	Al ₂ O ₃	20-35	5-35
	CaO	0.1-1.5	1-40
	Fe ₂ O ₃	0.1-2	4-40
	MgO	0.1-0.7	0-10
	Na ₂ O	0.1-1.2	0-6
	K ₂ O	0.01-1.5	0-4
Composición mineralógica		cuarzo	magnetita/hematita
	Fases cristalinas	rutilo, anatasa illita/muscovita	pirita cuarzo amorfo
		elilita gehlenita akermanita amorfo	

[Ahmaruzzaman, 2010](#); [Bondar y col., 2011](#), [Elimbi y col., 2011](#)

1.2.1 Metacaolinita

La metacaolinita (MK) es uno de los precursores, utilizados en la producción de los geopolímeros, cuya resistencia a la compresión exhibe un intervalo amplio de valores (10 hasta 120 MPa). La cual ha recibido interés debido a las ventajas y las propiedades que presentan los GP de MK sobre otros materiales como el CPO [[Zhang y col., 2016](#); [Burciaga-Díaz y col., 2012](#)].

La metacaolinita es un material puzolánico, cuyo uso se remonta al año de 1962, cuando fue incorporado en el concreto de la presa de Jupíá en Brazil (227, 300 toneladas) [[Péra, 2001](#); [Rashad, 2013](#)]. La MK (Al₂O₃:2SiO₂) se obtiene por calcinación de caolín a temperaturas entre 500 y 900 °C. El cual, contiene un 50-55% de SiO₂, 40-45% de Al₂O₃ y en menor proporción: Fe₂O₃, TiO₂, CaO y MgO [[Rashad, 2013](#)*].

El caolín hace referencia a la familia de las arcillas dioctaédricas 1:1, con una composición química general de Al₂Si₂O₅ (OH)₄, donde la caolinita es la más abundante (40-70%), de este grupo (dickita, caolinita, nacrita, halloisita). La caolinita es un silicato de aluminio hidratado con una composición química teórica de 46.54% de SiO₂, 39.50% de Al₂O₃ y 13.96% de H₂O. Estructuralmente consta de una capa tetraédrica de silicio, la cual comparte sus oxígenos (apicales) con una capa octaédrica de

aluminio; en la que dos terceras partes de los huecos octaédricos están ocupados por Al^{3+} [Chakraborty, 2014; Li y col., 2015]. Sus propiedades como el color blanco, la dureza (1-2 Mohs), el tamaño de partícula pequeño (0.2-15 μm), y el área específica de 10 000 a 29 000 m^2/Kg ; hacen de la caolinita una materia prima importante en la fabricación de porcelana y en diversas aplicaciones industriales (la producción mundial supera los 25 millones de toneladas); tales como son las cerámicas, los ladrillos, los cementos, los pigmentos, los fármacos, el papel, los aditivos, como material de revestimiento y de relleno en las pinturas, los plásticos y los textiles [Rashad, 2013; Zhang y col., 2015]. La caolinita, después de ser sometida a un tratamiento térmico (600-900 $^{\circ}\text{C}$), es la principal fuente de metacaolinita; la que es una fase amorfa reactiva (aluminosilicato anhidro, metaestable). Durante la calcinación, se modifica el orden estructural de largo alcance en la caolinita, debido a la pérdida de los hidroxilos enlazados en la estructura; lo que representa el 14%, aproximadamente, de su masa. Cuando la metacaolinita, se emplea como material de adición a las pastas de cemento, reacciona con el $\text{Ca}(\text{OH})_2$, formando silicatos de calcio hidratados (C-S-H); los que son compuestos con propiedades cementantes. Esto aumenta la resistencia mecánica y química, reduce la permeabilidad, la porosidad y la contracción, y mejora la manejabilidad del concreto. La sustitución de MK, de un 5% a un 20% (en masa) en el cemento, contribuye a la reducción de las emisiones de CO_2 ($\leq 10\%$). Sin embargo, su elevada superficie específica, incrementa el requerimiento necesario de agua, para obtener la trabajabilidad adecuada de la pasta; lo que limita su uso [Provis y col., 2014]. En comparación, con los cementos geopoliméricos, es posible emplear la MK al 100% para su fabricación; lo que reduce en un 70-80% las emisiones de CO_2 [Bergaya y Lagaly, 2013; Rashad, 2013; Zhang y col., 2015; Provis y col., 2014].

La síntesis de los geopolímeros ha sido estudiada, a partir de metacaolinitas que proceden de caolinitas de yacimientos diversos, lo que les confieren características diferentes, como son la pureza, la composición química y mineralógica, la cristalinidad, y el tamaño de partícula. Lo que modifica la reactividad de la MK durante la geopolimerización, y por tanto en las propiedades de los GP [Gharzouni y col., 2016; Burciaga-Díaz y col., 2012; Gasparini y col., 2015; Autef y col., 2013].

En este trabajo se eligió una metacaolinita (MKao) derivada de una caolinita con una pureza del 80% (Kao), como precursor modelo para estudiar la síntesis de geopolímeros, e impedir la formación de

otras fases, como son los silicatos de calcio (C-S-H). Con el interés, en la interpretación de los datos, que sirvan de base para la extrapolación, y comparación del estudio de otros precursores con características similares, y con igual o menor pureza.

1.3 Geopolimerización

La geopolimerización se basa en la química de la activación de precursores, ricos en sílice y alúmina, en medio alcalino. Diferentes mecanismos se han propuesto, por lo que no se cuenta con, uno preciso [Zhang y col., 2015; Khale y Chaduhary, 2007]. Los cuales se describen a continuación:

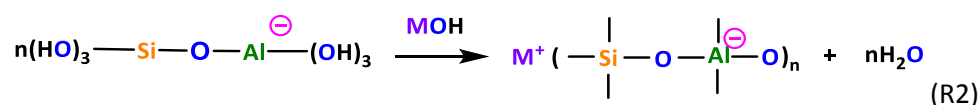
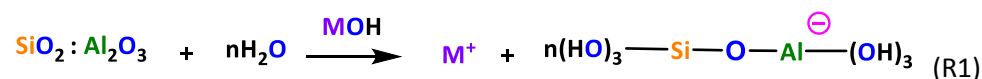
① En la década de 1950, Glucovsky estableció un primer mecanismo general, para la activación de escorias con carbonatos alcalinos, el cual está basado en una serie de reacciones sucesivas: *destrucción-coagulación-condensación-cristalización*:

a) La *destrucción-coagulación*. En esta etapa tiene lugar la ruptura de los enlaces covalentes de Si-O-Si y Al-O-Si, como consecuencia del incremento en el pH al añadir el activador alcalino (MOH); lo que permite la formación de un coloide.

b) La *coagulación-condensación*. En esta segunda etapa, se forma una estructura coagulada por condensación.

c) La *condensación-cristalización*. Finalmente, se genera una estructura condensada, la cual cristaliza, dependiendo de las condiciones del medio (temperatura, tiempo y presión) [Duxson y col., 2005; Li y col., 2010; Shi y col., 2011].

② En 1991, Davidovits propone un mecanismo general basado en la activación de metacaolinita, el cual se representa a través de las reacciones siguientes:



El mecanismo establece, que el activador promueve la disolución del precursor, seguida de la condensación de las especies disueltas, hasta formar un gel de aluminosilicato. Y su transformación posterior al estado sólido [Davidovits, 1991].

③ En 2004, Provis y van Deventer describieron la geopolimerización como: el ataque alcalino de la metacaolinita, permite la liberación de silicatos y aluminatos en disolución. Los aluminatos reaccionan con los silicatos, inicialmente disueltos; lo que conduce a la formación de oligómeros de aluminosilicato. A continuación, el gel recién formado crece por condensación (polimerización por adicción, autocatalítica), hasta que eventualmente endurece.

En la Figura 1, se presenta un esquema simplificado de la activación de metacaolinita con silicato de sodio, propuesto por Provis y col., (2005) el cual tiene como base, el modelo desarrollado por Faimon (1996); para describir la erosión de aluminosilicatos en ambientes alcalinos [Li y col., 2010; Faimon, 1996, Provis y col., 2005]

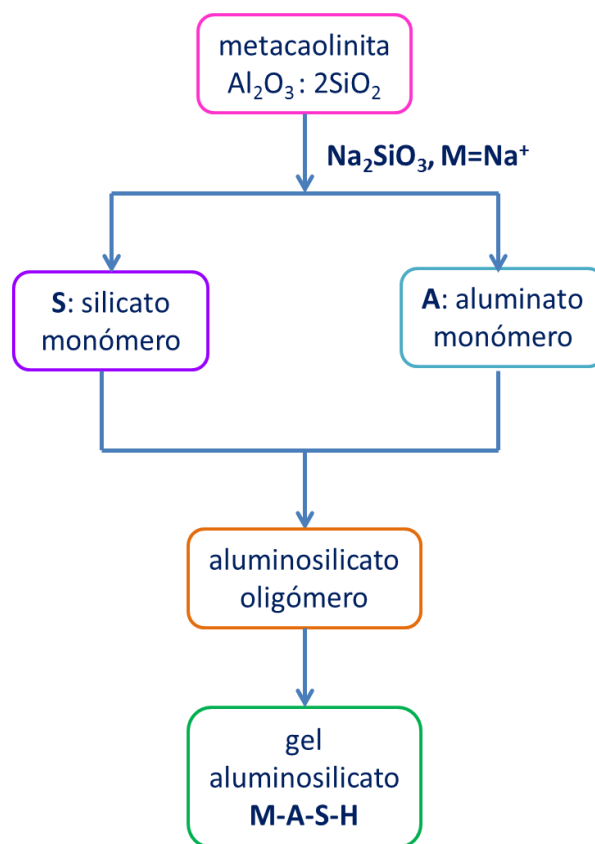


Figura 1. Representación esquemática de la geopolimerización (adaptado de Li y col., 2010).

El mecanismo propuesto para la geopolimerización de MK, se consideró valioso como modelo, para explicar sistemas similares, como fue la activación de cenizas volantes. O bien, otros sistemas, como son las escorias. Donde su contenido de calcio alto, promueve la formación de una mezcla de gel de

aluminosilicato, silicatos hidratados de calcio y precipitados de hidróxido de calcio; a través de diferentes rutas de síntesis [van Deventer y col., 2007].

④ En 2007, Duxson presentó un mecanismo de reacción simplificado para la geopolimerización (Figura 2). En donde no se detallan los cambios que ocurren en la transformación del precursor, en un aluminosilicato alcalino (sintético). El proceso se esquematiza lineal, y en etapas para su representación simple, sin dejar de lado que las reacciones ocurren de forma simultánea.

La Figura 2 describe la geopolimerización, a partir de la disolución de aluminosilicatos amorfos, por hidrólisis (consume agua), la cual es rápida a pH altos; por tanto, se forma una disolución sobresaturada de las especies: aluminatos y silicatos. En estas condiciones, los oligómeros de los aluminosilicatos forman una red (gel) por condensación. Este proceso libera agua, la cual se mantiene dentro de los poros en el gel. Después de la gelificación, el sistema se reorganiza formando una red tridimensional de aluminosilicato, con un orden de corto alcance [Duxson y col., 2007].

El empleo de las técnicas espectroscópicas como la absorción infrarroja (FTIR) y la resonancia magnética nuclear (NMR), permitieron complementar el modelo de Duxson: en la primera etapa, las partículas del precursor sólido se disuelven al entrar en contacto con la disolución alcalina. Los aluminatos y silicatos son liberados, probablemente, en forma de monómeros; en donde la tasa de disolución depende del pH del medio. Las moléculas pequeñas se aglutinan para formar moléculas grandes, que precipitan en forma de gel. Los estudios indican la formación de compuestos metaestables ricos en aluminio. Los cationes presentes en el medio, neutralizan la carga eléctrica resultante de la sustitución de un silicio por un aluminio, los cuales se ubican en los huecos de la estructura recién formada. El contenido alto de aluminio en el *gel 1* ($\text{Si/Al} \approx 1$), se explica por la concentración mayor de iones Al^{3+} en el medio, durante los primeros instantes de la reacción. Lo cual, se atribuye a que los enlaces Al-O son débiles (60 Kcal/mol), y por tanto son susceptibles a la ruptura, que los enlaces Si-O (80 Kcal/mol). A medida que la reacción progresa, los enlaces Si-O se disuelven; y se favorece la evolución del *gel 1*, en uno nuevo denominado *gel 2*, rico en silicio ($\text{Si/Al} \approx 2$). Lo que se corrobora por los cambios mostrados en ^{29}Si por NMR. El producto final, es un

gel con una composición química que varía ligeramente dependiendo del precursor, el tipo de activador, y las condiciones de síntesis [Provis y col., 2014].

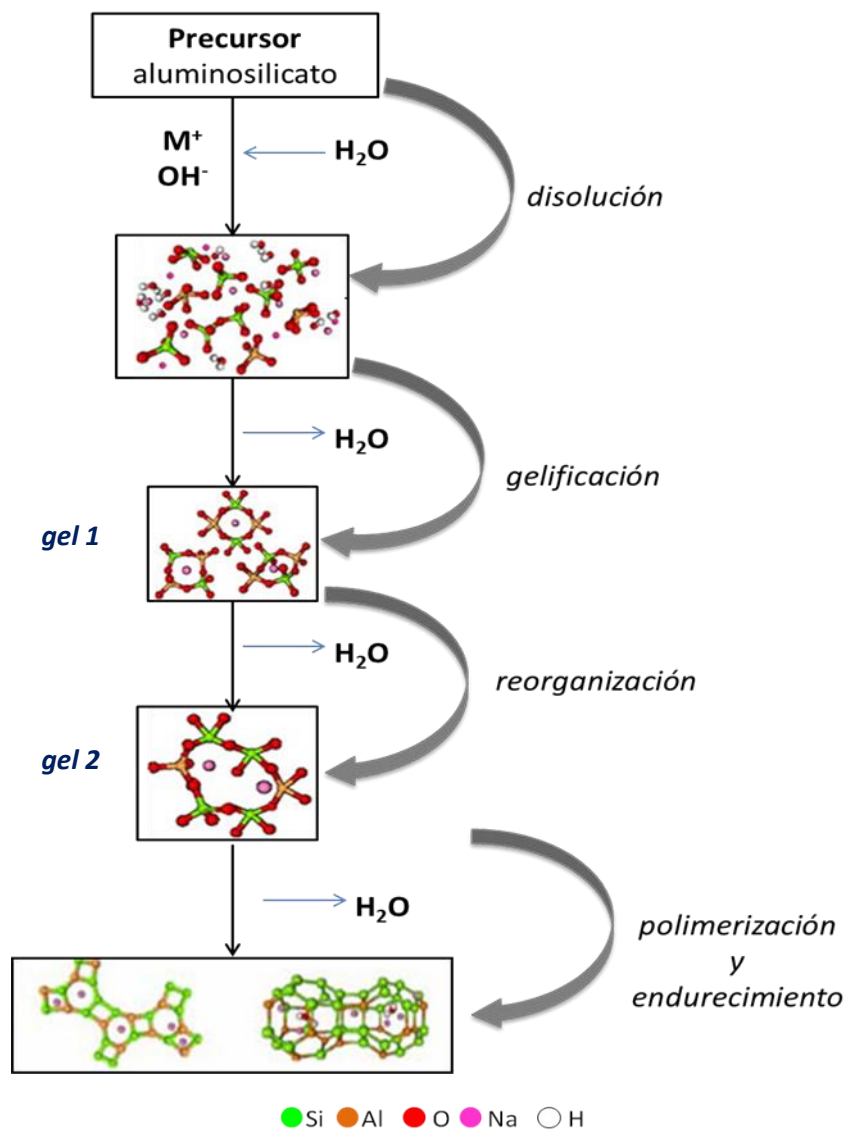


Figura 2. Modelo conceptual de la geopolimerización propuesto por Duxson, 2007 (adaptado).

5 Yao y col., en 2009, a través de estudios de calorimetría diferencial de barrido, propusieron que al inicio de la activación, la disolución de MOH ($M = Na^+$) se absorbe en la superficie de las partículas de MK. Conforme avanza la reacción, los grupos OH^- comienzan a atacar a los enlaces Si-O y Al-O, lo que promueve la disolución de metacaolinita (proceso exotérmico). Mientras la disolución de MK tiene lugar, la formación de los primeros monómeros ocurre simultáneamente ($OSi(OH)_3^-$, $Al(OH)_4^-$, $(HO)_3-Si-O-Al-(OH)_3$). La concentración alta de OH^- , impide que los oligómeros recién formados, se descompongan de nuevo, como intermediarios. Posteriormente, los oligómeros se polimerizan (proceso exotérmico), para formar un gel de aluminosilicato, el cual comienza a crecer, hasta alcanzar una reorganización local (etapa térmicamente estable). El tiempo de reacción es de aproximadamente 7 días, y el calor liberado es de 480 J/g. Y depende del precursor empleado, el activador, y las condiciones de reacción. Desde esta perspectiva, la geopolimerización se dividió en tres etapas: **1) destrucción**, **2) polimerización** y **3) estabilización**. El mecanismo general simplificado se representa en el diagrama siguiente:

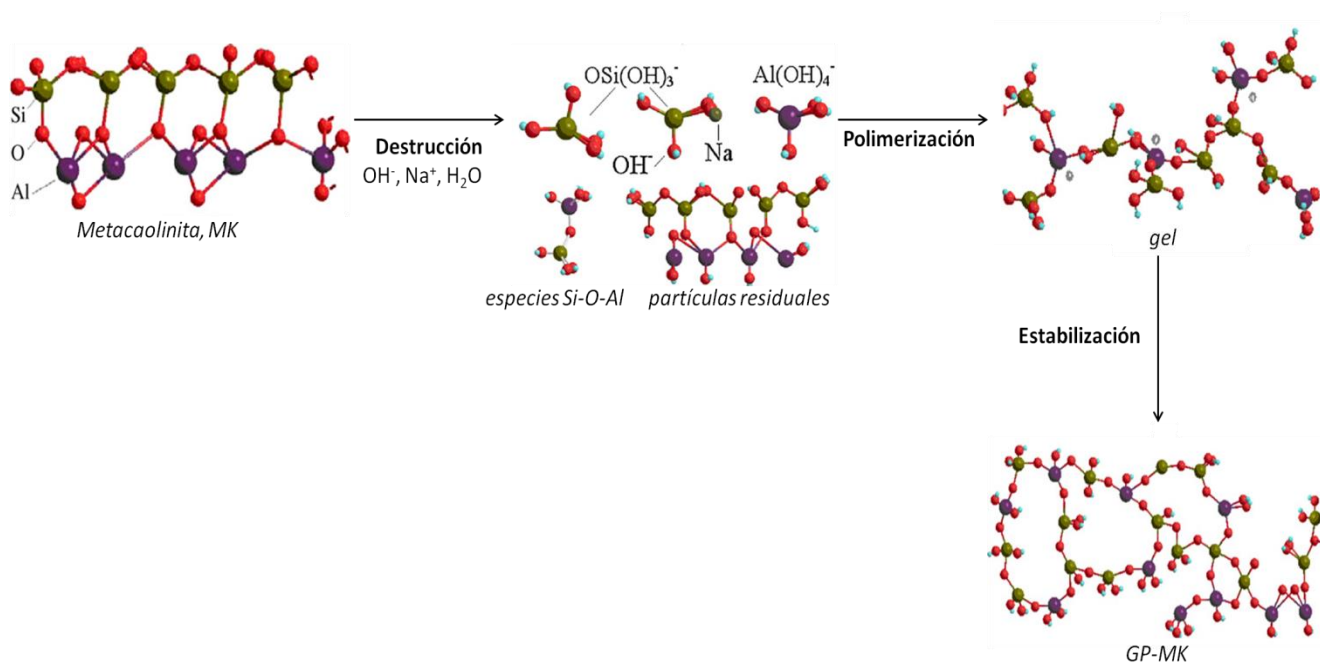


Figura 3. Diagrama del proceso de geopolimerización de la metacaolinita propuesto por Yao y col., 2009 (adaptado).

⑥ La propuesta reciente de Lemogna y col., (2016), establece que la geopolimerización se divide en tres etapas principales, las cuales se detallan a continuación:

1.- La disolución del precursor en el medio alcalino, por la ruptura de los enlaces Si-O-Si y Si-O-Al, da lugar a unidades tetraédricas de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$ libres (monómeros de silicato y aluminato).

En esta etapa la temperatura, y el pH son los factores que afectan la disolución de la fuente de aluminosilicato. La que se considera crucial para el desarrollo de la geopolimerización, y por tanto, el paso limitante de la reacción global.

2.- La reorganización y la reestructuración interna de los monómeros permite, que las unidades tetraédricas se unan alternadamente, para formar un gel. La disolución de MK continúa hasta el punto, donde la concentración del aluminato disuelto es lo suficientemente alta como para desestabilizar la solución de silicatos y, de este modo comienza la precipitación de las especies disueltas para formar el gel.

3.- La condensación y la precipitación permiten la formación de la red tridimensional inorgánica (Si-O-Al, Si-O-Si). La cual crece hasta el punto donde solidifica. El tiempo de reacción global (horas o días) depende de la formulación de la mezcla (precursor/activador), de las condiciones curado y la presencia de impurezas en el precursor [Lemogna y col., 2016].

1.3.1 Factores que influyen en la geopolimerización

Los mecanismos expuestos muestran que existe una serie de factores, como son el activador, el contenido de agua, y las condiciones de curado (temperatura, tiempo); los que intervienen en la geopolimerización, y en las propiedades de los geopolímeros [Zhang y col., 2016; Lemogna y col., 2016]. Los cuales se discuten a continuación:

1.3.1.1 Activador/Disolución activadora

Para la reacción geopolimérica es posible emplear, cualquier catión alcalino o alcalinotérreo; la mayoría de los estudios se han centrado en el sodio, debido a su disponibilidad y bajo costo [Lemogna y col., 2016; Tippayasam y col., 2016]. La elección del activador está en función de, el tipo del precursor ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{M}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$); la solubilidad de la disolución activadora (LiOH:

5.4 mol/Kg H₂O a 25 °C; KOH: 30 mol/Kg H₂O a 25 °C); y las aplicaciones de los geopolímeros. El tipo de activador y su dosificación, desempeñan un papel importante en el control de las propiedades reológicas de la pasta, y en la estructura de los GP [Zhang y col., 2016; Provis y col., 2014; Komnitsas y Zaharaki, 2007].

La concentración del activador está en función del equilibrio de cargas, que se originan por la sustitución del silicio por el aluminio dentro de la red. El empleo de sodio y potasio, como activadores, ha mostrado diferencias en la geopolimerización de metacaolinita, y otros precursores, sobre la resistencia mecánica de los geopolímeros. Provis y col., (2007), demostró que la activación de MK con potasio incrementa la velocidad de condensación, lo que inhibe su capacidad para formar fases cristalinas. A diferencia, de la activación con sodio, el cual promueve la disolución del precursor, y la formación de especies ordenadas. Dado que, los cationes K⁺ presentan un tamaño mayor (1.33 Å), en comparación con los cationes de Na⁺ (0.95 Å), se forman oligómeros grandes (dímeros, trímeros) al enlazarse con Al(OH)₄⁻; lo que incrementa la resistencia a la compresión de los GP. Debido a esto, se ha observado que, sodio y potasio modifican el grado de policondensación (estructura reticulada), y el proceso de endurecimiento en el GP [Hounsi y col., 2014; Komnitsas y Zaharaki, 2007]. Phair y van Deventer (2002), determinaron que los geopolímeros de residuos mineros, obtenidos con potasio, exhiben una resistencia a la compresión alta (K₂SiO₃/NaOH=22 MPa, K₂SiO₃/KOH=48 MPa), así como un grado de cristalinidad bajo, con resistencia al ataque por HCl [Komnitsas y Zaharaki, 2007; Phair y van Deventer, 2002].

La síntesis de GP por activación con hidróxido de sodio y una mezcla de hidróxido/metasilicato muestra resultados contradictorios [Tippayasam y col., 2016; Phair y van Deventer, 2002]. Hounsi y col., (2014) encontraron que, al variar la concentración de NaOH y KOH de 4 a 12 M, en mezclas con silicato de sodio, a las mismas concentraciones, la resistencia a la compresión de los geopolímeros de MK basados en potasio son altos, en comparación con los de sodio. La resistencia de los GP exhibió un incremento continuo, con la concentración de KOH, obteniendo un valor máximo de 32 MPa para 12 M. Mientras que, un comportamiento discontinuo de la resistencia, se observó con el aumento de la concentración de NaOH (25 MPa a 10 M y 12 MPa a 12 M) [Hounsi y col., 2014; Tippayasam y col., 2016]. Por su parte, Dai y Wen (2002) demostraron que la activación de MK, con

KOH/Na₂SiO₃ y con NaOH/Na₂SiO₃, incrementó la resistencia de los GP (31 MPa a 28 días); a diferencia de la activación con Na₂CO₃/Na₂SiO₃ y K₂CO₃/Na₂SiO₃. Este comportamiento se observó, para las relaciones molares: M₂O/Al₂O₃=1, SiO₂/Al₂O₃=3.5, H₂O/SiO₂=15 y M₂O/SiO₂=0.29 [Dai y Wen, 2002]. Tippayasam y col., (2016) estudiaron la influencia de la concentración de KOH (6, 8, 10, 20, 30 y 40 M); la temperatura de curado (40° y 60 °C, 24 h); y la relación molar KOH/K₂SiO₃ (1 y 1.15) en los geopolímeros de MK (600 °C, 2 h). Los resultados mostraron que la activación con 10 M, una temperatura de 40 °C, y una relación KOH/K₂SiO₃= 1.5, permitió obtener la resistencia a la compresión más alta a 28 días (34.75 MPa). Y, se observó que la resistencia aumentó con el incremento de la concentración de KOH hasta un valor de 20 M [Tippayasam y col., 2016].

La mezcla de hidróxido/silicato del metal alcalino, ofrece un incremento en la resistencia; no obstante los metasilicatos, conocidos como *vidrios solubles*, son una de las sustancias químicas contaminantes, de origen antropogénico; y se encuentran entre las de mayor producción por volumen a nivel industrial, seguido de los ácidos y las bases. Lo que representa una desventaja en su uso, ya que su fabricación requiere de la fundición de carbonatos alcalinos y arena de sílice pura a temperaturas mayores a los 1000 °C; donde el producto resultante es un sólido amorfo (silicato pétreo: M₂O·XSiO₃). El cual es disuelto en agua, a temperaturas y presiones altas, para obtener el metasilicato soluble [Provis y van Deventer 2014; Lemougna y col., 2016]. Turner y Collins en 2013 evaluaron y compararon la cantidad de dióxido de carbono en Kg/m³ que se genera en la fabricación de concreto de CPO y de concreto de GP a base de ceniza. El estudio consideró la explotación, el procesamiento y el transporte de las materias primas; la energía gastada en la fabricación de los activadores alcalinos (hidróxido y metasilicato de sodio), y en el proceso de curado; la dosificación, el transporte y la puesta en obra del material; así como el material de adición. Los resultados demostraron que las emisiones de CO₂ generadas durante la fabricación y puesta en obra del concreto de GP (320 Kg/m³) fueron aproximadamente un 9% menores que las emitidas por el concreto de CPO (354 Kg/m³) (Figura 4). Los factores clave que contribuyeron a una emisión alta de CO₂, incluyó la explotación, el procesamiento y el transporte de las materias primas; la fabricación de los activadores; y la energía involucrada en el curado [Turner y Collins, 2013]. Por lo que, en este trabajo, se propone estudiar la activación de MK sólo con KOH, en función de la concentración del

activador, la humedad relativa, la temperatura y el tiempo; para determinar si su influencia individual o su combinación entre ellos, permite desarrollar GP con valores de resistencia a la compresión similares o mayores a los del CPO (20-40 MPa) [Provis y col., 2014; Zhang y col., 2014].

Emisión de CO₂ [Kg/m³]

↑
[Kg/m³]

Figura 4. Comparación de las emisiones de CO₂ en la fabricación de concreto de GP y de CPO.

El resumen de los resultados expuestos en esta sección muestra, que los datos obtenidos son particulares y válidos a las condiciones de trabajo de cada grupo de investigación; debido a las diferencias en composición química y mineralógica del precursor empleado, las condiciones de síntesis, y a que se estudia un número reducido de factores de forma simultánea. Por lo que, no es posible relacionar si el aumento o la disminución en una propiedad, depende únicamente de ese factor o de su combinación con otros factores. Por lo que, en este trabajo se propone, por un lado,

el estudio de forma simultánea y sistemática del efecto de la concentración, del activador con las condiciones de curado, como son la temperatura, el tiempo y la humedad relativa. Por el otro, demostrar el desempeño de los GP obtenidos con KOH, sin metasilicato.

1.3.1.2 Condiciones de curado

El curado es el proceso en el cual las pastas de GP fraguan (pérdida de plasticidad) con el tiempo, hasta obtener un material consolidado. El proceso de curado consiste en mantener las condiciones adecuadas de temperatura, y humedad relativa, durante un tiempo definido; para impedir el secado prematuro de la pasta, y evitar la contracción en el material. Que permitan desarrollar una resistencia mecánica y durabilidad. Bajo estas condiciones, se reduce la porosidad, lo que influye en la permeabilidad y en la resistencia al ataque químico [ACI 116R-00]. Debido a esto, las condiciones de curado son, junto con la concentración del activador, los factores importantes, en el desarrollo de las propiedades de los geopolímeros [Lemougna y col., 2016; Zhang y col., 2015; Provis y van Deventer, 2014; Perera y col., 2014]. Las cuales se describen a continuación:

1.3.1.3 Temperatura y tiempo

La influencia de la temperatura sobre la geopolimerización ha sido estudiada por varios autores, entre los 20 y los 100 °C, desde unas horas hasta unos cuantos días [Aredes y col., 2015; Bin-Hui y col., 2014; Granizo y col., 2014; Lacelloti y col., 2013; Heah y col., 2011; Al Bakri y col., 2011; Perera y col., 2007]. De los cuales, se encontró que, a medida que aumenta la temperatura de curado, la resistencia mecánica aumenta. A temperatura ambiente, la tasa de polimerización es relativamente lenta, a lo que se atribuye la baja resistencia mecánica de los GP a tiempos cortos (edades tempranas). Cuando la temperatura se incrementa entre 40 y 60 °C, la solubilidad del precursor se incrementa y se produce un endurecimiento acelerado; en consecuencia la resistencia mecánica mejora (23 a 36 MPa), a edades tempranas [Neupane y col., 2015].

Para la metacaolinita, una temperatura de curado, menor a la ambiente, disminuye su disolución; por lo que, el gel crece lentamente y la pasta continúa húmeda. Cuando se incrementa la temperatura, por arriba de la temperatura ambiente (40 y 60 °C), se acelera la disolución y la

reacción de condensación. Así, el tiempo de fraguado disminuye (1,336 min a 20 °C frente a 20 min a 100 °C) y se incrementa la resistencia mecánica. Esto se debe, a que en un inicio, los poros en el gel son grandes, los cuales se llenan gradualmente con los productos recién formados. Lo que, disminuye su porosidad e incrementa su resistencia mecánica. Para temperaturas entre 80 y 100 °C, la disolución de metacaolinita es mayor, y por lo tanto, la viscosidad del medio de reacción aumenta. La rápida coagulación de la suspensión, no permite que las partículas de MK se disuelvan completamente. Las cuales son cubiertas por el gel, limitando su disolución de forma continua. La deshidratación y la contracción excesiva, en el gel, promueven la formación de microfisuras y de porosidad en los GP. Lo que, disminuye la resistencia mecánica. Debido a esto, se ha observado que, para temperaturas de curado entre 40 y 60 °C, el tiempo necesita ser prolongado (mayor a 7 días). Y, para temperaturas de curado mayores a 80 °C, el tiempo debe ser de unas cuantas horas (12-24), para evitar la pérdida de agua [Lemouagna y col., 2016; Zhang y col., 2015; Bing-hui y col., 2014; Hounsi y col., 2013]. No obstante, se ha propuesto que existe un valor umbral, por encima del cual no existe una ganancia-fuerza. Es decir, el curado por encima de los 70 °C, parece no ofrecer alguna ventaja (incremento de la resistencia a la compresión) sobre el curado a 80 o 100 °C. Esta temperatura umbral es mayor para algunas cenizas volantes, la cual no debe ser superior a los 100 °C [Lemouagna y col., 2016]. Así, la temperatura y el tiempo de curado, son factores importantes, para evitar la pérdida acelerada de la humedad, la contracción en el material, además de la formación de poros y grietas.

1.3.1.4 Humedad relativa

En la síntesis de los geopolímeros, la humedad relativa (HR) es el factor menos estudiado, en comparación con la temperatura y el tiempo de curado, así como la concentración del activador. La información de la HR es escasa, sobre su influencia en la geopolimerización y en las propiedades de los GP, en particular para MK [Perera y col., 2007]. El número de publicaciones es mínimo, con relación al estudio de la influencia del curado, bajo condiciones de humedad relativa controlada [Perera y col., 2007; Feng y col., 2005; Texteira-Pinto y col., 2002], y la investigación sistemática es escasa o nula, a través de un diseño de experimentos; para la activación con sodio o potasio.

Para explicar la influencia de la HR, sobre la resistencia a la compresión, durante el proceso de curado en los GP; se ha realizado una analogía con los materiales aglutinantes, como es el cemento. La pasta inicialmente contiene agua abundante; y a medida que el proceso de curado tiene lugar, desde la superficie hacia el interior, se forma un material sólido, libre de grietas y con una resistencia mecánica. Evitar la pérdida excesiva de agua por evaporación, durante este proceso, es una condición importante. Para lo cual, las pastas se mantienen en un ambiente húmedo. De no ser así, ocurre la contracción por secado, lo que genera la deformación en el material, y por consiguiente el agrietamiento del mismo. Al aplicar una carga, las grietas, que son concentradores potenciales de esfuerzos, promueven su propagación, hasta que la falla en el material tiene lugar (ruptura) [Provis y van Deventer, 2014]. Es aquí, donde el porcentaje de humedad relativa tiene una influencia en la consolidación y en las propiedades de los geopolímeros. Por lo que, algunos autores han estudiado el endurecimiento de los GP bajo condiciones de humedad relativa (HR) controlada:

-Feng y col., (2005) observaron que para la activación de cenizas volantes con silicato de sodio/hidróxido de sodio, y un curado a 80 °C a humedades relativas de 40, 60, 80 y 100% por 16 h; las mejores resistencias a la compresión se obtuvieron para HR de 40% y 100%. Una contracción mayor y una menor densidad se observaron para una HR del 40%. Mientras que, los GP obtenidos a una HR del 100%, presentaron una densidad grande. Estos comportamientos fueron relacionados con los procesos de hidratación-condensación en los GP [Feng y col., 2005].

- Criado, Palomo y Fernández-Jiménez (2005) estudiaron el impacto de las condiciones de curado en los GP de cenizas volantes. Para ello se empleó como activador NaOH/Na₂SiO₃, y un régimen de curado a 85 °C, y una HR desde 20% a 80% a 5, 12, 20 y 7 días. La formación de carbonato en los GP se corroboró por XRD e FTIR. Dada la naturaleza del sistema (basicidad elevada), se tiene una tendencia a reducir el pH, por neutralización con el medio circundante; debido a que la reacción de carbonatación tiene lugar. Sus resultados demostraron que, la tasa de carbonatación aumentó a una HR entre el 45% y el 75%. Cuando la HR es del 20% y el 80% la carbonatación disminuyó, junto con el pH del sistema, como resultado de la formación de carbonato; y por lo tanto, se redujo la formación del gel. Lo que se reflejó en el descenso de los valores de la resistencia mecánica de los GP [Criado y col., 2005].

- Perera y col., (2007) estudiaron la influencia de la humedad relativa sobre la resistencia a la compresión de los geopolímeros de metacaolinita (750 °C, 15 h), activados con silicato de sodio. Para ello, se emplearon diferentes condiciones de curado: **1)** 22°C por 24 h y posteriormente a 40, 60 y 80 °C por 24 h en HR ambiente; **2)** 40 °C por 24 h y posteriormente a 22 °C por 24 h en HR ambiente; **3)** 22 °C por 24 h, seguido de un curado a 40 y 60 °C a HR de 33%, 55% y 75%; y **4)** 22 °C por 38 h, seguido de un curado a 40 y 60 °C a HR de 35%, 55% y 75%. De acuerdo con los resultados, un porcentaje de HR entre 30-70%, no ofreció ninguna ventaja sobre el curado en condiciones ambientales. Para obtener GP, con baja porosidad y libre de grietas, determinaron que es importante evitar el secado rápido, durante el curado [Perera y col., 2007].

- Criado, Fernández-Jiménez, Palomo, (2010) investigaron las condiciones de curado (temperatura, tiempo y humedad relativa) para la activación de cenizas volantes con 8 M de NaOH. Se emplearon dos diferentes métodos de curado: **1)** HR >90%, 85 °C y **2)** 40-50%, 85 °C. El curado a HR >90% favoreció la formación de un material compacto, y con un buen desarrollo mecánico con respecto al tiempo. Mientras que el curado entre 40-50% HR, promovió la formación de un material poroso y carbonatado. La humedad durante el curado, se relacionó con la difusión del dióxido de carbono en los poros del GP, durante las primeras etapas de la geopolimerización [Criado y col., 2010].

1.4 Diseño de experimentos aplicados a la síntesis de geopolímeros

La geopolimerización es un proceso que depende de diversos factores. Determinar el factor o conjunto de factores que influyen en las propiedades de los geopolímeros en un solo experimento, no ha sido posible. Es por ello, que se ha recurrido al uso del diseño de experimentos y el análisis estadístico, en el estudio de la síntesis de geopolímeros. Un diseño de experimentos (DOE, por sus siglas en inglés *design of experiments*) consiste en la planeación y la realización del menor número de experimentos, así como del análisis estadístico de los datos, para evaluar los resultados y obtener conclusiones válidas. Así como, la optimización del proceso y la validación de la metodología empleada. Un diseño consiste en una prueba o serie de pruebas, en las cuales se introducen cambios deliberados en los factores o variables de entrada que intervienen en el proceso; de manera que sea posible observar e identificar las causas de los cambios en la variable de salida o de respuesta

(Figura 5). Los diseños consisten en X , variables independientes, que generan la variabilidad en la respuesta y N , experimentos. De tal forma que, una matriz de $X \times N$ representa el espacio, M . Mientras que Y , representa al menos una variable de respuesta, por cada experimento o prueba. El propósito del análisis es determinar la conexión entre M y Y , a través de un modelo matemático [Montgomery, 2004].

De los modelos matemáticos, se tienen los, de primer y segundo orden. Los modelos de primer orden, se emplean cuando se tiene información escasa, sobre la relación entre la variable de respuesta y las variables independientes. Por lo que, se requiere de un modelo que aproxime la relación entre X y Y . Estos modelos se emplean cuando se pretende estudiar el comportamiento de la variable de respuesta únicamente en una región de estudio, determinar el factor o conjunto de factores con significancia estadística, o bien cuando no se conoce la forma de la superficie de respuesta [Montgomery, 2004; Box y Hunter, 2002].

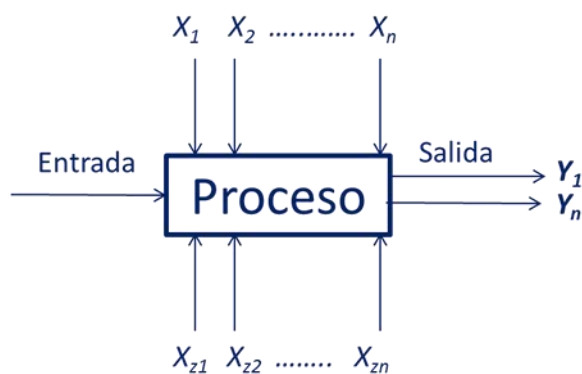


Figura 5. Modelo general de un proceso de acuerdo con los DOE (X_n , variables controlables y X_{zn} , variables no controlables).

En un experimento, por lo general, intervienen dos o más factores. Los *diseños factoriales*, n^k , son eficientes para este tipo de experimentos. En el diseño factorial se estudian todas las combinaciones posibles de los niveles, n (intervalo de valores), para cada factor, K (A, b, C, \dots, Z). Es decir, si el factor A tiene a niveles y el factor B tiene b niveles, cada réplica de la prueba o experimento contiene todas

las ab combinaciones. El *efecto de un factor* se define como, el cambio en el factor de respuesta, producido por cada nivel de ese factor. Con frecuencia se le llama efecto principal, ya que se refiere a aquellos factores de interés primario para el experimento. En el caso particular de los diseños factoriales 2^k , permiten estudiar el efecto conjunto de los factores, sobre un factor de respuesta. Y se trata de un experimento, en el que se tienen K factores, con $n=$ dos niveles. Los factores son cuantitativos (temperatura, tiempo) o bien cualitativos (operadores, herramientas). Los niveles para cada factor se denotan como alto o bajo, que en una escala codificada se representan como -1 y +1. El diseño 2^K es de particular utilidad en las etapas iniciales del trabajo experimental, en el estudio de varios factores. El cual proporciona en el menor número de corridas, con las que es posible estudiar los K factores. Por lo tanto, estos diseños se emplean en los experimentos de tamizado o selección de factores. Puesto que sólo hay dos niveles para cada factor, se asume que la respuesta es lineal en el intervalo elegido para los niveles de los factores. No obstante, la ventaja de los diseños factoriales 2^K de primer orden es, que se tiene la posibilidad de incrementar el diseño, agregando puntos axiales y puntos centrales (superficie de respuesta), a fin de optimizar. La metodología de superficie de respuesta es empleada, para refinar el modelo, después de determinar los factores estadísticamente significativos. La adición de los términos elevados al cuadrado (modelo de segundo orden), permite modelar la curvatura en la respuesta, lo que es importante para definir los niveles de los factores que optimizan la respuesta, y realizar estimaciones o predicciones del comportamiento del proceso, bajo estudio [Montgomery, 2004; Box y Hunter, 2002]. Para realizar el diseño y el análisis estadístico se recurre al uso de software como Minitab®, Stata®, Statgraphics®, Statistica®, Design Expert® y SSPSS Statistics® y GeneXProtocols 4®.

Los estudios realizados para determinar, la influencia o el efecto conjunto de varios factores en la geopolimerización y en las propiedades de los GP, a través de diseños de experimentos, son escasos y en particular a la síntesis de GP de metacaolinita. En la Tabla 2, se presenta el estado del arte en la determinación de los factores principales en la geopolimerización mediante los DOE.

De la Tabla 2, se observa que los diseños factoriales completos, con niveles diferentes para cada factor, son empleados en la determinación de los factores con significancia estadística, sobre el factor de respuesta estudiado. Donde la resistencia a la compresión a diferentes edades, se eligió

como factor de respuesta. Los factores, comúnmente estudiados, a través de DOE son: la temperatura de T. A. a 90 °C; el tiempo de 1 a 360 días; la concentración de 5 a 12M; y el tipo de activador (NaOH, NaOH/Na₂SiO₃); así como las cenizas volantes y las escorias, como precursores. El análisis de los datos expuestos en la Tabla 2, indicó que sólo algunos trabajos presentaron la caracterización de los precursores y de los geopolímeros; sin seguimiento del proceso de geopolimerización, a las diferentes edades de curado; mediante las técnicas de análisis disponibles. Del resumen expuesto en la Tabla 2, es evidente, que los estudios de la geopolimerización, con relación a la humedad relativa, y a la activación con KOH analizados por DOE, son escasos o nulos.

Tabla 2. Estado del arte del diseño de experimentos en la síntesis de GP.

Referencia	Precursor y activador	Factores estudiados	Factor de Respuesta	DOE	Factores principales	Técnicas de caracterización
Panagiotopoulou y col., 2015	- Cenizas volantes - NaOH/sílice - KOH/sílice	R/Al, R= Na o K=0.50, 0.85, 1.20 y 1.5 Na/(Na + K)= 0.00, 0.35, 0.70 y 1.00 Si/R ₂ O=0.00, 0.70, 1.35 y 2.00 2h, T. A. → 70 °C, 48 h → 24 h, T. A.	RC ^a 4.7 – 44.5 MPa	Taguchi L16 ortogonal	R/Al>(Na/(Na+K)) >Si/R ₂ O	XRD, FTIR y SEM del precursor y los GP
Leong y col., 2015	- Cenizas volantes - MOH (8 M)/Na ₂ SiO ₃ M= K o Na	% ceniza= 27-30 % arena= 55-60 %Na ₂ SiO ₃ = 3-12 Temperatura= 25 y 60 °C Tiempo= 1 y 7 días S/L= 0.3-0.6 Na ₂ SiO ₃ /MOH= 0.5-3	RC 0 - 32.5 MPa	GP Genetic programming ^b	% ceniza> Temperatura> S/L> Na ₂ SiO ₃ /MOH	Sin caracterización de los GP y el precursor
Lyu y col., 2013	- MK (K→700 °C, 3h) - NaOH/Na ₂ SiO ₃	[NaOH]=5.74-6.84, 7.26-7.74 y 8.42-9.48 S/L=0.55-0.60, 0.63-0.66 y 0.67-0.69 SiO ₂ /Na ₂ O=0.91-1.08, 1.19-1.28 y 1.40 OH/H ₂ O=0.10-0.12, 0.13-0.15 y 0.17-0.2	RC 5 - 45 MPa	Factorial completo 3 ⁴	OH/H ₂ O> SiO ₂ /Na ₂ O	XRD, SEM, FTIR y ²⁹ Si, ²⁷ Al NMR del precursor y los GP

^aRC= resistencia a la compresión; ^bAlgoritmo propuesto por Koza (Aplicaciones en Ing. Civil)

Continuación Tabla 2. Estado del arte del diseño de experimentos en la síntesis de GP.

Referencia	Precursor y activador	Factores estudiados	Factor de Respuesta	DOE	Factores principales	Técnicas de caracterización
Burciaga-Díaz y col., 2012	-MK K=70%K, 30% cuarzo K→ 750 °C, 3h -NaOH/NaSi ₂ O ₃	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 2.64, 2.96, 3.27 y 4.04 Na ₂ O/Al ₂ O ₃ = 0.62, 0.93, 1.24 y 1.54 Tiempo= 1, 7, 14 y 28 días Temperatura= 20 y 80 °C	RC 2 – 40 MPa	Factorial completo 4 ³ X 2 ¹	Tiempo>Na ₂ O/ Al ₂ O ₃ >Temperatura> SiO ₂ /Al ₂ O ₃	XRD, SEM del precursor y los GP
Riahi y col., 2012	- cenizas volantes/cenizas de cáscara de arroz - NaOH/NaSi ₂ O ₃	Tiempo = 2, 4 y 8 h Temperatura= 25, 70 y 90 °C [NaOH]=5, 8 y 12 M	RC 8.6 - 21.5 MPa	Taguchi L9	Temperatura> [NaOH]	SEM de los GP XRD de los precursores
Burciaga-Díaz y col., 2010	^c BFS/MK (K→750 °C, 3h) - NaOH/NaSi ₂ O ₃	BFS/MK= 100/0, 80/20, 50/50, 20/80, y 0/100 %Na ₂ O= 5, 10 y 15% Tiempo= 1, 28, 90 y 360 días MS= Na ₂ SiO ₃ /H ₂ O/NaOH= 0, 1, 1.5 y 2	RC 10 - 65 MPa	Factorial completo 4 ² X 3 ¹ X 5 ¹	Tiempo>BFS/MK>%Na ₂ O	SEM y XRD de los GP *Presencia de carbonatos *Sin caracterización de los precursores

^cBFS (escoria de alto horno, blast furnace slag)

1.5 Resistencia a la compresión

La resistencia a la compresión es una de las propiedades mecánicas, estudiadas en el desempeño de los materiales de construcción, y en particular de los geopolímeros. La prueba de compresión se emplea para determinar si la mezcla cumple, con los requerimientos de la resistencia específica o mínima para su aplicación, de una manera rápida y sencilla. O bien, para fines de control de calidad en la aceptación o rechazo del material. La resistencia a la compresión se define como el esfuerzo máximo que un material es capaz de soportar bajo una carga axial constante. El ensayo se realiza en probetas cúbicas o cilíndricas de una muestra representativa. Para las probetas cilíndricas las dimensiones de la altura respecto a la base deben mantener una relación 2 a 1, respectivamente. El resultado de la prueba se expresa como el promedio de tres probetas por ensayo [Metha y Monteiro, 2006]. La resistencia a la compresión es una propiedad que cambia con la variación de algunos parámetros, catalogados como: **a)** características y proporciones de la mezcla (relación sólido/líquido, tamaño de partícula); **b)** condiciones de curado (temperatura, tiempo, humedad relativa, atmósfera); **c)** condiciones de la prueba (velocidad (mm/min) y aplicación de la carga); y **d)** características de las probetas (dimensiones, geometría, porosidad, microgrietas internas). Por lo que, se ha elegido como una propiedad para evaluar la influencia de estos parámetros [Quintero y col., 2011].

En resumen, en el estudio del diseño de geopolímeros de metacaolinita con KOH, para obtener materiales con las propiedades físicas y mecánicas adecuadas, a través de un diseño de experimentos, se presentan los retos siguientes:

- Determinar aquellos factores con una influencia significativa y su efecto (positivo o negativo) en la resistencia a la compresión de los GP.
- Determinar la influencia del K^+ y la humedad relativa en la síntesis y en la consolidación de los geopolímeros.
- Establecer la relación microestructural de los GP, con respecto a las propiedades mecánicas.
- Determinar el tipo de agua (estructural o de humedad) en los GP y su relación con la consolidación de los GP.

Lo que requiere del estudio de su comportamiento térmico y su seguimiento, por las técnicas de XRD, FTIR, SEM, y propiedades de textura.

Capítulo
Desarrollo experimental

2

CAPÍTULO 2

Desarrollo Experimental

En este capítulo se describe el procedimiento desarrollado para el estudio de la activación alcalina de metacaolinita (*MKao*) con hidróxido de potasio, a través de un diseño de experimentos de tipo factorial completo 2^k .

El desarrollo experimental se dividió en cinco etapas:



2.1. Obtención y caracterización del precursor (metacaolinita)

Para obtener el precursor empleado (*MKao*) en la síntesis de los geopolímeros, por activación alcalina con hidróxido de potasio (Mallinckrodt, 87.8%), se utilizó caolinita (*Kao*) de la marca Sigma Aldrich (80% y un tamaño de partícula de $\leq 0.38 \mu\text{m}$); la cual se calcinó a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3h. El tratamiento térmico permitió obtener un precursor reactivo, mediante la destrucción de la estructura cristalina, lo que da lugar a un compuesto amorfo, reactivo y soluble en condiciones alcalinas ($\text{pH} > 8$) (Ver anexo A1-A5).

Las técnicas que se emplearon en la caracterización de la materia prima, el precursor y los GP fueron las siguientes (Tabla 3):

Tabla 3. Técnicas empleadas en la caracterización de la *Kao*, la *MKao* y los GP.

Característica	Técnica
Composición química elemental	-Fluorescencia de rayos X (XRF)
Identificación de fases cristalinas	-Difracción de rayos X de polvos (XRD)
Identificación de los diferentes modos vibracionales	-Espectroscopía de absorción infrarroja (FTIR)
Morfología y composición química elemental	-Microscopía electrónica de barrido (SEM) con microanálisis por dispersión energía de rayos X (EDX)
Propiedades texturales: área específica BET, volumen de poro total y distribución de tamaño de poro BJH	Análisis textural: Adsorción física de N ₂
Comportamiento térmico	-Análisis termogravimétrico (TGA) y Análisis térmico diferencial (DTA)

2.2. Diseño de experimentos y análisis estadístico

El estudio experimental de la activación alcalina de *MKao* con KOH se realizó de acuerdo con la metodología establecida por Davidovits en 1970 [Davidovits, 2011; Provis y col., 2015, Zhang y col. 2016]. Para la realización de la pruebas de laboratorio se aplicó un diseño de experimentos con un modelo de tipo factorial 2^K. El propósito del diseño de experimentos es determinar el factor o conjunto de factores (variables) con un efecto significativo sobre la resistencia a la compresión (variable de respuesta). Las etapas de la metodología se describen en la Figura 6.

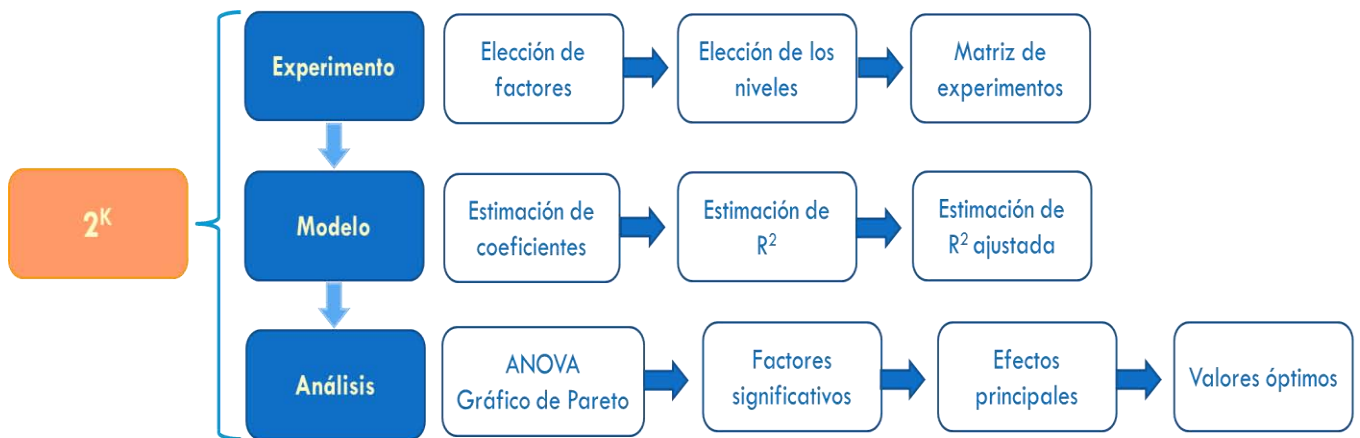


Figura 6. Metodología del diseño de experimentos tipo factorial (adaptado de Gao y col., 2016).

En el diseño de experimentos (2^K) se definió el número de experimentos (N) mediante la ecuación 1 (E1).

$$N = 2^k + nc \quad (E1)$$

Donde N es el número de experimentos a realizar; K es el número de factores y nc es el número de repeticiones del experimento en el punto central. Para la activación alcalina de *MKao* se estudiaron cuatro factores ($K=4$) con dos niveles (-1 y 1,) y dos repeticiones del experimento en el punto central (0), para un total de 18 experimentos. La nomenclatura adoptada para describir los factores corresponde a: A, concentración del activador; B, temperatura de curado; C, humedad relativa de curado; y D, tiempo de curado. En la Tabla 4 se resumen los factores y sus niveles, en valores reales y codificados. Los valores o niveles de cada de factor fueron seleccionados con base a la información del estado del arte del DOE aplicados a la síntesis de geopolímeros (Tabla 2), y a la información descrita en el marco teórico para los factores de geopolimerización. En el caso particular del tiempo curado, se eligió por comparación la edad normativa a la que se mide la RC en el CPO (1, 7 y 28 días, ASTM C109). Que corresponde al desarrollo de resistencia inicial (potencial), determinado por la hidratación máxima de la fase C_3S ($3CaO \cdot SiO_2$, alita) en el cemento Portland (Miyazawa y col., 2014).

Tabla 4. Valores codificados y reales de los niveles para cada factor bajo estudio.

Factores	Niveles		
	-1	0	1
A: Concentración del activador [M]	8	10	12
B: Temperatura de curado [°C]	40	50	60
C: Humedad relativa de curado [%]	85	90	95
D: Tiempo de curado [días]	7	14	28

Con el software Statgraphics Centurion XVI® se establecieron las condiciones para cada experimento de activación (Matriz de experimentos, Tabla 5), mediante la combinación de los factores y sus niveles.

Posteriormente, se realizó el análisis de la varianza ANOVA (F-ANOVA) para determinar la significancia estadística de cada factor estudiado, y de las interacciones entre factores sobre la resistencia a la compresión. La prueba se efectuó con un nivel de confianza del 95%, empleando el siguiente modelo matemático (E2):

$$y_{ijkl} = \mu + A_i + B_j + C_k + D_l + AB_{ij} + AC_{ik} + AD_{il} + BC_{jk} + BD_{jl} + CD_{kl} + \varepsilon_{ijkl} \quad (E2)$$

Donde y_{ijkl} es el valor del factor de respuesta (resistencia a la compresión) estimado en i, j, k y l ;

μ es la media general del valor estimado del factor de respuesta;

A_i, B_j, C_k y D_l representan los efectos individuales de los factores;

$AB_{ij}, AC_{ik}, AD_{il}, BC_{jk}, BD_{jl}$ y CD_{kl} representan el efecto de las interacciones entre los factores, y

ε_{ijkl} representa el error aleatorio asociado a la combinación de los tratamientos matemáticos.

La prueba estadística F-ANOVA define la importancia relativa de cada factor, mediante el valor-P; si su valor es menor al nivel crítico $\alpha=0.05$, indica que el correspondiente efecto de ese factor es estadísticamente significativo.

Tabla 5. Matriz de experimentos para la activación de *MKao* con KOH.

EXP	Valores codificados				Valores reales			
	A	B	C	D	A: Concentración	B: Temperatura	C: HR	D: Tiempo
					M	°C	%	días
1	1	1	1	-1	12	60	95	7
2	-1	1	1	-1	8	60	95	7
3	-1	1	-1	-1	8	60	85	7
4	1	-1	1	-1	12	40	95	7
5	-1	1	1	1	8	60	95	28
6	-1	-1	1	1	8	40	95	28
7	0	0	0	0	10	50	90	14
8	0	0	0	0	10	50	90	14
9	1	1	1	1	12	60	95	28
10	1	1	-1	1	12	60	85	28
11	-1	1	-1	1	8	60	85	28
12	1	-1	-1	-1	12	40	85	7
13	-1	-1	-1	1	8	40	85	28
14	-1	-1	-1	-1	8	40	85	7
15	-1	-1	1	-1	8	40	95	7
16	1	-1	1	1	12	40	95	28
17	1	-1	-1	1	12	40	85	28
18	1	1	-1	-1	12	60	85	7

2.3. Activación alcalina

La activación alcalina de metacaolinita consistió en mezclar la *MKao* con la disolución de KOH en un mortero eléctrico (Fritsh Pulverisette 2) por 15 min. Con una relación sólido/líquido (S/L) de 1:1 que satisface la fluidez necesaria para vaciar la pasta en moldes cilíndricos de PVC (13 mm x 26 mm), los cuales se vibraron en un vortex (Glas-Rol, 0 a 2000 rpm) a 600 rpm por 15 min para eliminar el aire atrapado. Las probetas fueron pre curadas a 25 ± 2 °C por 96 h. Después del proceso de pre curado, las probetas fueron curadas en una cámara climática (HINOTEK LHS-100CH, 10-85 °C, 80-99% HR) a las condiciones de temperatura y humedad descritas en la Tabla 5 (Figura 7). Posteriormente se determinó la resistencia a la compresión; los resultados del ensayo se expresaron como el resultado del valor medio de tres probetas para cada experimento. Las pruebas se realizaron, siguiendo la norma ASTM C109, en una máquina de compresión de velocidad variable HUMBOLDT HM-2800 (0-50.5 mm/min) aplicando una carga con una velocidad de 0.33 mm/min, hasta la falla de la probeta.

Todas las disoluciones KOH se prepararon con agua destilada y se dejaron enfriar a temperatura ambiente por 24 h, antes de uso.

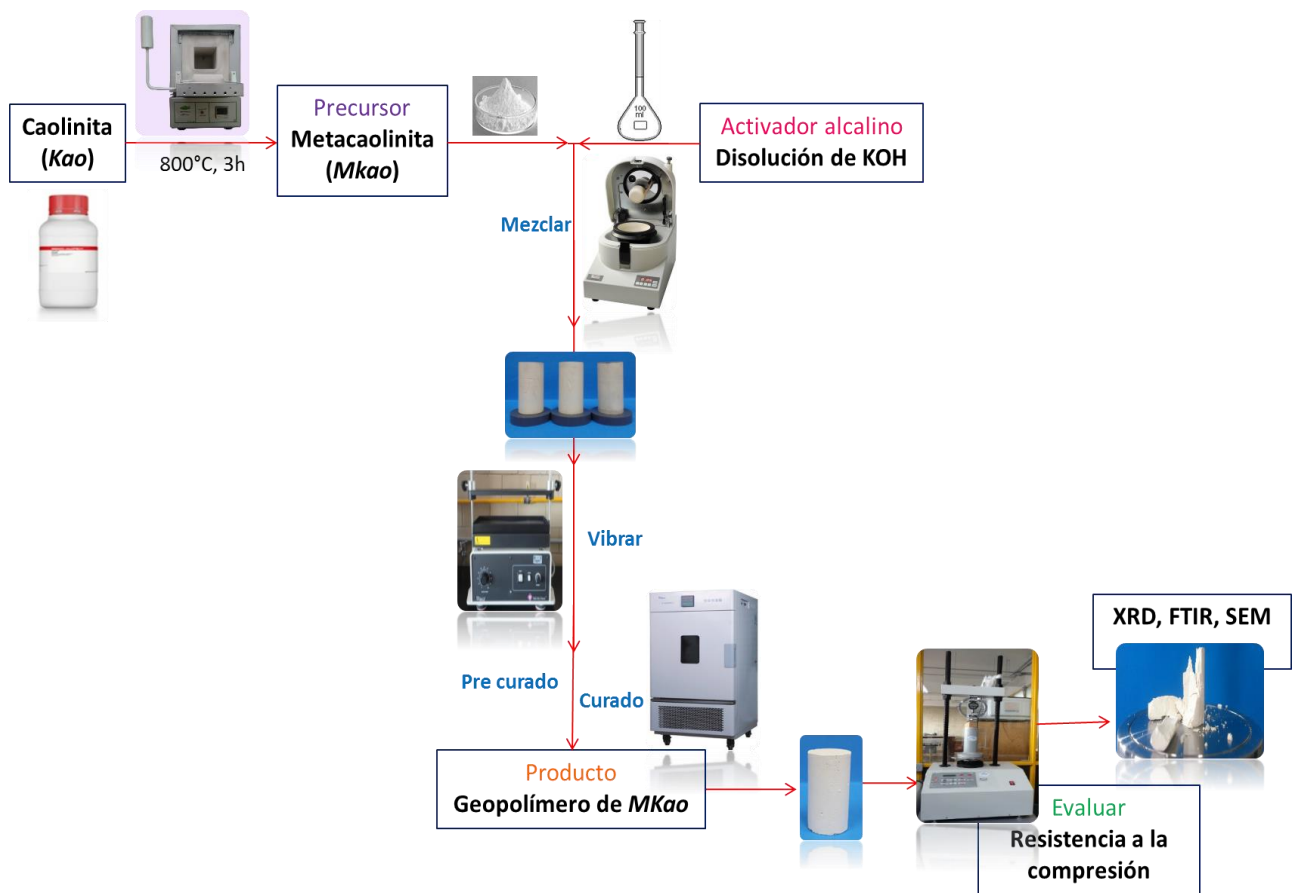


Figura 7. Protocolo para la síntesis de los geopolímeros de *MKao* por activación alcalina con KOH.

2.4. Caracterización de los geopolímeros

Para obtener información de la estructura y la morfología, se seleccionaron y caracterizaron los fragmentos obtenidos después de las pruebas de resistencia a la compresión, mediante las técnicas siguientes:

- a) XRD
- b) FTIR
- d) SEM
- e) Propiedades texturales (área superficial, volumen de poro y distribución de tamaño de poro)
- f) Análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA)

2.4.1 Difracción de rayos X de polvos (XRD)

El seguimiento del transcurso de la reacción de geopolimerización en función del tiempo se realizó en un difractómetro Bruker AXS D8 Advance DAVINVI a 40 KV y 30 mA, radiación K_{α} de Cu (1.5406 Å), filtro de Ni, un detector Lynx eye, y configuración vertical, θ - θ . A un tamaño de paso de 0.02° y velocidad de barrido de 1°/min. La adquisición de los datos se llevó a cabo mediante el software DIFFRAC.Evaluation. La identificación de las fases cristalinas se llevó a cabo tomando en cuenta las posiciones más intensas como función de la variación angular 2θ referida como valor de la distancia interplanar d (Å). Las fases se identificaron por comparación con las tarjetas de la base de datos ICDD-PDF4 (International Centre for Diffraction Data - Power Diffraction File).

2.4.2 Espectroscopía de absorción infrarroja (FTIR)

Para la determinación de los diferentes modos vibracionales se empleó un espectrofotómetro Perkin Elmer 400, con transformada de Fourier y reflectancia total atenuada (ATR). La adquisición de los espectros se realizó en el infrarrojo medio de 4000 a 400 cm^{-1} , con una resolución máxima de 4 cm^{-1} y velocidad de barrido de 5KHz.

2.4.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El análisis de la morfología y la composición química por SEM se realizó en un microscopio Jeol JSM 5600 LV con detector de rayos X Voyager Thermo Scientific a 20 KV. Para realización de los mapeos se empleó un microscopio de ultra-alta resolución Jeol 7800, con filamento de emisión de campo y detector de rayos X, OXFORD X a 12 KV.

2.4.4 Análisis textural

La determinación del área específica, volumen de poro total y distribución de tamaño de poro se realizó en un equipo Quantachrome Autosorb MP-1, utilizando N_2 como adsorbato a una temperatura de -196 °C. Las muestras fueron previamente desgasificadas en vacío a 200 °C a una velocidad de calentamiento de 1 °C/min durante 3 h. El área específica se determinó por el método BET (Brunauer–Emmet–Teller) aplicado a la rama de adsorción. El volumen de poro total

se estimó a partir de la cantidad total de gas adsorbido, en el punto de datos más cercano a $p/p_0=0.99$ en la rama de desorción. La distribución del tamaño de poro se obtuvo por el método BJH (Barrett-Joyner-Halenda), utilizando la rama de desorción.

2.4.5 Análisis térmico

Para llevar a cabo el análisis térmico por TGA y DTG se empleó un calorímetro SDT Q600 simultáneo TGA-DSC, TA Instruments con sensibilidad de 0.1 μg y 0.001 $^{\circ}\text{C}$, precisión de $\pm 2\%$, horno bifilar-wound y termopar de Pt/Pt-Rh tipo R. La pérdida de masa, debido a la deshidratación y la deshidroxilación en los GP (polvo) se registró desde temperatura ambiente hasta 1000 $^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de aire.

2.5 Análisis mineralógico y cuantificación de fases en caolinita (Kao)

El análisis mineralógico y la cuantificación de las fases en la caolinita se llevó a cabo mediante difracción de rayos X de polvos, en un difractómetro EMPYREAN equipado con tubo de Cu de foco fino, operado a 45 KV y 40 mA, filtro de níquel y detector 3D. Para lo cual, la muestra fue previamente homogenizada y tamizada con una malla 325 (45 μm), para colocarla en un portamuestras de aluminio de doble carga. La muestra se examinó en el intervalo de 5 a 110 $^{\circ}$ de 2θ , empleando un tamaño de paso de 0.006 $^{\circ}$ y un tiempo de integración de 90 s por paso.

Para la identificación de las fases se utilizó el software Highscore Plus[®] y las bases de datos: ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) e ICDD (International Center for Diffraction Data). El análisis cuantitativo se llevó a cabo mediante el método de refinamiento Rietveld a través del software Highscore Plus; refinando los parámetros siguientes: cero, desplazamiento, fondo (6 coeficientes), factor escala, y parámetros de celda para todas las fases. En particular, para los filosilicatos (illita y caolinita), se refinaron también la orientación preferencial y morfología.

Capítulo
Resultados y Discusión | **3**

Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización del precursor; del diseño de experimentos, y su análisis estadístico asociado en la activación de *MKao* con KOH; y la caracterización de los geopolímeros consolidados.

3.1 Características del precursor

La reacción alcalina de metacaolinita (*MKao*), con hidróxido de potasio se llevó a cabo a partir de una *MKao* obtenida por tratamiento térmico (800 °C por 3 h), de una caolinita comercial, con un 80% de pureza y una relación molar Si/Al de 1.03.

En el Anexo se presenta la caracterización detallada de la caolinita (*Kao*) utilizada como materia prima.

En la Tabla 6 se resumen las características de la materia prima y del precursor empleados en la síntesis de los geopolímeros.

Tabla 6. Características de *Kao* y *MKao*.

Composición química equivalente [% peso]		Composición mineralógica [%]*			
Caolinita	SiO ₂	48.45	Caolinita	79.40	
	Al ₂ O ₃	35.85	Cuarzo	2.30	
	K ₂ O	1.92	Illita	2.80	
	CaO	0.11	Microclina	15.50	
	Fe ₂ O ₃	0.45	Reacciones térmicas*		
	Na ₂ O	0.03	535.86 °C	Endo	11.15%
	MgO	0.10	991.50 °C	Exo	-
	MnO	0.04			
	TiO ₂	0.35	Tamaño de partícula	≤38 μm	
	P ₂ O ₅	0.42			
	Ppc	12.28	Área específica	9.9 m ² /g	
	Total	100.0			
	Metacaolinita			Composición mineralógica	
Tratamiento térmico 800 °C, 3h		Cuarzo			
		Illita			
		Microclina			
		Área específica	10.2 m ² /g		

* Anexo

3.2 Análisis estadístico del diseño de experimentos $2^K + 2$.

Los valores de la resistencia a la compresión (RC) obtenidos para los GP de acuerdo al diseño factorial $2^K + 2$ se presentan en la Tabla 7 y Figura 8.

Tabla 7. Valores de la RC obtenidos para los geopolímeros, a las condiciones experimentales para cada prueba.

EXP	Valores reales					
	A: Concentración	B: Temperatura	C: HR	D: Tiempo	RC (promedio) n=3	Desviación estándar n=3
	M	°C	%	días	MPa	
1	12	60	95	7	6.70	0.13
2	8	60	95	7	4.96	0.22
3	8	60	85	7	7.71	0.11
4	12	40	95	7	5.85	0.13
5	8	60	95	28	6.37	0.27
6	8	40	95	28	5.30	0.29
7	10	50	90	14	10.46	0.30
8	10	50	90	14	10.02	0.12
9	12	60	95	28	9.70	0.10
10	12	60	85	28	19.96	0.11
11	8	60	85	28	8.23	0.28
12	12	40	85	7	7.73	0.20
13	8	40	85	28	6.21	0.36
14	8	40	85	7	4.17	0.25
15	8	40	95	7	2.78	0.21
16	12	40	95	28	8.08	0.32
17	12	40	85	28	13.42	0.28
18	12	60	85	7	11.65	0.12

n= número de determinaciones

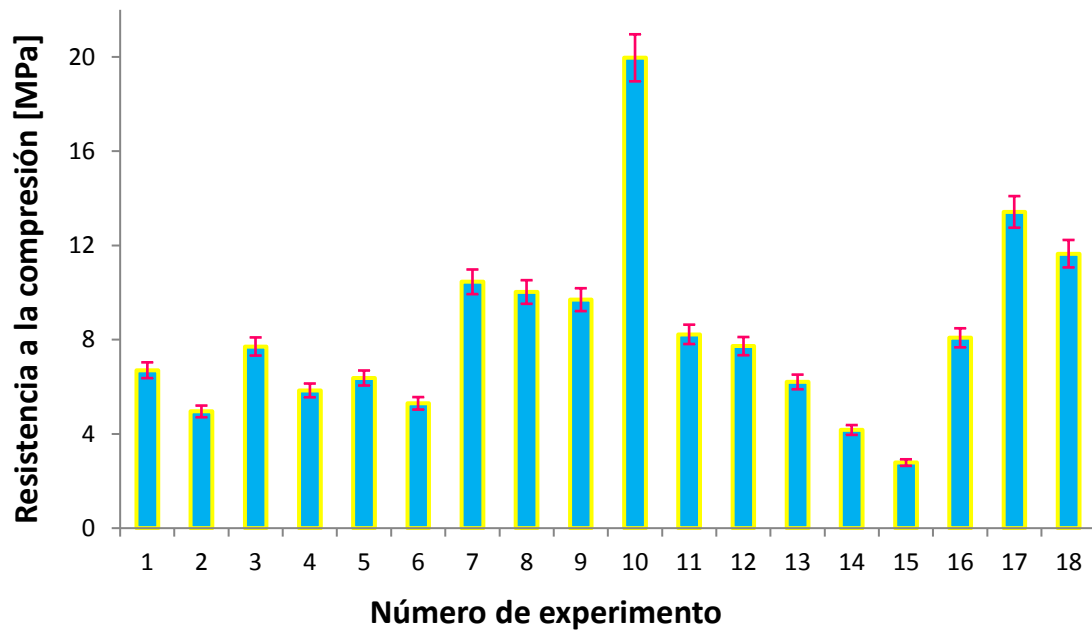


Figura 8. Gráfico representativo de los resultados de las pruebas de resistencia a la compresión de los GP obtenidos en cada experimento.

La Figura 8 muestra que en los dieciocho experimentos realizados se obtuvieron valores de resistencia a la compresión que oscilaron en un intervalo amplio, desde 2.78 ± 0.53 a 19.96 ± 0.26 MPa. Se observa que, cinco condiciones diferentes de activación, desarrollan una resistencia superior a los 10 MPa. La resistencia más alta obtenida en este diseño es de 19.96 MPa (EXP 10), y corresponde a la activación de *MKao* con KOH a una concentración 12 M, a 28 días de curado a 60 °C y 85% HR.

Los resultados de la Tabla 7 fueron analizados estadísticamente, para determinar el factor o conjunto de factores que presentan una influencia significativa, sobre la resistencia a la compresión de los GP de *MKao*, y su validez. El estudio estadístico incluyó: el análisis de la varianza ANOVA y el análisis de los efectos estandarizados (Gráfico de Pareto).

3.2.1 Análisis de la varianza ANOVA

El análisis de la varianza (ANOVA) de los factores estudiados en este trabajo, se presenta en la Tabla 8. Los factores, con los valores de P menores a 0.05, para un nivel de confianza del 95%, se consideraron estadísticamente significativos sobre la variable de respuesta (resistencia a la compresión). El valor de R^2 [0-100 %] se empleó para determinar si el modelo estimado, explica los datos observados para la variable de respuesta. Dado que R^2 sobre estima la habilidad del modelo para predecir la respuesta, también se evaluó el valor de $R^2_{ajustado}$, con respecto a los grados de libertad.

Tabla 8. Tabla ANOVA del diseño experimental $2^K + 2$.

Factor	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
A:Concentración	92.0113	92.0113	34.32	0.0006
B:Temperatura	26.9024	26.9024	10.03	0.0158
C:Humedad Relativa	50.1795	50.1795	18.72	0.0035
D:Tiempo	44.6391	44.6391	16.65	0.0047
AB	0.6119	0.6119	0.23	0.6474
AC	13.2005	13.2005	4.92	0.0620
AD	11.8181	11.8181	4.41	0.0739
BC	7.9905	7.9905	2.98	0.1279
BD	0.0036	0.0036	0.00	0.9719
CD	2.5640	2.5640	0.96	0.3607
Error total	18.7664	2.6809		
Total (corr.)	268.6870			

$R^2 = 93.02\%$

$R^2_{ajustada \text{ por G.L}} = 83.04\%$

Error estándar del Est. = 1.6374

Error absoluto medio = 0.8063

Estadístico Durbin-Watson = 1.9184 (P=0.2413)

Autocorrelación residual de Lag 1 = 0.0108

El análisis de la varianza muestra que los factores estadísticamente significativos para el desarrollo de la resistencia a la compresión, en los GP, son: A , concentración; B , temperatura; C , humedad relativa y D , tiempo. El valor de R^2 indica que el modelo obtenido explica el 93.02% de los datos experimentales para la resistencia a la compresión, con un nivel de confianza del 95%. El valor de $R^2_{ajustado}$ del 83% denota que el modelo es adecuado para llevar a cabo la optimización del diseño [Montgomery, 2004; Box y col., 2002].

3.2.2 Análisis de los efectos estandarizados (Gráfico de Pareto)

El gráfico de Pareto es una representación de los efectos de cada factor estadísticamente significativo, desplegados en orden decreciente de su magnitud absoluta con un nivel de confianza del 95% (nivel de significancia, α del 5%). Los factores (barras) que se encuentren por encima de la línea vertical (α) son estadísticamente significativos. El color de las barras determina, si el efecto de cada factor es positivo (azul) o negativo (gris) (Figura 9).

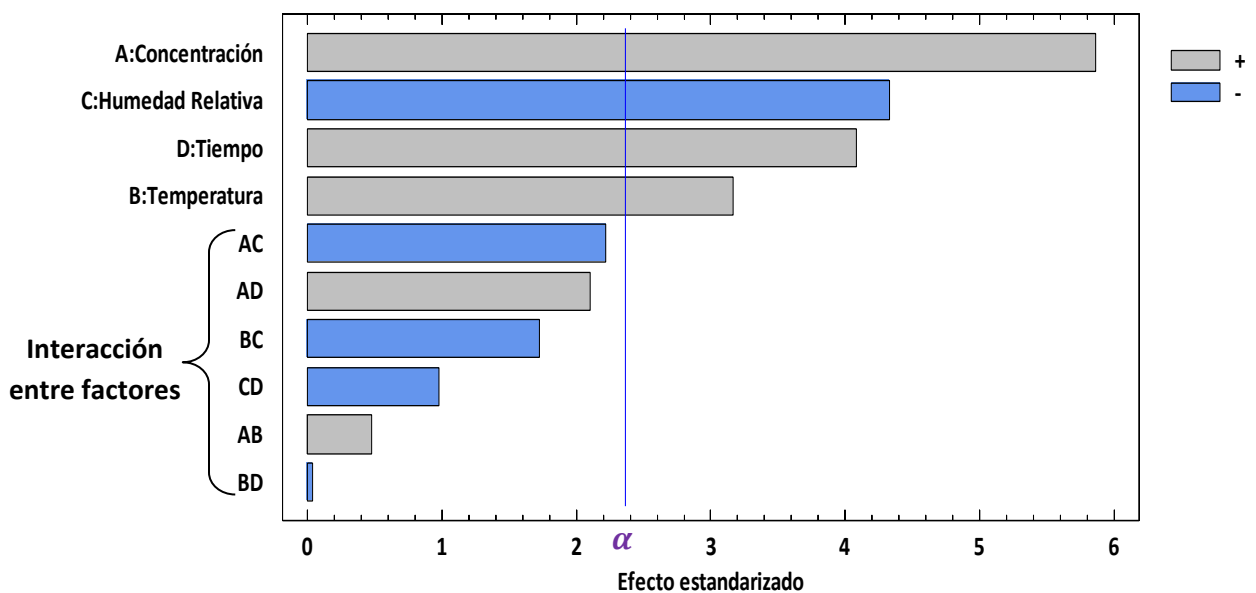


Figura 9. Gráfico de Pareto estandarizado del diseño experimental $2^K + 2$.

El análisis de los resultados derivados del diagrama de Pareto, indica que la concentración y las condiciones curado son estadísticamente significativos, en el orden creciente: concentración > humedad relativa > tiempo > temperatura ($A > C > D > B$). Se observa que el factor C tiene un efecto negativo sobre la resistencia de los GP, es decir, un aumento en la humedad relativa disminuye la resistencia; mientras que los factores A , D y B tienen un efecto positivo.

La ecuación de regresión (E3) que ajusta los datos de la resistencia a la compresión, corresponde a un modelo estadístico de primer orden, con la expresión siguiente (el nivel de los factores está especificado en sus unidades reales):

$$\text{Resistencia a la compresión (RC)} = 8.35 + 2.40*A + 1.30*B - 1.77*C + 1.67*D + 0.20*AB - 0.91*AC + 0.86*AD - 0.71*BC - 0.01*BD - 0.40*CD \quad (\text{E3})$$

La superficie de respuesta, en la Figura 10, es la representación gráfica de la predicción de la resistencia a la compresión, como una función de cualquier par de factores experimentales. Esto es, la superficie de respuesta indica la trayectoria para la optimización de la resistencia en los GP, cuando los factores significativos, se encuentran en su configuración, conocida como el valor óptimo. La flecha representa la dirección o ruta de escalamiento (ascendente) para incrementar el rendimiento de la resistencia, a medida que la concentración aumenta, y la humedad relativa disminuye; manteniendo la temperatura y el tiempo en sus niveles más altos (B=1 y D=1, valores codificados). Así, la superficie representa una aproximación del comportamiento de la variable de respuesta, que depende de los valores de cada factor, de acuerdo al diseño-modelo empleado.

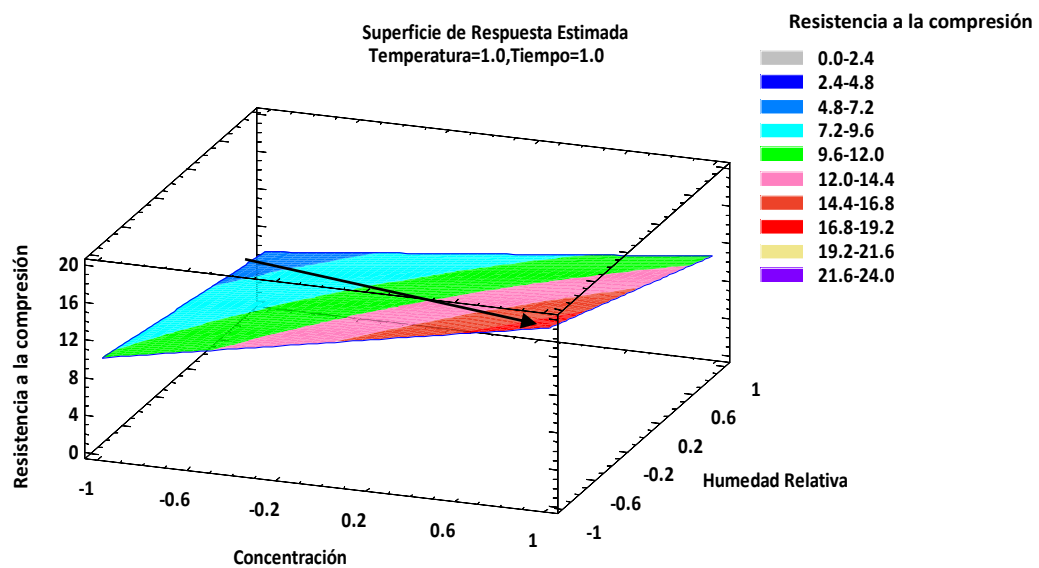


Figura 10. Gráfico de superficie de respuesta estimada para la resistencia a la compresión.

El gráfico de contorno o curvas de nivel equivalentes a la superficie de respuesta del modelo ajustado, representa el comportamiento de la superficie, en dos dimensiones. Cada franja representa un número de combinaciones de concentración y humedad relativa (A, C) para los cuales la resistencia media esperada, se encuentra en un intervalo determinado (Figura 11).

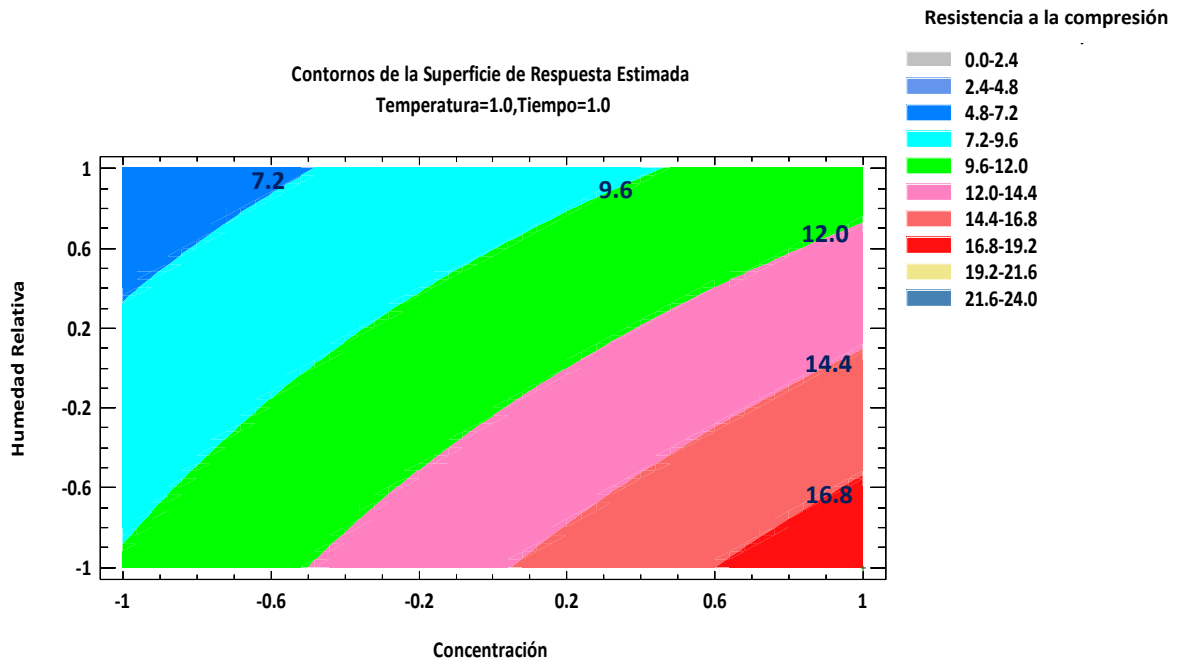


Figura 11. Gráfico de contorno de la superficie de respuesta estimada para la resistencia a la compresión.

3.3 Factores principales: Influencia en la resistencia a la compresión de los GP.

En esta sección se muestran los resultados obtenidos del estudio de los factores principales y su influencia o efecto sobre la resistencia a la compresión; así como su correlación con la microestructura, a través de la caracterización de los GP, por las diferentes técnicas de análisis.

3.3.1 Concentración del activador [KOH]: Factor A

La influencia de la concentración de KOH, en el desarrollo de la resistencia a la compresión, se presenta en la Figura 12. En la cual se observa que, con el aumento en la concentración de KOH, de 8 a 12 M, se presenta un efecto positivo, es decir un incremento de la resistencia en los geopolímeros. El incremento observado depende de las condiciones de curado (la temperatura, el tiempo y la humedad relativa). Así, para la activación de *MKao* con KOH a una concentración de 8 M, se obtiene una resistencia de 8.23 ± 0.65 MPa a 60 °C y 85% HR a 28 días de curado; con una concentración de 12 M, el valor de la resistencia a la compresión, es de 19.96 ± 0.30 MPa; lo que representa un aumento del 58.77% (Figura 12, b). Mientras que, los 28 días de curado, la activación a 40 °C y 95% HR, muestra un incremento en la resistencia del 34.41% al pasar 8 a 12 M de KOH.

El aumento en la concentración de KOH no sólo favorece el aumento de la resistencia, sino da lugar a la formación de especies carbonatadas, como es la calcinita; en función de las condiciones de humedad relativa y de la temperatura, lo que se corrobora por XRD y FTIR para los GP activados con 12 M (Figuras 13 y 14).

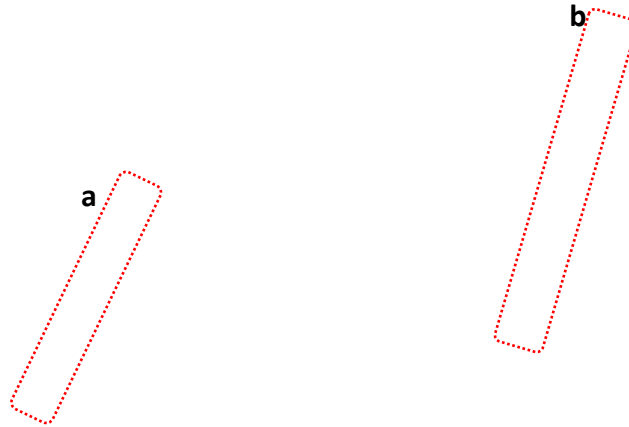


Figura 12. Influencia de la concentración de KOH en la resistencia a la compresión a diferentes tiempos, temperaturas y humedades de curado.

El análisis por difracción de rayos X, indica, que los GP están constituidos por una fase amorfa en proporción mayor, y en menor, por una cristalina, en donde cuarzo, illita y microclina persisten desde el precursor; lo que sugiere que estas fases no toman parte en la geopolimerización. El aumento en la concentración del activador, modifica la línea base de los difractogramas, que indica cambios en la proporción de la fase amorfa. El halo amplio y difuso presente en la *MKao*, de 15-30° de 2θ , se desplaza hacia la derecha de 20 a 35° de 2θ , dicho cambio sugiere la formación de una nueva fase amorfa de aluminosilicato, la cual ha sido descrita como gel geopolimérico, el principal responsable de las propiedades cementantes en los GP (Figura 13) [Zhang y col., 2012].

Figura 13. Patrones de XRD para los diferentes geopolímeros representativos, la *MKao* y la *Kao*.

Los espectros de FTIR de los GP representativos, en la Figura 14, muestran la influencia de la concentración de KOH en la intensidad, y la posición de las bandas, en las regiones de: $4000-3300\text{ cm}^{-1}$, $1200-850\text{ cm}^{-1}$, y de $800-400\text{ cm}^{-1}$; lo que permite determinar el ordenamiento microestructural de corto alcance en los geopolímeros.

EXP 15: 8M-40 °C-95%-7 días: 2.783 MPa
EXP 10: 12M,-60 °C-85%-28 días: 19.963 MPa
EXP 18: 12M-60 °C-85%-7 días: 11.649 MPa
EXP 17: 12M-40 °C-85%-28 días: 13.422 MPa
EXP 9: 12M-60 °C-95%-28 días: 9.698 MPa
EXP 11: 8M-60 °C-85%-28 días: 8.226 MPa

Figura 14. Espectros de FTIR para la *MKao* y los diferentes GP representativos.

En la región de $4000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, los geopolímeros presentan una banda ancha e intensa localizada en el intervalo de $3400\text{ a }3200\text{ cm}^{-1}$, correspondiente a la vibración de -OH , y otra ubicada de $1640\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$ asociada a la vibración de flexión de los enlaces O-H-O ; ambas indican que los GP contienen agua, ya sea estructural o de humedad [White y col., 2011]. La disminución en la intensidad y el ancho de estas dos bandas al pasar de 7 a 28 días de curado (EXP 18: 7 días, EXP 10: 28 días), explica la evolución de la reacción de policondensación (Figura 15) [Autef y col., 2013].

Figura 15. Espectros de FTIR para la *MKao* y los diferentes GP representativos, en el intervalo de 4000-1500 cm^{-1} .

En la región, de 1500-400 cm^{-1} , se presenta uno de los cambios importantes, el desplazamiento, a números de onda más bajos de la banda correspondiente a la vibración de estiramiento asimétrico de los enlaces Si-O-T (T=Si, Al), de 1048 a 980-950 cm^{-1} . Los espectros indican que este desplazamiento está en función de la concentración del activador, siendo mayor para el geopolímero (EXP 10) con la resistencia más alta, y que corresponde a la activación con 12 M de KOH, de 1048.6 a 956.2 cm^{-1} (Figura 16). Mientras que, para el GP (EXP 15) activado con 8 M, y con la resistencia más baja, el desplazamiento es menor (de 1048 a 975.8 cm^{-1}). El corrimiento de esta banda se ha relacionado, con la sustitución parcial de silicio por aluminio, y la consecuente formación del enlace

débil Al-O, debido a la disolución del precursor, durante la geopolimerización. Posteriormente su reincorporación en la red, modifica el ambiente químico local del enlace Si-O. El cambio progresivo de esta banda a números de onda más bajos, indica la ruptura de la red de la metacaolinita, conformada por tetraedros TO_4 (T= Si, Al) unidos a través de oxígenos puente, conocidos como BO (por sus siglas en inglés: bridging oxygen), y su reorganización posterior por policondesación, para la formación de la nueva red geopolimérica [Liew y col., 2012; Zhang y col., 2012; Valcke y col., 2015; Ress y col., 2008; Kamseu y col., 2013; Autef y col., 2013; Pierce y col., 2015]. El desplazamiento observado, de la banda correspondiente al estiramiento asimétrico de Si-O-T a números de onda más bajo, para la activación de metacaolinita con KOH a 12 M, se ha relacionado cualitativamente con el aumento de la cinética de la geopolimerización [Sabbatini y col., 2016].

La banda localizada, de $980-950\text{ cm}^{-1}$, se ha relacionado a la vibración de estiramiento para los sitios de oxígeno no puente, conocidos como NBO (por sus siglas en inglés: non-bridging oxygens) en los enlaces Si-O-K [Zhang y col., 2012]. La posición de esta banda es un indicativo del cambio en la longitud y el ángulo de los enlaces que conforman la red. Su desplazamiento a números de onda más bajos señala un incremento en la longitud promedio del enlace Si-O, y en el carácter iónico, así como una disminución en el ángulo del enlace; por efecto en la reducción en la constante de la fuerza vibracional (Figura 16). Este cambio se atribuye al aumento en la proporción de NBO (de unidades Q^4 a Q^3 y Q^2) en la red [Nazari y Khalaj, 2012; Ress y col., 2008]. El ancho de esta banda, se relaciona a la naturaleza amorfa de los GP, que caracteriza el ordenamiento de corto alcance de los tetraedros de Si y Al. Lo que es consistente con lo observado por XRD [Soleimani y col., 2012; Gao y col., 2013; Yunsheng y col., 2010; Longhi y col., 2016]. La disminución en la intensidad de las bandas en 435 y 795 cm^{-1} , correspondientes a la vibración flexión de TO_4 y a la flexión de $Al^{IV}-O$, respectivamente, sugiere cambios en la red por la ruptura de la estructura de la metacaolinita [Zhang y col., 2012].

Figura 16. Posición de la banda característica (estiramiento asimétrico de Si-O-T) de los GP en función de la concentración de KOH.

Las bandas localizadas en 1440-1350 cm^{-1} , asociadas al estiramiento asimétrico de los enlaces O-C-O y C-O en el CO_3^{2-} , se vinculan a la presencia de carbonatos. Generalmente, los geopolímeros obtenidos por activación con disoluciones alcalinas concentradas ($> 10 \text{ M}$) presentan estas bandas [Kamseu y col., 2013; Provis y col., 2015]. Este mismo comportamiento se observa en los GP obtenidos por activación con 12 M de KOH (EXP: 9, 17, 18) (Figura 17).

En la región de 830-400 cm^{-1} se observan una serie de bandas débiles y anchas localizadas entre: 830-860 cm^{-1} , que corresponden a la vibración por tensión asimétrica de aluminio en coordinación tetraédrica, característica de los geopolímeros; entre 690-570 cm^{-1} se atribuyen a la vibración por tensión simétrica de los enlaces Si-O-T (T=Si, Al), las cuales indican la polimerización de las unidades estructurales, después del proceso de curado. De 430-415 cm^{-1} se localiza la vibración de flexión de

los enlaces Si-O [Lancelloti y col., 2013; Pierce y col., 2015; Autef y col., 2013]. Después de la activación alcalina, las bandas debidas al estiramiento de Al^{VI}-OH en 795.1 cm⁻¹, y a la vibración de flexión del enlace Si-O (TO₄), en la *MKao*, disminuyen considerablemente su intensidad; y una nueva banda se observa en ~ 710 cm⁻¹, que indica la formación de [AlO₄]⁵⁻ [Rahier y col., 2007].

Figura 17. Espectros de FTIR para la *MKao* y los diferentes GP representativos en el intervalo de 1500-400 cm⁻¹.

El análisis de los resultados indica, que el medio alcalino alto, permite la disolución de metacaolinita, para liberar las unidades tetraédricas de SiO₄ y AlO₄, promover su policondensación, y finalmente la consolidación del gel geopolimérico [Liew y col., 2016]. La diferencia, en el tamaño y la basicidad del catión alcalino, se han propuesto como las principales causas que modifican la velocidad de

disolución y de policondensación [Gharzouni y col., 2016]. Geopolímeros producidos a partir de KOH ($\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{MOH}$, $M = \text{Na}^+, \text{K}^+$), han mostrado mejores resistencias a la compresión (4M=17, 6M=22, 8M=27, 10M=29 y 12M=32 MPa), en comparación con los obtenidos a partir de NaOH (4M=10, 6M=12, 8M=20, 10M=25 y 12M=13 MPa) [Liew y col., 2016; Hounsi y col., 2014]. Lo que se ha explicado, debido a que en una primera etapa, la basicidad alta del sodio a través de grupos OH^- , promueve la disolución de la metacaolinita, mediante la redistribución de su densidad electrónica alrededor de los átomos de silicio. Lo que debilita los enlaces Si-O-Si, y los hace susceptibles a la ruptura, y a la formación de los grupos silanol (-Si-OH) y sialato (-Si-O-). En una segunda etapa, la formación de oligómeros grandes, por condensación es mayor con potasio; como consecuencia de su tamaño ($\text{K}^+ = 1.33 \text{ \AA}$, $\text{Na}^+ = 0.95 \text{ \AA}$). Además, se sabe que incrementa la velocidad de policondensación [Gharzouni y col., 2016]. Lo que produce matrices con resistencias mecánicas altas [Lemouagna y col., 2016]. De tal forma que, la relación Si/M se convierte en un factor dominante, durante la policondensación (segunda etapa). En este caso se observa que, cuando la relación Si/K de 0.86 (8 M de KOH), disminuye a 0.58 (12 M de KOH), se obtiene un incremento en la resistencia a la compresión.

Se ha encontrado que, geopolímeros activados con sodio, son propensos a la formación de carbonatos, debido a la movilidad mayor de los cationes de sodio, dentro de la estructura, en comparación con los de potasio; particularmente cuando se exponen a ciclos de curado en humedad alta [Allahverdi y col., 2016]. Los resultados obtenidos, en este trabajo confirman que la activación de metacaolinita con KOH, permite desarrollar geopolímeros libres de carbonatos (EXP 10), y que su formación está en función de las condiciones de curado, principalmente de la humedad relativa (EXP 15), y de la concentración de KOH alrededor de 12 M. Así, la elección del metal alcalino y su concentración, como precursor, resulta esencial en el mecanismo de la reacción, y en las propiedades del material consolidado.

Los resultados muestran que el aumento en la concentración de los iones K^+ y OH^- , tiene una función catalítica en la disolución de $MKao$ (Figuras 16 y 17). Conforme se incrementa la concentración del KOH, las unidades TO_4 (T=Si, Al) disponibles en el medio, se disuelven y se condensan para dar lugar a la nueva red polimérica. De esta forma, el grado de polimerización, depende de la concentración

de KOH. Lo que se corroboró por los análisis de FTIR, a través de los cambios en el desplazamiento, a números de onda bajos, y el aumento en el ancho de la banda característica de los GP; los que corresponden al estiramiento simétrico de los enlaces Si-O-T (T= Si, Al), desde 1100 cm^{-1} a los $980\text{-}950\text{ cm}^{-1}$. Estos cambios indican, un aumento en la sustitución de Si^{IV} por Al^{IV} , debido a que el enlace Al-O al ser más débil que el enlace Si-O, produce un cambio en la banda característica a números de onda bajos, lo cual es consistente con la formación del geopolímero.

Las imágenes por SEM de los geopolímeros sintetizados confirman que, la concentración de KOH influye en la RC (Figuras 24 y 25). En la reacción de metacaolinita a concentraciones bajas (8 M) de KOH se observa *MKao* residual (Figura 26); lo que produce una microestructura porosa. Estos resultados, contrastan con los obtenidos para una *MKao* activada, con una concentración 12 M de KOH, que produce GP con resistencia alta, revelando una matriz densa, con partículas aisladas de metacaolinita. Así, las micrografías por SEM de los GP sintetizados, confirman que una concentración baja de KOH, limita la disolución de la metacaolinita. Dado que, la disolución de *MKao* continúa, mientras la gelificación tiene lugar, se origina el revestimiento del gel sobre la superficie de las partículas de metacaolinita, aún sin disolver; lo que afecta su disolución, al obstaculizarse el transporte de masa. Esto se ha considerado como una de las razones de la disolución incompleta de la metacaolinita. Su evolución a un gel estable, depende de su ordenación y reorganización en el tiempo. Lo que está sujeto a las condiciones de síntesis [Lemougna y col., 2016; Duxson y col., 2007; Weng y col., 2005]. La disolución incompleta de metacaolinita por activación con MOH y/o M_2SiO_3 , también ha sido indicada en otros trabajos. En los que se observa una microestructura, conformada por el precursor empleado, en una matriz porosa [Lemougna y col., 2016; Zhang y col., 2015; Bing-hui y col., 2014]. Autef y col., (2013) han propuesto una representación esquemática de estas observaciones, para la activación de metacaolinita con silicato de potasio (Figura 18). En donde las capas parcialmente disueltas de metacaolinita, en gran cantidad, son revestidas de gel, impidiendo su continua disolución, y la policondensación posterior. Lo que disminuye la RC debido a la mayor cantidad de especies sin reaccionar [Autef y col., 2013].

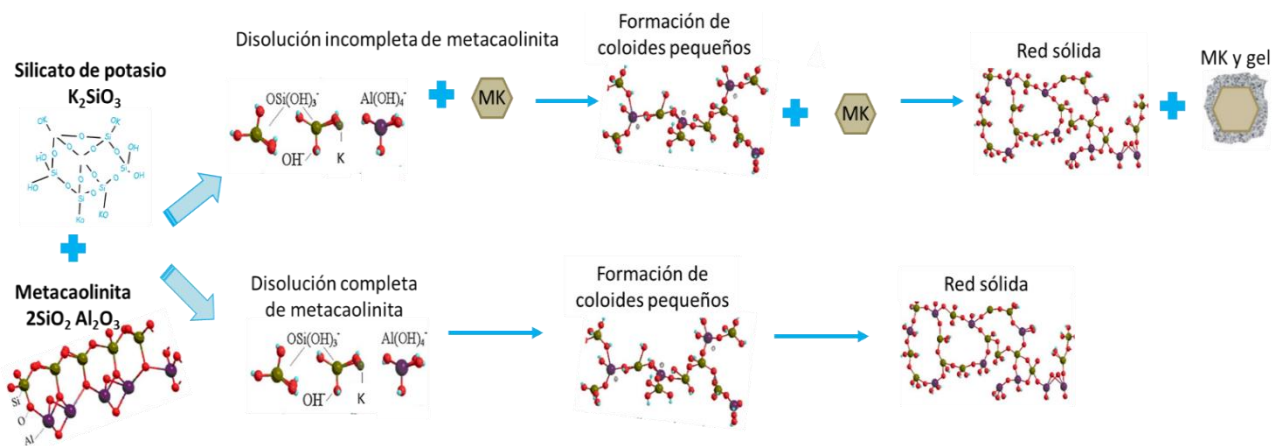


Figura 18. Representación esquemática de la geopolimerización en sus diferentes etapas (adaptado de Autef y col., 2013).

En este trabajo se verifica que la concentración de KOH y la microestructura (porosidad baja y densidad alta), están vinculadas con el desarrollo de la RC en los GP.

Los resultados confirman que, en la geopolimerización dos reacciones simultáneas se llevan a cabo: la disolución del silicio y del aluminio en el precursor, y la reorganización de las especies disueltas para formar la red amorfa. Por tanto, el papel del K^+ durante la síntesis es doble: promover la disolución de la metacaolinita y formar la red, mediante el equilibrio de cargas; debido a que la sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} genera una carga negativa [Komnitsas y col., 2007]. Así, la concentración de KOH debe estar en función del mecanismo del equilibrio de cargas (relación K/Al) [Panagiotopoulou y col., 2015; Sani y col., 2016; Criado y col., 2005]. Se observa que, cuando la relación K/Al es de 0.85 (KOH= 12M) se incrementa la resistencia a la compresión, en comparación con una relación K/Al igual a 0.57 (KOH=8M). Se ha propuesto que, por cada mol de $IVAl^{3+}$ se requieren 0.5 mol de K_2O para mantener la neutralidad eléctrica. Ésta es la razón por la que una relación K/Al, cercana o igual a uno, se requiere [Liew y col., 2016].

3.3.2 Humedad relativa de curado, % HR: Factor C

La humedad relativa durante el proceso de curado es un factor significativo, con un efecto negativo en la resistencia a la compresión. En un ambiente húmedo, alrededor del 85%, se consolidan los geopolímeros. Un medio de reacción húmedo, es importante para la disolución de la metacaolinita, a través de la hidrólisis; y favorecer el transporte de iones. El agua nominal, que se consume durante la disolución, se libera durante la policondensación; la cual es importante para evitar la pérdida rápida y excesiva de agua, durante el proceso de fraguado, y endurecimiento del geopolímero. El agua debe ser retenida en la estructura, para evitar la formación de grietas y poros, y mantener la integridad estructural del GP [Zuhua y col., 2009].

Por el contrario, un contenido de agua, mayor al 90%, promueve la formación de carbonatos, por absorción de CO₂ de la atmósfera. La presencia de carbonatos, en los GP, se ha relacionado con volúmenes de poro grandes, y con la pérdida de la resistencia mecánica [Gharzouni y col., 2016; Provis y col., 2015].

En la Figura 19, se muestra la tendencia de la resistencia a la compresión en los GP, con respecto al porcentaje de humedad relativa. Como se observa, el aumento en la HR al 95%, disminuye la resistencia a la compresión, para los diferentes tiempos y temperaturas de curado. Así mismo, el espectro de FTIR obtenido para el EXP 18 (12M, 60 °C, 85%, 7 días), indica que durante las primeras etapas del proceso, cuando se tiene una concentración alta de álcali disponible, la carbonatación ocurre rápidamente; y a medida que la geopolimerización transcurre (EXP 10: 12M, 60 °C, 85%, 28 días), el material endurece y se vuelve compacto, lo que dificulta al CO₂ absorberse en la matriz y formar carbonato (Figura 17).



Figura 19. Influencia de la HR de curado sobre la resistencia a la compresión a diferentes temperaturas de curado.

En pruebas de curado a HR entre el 50-70%, se han indicado tasas de carbonatación elevadas. Mientras que a HR>80% se encontró que, los poros al estar inundados por agua y KOH, dificultan la disolución de CO₂ en el medio de reacción; y por tanto una disminución importante en la formación de carbonatos [Provis y col., 2015; Criado 2005].

En este trabajo, el efecto del porcentaje de HR en la resistencia mecánica de los geopolímeros de *MKao*, activados con KOH, demuestra, que un curado a una humedad relativa del 85% disminuye el proceso de carbonatación, lo que coincide con lo descrito por Provis y col., (2015) y Criado (2005) (Figura 20). El análisis comparativo por FTIR de los GP obtenidos a humedades del 85% HR (EXP 10, 11, 17) y 95% HR (EXP 9, 15), corrobora que la formación de carbonatos se favorece a humedades relativas del 95%, durante el proceso de curado; junto con una disminución de la resistencia a la compresión.

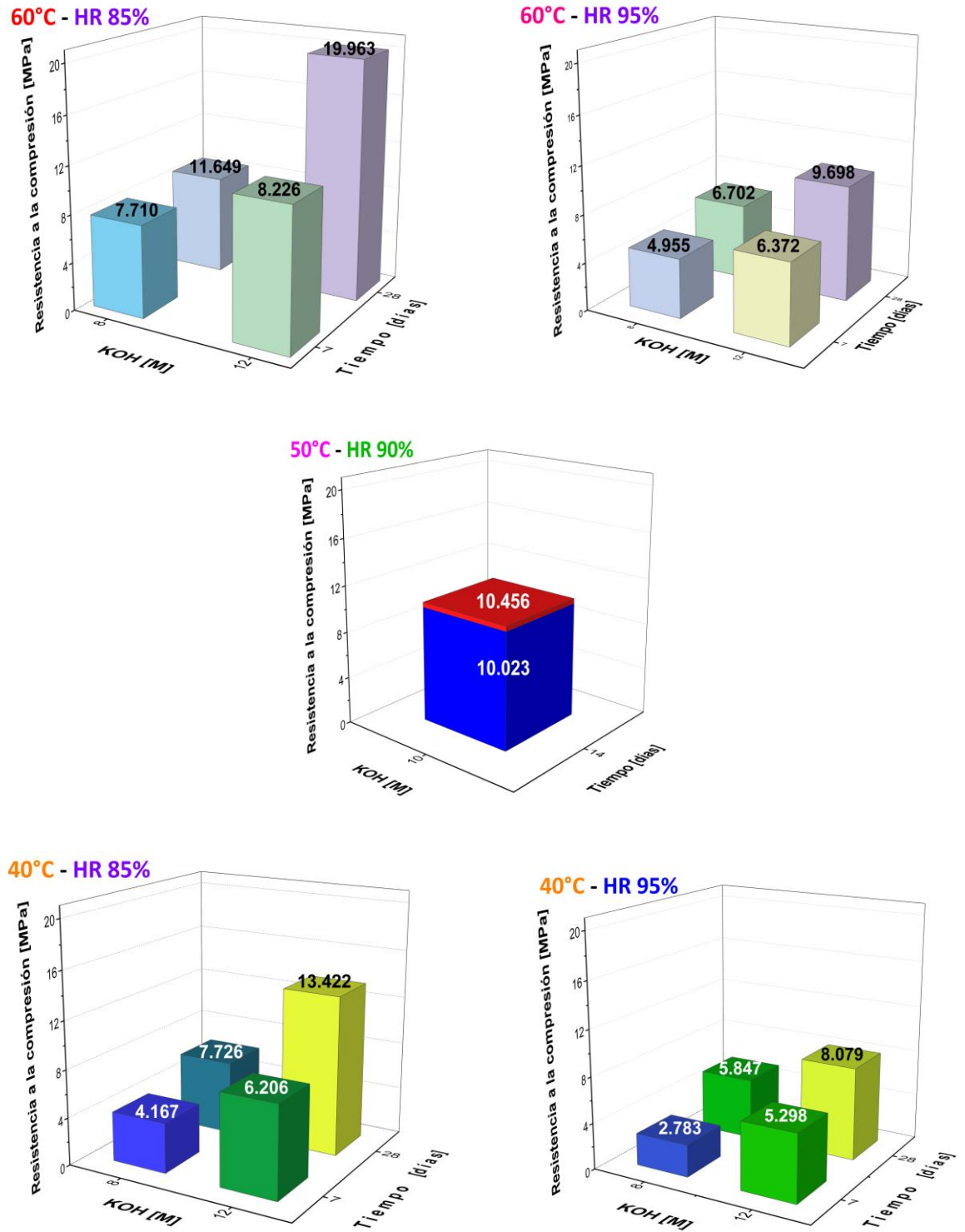


Figura 20. Influencia del porcentaje de HR sobre la resistencia a la compresión para los diferentes GP.

En el proceso de carbonatación, el CO₂ atmosférico penetra y difunde en los poros del GP, donde se combina con el agua presente, formando ácido carbónico (H₂CO₃), el cual reacciona, posteriormente, con el hidróxido de potasio formando carbonato. El proceso global de carbonatación verificado en este trabajo, coincide con las seis etapas propuestas, las cuales se resumen en la Tabla 9. Las etapas 2 y 3 están relacionadas con la disociación del ácido carbónico y el consumo de iones OH⁻, lo que origina una disminución importante del pH. Si bien, la reducción en la alcalinidad (neutralización parcial) del medio de reacción, desciende la tasa de disolución y la condensación del precursor, no restringe su geopolimerización [Criado y col., 2005; Bernal y col., 2011; Zhang y col., 2014]. De acuerdo con Mijarsh y col., (2014), la formación de carbonatos en la primeras etapas, es un proceso que compite, con la geopolimerización, originando geopolímeros con resistencia mecánica pobre (≤ 5 MPa) [Mijarsh y col., 2013]. Comportamiento que ha sido observado para los EXP 2 y 15, donde la resistencia a la compresión disminuye considerablemente de 19.96 MPa a 4.96 y 2.78 MPa, respectivamente, debido a la presencia de los carbonatos (Figura 21).

La disolución del hidróxido de potasio (reacción 3) permite mantener el pH alcalino (>8), de esta forma, se asume, que los iones potasio resultantes de la disolución de KOH, precipitan al combinarse con los iones de carbonato para formar carbonato de potasio. Dado que los iones de potasio, se encuentran dentro de la red de poros, se mueven fácilmente, por acción capilar hasta la superficie, dejando la superficie externa enriquecida con K⁺, los cuales se encuentran disponibles para reaccionar con el CO₂. La evaporación continua tiene lugar, lo que resulta en la formación de los depósitos superficiales de carbonato, conocidos como eflorescencias. Lo que se corrobora en las probetas obtenidas para los EXP 2, 9 y 15, en la superficie expuesta a la atmósfera (Figuras 21 y 22). Las etapas 1, 3, 5 y 6 de la carbonatación son instantáneas (Tabla 9); y controlan la disolución de KOH (etapa 4) y la disociación de H₂CO₃ (etapa 2) [Thiery y col., 2005].

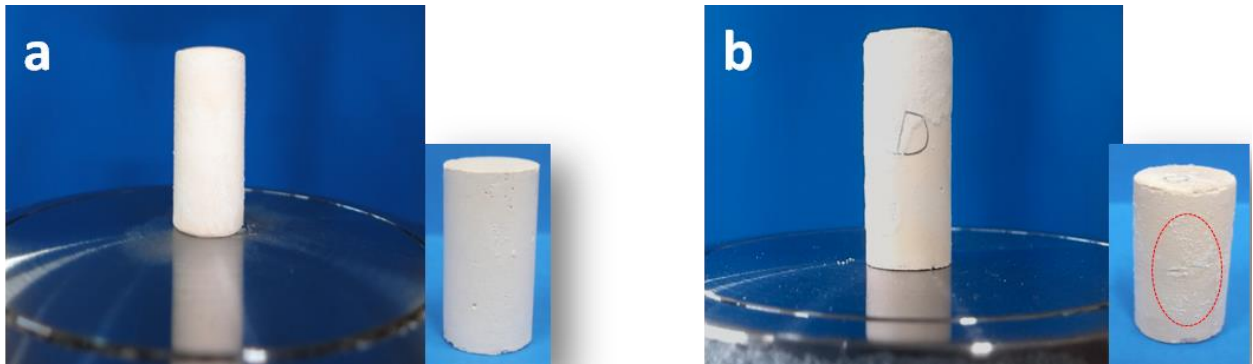


Figura 21. (a) Probeta sin eflorescencia (EXP 10) y (b) Probeta con eflorescencia superficial (EXP 15).

Tabla 9. Etapas del proceso global de la carbonatación (adaptado de Thiery y col., 2005).

Reacción	Etapas
$\text{CO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$	1
$\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}$	2
$\text{HCO}_3^-_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}$	3
$\text{KOH}_{(s)} \rightleftharpoons \text{K}^+_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)}$	4
$2\text{K}^+_{(aq)} + \text{CO}_3^{2-}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{K}_2\text{CO}_{3(s)}$	5
$\text{OH}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	6

La prueba de identificación general de los carbonatos a partir de una disolución de fenolftaleína al 1% (fenolftaleína/etanol) ha permitido mostrar la formación de carbonato (cambio de color debido al pH) en la superficie de los diversos materiales como cementos, morteros y hormigones. Así como, la estimación de la profundidad alcanzada por el frente de carbonatación. La prueba *cualitativa* de carbonatos se realizó mediante la aplicación del indicador de fenolftaleína sobre la superficie de las probetas, y algunos fragmentos obtenidos después de las pruebas mecánicas. El

cambio en la coloración de la superficie, a rosa obscuro, indicó que la superficie presenta un pH básico (pH= 8.2-10), y por lo tanto, la superficie se encuentra libre de carbonatos; mientras que en las superficies sin cambios en el color (pH<8) se corroboró la presencia de carbonatos [Vidaud, 2012].

Las probetas obtenidas en el EXP 10 presentaron una coloración rosa intenso en su superficie (externa como interna) (Figura 22.a), lo que sugirió la ausencia de carbonato; mientras que las probetas obtenidas en el EXP 15 mostraron zonas, donde la superficie no exhibió un cambio en el color, lo que indicó un grado de carbonatación de moderado a elevado, principalmente, en la superficie expuesta al ambiente (base superior y área lateral) (Figura 22.b).

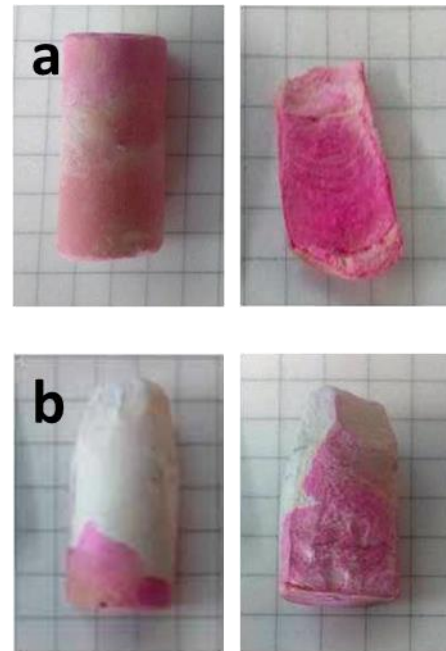


Figura 22. (a) Probeta sin eflorescencia (EXP 10) y (b) Probeta con eflorescencia superficial externa e interna (EXP 15).

La tendencia a la formación de carbonatos, se debe a la porosidad, y la distribución de tamaño de poro en la microestructura de los geopolímeros, antes y después del proceso de curado. Propiedades que son consideradas importantes, para la resistencia, la permeabilidad, la durabilidad, la difusión, y la tenacidad en los GP. Las cavidades y poros grandes, en la estructura del GP son los responsables de su resistencia mecánica pobre (≤ 5 MPa). La heterogeneidad, y los límites de grano propician tensiones locales, los cuales son concentradores de esfuerzos en el material, que permiten la formación, y la propagación de las grietas, y su posterior coalescencia

[van Deventer y col., 2010; Kamseu y col., 2013]. De acuerdo con Kamseu y col., (2013), el crecimiento y la propagación de las grietas, se acelera por la absorción de una especie química activa (carbonatos, cloruros, sulfatos), localizada en la punta de la grieta. En este caso, el exceso de iones K^+ conduce a la formación de carbonatos, donde las especies recién formadas provocan una tensión alrededor de la grieta, la cual es la fuerza impulsora para su propagación. En la formación de poros y cavidades, juegan un papel importante las condiciones de temperatura, y humedad relativa de curado, los cuales son parámetros críticos durante el fraguado y posterior secado de los GP. Ya que, se generan grietas por contracción del material como consecuencia de un secado rápido.

SEM se empleó para determinar la homogeneidad, la porosidad, y la morfología de los geopolímeros. Para los GP de los EXP 10 y 18, en la Figura 23, se muestran las micrografías de las superficies de fractura obtenidas, después de los ensayos de resistencia mecánica (compresión). Las micrografías indican que los geopolímeros presentan una transición en su microestructura al pasar de siete a veintiocho días; a los 7 se observó una microestructura amorfa, porosa y con grietas (a y b), y a 28 una superficie compacta, y libre de fracturas (c y d). Lo que demuestra un progreso de la reacción.

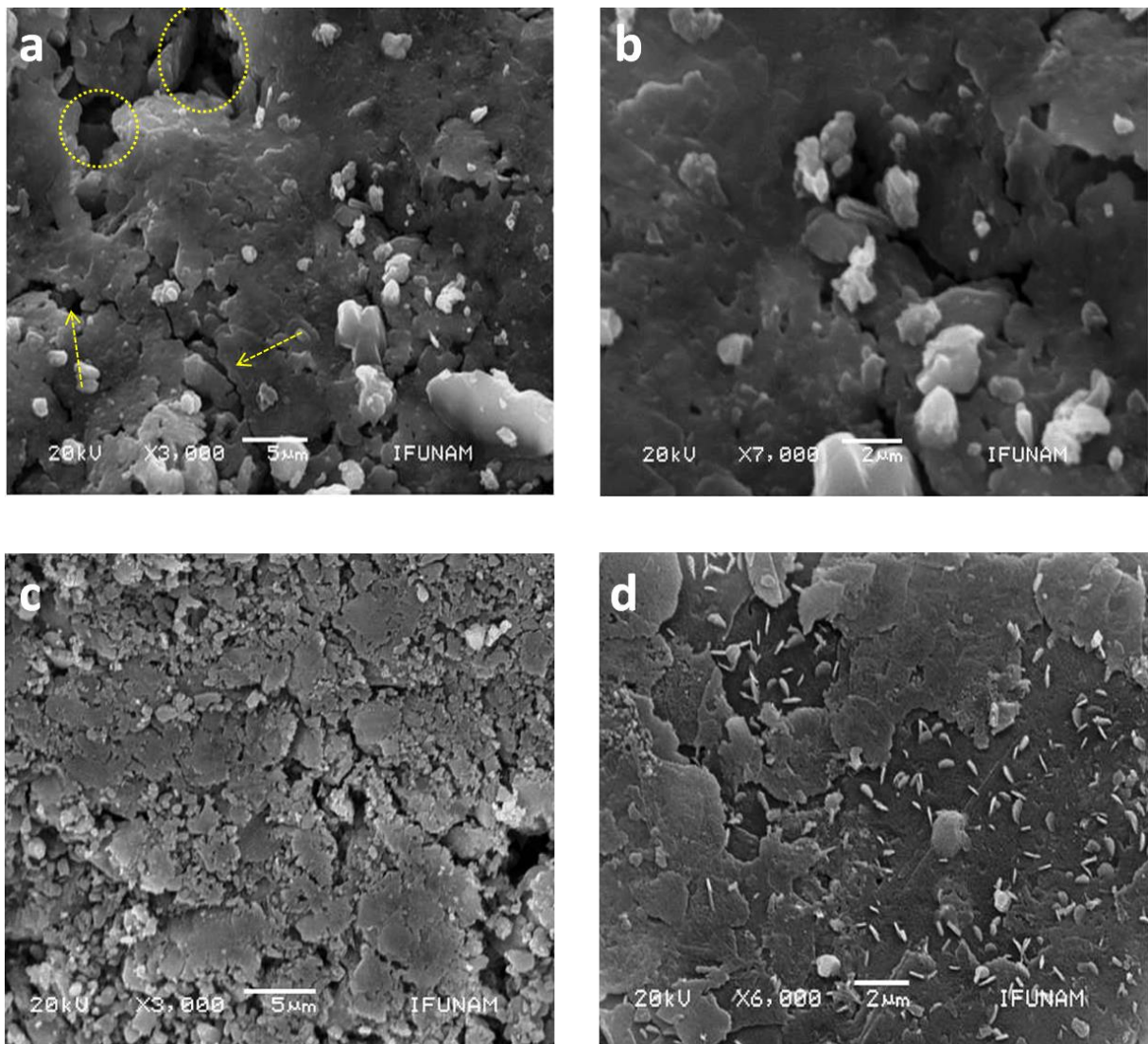


Figura 23. Micrografías obtenidas por SEM con electrones secundarios de los GP obtenidos para el EXP 18 (a, d) y para el EXP 10 (c, d). Las flechas amarillas indican la formación de grietas en la superficie. Las circunferencias punteadas de color amarillo indican la presencia de poros.

A los siete días, la presencia de poros, se debe a la evaporación rápida de agua durante el proceso de curado, y a la presencia de burbujas de aire atrapadas dentro del material. La reacción continúa, y a veintiocho días se tiene un avance en la formación de una microestructura compacta. En donde la salida gradual de agua evita la formación de poros grandes y grietas [Soliemani y col., 2012].

El análisis por microscopía de ultra-alta definición (13,000X) para el EXP 10 permite identificar la presencia de placas individuales, y aisladas, con bordes regulares y hexagonales, embebidas, y distribuidas en una matriz homogénea (superficie lisa); lo que sugiere que la metacaolinita no reacciona completamente. El mapeo de la superficie señala que aluminio, silicio y potasio se distribuyen homogéneamente en la superficie. El análisis químico por EDX del área seleccionada determina una relación Si/Al de 1.11 (Figura 24), y la ausencia de carbonatos, lo que se corrobora por XRD y FTIR.

De acuerdo con Rowles y O'Connor (2009) el pequeño incremento observado en la relación Si/Al, sugiere que las partículas presentan una composición química intermedia entre la metacaolinita, y la fase amorfa de aluminosilicato; lo que pone de manifiesto que la morfología, y la composición, corresponden a una metacaolinita *parcialmente disuelta* [Rowles y O'Connor, 2009]. Micrografías similares han sido obtenidas para geopolímeros de metacaolinita a diferentes condiciones de activación. En donde las placas, que se aglomeran formando escamas irregulares, se han atribuido a metacaolinita sin reaccionar, las cuales se encuentran embebidas en un material amorfo, y poroso [Alshaaer 2013; Zhang y col., 2012; Soleimani y col., 2012; Gao y col., 2013; Garzouni y col., 2016; Slaty y col., 2013].

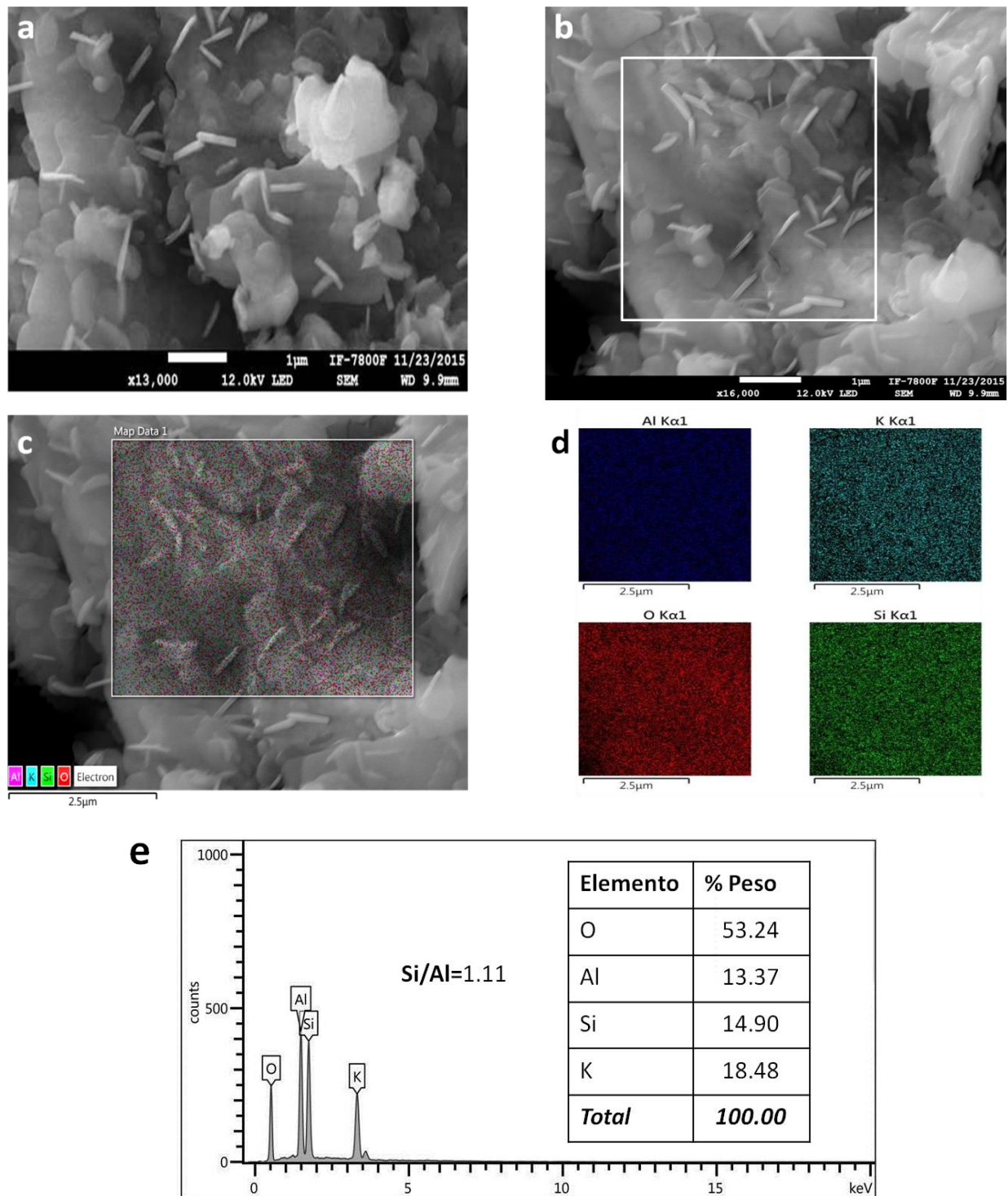


Figura 24. Micrografías obtenidas por SEM para el EXP 10 (a) y (b), (c) Área seleccionada para el mapeo, (c) Mapeo elemental y (d) EDX del área marcada en el inciso c.

Las micrografías para el geopolímero (EXP 15), con la resistencia más baja muestran una superficie heterogénea, donde se observan un número significativo de partículas irregulares, que conforman una estructura porosa (poros con diámetros entre 3-5 μm). Las micrografías a 7,000 y 13,000 X revelan la coexistencia del geopolímero y de las placas individuales (<2 μm) de metacaolinita residual; las cuales se distribuyen al azar sobre la superficie. Esto indica, que bajo estas condiciones, la disolución del precursor es incompleta, y las condiciones de curado no son las adecuadas para obtener una estructura compacta (Figura 25 (a) y (b)).

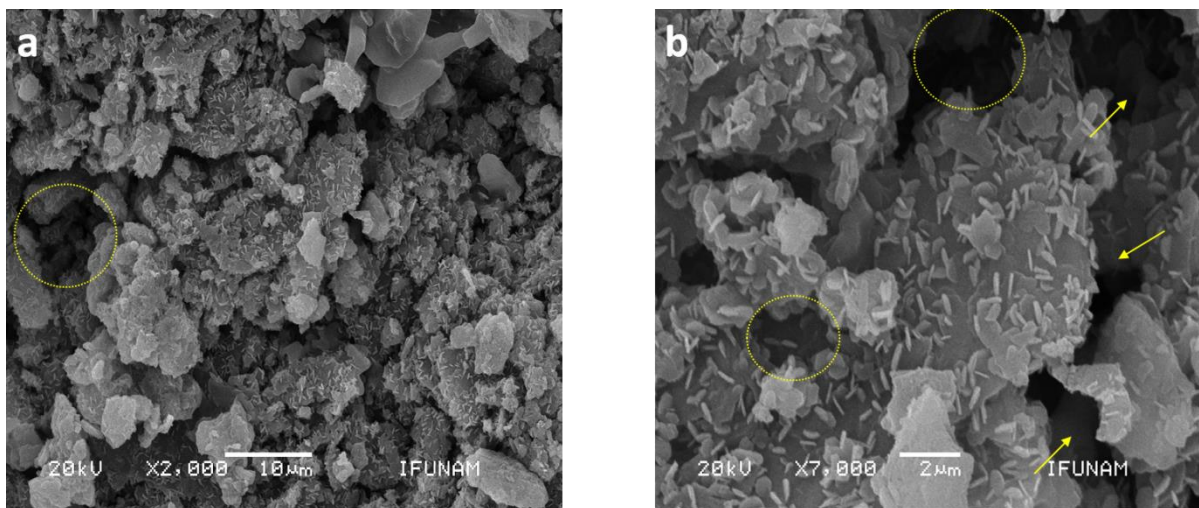


Figura 25. Micrografías obtenidas por SEM con electrones secundarios para el geopolímero del EXP 15. Las flechas y las circunferencias punteadas de color amarillo indican la presencia de poros.

Las micrografías de ultra-alta definición a 13,000X (Figura 26), para el GP del EXP 15, confirman la presencia de placas individuales de metacaolinita residual. Lo que muestra, que el geopolímero se compone de conglomerados grandes, constituidos por partículas pequeñas (<5 μm), que al unirse forman poros de diferentes diámetros, lo que disminuye la fuerza compresiva del geopolímero; como consecuencia, se produce una estructura heterogénea. Estos resultados confirman, que las condiciones de activación (concentración del activador), y de curado (humedad relativa, temperatura y tiempo), son también factores importantes a optimizar, a fin de obtener un

geopolímero homogéneo y compacto. Un mapeo de la superficie indica una distribución heterogénea de carbono, lo que corrobora la formación de cristales pequeños de carbonato. Mientras que la distribución aluminio, silicio y potasio en la superficie es homogénea. El análisis EDX de las placas individuales determina una relación Si/Al de 1.16.

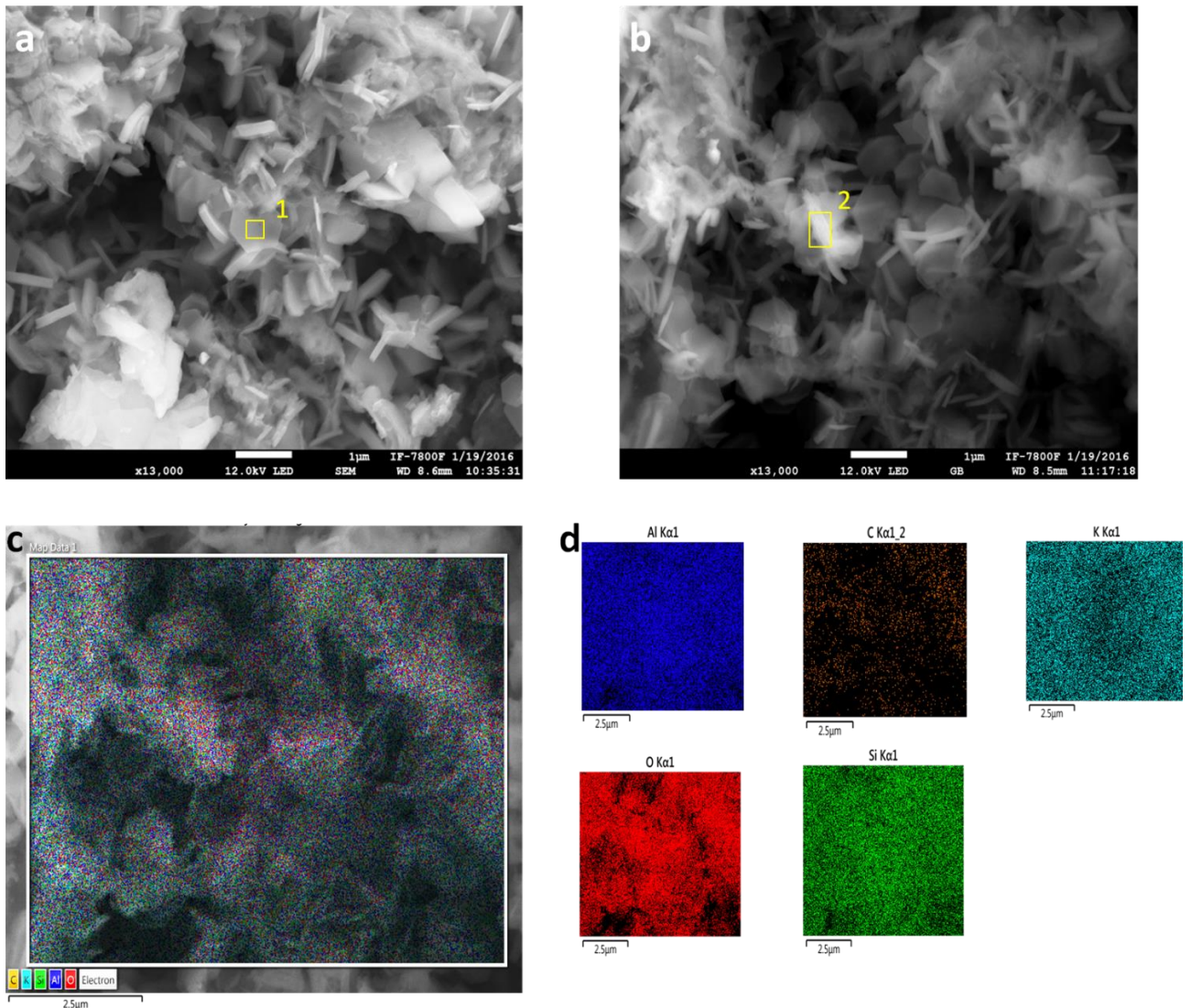


Figura 26. (a) y (b) Micrografías obtenidas por SEM con electrones secundarios para el geopolímero del EXP 15, (c) y (d) Mapeo elemental.

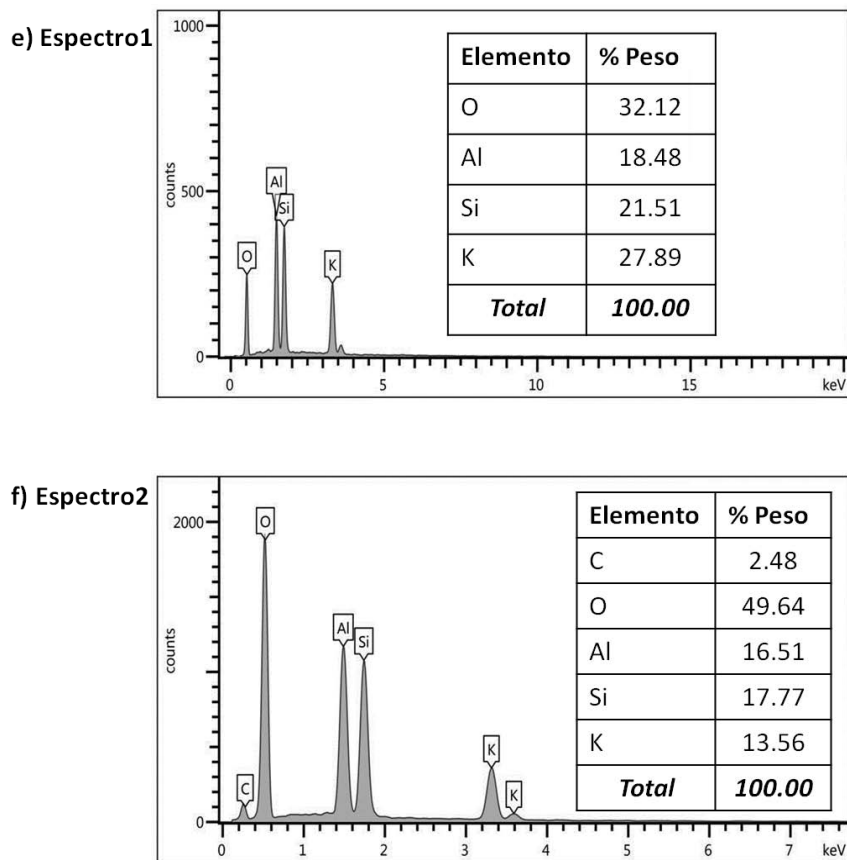


Figura 26. (e) y (f) Espectros por dispersión de energía de rayos X (EXP 15).

Las micrografías, por SEM para los geopolímeros (EXP 10 y 15), muestran diferencias microestructurales, lo que completa los análisis por XRD y FTIR; en el primero se exhiben cambios pequeños, mientras que por FTIR se observan en el desplazamiento, el ancho y la intensidad de la banda característica de los GP (estiramiento asimétrico Si-O-T).

El análisis de los resultados para la humedad relativa sobre los geopolímeros muestra su influencia en la consolidación del geopolímero, y en la formación de carbonatos. En el primer caso, una HR del 85%, es necesaria para la consolidación de los GP. En el segundo, la pérdida de resistencia mecánica se ha vinculado con el aumento en el volumen de poro, debido a la formación de sales de carbonato y bicarbonato [Kani y col., 2012; Sandeep y col., 2014; Haq y col., 2014; Zhang y col., 2014b; Adam y col.,

2010; Badar y col., 2014; Provis y col., 2015]. Las Figuras 13, 19 y 20, demuestran que el aumento en el porcentaje de humedad relativa, disminuye la resistencia a la compresión de los GP, debido a la formación de calcinita. Se observa que, cuando la HR es del 95%, su formación es mayor (Figura 13). La difusión de CO₂ parece ser mayor, en comparación con este último. La difusión y la reactividad de CO₂, y la movilidad de K⁺ dentro de los poros, en el geopolímero, se facilitan, como consecuencia de una microestructura abierta. Donde la difusión del CO₂ depende de su concentración, la interconectividad de los poros, así como de la humedad relativa y la temperatura [Bernal, 2016]. El dióxido de carbono disuelto actúa como ácido, lo que consume hidróxidos, y da lugar a un proceso de neutralización. Esto repercute, en la disminución de la disolución de *MKao*, y en su posterior policondensación; lo que genera una microestructura abierta con poros, y una pobre resistencia mecánica a la compresión en el geopolímero.

3.3.3 Tiempo de curado: Factor *D*

El tiempo es considerado un factor importante en el envejecimiento de diversos materiales, en este caso permite el desarrollo de la fuerza compresiva, debido a la densificación y a la compactación de la matriz geopolimérica [Peirce y col., 2015].

En este estudio, el tiempo de curado tiene una influencia significativa en la resistencia a la compresión, Figuras 27 y 28; en donde se muestra el seguimiento de la geopolimerización a través de las micrografías obtenidas a 7, 28, 60 y 90 días, para los geopolímeros con la resistencia más alta (EXP 10) y más baja (EXP 15) obtenidas.

El geopolímero con la resistencia más alta (EXP 10) muestra, inicialmente, a los 7 días, una superficie constituida por una matriz amorfa con poros aislados, de tamaños inferiores a 2 μm. La evolución, de la matriz a los 28 días, presenta una superficie compacta, sin poros y grietas, en donde se observan placas individuales de metacaolinita, embebidas en la matriz. Posteriormente, a 60 días de curado, la superficie es homogénea. El aumento en la resistencia (33.64 ± 0.35 a 41.99 ± 0.40 MPa) al pasar de 60 a 90 días, indica la formación de un material consolidado (Figura 27). En la superficie, durante la geopolimerización, se ha sugerido que las placas de *MKao* rellenan los

espacios vacíos, y permiten la precipitación gradual del gel, sobre la superficie de la metacaolinita. La cual es recubierta por capas gruesas del gel, hasta quedar embebidas y dar lugar a una reducción importante de poros y un incremento en la resistencia mecánica [Zhang y col., 2014; Bing y col., 2014; Komnitsas y col., 2007].

Figura 27. Gráfico de la resistencia a la compresión en función del tiempo de curado para el EXP 10.

Para el geopolímero, con la resistencia más baja (EXP 15), a 7 días de curado, se observa una superficie heterogénea conformada por partículas irregulares menores a 2 μm de longitud y poros con diámetro entre 2.5 y 5 μm . A 28 días, hay formación de aglomerados grandes (>5 μm) y presencia de poros con diámetros menores a 2 μm . Posteriormente, a 60 días, se tiene una superficie amorfa, homogénea, y con poros aislados; que confirman la evolución de la matriz al pasar de 7 a 60 días de curado. Finalmente, a 90 días se tiene una superficie compacta y sin poros.

Así, el GP incrementa su resistencia en un 58.6% (5.85 ± 0.42 MPa a 13.98 ± 0.37 MPa), al pasar de 28 a 90 días (Figura 28).

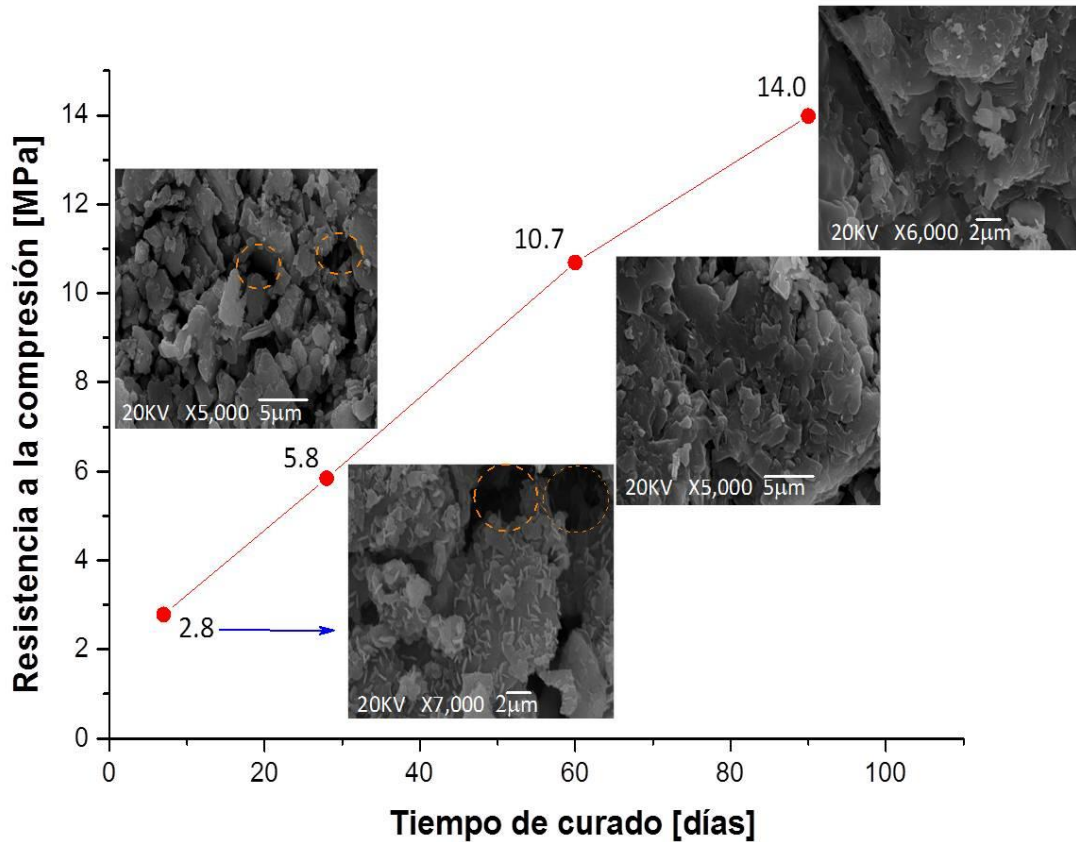


Figura 28. Gráfico de la resistencia a la compresión en función del tiempo de curado para el EXP 15.

Los difractogramas de rayos X para el GP del EXP 10 muestran cambios pequeños a 7, 28, 60 y 90 días de curado, donde las reflexiones características de cuarzo, illita y microclina disminuyen su intensidad a partir de los 28 días de curado. A 7, 60 y 90 días se observan las reflexiones débiles de calcinita, KHCO_3 . A los 90 días, el progreso de la geopolimerización se corrobora con el levantamiento de la línea base (es mayor), relacionada a la fase amorfa (Figura 29).

Figura 29. Difractogramas correspondientes al GP del EXP 10 a diferentes tiempos de curado.

3.3.4 Temperatura de curado: Factor B

La resistencia a la compresión de los GP en función de la temperatura, a diferentes concentraciones de KOH y % HR, se presenta en la Figura 30. La gráfica indica que la resistencia a los 7 y 28 días de curado, mejora a 60 °C, en comparación, con la de temperatura ambiente (23 ± 3 °C) y a 40 °C. El aumento en la temperatura de 40 a 60 °C, permite incrementar la resistencia de los GP activados con 12 M de KOH y 85% HR a 28 días de curado. En contraste, los valores de resistencia a la compresión, de los GP activados con 12 M a 95% HR y 8 M a 95% HR, no fueron significativos a 7 y 28 días. Estos resultados sugieren, que la temperatura de curado a 60 °C tiene una influencia en el desarrollo de la resistencia mecánica a la compresión. Debido, a que promueve la disolución del precursor (metacaolinita), y la geopolimerización continua; especialmente, en los primeros siete días (edades tempranas). A diferencia de la temperatura ambiente (T. A.), la cual parece no tener influencia sobre el desarrollo de la resistencia mecánica (<4 MPa). La resistencia mostrada en los GP, a 40 °C y 85% HR de curado, requiere de 28 días para desarrollar un valor similar a 60 °C y 85% HR. Esto sugiere que, el aumento en la resistencia no sólo es función de la temperatura de curado, si no del contenido de humedad relativa. Por lo tanto, en este trabajo un 85% de HR, se establece como óptimo para una temperatura de 60 °C.

a

b

Figura 30. Comportamiento de la resistencia a la compresión en función de la temperatura de curado (a) a 85% y (b) a 95%; (T. A.= 25 ± 2 °C, 50-60%).

En resumen, el análisis de la temperatura y del tiempo de curado en la consolidación de los GP, muestra que, cuando la temperatura de curado es a 40 °C o T. A., no son suficientes para acelerar la disolución de la metacaolinita y promover su condensación (Figura 30). De tal forma, que el gel crece lentamente y continúa húmedo. Comparativamente, con los GP curados a 50° y 60 °C, se observó un aumento de la resistencia a la compresión, después de un curado a 7 días. Los resultados sugieren que el incremento de la temperatura de curado, mejora la disolución de la metacaolinita, principalmente en la etapa inicial de la geopolimerización. Las micrografías, por SEM demuestran que a edades tempranas (tiempos cortos) los poros son grandes, conforme sigue creciendo el gel, los poros se llenan gradualmente con los productos recién formados. Lo que permite obtener una estructura compacta, y con una resistencia alta (≈ 20 MPa). Por tanto, el aumento en la temperatura de curado ha resultado ser benéfico para incrementar la velocidad de disolución de la sílice y la alúmina en la metacaolinita, lo que facilita la policondensación y el endurecimiento de la matriz [Liew y col., 2016]. En otras palabras, se necesita calor para superar la activación térmica de la reacción e iniciar la geopolimerización.

Los resultados de este trabajo (Figura 30) coinciden, con los de varios autores, quienes han indicado que una temperatura de curado a 60 °C, es la adecuada para acelerar el proceso de disolución, y de condensación de los silicatos y aluminatos; lo que mejora las propiedades físicas de los geopolímeros [Muñiz-Villarreal y col., 2011; Heah y col., 2011, Bing-hui y col., 2014]. Permitiendo, la pérdida gradual de agua. El aumento de la temperatura de curado, por arriba de los 60 °C, podría conducir a la contracción y a la reducción de la resistencia, debido a la formación de grietas y poros grandes.

El incremento gradual de la resistencia a la compresión con el aumento de la temperatura, es un factor favorable, el cual se puede aprovechar en la síntesis de otros materiales, como concretos o morteros, donde su aplicación requiera de temperaturas por arriba de la ambiente.

3.4 Propiedades texturales

El área superficial, el volumen de poro total y el diámetro de poro promedio, se determinaron por adsorción de nitrógeno [Sazama y col., 2011] para el GP con la resistencia más alta y más baja a siete y veintiocho días de curado (Tabla 10).

Tabla 10. Valores de área superficial, volumen y diámetro de poro para los diferentes GP.

Experimento	Área específica (S_{BET}) ^a [m ² /g]	Diámetro de poro promedio ^b (Dp) [Å]	Volumen de poro total (Vp) [cm ³ /g]
18 12 M-60 °C-85%-7 días	5.6	342.0 (34.2 nm)	0.039
10 12 M-60 °C-85%-28 días	3.9	254.0 (25.4 nm)	0.024
15 8 M-40 °C-95%-7 días	8.1	480.8 (48.08 nm)	0.082
9 8 M-40 °C-95%-28 días	6.3	395.0 (39.5 nm)	0.045

^aMétodo BJH (rama desorción), ^bMétodo BET.

Los diámetros promedio de los poros de los geopolímeros (Tabla 10), se encuentran entre 25 y 48 nm, característicos de los materiales meso porosos [Thommes y col., 2015]. El geopolímero, con la resistencia más alta a siete días (EXP 18) y a veintiocho días (EXP 10), presentan poros con un diámetro promedio entre 25 y 34 nm, respectivamente. Al tener un diámetro de poro menor, se obstaculiza el ataque de los agentes agresivos como CO₂, y evita su penetración en la red, lo que proporciona una resistencia mecánica mayor [Landi y col., 2013]. En contraste, el geopolímero con la resistencia más baja, exhibe diámetros de poro promedio más grandes a siete (EXP 15: 48 nm) y a 28 días (EXP 9: 39.5 nm). Un diámetro de poro mayor, se asocia a una disminución en la RC, debido a que son considerados, puntos de origen y propagación de las grietas; principalmente cuando el geopolímero se encuentra bajo esfuerzo mecánico durante el ensayo de resistencia a la compresión o bien durante el proceso de curado, como es una temperatura alta y tiempos cortos, que favorecen una pérdida de agua rápida por evaporación [Kuenzel y col., 2012].

Los geopolímeros del EXP 10, 18, 15 y 9 muestran isothermas de adsorción tipo IV, características de los materiales con meso poros, y un ciclo de histéresis tipo H2, que indica la posible

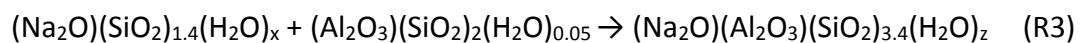
interconectividad de los poros (Figura 31). La distribución de tamaños de poro obtenida para estos geopolímeros demuestra que los meso poros (2-50 nm), son lo que prevalecen en el material; lo cual ha sido indicado por otros autores para diferentes GP [Cioffi y col., 2003; Kriven y col., 2003; Skorina, 2014]. El gráfico de la Figura 32, sugiere una distribución de tamaño de poro bimodal para los GP (EXP 9, 10, 15 y 18), en el intervalo de 1-7.5 nm (A-B). Se observa que el geopolímero con la resistencia más alta a 7 (EXP 18) y a 28 días (EXP 10), presentan máximos en el intervalo de 1-2.5 nm, correspondientes a la presencia de micro poros (A). Mientras que, el geopolímero con la resistencia más baja a 7 (EXP 15) y a 28 días (EXP 9), presentan un desarrollo adicional de poros grandes (>30 nm). La presencia, de estos poros, es lo que da lugar al aumento del V_p y el S_{BET} . Estos resultados (Tabla 10 y Figura 32) sugieren que cuando el volumen de poro total disminuye, y la distribución de tamaño de poro se desplaza hacia diámetros de poro pequeño, se conduce a la optimización del diámetro de poro, adecuado para evitar la carbonatación del geopolímero, y por lo tanto incrementar su resistencia a la compresión. Lo que se corrobora, por SEM (Figuras 27 y 28). De tal forma, que la resistencia mecánica a la compresión depende en gran medida de la distribución y del diámetro promedio de poro en el geopolímero.

Figura 31. Isothermas de adsorción-desorción física de nitrógeno de los GP representativos.

Figura 32. Distribución de tamaño de poro obtenido mediante el método BJH para los GP representativos.

3.5 Comportamiento térmico

Los resultados del trabajo presente (Figuras 13 y 14) indican que los geopolímeros de metacaolinita son *silicoaluminatos alcalinos hidratados* con una estructura, de amorfa a semicristalina. Lo que, proporciona evidencia de que el agua empleada en la activación, se combina en la estructura de los geopolímeros. Davidovits (1989) en su estudio sobre los geopolímeros, conocidos como polisialatos, obtenidos por activación alcalina de metacaolinita con NaOH, estableció su representación mediante la fórmula general $M_n-(Si-O-Al)_m$, con $M=Na^+$ o K^+ , donde las moléculas de agua, y los grupos OH^- no están presentes. Barbosa explicó que, estos materiales activados se encuentran reticulados (Si-O-Al), constituidos por tetraedros, con una distribución aleatoria, y moléculas de agua que rodean a M^+ , con los grupos OH^- presentes. Rahier, describió la estructura de los GP como:



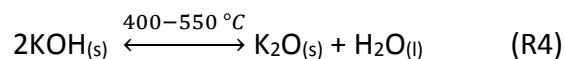
En donde Z es aproximadamente 4, $x=0.35$, y las moléculas de agua están ligadas en la estructura del silicoaluminato [Fang y Kayali, 2013].

En la investigación presente, los geopolímeros obtenidos, por activación con KOH (EXP 10, 18, 15, 11 y 17), fueron sometidos a un estudio térmico para determinar si el agua presente, se encuentra en los poros y cavidades, es estructural o es sólo de humedad. De acuerdo con Perera y col., (2006) los GP-MK-Na y GP-MK-K (MK=metacaolinita) exhibieron una pérdida de masa desde temperatura ambiente hasta 150 °C, asociada al agua *libre*; posteriormente la pérdida de masa de 150-300 °C la atribuyeron al agua intersticial, la cual está unida con Na^+ o K^+ . La pérdida de masa a una temperatura mayor de los 300 °C correspondió a la salida de los grupos hidroxilo, junto con los grupos OH^- unidos a los carbonatos. A 700 °C, se pierde agua [Perera y col., 2006]. Por su parte, Fang y col., (2013) establecieron, que los GP-FA (cenizas volantes, por sus siglas en inglés fly ash), obtenidos por activación con NaOH y $Ca(OH)_2$ mostraron a 105 °C, la pérdida de agua *evaporable o atrapada en los poros*. Mientras que, las pérdidas de masa hasta 1050 °C, correspondieron a la salida de agua *no evaporable o químicamente unida*. La cual está o no enlazada a compuestos, de tipo carbonatos e hidróxidos, cuya descomposición térmica ocurrió entre 105-1050 °C [Fang y col.,

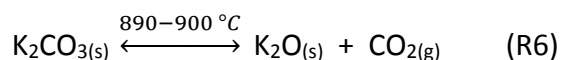
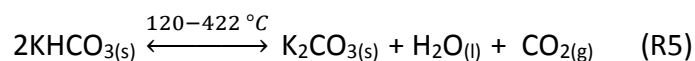
2013]. Elimbi y col., (2014) observaron que los GP-MK (activados con NaOH/Na₂SiO₃), al ser sometidos a tratamientos térmicos, tres tipos de agua en general, se eliminaron: a ≤125 °C, el agua libre, y de 125-250 °C, el agua *intersticial (primera etapa)*; y de 250-750 °C, el agua de *deshidroxilación o estructural*, y el agua asociada a las esferas de hidratación de los iones sodio (*segunda etapa*). La pérdida de agua, en la segunda etapa, requirió de mayor energía que la primera. De hecho, además de la energía necesaria para expulsar las moléculas de agua, se requiere de energía adicional para romper los enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua y los cationes de compensación de carga (K⁺) [Elimbi y col., 2014].

El análisis termogravimétrico (TGA) y la termogravimetría derivada (DTG) se presentan en las Figuras 33 y 34. El análisis detallado de los resultados de las curvas TGA y DTG para los geopolímeros de los EXP 10, 18, 15, 11 y 17, se presentan en la Tabla 11 y las Figuras 33 y 34. En el intervalo de 25-1000 °C, la pérdida de masa se relaciona al agua evaporable, a la no evaporable, y a las descomposiciones térmicas de KHCO₃ (EXP 15 y 18) y KOH [Villaquirán-Caicedo y col., 2015; Kuenzel y col., 2012; Duxon y col., 2006; Perera y col., 2006].

Para la descomposición de KOH, se propone la reacción siguiente:



La descomposición de KHCO₃ se plantea por medio de dos etapas, la primera inicia desde 120-400 °C (R5) y la segunda corresponde a la descarbonatación en 890-900 °C (R6), de acuerdo a las reacciones siguientes [Tosh y col., 1959; Lehman y col., 1998, Esaifan y col., 2016]:



La descarbonatación alrededor de 836-842 °C, indica que esta temperatura está en función de las características del carbonato de potasio, tales como, el tamaño de partícula, la pureza, y la cristalinidad.

Los resultados (Tabla 11 y Figuras 33 y 34) indican que un porcentaje del 9 al 12% del agua se mantiene como agua intersticial, libre o evaporable en los GP, lo que sugiere la existencia de una cantidad significativa de agua no ligada a la estructura. Y, un porcentaje bajo (0.80-4.6%) de agua estructural o no evaporable, la cual desempeña una papel importante en la estabilidad del geopolímero. La pérdida excesiva de agua, en el secado a temperaturas por arriba de, la ambiente, se ha establecido como el factor principal, en la contracción, y en la pérdida posterior de la resistencia. Debido a que, en el geopolímero las fracturas, en la red de micro y meso poros, generan presiones capilares elevadas, entre las zonas húmedas y las secas, que son los iniciadores de la propagación de las grietas en la estructura [Kuenzel y col., 2012].

Tabla 11. Temperaturas [°C] y pérdidas de masa [%] del análisis termogravimétrico (TGA) para los diferentes geopolímeros.

	EXP 10	EXP 18	EXP 15	EXP 11	EXP 17	Total	
25-125 °C	42.9 °C 2.2%	42.0 °C 6.2%	25.9 °C 6.6%	-	50.1 °C 6.1 %	6-9% H ₂ O libre	9-12% H ₂ O evaporable
	91.3 °C 6.7%	-	-	94.1 °C 7.6 %	-		
125-250 °C	-	151.8 °C 5.9 %	147.0 °C 4.7%	-	144.9 °C 2.8 %	3-6% H ₂ O intersticial	
250-750 °C	-	-	461.7 °C 1.3 %	-	463.3 °C 3.2%	0.80-4.6% H ₂ O de deshidroxilación	0.80-4.6% H ₂ O No evaporable
	621.5 °C 0.79%	635.9 °C 0.93%	636.8 °C 2.1%	611.1 °C 1.5 %	633.4 °C 1.5 %		
	-	841.8 °C 0.85 %	836.1 °C 0.42%	-	-		

Figura 33. Análisis termogavimétrico del precursor y de los diferentes GP representativos (EXP 10, 11, 15, 17 y 18).

Figura 34. Termogramas (DTG) del precursor y de los diferentes GP representativos (EXP 10, 11, 15, 17 y 18).

3.5.1 Resistencia térmica del GP-EXP 10

El comportamiento térmico, del GP del EXP 10, se estudió para determinar el papel del agua intersticial (libre o evaporable), y estructural (no evaporable), en el desempeño mecánico a la compresión. Las probetas del EXP 10 fueron sometidas a calentamientos de 100, 200, 300, 400, 500 y 600 °C por 24 h, en un horno (Thermolyne 1500), a una velocidad de 1 °C/min. Posteriormente, las muestras fueron enfriadas a temperatura ambiente a la misma velocidad, y sometidas a pruebas de resistencia a la compresión. Antes y después de cada tratamiento térmico se determinó el peso y las dimensiones de cada probeta (cada tratamiento se realizó por triplicado). Posterior a los ensayos de resistencia, los fragmentos de cada prueba fueron molidos y tamizados a 38 µm para su caracterización por XRD, SEM y FTIR.

Los resultados del desempeño mecánico de las probetas después del tratamiento térmico, se presentan en las Figura 35 y 36. El tratamiento, relacionado con el porcentaje de la contracción volumétrica (cambio en el diámetro y la altura), y la pérdida de masa, indica que, con el aumento de la temperatura, la compresión disminuye (de ≈ 20 MPa a 8-9 MPa); mientras que la contracción y la pérdida de masa aumentan. Estos comportamientos son similares a los observados por otros autores [Elimbi y col., 2014; Ye y col., 2014; Kuenzel y col., 2012; Lemougna y col., 2011].

Los geopolímeros, de MK a 60 °C, presentan un desempeño máximo en su resistencia a la compresión de aproximadamente 20 MPa, indicativo de una microestructura compacta. Cuando las muestras son sometidas a un incremento progresivo de temperatura, la resistencia disminuye significativamente, con una respuesta en la contracción volumétrica y en la pérdida de masa. Cuando la temperatura alcanza los 200 °C se registra una contracción volumétrica del 9.98%, una pérdida de masa del 21.58%, así como una disminución de la resistencia de 19.96 a 8.48 MPa, lo que representa una pérdida del 57.55%. Esto se atribuye a la eliminación de agua intersticial (Figuras 35 y 36). De 300 a 500 °C se observa una estabilidad térmica. Y, al llegar a 600 °C, la resistencia decae hasta un valor de 7.65 MPa, correspondiente a una pérdida del 61.66%. Esta pérdida de agua (estructural o no evaporable), debida a la deshidroxilación en el geopolímero, induce la formación de los poros, durante el calentamiento. El efecto de la presión en el poro causado por el movimiento de agua intersticial y estructural, origina porosidad y agrietamiento, lo

que provoca una disminución de la resistencia mecánica [Ye y col., 2014]. El cambio en el aspecto de las probetas sometidas al tratamiento térmico es evidente cuando la temperatura se incrementa de 200 a 600 °C. A 200 °C, se observan fisuras delgadas en la parte superior de las probetas, mientras que a 600 °C, la formación de grietas y poros grandes confirman el daño en la superficie de las probetas, como consecuencia del proceso de contracción en el material. La contracción del GP en este intervalo de temperatura (200-600 °C) se atribuye a la ruptura de algunos poros durante la evaporación del agua. Por lo que, las probetas sometidas a 600 °C, presentaron un patrón de fractura tipo 3 (Anexo B), después de los ensayos de resistencia a la compresión; lo que demuestra la pérdida de unión en el material. Debido a, la formación de fisuras verticales o en columna, extendidas en la probeta, provocando su desmoronamiento.

Figura 35. Relación de la RC, contracción volumétrica y pérdida de masa respecto a la temperatura de tratamiento térmico para las probetas del EXP 10.

Figura 36. Pérdida de la resistencia mecánica respecto a la temperatura de tratamiento térmico para las probetas del EXP 10.

Los GP, después de los tratamientos térmicos desde 100 a 600 °C, se analizaron por FTIR, donde se observaron los cambios siguientes (Figura 37):

-En la banda característica del estiramiento asimétrico del enlace Si-O-T (T=Si, Al) y Si-O-M (M=K⁺) se describen los cambios siguientes: **a)** La banda se desplaza de 956.20 a 945.85 cm⁻¹, cuando la temperatura se incrementa a 100 °C, lo que favorece el progreso de la geopolimerización (mayor tendencia del Al^{IV} a compartir aristas con tetraedros de silicio, Q⁴ a Q³ y Q²), así como la formación de carbonato; lo que se corrobora por las bandas debidas al estiramiento de los enlaces O-C-O de 1140 a 1350 cm⁻¹. A esta temperatura, la pérdida de agua intersticial se relaciona con la disminución en la resistencia (Figura 37). **b)** Posteriormente se desplaza ligeramente, a frecuencias altas, de 945.85 a 947.08 y 948.37 cm⁻¹, conforme la temperatura se incrementa de 100 a 200 y 300 °C. El desplazamiento a frecuencias altas se ha relacionado con la condensación de la estructura [Duxson

y col., 2006]. c) A 400, 500 y 600 °C la banda sufre un ensanchamiento, y un desplazamiento mayor a frecuencias altas, de 948.37 a 953.42, 959.94 y 961.50 cm^{-1} , respectivamente.

-Las bandas correspondientes al estiramiento de grupos -OH ($3330\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$) y a la vibración de deformación de H-O-H ($1660\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$), sufren una disminución gradual en la intensidad y un aumento en el ancho, con el incremento de la temperatura; como consecuencia de la salida de agua intersticial y estructural. Estos cambios se vinculan a la deformación y posterior reorganización microestructural en el geopolímero.

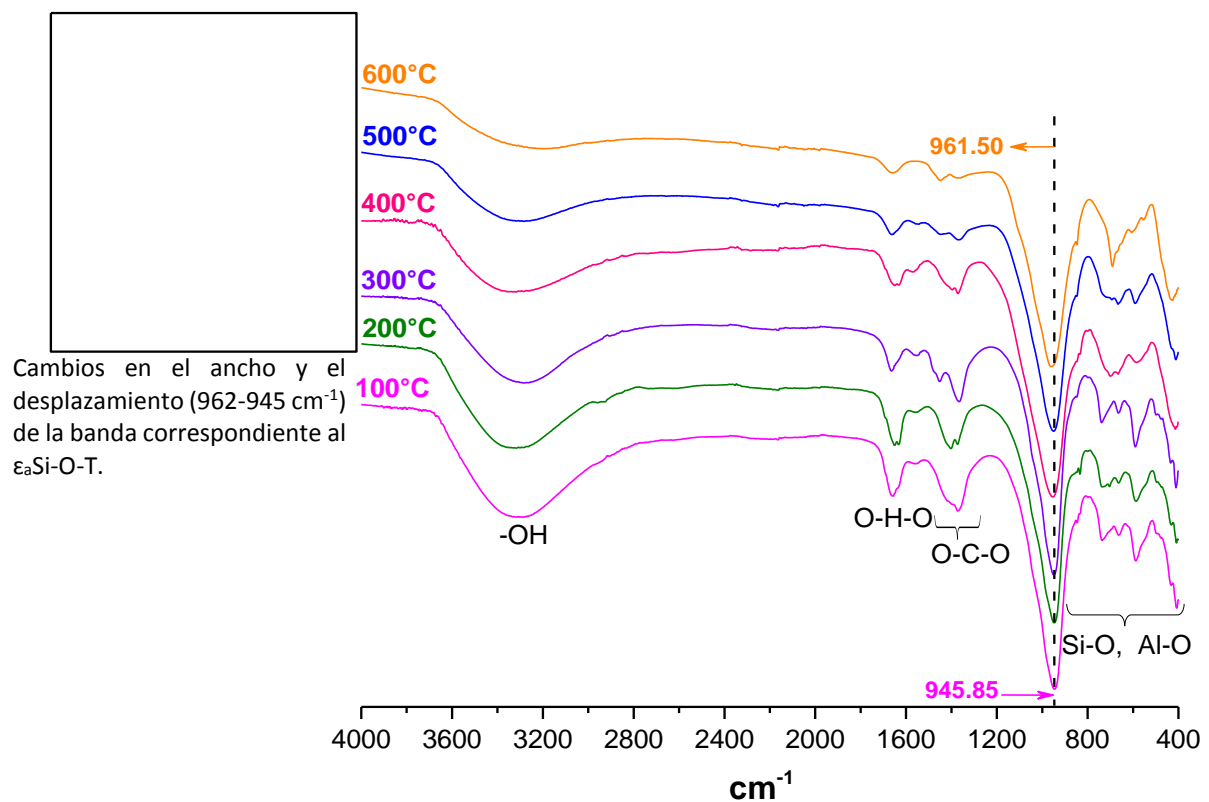


Figura 37. Espectros de FTIR de las probetas del EXP 10 sometidas a tratamientos térmicos de 100-600 °C.

Las micrografías de las probetas sometidas de 100 a 600 °C, después de los ensayos de resistencia, se presentan en la Figura 38. Las imágenes confirman el cambio gradual de la microestructura del geopolímero. A 100 °C, la matriz sufre cambios por la salida de agua. Las fuerzas de expansión y

contracción, que actúan en el interior de la microestructura, favorece la formación de cavidades y poros. Al incrementar la temperatura de 200 a 600 °C, en la microestructura se genera porosidad, y la formación de grietas y poros grandes (5-10 μm), distribuidos heterogéneamente (Figura 38, 200 °C, 2000X); consecuencia de la deshidratación y deshidroxilación del geopolímero [Ye y col., 2014; Duxson y col., 2006]. Se observa, que los poros se distribuyen heterogéneamente en la microestructura. El aumento en la temperatura promueve la formación de conglomerados de 2-15 μm conformados por partículas irregulares de tamaños entre 1 y 5 μm , lo que da lugar a una microestructura heterogénea y poco compacta. Estas características son las responsables de la disminución de la resistencia mecánica; lo que se corrobora, por el aumento gradual del diámetro promedio de poro, el volumen de poro total, y el área específica con la temperatura (Tabla 12).

Tabla 12. Parámetros texturales de las probetas del EXP 10 sometidas a diferentes temperaturas.

Exp	Área específica ^a (S_{BET}) [m ² /g]	Diámetro de poro promedio ^b (D_p) [Å]	Volumen de poro total (V_p) [cm ³ /g]
10	3.9	254.0 (25.4 nm)	0.02
100 °C	4.2	268.7 (26.9 nm)	0.03
200 °C	4.9	325.4 (32.5 nm)	0.03
300 °C	6.9	344.3 (34.4 nm)	0.09
400 °C	8.4	395.7 (39.6 nm)	0.09
500 °C	10.5	442.5 (42.3 nm)	0.10
600 °C	14.0	527.5 (52.8 nm)	0.12

^aMétodo BJH (rama desorción), ^bMétodo BET.

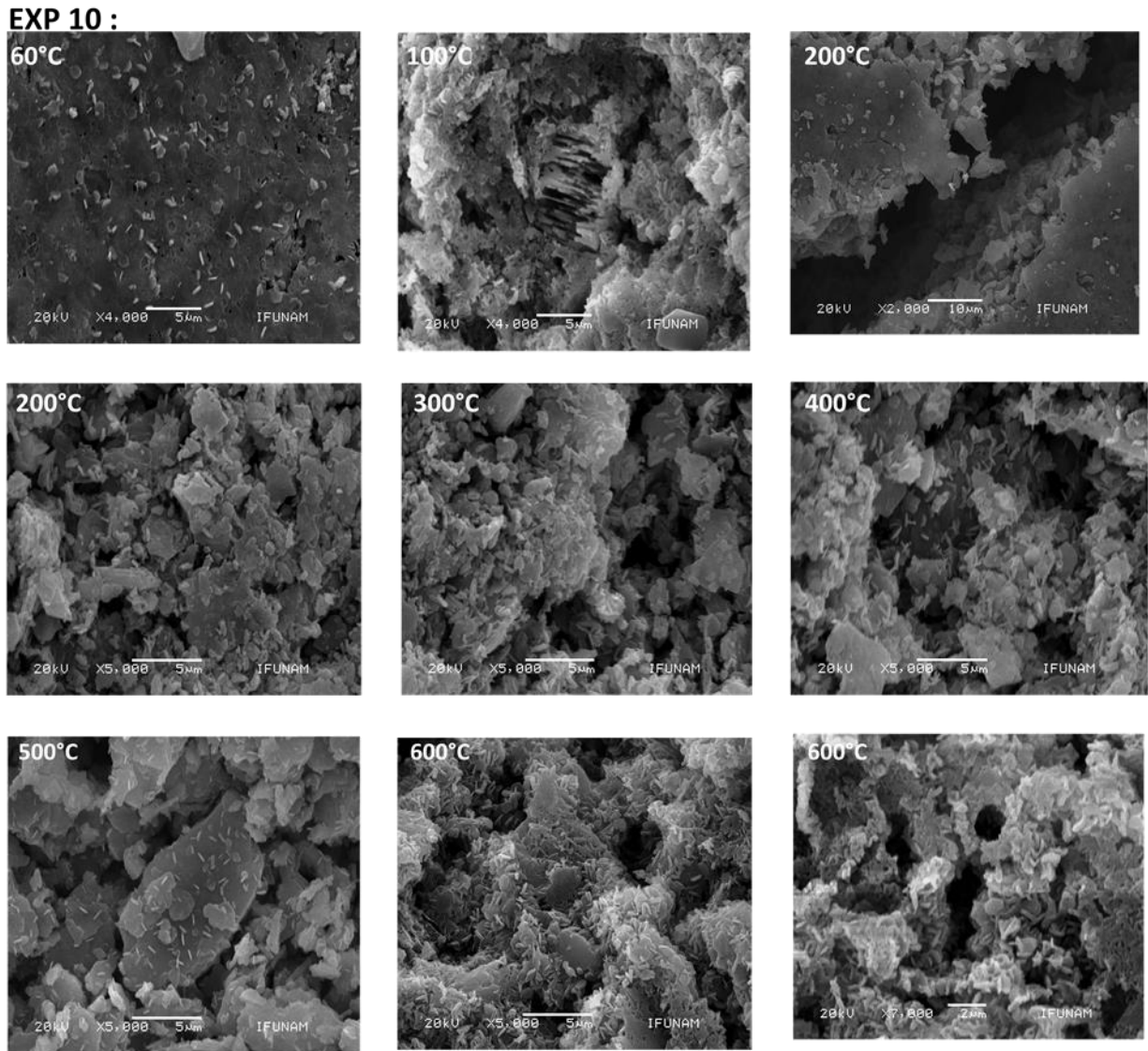


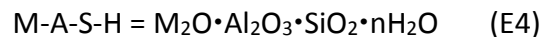
Figura 38. Micrografías obtenidas por SEM con electrones secundarios para los diferentes tratamientos térmicos de las probetas del EXP 10.

Los difractogramas para los geopolímeros después del tratamiento térmico hasta 600 °C, en la Figura 39 (a) y (b), son un indicativo de su evolución estructural. Si se comparan los patrones de difracción de las muestras tratadas térmicamente desde 100 a 600 °C, con el geopolímero curado a 28 días a 60 °C y 85% HR, se observa, que las reflexiones características de cuarzo, illita y microclina persisten, junto con el halo amplio de 20-35° de 2θ . A partir de los 400 °C, una disminución en el levantamiento

de la línea base y en la intensidad de las reflexiones características de cuarzo, illita y microclina; indican un aumento en el orden local del geopolímero. Los patrones de difracción no revelan la formación de una nueva fase durante el tratamiento térmico hasta 600 °C.

Figura 39. Difractogramas del GP del EXP 10 a diferentes tratamientos térmicos (a) diferentes cuentas y (b) a las mismas cuentas.

El resumen de los resultados de la resistencia térmica de los GP confirma que, parte del agua se encuentra en los poros del gel (9-12%), y una cantidad pequeña (1-4.6%), se encuentra como agua estructural, unida a la red del GP. Lo que coincide con lo observado con otros autores, para GP de metacaolinita, cenizas volantes, y escorias [Fang y col., 2013; Elimbi y col., 2014; Villaquirán-Caicedo y col., 2015; Kuenzel y col., 2012; Duxon y col., 2006; Perera y col., 2006]. La pérdida de agua en sus diferentes etapas, determina la resistencia mecánica en los geopolímeros. Lo que es evidente cuando la salida de agua intersticial (200 °C), y estructural (600 °C), se observa una disminución de la RC en un 57.55% y 61.66%, respectivamente. En este estudio se propone, que la representación estructural de los geopolímeros debe considerar al agua. El gel geopolimérico es un silicoaluminato alcalino hidrato, donde se tienen capas constituidas por cadenas de silicato en coordinación tetraédrica con el oxígeno, y el aluminio se encuentra en los sitios tetraédricos puente, dentro de las cadenas; de tal forma que los cationes K^+ son los responsables de equilibrar la carga negativa cuando el Al^{3+} reemplaza al Si^{4+} . En este trabajo se encontró y verificó que el catión tiene como función compensar la carga negativa del $Al(OH)_4^-$, para mantener la neutralidad de la estructura. De tal forma que, los átomos de aluminio son el principal sitio de unión o reticulación entre las cadenas de silicatos. Y, en el espacio entre las capas se encuentra el agua de hidratación. De acuerdo con esto, la representación que se propone para complementar la propuesta realizada por Davidovits es la siguiente:



con $M=M_2O$; $M(H_2O)_x^+$

3.6 Discusión general

Los resultados del estudio de la geopolimerización de metacaolinita (pureza del 80%) con hidróxido de potasio, indican que es un proceso multifactorial, en donde las propiedades de los GP consolidados están en función del tipo de ion alcalino, la concentración de KOH, y de las condiciones de curado, como son el tiempo, la temperatura y la humedad relativa. La resistencia mecánica, mostrada por los GP a las condiciones de activación, estudiadas en este trabajo, confirma que las características de la microestructura, como son la distribución y el tamaño de poro, y la homogeneidad, influyen en la resistencia mecánica. Por ello, fue necesario identificar los factores control, y sus valores de trabajo, para desarrollar una metodología estándar, tal que permitiera obtener materiales con una resistencia mecánica a la compresión; con una competencia técnica económica y ambiental con otros materiales (CPO). La activación con KOH, a través de DOE, mostró resultados alentadores, para la optimización posterior del proceso, y la predicción de las propiedades de los GP. La activación de metacaolinita, con hidróxido de potasio, 12M, a 60 °C y 85% de HR; permite desarrollar geopolímeros con una resistencia mínima de 20 MPa a 28 días, comparable con la del CPO. Con la ventaja de que no requiere el empleo de metasilicato de potasio. Los resultados de las pruebas mecánicas en función del tiempo indicaron un comportamiento similar al del CPO, lo que confirma el potencial de los geopolímeros a base de metacaolinita, en la posible sustitución parcial o total del cemento Portland ordinario, en la fabricación de concretos y morteros. En términos de emisiones de dióxido de carbono, los geopolímeros ofrecen beneficios económico-ambientales. En este sentido, en el CPO las emisiones de CO₂ provienen por un lado, de la descomposición de la materia prima, DM, a 900 °C. Y por el otro, las emitidas durante la calcinación del clinker, CC, a 1400-1600 °C en el horno de piro-procesamiento. El cual es alimentado por la quema de combustibles fósiles como el polvo de carbón y el coque de petróleo; además de las derivadas por consumo eléctrico, CE, de ventiladores, motores, transportadores, molinos y sistema de enfriamiento. Por lo que, el total de las emisiones de dióxido de carbono (Kg CO₂/t cemento) corresponde ([Kajaste y Hurme, 2015](#)):

$$E_{CO_2} = E_{DM} + E_{CC} + E_{CE} \quad (E5)$$

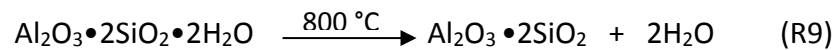
Para el caso específico, del cálculo de las emisiones (método de salida) derivadas de DM en el CPO, se estable un equilibrio de masas entre la materia prima (roca caliza) y el producto. Lo que se representa por las reacciones siguientes:



Que corresponden a la descarbonatación de carbonato de calcio y magnesio, para producir óxido de calcio, que es el principal componente del clinker, y óxido de magnesio (Cao y col., 2016; Shen y col., 2014). Las emisiones derivadas por la descomposición de la materia prima (E_{DM}), se determinan mediante el factor de emisión de CO_2 , el cual se calcula sobre la base del contenido de CaO y MgO en el clinker:

$$FE_{CO_2} = \alpha \frac{M_r(CO_2)}{M_r(CaO)} + \beta \frac{M_r(CO_2)}{M_r(MgO)} = \alpha \frac{44.01}{56.08} + \beta \frac{44.01}{40.30} = \alpha \cdot 0.7848 + \beta \cdot 1.0921 \quad (\text{E6})$$

Donde FE_{CO_2} es el factor de emisión por calcinación; α y β es la proporción del contenido de CaO y MgO en el clinker, respectivamente; $M_r(\text{CO}_2)$, $M_r(\text{CaO})$ y $M_r(\text{MgO})$ es la masa relativa de CO_2 , CaO y MgO, respectivamente. Si se considera que la proporción de CaO y MgO en el clinker de CPO es de 65% y 1.8%, respectivamente; el factor de emisión es de 0.51 t CO_2 /t clinker (Ke y col., 2013; Shen y col., 2015). En el caso de los geopolímeros, las emisiones de CO_2 corresponden sólo al consumo de electricidad en la obtención del precursor, el mezclado, la vibración y el proceso de curado. Sin emisiones de CO_2 derivadas de la descomposición de la materia prima (caolinita), para la obtención del precursor (metacaolinita), como se muestra en la reacción siguiente:

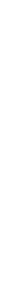


La disponibilidad de las técnicas de caracterización como microscopía de ultra-alta definición, análisis térmico, difracción de rayos X, y la espectroscopía infrarroja con ATR, permitió establecer como los factores estadísticamente significativos, modifican el mecanismo de formación de los GP, y el desarrollo de la RC; donde su aplicación es reciente. El seguimiento de la reacción por SEM, permitió observar la evolución de la microestructura de los geopolímeros en función del tiempo;

desde una microestructura heterogénea, porosa, conformada por conglomerados de partículas de metacaolinita sin disolver, que debilitan la estructura sólida del geopolímero a 7 días; hasta observar a 90 días una microestructura homogénea, compacta, sin poros ni grietas, características que le confieren a los geopolímeros una resistencia a la compresión máxima de 42 MPa. La presencia de placas aisladas de metacaolinita parcialmente disuelta, fue favorable durante la policondensación, para rellenar los poros en el gel, ya que densifica y compacta la matriz. Lo que, incrementa su resistencia mecánica a la compresión.

Los resultados derivados de esta investigación podrían complementar los mecanismos de reacción propuestos, por medio de estudios de NMR (^{29}Si y ^{27}Al). A fin de aportar evidencias que permitan determinar si el catión se encuentra unido a la red como K^+ , o si, se encuentra hidratado parcialmente, $\text{K}(\text{H}_2\text{O})_x^+$, y si su radio iónico o el de hidratación, son los que influyen en la formación de oligómeros grandes. Ya que esto es un parámetro crucial en la geopolimerización, tanto en su velocidad de disolución, como en su policondensación.

Conclusiones



Conclusiones

El estudio sistemático de la síntesis de geopolímeros de metacaolinita, a partir de un diseño factorial $2^k + 2$ demostró que la activación de la metacaolinita con hidróxido de potasio es un proceso multifactorial, donde la concentración del activador (KOH), y las condiciones de curado: la humedad relativa, el tiempo, y la temperatura; tienen un efecto estadísticamente significativo sobre la resistencia a la compresión de los geopolímeros. Las mejores condiciones de activación con 12 M de KOH a 60 °C y 85% de HR por 28 días permitieron desarrollar geopolímeros con una resistencia a la compresión de 20 MPa; y una resistencia máxima de 42 MPa a 90 días.

El valor de la resistencia a la compresión a 28 días, demuestra que es posible llevar a cabo la activación de metacaolinita sólo con hidróxido de potasio, con una resistencia de 20 MPa, comparable a la del CPO, sin necesidad de emplear una mezcla de hidróxido de potasio con silicato de potasio.

El aumento de la concentración de KOH, reflejado en la relación K/Al de 0.85 permite el desarrollo de geopolímeros compactos, libres de grietas y poros grandes; lo que incrementa la resistencia a la compresión, la cual es función de la evolución de su microestructura con el tiempo, como resultado de la homogeneidad. Lo que se corroboró por el seguimiento de la geopolimerización, a través del desplazamiento a números de onda bajos de la banda principal, correspondiente al estiramiento asimétrico de los enlaces Si-O-T; y de la microestructura a las diferentes condiciones en función del tiempo, a través de SEM.

En este estudio se demostró que la humedad relativa de curado es un factor significativo en la consolidación de los geopolímeros, y en el desarrollo de la resistencia a la compresión. La disminución de la humedad del 95% al 85% limita la formación de calcinita (KHCO_3), lo que se ve reflejado en el incremento de la resistencia mecánica.

El aumento en la temperatura de curado, desde condiciones ambientales a 60 °C, mejora la disolución de la metacaolinita, y promueve la policondensación. A 60 °C, la evaporación gradual de agua, reduce la formación de poros y grietas, y evita la contracción; así como el posible colapso interno del material, lo que favorece la formación una estructura compacta y densa.

El comportamiento térmico de los GP de 100 a 600 °C corroboró que, la mayor parte del agua presente se encuentra de forma intersticial, dentro de los poros, y la otra, como agua estructural. El control en la pérdida de agua confiere estabilidad microestructural, para obtener GP, con una resistencia mecánica hasta 100 °C, y una estabilidad térmica (contracción volumétrica, pérdida de masa y resistencia mecánica constantes), hasta los 600 °C.

El estudio de la síntesis los geopolímeros de metacaolinita determinó que la caolinita con una pureza del 80%, es un precursor potencial para la síntesis de estos materiales; donde las impurezas de cuarzo, illita y microclina persistentes después de la activación alcalina; no limitan la formación del geopolímero (nueva fase amorfa). Lo que se corroboró por XRD, mediante el desplazamiento del halo amplio y difuso de 15-30° a 20-35° de 2θ.

Anexo



ANEXO **A****Caracterización de la caolinita (*Kao*) y la metacaolinita (*MKao*)****A.1 Análisis químico de la *Kao*: XRF**

La composición química elemental de la caolinita por fluorescencia de rayos X determinó como componentes mayoritarios, en términos de sus óxidos, a SiO_2 y Al_2O_3 . Y los restantes en proporciones menores al 2% en peso (Tabla 13).

Tabla 13. Composición química equivalente de la *Kao*.

% ^a SiO_2	Al_2O_3	K_2O	CaO	Fe_2O_3	Na_2O	MgO	MnO	TiO_2	P_2O_5	PPC	Total
48.45	35.85	1.92	0.11	0.45	0.03	0.10	0.04	0.35	0.42	12.28	100.0

^a% en peso, PPC=pérdida por calcinación

La caolinita presenta una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 2.29 y Si/Al de 1.15, de acuerdo con el análisis químico por XRF. La relación Si/Al se considera adecuada para la obtención de los geopolímeros; de acuerdo con Provis y col., (2015) es posible la formación geopolímeros en el intervalo de composiciones de $0.5 < \text{Si/Al} < 300$ [Provis y van Deventer, 2015].

A.2 Análisis mineralógico de la *Kao*: XRD

En la Figura 40 se presenta el difractograma obtenido para *Kao*, donde se observan las señales características (intensas y definidas) de caolinita (identificada como “KAO”) y en menor intensidad las atribuidas a cuarzo (identificado como “QTZ”) e illita (identificada como “ILL”) (Tabla 14).

Figura 40. Difractograma de la Kao.

Tabla 14. Relación de fases presentes en la Kao.

Fase identificada	Distancias interplanares (Å) (Tres primeras más intensas)	Tarjeta del archivo ICDD-PDF4
KAO Caolinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	7.149 3.576 4.464	058-2001
QTZ Cuarzo SiO_2	3.346 4.222 2.455	046-1045
ILL Illita $(\text{K}, \text{H}_3\text{O}) \text{Al}_2 (\text{Si}_3\text{Al}) \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	4.464 2.973 2.384	058-2015
MIC Microclina KAlSi_3O_8	3.239 4.217 3.288	022-0675

La cuantificación de fases por el proceso de refinamiento Rietveld indicó un 79.4% de caolinita (ICSD: 98-008-0082), 2.8% de illita (ICSD: 98-016-6963), 15.5% de microclina (ICSD: 98-003-4787) y 2.3% de cuarzo (ICSD: 98-002-7834); con un valor de 4.14 para la bondad de ajuste. En la Figura 41 se muestra (a) el difractograma obtenido y (b) el gráfico de residuos después el proceso de refinamiento.

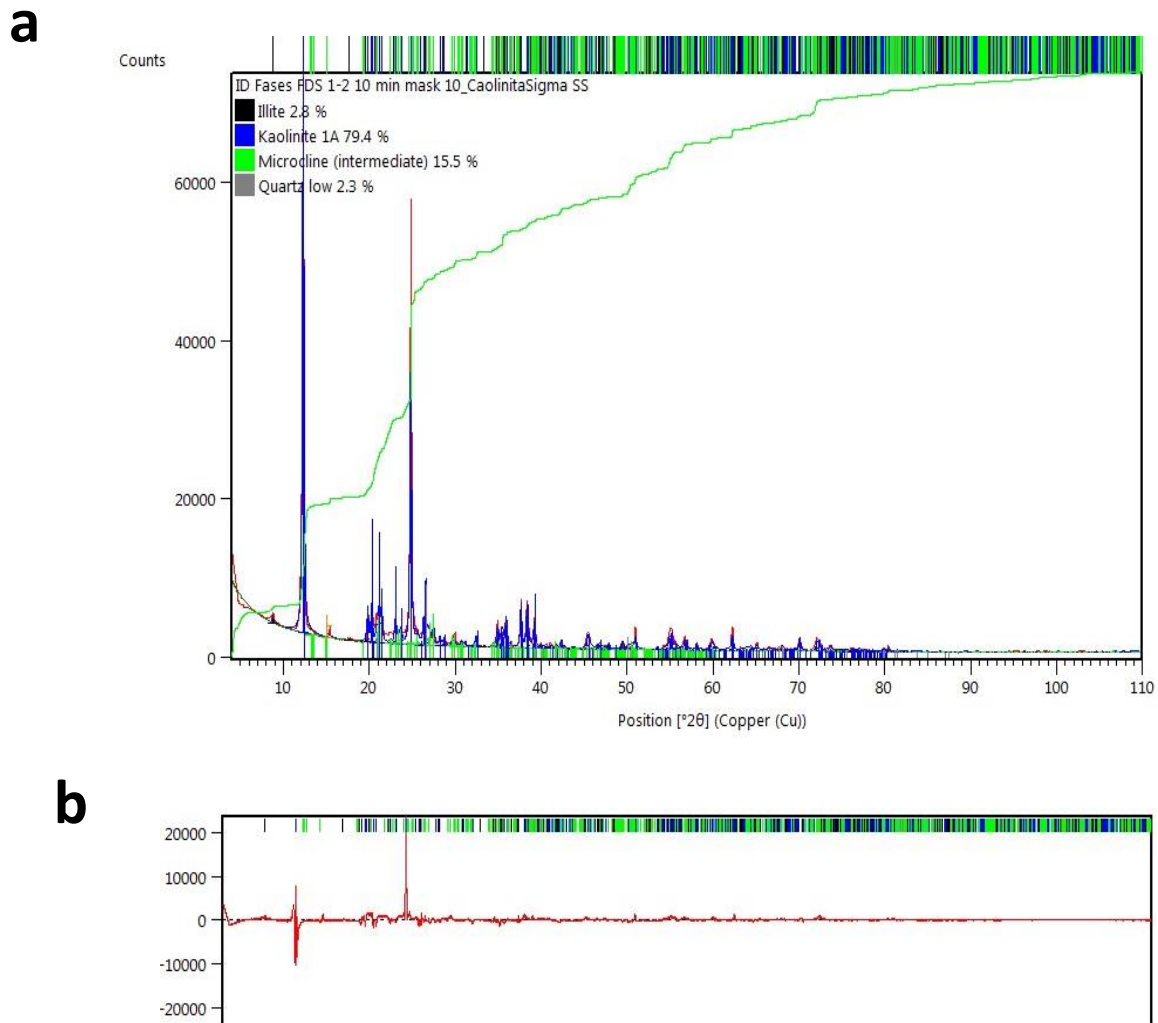


Figura 41. (a) Patrón de difracción de rayos X de la Kao y (b) Gráfico de los residuos después el proceso de refinamiento.

Las líneas de difracción de la caolinita, localizadas en el intervalo de 4.5 a 3.7 Å (19 a 24° de 2θ) y de 2.6 a 2.1 Å (34 a 40° de 2θ), se asocian a una caolinita con grado de cristalinidad alto (Figuras 42 y 43) [Chakraborty, 2014].

Para determinar el grado de cristalinidad en la *Kao* se determinaron los índices FWHM-01, FWHM-02, HI (índice Hinckley) y R^2 (índice de Liétard), los cuales presentaron los valores de 0.17, 0.18, 1.31, 1.24, respectivamente, que confirman que la caolinita es ordenada (Figura 42 y Tabla 15) [Bergaya y Lagaly, 2013; He y col., 2005; Plancon y col., 1988; Aparicio y Galán, 1999; Gaité y col., 1997; Zhang y col., 2014].

Figura 42. Determinación de HWHM para los planos (001) y (002) en la *Kao*.

Figura 43. Determinación de los índices HI y R^2 empleando los datos obtenidos en los patrones de difracción de rayos X para la *Kao* de 19-24° y de 34-40° de 2θ .

Tabla 15. Índices de cristalinidad para la *Kao*.

FWHM-001	FWHM-002	A	B	At	K₁	K₂	K
0.172	0.169	1532.83	1386.41	2231.70	1493.47	2404.93	410.96
		HI= 1.31			R²= 1.24		

El difractograma de *Kao* después del tratamiento térmico a 800 °C por 3 h, se muestra en la figura 44, en la cual se observa la pérdida de las reflexiones características de KAO (7.1493, 3.5758, 4.4638 Å); el fondo elevado entre 15-35° de 2θ, indica la formación de una fase amorfa, como consecuencia de la deshidratación (pérdida de agua interlamina) y posterior deshidroxilación (pérdida de agua estructural) de la caolinita. A esta fase distorsionada (corto alcance) se le conoce como metacaolinita, una arcilla (aluminosilicato anhidro) metaestable y altamente reactiva [Chakraborty, 2014]. Las reflexiones características de cuarzo, illita y microclina presentan una disminución en su intensidad después del tratamiento térmico.

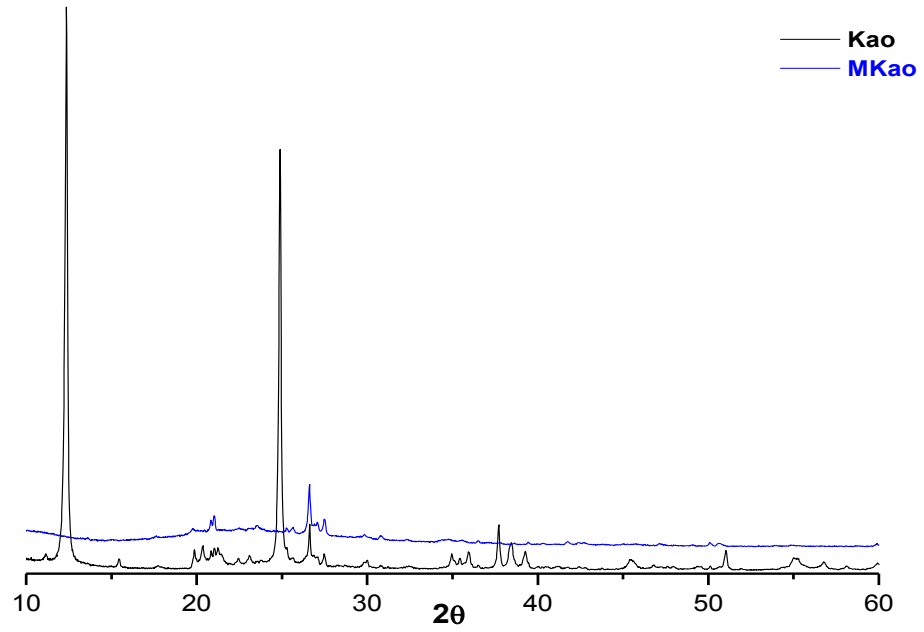


Figura 44. Difractograma comparativo de la *MKao* y la *Kao*, a las mismas cuentas.

A.3 Análisis térmico de la Kao: TGA y DTA

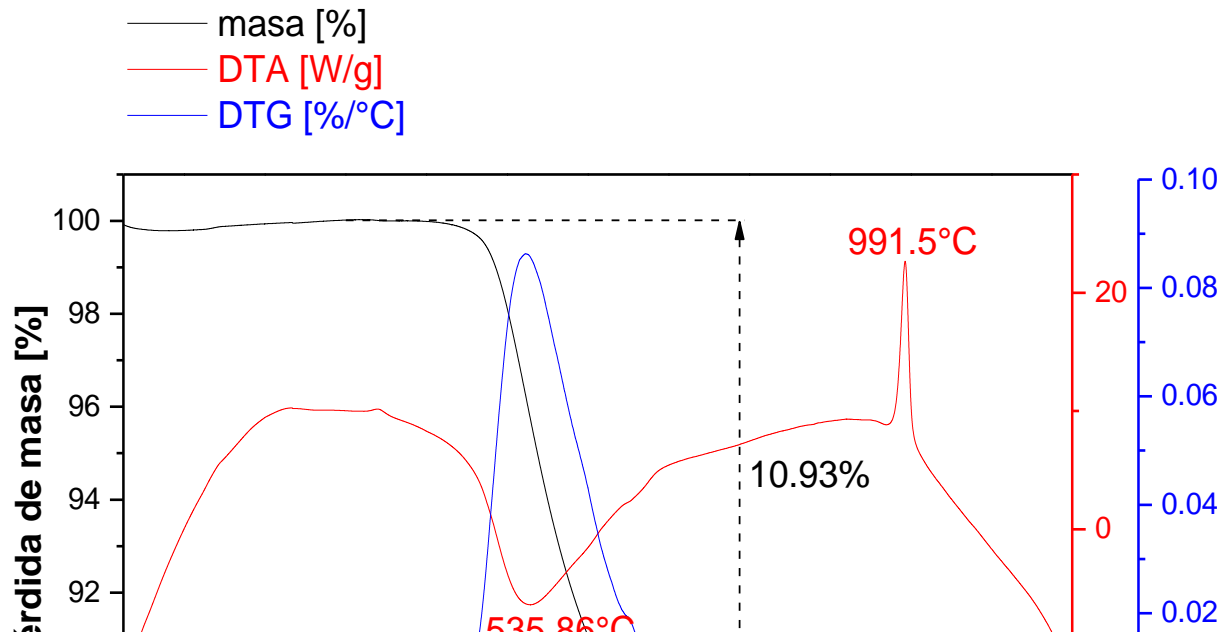
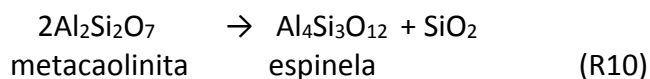


Figura 45. Curvas TGA, DTG y DTA de la Kao.

El análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA) de la Kao muestra tres pérdidas de masa: **I)** 0.033% a 234 °C, **II)** 0.063% a 338 °C y **III)** 11.15% a 536 °C; las cuales indican la deshidratación (pre-deshidroxilación) y posterior deshidroxilación (agua estructural) de la caolinita (Figura 45). Ésta última corresponde al inicio de su transformación a metacaolinita (R9).

El orden estructural en la caolinita influye en el proceso de deshidroxilación y en la formación de la espinela durante su tratamiento térmico; así como de la distribución del tamaño de partícula y la cantidad y tipo de impurezas y minerales accesorios presentes [Ptáček y col., 2013]. Se ha encontrado que entre mayor sea el orden estructural en la caolinita, mayor será la temperatura de deshidroxilación (>500 °C), exhibiendo un máximo próximo a los 600 °C [Cheng y col., 2010; Gasparini y col., 2013; Chakraborty, 2014; Selmani y col., 2015; Ptáček y col., 2010]. De acuerdo con los índices HI, R^2 , FWHM-01 y 02 obtenidos para la caolinita, indican que presenta un orden estructural alto, por lo que se espera que la temperatura de deshidroxilación se encuentre por arriba de los 500 °C. En este caso el pico endotérmico, correspondiente a la deshidroxilación, se encuentra en 535.86 °C. Y la formación de la espinela ($\text{Al}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$) se identifica por el pico exotérmico en 991.50 °C. Su formación se describe por la reacción siguiente:



La intensidad y lo estrecho del pico exotérmico corrobora la cristalinidad alta de la caolinita [Vaculíková y col., 2011; Bergaya y Lagaly, 2013].

La pérdida de masa del 11.15% observada a 535.86 °C, permite estimar un 79.87% de caolinita en la muestra denominada como *Kao*; de acuerdo con la composición química teórica del 46.54% de SiO_2 , 39.50% de Al_2O_3 y 13.96% de agua [Rashad, 2013].

A.4 Análisis por FTIR de la *Kao* y la *MKao*

En el espectro de IR de la caolinita (*Kao*) se presentan (Figura 46.a):

- a) Tres bandas características que se atribuyen al estiramiento de grupos OH externos en 3684 (simétrico), 3670 y 3651 cm^{-1} (fuera del plano). Estos grupos OH se encuentran en la superficie de las capas octaédricas, los cuales forman enlaces débiles H-O con los enlaces O-Si de la superficie inferior de la siguiente capa.
- b) Una banda en 3620 cm^{-1} correspondiente al estiramiento simétrico de grupos OH internos.

- c) La banda en 1113 cm^{-1} se atribuye al estiramiento simétrico del enlace Si-O (apical).
- d) Las bandas localizadas en 1023 y 994 cm^{-1} corresponden al estiramiento asimétrico de los enlaces Si-O-Si.
- e) La flexión del enlace Al^{VI}-OH en 935 y 914 cm^{-1} .
- f) Las bandas localizadas en 788 , 750 y 641 cm^{-1} son típicas de la vibración de estiramiento simétrico Si-O, asociadas a la presencia de cuarzo [Prud'homme y col., 2013; Liew y col., 2012].
- g) La banda en 538 cm^{-1} corresponde a la vibración del enlace Si-O-Al^{VI}.
- h) La flexión de los enlaces Si^{IV}-O (TO₄) en 455 y 403 cm^{-1} [Chakraborty, 2014; Soleimani y col., 2012; Qtaitat y Al-Trawneh., 2005; Cheng y col., 2010; Madejová, 2003; Zhang y col., 2014].

Figura 46. Espectros de infrarrojo de la *Kao* y la *MKao* intervalo de (a) $4000\text{-}3200$ y (b) de $1200\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

Después del tratamiento de *Kao* a 800 °C, se observaron los cambios siguientes (Figura 46.b):

(i) La desaparición de las cuatro bandas situadas de 3700 a 3600 cm^{-1} debidas a grupos OH, como consecuencia de la deshidratación y deshidroxilación; confirman una calcinación completa de la caolinita [Liew y col., 2013].

(ii) Las bandas debidas al estiramiento simétrico de los enlaces Si-O localizas de 1120 a 990 cm^{-1} , se funden en una banda ancha e intensa en 1049 cm^{-1} asociada a sílice libre (amorfa). Lo que se confirma por la desaparición de las bandas entre 500 y 400 cm^{-1} , para formar una banda ancha en 435 cm^{-1} .

(iii) Las señales en 935, 914 y 538 cm^{-1} relacionadas con la flexión de $\text{Al}^{\text{VI}}\text{-OH}$ y el estiramiento de Si-O- Al^{VI} desaparecen y una banda aparece en 795 cm^{-1} , relacionada con la vibración del enlace $\text{Al}^{\text{IV}}\text{-O}$; consecuencia del cambio en la coordinación del aluminio de 6 a 4. El cual se relaciona con la pérdida de la cristalinidad en la caolinita después de la calcinación [Soleimani y col., 2012; Aredes y col., 2015; Lancelloti y col., 2013; Liew y col., 2012; Prud'home y col., 2013].

(iv) La banda en 570 cm^{-1} corresponde a óxido de aluminio, la presencia de esta banda se asocia a la separación de la alúmina, al romperse la estructura de la caolinita [Chakraborty, 2014].

De acuerdo con Bich y Péra, 2009 y Gasparini y col., 2013, la formación de metacaolinita se confirma por la ausencia de las bandas de 3700 a 3600 cm^{-1} , 935, 914 y 538 cm^{-1} , y la presencia de una banda ancha e intensa entre 1100 y 1000 cm^{-1} , que se asocia a la formación de sílice amorfa [Bich y Péra, 2009; Gasparini y col., 2013; Kakali y col., 2001]. Estas observaciones coinciden con los cambios observados para *Kao* después del tratamiento térmico.

A.5 Análisis por SEM de la *Kao* y la *MKao*: Morfología y composición química

Las micrografías para la caolinita (*Kao*), se presentan en las Figuras 47.a y 47.b. En las cuales se observan placas individuales dispuestas en series paralelas, como paquetes de hojas compactas, que conforman pequeños aglomerados con espesores de 6 a 10 μm (E). Las placas presentan una

longitud (L) de aproximadamente 7.5-8 μm . El análisis químico realizado en el área marcada de la Figura 47.b, determinó una relación molar Si/Al= 1.06, que corresponde a la caolinita (Figura 48).

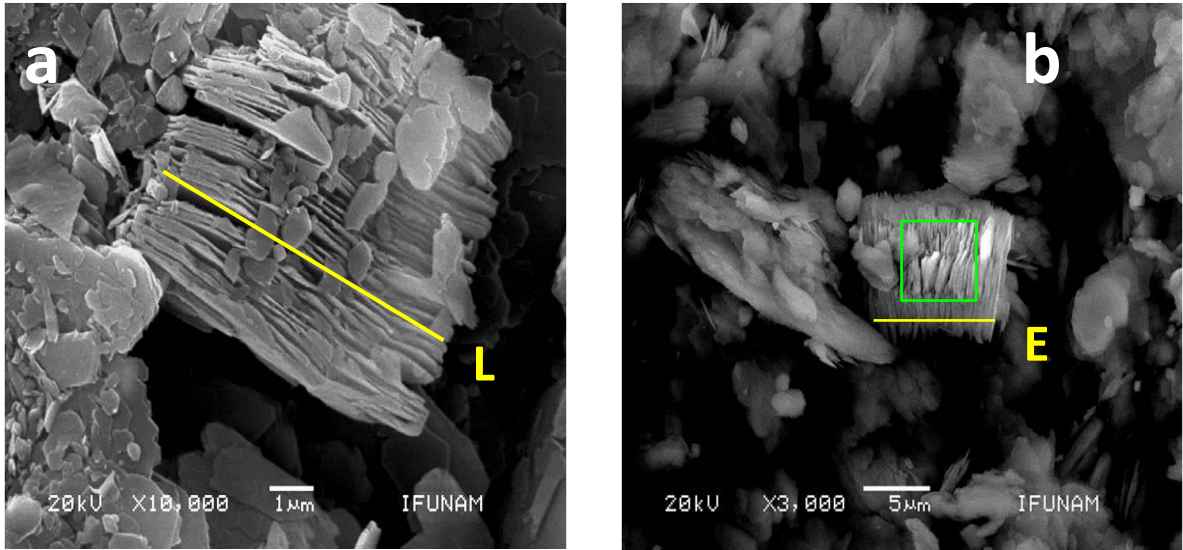


Figura 47. Micrografías de la *Kao* obtenidas por SEM con electrones secundarios.

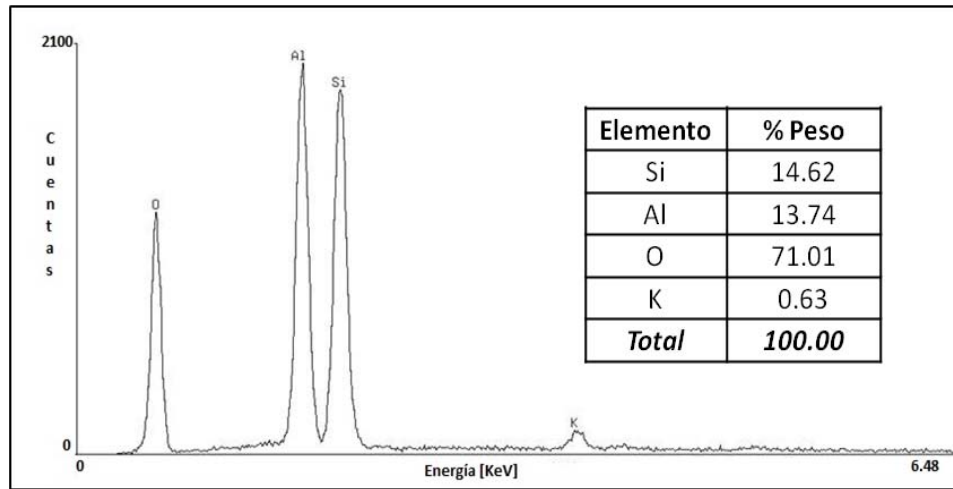


Figura 48. Espectro de dispersión de energía de rayos x para la *Kao* en el área marcada con el recuadro verde de la Figura 47.b.

La dispersión ultrasónica (10 mL de isopropanol, 3 min) de *Kao*, permitió la separación de la masa arcillosa en placas discretas (borde definidos), que corroboran la morfología pseudo-hexagonal de las láminas de la caolinita (menores a 5 μm) (Figuras 49.a y 49.b) [Li y col., 2015; Chakraborty, 2014].

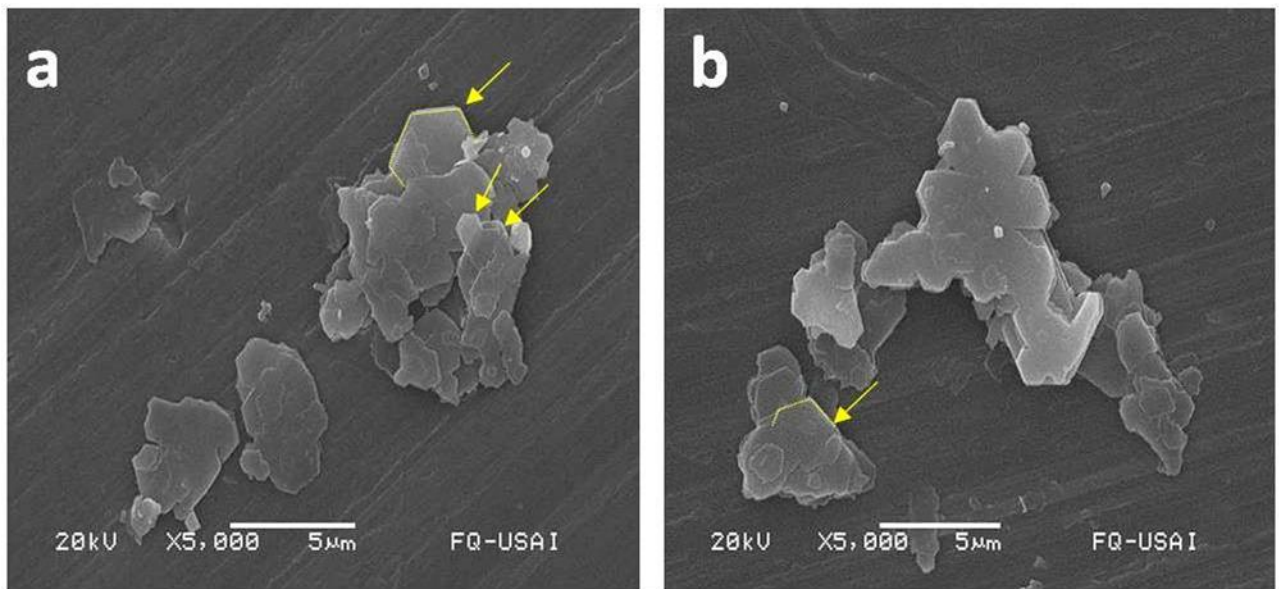


Figura 49. Micrografías obtenidas por SEM con electrones secundarios para la *Kao* después de su dispersión ultrasónica.

En las Figuras 50.a, 50.b, y 50.c se muestra la morfología de *MKao*, en donde se observan escamas irregulares (bordes no definidos y redondeados) con tamaños de partícula no uniformes ($> 10 \mu\text{m}$ y $< 5 \mu\text{m}$). Las micrografías b y c de la Figura 50, muestran la presencia de conglomerados de placas con bordes irregulares, los cuales presentan una morfología similar a la de la caolinita. Algunos autores han informado que la morfología característica de la caolinita persiste aún después del tratamiento térmico a 500, 980, 1100, 1300 y 1450 $^{\circ}\text{C}$; debido al orden bidimensional presente en la estructura de la metacaolinita, similar al de la caolinita [Chakraborty, 2014; Brindley y Gibbon, 1969; Liew y col., 2012].

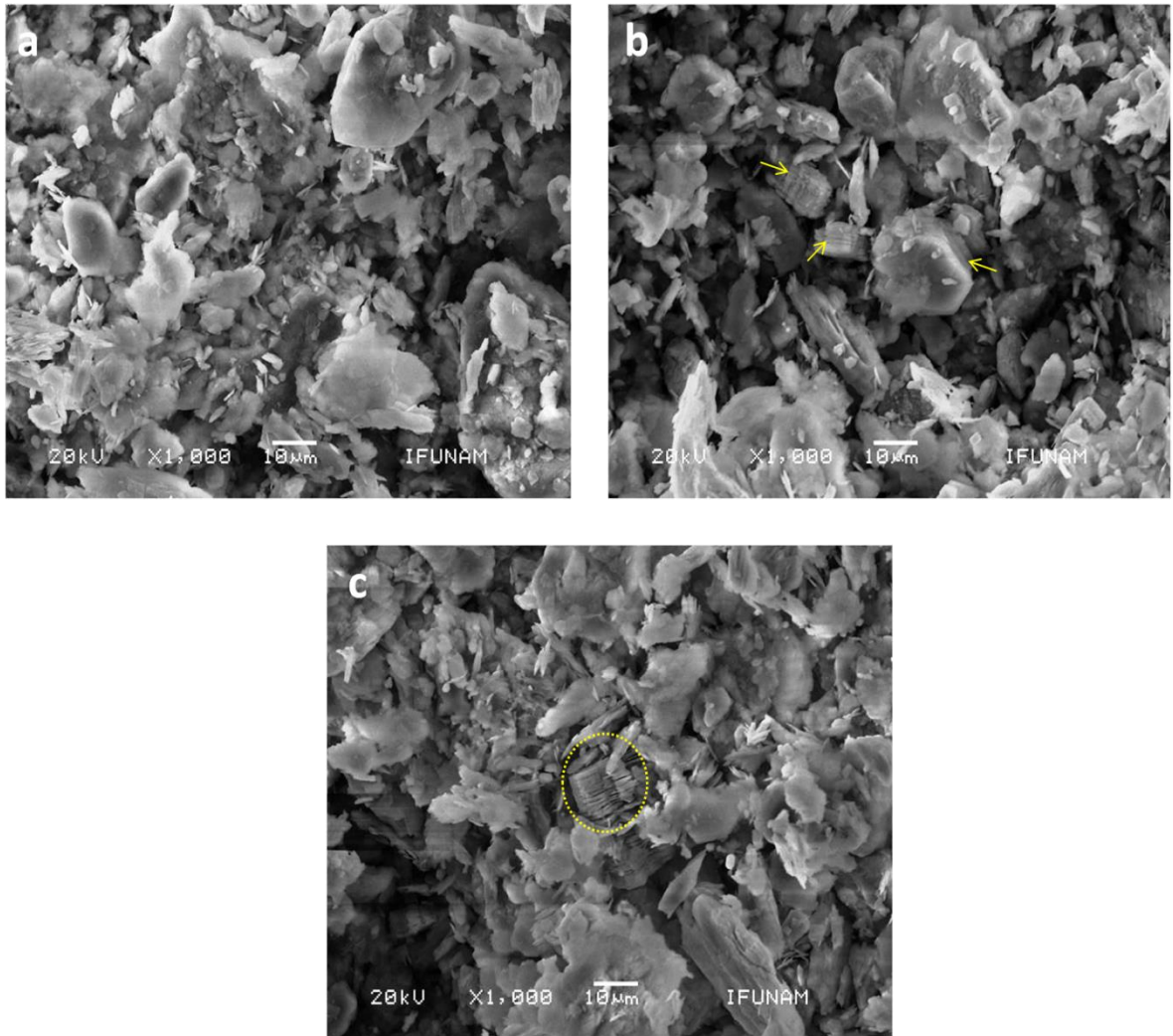


Figura 50. Micrografías obtenidas por SEM con electrones secundarios para la *MKao*.

A.6 Propiedades texturales de la *Kao* y la *MKao*: Adsorción física de N_2

Las isothermas de adsorción y las curvas de histéresis obtenidas para *Kao* y *MKao* se muestran en la Figuras 51 y 52. Las cuales corresponden a una isoterma tipo IV-A (clasificación de la IUPAC), característica de sólidos con meso poros, mientras que las histéresis son el del tipo H3 (clasificación

de la IUPAC), asociadas a aglomerados de partículas que presentan poros con forma de rejilla, donde ocurre la condensación capilar [Thommes y col., 2015; Mezni y col., 2011]. El análisis BET determinó una área superficial de $9.89 \text{ m}^2/\text{g}$ para *Kao*, similar con otras caolinitas descritas en la literatura; en donde se han indicado valores en el intervalo de 10 a $29 \text{ m}^2/\text{g}$ de área superficial [Zhang y col., 2014; Rashad, 2013; Vágvölgyi y col., 2008; McConnell y Fleet, 1970].

Kao después del tratamiento a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ exhibe un aumento mínimo en el área superficial (de 9.9 a $10.2 \text{ m}^2/\text{g}$), lo que se atribuye a la separación de las placas y la presencia de espacio espacios vacíos en la superficie. Valores similares se han obtenido para la caolinita después de los diferentes tratamientos térmicos ($8\text{-}20\text{m}^2/\text{g}$) [Zhang y col., 2014; Chakraborty, 2014; Gharzouni y col., 2016; Liew y col., 2012]. Para *Kao* y *MKao* se muestran en la Tabla 16, los valores obtenidos para el área específica y el volumen de poro total.

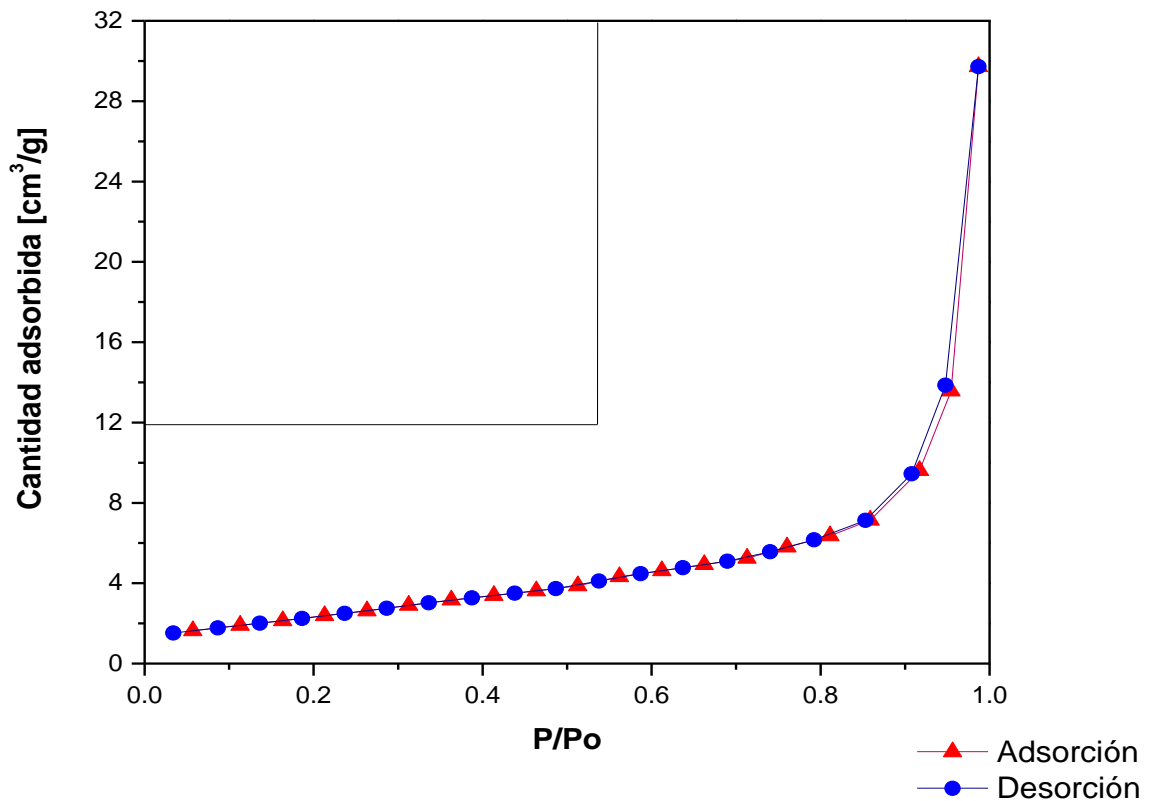


Figura 51. Isotherma de adsorción-desorción física de nitrógeno para la *Kao*.

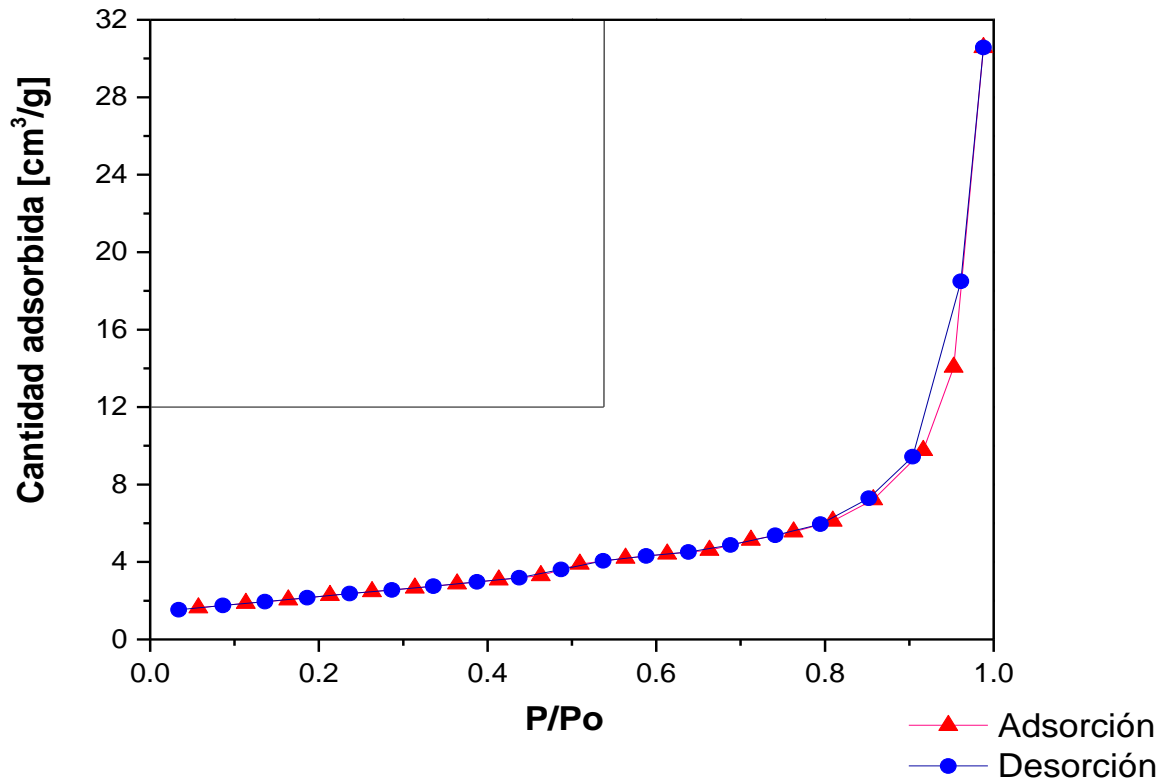


Figura 52. Isotherma de adsorción-desorción física de nitrógeno para la MKao.

Tabla 16. Parámetros texturales obtenidos para Kao y MKao.

Muestra	Área superficial (S_{BET}) [m ² /g]	Volumen de poro total [cm ³ /g]	Diámetro promedio de poro [Å]
Kao	9.9	0.05	219.6 (21.9 nm)
MKao	10.2	0.05	228.4 (22.8 nm)

Kao y MKao presentan distribución porosa bimodal (Figura 53), con un intervalo de diámetro amplio y una distribución de poros mayor entre 20 y 50 Å. Los diámetros máximos de 26.6 Å (Kao) y 37.0 Å

(*MKao*); indican que la *Kao* y *MKao* son sólidos mesoporosos. En la Figura 53 se presenta la distribución de los tamaños de poro obtenidos por el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Figura 53. Distribución de tamaño de poro obtenido mediante el método BJH para la *Kao* y la *MKao*.

A.7 Difractograma comparativo de la *Kao* y *MKao*

En la figura 54 se muestra un difractograma comparativo de *Kao* y *MKao* a diferentes cuentas, donde se observa claramente el levantamiento de la línea base de *MKao* y la permanencia de las reflexiones características de cuarzo e illita, después del tratamiento térmico de la *Kao* a 800 °C por 3h.

Figura 54. Difractograma comparativo de la *Kao* y la *MKao*.

ANEXO B

Tipos de fallas en la prueba de resistencia a la compresión

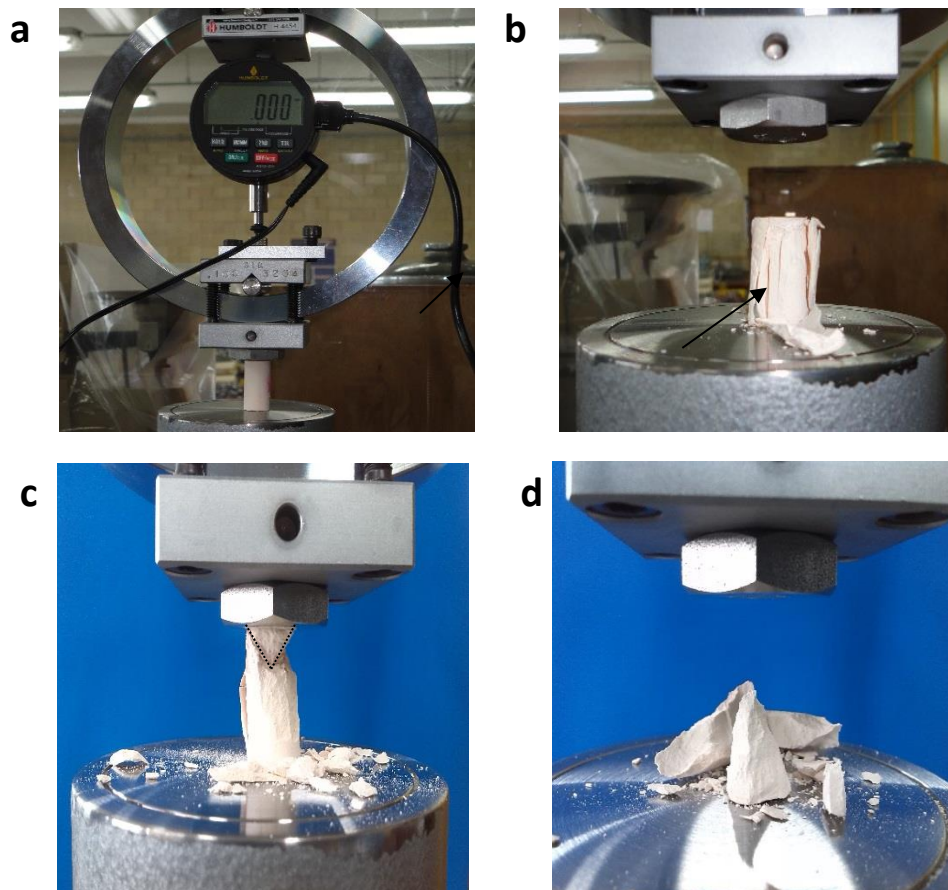


Figura 55. (a) Probeta de GP antes de la prueba de resistencia a la compresión, (b) Falla tipo columnar, (c) y (d) Falla tipo cono.

Las fallas típicas, producidas en el ensayo a la compresión, para probetas cilíndricas, se representan en la Figura 56. La falla tipo *cono* se observan cuando una carga de compresión se aplica adecuadamente sobre una probeta de prueba que ha sido bien elaborada. Y se considera la falla

deseable en compresión. La falla *columnar* se presenta en probetas con una cara cóncava, lo que lleva a una distribución irregular de la carga aplicada. La falla tipo *columnar y cono* se observa cuando la aplicación de carga en las caras de la probeta se desvía ligeramente de la tolerancia de paralelismo establecidas o por desviación en el centro de la probeta. La falla de *corte*, se observa cuando las caras de aplicación de carga se encuentran cerca del límite de tolerancia especificada por la norma ASTM C39-86.

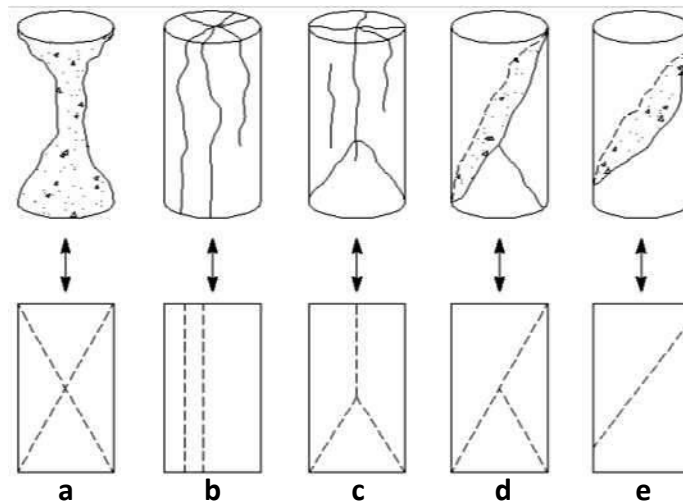


Figura 56. Tipos de falla producidas en el ensayo de resistencia a la compresión (a) cono, (b) columnar, (c) columnar y cono, (d) cono y corte y (e) corte.

Productos académicos

García-Mejía, T.A., Chávez-García, M.L. **Compressive strength of metakaolin-based geopolymers: Influence of KOH concentration, temperature, time and relative humidity.** *Materials Science and Applications*, **7** (2016) 772-791. <http://dx.doi.org/10.4236/msa.2016.711060>

Compressive Strength of Metakaolin-Based Geopolymers: Influence of KOH Concentration, Temperature, Time and Relative Humidity

Tania Ariadna García-Mejía*, Ma. de Lourdes Chávez-García

Facultad de Química, UNAM, Universidad Nacional Autónoma de México,
Ciudad de México, México

Email: *mctaniagm@comunidad.unam.mx

How to cite this paper: García-Mejía, T.A. and Chávez-García, Ma.deL. (2016) Compressive Strength of Metakaolin-Based Geopolymers: Influence of KOH Concentration, Temperature, Time and Relative Humidity. *Materials Sciences and Applications*, 7, 772-791.

<http://dx.doi.org/10.4236/msa.2016.711060>

Received: October 22, 2016

Accepted: November 26, 2016

Published: November 29, 2016

Copyright © 2016 by authors and Scientific Research Publishing Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

The influence of KOH concentration (8 and 12 M) and curing conditions as temperature (40°C and 60°C), time (7 and 28 days) and relative humidity (85% and 95% RH), on compressive strength of metakaolin-based geopolymers (MK-based GP) was evaluated. Derived from the experimental design technique, and using a factorial design 2^K with two replications in the center point, eighteen experiments were conducted. The results reveal that the best performance conditions of geopolymerization to develop a higher compressive strength of 20 MPa are 12 M KOH to 60°C and 85% RH at 28 curing days. With these conditions, the value of relative humidity of 85%, promotes high strength compact samples, and a maximum of 42 MPa at 90 days. The results of significant, compressive design of GP showed that KOH concentration and curing relative humidity were the most important factors, followed by curing time and temperature. The GP were characterized by XRD, and their evolution on compression strength was followed by SEM.

Keywords

Geopolymers, Metakaolin, Relative Humidity, Potassium Hydroxide, Design of Experiments

1. Introduction

Inorganic materials called geopolymers (GP), which could potentially replace conventional cements and many mineral based products are becoming important in the reduction of CO₂ footprint, and energy consumption. These materials have a broad application range due to their properties, such as early strength, high-temperature resistance,

and acid-alkaline resistance [1]. The main factors affecting the GP properties generally depend on the utilized source, chemistry of alkaline activant, and curing conditions. A considerable number of variables or factors are involved in producing GP: most prominently precursor type and size; curing temperature and time; liquid/solid ratio; water curing regime, type and concentration of the alkali activator, the alkali activator to aluminosilicate weight ratio and so on. Investigating all of the parameters in a single work may not be possible. However, by a suitable design method, some the factors affecting these properties may be considered [2]. Besides, the effects of other main factors on compressive strength of GP have not been completely approved. While some of researches showed the increased strength with high alkaline concentration, others presented the negative impact of this on the strength. Curing at temperatures above room temperature is reported to favor the development of high compressive strength [3]-[8]; though other authors report better results at room temperature [9] [10], and others establish a threshold value above 60°C - 70°C, which would be detrimental for long term strength of GP [11]. Long curing times at relatively low temperature allow the formation of fairly homogeneous samples with highly mechanical strength, whereas breaks of the granular structure of geopolymers are observed at high temperatures [12]. Some efforts have been made to determine the influence of relative humidity on the mechanical strength. However, studies controlling relative humidity on samples are scarce and this is a key factor, since the fact that humid atmosphere completes the curing process has been proved [6]-[13].

An experiment design method is utilized to investigate the parameters of a specific problem. Also, design method have been applied to consider the factors affecting the properties and to decrease the number of tests, in order to consider the effects of the maximum possible factors as in the fly ash-based GP and fly ash/MK-based GP [8] [9] [14]-[19]. Experiment design in the MK-based GP was developed in systems activated with NaOH or NaOH/sodium salts [1] [20] [21] [22] [23] [24], where compressive strength values vary largely from 7 to 75 MPa, and results published cannot be easily compared due to differences in precursors (high degree or low degree kaolin; MK obtained from kaolin at different temperatures); in high or low alkaline activators concentration, and in the large number of processing factors that are different from study to study [20]. Hydroxide solutions are activators commonly used in the synthesis of geopolymers. The precursor solution is function of the alkali metal used; therefore, the basicity and the degree of hydration of the cation are determinant in the dissolution of the aluminosilicate source. In the case of MK activated with KOH, the experimental design, the parameters affecting, and the prediction of the mechanical properties are scarce or there is none. Since the large size of K^+ in this system favored the formation of bigger silicate oligomers, matrixes exhibited higher compressive strength and a specific surface area; plus a lower degree of crystallinity and resistance to attack by HCl [11] [25].

In summary, literature offers only a small number of studies on the effects of factors on compressive strength of GP obtained by MK and scarce or none with KOH as an alkaline activator. Therefore, this study focused on the development of a suitable statis-

tical design to investigate the effects of the parameters simultaneously by the minimum required experiment. The experimental design uses a factorial $2^K + 2$ to improve the performance of the parameters, such as an alkaline activator concentration, and curing conditions as relative humidity, temperature and time on the compressive strength of MK-based GP.

2. Materials and Experimental Procedure

The procedure to study the alkaline activation of metakaolin with potassium hydroxide, by an experimental design factorial $2^K + 2$, was divided in Design of Experiment (DOE) and statistical analysis; synthesis of geopolymers, and XRD and SEM characterization.

2.1. Synthesis of Geopolymers

Metakaolin, MK, was obtained by calcination of kaolinite, K, at 800°C for 3 h. The chemical composition of K (80%, Fluka Analytical, particle size of 0.38 μm) is shown in **Table 1**, with a molar relationship Si/Al of 1.15. Geopolymer samples were synthesized by mechanically mixing stoichiometric amounts of MK and a potassium alkaline solution (87.8%, Mallinckrodt) in an electric mechanical mill (Fritsh Pulverisette 2), stirred for 15 min, to form a homogeneous slurry. Then, this fresh paste was cast into PVC cylindrical molds (13 mm \times 26 mm), to shake them in a vortex (Glas-Rol, 1500 rpm), for a further 15 min to remove entrained air. The specimens were pre cured at 25°C \pm 2°C for 96 h; removed from the molds; and finally cured in a climatic camera (HINOTEK LHS-100CH) at different times, temperatures and relative humidity.

Compressive tests were performed according ASTM C109 [26]. Three samples of each formulation were tested and the average data were recorded. A material testing machine with a rate variable (0 - 50.5 mm/min, HUMBOLDT HM-2800), was used for the measurements. The displacement was controlled at a constant rate of 0.33 mm/min for all tests.

2.2. Analysis Techniques

Fragments obtained after the resistance test were selected for characterization by scanning electron microscopy and X ray diffraction. SEM analysis was performed in a JEOL JSM 5600LV with Thermo Scientific X-ray Detector at 20 KV for chemical analysis (SEM/EDX). X-ray powder patterns recorded on Bruker D8 Advance diffractometer, with a Bragg Brentano geometry, with Ni-filtered $\text{CuK}\alpha$ radiation of 1.5406 Å, at 40 KV, 30 mA, and scanning rate of 1° per min from 5° to 60° of 2θ , and steps of 0.02°. The data were collected with Diffrac., Suite Evaluation, XRD Software.

Table 1. Chemical composition of kaolinite clay used, from X-ray fluorescence analysis (Spectrometer Rigaku Primus II).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI ^b	Total
% ^a	48.45	35.85	1.92	0.11	0.45	0.03	0.10	0.04	0.35	0.42	12.09	99.80

^aAnalysis in Wt%, ^bLOI: loss of ignition at 1000°C.

2.3. Experimental Design and Statistical Analysis

In order to determine the influence of componential factors and their possible interactions in the compression strength in the MK-based GP, a factorial experiment design $2^K + 2$ was carried out. A total of 18 experiments were manufactured, in which various factors were changed (independent variables). The response factor (dependent variable) considered in the experiment was the compressive strength at 7 and 28 days.

The statistical significance of each single factor and their interactions, were quantitatively determined by means of an analysis of variance (ANOVA). The F-test and the p -value on the ANOVA data statistically, was considered statistically important on the response factor with a 95% confidence level. **Figure 1** shows a flowchart of the methodology of the statistical analysis and multiple regression analysis.

The method called design $2^K + 2$ was developed to define the number of experiments N , with the Equation (1):

$$N = 2^K + n_c \quad (1)$$

where K is the number of factors and n_c is the number of repetitions of the experiments in the central point. In this study, four factors are taken as independent variables: A , the activator concentration; B , the curing temperature; C , the curing relative humidity and D , the curing time. **Table 2** summarizes the number of levels and the real and codified values to each factor to evaluate.

The combination of each factor level was determined with the software Statgraphics Centurion XVI®. The experiments were carried out in a random order to calculate the experimental error, according the experimental matrix (**Table 3**). Each factor, the statistical significance and their possible interactions amongst them on compressive strength were determined through the analysis of the variance, with the following mathematical model, Equation (2):

$$Y_{ijkl} = \mu + A_i + B_j + C_k + D_l + AB_{ij} + AC_{iK} + AD_{il} + BC_{jk} + BD_{jl} + CD_{kl} + e_{ijkl}. \quad (2)$$

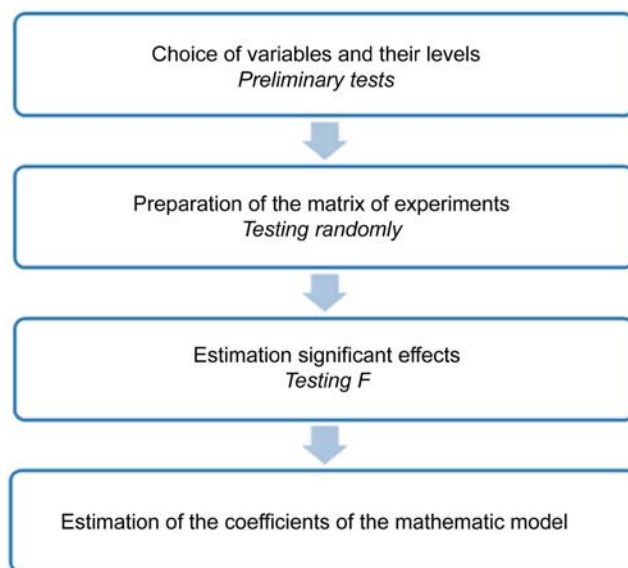


Figure 1. Flowchart of the methodology of statistical analysis.

Table 2. Factors and levels considered.

Factors	Levels		
	Low -1	0	High 1
A: Concentration of KOH [M]	8	10	12
B: Temperature [°C]	40	50	60
C: Relative humidity [%]	85	90	95
D: Time [days]	7	14	28

Table 3. Suggested test from full factorial method for K equal to four factors and compressive strength values.

Run order	Samples				Compressive strength [MPa]
	A [M]	B [°C]	C [%]	D [days]	
1	12	60	95	7	6.7
2	8	60	95	7	5.0
3	8	60	85	7	7.7
4	12	40	95	7	5.8
5	8	60	95	28	6.4
6	8	40	95	28	5.3
7	10	50	90	14	10.5
8	10	50	90	14	10.0
9	12	60	95	28	9.7
10	12	60	85	28	20.0
11	8	60	85	28	8.2
12	12	40	85	7	7.7
13	8	40	85	28	6.2
14	8	40	85	7	4.2
15	8	40	95	7	2.8
16	12	40	95	28	8.1
17	12	40	85	28	13.4
18	12	60	85	7	11.6

where Y_{ijkl} is the value of the response factor (compress strength) esteemed in i, j, k and l ; μ is the overall average response factor; A_p, B_p, C_k and D_l correspond to the individual effects of the factors; $AB_{ip}, AC_{ik}, AD_{ip}, BC_{jk}, BD_{jl}$ and CD_{kl} represent the effect of the factors interaction, and e_{ijkl} is the random error associated with the combination of the mathematical treatments.

The F-ANOVA statistically defines the relative importance of each factor. A p -value,

less than a critical level α equal 0.05, indicates that the corresponding effect of this factor is statistically significant.

3. Results and Discussion

3.1. Experimental Design $2^k + 2$ and Statistical Analysis

The results of the experimental design $2^k + 2$, factorial on the compressive strength of GP, are displayed in **Table 3** and **Figure 2**. Derived from the eighteen experiments displayed in **Figure 2**, it is noted that, the compressive strength values range in a wide interval from 2.8 to 20.0 MPa. Five different conditions were found for superior strength of 10 MPa. Moreover, the geopolymerization conditions to develop a GP with the compressive strength at a higher value to 20.0 ± 0.3 MPa are those of the RO 10, in **Figure 2**, with 12 M KOH to 60°C and 85% RH at 28 curing days.

Results in **Table 3** were statistically analyzed, in order to investigate the significance of each factor, combination of factors and their interaction, over the compressive strength development of GP, and the validity of model. The quantitative determinations were by means of an analysis of variance (ANOVA).

The ANOVA significance analysis of the estimated effects and interactions, as well as the standard error using seven degrees of freedom is shown in **Table 4**. With a reliability level of 95%, and p -value less than 0.05 indicates that the corresponding effects are statistically significant at the response factor or compressive strength.

Statistical analysis results shows that the order of factors controlling the compressive strength development, in order of statistical importance, were, the activator KOH concentration > curing % RH > curing time > curing temperature ($A > C > D > B$). The adjusted model to an R^2 at 0.9302 indicates that the 93.02% of data are explained at a 95% reliability level. The fitting goodness was evaluated by adjusted- R^2 which was close

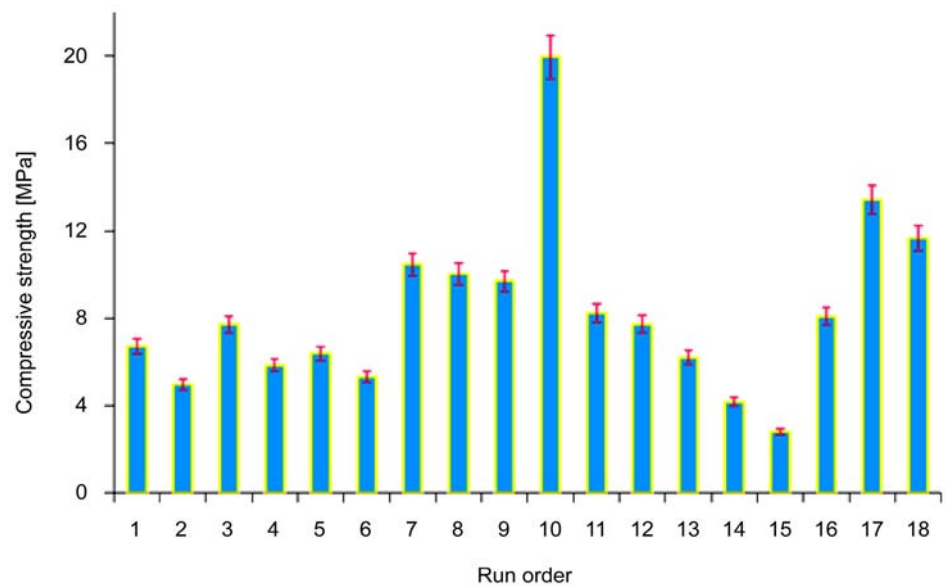


Figure 2. Compressive strength of the geopolymers specimens.

to 0.8303. Noting that 83.03% of the model explained the variability of the compressive strength, this value represents a good fit, so the model is considered suitable for further optimization [27] [28]. The *p*-value was greater than 0.05, which implies that there is not a serial autocorrelation on the residues (Figure 3). The mathematical model which represents the data of the statistical results is written in its actual values as follows, Equation (3):

$$\begin{aligned} \text{Compressive strength (CS)} = & 8.349 + 2.39806 * A + 1.29669 * B - 1.77094 * C \\ & + 1.67031 * D + 0.195562 * AB - 0.908312 * AC \\ & + 0.859437 * AD - 0.706687 * BC \\ & - 0.0149375 * BD - 0.400313 * CD. \end{aligned} \tag{3}$$

Table 4. ANOVA analysis results for compressive strength of MK-based GP ($R^2 = 0.9302$).

Factors	Samples			
	SC	QM	F _{cal}	<i>p</i>
<i>A</i>	92.0113	92.0113	34.32	0.0006
<i>B</i>	26.9024	26.9024	10.03	0.0158
<i>C</i>	50.1795	50.1795	18.72	0.0035
<i>D</i>	44.6391	44.6391	16.65	0.0047
<i>AB</i>	0.6119	0.6119	0.23	0.6474
<i>AC</i>	13.2005	13.2005	4.92	0.0620
<i>AD</i>	11.8181	11.8181	4.41	0.0739
<i>BC</i>	7.9905	7.9905	2.98	0.1279
<i>BD</i>	0.0036	0.0036	0.00	0.9719
<i>CD</i>	2.5640	2.5640	0.96	0.3607
<i>e</i>	18.7664	2.6809	-	-

SC = Sum of squares; QM = Quadratic mean; F_{cal} = F-Ratio; *p* = *p*-value; *e* = Experimental error.

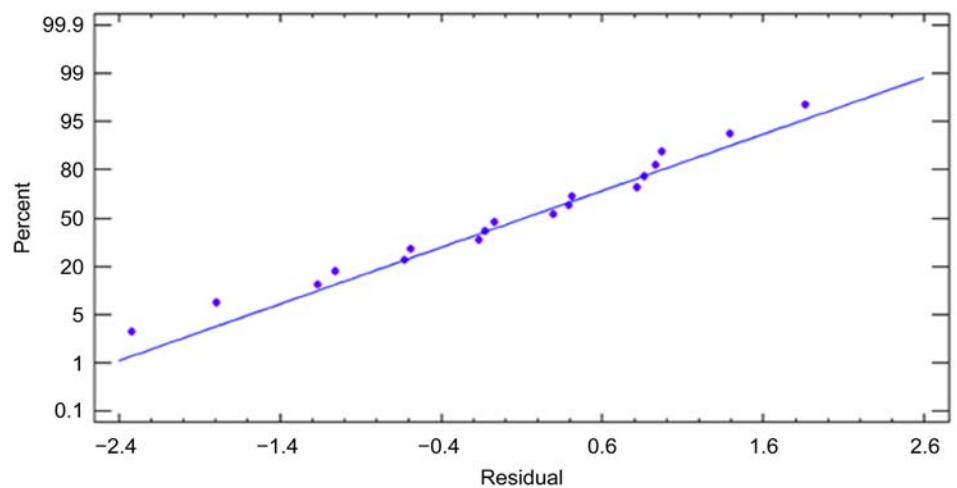


Figure 3. Normal probability plot of the residuals for compressive strength.

The response surface (RS) uses a sequence of designing experiments to develop, improve, and optimize processes. In this case, the RS was calculated on the first order as shown in **Figure 4**. The response surface plot, RSP, and contour plot are the visualization on the predicted model equation.

The RSP is the theoretical three-dimensional surface plot (**Figure 4(a)**), and the contour plot is the two-dimensional (**Figure 4(b)**). This plot, first of all, represents the lines of constant response which are drawn in the plane of the independent factors. The arrow indicates the direction or scaling route, which indicates the strength performance in relation to the concentration increase and the % RH decrease, keeping the curing temperature and curing time at their highest levels (B and D equals 1). On the other hand, the color bands in the contour plot denote the compressive strength estimated in a determined range, as resulting of the combination of the concentrations and the %

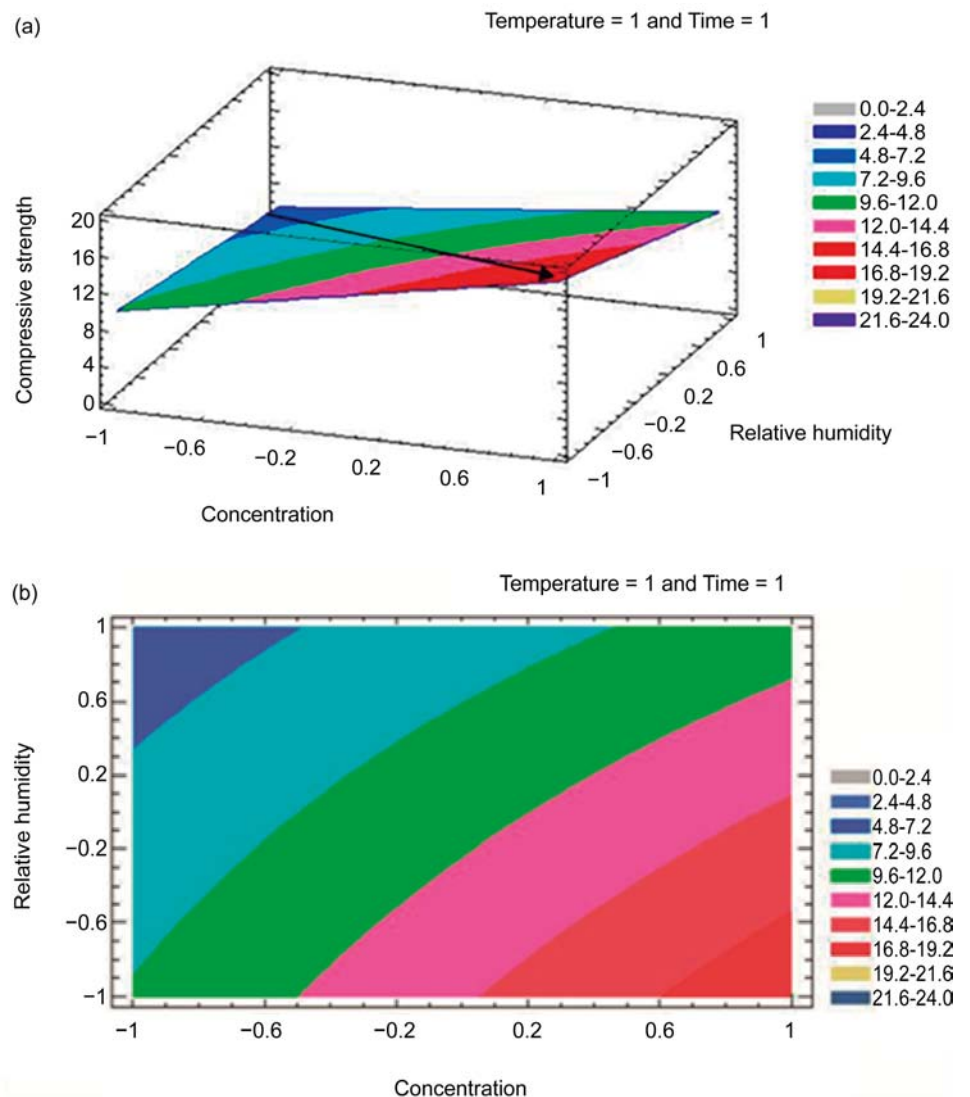


Figure 4. (a) Response surface chart and (b) Contour plot on the compressive strength for the MK-based GP.

RH. These plots give useful information about the model fitted, but they may not represent the true behavior of the system [29] (Figure 4).

3.2. Effect of Factors on Compressive Strength of GP

The amount of this constant may be important, so the average values are to be used. This study of factors only shows the effects of factors on compressive strength. To analyze this effect, minimum and maximum values of a specific factor are used [8]. The influence of factors is described of statistical significance.

3.2.1. Activator Concentration [KOH]: Factor A

The influence of the activator concentration on the compressive strength performance (Figure 5) shows that as KOH increases, strength rises. This positive response allows increasing gradually the GP strength, and this is in function of time, temperature, and % RH of the curing processes. A good example of this takes place when the concentration is 8 M KOH with curing conditions of 60°C and 85% HR at 28 days, the compressive strength is 8.2 MPa, and with 12 M KOH, at the same curing conditions, the strength improves to its highest value of 20.0 MPa, signifying a 58.77% growth. When the concentration goes from 8 to 12 M KOH, with different curing conditions of 40°C and 95% HR at 7 days, the strength only increases in 52.53%. When the concentration of the activator increases, not only does it produce a rise in the strength, but it also leads to the formation of carbonated species in function of the curing conditions.

Results of the influence of the activator concentration on the compressive strength performance (Figure 5), match those of other authors where the concentration of activator (NaOH/Na₂SiO₃, Ca(OH)₂) by DOE is one of the principal factors on strength of

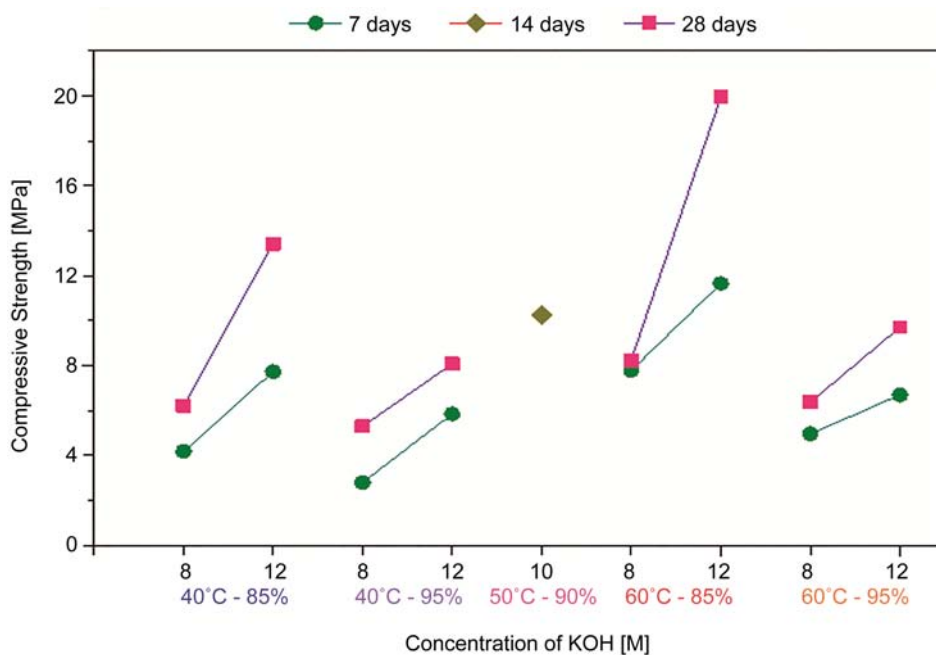


Figure 5. Influence of the concentration of KOH on the compressive strength development.

GP obtained by MK or other precursors as fly ash and slags [1] [18] [30]. Additionally, these confirm that there should be an optimum ratio to have the highest strength [8] [31] [32]. In this case, where KOH has been found, the K^+ by binding to $Al(OH)_4^-$, favors the formation of larger silicate oligomers. Therefore, the geopolymer results in better setting and stronger compressive strength compared to geopolymers synthesized in NaOH [33].

3.2.2. Percent Relative Humidity, % RH: Factor C

The relative humidity, in the curing process, plays key roles in the development of the GP microstructure and properties [6] [34] [35] [36]. In the present work, the % RH is a significant statistical factor with a negative effect on the compression strength (Figure 6), since samples exposed to atmospheric carbonation, and high alkaline activator concentration, induce a loss of mechanical strength.

Thus, % RH is a key factor in the carbonation process of the geopolymerization, where an intermediate humidity is required to enable an uptake of CO_2 from the atmosphere, which is slow under either very dry or saturated conditions [37]. The analysis trend of GP compressive strength regarding the relative humidity percentage at different curing times and activator concentration, in Figure 6, indicates that with an increase in % RH, > 95%, tends to decrease the strength and the activator concentration. Due to the CO_2 evolution in the geopolymerization for GP of RO 18 (12 M, 60°C, 85% HR, 7 days), at early stages and high alkali concentration, carbonation occurs rapidly. Then, with the development of geopolymerization (RO 10: 12 M, 60°C, 85% HR, 28

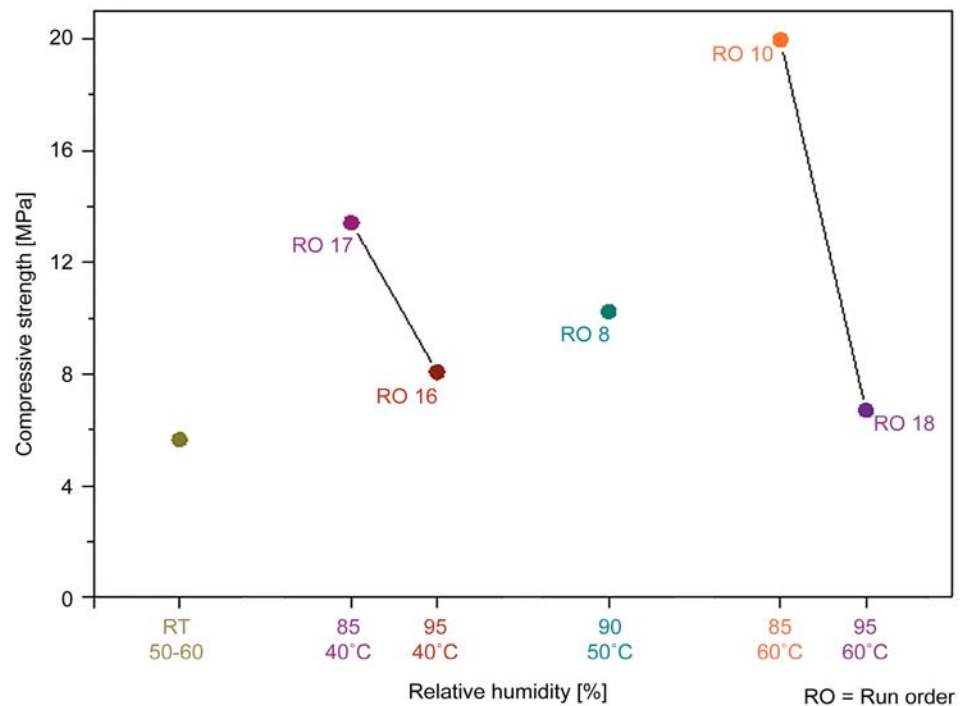


Figure 6. Influence of the percent relative humidity on the compressive strength development (RT = Room temperature).

days), the sample cured, becomes compact, which hinders the absorption of CO₂ by matrix, and formation of carbonates (Figure 7).

Accelerated carbonation tests used relative humidities between 50% - 70%, where concretes and alkali activated slags were carbonated at the fastest rates. With relative humidity values of over 80%, the pores became waterlogged and impeded the CO₂ dissolution [37] [38]. The effect in the geopolymerization with 85% RH is adequate in decreases of carbonation; while a carbonation increase happens at 95% RH.

3.2.3. SEM Morphology

Micrographs analyses by SEM-EDX were performed, for GP of RO 10 y 18 respectively, at the same curing conditions, except time. Micrographs, after the strength test, showed an amorphous microstructure with pores, porosity, and cracks at 7 curing days (Figure 7(a)). The presence of pores and porosity is related to the fast water evaporation, air trapped in while these gradually decrease until 28 days, producing a compact GP, without porosity or cracks (Figure 7(b)); due to gradual water expulsion. This suggests a progression of reaction [39].

3.2.4. Curing Time: Factor D

Curing time has a considerable impact on mechanical strength development [38] [40]. The evolution of geopolymerization, for samples RO 10 and RO 15 selected due to their

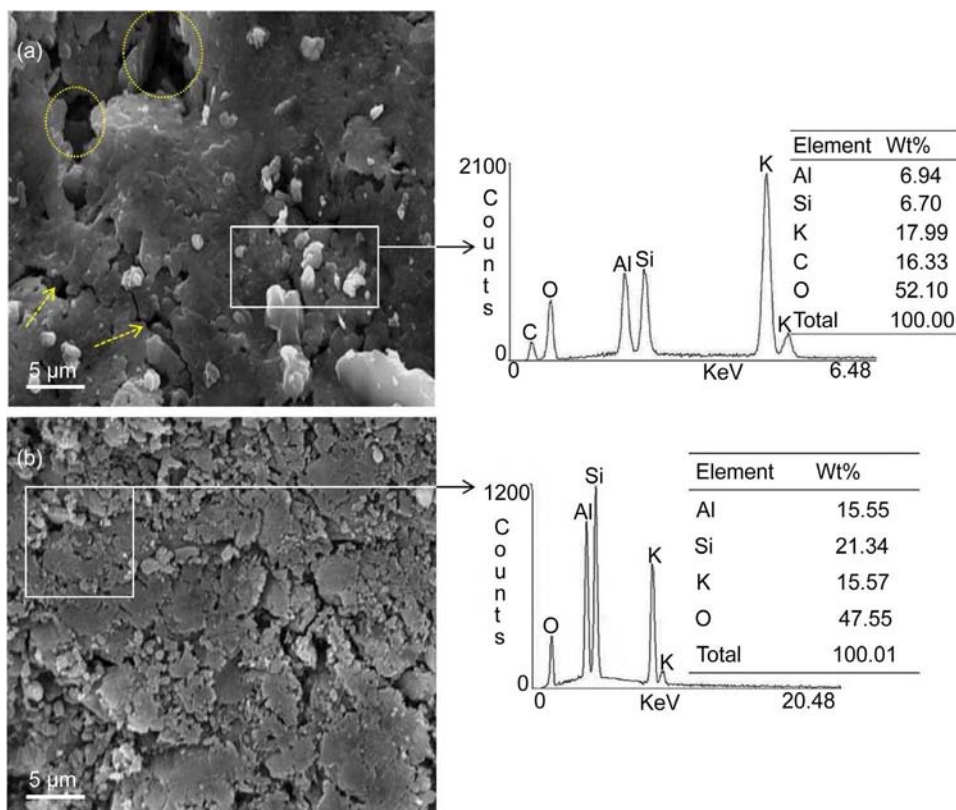


Figure 7. Representative scanning electronic micrographs of the geopolymers (a) RO 18 and (b) RO 10.

high and low strength, respectively, are presented at 7, 28, 60 and 90 curing days (Figure 8 and Figure 9). In this, curing time condition has a significant and positive effect on developing microstructure and mechanical strength.

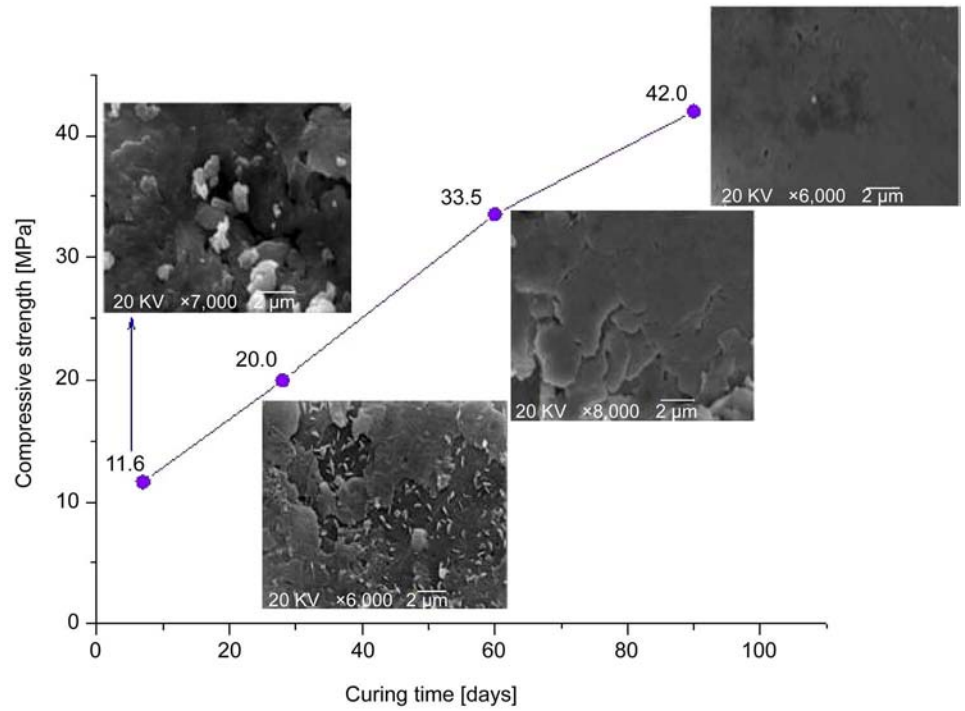


Figure 8. Influence of the curing time on the compressive strength development to RO 10.

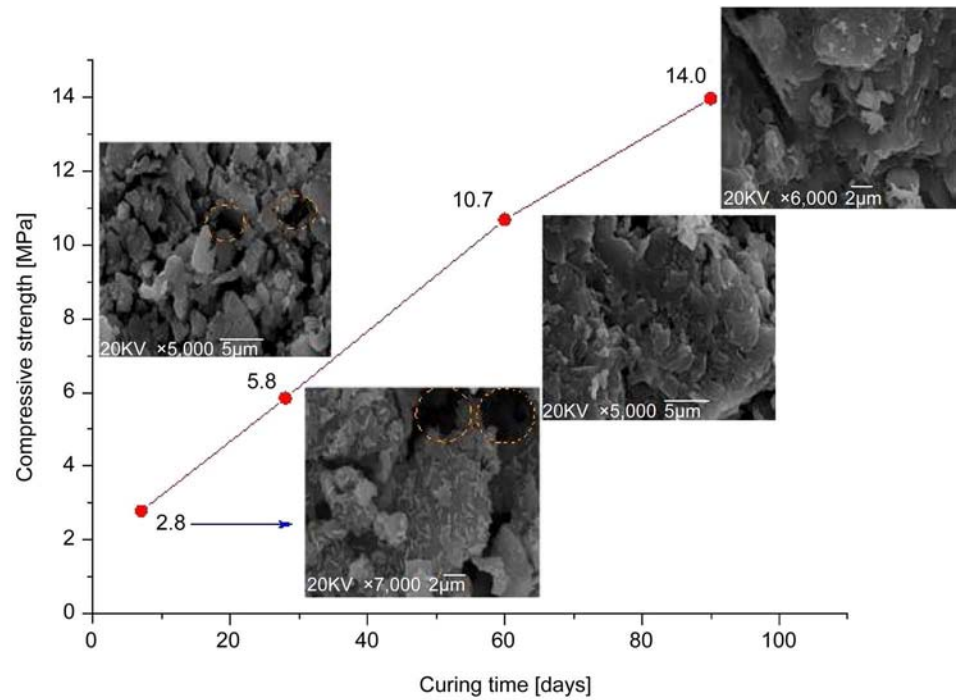


Figure 9. Influence of the curing time on the compressive strength development to RO 15.

The evolution of the GP, RO 10, is followed by surface micrographs in **Figure 8**. Initially, at 7 curing days the surface seems an amorphous matrix with isolated pores of sizes less than 2 μm . Evolution of the matrix at 28 days shows a compact and smooth homogeneous surface, without pores or cracks, with tiny plates MK embedded in the matrix. From 60 to 90 curing days an amorphous compact and homogeneous material is consolidated, with a progression in strength from 33.5 to 42.0 MPa, respectively. In the surface, during geopolymerization, the MK plates embedded, suggest that either these serve filling in gaps left in the matrix or allow gradual precipitation of gel on plates MK, covering them, which leaves a homogeneous surface, reducing the pores and increasing strength [25] [41] [42].

The evolution of the sample with the lowest strength, RO 15 initially presented a heterogeneous surface at 7 curing days (**Figure 9**), with irregular particles of long size less of 2 μm and pore sized less than 2.5 and 5 μm . At 28 curing days, large agglomerates were formed ($>5 \mu\text{m}$), with pores ($<2 \mu\text{m}$). Later, at 60 days, the surface appears amorphous and homogeneous with isolated pores, suggesting matrix evolution until this time. Finally, at 90 curing days, the surface is consolidated compact and amorphous without pores. Thus, GP acquires an increasingly compressive strength of 58.6% from 5.8 MPa to 14.0 MPa, since 28 to 90 days, respectively.

The time curing results match those of other studies, where the activation of precursor needed time for the geopolymerization to occur was observed, thus requiring a period of time in order to increase the extent of the process for strength gain. The desired curing temperature and time where the compressive strength acquired day by day indicating that geopolymerization took place continually without deterioration at later times [42]. At ambient temperature, the reaction is extremely slow [43] [44]. When the sample cured at high temperature for a longer time, it caused the occurrence of gel contraction, loss of water molecules, and shrinkage [43]. But, when curing at moderate temperatures (40°C and 60°C) and times of 28 and 60 days, it showed a slightly faster strength gain without dropping at longer ageing time [43] [45] [46].

3.2.5. Curing Temperature: Factor B

The compressive strength of the GP, with variation of alkaline concentration and % RH in function of temperature, in **Figure 10**, indicates that at 60°C at 7 and 28 days, improves at 60°C, compared to that at room temperature (23°C \pm 3°C) and 40°C. Samples with raising temperature from 40°C to 60°C, activated with 12 M KOH and 85% RH, increase strength, from 13.4 to 20.0 MPa, at 28 curing days. In contrast, samples with the same temperature raise, activated with 12 M KOH to 95% RH, and, 8 M to 95% RH, whose strength values were insignificant, at 7 and 28 days.

These results suggest that curing temperature at 60°C, has a significant influence on compressive strength development since that promotes the dissolution of the precursor (MK) and continuous geopolymerization; particularly at early stages (7 days), unlike at room temperature that seems to have no effect on the development of strength ($<4 \text{ MPa}$). Thus, the strength at 40°C and 85% RH curing conditions needs 28 days to

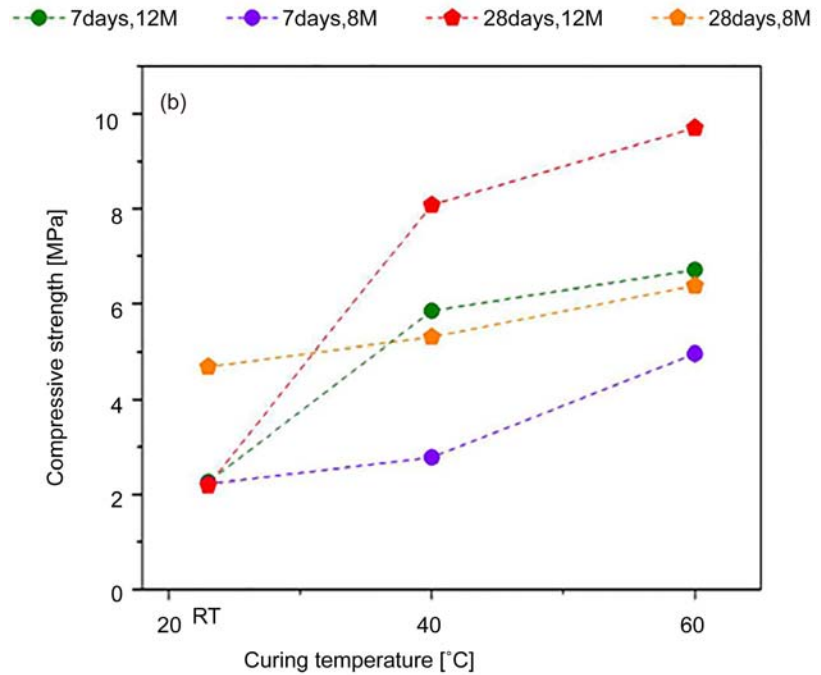
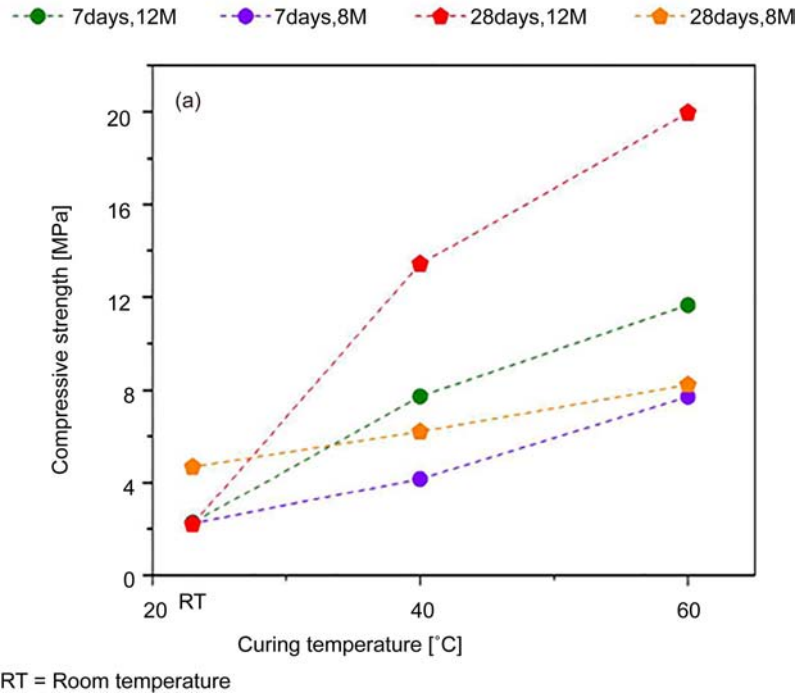


Figure 10. Influence of the curing temperature on the compressive strength development (a) 85% HR and (b) 95% HR.

develop a similar value at 60°C and 85% RH. For this reason, 85% RH is set as optimum at 60°C in this work.

The more curing temperature increased, the more compression strength did also, with agreeing results regarding those from other works [1] [7] [8] [47]-[53], which re-

ported that using curing temperatures between 40°C and 80°C between 4 and 48 hours is one of the important conditions for the synthesis of GP [46]. Some researchers found that the curing temperature was a reaction accelerator in fly ash-based GP. Heat curing was also required to produce a fast geopolymerization process to achieve an acceptable strength within very short periods [7] [45] [47] [51], but others mentioned that a higher curing temperature does not necessarily ensure that the compressive strength of the product will be higher [7] [50] [52]. Therefore, the geopolymer reaction requires the presence of moisture in order to develop good strength, similar to that found in the results of this study (60°C and 85% RH). Compressive strength increased with the moderate elevation of the reaction temperature.

3.2.6. Powder X-Ray Diffraction

The XRD of geopolymer of the samples RO 10, RO 15 and RO 18 are shown in **Figure 11**. The main component of the GP was the broad and amorphous hump, characteristic of geopolymeric reactions; with minor unreacted quantity of quartz, illite and microcline from MK precursor, and calcinite carbonated phase, its formation depends on the concentration and curing conditions. The initial halo of MK from 15° - 35° 2θ with KOH was modified up to 20° - 40° 2θ, indicating the production of the gel of aluminosilicate [54].

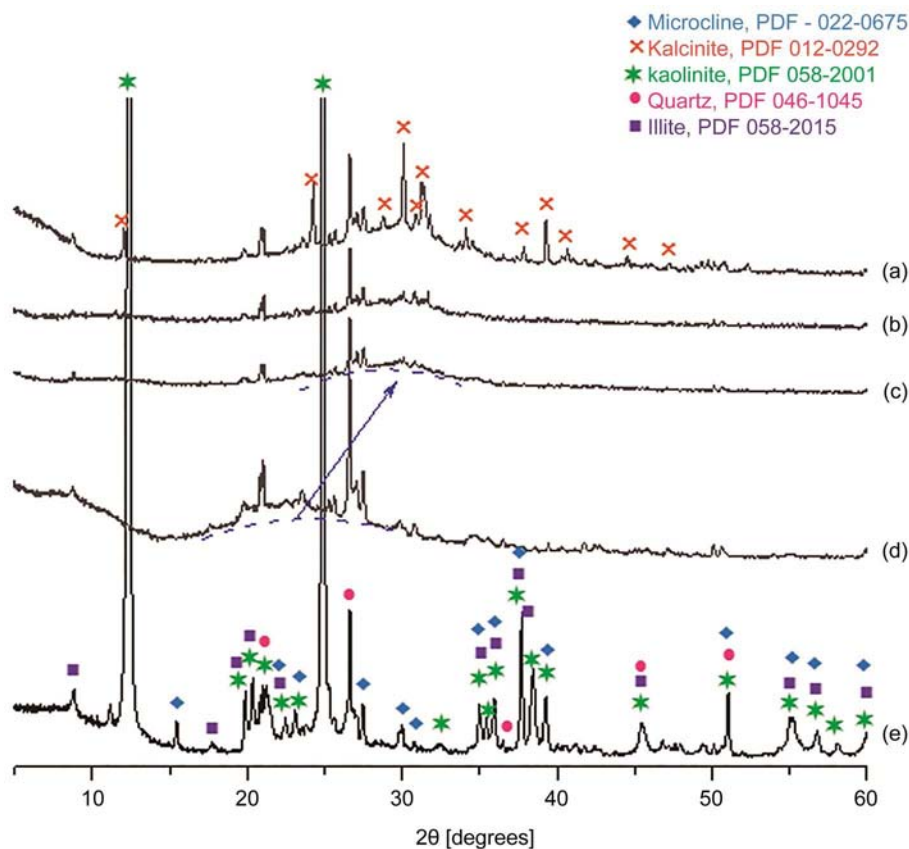


Figure 11. XRD patterns of the samples (a) RO 15, (b) RO 18, (c) RO 10, (d) MK and (e) K.

4. Conclusions

The design of experiments based on the $2^k + 2$ model was proposed to study the influence of four parameters: concentration, time, temperature and % RH on the synthesis of GP by MK activated with KOH. The following remarks were derived from the results in this study:

- The compressive strength of 18 samples with different ratios was tested, the results indicated a yield between 2.8 ± 0.5 and 20.0 ± 0.3 MPa.
- The statistical analysis results reveal that the ordering of the factors involved in the strength of geopolymers is, according to their importance: the concentration of the activator KOH > curing % RH > curing time > curing temperature.
- The % RH had a significant negative influence on the strength of GP, due to the carbonates formation, in contrast with the rest of the factors which showed a significant positive effect.
- The study exposed that the control of % RH decreased carbonation by atmospheric conditions. Thereafter, a MK-based GP prepared with 12 M KOH curing of 85% RH and 60 °C at 28 days was favorable for a high strength of 20.0 ± 0.3 MPa. Moreover, from 28 to 90 days the maximum increase in compressive strength (20.0 to 42.0 ± 0.4 MPa) was obtained.
- The highest compressive strength achieved of 20.0 ± 0.3 MPa (12 M KOH, 85% RH and 60 °C) at 28 curing days was regarded as fully reacted GP cement. SEM analysis proved the formation of gel binder of this geopolymer.

The research carried out in this study has shown the importance to design of experiments in developed geopolymers with a homogeneous and compact structure with high compression strength. MK-based GP has shown potential in construction and environmental engineering applications.

Therefore, it deserves more efforts to investigate the precursors, in order to work with low grade kaolinite to reduce costs. The use of other activators such as KOH/ K_2SiO_3 or KOH/ Na_2SiO_3 could improve the setting time, flowability, and strength development of geopolymers to continue the DOE 2^k on response surface, along with the optimization and prediction of the process.

Acknowledgements

Acknowledged financial support includes the Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM (PAPIIT, Project No. IN 114412), the Facultad de Química, UNAM (PAIP, Project No. 5000 9038), and CONACYT PhD Scholarship to Tania A. García Mejía (CVU 334206). The authors wish to thank Dr. Raúl Herrera Becerra (Instituto de Física, UNAM), Dra. Rosa María Ramírez Zamora (Instituto de Ingeniería, UNAM) for his support and Professor Miguel Ángel Hernández Alcántara (Facultad de Ingeniería, UNAM) by the design and manufacture of PVC molds. Dr. Jesús A. Arenas Alatorre and M. en C. Ma. Cristina Zorrilla Cangas are acknowledgment by their help in the SEM analysis (Laboratorio Central de Microscopía, IF-UNAM). The authors are grateful to Dra. Teresa Pi Puig, M. en C. Ma. Cecilia Salcedo and M. en C. Adriana Tejada

Cruz for the XRD measurements.

References

- [1] Lyu, S.-J., Wang, T.-T., Cheng, T.-W. and Ueng, T.-H. (2013) Main Factors Affecting Mechanical Characteristics of Geopolymer Revealed by Experimental Design and Associated Statistical Analysis. *Construction and Building Materials*, **43**, 589-597. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.02.033>
- [2] Nazari, A., Khanmohammadi, H., Amini, M., Hajiallahyari, H. and Rahimi, A. (2012) Production Geopolymers by Portland Cement: Designing the Main Parameters Effects on Compressive Strength by Taguchi Method. *Materials & Design*, **41**, 43-49. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.04.045>
- [3] Barbosa, V.F.F., MacKenzie, K.J.D. and Thaumaturgo, C. (2000) Synthesis and Characterisation of Materials Based on Inorganic Polymers of Alumina and Silica: Sodium Polysialate Polymers. *International Journal of Inorganic Materials*, **2**, 309-317. [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(00\)00041-6](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(00)00041-6)
- [4] Alonso, S. and Palomo, A. (2001) Calorimetric Study of Alkaline Activation of Calcium Hydroxide-Metakaolin Solid Mixtures. *Cement and Concrete Research*, **31**, 25-30. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00435-X](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00435-X)
- [5] Rowles, M.R. and O'Connor, B.H. (2009) Chemical and Structural Microanalysis of Aluminosilicate Geopolymers Synthesized by Sodium Silicate Activation of Metakaolinite. *Journal of the American Ceramic Society*, **92**, 2354-2361. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03191.x>
- [6] Perera, D.S., Uchida, O., Vance, E.R. and Finnie, K.S. (2007) Influence of Curing Schedule on the Integrity of Geopolymers. *Journal of Materials Science*, **42**, 3099-3106. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0533-6>
- [7] Rovnanik, P. (2010) Effect of Curing Temperature on the Development of Hard Structure of Metakaolin-Based Geopolymer. *Construction and Building Materials*, **24**, 1176-1183. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.12.023>
- [8] Leong, H.Y., Ong, D.E.L., Sanjayan, J.G. and Nazari, A. (2015) A Genetic Programming Predictive Model for Parametric Study of Factors Affecting Strength of Geopolymers. *Royal Society of Chemistry Advances*, **5**, 85630-85639. <https://doi.org/10.1039/c5ra16286f>
- [9] Burciaga-Díaz, O., Escalante-García, J.I. and Gorokhovskiy, A. (2012) Geopolymers Based on a Coarse Low-Purity Kaolin Mineral: Mechanical Strength as a Function of the Chemical Composition and Temperature. *Cement & Concrete Composites*, **34**, 18-24. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.08.001>
- [10] Arellano-Aguilar, R., Burciaga-Díaz, O., Gorokhovskiy, A. and Escalante-García, J.I. (2014) Geopolymer Mortars Based on a Low-Grade Metakaolin: Effects of the Chemical Composition, Temperature and Aggregate: Binder Ratio. *Construction and Building Materials*, **50**, 642-648. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.023>
- [11] Lemougna, P.N., Wang, K.-T., Tang, Q., Chinje Melo, U. and Cui, X.-M. (2016) Recent Developments on Inorganic Polymers Synthesis and Applications. *Ceramics International*, **42**, 15142-15159. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.027>
- [12] Khale, D. and Chaudhary, R. (2007) Mechanism of Geopolymerization and Factors Influencing Its Development: A Review. *Journal of Materials Science*, **42**, 729-746. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0401-4>
- [13] Feng, D., Mikuni, A., Hirano, Y., Komatsu, R. and Ikeda, K. (2005) Preparation of Geopo-

- lymeric Materials from Fly Ash Filler by Steam Curing with Special Reference to Binder Products. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **113**, 82-86.
- [14] Abdollahnejad, Z., Pacheco-Torgal, F., Félix, T., Tahri, W. and Barroso-Aguiar, J. (2015) Mix Design, Properties and Cost Analysis of Fly Ash-Based Geopolymer foam. *Construction and Building Materials*, **80**, 18-30. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.01.063>
- [15] Nazari, A. and Sanjayan, J.G. (2015) Chemically Graded Geopolymer under Flexural Loading: Experimental Modelling. *Royal Society of Chemistry Advances*, **5**, 48456-48467. <https://doi.org/10.1039/c5ra07174g>
- [16] Nazari, A. (2013) Compressive Strength of Geopolymers Produced by Ordinary Portland Cement: Application of Genetic Programming for Design. *Materials & Design*, **43**, 356-366. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.07.012>
- [17] Bohlooli, H., Nazari, A., Khalaj, G., Kaykha, M.M. and Riahi, S. (2012) Experimental Investigations and Fuzzy Logic Modeling of Compressive Strength of Geopolymers with Seeded Fly Ash and Rice Husk Bark Ash. *Composites Part B: Engineering*, **43**, 1293-1301. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.01.012>
- [18] Riahi, S., Nazari, A., Zaarei, D., Khalaj, G., Bohlooli, H. and Kaykha, M.M. (2012) Compressive Strength of Ash-Based Geopolymers at Early Ages Designed by Taguchi Method. *Materials & Design*, **37**, 443-449. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.01.030>
- [19] Olivia, M. and Nikraz, H. (2012) Properties of Fly ash Geopolymer Concrete Designed by Taguchi Method. *Materials & Design*, **36**, 191-198. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.10.036>
- [20] Gasparini, E., Tarantino, S.C., Ghigna, P., Riccardi, M.P., Cedillo-González, E.I., Siligardi, C. and Zema, M. (2013) Thermal Dehydroxylation of Kaolinite under Isothermal Conditions. *Applied Clay Science*, **80-81**, 417-425. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.07.017>
- [21] Ko, M.S., Chen, H.Y., Lyu, S.J., Wang, T.T. and Ueng, T.-H. (2015) Permeation Characteristics and Impact Factors of Geopolymers Made of Kaolin. *Construction and Building Materials*, **93**, 301-308. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.121>
- [22] Nazari, A. and Pacheco, F. (2013) Predicting Compressive Strength of Different Geopolymers by Artificial Neural Networks. *Ceramics International*, **39**, 2247-2257. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.08.070>
- [23] Romagnoli, M., Leonelli, C., Kamse, E. and Gualtieri, M.L. (2012) Rheology of Geopolymer by DOE Approach. *Construction and Building Materials*, **36**, 251-258. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.122>
- [24] Zhang, Y.S., Sun, W. and Li, Z.J. (2010) Composition Design and Microstructural Characterization of Calcined Kaolin-Based Geopolymer Cement. *Applied Clay Science*, **47**, 271-275. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.002>
- [25] Komnitsas, K. and Zaharaki, D. (2007) Geopolymerisation: A Review and Prospects for the Minerals Industry. *Minerals Engineering*, **20**, 1261-1277. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.07.011>
- [26] ASTM C109/C109M-13 (2013) Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- [27] Montgomery, D. (2004) Diseño y análisis de experimentos. Limusa Wiley, México.
- [28] Box, G. and Hunter, W. (2002) Estadística para investigadores. Introducción al diseño de experimentos, análisis de datos y construcción de modelos. Reverté, México.
- [29] Bas, D. and Boyaci, Í.H. (2007) Modeling and Optimization I: Usability of Response Surface Methodology. *Journal of Food Engineering*, **78**, 836-845. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.11.024>

- [30] Fernández-Jiménez, A., Palomo, J.G. and Puertas, F. (1999) Alkali-Activated Slag Mortars: Mechanical Strength Behavior. *Cement and Concrete Research*, **29**, 1313-1321. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00154-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00154-4)
- [31] Rattanasak, U. and Chindapasirt, P. (2009) Influence of NaOH Solution on the Synthesis of Fly Ash Geopolymer. *Minerals Engineering*, **22**, 1073-1078. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.03.022>
- [32] Sathonsaowaphak, A., Chindapasirt, P. and Pimraksa, K. (2009) Workability and Strength of Lignite Bottom Ash Geopolymer Mortar. *Journal of Hazardous Materials*, **168**, 44-50. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.120>
- [33] Phair, J.W. and van Deventer, J.S.J. (2002) Characterization of Fly-Ash-Based Geopolymeric Binders Activated with Sodium Aluminate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **41**, 4242-4251. <https://doi.org/10.1021/ie010937o>
- [34] Kuenzel, C., Vandeperre, L.J., Donatello, S., Boccaccini, A.R. and Cheeseman, C. (2012) Ambient Temperature Drying Shrinkage and Cracking in Metakaolin-Based Geopolymers. *Journal of the American Ceramic Society*, **95**, 3270-3277. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05380.x>
- [35] Zhang, Z.H., Yao, X., Zhu, H.J. and Chen, Y. (2009) Role of Water in the Synthesis of Calcined Kaolin-Based Geopolymer. *Applied Clay Science*, **43**, 218-223. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.09.003>
- [36] Metroke, T.L., Henley, M.V. and Hammons, M.I. (2010) Effect of Curing Conditions on the Porosity Characteristics of Metakaolin-Fly Ash Geopolymers. In: Kriven, W.M., Zhou, Y., Radovic, M., Mathur, S. and Ohji, T., Eds., *Strategic Materials and Computational Design: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, Vol. 31, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 11-15. <https://doi.org/10.1002/9780470944103.ch2>
- [37] Provis, J.L., Palomo, A. and Shi, C. (2015) Advances in Understanding Alkali-Activated Materials. *Cement and Concrete Research*, **78**, 110-125. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.013>
- [38] Criado, M., Palomo, A. and Fernández-Jiménez, A. (2005) Alkali Activation of Fly Ashes. Part 1: Effect of Curing Conditions on the Carbonation of the Reaction Products. *Fuel*, **84**, 2048-2054. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.03.030>
- [39] Soleimani, M.A., Naghizadeh, R., Mirhabibi, A.R. and Golestanifard, F. (2012) Effect of Calcination Temperature of the Kaolin and Molar Na₂O/SiO₂ Activator Ratio on Physical and Microstructural Properties of Metakaolin Based Geopolymers. *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*, **9**, 43-51.
- [40] Peirce, S., Santoro, L., Andini, S., Montagnaro, F., Ferone, C. and Cioffi, R. (2015) Clay Sediment Geopolymerization by Means of Alkali Metal Aluminate Activation. *Royal Society of Chemistry Advances*, **5**, 107662-107669.
- [41] Zhang, Z., Provis, J.L., Reid, A. and Wang, H. (2014) Fly ash-Based Geopolymers: The Relationship between Composition, Pore Structure and Efflorescence. *Cement and Concrete Research*, **64**, 30-41. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.06.004>
- [42] Mo, B.-H., Zhu, H., Cui, X.-M., He, Y. and Gong, S.-Y. (2014) Effect of Curing Temperature on Geopolymerization of Metakaolin-Based Geopolymers. *Applied Clay Science*, **99**, 144-148. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.06.024>
- [43] Heah, C.Y., Kamarudin, H., Al Bakria, A.M.M., Binhussain, M., Luqman, M., Nizar, I.K., Ruzaidi, C.M. and Liew, Y.M. (2011) Effect of Curing Profile on Kaolin-Based Geopolymers. *Physics Procedia*, **22**, 305-311. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2011.11.048>
- [44] Kirschner, A.V. and Harmuth, H. (2004) Investigation of Geopolymer Binders with Respect

- to their Application for Building Materials. *Ceramics-Silikáty*, **48**, 117-120.
- [45] Patil, A.A., Chore, H.S. and Dode, P.A. (2014) Effect of Curing Condition on Strength of Geopolymer Concrete. *Advances in Concrete Construction*, **2**, 29-37. <https://doi.org/10.12989/acc.2014.2.1.029>
- [46] Nagral, M.R., Ostwal, T. and Chitawadagi, M.V. (2014) Effect of Curing Temperature and Curing Hours on The Properties of Geo-Polymer Concrete, *International Journal of Computational Engineering Research*, **4**, 2250-3005.
- [47] Al Bakri, A.M.M., Kamarudin, H., BinHussain, M., Nizar, I.K., Zarina, Y. and Rafiza, A.R. (2011) The Effect of Curing Temperature on Physical and Chemical Properties of Geopolymers. *Physics Procedia*, **22**, 286-291. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2011.11.045>
- [48] Kovalchuk, G., Fernández-Jiménez, A. and Palomo, A. (2007) Alkali-Activated Fly Ash: Effect of Thermal Curing Conditions on Mechanical and Microstructural Development—Part II. *Fuel*, **86**, 315-322. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.07.010>
- [49] Granizo, M.L., Alonso, S., Blanco-Varela, M.T. and Palomo, A. (2002) Alkaline Activation of Metakaolin: Effect of Calcium Hydroxide in the Products of Reaction. *Journal of the American Ceramic Society*, **85**, 225-231. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00070.x>
- [50] Temuujin, J., Williams, R.P. and 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*, **209**, 5279-5280. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2009.03.016>
- [51] Hardjito, D., Cheak, C.C. and Ing, C.H.L. (2008) Strength and Setting Times of Low Calcium Fly Ash-Based Geopolymer Mortar. *Modern Applied Science*, **2**, 3-11. <https://doi.org/10.5539/mas.v2n4p3>
- [52] van Jaarsveld, J.G.S., van Deventer, J.S.J. and Lukey, G.C. (2002) The Effect of Composition and Temperature on the Properties of Fly Ash- and Kaolinite-Based Geopolymers. *Chemical Engineering Journal*, **89**, 63-73. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(02\)00025-6](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(02)00025-6)
- [53] van Devnter, J.S.J., Lukey, G.C. and Xu, H. (2006) Effect of Curing Temperature and Silicate Concentration on Fly-Ash-Based Geopolymerization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **45**, 3559-3568.
- [54] Zhang, Z., Wang, H., Provis, J.L., Bullen, F., Reid, A. and Zhu, Y. (2012) Quantitative Kinetic and Structural Analysis of Geopolymers. Part 1. The Activation of Metakaolin with Sodium Hydroxide. *Thermochimica Acta*, **539**, 23-33. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.03.021>

Submit or recommend next manuscript to SCIRP and we will provide best service for you:

Accepting pre-submission inquiries through Email, Facebook, LinkedIn, Twitter, etc.

A wide selection of journals (inclusive of 9 subjects, more than 200 journals)

Providing 24-hour high-quality service

User-friendly online submission system

Fair and swift peer-review system

Efficient typesetting and proofreading procedure

Display of the result of downloads and visits, as well as the number of cited articles

Maximum dissemination of your research work

Submit your manuscript at: <http://papersubmission.scirp.org/>

Or contact msa@scirp.org

Referencias



Referencias

ACI 116-R-00. Cement and Concrete Terminology. American Concrete Institute. ISBN 9684641109, 9789684641105

Adam, A.A., Molyneaux, T.C.K., Patnailuni, I., Law, D.W. *Challenges, Opportunities and Solutions in Structural Engineering and Construction*, (2010) 563-568. ISBN 978-0-415-56809-8

Ahmaruzzaman, M. *Prog Energ Combust Sci.*, **36** (2010) 327-363. doi:10.1016/j.pecs.2009.11.003

Al Bakari, A.M.M., Kamarudin, H., BinHussain, M., Nizar, I.K. *Phys Proc.*, **22** (2011) 286-291. doi:10.1016/j.phpro.2011.11.045

Allahverdi, A. Kajafi, E., Hossain, K.M.A., Lachemi, M., *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*, (2015), Elsevier, Chapter 17, 463-483. <http://dx.doi.org/10.1533/9781782422884.3.463>

Alonso, S., Palomo, A. *Cement Concrete Res.*, **31** (2001) 25-30. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00435-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00435-X)

Alshaaer, M. *Appl Clay Sci.*, **86** (2013) 162-168. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.10.004>

Amin, N., Faisal, M., Muhammad, K., Amin, W. *RCS Adv.*, **5** (2015) 67814–67819. DOI: 10.1039/c5ra04525h

Aparicio, P., Galán, E. *Clays Clay Miners.*, **47** (1999) 12-27.

Aredes, F.G.M., Campos, T.M.B., Machado, J.P.B., Sakane, K.K., Thim., G.P., Brunelli, D.D. *Ceram Int.*, **41** (2015) 7302-7311. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.022>

Arellano-Aguilar, R., Burciaga-Diaz, O., Gorokhovskiy, A. Escalante-Garcia, J.I., *Constr Build Mater.*, **50** (2014) 642-648. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.023>

Autef, A., Joussein, E., Poulesquen, A., Gasgnier, G., Pronier, S., Sobrados, I., Sanz, J., Rossignol, S. *J Colloid Interf Sci.*, **408** (2013) 43-53. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2013.07.024>

Badar, M.S., Kupwade-Patil, K., Bernal, S.A., Provis, J.L., Allouche, E.N. *Constr Build Mater.*, **61** (2014) 79-89. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.03.015>

Barbosa, V.F.F., MacKenzie, K.J.D., Thaumaturgo, C. *Int. J Inorg Mater.*, **2** (2000) 309-317. [http://dx.doi.org/10.1016/S1466-6049\(00\)00041-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1466-6049(00)00041-6)

Bargaya, F. Lagaly, G. Handbook of clay science, Part A: Fundamentals, (2013), Elsevier, 29-32.

Bell, J., Gordon, M., *Ceram Eng Sci Proc.*, **26** (2005) 407-413.

Benito, P., Leonelli, C., Medri, V., Vaccari, A. *Appl Clay Sci.*, **73** (2013) 1. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.03.008>

Bernal, S.A. Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes, (2015), Elsevier, Chapter 12, 319-332. <http://dx.doi.org/10.1533/9781782422884.3.319>

Bernal, S.A., Mejía de Gutiérrez, R., Pedraza, A.L., Provis, J.L., Rodriguez, E.D. Delvasto, S. *Cement Concrete Res.*, **41** (2011) 41, 1-8. [doi:10.1016/j.cemconres.2010.08.017](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.08.017)

Bich, Ch., Péra, A.J. *App Clay Sci.*, **44** (2009) 194-200. [doi:10.1016/j.clay.2009.01.014](https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.01.014)

Bing-Hui, M., Zhu, H., Xue-Min, C., Yan, H., Si-Yu, G. *Appl Clay Sci.*, **99** (2014) 144-148. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2014.06.024>

Bondar, D., Lynsdale, C.J., Milestone, N.B., Hassani, N., Ramezaniyanpour, A.A. *Constr Build Mater.*, **25** (2011) 2906-2910. [doi:10.1016/j.conbuildmat.2010.12.031](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.12.031)

Box, G. Hunter, W. Estadística para investigadores. Introducción al diseño de experimentos, análisis de datos y construcción de modelos, (2002), Reverté, México.

*Provis, J.L. *Mat and Struct*, **47** (2014) 11-25. [DOI 10.1617/s11527-013-0211-5](https://doi.org/10.1617/s11527-013-0211-5)

*Rashad, A.M. *Constr Build Mater.*, **41** (2013) 751-765. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.12.030>

Brindley, G., Gibbon, D. *Sci.*, **162** (1969) 1390-1391.

Buciaga,-Diaz, O., Escalante-García, J.I., Gorokhovskiy, A., *Cement Concrete Comp.*, **34** (2012) 18-24. [doi:10.1016/j.cemconcomp.2011.08.001](https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.08.001)

Burciaga-Díaz, O., Escalante-García, J.I., Arellano-Aguilar, R. Gorokhovskiy, A. *J. Am. Ceram. Soc.*, **93** (2010) 541-547. [DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.03414.x](https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03414.x)

Burciaga-Diaz, O., Escalante-García, J.I., Gorokhovskiy, A. *Cement Concrete Comp.*, **34** (2012) 18-24. [doi:10.1016/j.cemconcomp.2011.08.001](https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.08.001)

- Cao, Z., Shen, L., Zhao, J., Liu, L., Zhong, S., Sun, Y., Yang, Y. *J Clean Prod.*, **139** (2016) 527–539. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.08.070>
- Chakraborty, A.K. Phase Transformation of Kaolinite Clay, (2014), Springer, 49-55. DOI 10.1007/978-81-322-1154-9
- Cheng, H., Yang, J., Liu, Q., He, J., Frost, R.L. *Thermochim Acta*, **507-508** (2010) 106-114. [doi:10.1016/j.tca.2010.05.007](https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.05.007)
- Cioffi, R., Maffucci, L., Santoro, L. *Resour Conserv Recy.*, **40** (2003) 27-38. [doi:10.1016/S0921-3449\(03\)00023-5](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(03)00023-5)
- Comrie, D.C, Kriven, W.M., *Ceram Trans.*, **153** (2003), 211-225. DOI: 10.1002/9781118406892.ch14
- Criado, M., Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. *Fuel*, **89** (2010) 3185-3192. [doi:10.1016/j.fuel.2010.03.051](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.03.051)
- Davidovits, J. Introduction: developments and applications in geopolymers, (2012). <https://www.geopolymer.org/applications/introduction-developments-and-applications-in-geopolymer-2/>
- Davidovits, J. PYRAMENT cement good for heavy traffic after 25 years, (2011). <https://www.geopolymer.org/news/pyrament-cement-good-for-heavy-traffic-after-25-years/>
- Duxson, P., Lukey, G., van Deventer, J. *J Non-Cryst Solids*, **352** (2006) 5541-5555. [doi:10.1016/j.jnoncrysol.2006.09.019](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.09.019)
- Duxson, P., Mallicoat, S.W., Lukey, G.C., Kriven, W.M., van Deventer, J.S.L. *Colloid Surface A*. **292** (2007) 8-20. [doi:10.1016/j.colsurfa.2006.05.044](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.05.044)
- Duxson, P., Provis, J.L., Lukey, G.C. Mallicoat, S.W., Krive, W.M., van Deventer, J.S.J. *Colloid Surface A.*, **269** (2005) 47-58. [doi:10.1016/j.colsurfa.2005.06.060](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.06.060)
- Elimbi, A., Tchakoute, H.K. Njopwouo, D. *Constr Build Mater.*, **24** (2011) 2805-2812. [doi:10.1016/j.conbuildmat.2010.12.055](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.12.055)
- Elimbi, A., Tchakoute, H.K., Kondoh, M., Manga, J.D. *Ceram Int.*, **40** (2014) 4515-4520. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.126>
- Esaifan, M., Khoury, H., Aldabsheh, I., Rahier, H., Hourani, M., Wastiels, J. *App Clay Sci.*, **126** (2016) 278-286. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.03.026>

- Faimon, J. *Geochim Cosmochim Ac.*, **60** (1996) 2901-2907. doi:10.1016/0016-7037(96)00130-5
- Fang, Y., Kayali, O. *Constr Build Mater.*, **39** (2013) 89-94. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.05.024>
- Feng, D., Mikini, A., Hirano, Y., Komatsu, R., Ikeda, K. *J. Ceram Soc Jpn.*, **113** (2005) 82-86.
- Fernández-Jiménez, A., Vallepu, R., Terai, R., Palomo, A., Ikeda, K. *J. Non-Cryst Solids*, **352** (2006) 2061-2066. <http://dx.doi.org/10.1016/j.inoncrysol.2006.03.037>
- Gaite, J., Ermakoff, P., Allard, Th., Muller, J. *Clays Clay Miner*, **45** (1997) 496-505.
- Gao, X.X., Autef, A., Prud'homme, E., Michaud, P., Joussein, E. Rossignol, S. *J Sol-Gel Sci Techn.*, **65** (2013) 220-229. DOI 10.1007/s10971-012-2927-z
- Gao, Y., Xu, J., Luo, X., Zhu, J., Nie, L., *Ceram Int.*, **42** (2016) 11666-11673. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.04.076>
- Gasca-Tirado, J.R., Rubio-Ávalos, J.C., Muñoz-Villareal, M.S., Manzano-Ramírez, A., Reyes-Araiza, J.L., Sampieri-Balbarena, S., Villaseñor-Mora, C., Pérez-Bueno, J.J., Apatiga, L.M., Borrás-Vicente, A. *Mater Lett.*, **65** (2011) 880-883. doi:10.1016/j.matlet.2010.12.003
- Gasparini, E., Tarantino, S.C., Conti, M., Biesuz, R., Ghigna, P., Auricchio, F., Riccardi, M.P., Zema, M. *Appl Clay Sci.*, **114** (2015) 530-539. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.06.040>
- Gasparini, E., Tarantino, S.C., Ghigna, P., Riccardi, M.P., Cedillo-González, E.I., Siligardi, C., Zema, M., *Appl Clay Sci.*, **80-81** (2013) 417-425. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.07.017>
- Gharzouni, A., Samet, B., Baklouti, S., Joussein, E., Rossignol, S. *Power Techn.*, **288** (2016) 212-220. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2015.11.012>
- Granizo, N., Palomo, A., Fernández-Jiménez, A. *Ceram Int.*, **40** (2014) 8975-8985. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.071>
- Haq, E.U. Padmanadhan, S.K., Licciulli, A. *Constr Build Mater.*, **66** (2014) 781-786. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.06.012>
- He, H., Yuan, P., Guo, J., Zhu, J., Hu, Ch. *J Am Ceram Soc.*, **88** (2005) 1017-1019. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00194.x
- Heah, C.Y., Kamarudin, H., Al Bakari, A.M.M., Binhussain, M., Luqman, M., Nizar, I.K., Ruzaidi, C.M., Liew, Y.M. *Phys Proc.*, **22** (2011) 305-311. doi:10.1016/j.phpro.2011.11.048

- Heah, C.Y., Karmarudin, H., Mustafa Al Bakari, A.M., Bnhussain, M., Luqman, M., Nizar, I.K., Ruzaidi, C.M., Liew, Y.M. *Constr Build Mater.*, **35** (2012) 912-922. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.102>
- Hounsi, A., Lecomte-Nana, G., Djétéli, G., Blanchart, P., Alowanou, D., Kpelou, P., Napo, K., Tchangbédji, G., Praisler, M. *Ceram. Int.*, **40** (2014) 8953-8962. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.052>
- Hounsi, A.D., Lecomte-Nana, G.L., Djétéli, G., Blanchart, P. *Constr Build Mater.*, **42** (2013) 105-113. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.12.069>
- Kajaste, R., Hurme, M. *J Clean Prod.*, **112** (2016) 4041-4052. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.07.055>
- Kakali, G., Perraki, T., Tsvivilis, S., Badogiannis, E., *App Clay Sci.*, **20** (2001) 73-80. [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317\(01\)00040-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00040-0)
- Kamseu, E., Bignozi, M.C., Melo, U.C., Leonelli, C., Sgalvo, V.M. *Constr Build Mater.*, **38** (2013) 1135-1145. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.09.03>
- Kani, E.N., Allahverdi, A., Provis, J.L. *Cement Concrete Comp.*, **34** (2012) 25-33. [doi:10.1016/j.cemconcomp.2011.07.007](http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.07.007)
- Ke, J., McNeil, M., Price, L., Khanna, N. Z., Zhou, N. *Energy Policy*, **57** (2013) 172-181. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2013.01.028>
- Khale, D., Chaudhary, R., *J Mater Sci.*, **42** (2007) 729-746. DOI [10.1007/s10853-006-0401-4](https://doi.org/10.1007/s10853-006-0401-4)
- Komnitsas, K. Zaharaki, D., Pedokatsis, V. *Mater Sci.*, **42** (2007) 3073-3082. DOI [10.1007/s10853-006-0529-2](https://doi.org/10.1007/s10853-006-0529-2)
- Kriven, W.M, Bell, J.L, Gordon, M., *Adv Ceram Matrix Compos IX.*, **153** (2003) 227-250. DOI: [10.1002/9781118406892.ch15](https://doi.org/10.1002/9781118406892.ch15)
- Kuenzel, C., Vandeperre, L., Donatello, S., Boccaccini, A., Cheeseman, C. *J Am Ceram Soc.*, **95** (2012) 3270-3277. DOI: [10.1111/j.1551-2916.2012.05380.x](https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05380.x)
- Lancelloti, I., Catauro, M., Ponzini, C., Bollino, F., Leonelli, C., *J Solid State Chem.*, **200** (2013) 341-348. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2013.02.003>
- Landi, E., Medri, V., Papa, E., Dedecke, J., Klein, P., Benito, P., Vaccari, A. *App Clay Sci.*, **73** (2013) 56-64. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2012.09.027>

- Lehman, R.L., Gentry, J.S., Glumac, N.G., *Thermochim Acta*, **316** (1998) 1-9.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6031\(98\)00289-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6031(98)00289-5)
- Lemougna, P. N., Wang, K.T., Tang, Q., Melo, U.Ch., Chui, X.M. *Ceram Int.*, **42** (2016) 15142-15159.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.027>
- Lemougna, P.N., MacKenzie, K.J.D., Chinje, U.F., *Ceram Int.*, **37** (2011) 3011-3018.
[doi:10.1016/j.ceramint.2011.05.002](http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.05.002)
- Leong, H.Y., Ong, D.E.L., Sanjayan, J.G., Nazari, A. *RCS Adv.*, **5** (2015) 85630-85639.
[DOI:10.1039/c5ra16286f](http://dx.doi.org/10.1039/c5ra16286f)
- Li, Ch., Sun, H., Li, L. *Cement Concrete Res.*, **40** (2010) 1341-1349.
[doi:10.1016/j.cemconres.2010.03.020](http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.03.020)
- Li, X., Liu, Q., Cheng, H., Zhang, S., Frost, R.J. *Colloid Interface Sci.*, **444** (2015) 74-80.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2014.12.039>
- Liew, Y.M., Kamarudin, H., Al Bakri, A.M., Luqman, M., Nizar, I., Ruzaidi, C.M. Heah, C.Y. *Constr Build Mater.*, **30** (2012) 794-802. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.07.075>
- Longhi, M.A., Rodríguez, E.D., Bernal, S.A., Provis, J.L., Kirchheim, A.P. *J Cleaner Prod.*, **11** (2016) 265-272. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.12.011>
- Lyon, R.E., Balaguru, P.N., Foden, A., Sorathia, U., Davidovits, J. *Fire and Mater.*, **21** (1997) 67-73.
[DOI: 10.1002/\(SICI\)1099-1018\(199703\)21:2<67::AID-FAM596>3.0.CO;2-N](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1099-1018(199703)21:2<67::AID-FAM596>3.0.CO;2-N)
- Lyu, S.J., Wang, T.T., Cheng, T.W., Ueng, T.Z. *Constr Build Mater.*, **43** (2013) 589-597.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.02.033>
- Madejová, J. *Vib Spectrosc.*, **31** (2003) 1-10. [http://dx.doi.org/10.1016/S0924-2031\(02\)00065-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0924-2031(02)00065-6)
- McConnell, J., Fleet, S. *Clay Miner.*, **8** (1970) 279-290. [DOI: 10.1180/claymin.1970.008.3.06](http://dx.doi.org/10.1180/claymin.1970.008.3.06)
- Metha, P.K., Monteriro, P.J.M. (2006) *Concrete: Microstructure, properties, and materials*, Edit. McGraw Hill, Third Edition, Unites States of America. [DOI: 10.1036/0071462899](http://dx.doi.org/10.1036/0071462899)
- Mezni, M., Hamzaoui, A., Hamdi, N., Srasra, E. *Appl Clay Sci.*, **52** (2011) 209-218.
[doi:10.1016/j.clay.2011.02.017](http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2011.02.017)
- Mijarsh, M.J.A., Johari, M.A.M., Ahmad, Z.A. *Constr Build Mater.*, **52** (2014) 473-481.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.11.039>

- Ming-Sheng, K., Hsing-Yen, Ch., Syuan-Lih, L., Tai-Tien, W., Tzuo-Hsing, U. *Constr Build Mater.*, **93** (2015) 301-308. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.121>
- Miyazawa, Sh., Yokomuro, T., Saki, E., Yatagai, A., Nito, N., Koibuchi, K. *Constr Build Mater.*, **61** (2014) 90-96. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.03.008>
- Mohd, N.A., Man, Z., Shamsuddin, R.M., Azizi, K., Ku, K. *Proc Eng.*, **148** (2016) 298-301. doi: [10.1016/j.proeng.2016.06.621](https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.621)
- Montgomery, D. *Diseño y análisis de experimentos*, (2004), Limusa Wiley, México.
- Muñiz-Villarreal, M.S., Manzano-Ramírez, A., Sampieri-Bulbarela, S., Gasca-Tirado, J.R., Reyes-Araiza, J.L., Rubio-Ávalos, J.C., Pérez-Bueno, J.J., Aptaiga, L.M., Zaldivar-Cadena, A., Amigó-Borrás, V. *Mat Lett.*, **65** (2011) 995-998. doi:[10.1016/j.matlet.2010.12.049](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.12.049)
- Nazari, A. Khalaj, G. *Mater Res.*, **15** (2012) 242-252. DOI: [10.1590/S1516-14392012005000010](https://doi.org/10.1590/S1516-14392012005000010)
- Nazari, A., Khanmohammadi, H., Amini, M., Hajiallahyari, H., y Rahimi, A. *Mater Design.*, **41** (2012) 43-49. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2012.04.045>
- Nazari, A., Riahi, S.J. *Non-Cryst Solids.* **358** (2012) 40-46. doi:[10.1016/j.jnoncrysol.2011.08.022](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.08.022)
- Neupane, K., Sriravindrarajah, R., Baweja, D., Chalmers, D. *Constr Build Mater.*, **94** (2015) 241-248. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.005>
- Palomo, A. Glasser, F.P. *Brit Ceram Trans.*, **91** (1992) 107-112.
- Palomo, A., Alonso, S., Fernández-Jiménez, A., Sobrados, I., Sanz, J. *J Am Ceram Soc.*, **87** (2004) 1141-1145. DOI: [10.1111/j.1551-2916.2004.01141.x](https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.01141.x)
- Panagiotopoulou, C., Tsvilis S., Kakali, G. *Constr Build Mater.*, **91** (2015) 17-22. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.005>
- Péra, J. Ambroise, J., Chabannet M. Transformation of waste into complementary cement materials. En: Malhotra VM, editor. Seventh CANMET/ACI/JCI international conference on fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete, **SP199**; (2001) 459–75.
- Perera, D.S., Uchida, O., Vance, E.R., Finnie, K.S. *J Mater Sci.*, **42** (2007) 3099–3106. DOI [10.1007/s10853-006-0533-6](https://doi.org/10.1007/s10853-006-0533-6)
- Phair, J.W., van Deventer, J.S.L. *Ind Eng Chem Res.*, **41** (2002) 4242-4251. DOI: [10.1021/ie010937o](https://doi.org/10.1021/ie010937o)

Pierce, S., Santoro, L., Andini, S., Montagnaro, F., Ferone, C., Cioffi, R. *RCS Adv.*, **5** (2015) 107662-107669. DOI: [10.1039/c5ra22140d](https://doi.org/10.1039/c5ra22140d)

Plancon, A., Giese, F., Snyder, R. *Clay Miner.*, **23** (1988) 249-260.

Provis, J.L., Duxson, P., van Deventer, J.S.L., Luker, G.C. *Chem Eng Res Des.*, **83** (2005) 853-860. doi: [10.1205/cherd.04329](https://doi.org/10.1205/cherd.04329)

Provis, J.L., Palomo, A., Shi, C. *Cement Concrete Res.*, **78** (2015) 110-118. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.013>

Provis, J.L., van Deventer, J.S.J. Alkali Activated Materials State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM, Springer, (2014). DOI [10.1007/978-94-007-7672-2](https://doi.org/10.1007/978-94-007-7672-2)

Prud'homme, E., Autef, A., Essaidi, N., Michaud, P., Samet, B., Joussein, E., Rossignol, S. *Appl Clay Sci.*, **73** (2013) 26-34. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2012.10.013>

Ptáček, P., KUBátová, D., Havlica, J., Brandstetr, J., Soukal F., Opravil., T. *Thermochim Acta*, **501** (2010) 24-29. doi:[10.1016/j.tca.2009.12.018](https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.12.018)

Ptáček, P., Opravil, T., Soukal, F., Wasserbauer, J., Másilko, J., Baráček, J. *J Eur Ceram Soc.*, **33** (2013) 2793–2799. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.04.033>

Qtaitat, M., Al-Trawneh, I. *Spectrochim Acta, Part. A*, **61** (2005) 1519-1523. DOI: [10.1016/j.saa.2004.11.00](https://doi.org/10.1016/j.saa.2004.11.00)

Quintero, L. A., Herrera, J., Corzo L., García, J. *Revista ION*. **21** (2011) 69-76. ISSN [0120-100X](https://doi.org/10.1016/j.ion.2011.06.001)

Rahier, H., Wastiels, J., Biesemans, M., Willem, R., van Assche G., van Mele, B. *J Mater Sci.*, **42** (2007) 2982–2996. DOI [10.1007/s10853-006-0568-8](https://doi.org/10.1007/s10853-006-0568-8)

Rashad, A.M. *Constr Build Mater.*, **41** (2013) 303-318. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.12.001>

Rattanasak, U., Chindaprasirt, P., *Miner Eng.*, **22** (2009) 1073-1078. doi:[10.1016/j.mineng.2009.03.022](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.03.022)

Ress, C., Provis, J.L., Lukey, G.C., van Deventer, J.S.J. *Colloids Surf., A*. **318** (2008) 97-105. doi:[10.1016/j.colsurfa.2007.12.019](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.12.019)

Riahi, S., Nazari, A. Zaarie, D., Khalaj, G., Bohloodi, H., Kaykha, M.M. *Mater Design.*, **37** (2012) 443-449. doi:[10.1016/j.matdes.2012.01.030](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.01.030)

- Rovanik, P. *Constr Build Mater.*, **24** (2010) 1176-1183. doi:10.1016/j.conbuildmat.2009.12.023
- Rowles, M.R., O'Connor, B.H. *J Am Ceram Soc.*, **92** (2009) 2354–2361. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.03191.x
- Roy, D.M. *Cement Concrete Res.*, **29** (1999) 249-254. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00093-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00093-3)
- Sandeep, S., Manjunatha, N.H., Chandrasekaraiah, T. *Int J Eng Res Tech.*, **3** (2014) 1061-1067. ISSN: 2278-0181
- Sazama, P., Bortnovsky, O., Dedecek, J., Tvaruzková, Z., Sobalík, Z., *Catal Today.*, **164** (2011) 92-99. doi:10.1016/j.cattod.2010.09.008
- Selmani, S., Essadi, N., Gouny, F., Bouaziz, S., Joussein, E., Driss, A., Sdiri, A., Rossignol, S. *J Afr Earth Sci.*, **103** (2011) 113-120. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2014.12.009>
- Shen, L., Gao, T., Zhao, J., Wang, L., Wang, L., Liu, L., Chen, F., Xue, J. *Renew Sust Energy Rev.*, **34** (2014) 337–349. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.03.025>
- Shen, W., Cao, L., Li, Q., Zhang, W., Wang, G., Li, C. *Renew Sust Energy Rev.*, **50** (2015) 1004–1012. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.05.031>
- Shi, C., Fernández, A., Palomo, A. *Cement Concrete Res.*, **41** (2011) 750-763. doi:10.1016/j.cemconres.2011.03.016
- Skorina, T. *App Clay Sci.*, **87** (2014) 205-211. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.11.003>
- Slaty, F., Khoury, H., Wastiels, J., Rahier, H. *Appl Clay Sci.*, **75-76** (2013) 120-125. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.02.00>
- Soleimani, M.A., Naghizadeh, R., Mirhabidi, A.R., Golestanifard, F. *Irian J Mater Sci Eng.*, **9** (2012) 43-51. <http://ijmse.iust.ac.ir/article-1-504-en.html>
- Syuan-Jkih, L., Tai-Tien, W., Tai-Wui, C., Tzzu-Hsing, U., *Constr Build Mater.*, **43** (2013) 589-597. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.02.033>
- Thiery, M., Dangla, P., Villain, G., Platret, G. 10DBMC International Conference On Durability of Building Materials and Components, (2005) <https://www.irbnet.de/daten/iconda/06059016251.pdf>

- Thommes, M., Kaneko, K., Neimak, A.V., Olivier, J.P., Rodríguez-Reinoso, F., Rouquerol, J. Sing, K.S.W. *Pure Appl Chem*, **87** (2015) 1051-1069. DOI [10.1515/pac-2014-1117](https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117)
- Tippayasam, C., Balyore, P., Thavorniti, P., Kamseu, E., Leonelli, C., Chindaprasirt, P., Chaysuwan, D. *Constr Build Mater.*, **104** (2016) 293-297. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.11.027>
- Tosh, J., Field, J., Benson, H., Haynes, W. Equilibrium Study of The System Potassium Carbonate, Potassium Bicarbonate, Carbon Dioxide, and Water, (1959), U.S Dept of The Interior Bureau of Mines.
- Tuerner, L.K. Collins, F.G. *Constr Build Mater.*, **43** (2013) 125-130. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.01.023>
- Vaculíková, L., Plevová, E., Vallová, S., Koutníík, I. *Acta Geodyn Geomater*, **8** (2011) 59-67.
- Vágvölgyi, V., Kovács, J., Horváth, E., Kristóf, J., Makó, É. *J Colloid Interface Sci.*, **317** (2008) 523-529. doi:[10.1016/j.jcis.2007.09.085](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.09.085)
- Valcke, S., Pipilikaki, P., Fisher, H., Verkuijden, M., van Eck, E. *Mater and Struct.*, **48** (2015) 557-569. DOI [10.1617/s11527-014-0432-2](https://doi.org/10.1617/s11527-014-0432-2)
- Van Deventer, J.S.L., Provis, J.L., Duxson, P., Brice, D. *Waste Biomass Valor.*, **1** (2010) 145-155. doi:[10.1007/s12649-010-9015-9](https://doi.org/10.1007/s12649-010-9015-9)
- Van Deventer, J.S.L., Provis, J.L., Duxson, P., Lukey, G.C., *J Hazard Mater.*, **139** (2007) 506-513. doi:[10.1016/j.jhazmat.2006.02.044](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.044)
- Villaquirán-Caicedo, M., Mejía, R., Suleikar, S., Davis, C., Nino, J. *App Clay Sci.*, **118** (2015) 276-282. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.10.005>
- W. Kriven, J. Bell y M. Gordon, *Adv Ceram Matrix Comp. IX*, **153** (2003) 227-250. DOI: [10.1002/9781118406892.ch15](https://doi.org/10.1002/9781118406892.ch15)
- Weng, L., Sagoe-Crentsil, K. *J. Materials Sci.*, **42** (2007) 2997-3006. DOI [10.1007/s10853-006-0820-2](https://doi.org/10.1007/s10853-006-0820-2)
- Weng, L., Sagoe-Crentsil, K., Brown, T., Song, S. *Mater Sci Eng., B.* **117** (2005) 163-168. doi:[10.1016/j.mseb.2004.11.008](https://doi.org/10.1016/j.mseb.2004.11.008)
- Xu, H., Provis, J.L., van Deventer, J.S.L., Krivenko, P. V. *ACI Mat J.*, **105** (2008) 131-139.
- Yao, X., Zhang, Z., Zhu, H., Chen, Y., *Thermochim Acta.*, **493** (2009) 49-54. doi:[10.1016/j.tca.2009.04.002](https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.04.002)

- Ye, J., Zhang, W., Shi, D. *Constr Build Mater.*, **69** (2014) 41-48.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.07.002>
- Yun-Ming, L., Cheng-Yong, H., Al Bakari, M.M., Hussin, K., *Progress in Materials Science.*, **83** (2016) 595-629. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.08.002>
- Yunseng, Z., Wei, S., Zongjin, L., *Appl Clay Sci.*, **47** (2010) 271-275. doi:10.1016/j.clay.2009.11.002
- Zhang, H.Y., Kodur, V., Qi, S.L., Wu, B. *Cement Concrete Comp.*, **58** (2015) 40-49.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.01.006>
- Zhang, Z., Provis, J.L., Reid, A., Wang, H. *Cement Concrete Res.*, **64** (2014) 30-41.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.06.004>
- Zhang, Z., Wang, H., Provis, J.L., Bullen, Reid, A., Zhu, Y. *Thermochim Acta.*, **539** (2012) 23-33.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2012.03.021autef>
- Zhang, Z.H., Zhu, H.J., Zhou, C.H., Wang, H. *Appl Clay Sci.*, **119** (2016) 31-41.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.04.023>
- Zuhua, Z., Xiao, Y., Huajun, Z., Yue, C. *Appl Clay Sci.*, **43** (2009) 218-223.
doi:10.1016/j.clay.2008.09.003