



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Síntesis de geopolímeros, de impacto ambiental bajo, con base en escoria de alto horno y metacaolín, por activación con NaOH, como sustituto del cemento Portland. Análisis por el método Taguchi.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA

Yang Alfonso Vázquez Soto

Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2019





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: MARÍA DE LOURDES CHÁVEZ GARCÍA

VOCAL: JOSÉ MARTÍN ENRIQUE CARRETO CORTÉS

SECRETARIO: JESÚS CONTRERAS TAPIA

1er. SUPLENTE: VÍCTOR FABIÁN RUIZ RUIZ

2° SUPLENTE: TANIA ARIADNA GARCÍA MEJÍA

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: LABORATORIO DE CERÁMICA, FACULTAD DE QUÍMICA,
UNAM, CIUDAD UNIVERSITARIA**

ASESOR DEL TEMA:

DRA. MARÍA DE LOURDES CHÁVEZ GARCÍA

SUPERVISOR TÉCNICO:

DRA. TANIA ARIADNA GARCÍA MEJÍA

SUSTENTANTE:

YANG ALFONSO VÁZQUEZ SOTO

El trabajo presente se expuso en:

1^{er} Simposio de Materiales, Sustentabilidad e Innovación Tecnológica (**SIMASIT**), en la modalidad de cartel, con sede en el Centro de Investigación y Estudios Avanzados (**Cinvestav**) unidad Saltillo.

El título con el cual se registró el cartel fue: *Síntesis de un cemento geopolimérico con base en escoria de alto horno y metacaolín**.

El trabajo se realizó con la colaboración de la Dra. María de Lourdes Chávez García.

*(Revisar Anexo C)

Agradecimientos

A la **Universidad Nacional Autónoma de México**, por todas las oportunidades de desarrollo académico y humano brindadas durante la carrera.

A la **H. Facultad de Química de la UNAM**, por formarme con el rigor científico y académico para ser un profesional competente. Así mismo, se agradece el financiamiento de este proyecto por medio del programa **PAIP, Proyecto No. 5000-9038**.

Al la **Dra. María de Lourdes Chávez García**, por sus enseñanzas, consejos, amable atención, tiempo, apoyo y dedicación, durante la asesoría de este trabajo.

Al **Dr. Enrique Carreto Cortés**, por su atención, y valiosas sugerencias durante la revisión de este trabajo.

Al **M. en C. Jesús Contreras Tapia**, por su atención, acertadas observaciones y aclaraciones durante la revisión de este trabajo.

A la **Dra. Tania Ariadna García Mejía**, por su apoyo, supervisión, observaciones y recomendaciones para realizar este trabajo.

A la **Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAI) de la Facultad de Química**, en especial a la **QI. María Cecilia Salcedo Luna** y a la **Q. Marisela Gutiérrez Franco**, por la atención y apoyo recibidos para realizar la caracterización de los productos obtenidos por difracción de rayos X en polvos y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, respectivamente.

Al **Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X del Departamento de Procesos Litosféricos del Instituto de Geología de la UNAM**, en especial al **Q. Rufino Lozano Santa Cruz**, por su apoyo en la caracterización de precursores.

Al **Laboratorio C-1 y a los laboratoristas encargados** del espectrofotómetro, por permitir que se realizaran algunos análisis de espectroscopía infrarroja.

A mis colegas del **Laboratorio de Cerámica de la Facultad de Química** por los conocimientos y momentos compartidos durante la realización de este proyecto

Contenido

Resumen	X
Introducción	1
I. Marco teórico	3
1.1 Activación alcalina	3
1.2 Geopolímeros	4
1.1.1 Geopolímeros con base en metacaolín	5
1.1.2 Geopolímeros con base en escoria de alto horno	7
1.1.3 Geopolímeros combinados	10
1.1.4 Efecto de los factores de síntesis y curado en las propiedades de los geopolímeros	10
1.3 Diseño experimental L9 y análisis por el método Taguchi	14
II. Hipótesis	18
III. Objetivos	19
3.1 Objetivo general	19
3.2 Objetivos particulares	19
IV. Metodología	20
4.1 Materias primas	20
4.2 Material de laboratorio y equipos	20
4.3 Desarrollo experimental	22
4.3.1 Preparación de reactivos	22
4.3.2 Preparación de la solución activadora	22
4.3.3 Síntesis por activación alcalina.....	22
4.3.4 Fabricación de probetas para el ensayo de compresión.....	23

4.3.5 Ensayo de resistencia a la compresión.....	23
4.4 Pruebas preliminares.....	24
4.5 Diseño de experimentos.....	25
4.6 Ejecución del diseño de experimentos.....	26
4.7 Técnicas de caracterización.....	26
4.7.1 Fluorescencia de rayos X.....	26
4.7.2 Difracción de rayos X en polvos.....	27
4.7.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.....	27
V. Resultados y discusión.....	28
5.1 Caracterización de los precursores por FRX.....	28
5.2 Caracterización de los precursores por DRX.....	31
5.3 Caracterización de los precursores por FTIR.....	33
5.4 Ejecución del diseño experimental y medición de la resistencia a la compresión.....	35
5.6 Caracterización de los CGPs por DRX.....	40
5.7 Caracterización de los CGPs por FTIR.....	46
VI. Conclusiones.....	51
VII. Anexo A.....	53
VIII. Anexo B.....	62
IX. Anexo C.....	71
X. Bibliografía.....	72

Índice de figuras

Figura 1. Mecanismo simplificado de la transformación de una fuente sólida de aluminosilicatos a un aluminosilicato alcalino sintético.	4
Figura 2. Clasificación de los polisialatos de acuerdo a la relación Si:Al.	5
Figura 3. Representación tridimensional de la red N-A-S-H.	7
Figura 4. Representación de la estructura de la fase tipo C-A-S-H.	9
a) tipo tobermorita	9
b) tipo tobermorita entrecruzada	9
Figura 5. Esquema del procedimiento experimental.	21
Figura 6. Difractogramas obtenidos por DRX para los precursores a) MK y b) EAH. Se identificaron las tres primeras señales características para cada fase.	32
a) Metacaolín	32
b) Escoria de alto horno	32
Figura 7. Espectros FTIR para precursores.	35
Figura 8. Gráfica de efectos principales de cada nivel de los factores estudiados sobre la media de a la resistencia a la compresión.	37
Figura 9. Modo de fractura de la probeta CGP 8 sometida a esfuerzo de compresión.	38
Figura 10. Patrón para la fractura tipo 2.	38
Figura 11. Grafica de efectos principales de los factores y sus respectivos niveles sobre la relación S/N.	39
Figura 12. Difractogramas para los cementos geopoliméricos sintetizados. Se muestran las primeras tres señales características de cada fase identificada.	41

- Figura 13.** Difractograma de rayos X de los CGPs 7, 8 y 9. Acercamiento entre 29 y 33 de 2θ , se observó la relación de la presencia de la fase C-A-S-H a temperatura y humedad relativa constante, con la variación del porcentaje másico de EAH.43
- Figura 14.** Difractograma de rayos X de los CGPs 2, 8 y 5. Acercamiento entre 29 y 33 de 2θ , de los CGPs 2, 8 y 5, con un contenido de EAH de 50 % m/m, se comparó el desarrollo de la fase tipo C-A-S-H en función de la temperatura y humedad de curado.45
- Figura 15.** Comparación de espectros FTIR para los CGPs sintetizados.47
- Figura 16.** Espectro FTIR para los CGPs 7, 8 y 9, entre 800 y 1800 cm^{-1} . Se observó la relación entre la presencia de la fase C-A-S-H, a temperatura y humedad relativa constante, y la variación del porcentaje másico de EAH.....49
- Figura 17.** Espectro FTIR para los CGPs 2, 8 y 5 entre 800 y 1800 cm^{-1} . Se observó la relación entre el grado de geopolimerización y las condiciones de curado, con el porcentaje másico de EAH constante.50

Índice de tablas

Tabla 1. Matriz del diseño de experimentos.	25
Tabla 2. Resultados de FRX para precursores.	28
a) Caolín	28
b) Escoria de alto horno	28
Tabla 3. Relaciones Si:Al para las combinaciones propuestas en el DDE.	29
Tabla 4. Índice de basicidad para cada combinación propuesta en el DDE.	30
Tabla 5. Distancia interplanares asociadas a los precursores.	33
a) DRX MK.....	33
b) DRX EAH.....	33
Tabla 6. Resumen de interacciones observadas por FTIR para precursores.	34
a) MK	34
b) EAH	34
Tabla 7. Resultados del ensayo de la resistencia a la compresión para cada corrida experimental.	36
Tabla 8. Respuesta de la relación SNR y deltas.....	40
Tabla 9. Fases presentes en los CGPs y sus respectivas distancias.	42
Tabla 10. Resumen de interacciones observadas por FTIR para CGPs.	48

Lista de abreviaturas

°C	Grados Celsius
% HR	Porcentaje de humedad relativa
µm	Micrómetro
C-A-S-H	Producto tipo aluminosilicato de calcio hidratado
CGP	Cemento geopolimérico
CPO	Cemento Portland ordinario
C-S-H	Producto tipo silicato de calcio hidratado
DDE	Diseño de experimentos
DRX	Difracción de rayos X
EAH	Escoria de alto horno
FRX	Fluorescencia de rayos X
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
GPEAH	Geopolímeros con base en escoria de alto horno
GPMK	Geopolímeros con base en metacaolín
MK	Metacaolín
MPa	Mega Pascal
N-A-S-H	Producto tipo aluminosilicato alcalino hidratado estabilizado por Na
(N,C)-A-S-H	Producto tipo aluminosilicato alcalino hidratado estabilizado por Na y Ca
Relación L/S	Relación másica activador:sólidos
Relación Si:Al	Relación molar silicio:aluminio
Relación S/N	Relación señal:ruido
SNR	Relación señal:ruido en términos logarítmicos

Resumen

En este trabajo, el método de Taguchi se utilizó en el diseño de experimentos para la optimización de la resistencia a la compresión de un cemento geopolimérico (CGP), con base en escoria de alto horno (EAH) y metacaolín (MK), activado con hidróxido de sodio, sin silicato alcalino para disminuir la huella ecológica. Se evaluaron nueve formulaciones, variando los factores de: porcentaje másico de escoria de alto horno, tamaño de partícula de la escoria de alto horno, tiempo de reacción por molienda y temperatura y humedad de curado, como factor único. La resistencia a la compresión se midió por ensayo de compresión, bajo la norma ASTM C 39.

El CGP con la resistencia a la compresión más alta (CGP 8) se sintetizó con la combinación de factores y sus niveles respectivos siguientes: 50 % m/m de EAH, con un tamaño de partícula de 45 μm , un tiempo de reacción de 7 min y, para el curado, una temperatura de 70 °C con 95 % HR. Su resistencia a la compresión fue medida en 31.24 MPa, 11.24 MPa mayor que la del cemento Portland Ordinario (CPO). La caracterización del CGP 8, por difracción de rayos X en polvos, mostró la presencia de fases tipo C-A-S-H, hidrotalcita, zeolitas y otras fases estables sin reaccionar. El análisis por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier confirmó que este cemento geopolimérico tiene un alto grado de polimerización, dando un porcentaje de transmitancia de 25 para la banda de 971.23 cm^{-1} , característica de los enlaces Si-O-Al.

El análisis estadístico de los datos, por el método de Taguchi, mostró que los factores con influencia alta sobre la resistencia a la compresión fueron el porcentaje másico de EAH y la temperatura y humedad de curado. Así mismo, se determinó que el cemento geopolimérico con una resistencia a la compresión máxima (óptima) será el que tenga la combinación de factores siguiente, con sus niveles respectivos: 50 % m/m de EAH, 45 μm de tamaño de partícula, tiempo de reacción por molienda de 10 min y, para el curado, una temperatura de 70 °C con 95 % HR. A estas condiciones se calculó una resistencia a la compresión, estimada en 38.37 MPa.

Introducción

La producción de cemento Portland ordinario contribuye con 5-7 % m/m de las emisiones antropogénicas globales de CO₂ [1], debido a la descomposición de los carbonatos presentes en la roca caliza (CaCO₃), durante la calcinación de los precursores (arcilla y caliza). La calcinación de los precursores, a temperaturas cercanas a los 1500 °C, genera fases de silicatos y aluminatos amorfos con actividad hidráulica. Stafford y col. [2] calcularon que la emisión asociada con la descomposición de la caliza aporta alrededor de 0.5 ton CO₂/ton CPO y, adicionalmente, relacionan 0.18 ton CO₂/ton CPO con el consumo de energía eléctrica. Por lo tanto, es importante desarrollar materiales sustentables que sustituyan al cemento Portland ordinario, puesto que, según la IEA (Agencia Internacional de Energía, por sus siglas en inglés), la demanda de cemento Portland ordinario crecerá 250 % para el año 2050 [3].

En busca de una alternativa que sustituya al CPO, como material de construcción, sin prescindir de su resistencia mecánica (>20MPa) y durabilidad alta, surgen los CGPs. Una de las ventajas de los CGP frente al CPO es la emisión baja de CO₂, debido a su síntesis a temperatura ambiente, por medio de la activación alcalina de arcillas, cenizas volantes o escorias metalúrgicas. Duxson y col. [4] mostraron que la síntesis de CGP emiten 80 % m/m menos CO₂, por medio del cálculo de la huella de carbono para CGP con base en cenizas volantes y MK activados alcalinamente.

La tecnología de la activación alcalina permite la utilización de residuos como escoria de alto horno y cenizas volantes, que son agregadas para mejorar propiedades en el CPO [4], así como escorias de ferromanganeso [5], ferroníquel [6], y residuos de la minería del tungsteno [7], que no tienen efecto positivo en las propiedades del CPO. Esta ventaja, además de dar valor agregado a los residuos, resolvería la problemática de colocación de las EAH confinadas y estancadas en grandes terrenos; en México se producen, según la CANACERO (Cámara Nacional de la Industria del Hierro y del Acero), de 250 a 300 kg de EAH /ton de arrabio [8].

El comportamiento de los CGP está influenciado por las características de los precursores y las condiciones de activación alcalina utilizadas. Una combinación común es un precursor rico en calcio, como la EAH, con otro rico en aluminosilicatos, como el MK. Existe un número relativamente limitado de publicaciones que describen la estructura y el comportamiento de las combinaciones EAH/MK activadas alcalinamente [9]. Burciaga y colaboradores [10] observaron que, para una proporción de 100 % m/m MK, los principales productos de la activación alcalina son CGPs conformados por redes de átomos de Si, Al y O estabilizados por iones Na^+ (N-A-S-H). Por el contrario, para la activación de EAH al 100 % m/m los productos son del tipo de los silicatos de calcio hidratados (C-S-H). De tal forma, que para una proporción del 50 % m/m EAH - 50 % m/m MK la formación de N-A-S-H y productos C-S-H, ocurrió simultáneamente; la coexistencia de estos productos mejoró la resistencia a la compresión, la trabajabilidad y la durabilidad de los CGP combinados.

La investigación en geopolímeros ha desarrollado materiales con buenas propiedades cementantes, alcanzando resistencias a la compresión, en siete días de curado, similares o mayores a las del CPO (>20 MPa) [4,9,10], sin embargo, la activación alcalina de estos se llevó a cabo con silicato de sodio, el cual aumenta la huella de carbono de los geopolímeros obtenidos [1,4].

El objetivo del trabajo presente fue diseñar las formulaciones, las condiciones de síntesis y de curado para producir cementos, con base en geopolímeros de EAH y MK, con propiedades cementantes similares o superiores a las del cemento Portland con una resistencia a la compresión de, al menos, 20 MPa en siete días de curado. La activación alcalina de los precursores se llevó a cabo con NaOH sin silicato de sodio. El estudio se realizó mediante un diseño de experimentos (DDE) de arreglo ortogonal (L9), optimizado por el método Taguchi. Los factores analizados fueron los siguientes: el porcentaje másico de EAH, el tamaño de partícula de la EAH, el tiempo de reacción y, como factor único, la temperatura y humedad relativa de curado.

I. Marco teórico

1.1 Activación alcalina

La activación alcalina es un proceso químico, mediante el cual, a partir de precursores ricos en aluminosilicatos de origen natural o residuos industriales, activados con una solución alcalina, se generan materiales con propiedades cementantes [11]. Glukhovsky [12] propuso un mecanismo general para la activación alcalina de precursores con base en sílice y alúmina reactiva, este proceso se dividió en tres etapas: (a) destrucción-coagulación, (b) coagulación-condensación, (c) condensación-cristalización.

Palomo et al. [12] estudiaron el mecanismo con mayor detalle y propusieron lo siguiente. La disolución de la fuente de aluminosilicatos sólidos, por hidrólisis alcalina, produjo especies libres de aluminatos y silicatos en forma monomérica. La disolución de especies de aluminio fue más rápida, debido a que el enlace Al-O es más débil que el enlace Si-O. Las especies disueltas interaccionaron entre sí, formando oligómeros ricos en Al^{3+} y, cuando se alcanzó la saturación, constituyeron un gel primario metaestable. Con el posterior rompimiento de enlaces Si-O de los precursores, la concentración de Si aumentó y los oligómeros producidos en la etapa anterior, interaccionan con las nuevas especies ricas en Si, formando enlaces Si-O-Al, dando como resultado un gel secundario. En la última etapa los oligómeros condensan con la eliminación de agua y, posteriormente, el material se consolida con [12]. La figura 1 muestra el esquema de este mecanismo.

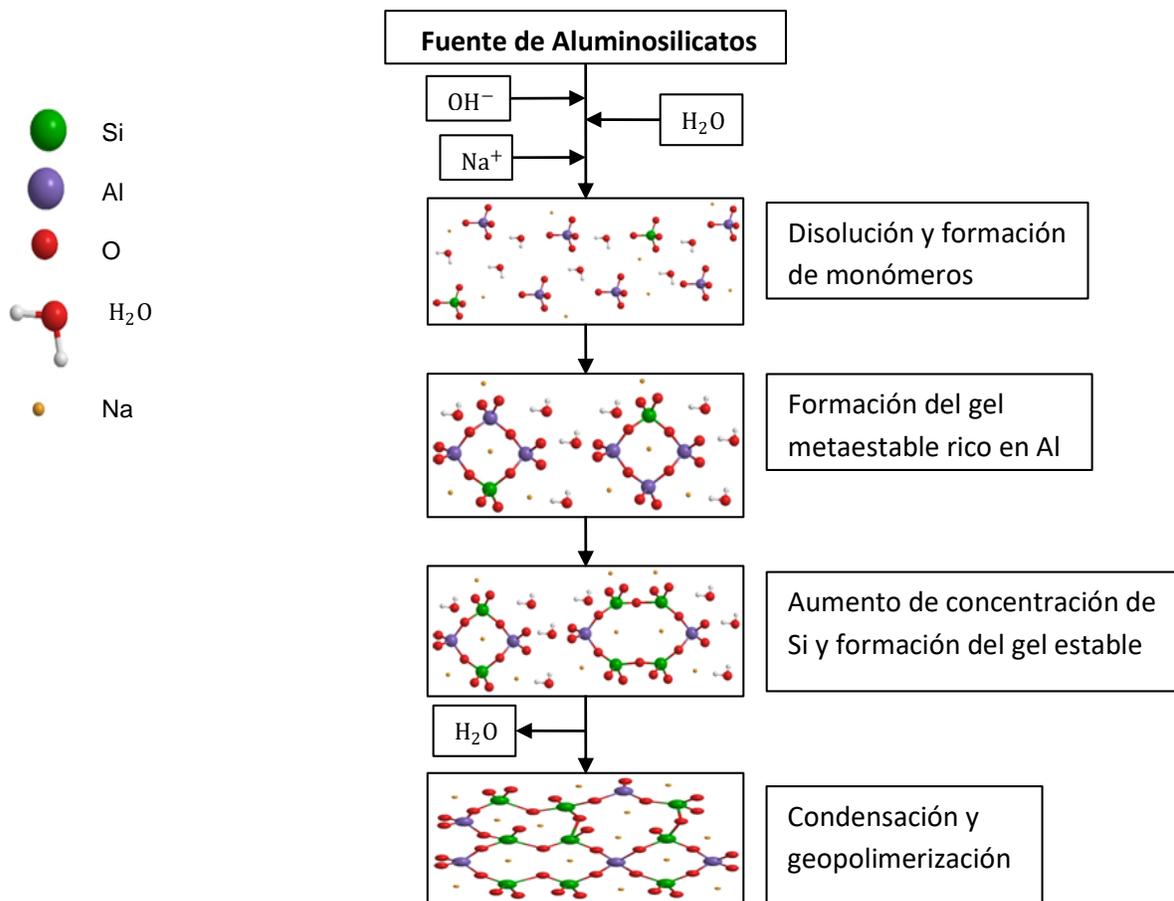
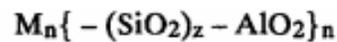


Figura 1. Mecanismo simplificado de la transformación de una fuente sólida de aluminosilicatos a un aluminosilicato alcalino sintético (adaptada de [12]).

1.2 Geopolímeros

El término *geopolímero* describe los productos de aluminosilicatos alcalinos, conformados por redes tridimensionales amorfo-cristalinas, sintetizados mediante la reacción de aluminosilicatos con una solución alcalina [13,14]. Las estructuras que constituyen estas redes son cadenas de tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$, los cationes proporcionados por el activador alcalino estabilizan las cargas, incorporándose en las cavidades de la red [13,14]. Los eslabones de las cadenas, unidos por compartición de oxígenos, se denominan sialatos [13,14], derivado de la abreviatura de silico-oxo-aluminato, la polimerización de los sialatos da lugar a las redes tridimensionales que conforman a los geopolímeros, con fórmula empírica:



Donde M es el catión que estabiliza las cargas, n es el grado de policondensación y z es 1, 2 o 3; el número z está en función de la relación Si:Al. Existen tres tipos de polisialatos, de acuerdo a su relación Si:Al, 1, 2, 3, respectivamente: poli(sialato), poli(sialato-siloxo), poli(sialato-disiloxo) (figura 2) [14,15].

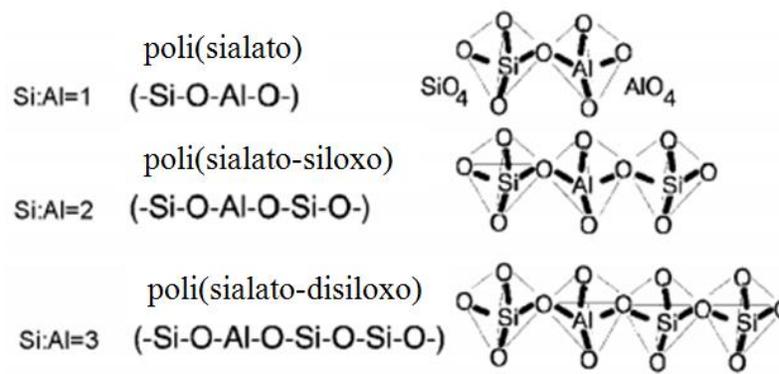


Figura 2. Clasificación de los polisialatos de acuerdo a la relación Si:Al (adaptado de [15]).

1.1.1 Geopolímeros con base en metacaolín

Los geopolímeros con base en metacaolín (GPMK) son producidos por la activación alcalina de una fuente de aluminosilicatos derivada del caolín, previamente sometida a calcinación a temperaturas relativamente bajas (600 – 800 °C), comparadas con la temperatura de procesamiento, por arriba de los 1450°C, del CPO [16].

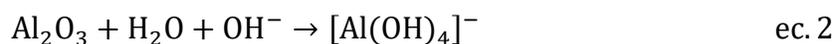
La estructura del MK consiste en capas de silicatos y aluminatos amorfos, con números de coordinación de 4 para el silicio y de 4, 5 y 6 para el aluminio. El tamaño de partícula (<45 µm), la pureza y cristalinidad del caolín precursor, son factores que determinan la susceptibilidad del MK para ser activado alcalinamente [17].

Las reacciones que se llevan a cabo en la activación alcalina del MK se describen a continuación:

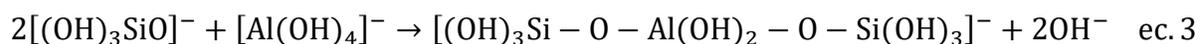
En la primera etapa, la densidad electrónica alrededor de los átomos de silicio se redistribuye, debido a la presencia de iones OH^- ; los enlaces $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ son debilitados y, posteriormente, fragmentados. Los intermediarios formados por la reacción son las especies del tipo $[(\text{OH})_3\text{SiO}]^-$. Los cationes alcalinos equilibran las cargas negativas resultantes (ec. 1) [17].



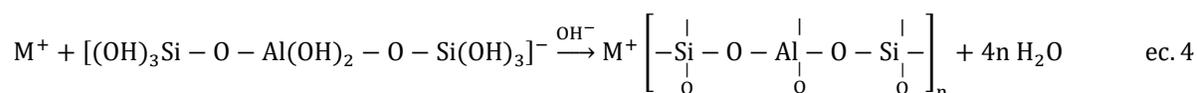
De manera similar, los iones OH^- disuelven las especies de aluminio y se forman aniones del tipo $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ (ec. 2) [17].



La segunda etapa consiste en la formación de enlaces entre los intermediarios formados en la primera etapa. La acumulación de especies iónicas favorece el contacto entre los monómeros de sílice y alumina, dando paso a la formación de oligómeros, unidos por enlaces $\text{Si} - \text{O} - \text{Al}$ (ec. 3) [17].



Finalmente la condensación sucede con la polimerización de los oligómeros, con la formación de cadenas y la eliminación de agua. En esta etapa el ión OH^- actúa como catalizador y los iones de metales alcalinos contrarrestan las cargas negativas (ec. 4) [17].



El producto final es un aluminosilicato alcalino hidratado, amorfo, conocido como N-A-S-H. La estructura de este consiste en una red tridimensional (figura 3), constituida por cadenas de tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$ unidos por la compartición de oxígenos, con cationes alcalinos dentro de las cavidades de estas redes, contrarrestando las cargas negativas [17].

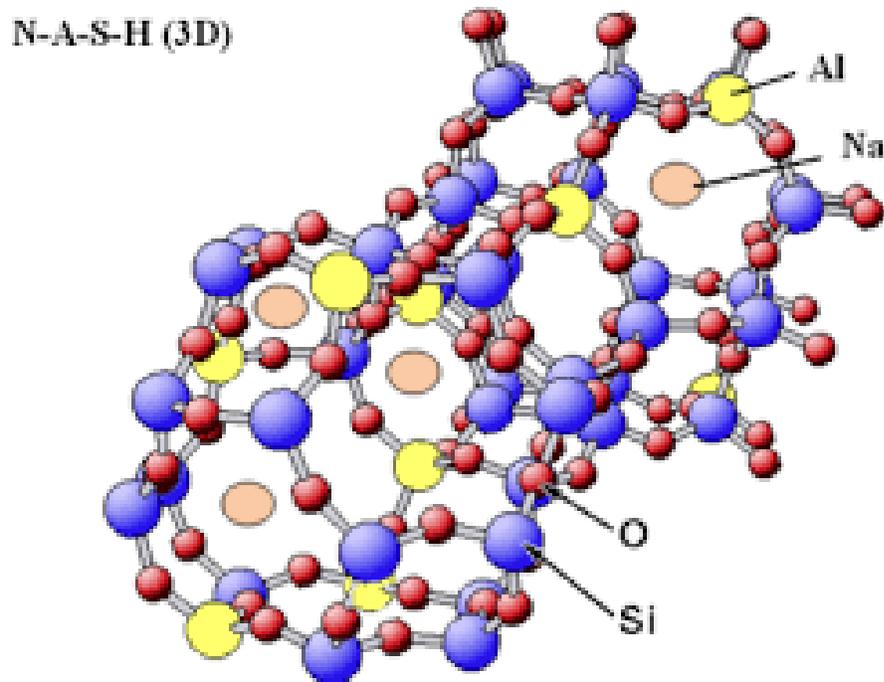


Figura 3. Representación tridimensional de la red N-A-S-H [17].

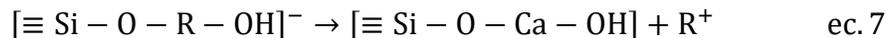
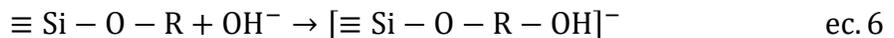
1.2.2 Geopolímeros con base en escoria de alto horno

Los geopolímeros con base en EAH (GPEAH) se preparan con escoria vítrea, proveniente de residuos del proceso de alto horno, la cual se compone de óxidos ácidos (SiO_2 y Al_2O_3 que provienen de la ganga del mineral de hierro) y óxidos básicos (MgO y CaO , de la caliza y dolomita usadas como fundentes). Otros óxidos, contenidos en menor proporción, son Fe_2O_3 , TiO_2 , MnO , Na_2O y K_2O . Para vitrificar la escoria es necesario enfriarla rápidamente, cuando es removida del horno [17].

Las fases en una proporción entre el 5 y 10 % del peso de la escoria son cristalinas, dentro de las que se encuentran la gehlenita ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) y la åkermanita ($2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) [18]. El 90-95 % m/m restante son productos vítreos [18]; la reactividad de la escoria está en función de la fase vítrea presente [19].

Bernal, Provis y otros [17, 20] afirmaron que, para que la escoria sea susceptible de ser activada, es necesario: un índice de basicidad, definido como la relación molar de $[\text{CaO} + \text{MgO}] / [\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3]$, mayor a 1, un desorden estructural y un área superficial de 400-600 m^2 / kg

Krivenko [21] propuso un mecanismo para la activación alcalina de los precursores ricos en sílice y caliza, del tipo de la EAH. Las ecuaciones siguientes muestran las etapas del proceso (ecs. 5-7).



El catión alcalino (R^+), proporcionado por la solución activadora, es intercambiado por los cationes Ca^{2+} del precursor. Conforme avanza la reacción, R^+ se integra dentro de la estructura tridimensional, actuando como catalizador [21].

El producto principal formado en la activación alcalina de EAH es una fase, similar a las fases hidratadas de los silicatos de calcio (C-S-H) en el CPO, que consiste en láminas de CaO y cadenas de silicatos (C-A-S-H), que es probable encontrar su entrecruzamiento por un tetraedro (puente) de $[\text{AlO}_4]^{5-}$. En proporción menor se han identificado otros productos tales como, la hidrotalcita y otros aluminatos de calcio hidratados [17,20].

Myers y col. propusieron que la estructura tridimensional de la fase C-A-S-H corresponde a una mezcla de estructuras tipo tobermorita y tobermorita entrecruzada (figura 4) [22].

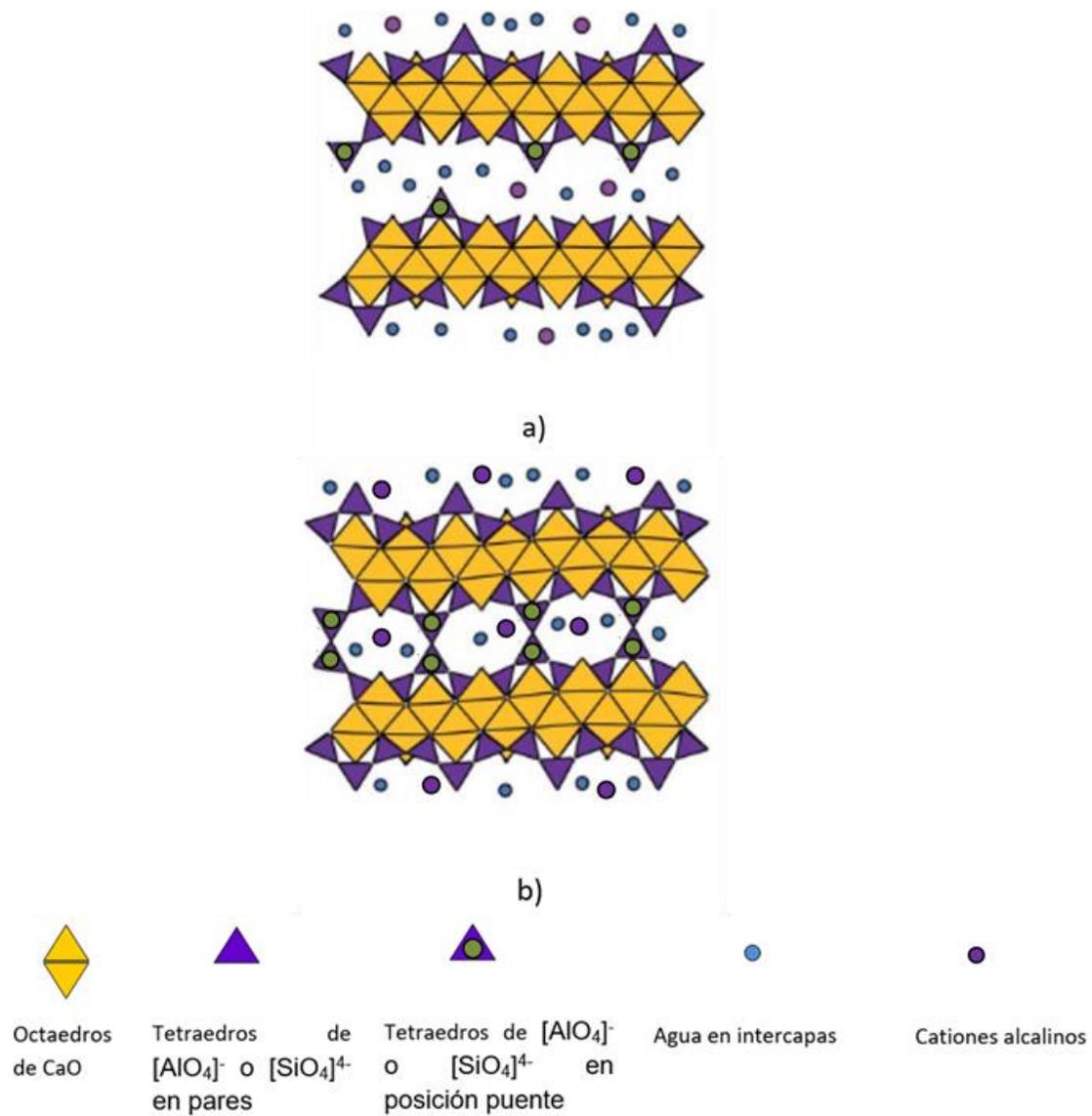


Figura 4. Representación de la estructura de la fase tipo C-A-S-H tipo a) tobermorita y b) tobermorita entrecruzada (adaptada de [23]).

1.2.3 Geopolímeros combinados

Los *geopolímeros combinados* se sintetizan por medio de la combinación de materiales precursores con naturalezas distintas, en este trabajo se combinaron los CGP con base en MK y base en EAH. Los productos de reacción son estructuralmente más complicados, en este caso, incluyen una mezcla de silicatos hidratados de sodio y calcio, como N-A-S-H, C-A-S-H y (N,C)-A-S-H, este último es estructuralmente similar al N-A-S-H, con presencia de cationes Ca^{2+} , adicionales a los cationes Na^+ estabilizando la red [24]. Un contenido de Ca^{2+} alto y $\text{pH} > 12$ favorecen la formación de C-A-S-H sobre los tipo N-A-S-H y (N,C)-A-S-H [24].

En la reacción de N-A-S-H y C-A-S-H sintéticos, García-Lodeiro y col. [25], han observado que a $\text{pH} > 12$ el N-A-S-H fue inestable y se transformó, en consecuencia, en productos tipo C-A-S-H; de manera contraria, a $\text{pH} < 12$ y en presencia de Ca^{2+} , el N-A-S-H tuvo un comportamiento similar a una zeolita, exhibiendo intercambio iónico, donde los cationes Ca^{2+} desplazaron cationes Na^+ , favoreciendo la formación de (N,C)-A-S-H.

Samson y col. mostraron que añadir EAH a los GPMK, aumentó la resistencia a la compresión, este aumento ha sido explicado parcialmente por la reducción de porosidad y, por lo tanto, la obtención de una matriz más compacta. Por otra parte, observaron que la adición de MK a los GPEAH reduce la resistencia a la compresión, sin embargo, reduce el agrietamiento y la contracción [26].

1.2.4 Efecto de los factores de síntesis y curado en las propiedades de los geopolímeros

- Relación molar Si:Al: se ha observado una tendencia entre la relación Si:Al y la resistencia a la compresión. Lahoti y col. [27] mostraron que la resistencia a la compresión aumentó con la relación Si:Al, dentro de un intervalo de $1 < \text{Si:Al} < 2$. Cuando la relación Si:Al es cercana a 2, la resistencia a la compresión fue máxima; por otra

parte, cuando la relación Si:Al está dentro del intervalo entre 2 y 6, la resistencia a la compresión fue decreciente. Según describió Provis [28], con base en la regla de Loewenstein (la cual establece que el átomo central de dos tetraedros vecinos, unidos por un oxígeno en común, no será un catión aluminio en ambos), la estabilidad termodinámica de los enlaces Al-O-Al, a relaciones Si:Al>1, fue desfavorecida y, en consecuencia, la formación de enlaces Si-O-Al (propios de la geopolimerización) predominaron.

- Relación másica activador/sólidos (L/S): investigaciones realizadas por Zuhua y col. [29] mostraron que relaciones másicas L/S entre 1 y 1.2 aumentan la cinética de reacción y la disolución de precursores, sin embargo, la policondensación se retarda, debido a que en la policondensación se libera agua y, si está en exceso, el proceso es lento.

Provis y col. [30] obtuvieron, para L/S entre 0.6 y 0.7, resistencias máximas a la compresión entre 50 y 60 MPa. Además, argumentan que, para soluciones alcalinas sin silicato, como las de NaOH, la resistencia a la compresión aumenta proporcionalmente con la relación L/S. Esto es un efecto del medio alcalino, debido a que a pH alto (pH>12) la cinética de solución de monómeros de sílice es mayor y, por lo tanto, lo es la tasa de geopolimerización.

En cuanto a la correlación entre la trabajabilidad de las pastas geopoliméricas y la relación L/S, Nikoloutsopoulos y col. [31] demostraron que para incrementos pequeños de L/S, en un intervalo de 0.31 a 0.35, la trabajabilidad aumentó. El flujo de la pasta incrementó de 75 a 125 %; mientras que la resistencia a la compresión fluctuó entre 42 y 46 MPa para tal intervalo de L/S. En concreto, en un intervalo de relación L/S de 0.5, la trabajabilidad se mejora notablemente sin pérdidas importantes de resistencia a la compresión.

- Cantidad de EAH: Bernal y col. [32] observaron la tendencia de la resistencia a la compresión en función de la cantidad relativa de EAH, para geopolímeros combinados

de EAH y MK y activados con NaOH y silicato de sodio, dentro de un intervalo de 0 a 80 % m/m de EAH. Obtuvieron una resistencia a la compresión máxima de 70 MPa, en 7 días de curado, con una proporción de EAH de 60 % m/m y una relación molar $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3.

Un estudio llevado a cabo por Buchwald et al. [33], para geopolímeros con base en EAH y MK activados con NaOH, demostró que, dentro de un intervalo de 0 a 75 % m/m de EAH, la combinación con 50 % m/m de EAH tuvo la máxima resistencia a la compresión alrededor de 30 MPa en 28 días de curado.

Además de los estudios de combinaciones de EAH y MK, también existen publicaciones sobre las propiedades de geopolímeros combinados de MK con escoria de acero al cromo-manganeso, activados con silicato de sodio y NaOH, como la realizada por Furlani et al. [34], en la que determinaron un valor máximo de resistencia a la compresión de 57.6 MPa, en 28 días, para una cantidad relativa de 40 % m/m escoria de acero.

- Tamaño de partícula de la EAH: en un estudio realizado por Furlani y col. [34], para CGPs combinados de escoria de acero y MK, se observó que un CGP preparado con una relación másica de 0.4 escoria/MK, con un tamaño de partícula de 125 μm alcanzó una resistencia a la compresión máxima de 67 MPa; mientras que, para un CGP preparado empleando la misma relación másica escoria/MK, con un tamaño de partícula de 250 μm , la resistencia a la compresión obtenida fue de 60 MPa.

La relación de la resistencia a la compresión alta (>20 MPa), con tamaños menores de partícula (<44 μm), se explica con la cinética de la activación alcalina. Nath y Kumar [35] observaron que un tamaño de partícula menor resulta en el aumento de la cinética de reacción, dentro de un intervalo de temperatura de 40 a 50 °C. Este efecto no fue detectado a temperaturas mayores a 65 °C. Explicaron que el aumento de la cinética de reacción se debió a que los precursores de tamaño de partícula fina tuvieron un

área superficial mayor, lo que disminuyó la energía de activación aparente y, por lo tanto, aumentó la reactividad [35].

- Tiempo de reacción: la disolución de aluminosilicatos es un paso crucial en la activación alcalina, ya que en esta etapa se liberan los monómeros de aluminatos y silicatos necesarios para la geopolimerización. Wan y colaboradores [36] observaron que, en la síntesis de CGP con relaciones Si:Al en un intervalo desde 1 hasta 3, la relación entre el tiempo de reacción y la concentración de especies aluminosilicatos en solución fue directamente proporcional. La tasa de disolución de especies aluminosilicatos creció pronunciadamente durante los primeros cinco minutos posteriores al contacto la solución activadora y los precursores. Después de diez minutos la tasa de disolución cae de manera asintótica, por la saturación del medio acuoso [36].
- Temperatura de curado: el curado de los geopolímeros es una etapa importante en el desarrollo de la resistencia a la compresión. Mo y col. [37] estudiaron el efecto de la temperatura de curado en la resistencia a la compresión de GPMK, dentro de un intervalo de 20 a 100 °C en 1, 3 y 7 días, concluyeron que la resistencia a la compresión aumentó con el tiempo de curado, para todo el intervalo de temperaturas. Por otra parte, observaron que la resistencia a la compresión aumentó con la temperatura en el intervalo de 20 a 60 °C; de forma contraria, la resistencia a la compresión disminuyó en el intervalo de 60 a 100 °C [37].

Mustafa y col. [38] concluyeron que, para GPMK, las temperaturas altas de curado mayores a 60 °C causaron la evaporación rápida del agua dispersa en la matriz. Si el agua dispersa se evapora rápidamente, la difusión de especies, para la formación de fases de resistencia a la compresión, se detiene. La aparición de microgrietas en las muestras curadas a temperaturas mayores, observadas por microscopía electrónica de barrido, confirmó que la evaporación de agua fue rápida [38].

Para los geopolímeros combinados con base en EAH y MK, Burciaga y col. [39], observaron que las temperaturas altas de curado (entre 60 y 75 °C) promovieron el desarrollo de la resistencia a la compresión a edades tempranas; mientras que, a tiempos mayores a 28 días, el efecto se revirtió y, el curado prolongado a temperaturas bajas (20 °C), produjo geopolímeros más resistentes a periodos de tiempo entre 28 y 90 días [39]. Burciaga y col. coincidieron con Mustafa en las condiciones, por las cuales, las temperaturas altas promovieron la resistencia a la compresión a edades tempranas y las temperaturas bajas a tiempos prolongados; concordaron en que las temperaturas altas aceleraron la evaporación de agua dispersa en la matriz geopolimérica, inhibiendo la difusión de especies y deteniendo la geopolimerización.

- Humedad relativa de curado: la humedad en el proceso de curado es relevante porque impide la pérdida rápida del agua dispersa en la matriz geopolimérica. Estudios llevados a cabo por Criado y colaboradores [40], compararon dos métodos de curado, en la síntesis de geopolímeros con base en ceniza volante, donde se varió la humedad relativa. Utilizaron humedades relativas de 45 y 90 %, respectivamente, para cada método. Concluyeron que la humedad relativa de 45 % da como resultado un desarrollo menor de la resistencia a la compresión, debido a la producción de carbonatos ácidos y la disminución de pH relacionada a estos. La acidificación, en procesos de curado con % HR bajos, conduce a la disolución de especies de silicio y con ello la disminución de la relación Si:Al, lo que genera un menor grado de geopolimerización y, en consecuencia, pérdida de resistencia a la compresión [40].

1.3 Diseño experimental L9 y análisis por el método Taguchi

El método Taguchi es una herramienta de optimización para diseños factoriales fraccionados, que utilizan arreglos ortogonales para el diseño experimental, en el estudio de varias variables con un número limitado de experimentos. Este método es eficiente porque reduce el número de experimentos y minimiza los parámetros no controlados. En efecto, si un diseño tradicional de cuatro factores divididos en tres

niveles requiere 3^4 (=81) pruebas, al aplicar el método Taguchi, sólo nueve pruebas son necesarias [41].

La relación señal/ruido, en el análisis de los datos del método Taguchi, es la herramienta que determina la combinación de niveles de los factores que proporcione un valor óptimo de la variable de respuesta [41].

Una manera de definir la relación señal/ruido (S/N) es, en analogía a los sistemas eléctricos, como el cociente entre la amplitud de la señal y la amplitud del ruido, a mayor relación S/N la calidad de la señal es alta. En términos estadísticos, la relación S/N representa el efecto de los factores de aleatorios sobre la función de respuesta; una relación S/N alta indica que la respuesta es *robusta*, es decir, el efecto de los factores aleatorios es mínimo y, por lo tanto, conducirá al valor óptimo y de varianza mínima de la respuesta [42].

En el método Taguchi existen tres modos de optimización para la relación S/N [42]:

- *El más pequeño es mejor*: este parámetro se aplica cuando se requiere minimizar la respuesta.
- *El nominal es mejor*: si se requiere alcanzar un valor objetivo, este es el parámetro indicado.
- *El más grande es mejor*: en este caso la meta es maximizar la función de respuesta.

En el caso del modo *El más grande es mejor* la relación señal/ruido se define de la manera siguiente:

El método de Taguchi sugiere que, para analizar los resultados, se use el promedio de los recíprocos, de los cuadrados de las respuestas medidas (ec. 8) [42];

$$\frac{1}{n} \left(\frac{1}{y_1^2} + \frac{1}{y_2^2} + \dots + \frac{1}{y_n^2} \right) \quad \text{ec. 8}$$

Donde n es el número de mediciones y y_1, y_2, \dots, y_n , son las magnitudes de las enmediciones, respectivamente.

La relación S/N se define a través del inverso de la ec. 8, resultando en la ec. 9; cuando esta relación es tal que, las magnitudes de las mediciones sean máximas, el denominador será un valor pequeño con respecto al numerador y, así, la relación S/N será máxima [42].

$$\frac{S}{N} = \frac{n}{\left(\frac{1}{y_1^2} + \frac{1}{y_2^2} + \dots + \frac{1}{y_n^2} \right)} \frac{1}{y_0^2} \quad \text{ec. 9}$$

Es común expresar la relación S/N en términos logarítmicos (SNR) (ec. 10) [42]:

$$\text{SNR} = 10 \log \left(\frac{n}{\left(\frac{1}{y_1^2} + \frac{1}{y_2^2} + \dots + \frac{1}{y_n^2} \right)} \frac{1}{y_0^2} \right) \quad \text{ec. 10}$$

Para calcular la SNR del GP con la resistencia a la compresión óptima se utiliza la siguiente ecuación [43]:

$$\text{SNR}_{\text{opt}} = \text{SNR}_{\text{gen}} + (\text{SNR}_{\% \text{EAHopt}} - \text{SNR}_{\text{gen}}) + (\text{SNR}_{\text{tam.part.opt}} - \text{SNR}_{\text{gen}}) + (\text{SNR}_{\text{tiemp.reac.opt}} - \text{SNR}_{\text{gen}}) + (\text{SNR}_{\text{temp.hum.opt}} - \text{SNR}_{\text{gen}}) \quad \text{ec. 11}$$

Donde SNR_{opt} es la SNR estimada del CGP con la resistencia a la compresión máxima, SNR_{gen} es el promedio general de SNR para todos los experimentos, $\text{SNR}_{\% \text{EAHopt}}$ es la SNR para el nivel óptimo de % m/m EAH, $\text{SNR}_{\text{tam.part.opt}}$ es la SNR para el nivel óptimo del tamaño de partícula de la EAH, $\text{SNR}_{\text{tiemp.reac.opt}}$ es la SNR para el nivel

óptimo de tiempo de reacción y $SNR_{temp.hum.opt}$ es la SNR para el nivel óptimo de temperatura y humedad relativa de curado.

La resistencia a la compresión óptima (RC_{opt}) se despeja de la ec. 12, al igualar SNR_{opt} con la definición de SNR (ec. 12):

$$SNR_{opt} = 10 \log \left(\frac{1}{\left(\frac{1}{RC_{opt}^2} \right)} \right) \quad \text{ec. 12}$$

II. Hipótesis

La resistencia a la compresión, de los CGP con base en EAH y MK, varía en función de la cantidad relativa de EAH adicionada en la síntesis, debido a que el desarrollo de la fase tipo C-A-S-H está influenciada por el contenido del calcio que aporta la EAH. Existe una formulación, para la cual corresponden determinadas condiciones de síntesis y de curado, tal que se logró un desarrollo alto de la fase tipo C-A-S-H y, en consecuencia, la resistencia a la compresión será máxima.

III. Objetivos

3.1 Objetivo general

Este trabajo tiene como objetivo estudiar el efecto que tienen los factores de porcentaje másico EAH, tamaño de partícula, tiempo de reacción, temperatura y humedad de curado, en la síntesis de geopolímeros con base en EAH y MK, sobre la resistencia a la compresión, para optimizarlos, tal que se obtenga un material cementante con resistencia a la compresión mayor a 20 MPa en 7 días de curado.

3.2 Objetivos particulares

Sintetizar un material sustituto del CPO, con base en EAH y MK, con emisiones bajas de CO₂ y activado sin silicato de sodio, con resistencia a la compresión mayor a 20 MPa en 7 días de curado.

- Proponer, ejecutar y analizar un diseño experimental para obtener la formulación, condiciones de síntesis y curado óptimas, particulares para este experimento, tal que se obtenga la resistencia máxima a la compresión (>20 MPa).
- Determinar el orden de contribución de los factores sobre la resistencia a la compresión.
- Caracterizar los materiales obtenidos por medio de fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X en polvos (DRX) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

IV. Metodología

4.1 Materias primas

- Los precursores que se utilizaron como fuente de aluminosilicatos fueron los siguientes:
 - Metacaolín: se preparó calcinando un caolín industrial a 800 °C por tres horas.
 - Escoria de alto horno: la escoria utilizada fue una escoria procedente de los residuos del proceso de reducción de mineral de hierro en altos hornos.
- Solución activadora: El activador alcalino seleccionado fue NaOH 12 M.
- Aluminato de Sodio: para ajustar la relación Si:Al a 2 se utilizó NaAlO₂ grado reactivo analítico.

4.2 Material de laboratorio y equipos

- Balanza analítica Ouhaus Analytical Plus.
- Mortero y pistilo de ágata.
- Moldes cilíndricos de silicón con relación h:d = 2.
- Mufla Thermolyne 1500.
- Vórtex Daihan VM-110.
- Contenedor con sello hermético.
- Cámara climática LHS – 100 CH.
- Máquina para ensayo de compresión Humboldt HM 28.

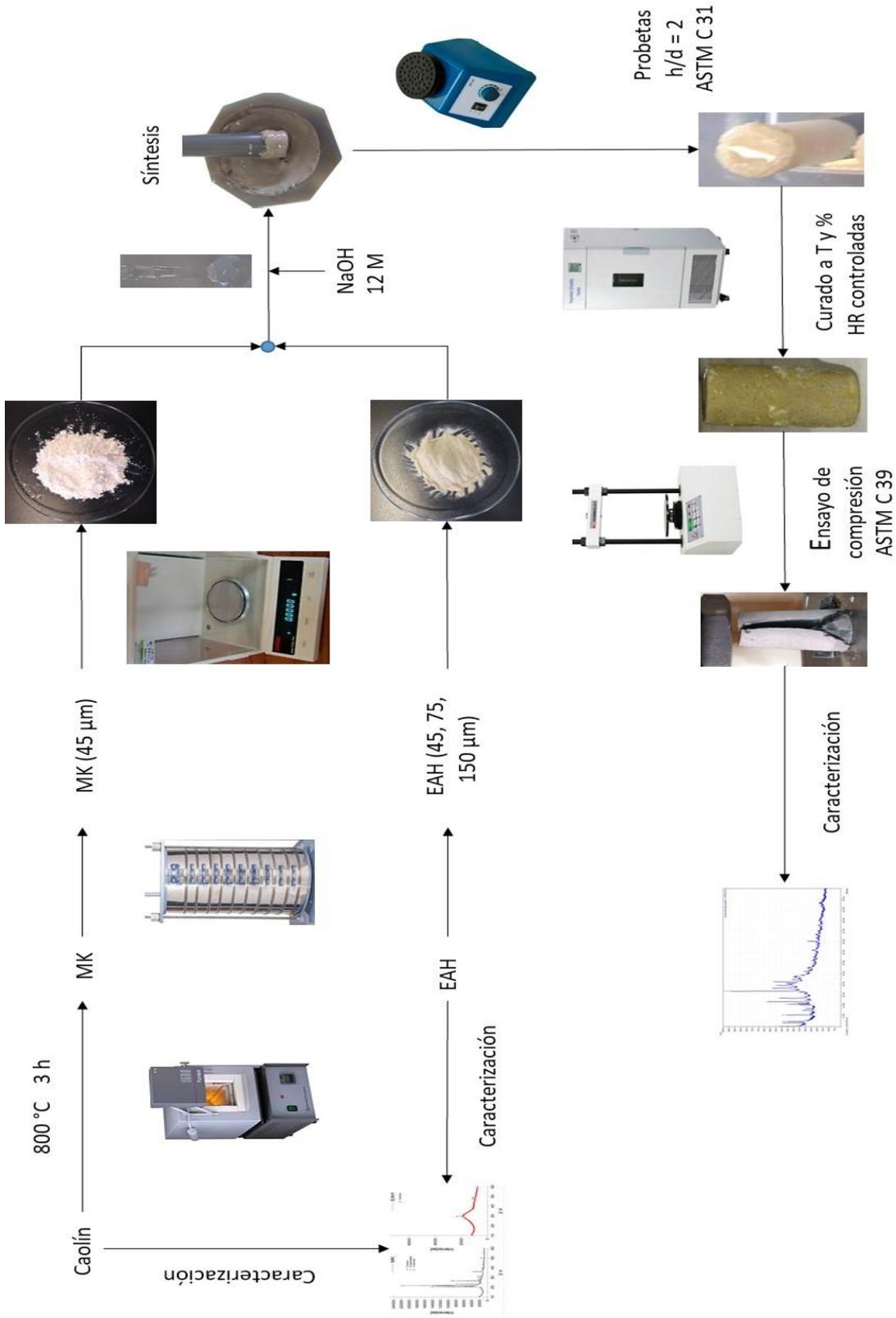


Figura 5. Esquema del procedimiento experimental.

4.3 Desarrollo experimental

El resumen experimental, que se muestra en el esquema siguiente (figura 5), fue el proceso seguido para la preparación de precursores, síntesis de geopolímeros y caracterización.

4.3.1 Preparación de reactivos

El caolín fue molido y tamizado hasta un tamaño de partícula menor a 37 μm , posteriormente se caracterizó por fluorescencia de rayos X (FRX) y difracción de rayos X en polvos (DRX). Una vez tamizado, el caolín fue sometido a un tratamiento térmico en una mufla a 800 $^{\circ}\text{C}$ por 3 h. El metacaolín obtenido fue analizado por DRX y FTIR.

La escoria de alto horno se molió y tamizó hasta que se tuvo un tamaño de partícula menor a 144 μm , 75 μm o 44 μm . Se analizó por FRX y DRX.

4.3.2 Preparación de la solución activadora

La solución de NaOH 12 M se preparó disolviendo granallas de NaOH con 98 % m/m de pureza, en agua destilada, manteniendo en agitación magnética hasta que se tuvo una mezcla homogénea y se enfrió a temperatura ambiente.

4.3.3 Síntesis por activación alcalina

La relación Si:Al se calculó, con base en los análisis de FRX, de la EAH y MK; cuando fue necesario se ajustó, con NaAlO_2 , a 2.

La síntesis de los geopolímeros se realizó, con el pesaje de los polvos de la EAH y el MK y su homogeneización antes de su reacción con el NaOH 12 M; la solución

activadora se adicionó de forma gradual, con una micropipeta, para controlar la cantidad que reaccionó con los precursores. La activación alcalina se realizó por molienda en mortero de ágata, de forma manual, hasta cumplir el tiempo de reacción predeterminado.

4.3.4 Fabricación de probetas para el ensayo de compresión

La pasta obtenida por reacción de la EAH y MK con NaOH se vació en moldes cilíndricos de silicón, según el procedimiento de la norma ASTM C 31 [44]. Los moldes se llenaron con una primera capa de la pasta hasta la mitad de su altura para ser sometidos a vibración en vortex, a una frecuencia aproximada de 1500 rpm por 20 segundos, de tal forma que se expulsó el aire ocluido. La segunda capa se adicionó hasta el llenado del molde, la probeta se vibró nuevamente hasta la homogeneidad del material. Finalmente, se niveló la cara superior de la probeta para conseguir una superficie plana y libre de defectos.

Las probetas, antes de ser desmoldadas, se sometieron a un proceso de precurado que consistió en introducirlas en un recipiente con cierre hermético para conservar la humedad, con el objetivo de consolidarlas suficientemente, tal que fuera posible desmoldarlas, tres días después de ser vaciadas, sin causarle daños.

4.3.5 Ensayo de resistencia a la compresión

La resistencia a la compresión se midió de acuerdo con la norma ASTM C 39 [45], después de desmoldar las probetas y comprobar que estas no tuvieran defectos como fracturas, poros o imperfecciones en la superficie. Se tomaron las dimensiones de las probetas con un calibre, el diámetro se midió en dos direcciones perpendiculares entre sí, en ambas tapas del cilindro y se tomó el promedio; la altura se midió por duplicado

y se obtuvo el promedio de las mediciones. Se verificó que la relación altura/diámetro fuera igual a 2.

Las probetas se colocaron en la máquina para ensayo de compresión y se verificó que las caras de los cilindros hicieran contacto totalmente con las superficies de la máquina. La prueba se hizo con una rapidez de cabezal de 0.1 mm/min. Se registró la carga máxima y se calculó el esfuerzo de compresión. Para cada corrida, esta medición se hizo por quintuplicado y se tomó el promedio de la resistencia a la compresión.

4.4 Pruebas preliminares

Las pruebas preliminares fueron experimentos donde se observó, cualitativamente, el comportamiento del material sintetizado, frente a la variación de factores, para fijar los parámetros de:

- **Síntesis:** consistió en determinar la relación activador/sólidos (L/S), por medio de la variación del volumen de NaOH agregado a combinaciones con composiciones distintas de los precursores de MK y EAH, necesaria para producir pastas trabajables, esto es, una pasta que durante la reacción y vaciado se vertiera con facilidad y se adaptara la forma de los moldes. Así mismo, se hicieron pruebas para el tiempo de reacción, con el propósito de conocer la duración de la molienda tal que se obtuviera una pasta homogénea, sin aglomerados, ni segregación de los precursores.
- **Precurado:** se realizó buscando la combinación de factores de tiempo y modo de precurado que produjera probetas consolidadas y que al desmoldarse no se deformaran o fracturaran. Las probetas moldeadas fueron precuradas expuestas al ambiente o en contenedor hermético, con la variación del tiempo; así mismo, se verificó que no presentaran carbonatación visible en forma de eflorescencias.

4.5 Diseño de experimentos

Se utilizó un diseño de experimentos de arreglo ortogonal con cuatro factores y tres niveles para cada factor. Los factores se eligieron con base en las pruebas preliminares y en la literatura; los factores que se variaron para la síntesis fueron: la cantidad relativa de EAH agregada, el tamaño de partícula de EAH y el tiempo de reacción; mientras que para la fabricación de probetas se integraron en un único factor y se variaron la temperatura y humedad relativa de curado.

Tabla 1. Matriz del diseño de experimentos					
Factores (variables)					
No. de corrida	EAH (% m/m)	Tamaño de partícula de EAH (μm)	Tiempo de reacción (min)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Humedad relativa (%)
CGP 1	25	45	5	50	85
CGP 2	50	75	10	50	85
CGP3	75	150	7	50	85
CGP 4	25	75	7	60	90
CGP 5	50	150	5	60	90
CGP 6	75	45	10	60	90
CGP 7	25	150	10	70	95
CGP 8	50	45	7	70	95
CGP 9	75	75	5	70	95

La matriz de experimentos (tabla 1) se generó por medio del software *Minitab 17*, los datos alimentados al programa fueron los factores a variar, sus respectivos niveles y la respuesta medida, en este caso, la resistencia a la compresión. La información generada por el programa fue el número de corridas de experimentos y la combinación de niveles de cada factor que se utilizó para cada corrida.

Los datos de la resistencia medidos en el ensayo de compresión fueron retroalimentados al software, mediante el cual se generaron gráficas de efectos

principales de los factores sobre la media y relación señal/ruido, respectivamente, para cada factor y una tabla de efectos principales para la relación señal ruido.

Posteriormente, se utilizó el método Taguchi como herramienta de optimización para obtener los parámetros y sus respectivos niveles, tal que se alcance una resistencia a compresión máxima. Se calculó la resistencia a la compresión estimada del cemento geopolimérico con la combinación óptima de factores y niveles.

4.6 Ejecución del diseño de experimentos

Se realizaron las corridas experimentales de acuerdo con la programación establecida en la tabla 1. Se pesaron 15 gramos de precursores para cada corrida con su correspondiente composición de MK y EAH. Se mezclaron en mortero y se agregó la cantidad de activador necesaria para obtener una pasta trabajable y se hizo reaccionar (sección 4.3.3). Se moldearon 5 probetas por corrida y se prepararon para precurado (sección 4.3.4). Después de transcurrir el tiempo de precurado se desmoldaron y se sometieron a curado en cámara climática por 7 días (tabla 1). Finalmente se realizó el ensayo de compresión para las probetas obtenidas en cada corrida (sección 4.3.5).

4.7 Técnicas de caracterización

4.7.1 Fluorescencia de rayos X

La técnica de FRX se realizó para determinar las composiciones, por óxidos, que presentan los precursores. La caracterización se llevó a cabo en un espectrómetro de fluorescencia de rayos XSRS3000 con el apoyo de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAII) de la Facultad de Química de la UNAM.

4.7.2 Difracción de rayos X en polvos

La técnica de difracción de DRX se realizó para determinar las fases cristalinas presentes en los precursores y en los geopolímeros. La caracterización se llevó a cabo en un difractómetro de rayos X D8 ADVANCE DAVINCI con el apoyo de la USAII de la Facultad de Química de la UNAM.

4.7.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

La técnica de FTIR se realizó para determinar las interacciones de vibración estructural de los precursores y los productos. La caracterización se llevó a cabo en por medio de un equipo SPECTRUM 400 Perkin-Elmer USAII de la Facultad de Química de la UNAM.

V. Resultados y discusión

5.1 Caracterización de los precursores por FRX

La composición del caolín y la escoria de alto horno, caracterizados por FRX se muestran en la tabla 2, en porcentaje másico de los óxidos.

Tabla 2. Resultados de FRX para precursores			
a) Caolín		b) Escoria de alto horno	
Óxido	% m/m	Óxido	% m/m
SiO ₂	47.240	SiO ₂	40.400
TiO ₂	1.180	TiO ₂	1.678
Al ₂ O ₃	19.460	Al ₂ O ₃	11.501
Fe ₂ O ₃	9.270	Fe ₂ O ₃	2.554
MnO	0.781	MnO	1.261
MgO	3.860	MgO	9.526
CaO	8.060	CaO	31.750
Na ₂ O	2.410	Na ₂ O	0.601
K ₂ O	2.150	K ₂ O	0.639
P ₂ O ₅	1.560	P ₂ O ₅	0.042
Total	95.971	Total	99.952
PXC*	3.990	PXC*	0.048

*Pérdidas por calcinación

➤ Relación Si:Al

El análisis de la composición de los precursores por FRX (tabla 2) proporcionó los datos para el cálculo de la relación Si:Al del MK y EAH (ec. 13 y ec. 14, respectivamente)

$$\frac{n\text{Si (MK)}}{n\text{Al (MK)}} = \frac{0.79}{0.38} = 2.07 \quad \text{ec. 13}$$

$$\frac{n\text{Si (EAH)}}{n\text{Al (EAH)}} = \frac{0.67}{0.22} = 3.04 \quad \text{ec. 14}$$

De acuerdo con Davidovits [15], los geopolímeros requieren una relación Si:Al igual a 2 para ser utilizados como materiales cementantes con emisiones bajas de CO₂, sustitutos del CPO. El valor calculado de las relaciones Si:Al para cada una de las combinaciones de MK y EAH (obtenido de manera similar a las ec. 13 y ec. 14), propuestas por la matriz experimental (tabla 1), fue distinto de 2 (tabla 3), por este motivo se realizó un ajuste con NaAlO₂ para que las combinaciones mantuvieran una relación Si:Al igual a 2. Aquellas combinaciones con una cantidad relativa mayor de MK requirieron una cantidad menor de NaAlO₂, en comparación con las combinaciones que contienen una cantidad de EAH entre el 50 y 75 % m/m, debido al alto contenido de Al³⁺ en el MK.

Tabla 3. Relaciones Si:Al para las combinaciones propuestas en el DDE					
No. De Corrida	% m/m EAH	% m/m MK	Si:Al sin ajuste	Si:Al ajustada	m NaAlO ₂ / (m EAH + m MK)
CGP 1	25	75	2.21	2.00	0.03
CGP 2	50	50	2.40	2.00	0.05
CGP 3	75	25	2.65	2.00	0.07
CGP 4	25	75	2.21	2.00	0.03
CGP 5	50	50	2.40	2.00	0.05
CGP 6	75	25	2.65	2.00	0.07
CGP 7	25	75	2.21	2.00	0.03
CGP 8	50	50	2.40	2.00	0.05
CGP 9	75	25	2.65	2.00	0.07

➤ Índice de basicidad de la escoria

El índice de basicidad se calculó, con los valores obtenidos por FRX de la EAH, de la manera siguiente (ec 5.1.3):

$$\frac{n \text{ CaO} + n \text{ MgO}}{n \text{ SiO}_2 + n \text{ Al}_2\text{O}_3} = \frac{0.57+0.24}{0.67+0.11} = 1.04 \quad \text{ec. 15}$$

El índice de basicidad de la EAH es recomendable que sea mayor a 1, para que esta se considere susceptible de ser activada alcalinamente [17,20]; el potencial hidráulico de las escorias crece con la basicidad cuando $\frac{n \text{ CaO} + n \text{ MgO}}{n \text{ SiO}_2 + n \text{ Al}_2\text{O}_3} > 1$.

La basicidad de las escorias también afecta el tiempo de fraguado de los CGP. El fraguado se da con mayor rapidez para escorias más básicas [46], esta relación concuerda con la proporcionalidad directa entre el potencial hidráulico y la basicidad.

Tabla 4. Índice de basicidad para cada combinación propuesta en el DDE

No. De Corrida	% m/m EAH	% m/m MK	Índice de Basicidad
CGP 1	25	75	0.53
CGP 2	50	50	0.69
CGP 3	75	25	0.87
CGP 4	25	75	0.53
CGP 5	50	50	0.69
CGP 6	75	25	0.87
CGP 7	25	75	0.53
CGP 8	50	50	0.69
CGP 9	75	25	0.87

Las combinaciones presentadas en la matriz experimental (tabla 4) tuvieron índices de basicidad menores que 1, ya que la única fuente de CaO es la EAH. En consecuencia, las combinaciones ricas en MK presentaron los menores índices de basicidad, en comparación con las combinaciones con un contenido de EAH mayor.

5.2 Caracterización de los precursores por DRX

Los resultados obtenidos por DRX, para los precursores, se muestran en la figura 6. La naturaleza diferente de los precursores se hizo evidente; mientras que, el MK presentó una fracción amorfa y fases cristalinas estables relacionadas a los polimorfos de la sílice, como el β -cuarzo, β -cristobalita y β -tridimita, la EAH mostró características de un material vítreo con presencia de carbonato de calcio.

La transformación por calcinación del caolín se verificó mediante DRX, con la inexistencia de las señales típicas de la kaolinita presente en el caolín. Las arcillas presentes en el caolín crudo (principalmente caolinita) fueron descompuestas, dando paso a un material alumino-silíceo desordenado, con reactividad alta, sugiriendo actividad puzolánica [47]. En la figura 6 a) se observó un halo desde 20° hasta 30° de 2θ relacionado con los aluminosilicatos amorfos. Las señales definidas, remanentes en el difractograma, pertenecen a las fases estables cuarzo, cristobalita y tridimita.

El difractograma de rayos X para la EAH, en la figura 6 b), mostró un halo entre 25° y 35° de 2θ que indicó que el precursor es un material amorfo; en este caso un vidrio formado por redes de aluminatos y silicatos estabilizados por cationes Ca^{2+} y Mg^{2+} , principalmente [19]. Además, se identificaron las señales que pertenecen a la forma cristalina del CaCO_3 , calcita. El precursor cumplió con la característica de tener un desorden estructural; este desorden, aunado a su índice de basicidad mayor a 1 (ec. 5.1.3), le confieren actividad hidráulica y reactividad altas [19, 46].

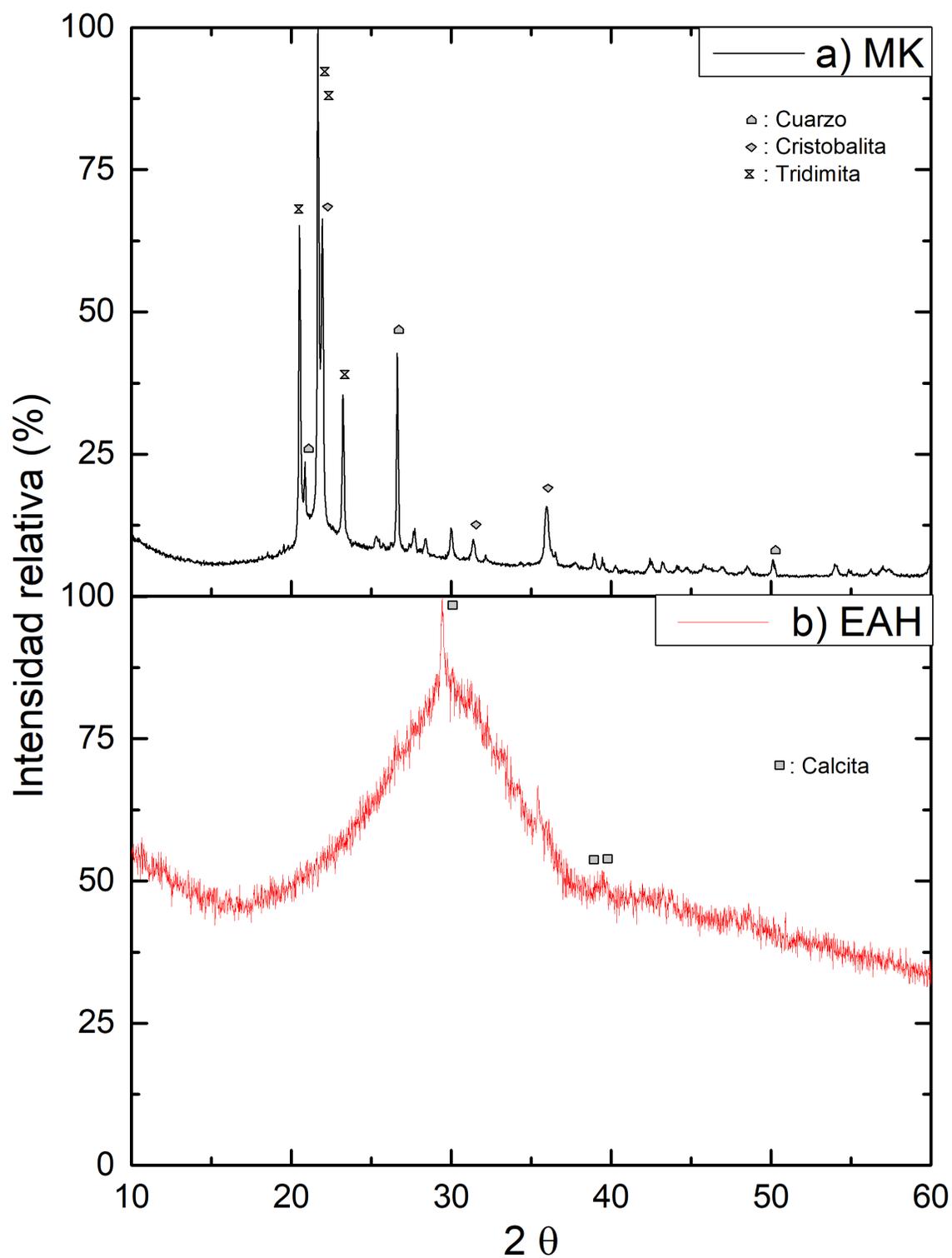


Figura 6. Diffractogramas obtenidos por DRX para los precursores a) MK y b) EAH. Se identificaron las tres primeras señales características para cada fase.

Las tres primeras señales y sus respectivas distancias interplanares observadas para las fases presentes en la escoria y el metacaolín se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Distancias interplanares asociadas a los precursores							
a) DRX MK				b) DRX EAH			
Fase	d1 [Å]	d2 [Å]	d3 [Å]	Fase	d1 [Å]	d2 [Å]	d3 [Å]
Cuarzo PDF 00-046-1045	3.34	4.26	1.82	Calcita PDF 00-005-0586	3.04	2.29	2.1
Cristobalita PDF 00-039-1425	4.04	2.49	2.84	Halo (amorfo) 25-35 de 2θ			
Tridimita PDF 01-071-0261	4.3	4.09	3.81				

5.3 Caracterización de los precursores por FTIR

El análisis de los espectros FTIR, para los precursores EAH y MK (figura 7), muestra que las interacciones características, para aluminosilicatos, involucran enlaces Si-O, Al-O, Si-O-Si y Si-O-Al y, adicionalmente, se observan interacciones C-O-C en la EAH debido a la presencia de carbonatos.

El espectro del MK mostró la banda más intensa alrededor de 1075 cm^{-1} asociada con el modo vibracional de estiramiento de enlaces Si-O-T (T: Si, Al) [48], que se relacionó con la presencia SiO_2 amorfo [49] y concordó con el desorden estructural observado por DRX (figura 6 a), lo cual le confiere propiedades puzolánicas al MK [47]. La banda en torno a los 787 cm^{-1} es atribuida al estiramiento de enlaces Si-O conectados a cationes aluminio [50]. La banda situada alrededor de los 1630 cm^{-1} se asoció con las vibraciones de flexión de los enlaces H-O-H [51], debido al agua no estructural, presente en forma de humedad en el MK.

Las bandas características en el espectro FTIR de la EAH fueron las relacionadas con las vibraciones asociadas con aluminosilicatos y con carbonatos. Para la banda ancha y de intensidad baja, observada en el intervalo de 800 a 1000 cm^{-1} , el mínimo ubicado en 913 cm^{-1} se asoció al estiramiento asimétrico de los enlaces Si-O y Al-O presentes en los silico-aluminatos de calcio [52]; el hecho de que la banda sea ancha se debe a la presencia de fases vítreas en la EAH, en concordancia con los resultados de DRX (sección 5.1.2) que proporcionó evidencia de la amorficidad de la EAH. La presencia de carbonatos se confirmó con las bandas con mínimos de transmitancia relativa en 876 y 1419 cm^{-1} , estas bandas fueron asociadas al estiramiento y flexión de los enlaces O-C-O [53]; por medio de la observación de las señales correspondientes en DRX, los carbonatos se identificaron como calcita. En la tabla 6 resumen las interacciones observadas por FTIR para ambos precursores.

Tabla 6. Resumen de las interacciones observados por FTIR para precursores	
a) MK	
No. de ondas (cm^{-1})	Interacción
787	Vibraciones estiramiento Si-O [50]
1075	Vibraciones estiramiento de enlaces Si-O-T (T: Si, Al) [48]
1630	Vibración de flexión de enlaces H-O-H [51]
b) EAH	
No. de ondas (cm^{-1})	Interacción
876	Vibración de flexión de enlaces O-C-O [53]
913	Vibraciones relacionadas a enlaces Si-O y Al-O [52]
1419	Vibración de estiramiento de enlaces O-C-O [53]

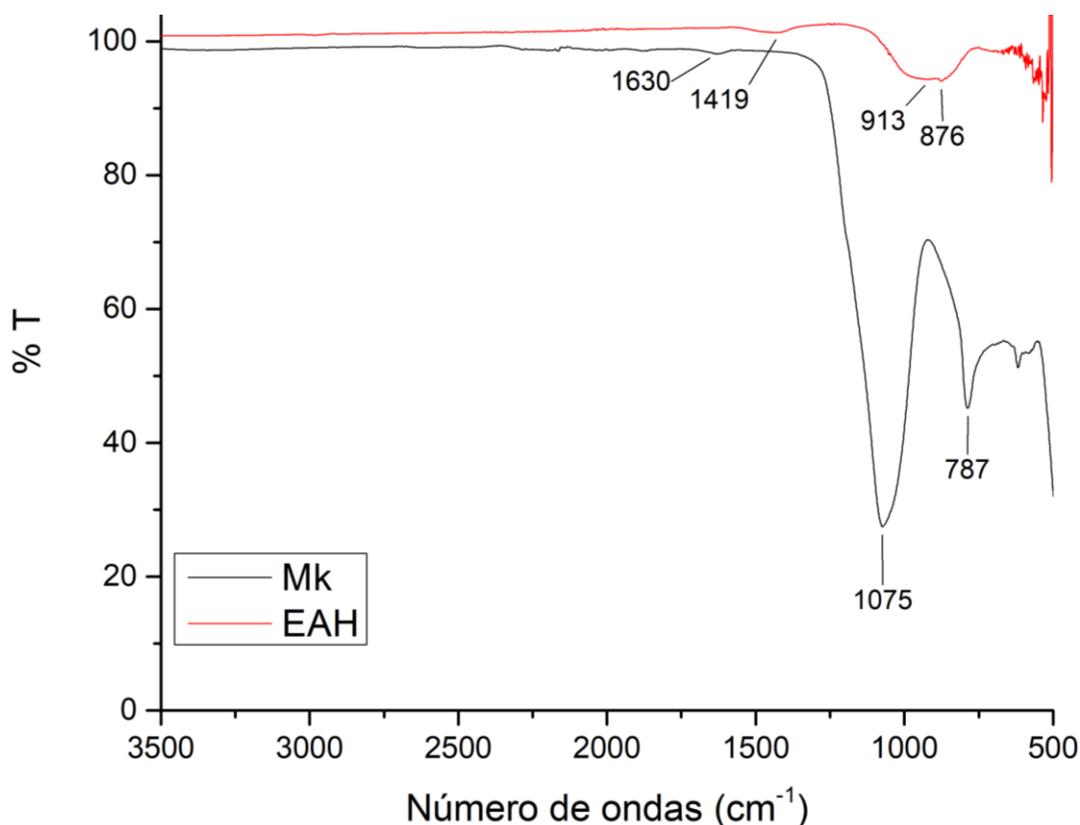


Figura 7. Espectros FTIR para precursores.

5.4 Ejecución del diseño experimental y medición de la resistencia a la compresión

Los resultados obtenidos del ensayo de compresión realizado a los cementos geopoliméricos preparados, con base en las formulaciones y condiciones planteadas en la matriz experimental, se muestran en la tabla 7.

La resistencia a la compresión del CGP 8 superó a la del CPO (> 20 MPa), este fue sintetizado con los siguientes factores y sus respectivos niveles: 50 % m/m EAH, 45 μm de tamaño de partícula de EAH, 7 minutos de tiempo de reacción y, para el curado, 70 °C de temperatura con 95 % HR; mientras que, para las otras corridas experimentales, la resistencia a la compresión osciló entre los 3.23 y 12.10 MPa.

Tabla 7. Resultados del ensayo de la resistencia a la compresión para cada corrida experimental

No. de corrida	Relación Si:Al	Relación L/S	Tiempo de precurado (días)	Factores (variables)					Respuesta	
				EAH (% m/m)	Tamaño de partícula de EAH (μm)	Tiempo de reacción (min)	Temperatura de curado ($^{\circ}\text{C}$)	Humedad relativa de curado (%)	Tiempo de curado (días)	Resistencia a la compresión (MPa)
CGP 1	2	0.42	3	25	45	5	50	85	7	3.32
CGP 2	2	0.35	3	50	75	10	50	85	7	12.10
CGP 3	2	0.25	3	75	150	7	50	85	7	4.95
CGP 4	2	0.42	3	25	75	7	60	90	7	3.23
CGP 5	2	0.35	3	50	150	5	60	90	7	9.69
CGP 6	2	0.25	3	75	45	10	60	90	7	8.31
CGP 7	2	0.42	3	25	150	10	70	95	7	9.23
CGP 8	2	0.35	3	50	45	7	70	95	7	31.24
CGP 9	2	0.25	3	75	75	5	70	95	7	10.49

El establecimiento de una relación sencilla entre los factores y su efecto en la resistencia a la compresión no fue posible, debido a que el DDE es un de arreglo ortogonal, en dónde sólo el nivel de un factor se mantiene constante para cada 3 corridas experimentales. Una primera aproximación, de carácter cualitativo, fue comparar el efecto principal de cada factor sobre la media de la resistencia a la compresión para cada uno de los niveles de cada factor (figura 8).

La gráfica de los efectos principales para la EAH (figura 8) mostró que el nivel del 50 % m/m EAH tuvo un efecto mayor sobre la media de la resistencia a la compresión en comparación con los demás niveles. De manera similar, se observó en las gráficas de tamaño de partícula, tiempo de reacción y temperatura y humedad de curado, que los niveles con efectos principales altos sobre la media fueron 45 μm , 7 minutos y 70 $^{\circ}\text{C}$ con 95 % HR, respectivamente.

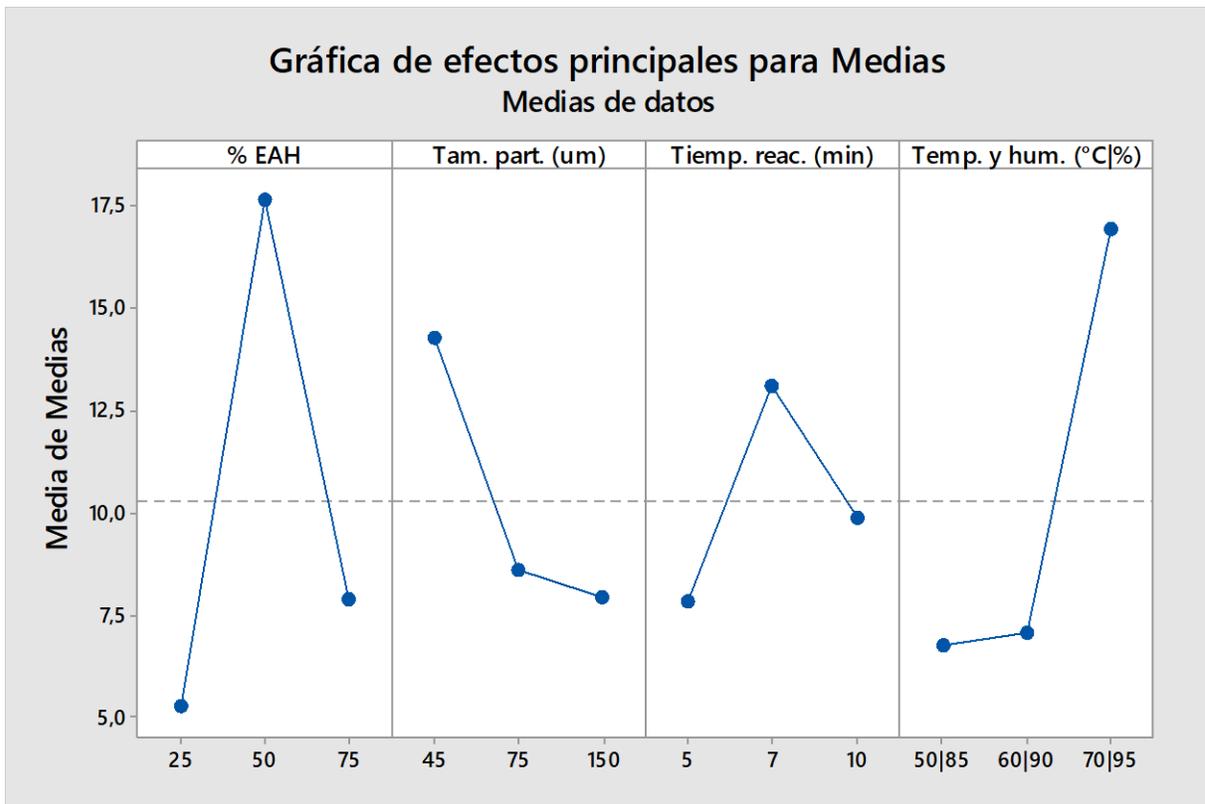
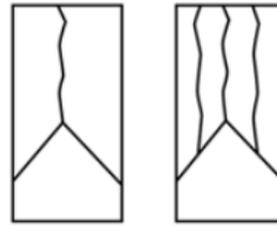


Figura 8. Gráfica de efectos principales de cada nivel de los factores estudiados sobre la media de a la resistencia a la compresión.

El análisis de la fractura de las probetas falladas durante el ensayo de compresión de los CGPs se realizó, de acuerdo con la norma ASTM C 39 [45], proporcionó información sobre el comportamiento del material sometido a esfuerzo de compresión. Se observó que las probetas se fracturaron del modo mostrado en la figura 9, que al ser comparado con los patrones de la norma ASTM C 39, correspondió al tipo de fractura II: cono y hendidura (figura 10) [45]. Este tipo de fractura se genera debido a la fricción entre las caras de la probeta con las placas de la máquina de prueba. Además, este tipo de falla es común cuando el ensayo se realiza en probetas con que cumplen con caras transversales planas y cara longitudinal con simetría respecto al eje.



Figura 9. Modo de fractura de la probeta CGP 8 sometida a esfuerzo de compresión.



Tipo 2
Conos bien formados en un extremo, fisuras verticales a través de los cabezales, cono no bien definido en el otro extremo

Figura 10. Patrón para la fractura tipo 2 (adaptado de [45]).

5.5 Análisis por el método Taguchi

El análisis estadístico de los resultados obtenidos experimentalmente se llevó a cabo con el software Minitab 17, por medio de este se realizaron la gráfica (figura 11) y la tabla de efectos principales de los factores sobre la relación S/N (en modo *más grande es mejor*) de la resistencia a la compresión (tabla 8). Los datos mostrados en la figura 11 se trataron directamente, debido a que al hacer el tratamiento del análisis de Taguchi se optimiza la respuesta. La manera más sencilla de observar el efecto sobre la relación S/N es determinar la distancia de un punto determinado a la línea discontinua en la gráfica, que se colocó en 18.21 e indicó la media general de las relaciones S/N. Los puntos que esten más alejados, por arriba de la línea, fueron los que se consideraron como máximos para cada factor. Un punto representa un nivel de cada factor, la combinación de estos cuatro puntos proporcionó las condiciones de síntesis y de curado con la que se obtendrá la máxima resistencia a la compresión, tales fueron: 50 % m/m de EAH, 45 μm de tamaño de partícula de EAH, 10 minutos de tiempo de reacción y, para el curado, 75 °C de temperatura con humedad relativa de 95 %.

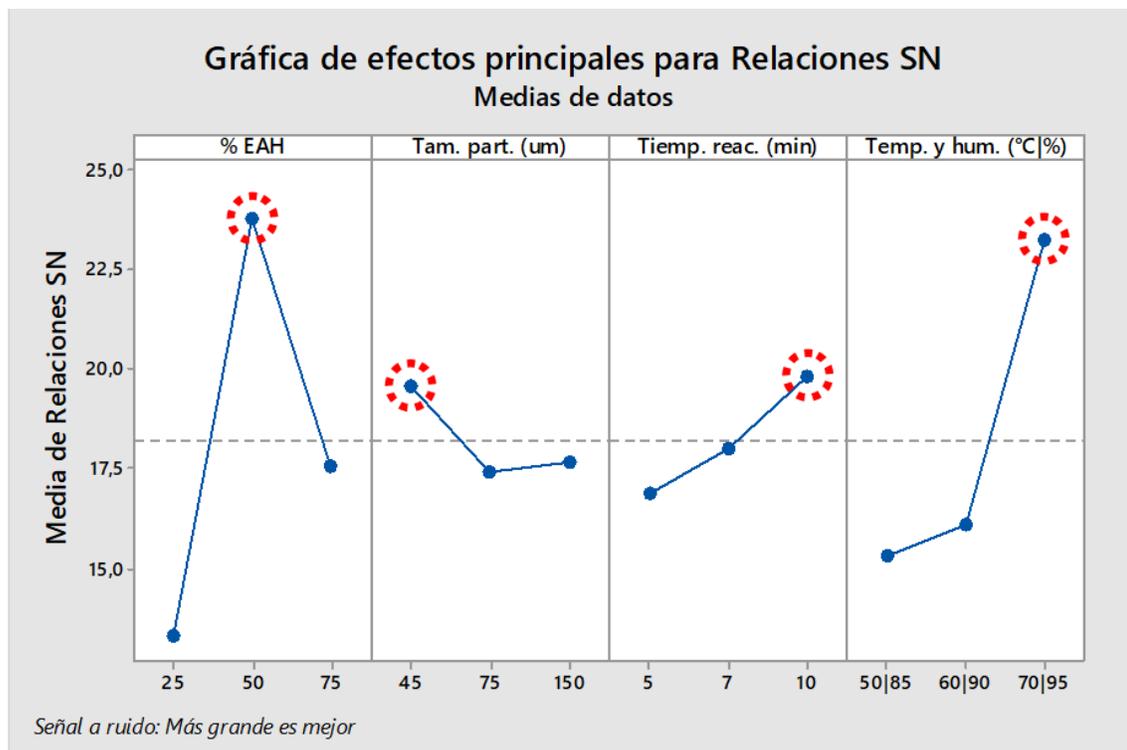


Figura 11. Gráfica de efectos principales de los factores y sus respectivos niveles sobre la relación S/N.

La SNR del CGP con resistencia a la compresión óptima se calculó con la ec. 11 y, numéricamente, se obtuvo:

$$SNR_{opt} = 18,21 + (23,76 - 18,21) + (19,57 - 18,21) + (19,78 - 18,21) + (23,20 - 18,21) = 31,68.$$

La resistencia a la compresión se estimó, resolviendo la ec. 12 para RC_{opt} , de la forma siguiente:

$$31,68 = 10 \log \left(\frac{1}{\left(\frac{1}{RC_{opt}^2} \right)} \right); RC_{opt} = 38,37 \text{ MPa.}$$

La contribución de cada factor se determinó por medio del criterio delta, que se define como la diferencia entre la SNR del nivel con mayor efecto y la SNR del nivel con menor efecto, de un factor, sobre la resistencia a la compresión. Una delta con valor alto implica que la contribución del factor sobre la resistencia a la compresión es significativa. Las deltas y el orden de contribución se muestran en la tabla 8. El orden en el que contribuyeron los factores, en este trabajo, fue el siguiente:

% m/m de EAH > temperatura y humedad de curado > tamaño de partícula > tiempo de reacción.

Tabla 8. Respuesta de la relación SNR y deltas					
Nivel	EAH (% m/m)	Tamaño de partícula de EAH (μm)	Tiempo de reacción (min)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Humedad relativa (%)
1	13.3	19.57	16.85	15.32	
2	23.76	17.42	17.99	16.1	
3	17.57	17.64	19.78	23.2	
Delta	10.45	2.15	2.93	7.88	
Orden	1	4	3	2	

5.6 Caracterización de los CGPs por DRX

Las fases identificadas para los CGPs por DRX fueron los productos de la reacción como la fase tipo C-A-S-H, los compuestos tipo zeolita, la wollastonita, la hidrotalcita y, debido a la carbonatación, la calcita. Además, se observaron las fases estables de los precursores que no reaccionaron como fueron la sílice, la tridimita y la cristobalita (figura 12). El resumen de las fases observadas, en los difractogramas de los CGPs, se muestra en la tabla 9, donde se adjuntan las tres primeras distancias interplanares identificadas para cada fase.

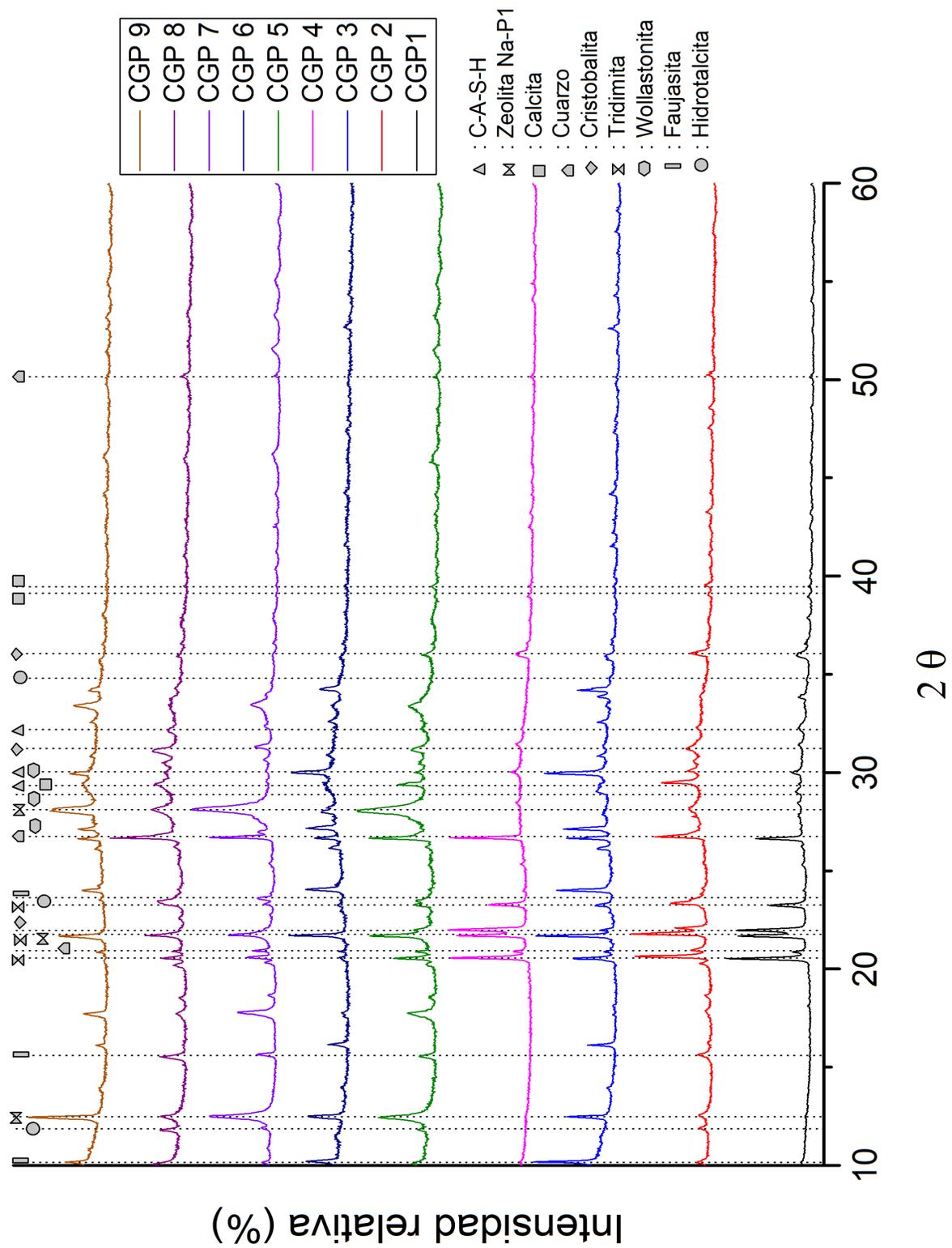


Figura 12. Difractogramas para los cementos geopoliméricos sintetizados. Se muestran las primeras tres señales características de cada fase identificada

Los difractogramas individuales y caracterizados, para cada una de las nueve muestras, están disponibles en el Anexo A (figuras A1 – figura A9).

		Tabla 9. Fases presentes en los CGPs y sus respectivas distancias								
		CGP 1	CGP 2	CGP 3	CGP 4	CGP 5	CGP 6	CGP 7	CGP 8	CGP 9
Fases	d [Å]									
Tridimita PDF 01-071-0261	4.29									
	4.09	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	3.82									
Cristobalita PDF 00-039-1425	4.04									
	2.49	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	2.84									
Cuarzo PDF 00-046-1045	3.34									
	4.25	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	1.82									
Zeolita Na P 1 [55]	3.18									
	7.10		X	X		X	X	X	X	X
	4.10									
Calcita PDF 00-005-0586	3.03									
	2.29		X	X		X	X	X	X	X
	2.10									
C-A-S-H PDF 00-019-0052	3.04									
	3.08		X	X		X	X	X	X	X
	2.77									
Wollastonita PDF 01-072-2284	2.98									
	3.32	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	3.09									
Faujasita PDF 01-074-1192	8.69									
	5.64		X			X		X	X	X
	3.75									
Hidrotalcita PDF 01-070-2151	7.66									
	3.91		X			X			X	X
	2.58									

La caracterización de los CGPs por DRX permitió relacionar las propiedades estructurales del material con respecto a la resistencia a la compresión. Varios autores han explicado, por medios experimentales, que la resistencia a la compresión alta se debió a la presencia de la fase tipo C-A-S-H en la matriz de los CGPs [4,9,10,11,19,26]. En este trabajo se realizó el análisis de resultados dando seguimiento a la formación

y desarrollo del C-A-S-H, en función del porcentaje másico EAH y de la temperatura y humedad de curado, que fueron los factores que, estadísticamente, tuvieron las contribuciones más significativas.

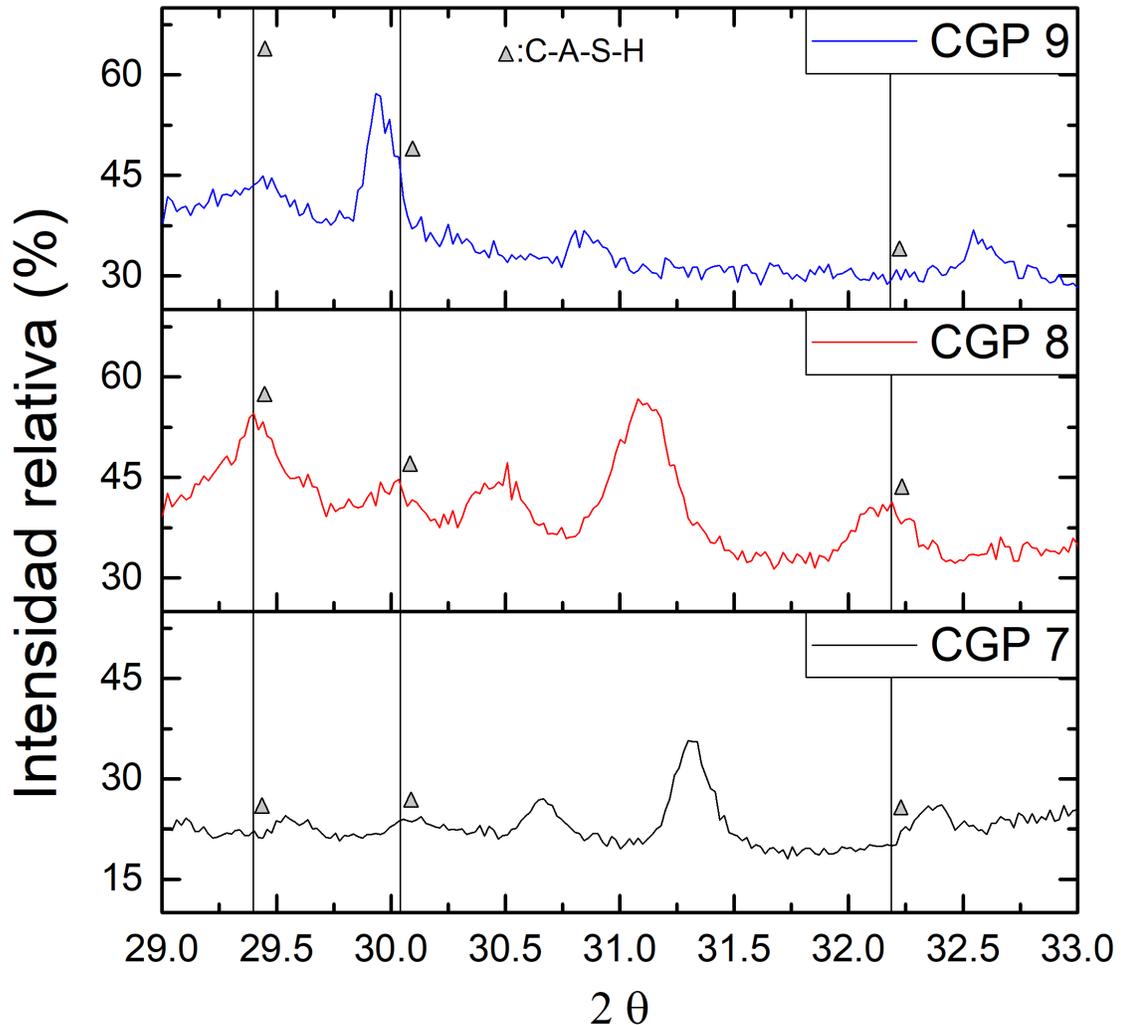


Figura 13. Difractograma de rayos X de los CGPs 7, 8 y 9. Acercamiento entre 29 y 33 de 2θ , se observó la relación de la presencia de la fase C-A-S-H a temperatura y humedad relativa constante, con la variación del porcentaje másico de EAH.

El factor que mostró la contribución estadística significativa principal, sobre la resistencia a la compresión, fue el porcentaje másico de EAH. Para observar este efecto, se realizó un análisis comparativo de tres muestras curadas a las mismas condiciones: a 70 °C y 95 % HR, denominadas como: CGP 7, CGP8 y CGP 9; en la figura 13 se muestra un acercamiento de sus difractogramas, entre 29° y 33° de 2θ .

En el difractograma del CGP 8, con un 50 % m/m de EAH, se observaron las tres señales características para la fase C-A-S-H con mayor definición que en los difractogramas de los CGP 7 y 9 con 25 y 75 % m/m de EAH, respectivamente. Lo cual indicó que, con un porcentaje másico de EAH de 50, se favoreció la formación de la fase tipo C-A-S-H en el CGP 8 y, en consecuencia, se obtuvo una resistencia a la compresión alta; en contraste, se observó la ausencia de señales características del C-A-S-H en los CGPs 7 y 9. Los resultados obtenidos en este trabajo confirmaron la hipótesis de la existencia de una cantidad relativa de EAH para la cual la resistencia a la compresión es máxima. Así mismo, estuvieron con lo observado por Bernal y col. [32] en su estudio de geopolímeros combinados, con base en EAH y MK, donde obtuvieron un valor máximo de resistencia a la compresión para una cantidad relativa del 60 % m/m de EAH y con Buchwald et al. [33] que determinaron una resistencia máxima para la combinación con 50 % m/m de EAH y 50 % m/m MK. La diferencia en la cantidad relativa óptima varía debido a la naturaleza distinta de los precursores y los activadores utilizados.

El segundo factor que tuvo influencia alta, en términos estadísticos, sobre la resistencia a la compresión, fue la temperatura y humedad de curado. La figura 14 muestra un acercamiento entre 29° y 33° de 2θ de los difractogramas de los CGPs 2, 8 y 5, que contienen 50 % m/m EAH. Con el propósito de establecer la relación entre el desarrollo de la fase C-A-S-H a diferentes condiciones de curado, manteniendo constante la cantidad relativa de 50 % m/m de escoria, se dio seguimiento a las señales principales de la fase tipo C-A-S-H. En el CGP 8, curado a 70°C con 95 % HR, las señales se observaron con mayor definición y desplazadas hacia las distancias interplanares características de la fase tipo C-A-S-H, esto evidenció un desarrollo mayor del C-A-S-H en su matriz, en comparación con los CGPs 2 y 5, curados a 60°C con 85 % HR y 65°C con 90 % HR, respectivamente. De acuerdo con estos resultados, se confirmó que las condiciones de curado de temperatura y humedad óptimas para obtener resistencias a la compresión altas son a 70°C con 95 % ya que se promovió el desarrollo de la fase CASH en un grado mayor. El desarrollo de la resistencia a la compresión, en edades tempranas, fue estudiado por Burciaga y col. [39], quienes concluyeron que,

para CGPs curados en 7 días, las condiciones de curado, adecuadas para obtener una resistencia a la compresión alta, están en un intervalo entre 65 °C a 70 °C, lo que coincidió con los resultados de este trabajo.

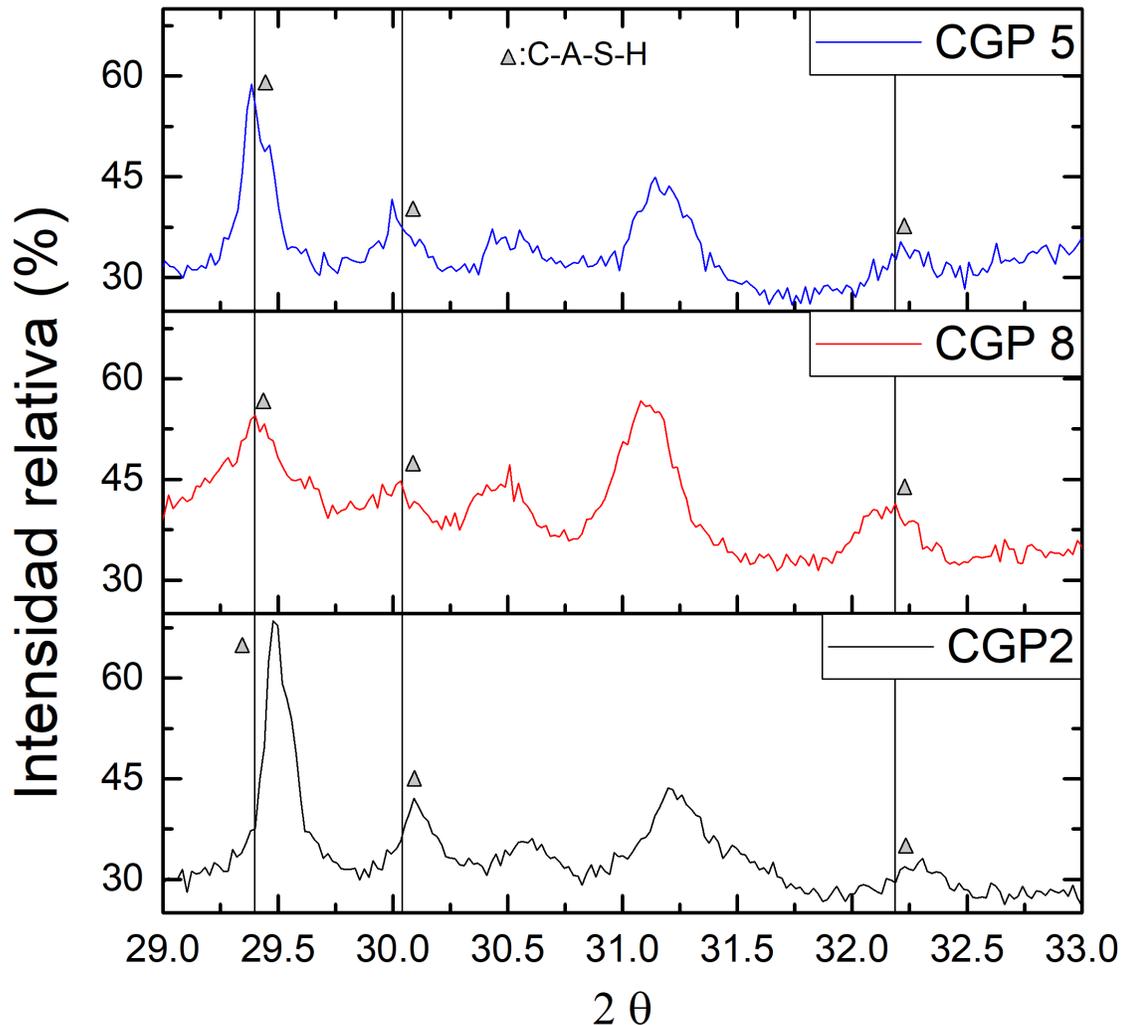


Figura 14. Difractograma de rayos X de los CGPs 2, 8 y 5. Acercamiento entre 29 y 33 de 2θ , de los CGPs 2, 8 y 5, con un contenido de EAH de 50 % m/m, se comparó el desarrollo de la fase tipo C-A-S-H en función de la temperatura y humedad de curado.

La presencia de C-A-S-H en los geopolímeros combinados de EAH y MK se ha verificado en varias investigaciones. Bernal y col. [9], propusieron que, como el MK enriqueció con aluminio a los precursores, el gel C-S-H formado en las primeras etapas integra Al^{3+} a su estructura y, en consecuencia, el C-A-S-H predomina. Lo cual fue consistente con Burciaga et al. [10], quienes determinaron que una relación Al/Ca más

alta que la del CPO (0.091) implica la formación de la fase tipo C-A-S-H. Palomo y col. [11], concordaron con que un contenido alto de Al^{3+} permite la formación del C-A-S-H, por medio de sustitución de Si^{4+} , con preferencia en los tetraedros puente del gel C-S-H, por Al^{3+} ; añaden que la recepción de Al^{3+} depende de la concentración del activador y es cuantitativa a temperatura y humedad de curado altas, así mismo, propusieron que, si la activación alcalina se da con NaOH, la proporción de cadenas C-A-S-H no entrecruzadas es mayor a la proporción de cadenas entrecruzadas. Para este trabajo se observó que la formación del C-A-S-H fue más alta en los CGP con 50 % m/m de EAH y esta fase tuvo un desarrollo en mayor grado para las condiciones de curado de 70 °C y 95 % HR, lo cual fue confirmado para el CGP 8, que tuvo la resistencia a la compresión más alta, debido a una presencia y desarrollo mayor del C-A-S-H, en comparación de las muestras restantes.

5.7 Caracterización de los CGPs por FTIR

Los espectros FTIR de los CGPs se muestran en la figura 15. Las bandas características de las vibraciones de los enlaces presentes y sus respectivas posiciones se resumen en la tabla 10. La banda entre 969 y 980 se encontró presente en todas las muestras, esta se atribuyó a las vibraciones de los enlaces Si-O-T [25,48,52], características de los productos de geopolimerización y de algunos precursores que permanecieron sin reaccionar. Una diferencia notable se observó para el CGP 8, con su banda más intensas y desplazadas hacia 952 cm^{-1} , característica de la fase C-A-S-H. Las señales entre los 1401 y 1477 cm^{-1} con intensidad baja, atribuidas a los enlaces O-C-O, se asociaron a la presencia de carbonatos [53]. Las bandas entre 1639 y 1654 cm^{-1} son características de la vibración de los enlaces H-O-H [51], atribuidas a el agua dispersa en la matriz geopolimérica. Las señales entre 3352 y 3389 cm^{-1} se asociaron a los grupos OH^- estructurales [54].

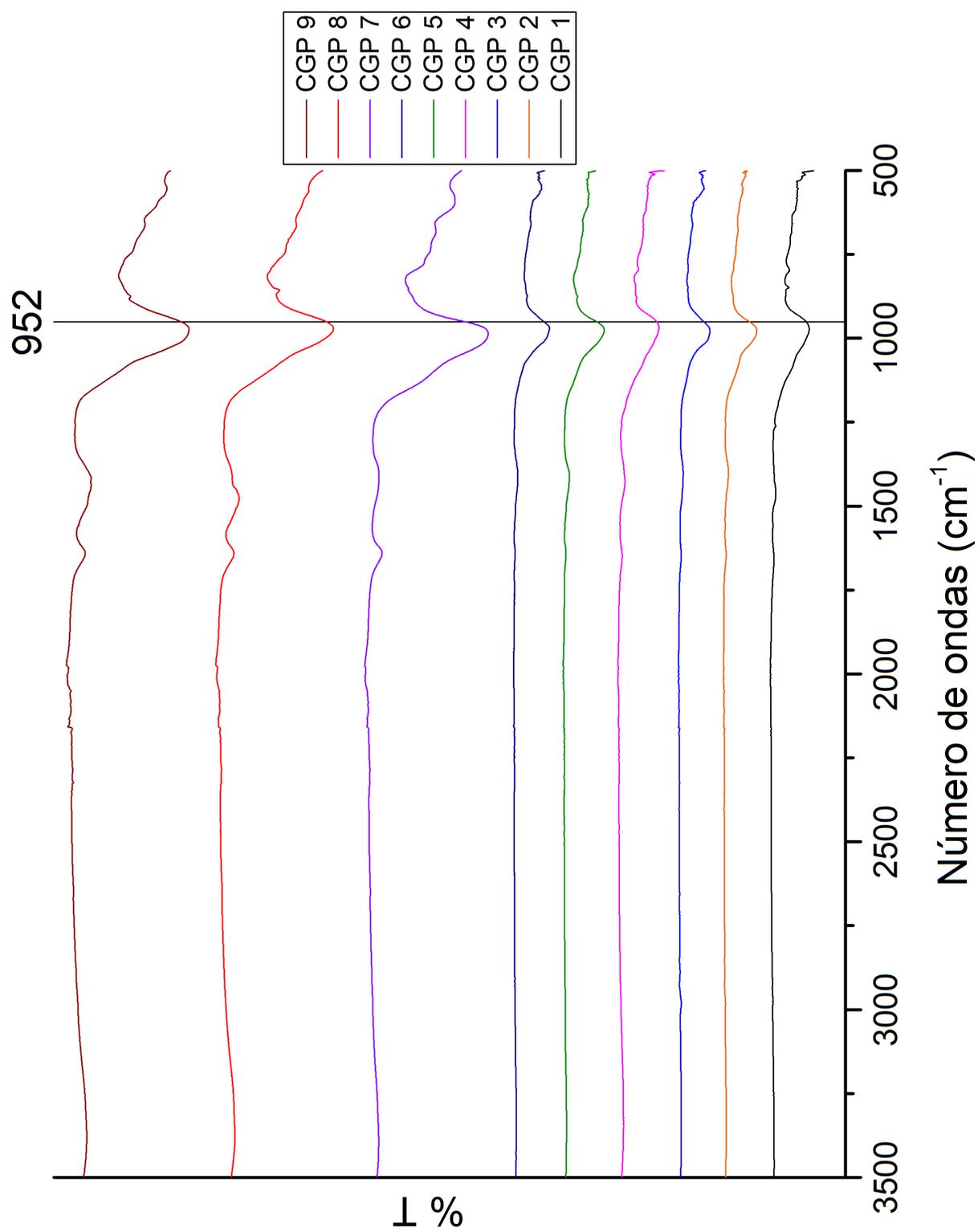


Figura 15. Comparación de espectros FTIR para los CGPs sintetizados.

Los espectros FTIR individuales, para cada una de las nueve muestras, están disponibles en el Anexo B (figuras B1 - B9).

Tabla 10. Resumen de interacciones de FTIR para CGPs	
No. de ondas (cm⁻¹)	Interacción
3352- 3389	Vibraciones de estiramiento de enlaces O-H [54]
1639-1654	Vibración de flexión de enlaces H-O-H [51]
1401-1477	Vibraciones de estiramiento de enlaces O-C-O [53]
969-980	Vibraciones de estiramiento de enlaces Si-O-T (T: Si, Al) [25]

En la figura 16 se muestra un acercamiento entre 800 y 1800 cm⁻¹ de los espectros FTIR de los CGPs 7, 8 y 9 con niveles distintos de porcentaje másico de EAH, curados a nivel óptimo de temperatura y humedad. En primer lugar, se observó que las bandas principales de los tres espectros tuvieron una intensidad similar, lo que indicó un grado alto de geopolimerización para los tres CGPs. En segundo lugar, se observó que el espectro del CGP 8, con la resistencia a la compresión más alta, tuvo un desplazamiento más pronunciado hacia 952 cm⁻¹, en comparación con los CGPs 7 y 9; los mínimos característicos, para las bandas FTIR principales de productos tipo C-A-S-H sintéticos, se han localizado alrededor de 952 cm⁻¹, como lo observaron García-Lodeiro y col. [25].

La interpretación de los resultados de FTIR y su consistencia con la caracterización DRX, permitió mostrar la relación que tiene la presencia del C-A-S-H con los factores del porcentaje másico de EAH, la temperatura y humedad de curado, confirmando que la resistencia a la compresión alta del cemento geopolimérico 8 se debe a la presencia de la fase tipo C-A-S-H con un grado alto de geopolimerización.

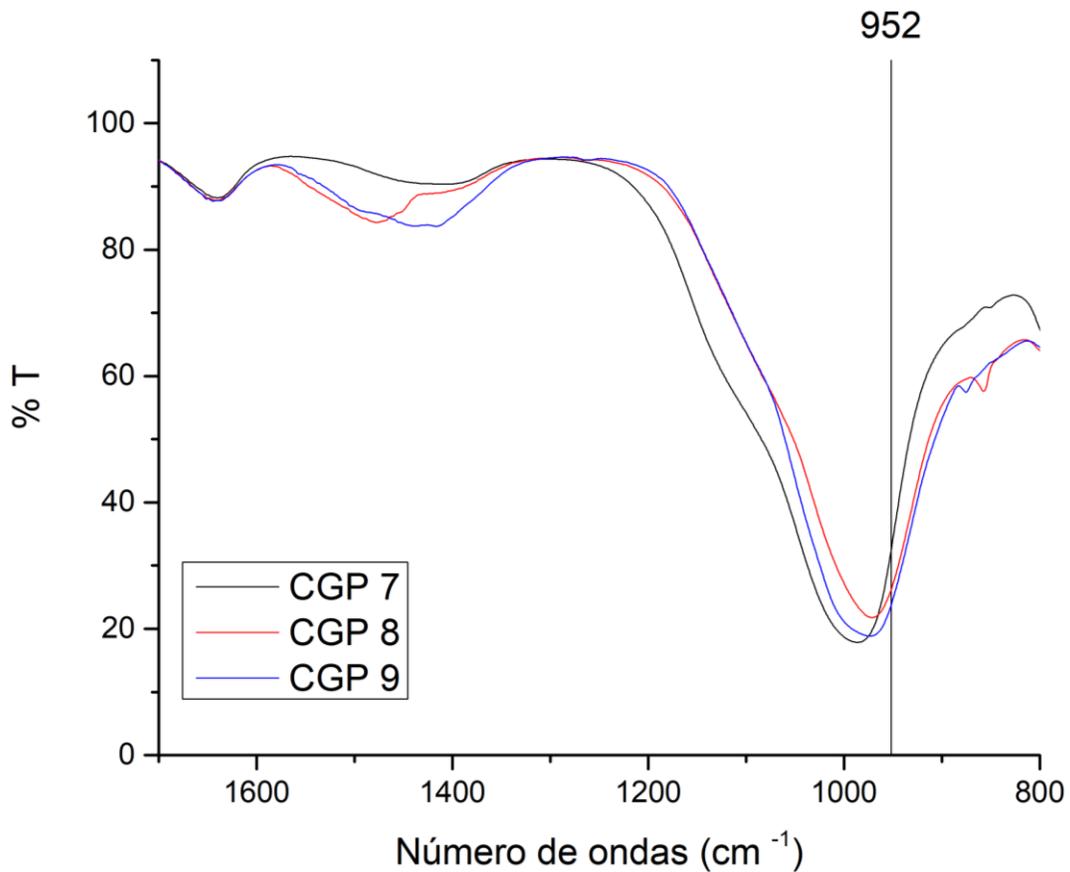


Figura 16. Espectro FTIR para los CGPs 7, 8 y 9, entre 800 y 1800 cm^{-1} . Se observó la relación entre la presencia de la fase C-A-S-H, a temperatura y humedad relativa constante, y la variación del porcentaje másico de EAH.

Los CGPs 2, 8 y 5, que contienen el nivel óptimo de EAH, se analizaron de manera similar a las muestras 7, 8 y 9, para observar el efecto de la variación de las condiciones de curado sobre el desarrollo de la fase C-A-S-H. En el acercamiento realizado a sus espectros FTIR, entre 800 y 1800 cm^{-1} (figura 17), las bandas principales de los tres CGPs tuvieron un desplazamiento hacia 952 cm^{-1} , que caracteriza a la fase C-A-S-H [25]. En el caso del CGP 8, curado a 70 °C con 95 % HR, fue notablemente mayor, lo que indicó un desarrollo y grado de geopolimerización altos de la fase C-A-S-H, en comparación con los CGPs 2 y 5, curados a 50 °C con 85 % y a 60 °C con 90 %, respectivamente. Por lo tanto, se confirmó que la temperatura de 75 °C y el % HR de 95, promovieron el grado de geopolimerización del C-A-S-H y, en consecuencia, la resistencia a la compresión alta.

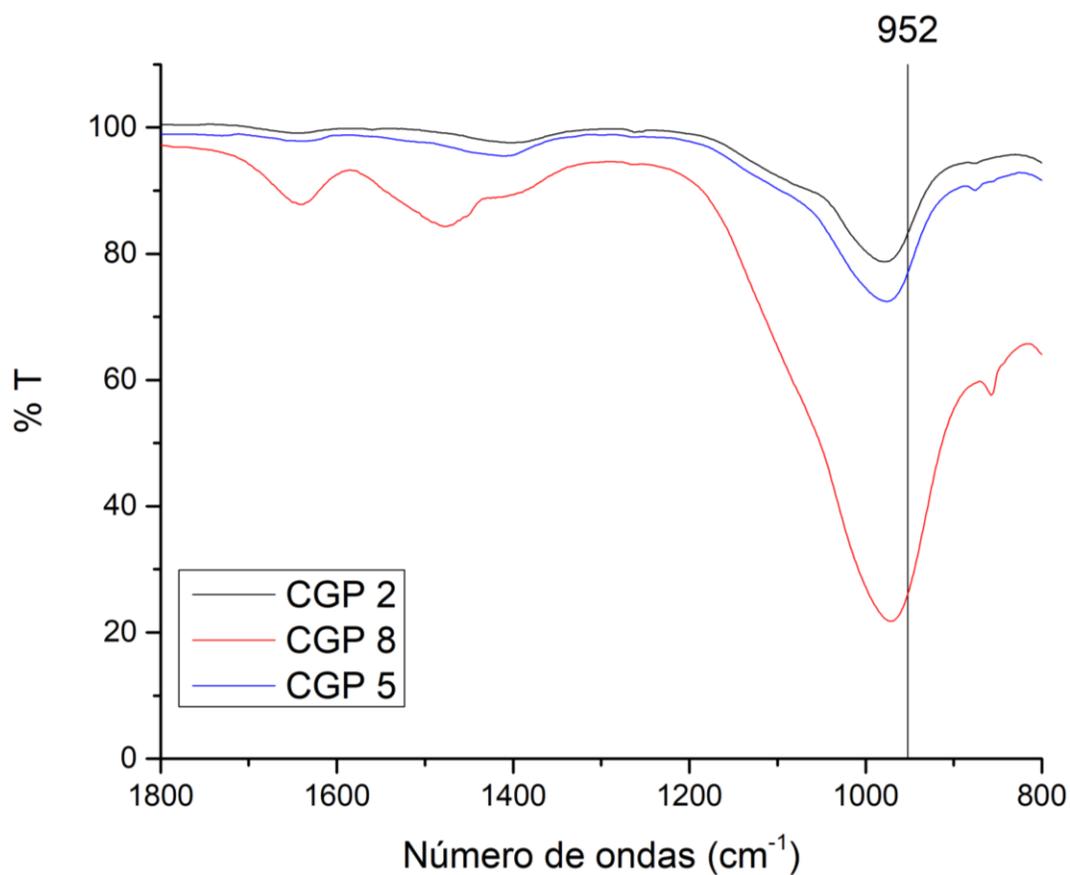


Figura 17. Espectro FTIR para los CGPs 2, 8 y 5 entre 800 y 1800 cm^{-1} . Se observó la relación entre el grado de geopolimerización y las condiciones de curado, con el porcentaje másico de EAH constante.

VI. Conclusiones

- Las conclusiones que se obtienen de la ejecución experimental y del análisis estadístico, por el método Taguchi, de los resultados del diseño de experimentos son las siguientes:
- El CGP 8 tuvo la mayor resistencia a la compresión, medida en 31.24 MPa, superó la resistencia a la compresión objetivo del CPO (20 MPa) en 7 días de curado. Este se sintetizó con una cantidad relativa del 50 % m/m de EAH, un tamaño de partícula de EAH de 45 μm , un tiempo de reacción de 7 minutos, y una temperatura y % HR de 70°C y 95, respectivamente.
 - El orden en el que influyeron los factores, estadísticamente, sobre la resistencia a la compresión fue:

% m/m de EAH > temperatura y humedad de curado > tiempo de reacción > tamaño de partícula.
 - Los niveles de cada factor que optimizan la resistencia a la compresión son: 50 % m/m de EAH, con un tamaño de partícula de EAH de 45 μm , un tiempo de reacción de 10 minutos, y una temperatura y % HR de 70°C y 95, respectivamente. La resistencia a la compresión óptima fue estimada en 38.97 Mpa.
- La caracterización por DRX y FTIR de los CGPs permitió concluir que:
- El factor de porcentaje másico de EAH fue el que tuvo la contribución más alta sobre la resistencia a la compresión. Los resultados de DRX y FTIR mostraron que el nivel de 50 % m/m de EAH favoreció la formación de la fase C-A-S-H y, en consecuencia, se obtuvo una mayor resistencia a la compresión.

- El nivel óptimo de temperatura y humedad de curado tuvo influencia en la resistencia a la compresión, debido a que promovió un desarrollo y un grado de geopolimerización mayores.

VII. Anexo A

*Para los siguiente difractogramas se muestran sólo las tres primeras señales identificadas de cada fase.

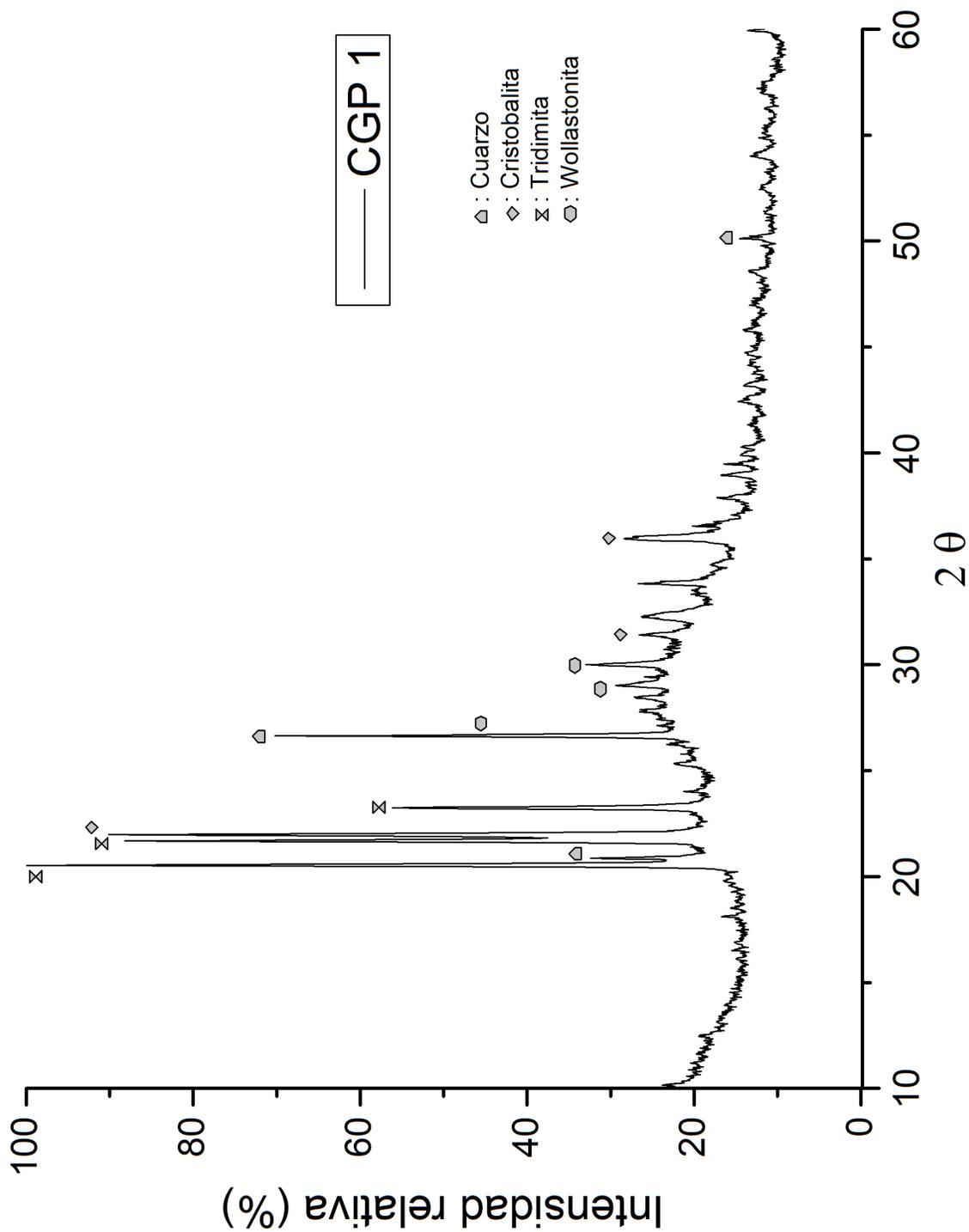


Figura A1. Difractograma caracterizado del CGP 1.

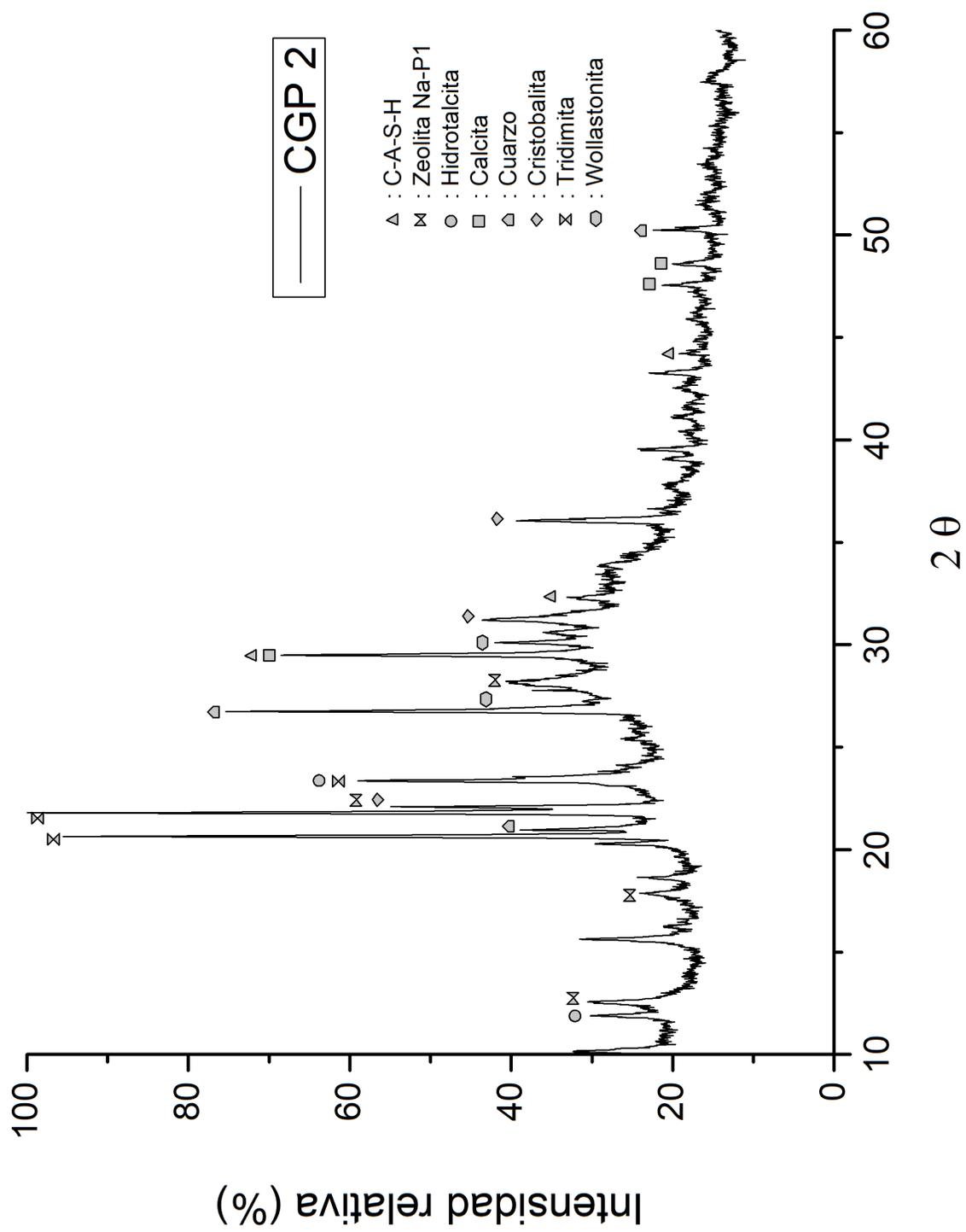


Figura A2. Difractograma caracterizado del CGP 2.

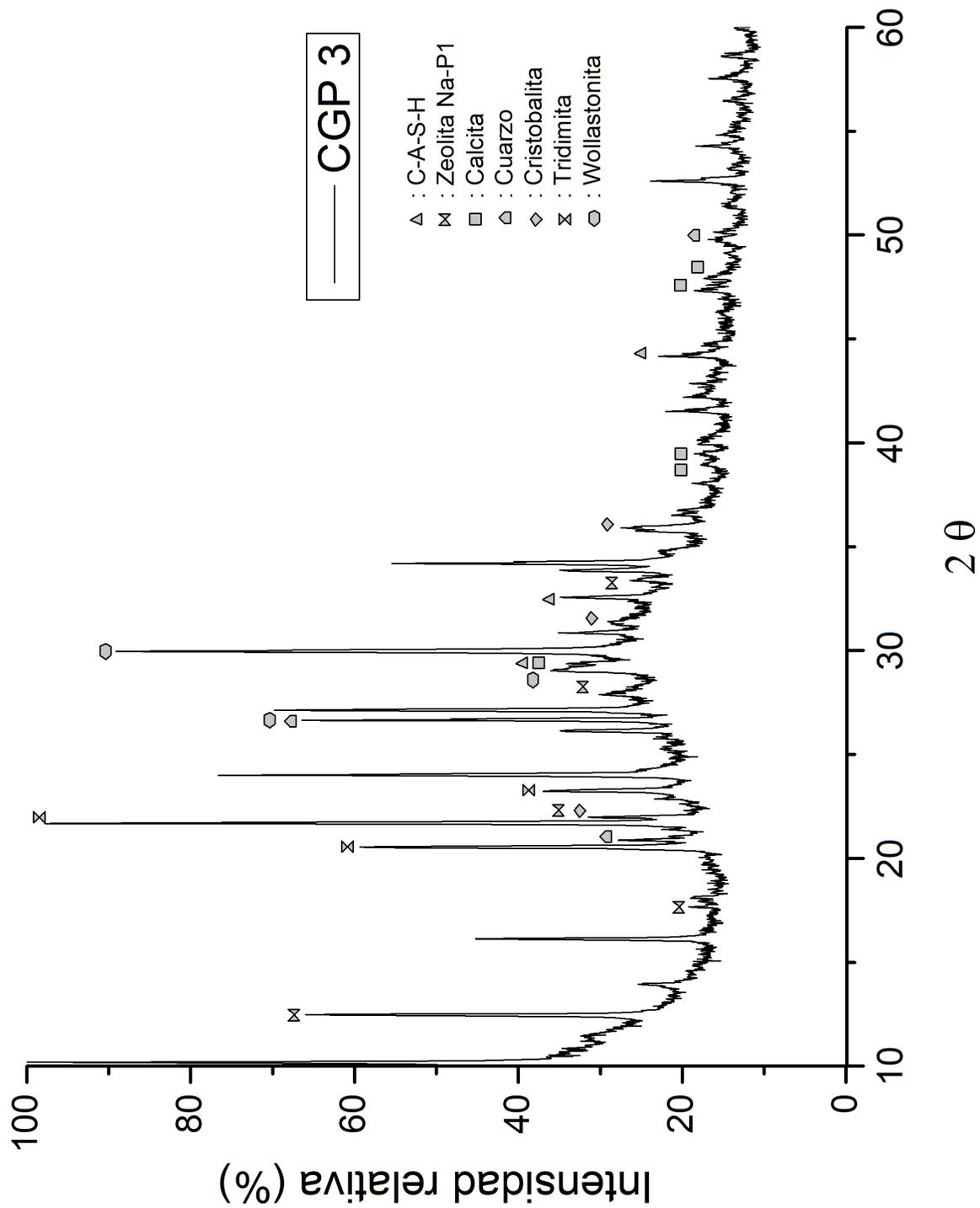


Figura A3. Difractograma caracterizado del CGP 3.

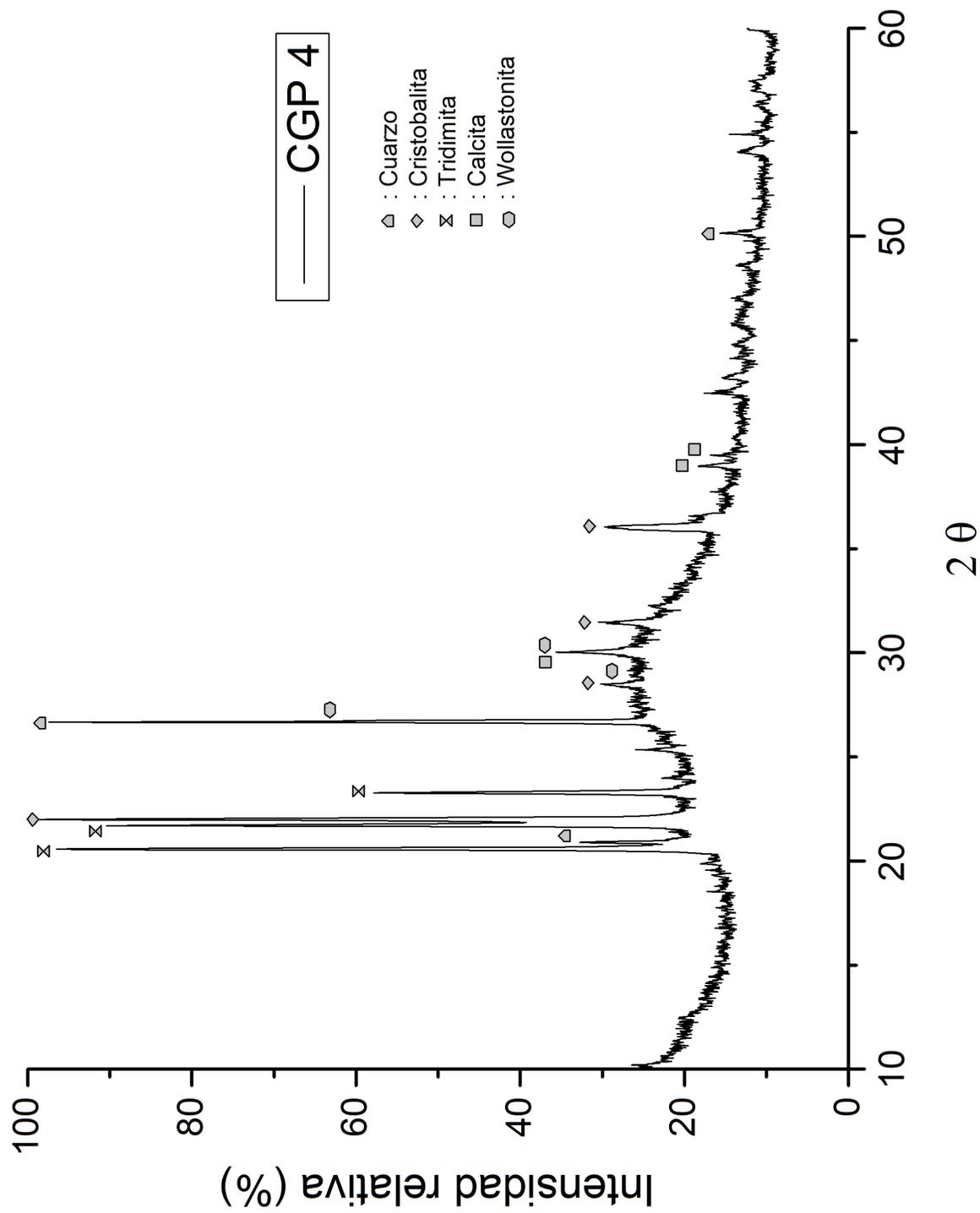


Figura A4. Difractograma caracterizado del CGP 4.

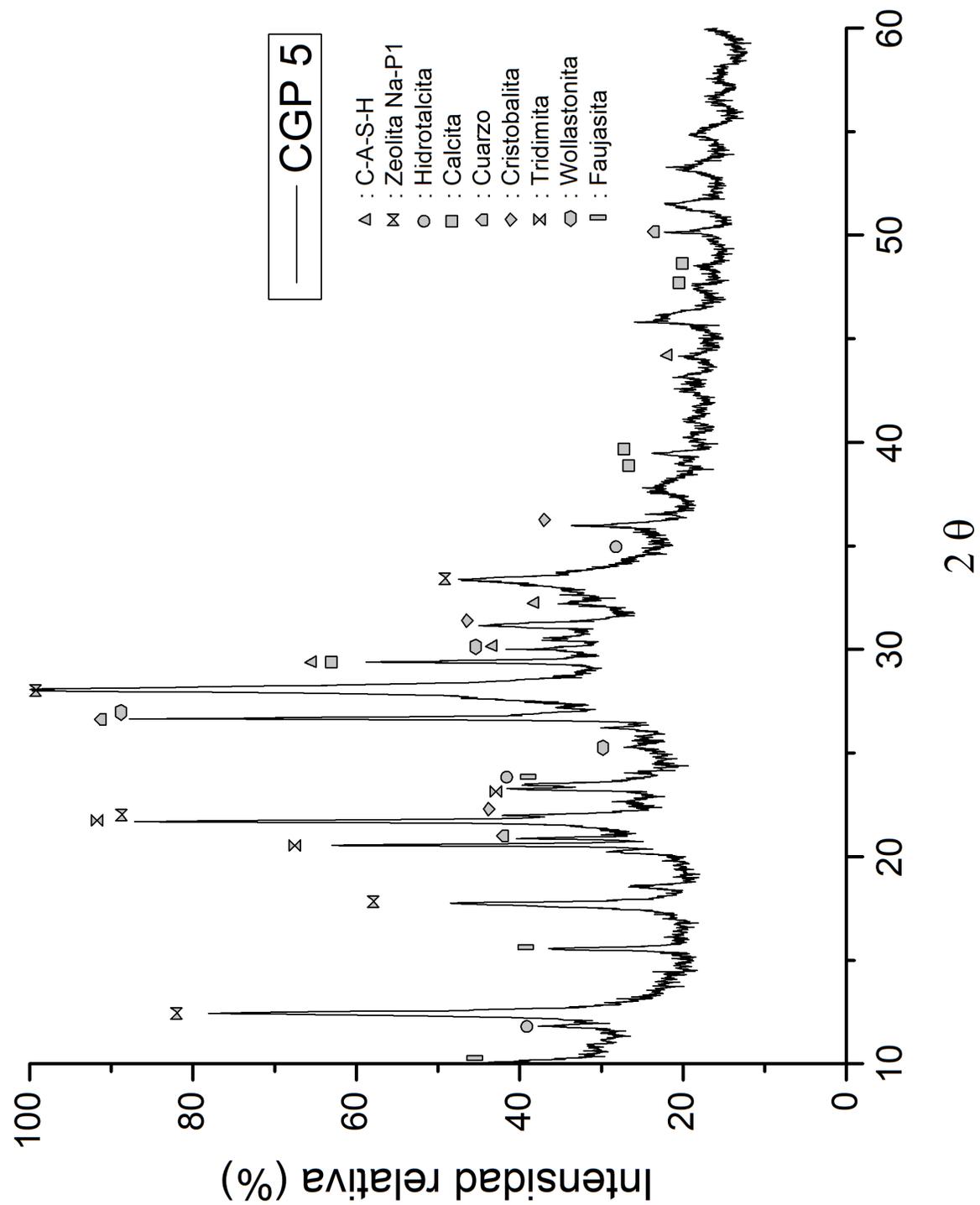


Figura A5. Difractograma caracterizado del CGP 5.

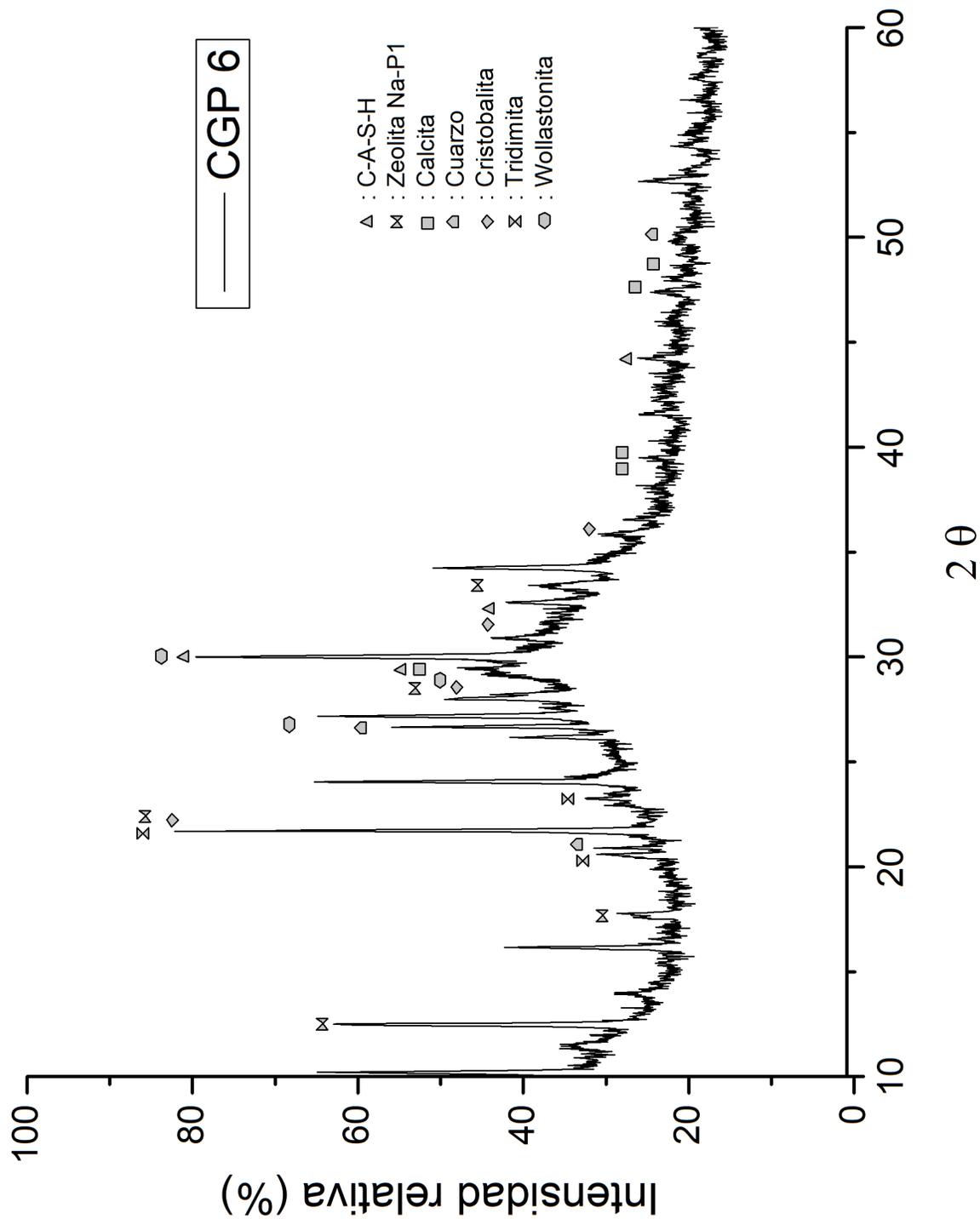


Figura A6. Difractograma caracterizado del CGP 6.

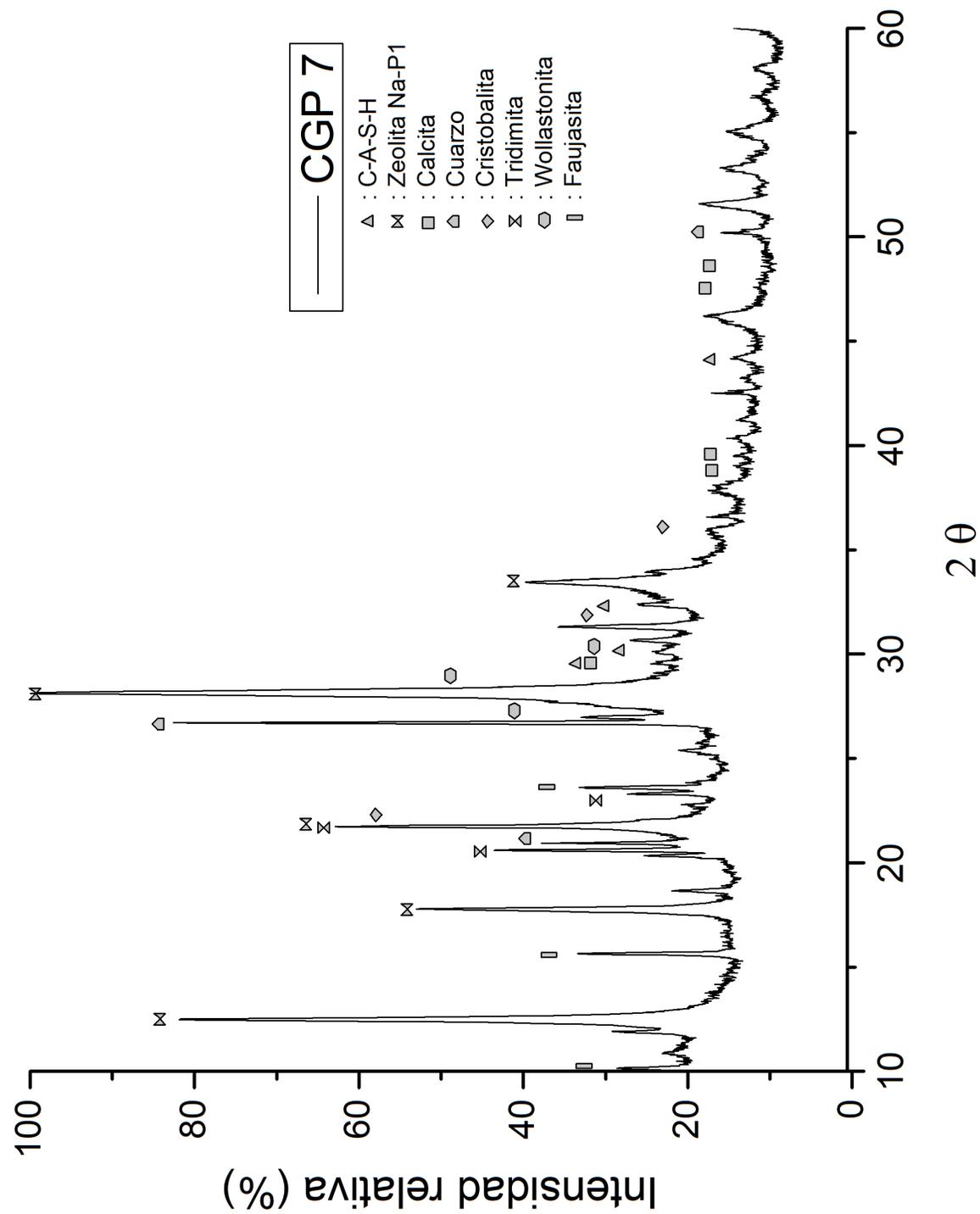


Figura A7. Difractograma caracterizado del CGP 7.

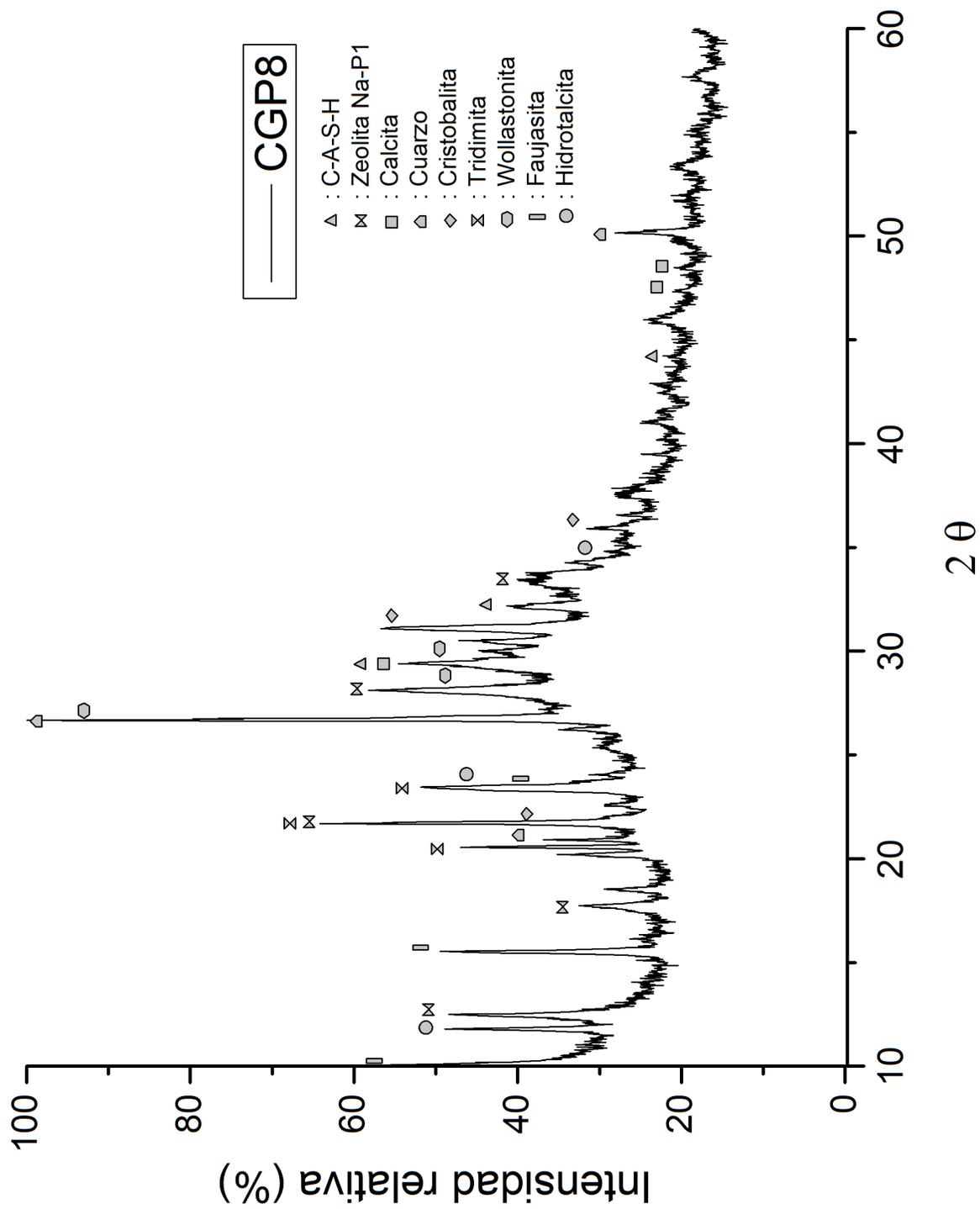


Figura A8. Difractograma caracterizado del CGP 8.

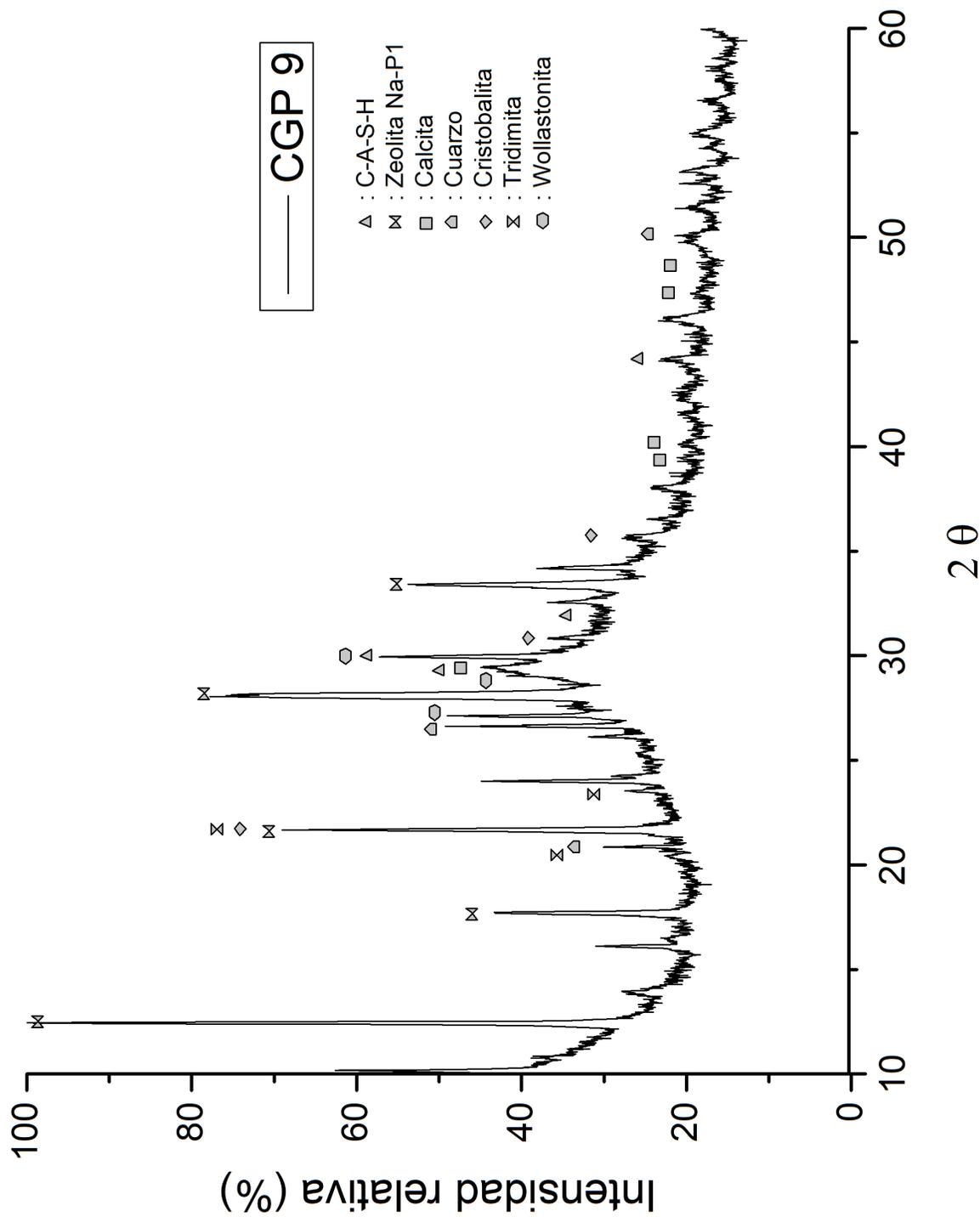


Figura A9. Difractograma caracterizado del CGP 9.

VIII. Anexo B

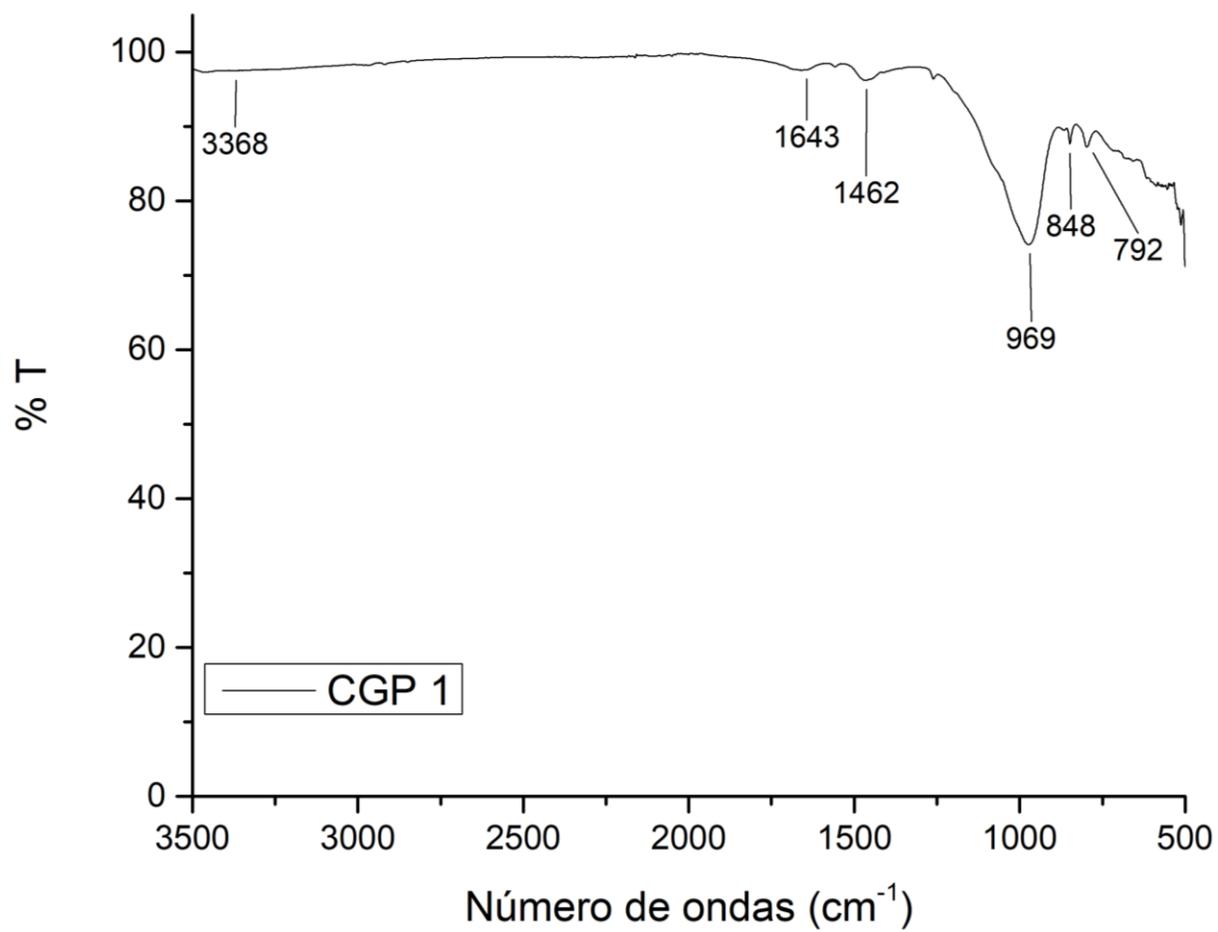


Figura B1. Espectro FTIR con las señales principales del CGP 1.

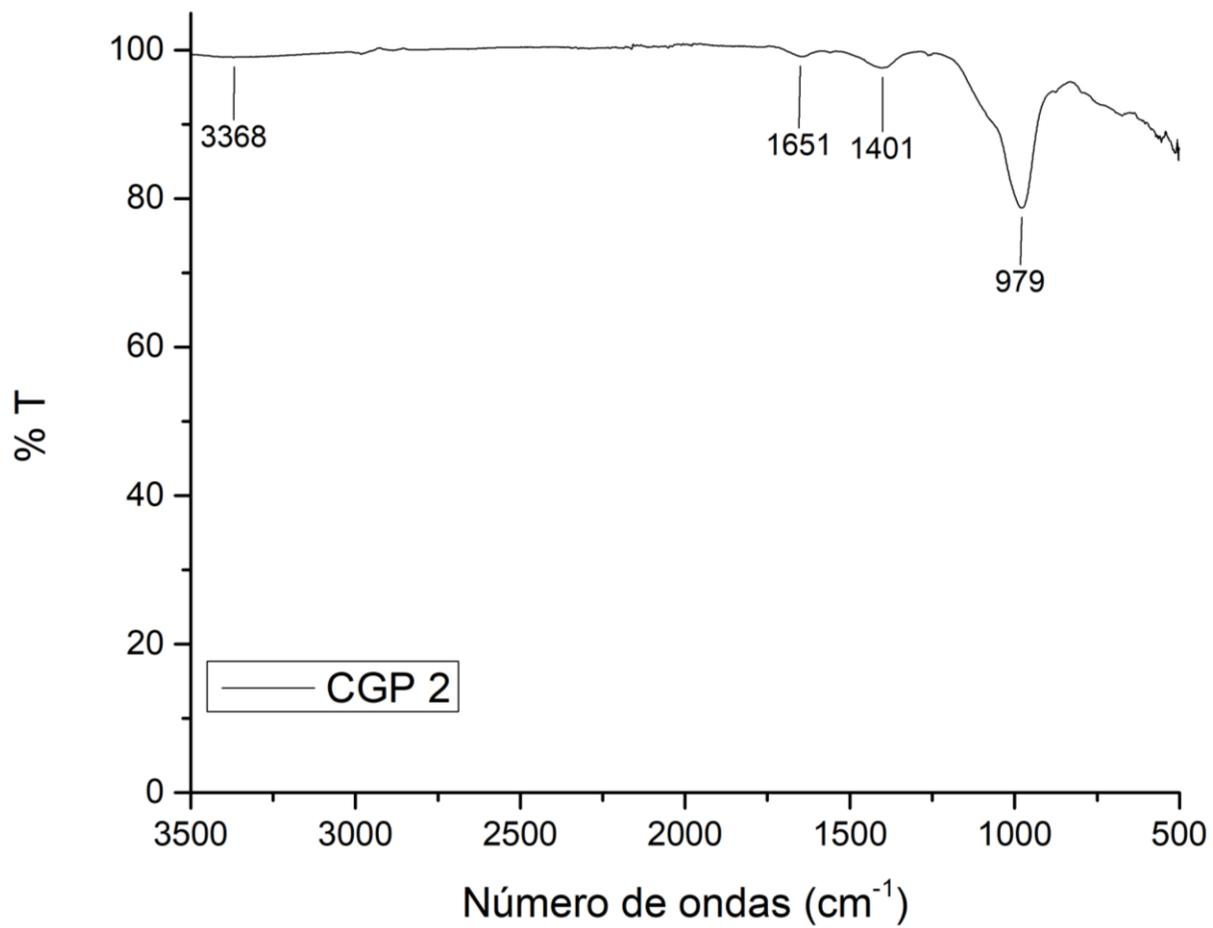


Figura B2. Espectro FTIR con las señales principales del CGP 2.

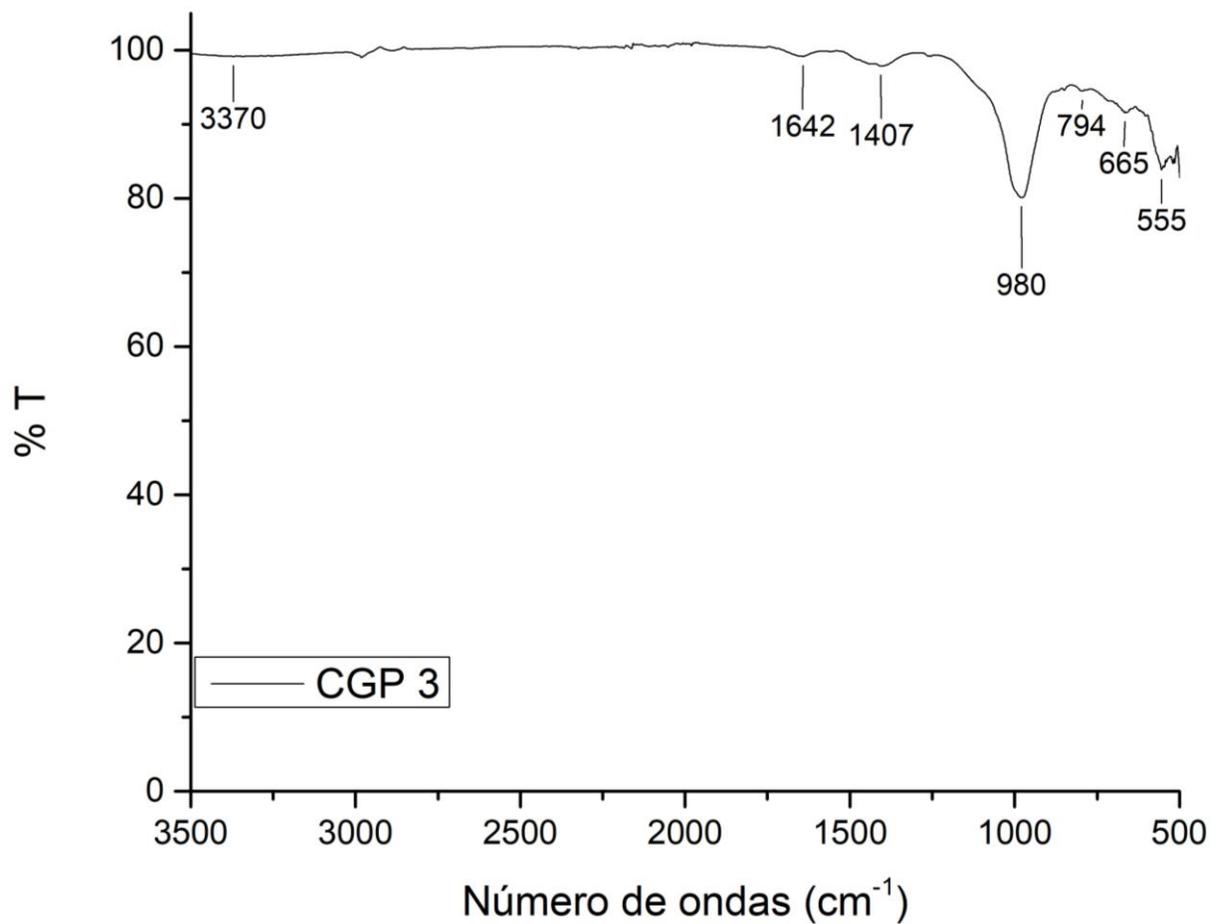


Figura B3. Espectro FTIR con las señales principales del CGP 3.

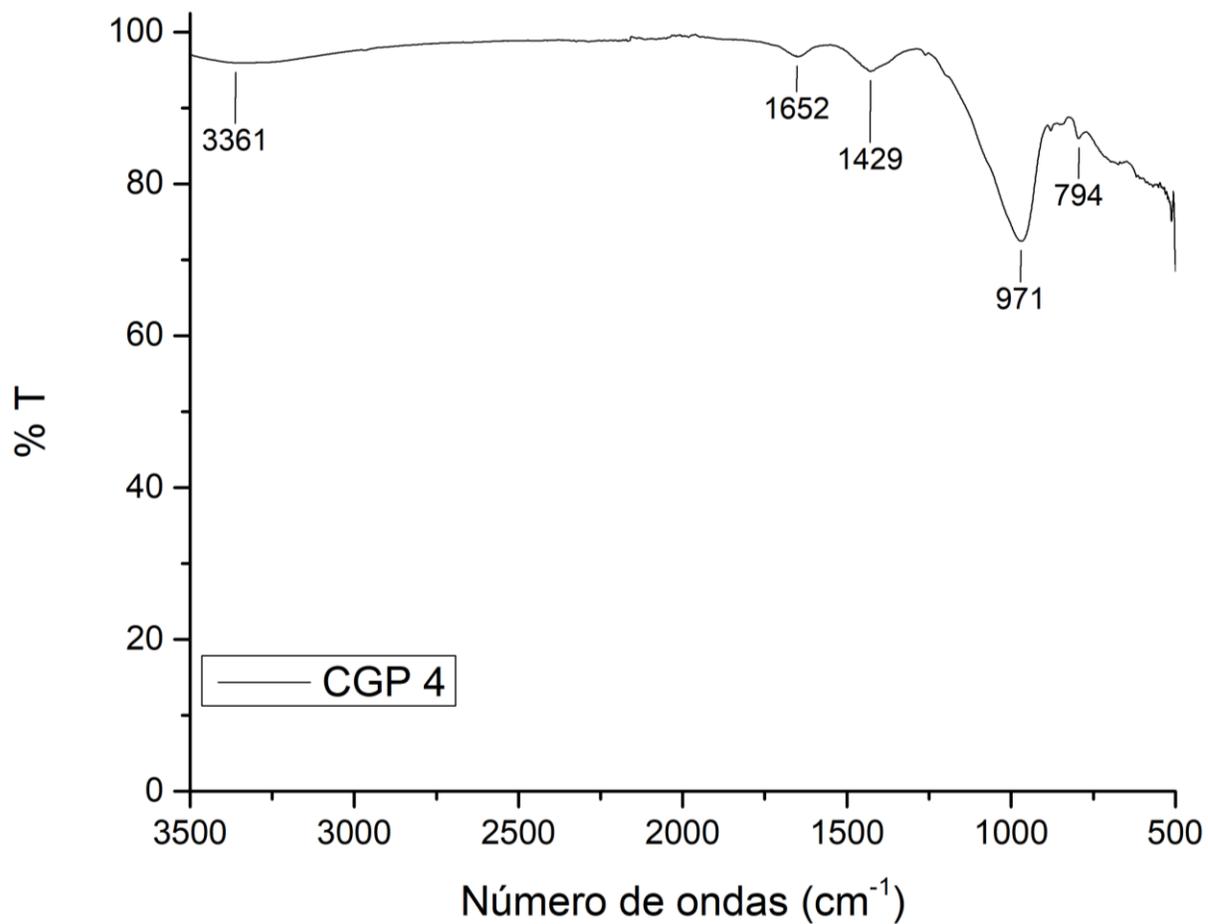


Figura B4. Espectro FTIR con las señales principales del CGP 4.

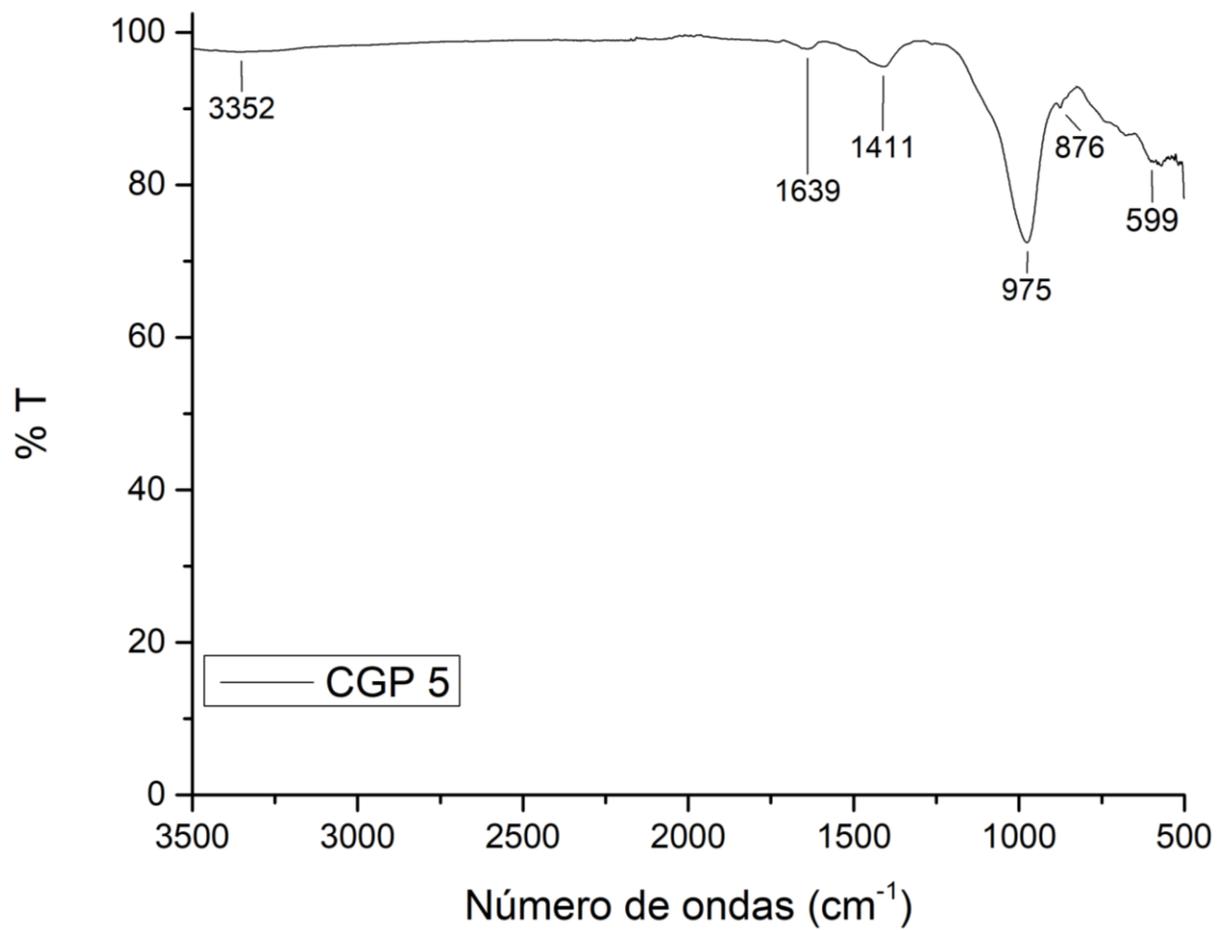


Figura B5. Espectro FTIR con las señales principales del CGP 5.

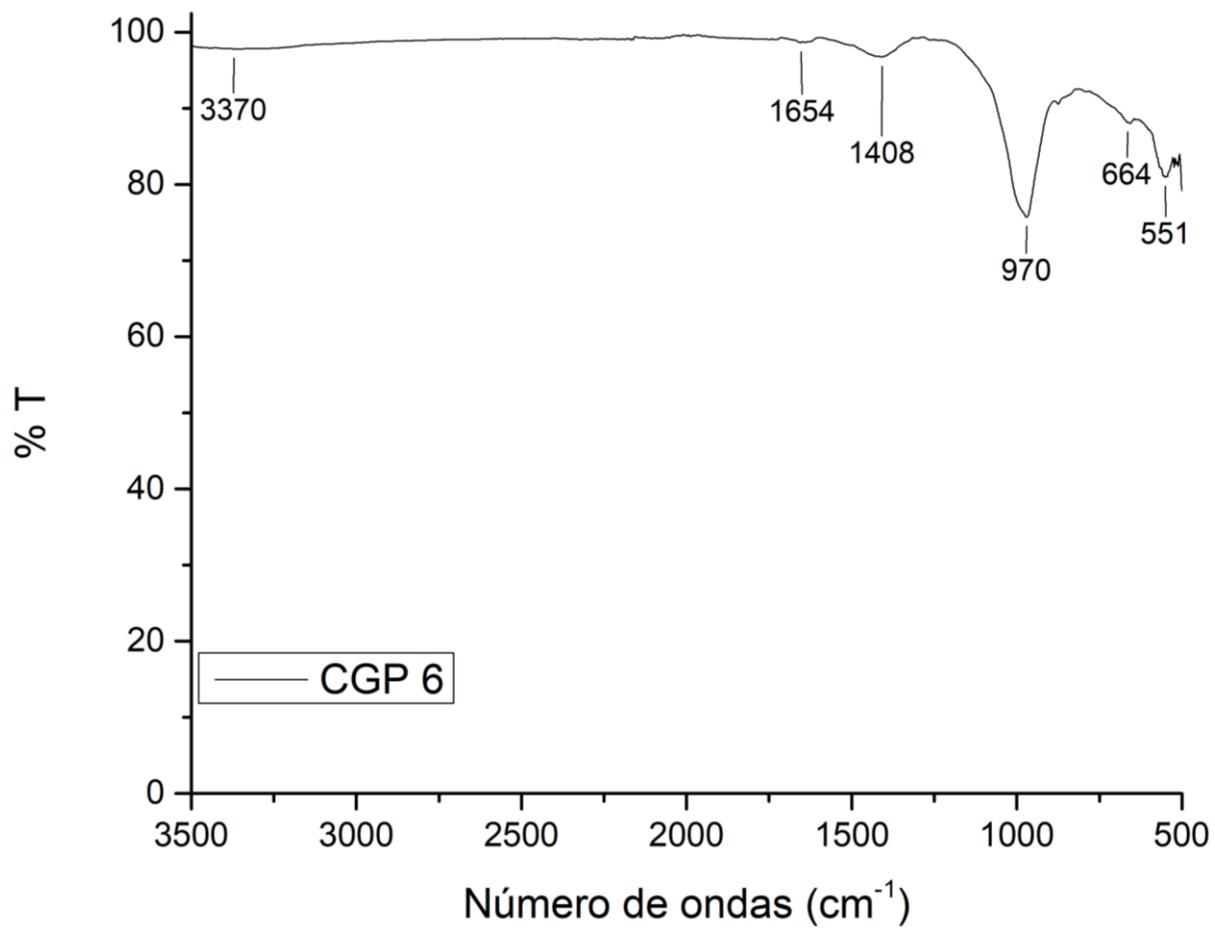


Figura B6. Espectro FTIR con las señales principales del CGP 6.

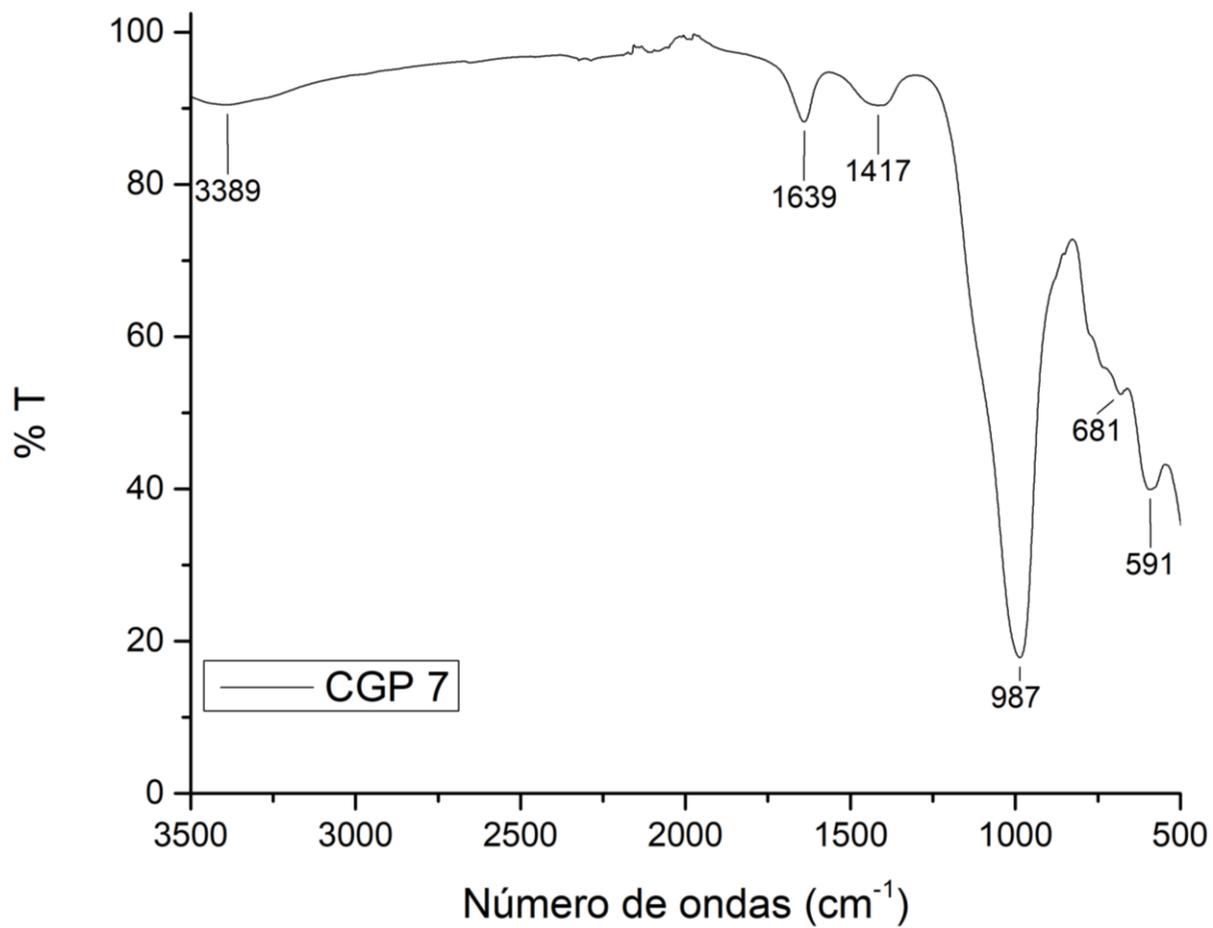


Figura B7. Espectro FTIR con las señales principales del CGP 7.

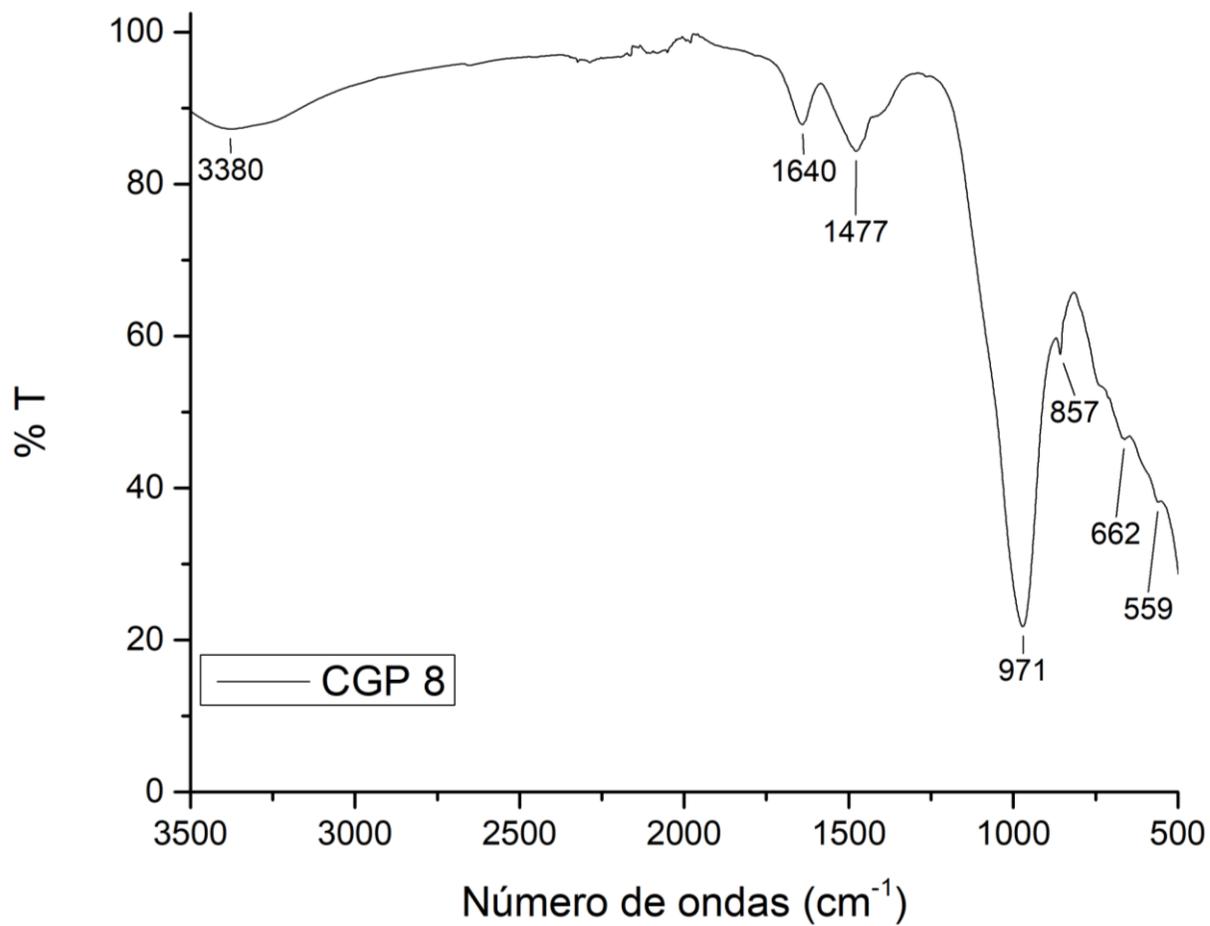


Figura B8. Espectro FTIR con las señales principales del CGP 8.

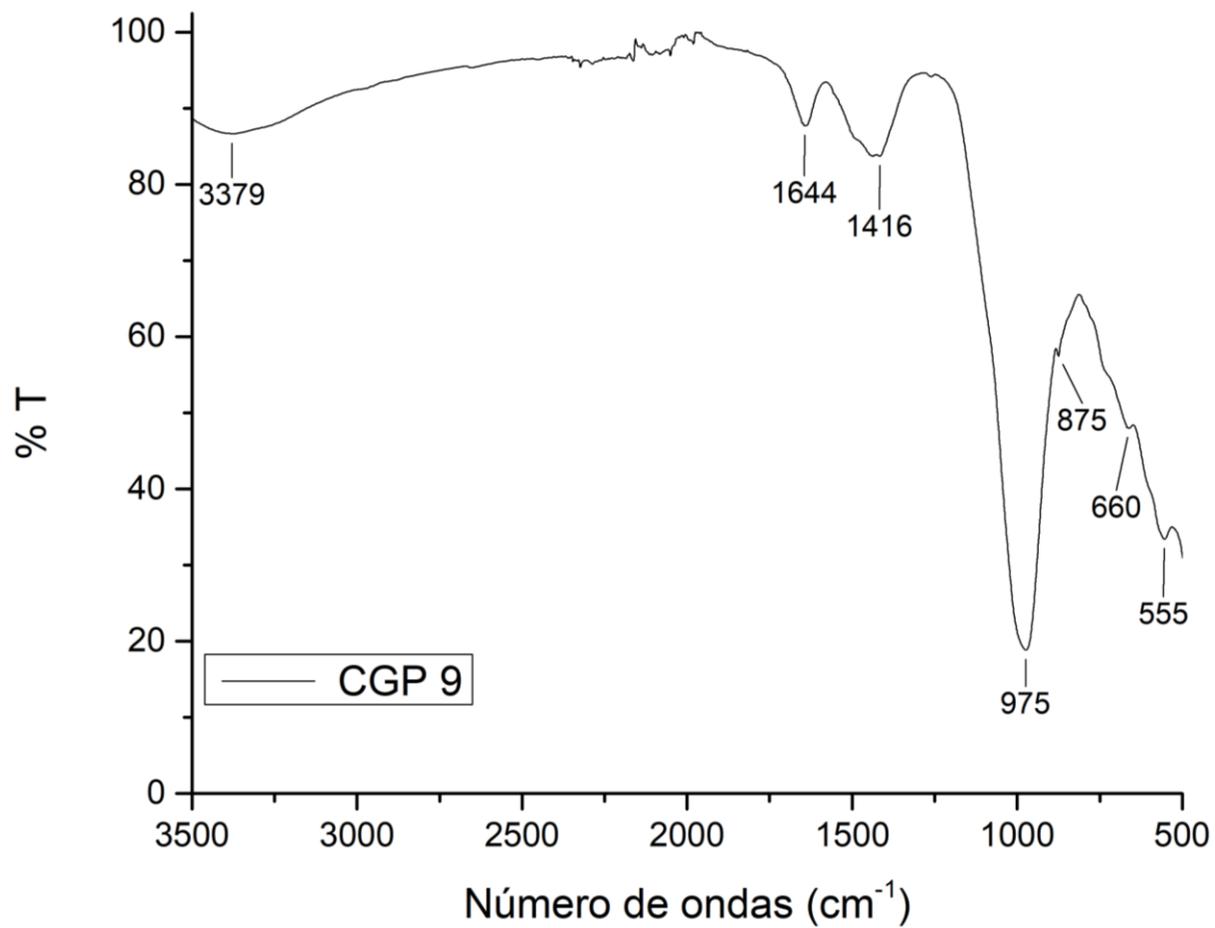


Figura B8. Espectro FTIR con las señales principales del CGP 9.

IX. Anexo C



Síntesis de un cemento geopolimérico con base en escoria de alto horno y metacaolín

*Yang Alfonso Vázquez Soto, María de Lourdes Chávez García

Laboratorio de Cerámica, Facultad de Química, UNAM. Av. Universidad 3000, Universidad Nacional Autónoma de México, Coyoacán, 04510 Cd. Mx., México
 * yang31493iqm@gmail.com

Resumen

El propósito de este trabajo fue la síntesis de cementos geopoliméricos con base en escoria de alto horno (EAH) y metacaolín (MK), activados con NaOH sin silicatos de sodio, siguiendo un diseño de experimentos (DDE) de arreglo ortogonal L9, para alcanzar resistencias a la compresión (RC) mayores que la del cemento Portland ordinario (CPO) de 20 MPa en 7 días de curado (ASTM C150). La resistencia más alta medida, dentro de la ejecución de la matriz de experimentos, fue de 31.24 MPa en 7 días de curado. El análisis del DDE, por el método Taguchi, proporcionó la combinación de factores y sus niveles que, para optimizar la RC, serán: 50 % de EAH, con 45 µm de tamaño de partícula, 10 min de reacción y un proceso de curado a 70 °C y 95% HR, para preparar un cemento geopolimérico, con una RC máxima, estimada, de 37.14 MPa en 7 días de curado.

Introducción

El cemento Portland Ordinario (CPO) es el material más utilizado, sólo después del agua.
 > Producción global anual 4,370 millones de ton.¹
 > Contribuye con 5-8% de las emisiones globales de CO₂.²
 > Para 2050, la demanda de CPO crecerá en un 250%³.

Los geopolímeros (GP) surgen como una alternativa que sustituya al CPO.
 > Emiten, respecto al CPO, 80% menos CO₂.
 > Síntesis a temperatura ambiente.
 > Reutilización de desechos.
 > Propiedades de durabilidad y resistencia a la compresión altas a edades tempranas.

La escoria de alto horno (EAH) es un subproducto de la producción de arrabio.
 > 10 millones de ton/año de arrabio se producen en México.⁴
 > 300 kg de escoria de alto horno por ton de arrabio.⁵
 > La escoria es colocada en pilas y, sólo una parte, es vendida para aditivos del CPO, base de pavimentos, relleno o nivelación de terrenos, entre otros⁵.

Metodología

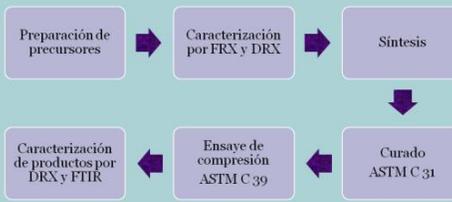
•Diseño de Experimentos (DDE)

Se realizó un diseño de experimentos de arreglo ortogonal, L9, con 4 factores y 3 niveles por cada factor. La matriz de este DDE (Tabla 1, color morado) fue la base para realizar la síntesis de nueve cementos geopoliméricos a distintas condiciones.



Síntesis en mortero de ágata

•Desarrollo experimental



Conclusiones

> La RC medida de 31.24 MPa, es la mayor dentro de la matriz de experimentos; supera en 11.24 MPa a la RC de CPO, de 20 MPa en 7 días de curado.

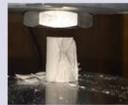
> El orden en el que influyen los factores, de manera decreciente, sobre la resistencia a la compresión es: % EAH>humedad y temperatura de curado>tamaño de partícula>tiempo de reacción.

> El desarrollo de la fase tipo C-A-S-H, relacionado al grado de geopolimerización, está en función de las condiciones de curado; su desarrollo es máximo a una temperatura de 70 °C y una humedad relativa de 95 %.

> La RC óptima se estimó en 37.14 MPa, a 7 días de curado, la cual se calculó para un porcentaje másico del 50 % de EAH, un tamaño de partícula de EAH de 45 µm, un tiempo de reacción de 10 min, y una temperatura y humedad de curado de 70 °C y 95 %, respectivamente.

Resultados y análisis

•Análisis del DDE



Medición de la RC



Figura 1. Determinación de la combinación de factores y niveles óptima.

•Caracterización

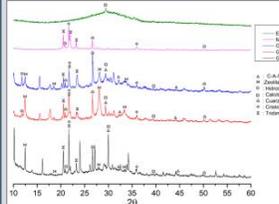


Figura 2. Difractogramas para geopolimeres y precursores.

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), figura 3, confirmó que el GP 8 tuvo un mayor grado de geopolimerización, respecto a los geopolimeres 3 y 5, lo cual se relaciona directamente con una RC alta; también se observó una mayor carbonatación para este, aunque en una proporción baja, respecto al grado de geopolimerización.

Tabla 1. Resultados de la ejecución del DDE

No. de Ejecución	Relación % S/A	Relación 1:2:5	Tiempo de curado (días)	ZAH (%)	Factores (variables)			Tiempo de curado (días)	Resistencia a la compresión (MPa)	
					Tamaño de partícula de EAH (µm)	Tiempo de reacción (min)	Temperatura (°C)			
GP 1	2	0.42	3	25	45	5	50	85	7	3.32
GP 2	2	0.35	3	50	75	10	50	85	7	12.10
GP 3	2	0.25	3	75	150	7	50	85	7	4.95
GP 4	2	0.42	3	25	75	7	60	90	7	3.23
GP 5	2	0.35	3	50	150	5	60	90	7	9.69
GP 6	2	0.25	3	75	45	10	60	90	7	8.31
GP 7	2	0.42	3	25	150	10	70	95	7	9.23
GP 8	2	0.35	3	50	45	7	70	95	7	31.24
GP 9	2	0.25	3	75	75	5	70	95	7	10.49

El análisis de resultados (fig 1), realizado con el software Minitab 17, proporcionó la contribución de los factores a la variable de respuesta, en orden decreciente, siguiente:
 % EAH>humedad y temperatura de curado>tamaño de partícula>tiempo de reacción.

El análisis determinó que la combinación de factores y niveles, para optimizar la RC, serán: 50 % de EAH, con 45 µm de tamaño de partícula, 10 min de reacción y un proceso de curado a 70 °C y 95% HR por 7 días. Se estimó una RC óptima de 37.14 MPa.

El análisis de DRX (fig. 2), verificó la transformación de los precursores en materiales geopoliméricos, por la presencia de: el tipo C-A-S-H, la hidrotalcita, productos de la activación alcalina; como fase secundaria, se observa una tipo zeolita Na-Pi. La comparación entre los difractogramas, del GP 8 (RC máxima medida), con GP 3 (baja RC) y GP 5 (mediana RC), mostró que la fase tipo C-A-S-H se desarrolló en proporción mayor en GP 8, explicando su comportamiento de RC alta; por otra parte, los GP 3 y GP 5 tuvieron un desarrollo mayor de los productos secundarios de tipo zeolita.

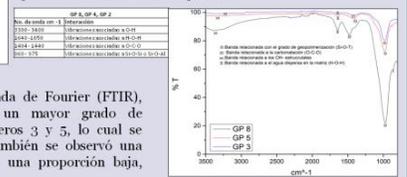


Figura 3. FTIR comparativo entre el geopolímero con mayor RC medida y los GP 5 y GP 3.

Referencias

1. <https://www.statista.com/statistics/373842/global-cement-production-forecast/>
 2. Schriener, K.L., Kirkpatrick, E.J. (2008). Innovation in use and research on construction material. *Cement and Concrete Research*, 38 (2), 128-136.
 3. Provis, J.L., Van Deventer, J.S.J. (2009). *Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications*. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.
 4. https://www.silvero.org/silvero/default/files/publicaciones/america_latina_en_2017_0.pdf
 5. http://www.cmaac.org.mx/sectores/Agua_Seminar/camero_ESCORIAS2006.pdf
 6. Proyecto PAIP 2000-0038. Facultad de Química, UNAM.
 7. Trabajo analítico de M en C. Salcedo Q. Gutiérrez, de la USAH, Facultad de Química, UNAM.

X. Bibliografía

1. Maddalena, R., Roberts, J. J., & Hamilton, A. (2018). Can Portland cement be replaced by low-carbon alternative materials? A study on the thermal properties and carbon emissions of innovative cements. *Journal of Cleaner Production*, 186, 933–942.
2. Stafford, F. N., Dias, A. C., Arroja, L., Labrincha, J. A., & Hotza, D. (2016). Life cycle assessment of the production of Portland cement: a Southern Europe case study. *Journal of Cleaner Production*, 126, 159–165.
3. Provis, J.L., Van Deventer, J.S.J. (2009). *Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications*. Elsevier. Amsterdam, The Netherlands.
4. Duxson, P., Provis, J. L., Lukey, G. C., & van Deventer, J. S. J. (2007). The role of inorganic polymer technology in the development of “green concrete.” *Cement and Concrete Research*, 37(12), 1590–1597.
5. Zhang, X., Ni, W., Wu, J., & Zhu, L. (2011). Hydration mechanism of a cementitious material prepared with Si-Mn slag. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 18(2), 234-239.
6. Maragkos, I., Giannopoulou, I. P., & Papias, D. (2009). Synthesis of ferronickel slag-based geopolymers. *Minerals Engineering*, 22(2), 196-203.
7. Kastiukas, G., & Zhou, X. (2017). Effects of waste glass on alkali-activated tungsten mining waste: Composition and mechanical properties. *Materials and Structures*, 50(4).
8. CANACERO. (2006). Escorias. Recuperado de <http://www.cmic.org.mx/mnsectores/Agua/Semarnat/canacero/escoria.htm>
9. Bernal, S. A., Mejía de Gutiérrez, R., & Provis, J. L. (2012). Engineering and durability properties of concretes based on alkali-activated granulated blast furnace slag/metakaolin blends. *Construction and Building Materials*, 33, 99–108.
10. Burciaga-Díaz, O., Escalante-García, J. I., Arellano-Aguilar, R., & Gorokhovskiy, A. (2010). Statistical Analysis of Strength Development as a Function of Various Parameters on Activated Metakaolin/Slag Cements. *Journal of the American Ceramic Society*, 93(2), 541–547.

11. Palomo, A., Krivenko, P., Garcia-Lodeiro, I., Kavalerova, E., Maltseva, O., & Fernández-Jiménez, A. (2014). A review on alkaline activation: New analytical perspectives. *Materiales De Construcción*, 64(315).
12. Hameed, A.M., Rawdhan, R.R., Al-Mishhadani, S.A. (2017). Effect of Various Factors on the Manufacturing of Geopolymer Mortar. *Archives of Science* 1: 111.
13. Davidovits, J. (1991). Geopolymers. *Journal of Thermal Analysis*, 37(8), 1633–1656.
14. Davidovits, J. (1989). Geopolymers and geopolymeric materials. *Journal of Thermal Analysis*, 35(2), 429–441.
15. Davidovits, J. (2002, Octubre 29). 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs. Recuperado de <https://www.geopolymer.org/library/technical-papers/15-30years-of-successes-and-failures-in-geopolymer-applications/>
16. Rovnaník, P. (2010). Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer. *Construction and Building Materials*, 24(7), 1176–1183.
17. Garcia-Lodeiro I., Palomo, A., Fernández-Jiménez, A. (2015). An overview of the chemistry of alkali-activated cement-based binders. En F. Pacheco-Torgal, J.A. Labrincha, C. Leonelli, A. Palomo, P. Chindaprasirt (Eds.), *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes* (p.p 19-47). Cambridge: Woodhead Publishing.
18. Balczár, I., Korim, T., Hullár, H., Boros, A., & Makó, É. (2017). Manufacture of air-cooled slag-based alkali-activated cements using mechanochemical activation. *Construction and Building Materials*, 137, 216–223.
19. Li, C., Sun, H., & Li, L. (2010). A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements. *Cement and Concrete Research*, 40(9), 1341–1349.
20. Bernal, S. A., Provis, J. L., Fernández-Jiménez, A., Krivenko, P. V., Kavalerova, E., Palacios, M., & Shi, C. (2013). Binder Chemistry – High-Calcium Alkali-Activated Materials. *RILEM State-of-the-Art Reports*, 59–91.

21. Krivenko, P. (2017). Why alkaline activation - 60 years of the theory and practice of alkali-activated materials. *Journal of Ceramic Science and Technology*, 8 (3), 323-333.
22. Myers, R. J., Bernal, S. A., San Nicolas, R., & Provis, J. L. (2013). Generalized Structural Description of Calcium–Sodium Aluminosilicate Hydrate Gels: The Cross-Linked Substituted Tobermorite Model. *Langmuir*, 29(17), 5294–5306.
23. Grangeon, S., Claret, F., Roosz, C., Sato, T., Gaboreau, S., & Linard, Y. (2016). Structure of nanocrystalline calcium silicate hydrates: insights from X-ray diffraction, synchrotron X-ray absorption and nuclear magnetic resonance. *Journal of Applied Crystallography*, 49(3), 771–783.
24. Palomo, A., Krivenko, P., Garcia-Lodeiro, I., Kavalerova, E., Maltseva, O., Fernández-Jiménez, A. (2014). A review on alkaline activation: new analytical perspectives. *Materiales de Construcción* 64 (315), e022.
25. Garcia-Lodeiro, I., Palomo, A., Fernández-Jiménez, A., & Macphee, D. E. (2011). Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. *Cement and Concrete Research*, 41(9), 923–931.
26. Samson, G., Cyr, M., & Gao, X. X. (2017). Formulation and characterization of blended alkali-activated materials based on flash-calcined metakaolin, fly ash and GGBS. *Construction and Building Materials*, 144, 50–64.
27. Lahoti, M., Narang, P., Tan, K. H., & Yang, E.-H. (2017). Mix design factors and strength prediction of metakaolin-based geopolymer. *Ceramics International*, 43(14), 11433–11441.
28. Provis, J. L. (2013). Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what? *Materials and Structures*, 47(1-2), 11–25.
29. Zuhua, Z., Xiao, Y., Huajun, Z., & Yue, C. (2009). Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer. *Applied Clay Science*, 43(2), 218–223.
30. Provis, J. L., Yong, C. Z., Duxson, P., & van Deventer, J. S. J. (2009). Correlating mechanical and thermal properties of sodium silicate-fly ash geopolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 336(1-3), 57–63.

31. Nikoloutsopoulos, N., Sotiropoulou, A., Kakali, G., & Tsvilis, S. (2018). The effect of Solid/Liquid ratio on setting time, workability and compressive strength of fly ash based geopolymers. *Materials Today: Proceedings*, 5(14), 27441-27445.
32. Bernal, S. A., Rodríguez, E. D., Mejía de Gutiérrez, R., Gordillo, M., & Provis, J. L. (2011). Mechanical and thermal characterisation of geopolymers based on silicate-activated metakaolin/slag blends. *Journal of Materials Science*, 46(16), 5477–5486.
33. Buchwald, A., Hilbig, H., & Kaps, C. (2007). Alkali-activated metakaolin-slag blends—performance and structure in dependence of their composition. *Journal of Materials Science*, 42(9), 3024–3032.
34. Furlani, E., Maschio, S., Magnan, M., Aneggi, E., Andreatta, F., Lekka, M., Lanzutti, A., Fedrizzi, L. (2018). Synthesis and characterization of geopolymers containing blends of unprocessed steel slag and metakaolin: The role of slag particle size. *Ceramics International*, 44(5), 5226–5232.
35. Nath, S. K., & Kumar, S. (2019). Reaction kinetics of fly ash geopolymerization: Role of particle size controlled by using ball mill. *Advanced Powder Technology*, 30(5), 1079-1088.
36. Wan, Q., Rao, F., Song, S., García, R. E., Estrella, R. M., Patiño, C. L., & Zhang, Y. (2017). Geopolymerization reaction, microstructure and simulation of metakaolin-based geopolymers at extended Si/Al ratios. *Cement and Concrete Composites*, 79, 45–52.
37. Mo, B., Zhu, H., Cui, X., He, Y., & Gong, S. (2014). Effect of curing temperature on geopolymerization of metakaolin-based geopolymers. *Applied Clay Science*, 99, 144–148.
38. Bakria, A. M. M. A., Kamarudin, H., BinHussain, M., Nizar, I. K., Zarina, Y., & Rafiza, A. R. (2011). The Effect of Curing Temperature on Physical and Chemical Properties of Geopolymers. *Physics Procedia*, 22, 286–291.
39. Burciaga-Díaz, O., Gómez-Zamorano, L. Y., & Escalante-García, J. I. (2016). Influence of the long term curing temperature on the hydration of alkaline binders of blast furnace slag-metakaolin. *Construction and Building Materials*, 113, 917–926.

40. Criado, M., Fernández Jiménez, A., Sobrados, I., Palomo, A., & Sanz, J. (2012). Effect of relative humidity on the reaction products of alkali activated fly ash. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(11), 2799–2807.
41. Hadi, M. N. S., Farhan, N. A., & Sheikh, M. N. (2017). Design of geopolymer concrete with GGBFS at ambient curing condition using Taguchi method. *Construction and Building Materials*, 140, 424–431.
42. Ruefer, H. (2018). *Living Without Mathematical Statistics: Accurate Analysis, Diagnosis, and Prognosis Based on the Taguchi Method*. Springer.
43. Peyronnard, O., & Benzaazoua, M. (2012). Alternative by-product based binders for cemented mine backfill: Recipes optimization using Taguchi method. *Minerals Engineering*, 29, 28–38.
44. ASTM C 31. (2013). *Standard Practice for Making and Curing Concrete Test Specimens in the Field*. ASTM International, West Conshohocken, PA.
45. ASTM C 39. (2013). *Standard Method of Test for Compressive Strength of Cylindrical Concrete Specimens*. ASTM International, West Conshohocken, PA.
46. Krivenko P. V. (1992), 'Alkaline cements', 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, India.
47. Khatib, J. M., Baalbaki, O., & ElKordi, A. A. (2018). Metakaolin. *Waste and Supplementary Cementitious Materials in Concrete*, 493–511.
48. Provis, J. L., Yong, S. L., & van Deventer, J. S. J. (2015). Characterising the Reaction of Metakaolin in an Alkaline Environment by XPS, and Time- and Spatially-Resolved FTIR Spectroscopy. *Calcined Clays for Sustainable Concrete*, 299–304.
49. Belmokhtar, N., Ammari, M., Brigui, J., & Ben allal Laïla. (2017). Comparison of the microstructure and the compressive strength of two geopolymers derived from Metakaolin and an industrial sludge. *Construction and Building Materials*, 146, 621–629.
50. Balo, A. M., Rahier, H., Mobili, A., Katsiki, A., Fagel, N., Chinje, U. M., & Njopwouo, D. (2018). Metakaolin-based inorganic polymer synthesis using cotton shell ash as sole alkaline activator. *Construction and Building Materials*, 191, 1011–1022.
51. Abdel-Gawwad, H. A., & Abo-El-Enein, S. A. (2016). A novel method to produce dry geopolymer cement powder. *HBRC Journal*, 12(1), 13–24

52. Hassani, M., Vessalas, K., Sirivivatnanon, V., & Baweja, D. (2017). Influence of permeability-reducing admixtures on water penetration in concrete. *ACI Materials Journal*, 114(6), 911-922.
53. Allahverdi, A., Najafi Kani, E., & Shaverdi, B. (2017). Carbonation Versus Efflorescence in Alkali-Activated Blast-Furnace Slag in Relation with Chemical Composition of Activator. *International Journal of Civil Engineering*, 15(4), 565–573.
54. Bai, T., Song, Z.-G., Wu, Y.-G., Hu, X.-D., & Bai, H. (2018). Influence of steel slag on the mechanical properties and curing time of metakaolin geopolymer. *Ceramics International*, 44(13), 15706–15713.
55. Treacy, M. M., & Higgins, J. B. (2007). *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites fifth (5th) revised edition*. Elsevier.