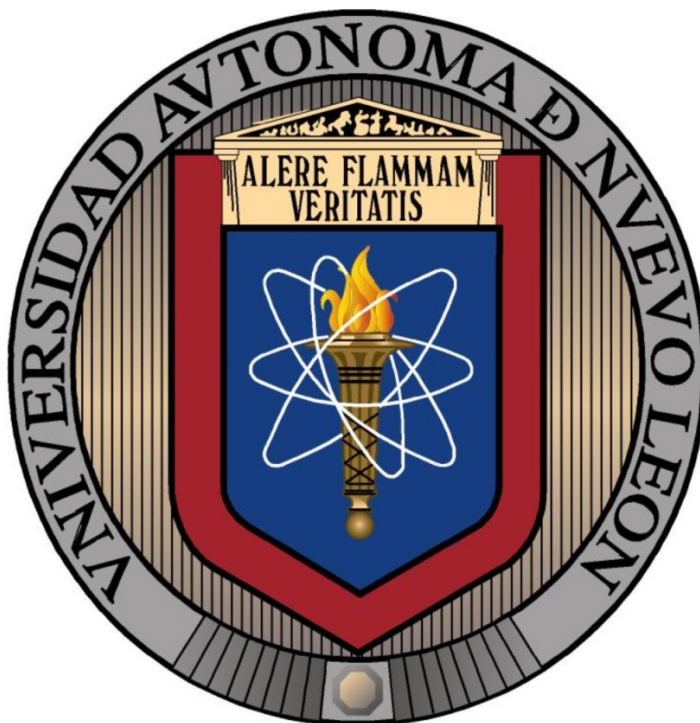


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**



**CARACTERIZACIÓN DE GEOPOLÍMEROS BASE CENIZA  
VOLANTE Y ESCORIA GRANULADA DE ALTO HORNO**

Escrito por:

**Rolando Enrique González Acuña**

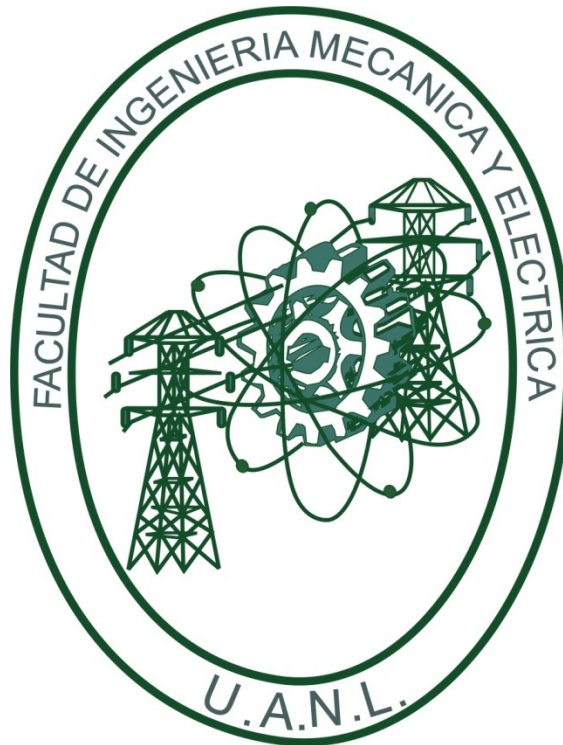
como requisito para la obtención del título:

**Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con  
Especialidad en Materiales**

Monterrey, Nuevo León, México

Enero 2012

# **FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



## **CARACTERIZACIÓN DE GEOPOLÍMEROS BASE CENIZA VOLANTE Y ESCORIA GRANULADA DE ALTO HORNO**

Escrito por:

**Rolando Enrique González Acuña**

como requisito para la obtención del título:

**Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con  
Especialidad en Materiales**

**Monterrey, Nuevo León, México**

**Enero 2012**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de evaluación recomendamos que la tesis **“Caracterización de Geopolímeros Base Ceniza Volante y Escoria Granulada de Alto Horno”** realizada por el I.M.A. Rolando Enrique González Acuña, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

El comité de tesis

---

Dra. Lauren Y. Gómez Zamorano  
Asesor

---

Dr. Jorge Leobardo Acevedo Dávila  
Revisor

---

Dra. Ana María Guzmán Hernández  
Revisor

---

Dr. Moisés Hinojosa Rivera  
Subdirector de Estudios de Posgrado

Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L., Enero 2012

## **Agradecimientos**

A Dios, a mi familia, a mis amigos y a mis compañeros por su apoyo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por haber financiado mis estudios.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León, a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica y a la Universidad de Illinois por haberme facilitado el uso de sus instalaciones.

A mi amiga y asesora la Dra. Lauren Y. Gómez Zamorano por haberme apoyado en todo momento en la realización de este trabajo.



## Dedicatoria

*Para todos aquellos que buscan acabar con la dependencia del extranjero y encaminan a México rumbo a la vanguardia tecnológica...he aquí una contribución mas.*



# Índice

<b>AGRADECIMIENTOS .....</b>	<b>IV</b>
<b>DEDICATORIA .....</b>	<b>V</b>
<b>ÍNDICE .....</b>	<b>VI</b>
<b>NOMENCLATURA.....</b>	<b>VIII</b>
<b>RESUMEN .....</b>	<b>IX</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>X</b>
<b>CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
1.1 HIPÓTESIS.....	2
1.2 OBJETIVO GENERAL .....	3
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
<b>CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES .....</b>	<b>4</b>
2.1 ¿QUÉ SON LOS GEOPOLÍMEROS?.....	4
2.2 PRIMERAS INVESTIGACIONES .....	4
2.3 MATERIAS PRIMAS .....	5
2.3.1 Escoria Granulada de Alto Horno.....	6
2.3.2 Ceniza Volante de Carbón.....	8
2.3.3 Activadores Alcalinos .....	8
2.4 SÍNTESIS DE GEOPOLÍMEROS .....	9
2.4.1 Variables Principales .....	9
2.4.2 Mecanismo de Reacción .....	10
2.4.3 Enlaces de los Aluminosilicatos.....	14
2.5 PROPIEDADES Y APLICACIONES.....	15
<b>CAPÍTULO 3: EXPERIMENTACIÓN .....</b>	<b>17</b>
3.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA .....	17
3.2 PREPARACIÓN DE MEZCLAS Y COMPRESIÓN. ....	18
3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X .....	19
3.4 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR EN ESTADO SÓLIDO.....	19
3.5 CICLOS DE CONGELAMIENTO Y DESCONGELAMIENTO.....	19
3.6 REOLOGÍA Y REFLEXIÓN DE ONDAS ULTRASÓNICAS.....	20
3.7 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X .....	20
<b>CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>22</b>
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA .....	22
4.2 PREPARACIÓN DE MEZCLAS Y COMPRESIÓN. ....	26
4.2.1 Preliminares .....	26
4.2.2 Sistemas Definitivos .....	27
4.2.3 Resultados de Compresión.....	28
4.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X .....	31
4.4 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR EN ESTADO SÓLIDO.....	34
4.4.1 <sup>29</sup> Si.....	35
4.4.1.1 Deconvolución de la CV y del Geopolímero base CV .....	38
4.4.1.2 Deconvolución de la Escoria y de la Escoria Activada .....	43
4.4.2 <sup>27</sup> Al.....	49
4.4.2.1 Deconvolución de la CV y el Geopolímero Base CV .....	50



4.4.2.2 Deconvolución de la Escoria y el Geopolímero Base Escoria.....	52
4.5 CICLOS DE CONGELAMIENTO Y DESCONGELAMIENTO.....	53
4.6 REOLOGÍA Y REFLEXIÓN DE ONDAS ULTRASÓNICAS.....	57
4.6.1 Reología.....	57
4.6.2 Reflexión de Ondas Ultrasónicas.....	60
4.7 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA .....	62
<b>CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES.....</b>	<b>68</b>
5.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA .....	68
5.2 PREPARACIÓN DE MEZCLAS Y RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN.....	68
5.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X .....	69
5.4 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR EN ESTADO SÓLIDO.....	69
5.5 CICLOS DE CONGELAMIENTO Y DESCONGELAMIENTO.....	70
5.6 REOLOGÍA Y REFLEXIÓN DE ONDAS ULTRASÓNICAS.....	71
5.7 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA .....	71
5.8 OBSERVACIONES GENERALES Y RECOMENDACIONES.....	72
<b>LISTA DE TABLAS .....</b>	<b>74</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>75</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>77</b>



## Nomenclatura

<b>Abreviación</b>	<b>Significado</b>
c/d	Congelamiento / Descongelamiento
CPO	Cemento Portland Ordinario
CSH	Silicato de Calcio Hidratado
CV	Ceniza Volante de Carbón
DRX	Difracción de Rayos X
E	Escoria Granulada de Alto Horno
EDX	Espectroscopía por Dispersión de Energía
FRX	Fluorescencia de Rayos X
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
RMN	Resonancia Magnética Nuclear en Estado Sólido
SS	Silicato de Sodio
UWR	Reflexión de Ondas Ultrasónicas



## Resumen

Los geopolímeros son un grupo de materiales cementantes que se crean a partir de polvos ricos en aluminosilicatos como es el caso de algunos desechos industriales. Las propiedades que desarrollan generalmente son superiores a las del cemento Portland ordinario, haciendo de ellos un material atractivo para la industria de la construcción.

En este estudio se trabajó con geopolímeros base escoria granulada de alto horno y con ceniza volante de carbón. Se prepararon pastas empleando las relaciones molares:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ . Se curaron durante 28 días y se evaluó la resistencia a la compresión. Las muestras se caracterizaron mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y resonancia magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$  para identificar cambios en la estructura del material. Se hicieron estudios de reología y de reflexión de ondas ultrasónicas para observar el fraguado en el material. Muestras selectas se sometieron a ensayos de congelamiento y descongelamiento para observar su comportamiento. Se observó que la resistencia a la compresión es superior a la del cemento Portland ordinario a tan solo 3 días de edad. Se identificaron enlaces  $\text{Q}^x$  y  $\text{Q}^x(1\text{Al})$  como producto principal de la reacción del material base ceniza y el CSH como producto principal de la reacción del geopolímero base escoria. Mediante microscopía se observaron anillos de reacción en estado sólido alrededor de las partículas de ceniza y escoria. Se observó que los geopolímeros necesitan de temperaturas superiores a la ambiental para mejorar su resistencia a la compresión y, en algunos casos, para llegar a fraguar.

En base a los resultados obtenidos es posible señalar que los geopolímeros son materiales muy versátiles con un gran potencial, pero se deben de afinar ciertos detalles antes de que puedan competir en el mercado del cemento Portland como materiales de construcción.



## Abstract

Geopolymers are a group of cementitious materials created from an aluminosilicate rich powder such as some industrial wastes. The properties they develop are usually superior to those of ordinary Portland cement, making of them an attractive material for the construction industry.

In this study, work was done on geopolymers based on granulated blast furnace slag and carbon fly ash. Pastes were prepared considering the molar ratios:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ . They were cured from 3 to 28 days and their compression resistance was evaluated. The samples were characterized using X ray diffraction, scanning electron microscopy, and magic angle spinning nuclear magnetic resonance for  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  in order to identify structural changes in the material. Rheology and ultrasonic wave reflection studies were done on the material to observe its setting behavior. Some pastes were exposed to freezing and thawing to observe its behavior. The compression strength results were greater at 3 days than that of ordinary Portland cement.  $\text{Q}^x$  and  $\text{Q}^x(1\text{Al})$  bonds were identified as the main reaction product of the material based in fly ash, and CSH was identified as the main reaction product of the material based in slag. By means of scanning electron microscopy, solid-state reaction rings were observed around the fly ash and slag particles. It was observed that geopolymers needed higher than room temperature to improve their compression resistance or, in some cases, to be able to set.

Following the results it can be pointed out that geopolymers are very versatile materials with great potential, but certain details need tuning before they could compete in the market with ordinary Portland cement as construction materials.

## Capítulo 1: Introducción

A lo largo de los años la industria mexicana ha generado desechos que se han estado acumulando en ciertas regiones del país. Algunos de los más importantes incluyen los subproductos de la manufactura de metales y de la quema de carbón para la generación de energía. La acumulación de estos materiales no solo afecta directamente al ecosistema, sino que también tiene repercusiones de otro tipo como: el uso de grandes extensiones de tierra para su almacenamiento; el costo de oportunidad por no aprovechar las tierras y por alejar de la zona a inversionistas; el costo adicional que sufre la empresa por la administración y el equipo pesado que se requiere para su transporte y acomodo, con un consecuente incremento en el precio de los productos; el daño a la salud de los pobladores que viven en las zonas aledañas y una reducción de su calidad de vida; la imagen negativa que brinda al turismo de las zonas afectadas, a las empresas que acumulan estos desechos y a los gobiernos locales al permitir que las empresas acumulen los desechos; entre otras cosas. Definitivamente este no es un problema exclusivo de nuestro país, alrededor del mundo los gobiernos y las empresas han estado lidiando con estos desechos y buscando maneras de solucionar el problema que representan.

Existe una solución: encontrar un uso para estos materiales. Para lograrlo los gobiernos y las empresas deben facilitar el acceso a éstos, estimular y apoyar económicamente a los científicos, investigadores, ingenieros, diseñadores y emprendedores, para que se encuentre un uso adecuado de los desechos y se desarrollen productos que puedan ser utilizados como materia prima. Está claro que al referirnos a "los desechos" no se habla de un solo material en particular,



sino de una gran variedad de materiales inherentes al proceso en que se generan.

Este estudio se enfocó en aquellos desechos que están principalmente compuestos de óxidos de aluminio, silicio y calcio. Se crearon materiales cementantes conocidos como geopolímeros o cementos activados alcalinamente utilizando como materias primas la escoria granulada de alto horno, que es el subproducto de la producción del acero; y la ceniza volante de carbón, que es el subproducto de la quema de carbón para la generación de energía eléctrica.

Los geopolímeros son materiales que pueden entrar al mercado de la construcción como competidor directo del cemento Portland ordinario y que presentan ciertas ventajas sobre éste, tales como: su síntesis requiere de menor energía y contamina menos, presentan mejores propiedades mecánicas, tienen mayor resistencia a ataques químicos, entre otras cosas. Sin embargo, es un material complejo y muchos científicos alrededor del mundo lo están estudiando.

Con el fin de encontrar una aplicación para los desechos mencionados y de contribuir con el desarrollo e investigación de los geopolímeros, se presentará a lo largo de todo el documento información referente a la síntesis de las pastas que se crearon, las variables más importantes que se consideraron, las propiedades del producto que se sintetizó, los resultados de la caracterización, ventajas frente a productos similares y las desventajas que presenta para su comercialización.

## **1.1 Hipótesis**

Se podrán utilizar la escoria granulada de alto horno y la ceniza volante disponibles en México para fabricar cementos activados alcalinamente que puedan ser empleados en diversas aplicaciones.





## 1.2 Objetivo General

Estudiar el comportamiento mecánico de las pastas geopoliméricas base escoria granulada de alto horno y ceniza volante, analizando además de su microestructura, su interacción química con los activadores empleados.

## 1.3 Objetivos Específicos

- Obtención, preparación y caracterización de la escoria de alto horno y de la ceniza volante, mediante fluorescencia de rayos X, análisis granulométrico, microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X.
- Elaboración de sistemas preliminares para evaluar el efecto de las materias primas y la mezcla de ellas en la trabajabilidad y resistencia a la compresión de los sistemas sintetizados, poniendo énfasis en el efecto de las relaciones molares  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ .
- Fabricación de los sistemas geopoliméricos empleando los resultados obtenidos de las pruebas preliminares y evaluación de los mismos mediante:
  - Estudio de la resistencia a la compresión.
  - Análisis de la distribución de las fases presentes, su microestructura y su composición química mediante microscopía electrónica de barrido.
  - Estudio de los cambios que sufre la materia prima antes y después de la geopolimerización mediante difracción de rayos X.
  - Análisis por resonancia magnética nuclear en estado sólido para identificar los enlaces atómicos presentes en las pastas.
  - Estudio de los efectos de los ciclos de congelamiento y descongelamiento en estos materiales.
  - Seguimiento del comportamiento del fraguado mediante reología y reflexión de ondas ultrasónicas.
- Comparar las ventajas y desventajas que estos materiales tendrían para su uso comercial y sugerir aplicaciones.

## **Capítulo 2: Antecedentes**

### **2.1 ¿Qué son los Geopolímeros?**

Se le conoce como geopolímeros a un grupo de materiales cementantes que se sintetizan al poner en contacto materiales compuestos primordialmente de aluminosilicatos con una solución alcalina, los cuales forman una pasta que fragua y obtiene resistencia mecánica con el tiempo.

También son conocidos de otras maneras tales como aluminosilicatos vítreos de baja temperatura, cementos activados alcalinamente, geocementos, cerámicos con uniones alcalinas, concretos de polímeros inorgánicos, hidrocerámicos, entre otros<sup>1</sup>.

### **2.2 Primeras Investigaciones**

El científico francés Joseph Davidovits bautizó a estos materiales con el nombre de geopolímeros<sup>2</sup>. Él afirma que se utilizaron desde la construcción de las pirámides de Egipto<sup>3</sup>. Sin embargo, también existen otros investigadores que le acreditan los primeros estudios de estos cementantes a un grupo de científicos<sup>4</sup>: Los primeros los llevó a cabo el investigador alemán Kuhl, quien en 1930 investigó el comportamiento del fraguado de escorias activadas con potasa cáustica, años después, en 1937 Chassevent continuó la investigación del tema y midió la reactividad de las



escorias activándolas con sosa y potasa cáustica. En 1940 el científico belga Purdon estudió escorias activadas con sosa cáustica o álcalis cáusticos. Más tarde en 1957 el ruso Glukhovsky dio un gran paso al proponer un modelo de la reacción que se llevaba a cabo y clasificar a estos cementantes en 2 grupos. Esto lo logró después de haber sintetizado varios cementos a base de escorias, arcillas y rocas vítreas. Posteriormente las investigaciones continuaron en diferentes países. En la década de los 70's el trabajo de Joseph Davidovits fue el que recibió más atención. Él estudió diversas propiedades de estos materiales, creó una nomenclatura para los enlaces atómicos, exploró muchas aplicaciones para estos y patentó diversos productos<sup>5</sup>.

Dado el atractivo comercial de estos materiales, varias empresas han comenzado a desarrollar productos basados en geopolímeros. Incluso algunas han utilizado estos materiales en escala industrial para diversas aplicaciones específicas. Algunas de ellas son Lone Star Industries (EU), Huls Troisdorf AG (Alemania) y Geopolymere Sarl (Francia)<sup>6</sup>. También existe una empresa australiana de nombre Zeobond<sup>7</sup> que ha empezado a comercializar concretos y piezas prefabricadas utilizando estos cementos bajo diferentes marcas comerciales.

## 2.3 Materias Primas

Para la producción de geopolímeros se pueden emplear diversas materias primas. Algunas comúnmente utilizadas son la escoria granulada de alto horno, la escoria granulada de fósforo, la escoria de acero, escorias no ferrosas, la ceniza volante de carbón, el humo de sílice y el metacaolín, entre otras<sup>4</sup>. Incluso se pueden utilizar materiales de desecho que no son útiles para incorporarlos al cemento Portland debido a su composición química<sup>8</sup>. Para obtener geopolímeros con mejores propiedades mecánicas



se busca que las materias primas sean vítreas en la mayor medida posible y de preferencia tener un tamaño de partícula pequeño para incrementar el área superficial. Sin embargo, estos materiales por si solos no formarán el geopolímero, sino que también se requieren activadores alcalinos que inicien la reacción química.

Como se mencionó anteriormente, las materias primas que se utilizaron en este trabajo de investigación son la escoria de alto horno y la ceniza volante, por lo que a continuación serán descritas.

### **2.3.1 Escoria Granulada de Alto Horno**

Existen varios métodos para producir hierro y acero. Uno de ellos es a través de un alto horno. A éste se le introducen minerales ricos en hierro, coque y piedra caliza por la parte superior y conforme descienden ocurre una serie de reacciones químicas que terminan por convertir el oxígeno contenido en el mineral de hierro en  $\text{CO}_2$  y por eliminar algunas otras impurezas<sup>9</sup>. Una vez ocurrido este proceso durante el descenso, el material llega a la base del alto horno y se separa por la diferencia en densidades. En la parte inferior se tiene el hierro líquido y arriba de éste una capa de un material conocido como escoria<sup>10</sup>, compuesta principalmente por óxidos de silicio, calcio y aluminio<sup>11</sup>. El proceso continúa con la extracción de la capa de escoria por un lado y con la extracción del hierro líquido, conocido como arrabio, por el otro. En este documento no se explicará a detalle el proceso de la producción del acero y sólo se mencionará la ruta que sigue la escoria.

La capa de escoria que se encuentra a temperaturas por arriba de los  $1500^\circ\text{C}$ <sup>12</sup> puede seguir dos caminos<sup>13</sup>: el primero de ellos es que se deje enfriar lentamente provocando que el material cristalice; la segunda opción es que se enfríe rápidamente, generalmente con agua y con ello la escoria



mantenga una estructura vítrea. Cuando la escoria es enfriada rápidamente se le llama escoria granulada de alto horno<sup>14</sup>. Para fines prácticos a lo largo de este documento cuando se haga mención de la "escoria" o E, se estará refiriendo a ésta.

La escoria está compuesta principalmente de SiO<sub>2</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MgO<sup>15</sup>. La cantidad presente de estos componentes varía mucho dependiendo de las composiciones del mineral de hierro, de la piedra caliza, del coque y del proceso particular de cada alto horno. La escoria es un material hidráulico, lo que significa que tiende a fraguar al reaccionar con el agua<sup>16</sup>. Existen diferentes maneras de medir la reactividad hidráulica de la escoria. Una de ellas es a través de los índices hidráulicos que se calculan en base a la composición química del material; la tabla 1 muestra las fórmulas para calcularlos. Para que se considere como escoria granulada de alto horno y para que ésta pueda ser empleada como material cementante, debe de contener material amorfo en al menos 2/3 de la masa de la suma de SiO<sub>2</sub>, CaO y MgO y la relación de (CaO+MgO)/SiO<sub>2</sub> debe de ser mayor a 1<sup>17</sup>.

**Tabla 1:** Fórmulas para calcular los índices hidráulicos<sup>4</sup>.

Tipo	Índice Hidráulico	
I	$K_1 = 100 - \text{SiO}_2$	$K_2 = \frac{100 - \text{SiO}_2}{\text{SiO}_2}$
	$K_3 = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$	$K_4 = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 - 10}{\text{SiO}_2}$
	$K_5 = \frac{\text{CaO} + 1.4\text{MgO} + 0.6\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$	$K_3 = \text{CaO} + 0.5\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 - 2.0\text{SiO}_2$
	$K_7 = \frac{6\text{CaO} + 3\text{Al}_2\text{O}_3}{7\text{SiO}_2 + 4\text{MgO}}$	
II	$K_8 = \frac{\text{CaO} + 0.5\text{MgO} + \text{CaS}}{\text{SiO}_2 + \text{MnO}}$	$K_9 = \frac{\text{CaO} + 0.5\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2 + \text{FeO} + (\text{MnO})^2}$
	$K_{10} = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{BaO}}{\text{SiO}_2 + \text{MnO}}$	$K_{11} = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2 + \text{MnO} + \text{TiO}_2}$
III	$K_{12} = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} + 0.3\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2 + 0.7\text{Al}_2\text{O}_3}$	$K_{13} = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + 0.5\text{Al}_2\text{O}_3}$



### 2.3.2 Ceniza Volante de Carbón

Algunas plantas generadoras de energía eléctrica pulverizan el carbón, lo queman y emplean el calor emitido para calentar agua, evaporarla y mover una turbina conectada a un generador; de esta manera se genera electricidad<sup>18</sup>. Sin embargo, al pulverizar el carbón y quemarlo en las calderas se obtienen grandes cantidades de unas partículas sólidas, huecas y muy pequeñas llamadas ceniza volante de carbón<sup>19</sup>, a la que se hará mención de ahora en adelante únicamente como "ceniza" o como CV por sus siglas.

La CV esta compuesta principalmente de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaO}^4$ . Gran parte de las partículas tienen una estructura vítrea con dimensiones que oscilan entre 1-100  $\mu\text{m}$  o más<sup>20</sup>. Presentan una morfología esférica o redondeada compuesta de 3 tipos de partículas: las cenoesferas que son huecas, las pleroesferas que son huecas pero contienen partículas dentro de ellas y finalmente también se pueden encontrar partículas de forma irregular<sup>21</sup>.

La CV tiene características distintas de un lugar a otro debido a varios factores, entre ellos la composición química del carbón que se quemó, el diseño de las plantas, el método de recolección de la CV, el manejo del material, etc<sup>11</sup>. Para ayudar a su clasificación la norma ASTM C 618 indica que si la suma de  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > 70\%$ , la CV es de clase F, y si es menor a 70% pero mayor a 50%, la CV es de clase C<sup>22</sup>.

### 2.3.3 Activadores Alcalinos

Los elementos del grupo I de la tabla periódica son los metales alcalinos (excepto el hidrógeno). Tienen un electrón en su última capa de valencia y siempre están presentes en la naturaleza como compuestos, nunca en



estado natural ya que reaccionan muy fácilmente<sup>23</sup>. También pueden obtenerse de manera artificial por diferentes procesos químicos.

Estos elementos pueden formar compuestos de pH alto que actúan como bases y es posible emplearlos como activadores alcalinos para la producción de geopolímeros. Los más utilizados para este fin son el hidróxido de sodio (NaOH), el carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), el silicato de sodio (Na<sub>2</sub>O·nSiO<sub>2</sub>) y el sulfato de sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)<sup>4</sup>. Su popularidad se debe en mayor parte a que son los activadores más económicos y fáciles de conseguir. En los experimentos narrados en este documento se emplearon como activadores una mezcla de hidróxido de sodio, por ser el más económico, y de silicato de sodio, por que al utilizarse en la síntesis de geopolímeros base escoria origina una mayor resistencia a la compresión en comparación de otros activadores<sup>24</sup>.

## **2.4 Síntesis de Geopolímeros**

### **2.4.1 Variables Principales**

Para preparar geopolímeros se deben de tomar en cuenta algunas variables como la temperatura de curado, el tiempo de curado, la concentración alcalina, el pH, la relación agua/sólido y la concentración de ciertos elementos<sup>25</sup>. Este último punto es muy importante ya que pequeños cambios en la composición química del material afectan considerablemente las propiedades de éste, como por ejemplo su resistencia a la compresión<sup>26</sup>. Para tener un control sobre la composición química de la pasta, se utilizaron las relaciones molares SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O (abreviadas como S/A, N/S y H/N respectivamente) para los estudios mostrados en este trabajo de investigación.



El tiempo, la temperatura y la humedad de curado afectan considerablemente la resistencia mecánica del material<sup>27</sup>. Kovalchuk *et al*<sup>28</sup> encontraron que las condiciones de curado determinan la disponibilidad de agua en el sistema y por consiguiente las características microestructurales, macroestructurales, la cinética y el grado de reacción. También recomendaron utilizar moldes cerrados para obtener altas resistencias mecánicas. Criado *et al*<sup>29</sup> encontraron que al mantener una humedad relativa superior al 90% en moldes herméticos se obtiene un material compacto y denso con buenas propiedades mecánicas. Pero que al curar el material en una baja humedad relativa y con contacto al aire se obtiene un material granular, poroso y con malas propiedades mecánicas.

Sindhunata *et al*<sup>30</sup> encontraron varios puntos interesantes; entre los que se puede mencionar que al aumentar la temperatura de curado, aumentó el grado de reacción. Además, reportaron los mismos resultados al aumentar la relación S/M (M = Na ó K) aunque sólo hasta cierto punto, ya que después de éste baja el grado de reacción.

Para comprender más a fondo las variables mencionadas en este apartado es necesario conocer el mecanismo de la reacción que ocurre al entrar en contacto el material base y el activador alcalino. Este mecanismo se explica en la siguiente sección.

## 2.4.2 Mecanismo de Reacción

Existen 2 grandes grupos de materiales activados alcalinamente que actualmente se están estudiando. Por un lado se encuentran las escorias, ricas en calcio, silicio y aluminio. Y por el otro los materiales ricos únicamente en silicio y aluminio tales como la ceniza y el metacaolín<sup>31</sup>. Las escorias, gracias a su alto contenido en calcio, tienden a formar CSH (silicato de calcio hidratado) como producto principal de la reacción<sup>32</sup>





mientras que la ceniza y los materiales con bajo contenido de calcio formarán aluminosilicatos amorfos con estructuras tridimensionales<sup>33</sup>. Para ambos casos, las características de los productos finales de la reacción dependen de las materias primas, de los activadores alcalinos y de las variables mencionadas anteriormente<sup>31</sup>.

Se han propuesto modelos que describen el proceso de activación alcalina de los materiales con alto contenido de aluminosilicatos. El primero de ellos fue propuesto por Glukhovsky en 1967<sup>34</sup>. En resumen su modelo constaba de tres etapas: (1) rompimiento de los enlaces de los compuestos, (2) formación de núcleos y finalmente (3) crecimiento y cristalización. Con el paso del tiempo otros científicos han retomado el modelo y añadido más detalles llegando al proceso conceptual mostrado en la figura 1.

Provis,<sup>31</sup> uno de los autores que retomó el modelo, explicó sus etapas. Lo primero que indicó es que el modelo no es lineal como se muestra en la figura 1, sino que todas las etapas pueden ocurrir a la vez. Sin embargo, en forma simplificada, menciona que la primera etapa involucra la disolución de los aluminosilicatos en monómeros. Posteriormente se forman dímeros, trímeros, tetrámeros, hasta llegar a la precipitación de un gel de aluminosilicatos. A este gel se le denomina gel 1 y es rico en Al. Fernández propuso que esto se debe a que los enlaces Al-O son más débiles que los del Si-O, por lo tanto se rompen fácilmente y el Al se disuelve rápidamente en la solución contribuyendo a la formación del gel 1, que está compuesto en su mayor parte de  $Q^4(4Al)$  (véase la sección 2.4.3)<sup>35</sup>. Retomando la explicación de Provis, la siguiente etapa es la formación del gel 2, en donde el Si comienza a disolverse y a incorporarse al gel ya presente. La reorganización que se lleva a cabo con la incorporación del silicio es la última etapa, la cual es crucial para las propiedades mecánicas del material<sup>36</sup>. Sin embargo, la reacción es compleja y aún existen detalles por

explicar como la influencia de las impurezas en la materia prima, entre otras cosas<sup>37</sup>.

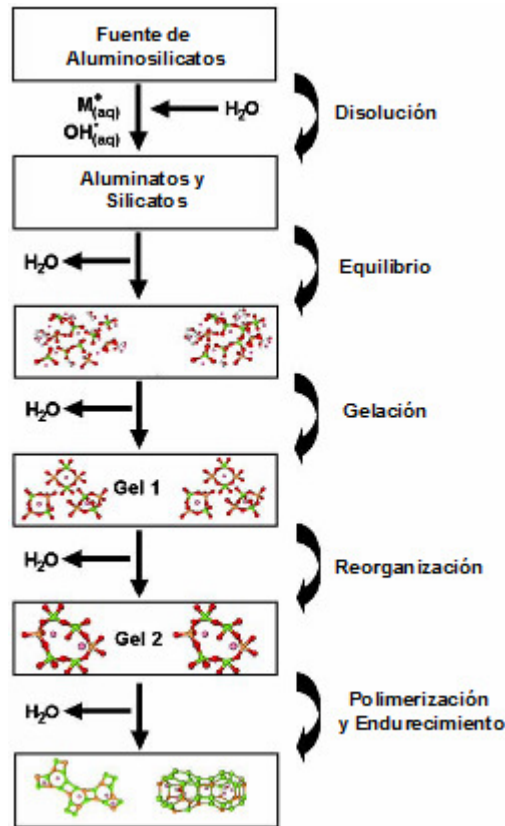
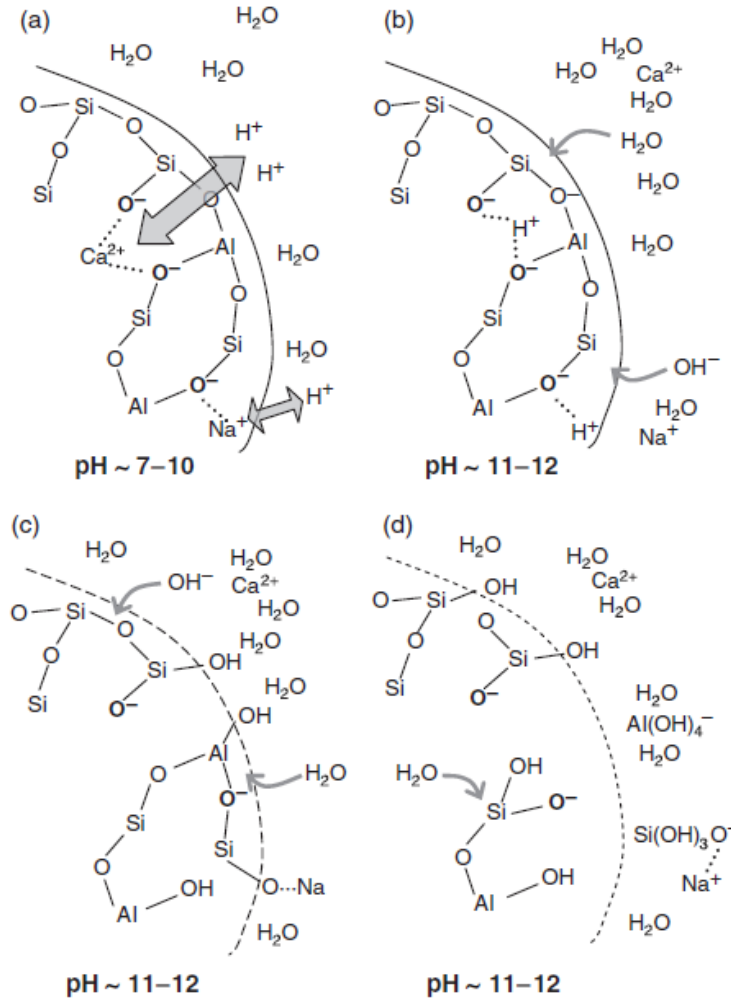


Figura 1: Proceso de geopolimerización<sup>1</sup>.

Para el caso de los materiales con alto contenido de calcio, este modelo no aplica y hasta la fecha no se ha propuesto ninguno. Sin embargo, se ha publicado información que puede dar una idea de lo que puede estar ocurriendo en la reacción. La figura 2 muestra los pasos de la disolución de un material con alto contenido en metales alcalinos y alcalinotérreos. El proceso muestra el rompimiento de enlaces entre estos metales y el oxígeno, provocando un desbalance de cargas que poco a poco destruirá la estructura liberando al Al y Si. Con esto en mente, se puede tener una idea más clara del proceso que podría ocurrir en la reacción de la escoria. El cual probablemente sería de la siguiente manera: Al entrar ésta en contacto con los activadores alcalinos el calcio se liberará primero, el cual tenderá a

formar enlaces con el Si presente en el silicato de sodio y el agua formando CSH. Posteriormente el Al se liberará y se mezcla con el CSH previo, formando CASH. Finalmente, el silicio presente en la escoria se libera y se incorpora a las estructuras ya presentes.



**Figura 2:** Disolución de materiales con alto contenido de calcio<sup>38</sup>.

Las relaciones molares mencionadas en la sección 2.4.1 juegan un papel fundamental en los procesos mencionados. La relación S/A es la más importante ya que ayuda a controlar el producto final de la reacción geopolimérica (más detalle en la sección 4.4.1). La relación N/S ayuda a controlar el pH y la cantidad de sodio, que es el encargado de balancear las



cargas en el material. Finalmente, la relación H/N ayuda a determinar la cantidad de agua presente en el sistema lo cual proporciona control sobre la trabajabilidad de la pasta, la porosidad del geopolímero y todas las propiedades que estos cambios conllevan.

### 2.4.3 Enlaces de los Aluminosilicatos

Gracias a la técnica de Resonancia Magnética Nuclear en Estado Sólido (*Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance*, MAS NMR por sus siglas en inglés) algunos investigadores han podido identificar los diferentes enlaces que forman los aluminosilicatos y les han asignado nombres para su rápida identificación<sup>39</sup>. La nomenclatura empleada se muestra en la figura 3.

Esta nomenclatura se traduce de la siguiente manera. El tetraedro de  $\text{SiO}_4$  se representa con  $Q^n$ , en donde  $n$  significa el número de enlaces con otros tetraedros de  $\text{SiO}_4$  (véase el recuadro naranja)<sup>40</sup>. A los monosilicatos se les identifica con  $Q^0$  significa que se tiene  $\text{SiO}_4^{4-}$ . A los dilisicatos y finales de cadena con  $Q^1$ , a los grupos de en medio con  $Q^2$ , a las ramificaciones con  $Q^3$  y a las redes interconectadas con  $Q^4$ .<sup>41</sup>

Antes de continuar con la explicación de la nomenclatura de los cuadros de color gris, se debe recordar la regla de Lowenstein<sup>42</sup> que dice que cuando dos tetraedros están unidos por un oxígeno, sólo uno de ellos puede ser ocupado por el aluminio. En otras palabras no pueden haber enlaces Al-O-Al. Con esto en mente se concluyó que el aluminio debe estar enlazado a tetraedros de silicio<sup>6</sup>. Retomando la nomenclatura, los recuadros grises se leen igual al recuadro naranja con la única excepción de que se indica entre paréntesis el número de tetraedros de silicio que fueron reemplazados por aluminios<sup>41</sup>.

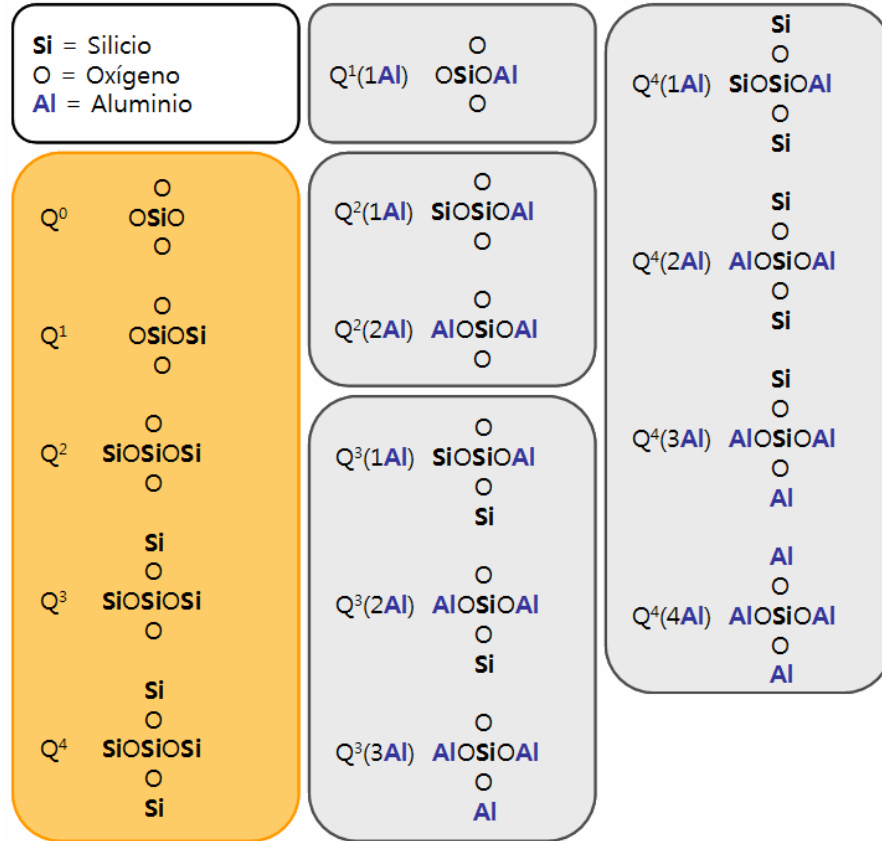


Figura 3: Nomenclatura de aluminosilicatos en RMN.

## 2.5 Propiedades y Aplicaciones

Las propiedades de los geopolímeros generalmente se comparan frente a las del Cemento Pórtland Ordinario (CPO) por ser el cemento más utilizado alrededor del mundo. Davidovits encontró que los materiales activados alcalinamente base metacaolín pueden tener resistencia a la compresión a 28 días de 70-100 MPa. Así mismo encontró otros puntos de interés: inmovilizan materiales peligrosos; ayudan a convertir residuos semi-sólidos en sólidos adhesivos; obtienen altas resistencias a edades tempranas; presentan poco encogimiento; tienen buena resistencia a ciclos de congelamiento y descongelamiento; presentan buena resistencia a ataques de sulfatos y a la corrosión<sup>43</sup>. Škvára *et al*<sup>44</sup> encontraron que los geopolímeros base CV resisten temperaturas de hasta 600°C. Fernández



*et al*<sup>36</sup> encontraron que estos materiales tienen módulos de elasticidad moderados y se unen mejor al acero de refuerzo que el cemento Portland ordinario.

En cuanto a las escorias activadas se ha encontrado que presentan resistencias a la compresión de 50 hasta 120 MPa a 28 días con tan solo cambiar el módulo del activador utilizado<sup>45</sup>. También se ha encontrado que las escorias activadas presentan una mayor resistencia al ataque de ácido nítrico y acético que el CPO<sup>46</sup>. Se ha encontrado que los geopolímeros base escoria tienen mejor resistencia al ataque de cloruros que el CPO<sup>47</sup> y que su resistencia a la compresión se mantiene prácticamente intacta al estar en medios alcalinos<sup>48</sup>. Gracias a estas propiedades los geopolímeros pueden ser empleados en estructuras que se encuentran expuestas a este tipo de medios.

En base a lo descrito, existe una cantidad muy amplia de posibles aplicaciones de los geopolímeros que van desde paneles resistentes al fuego hasta aplicaciones aeroespaciales<sup>49</sup>. Sin embargo lo que impulsa a los científicos a investigar en este tema es que los geopolímeros son un candidato potencial para reemplazar al CPO y de paso contribuir al cuidado del medio ambiente<sup>37</sup>.

## **Capítulo 3: Experimentación**

### **3.1 Caracterización de la Materia Prima**

Las materias primas que se utilizaron para la preparación de geopolímeros fueron CV y E como previamente se mencionó. Para conocer más sobre la ceniza y la escoria con las que se trabajó, se llevó a cabo una serie de pasos.

Para la CV lo primero que se realizó fue secarla a 120°C y tamizarla con una malla Tyler 200 (menor a 75  $\mu\text{m}$ ). De esta manera se logró estandarizar el tamaño de partícula. Posteriormente se sometió a Fluorescencia de Rayos X (FRX), para conocer su composición química y a Difracción de Rayos X (DRX) para conocer las fases cristalinas presentes en el material. Se empleó el método de Gutteridge<sup>50</sup> y se utilizó un programa de la British Cement Association para determinar la cantidad de fases cristalinas presentes. Como referencia para la muestra de DRX se utilizó rutilo ( $\text{TiO}_2$ ).

En el caso de la escoria el proceso fue similar, comenzó con el secado y posteriormente fue alimentada a un molino de bolas durante aproximadamente 45 minutos, de manera tal que pudiera pasar en su totalidad por una malla Tyler 200. Una vez realizada la molienda, siguió los mismos pasos de la CV al someterse a FRX y a DRX para conocer la composición química y sus fases cristalinas respectivamente.



Como activadores alcalinos se utilizó una mezcla de hidróxido de sodio y de silicato de sodio.

### **3.2 Preparación de Mezclas y Compresión.**

Para preparar las mezclas de geopolímeros se utilizaron diferentes rangos para las relaciones de S/A, N/S y H/N. Estos fueron distintos para la E y para la CV. Los rangos en las relaciones empleadas para la escoria fueron: S/A=7-8, N/S=0.15-0.18 y H/N=11-14, mientras que para la CV fueron: S/A=7.5-9, N/S=0.24 (fijo) y H/N 9-12. Estos rangos fueron seleccionados en base a los trabajos realizados por Olmos<sup>51</sup> y Balandrán<sup>52</sup> respectivamente. Así mismo se emplearon diferentes temperaturas de curado: con la E se utilizaron 50, 60 y 80 °C y con la CV 60 y 80°C.

Después de la preparación de las mezclas se vaciaron en moldes cúbicos de acrílico de 5cm por lado, se cubrieron con un paño húmedo para conservar la humedad, se sellaron y se continuó con un precurado de 2 horas y un curado de 24 horas a las temperaturas mencionadas. Como referencia para distinguir entre una pasta "aceptable" y una "no aceptable" se observó la trabajabilidad, la porosidad, la presencia de grietas y la resistencia a la compresión a los 3 días. La máquina de compresión empleada fue una Automax X5 Serie 2009. Finalmente se seleccionaron 2 pastas, 1 base CV y 1 base E. Utilizando estas se vaciaron sistemas con 100% CV, 80% CV - 20% E, 60% CV - 40% E, 40% CV - 60% E, 20% CV - 80% E y 100% E. La resistencia a la compresión de estos sistemas se midió a los 3, 7, 14 y 28 días. Después de cada ensayo de compresión se extrajo la parte central de las probetas, que luego fue sumergida en acetona para detener la reacción. Posteriormente las muestras se molieron y se guardaron herméticamente para su caracterización.





### 3.3 Difracción de Rayos X

Con el fin de identificar las fases cristalinas presentes y cambios en el halo amorfo se utilizó DRX en los materiales base y en las pastas geopoliméricas de los diferentes sistemas a 3 y 28 días. Los análisis se llevaron a cabo en un difractor Siemens Bruker D-5000. Los polvos se analizaron de 5 a 60° 2 $\theta$ , a un paso de 0.05° con una velocidad de 1° por minuto, resultando en pruebas de 55 minutos cada una.

### 3.4 Resonancia Magnética Nuclear en Estado Sólido

Con el objetivo de conocer los enlaces formados durante la reacción de geopolimerización se caracterizaron las muestras de materia prima y de geopolímeros con la técnica de Resonancia Magnética Nuclear en estado sólido (RMN). Se estudiaron los espectros de silicio 29 ( $^{29}\text{Si}$ ) y aluminio 27 ( $^{27}\text{Al}$ ).

El espectrómetro de RMN utilizado fue un Varian Unity Inova 300WB equipado con un detector de 7mm para CP-MAS (*Cross-Polarization Magic Angle Spinning*). Las muestras se empacaron en un rotor de 7mm de zirconia y se giraron a 5 kHz. Para hacer la deconvolución de los resultados obtenidos, se utilizó el software MNova de Mestrelab.

### 3.5 Ciclos de Congelamiento y Descongelamiento

Para conocer la resistencia de las pastas geopoliméricas a los ciclos de congelamiento y descongelamiento (c/d) se utilizó como referencia la norma ASTM C 666<sup>53</sup>. A pesar de que la norma es para CPO, sirvió para poder planear 3 tipos de experimentos. El primero de ellos consistió en poner una muestra de geopolímero y mantenerla en contacto con el agua. El segundo consistió en colocar una muestra del material sin estar en contacto con el agua pero en una



atmósfera húmeda (la atmósfera de la misma máquina de ciclos de c/d). Finalmente, el tercer experimento consistió en someter la muestra a los ciclos de c/d sin estar en contacto con el agua y sin estar en una atmósfera húmeda. Esto último se logró envolviendo el cubo en látex.

La máquina de c/d oscilaba entre los 15°C y -15°C. La humedad relativa oscilaba entre 15 y 50%. El número de ciclos de c/d por día fue 6.5.

### **3.6 Reología y Reflexión de Ondas Ultrasónicas**

Para entender un poco más el comportamiento del fraguado de las pastas de CV y escoria utilizadas, se llevaron a cabo estudios de reología y de reflexión de ondas ultrasónicas a las que se referirá como UWR (*Ultrasonic Wave Reflection*) por sus siglas en inglés. Con la ayuda de estas técnicas también se buscó ver la influencia de la temperatura durante el fraguado.

El reómetro que se utilizó fue un Bohlin Rheometer C-VOR. Se realizaron las mediciones a diferentes tiempos, a temperatura ambiente y a 80°C. Para las mediciones de UWR se empleó un osciloscopio digital NI 5102 conectado a una computadora. Las pruebas se llevaron a cabo a temperatura ambiente durante 24 horas. Con el fin de comparar el comportamiento de las mezclas de CV y E, también se utilizaron dos mezclas de geopolímeros base metacaolín: una preparada con metacaolín de alta pureza y otra con un metacaolín con impurezas.

### **3.7 Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X**

Para observar la distribución de fases se empleó Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y para conocer cualitativamente la composición química de éstas



se utilizó Espectroscopía por Dispersión de Energía (EDX). Se seleccionaron muestras de los geopolímeros curados por 28 días, las cuales fueron montadas en resina epóxica y pulidas con lijas 80, 240, 320, 400, 500, 600, 800, 1000, 1200, 2400 y en paño con pastas de diamante de 1.5, 1 y 0.5  $\mu\text{m}$ . Posteriormente se sometieron a un baño de acetona en ultrasonido durante 15 segundos.

Se utilizaron tres microscopios para llevar a cabo estos análisis: FEI NOVA NanoSEM 200, JEOL JSM-6060LV y JEOL JSM-6510LV. Para tomar las imágenes se emplearon detectores de electrones retrodispersados y secundarios.

## Capítulo 4: Resultados y Discusión

### 4.1 Caracterización de la Materia Prima

La caracterización de la ceniza se llevó a cabo mediante análisis de FRX y DRX. Los resultados de FRX para la ceniza mostraron que posee la composición química presentada en la tabla 2.

**Tabla 2:** Composición Química de la CV.

Compuesto	% Peso
SiO <sub>2</sub>	60.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.9
CaO	5.96
MgO	1.19
K <sub>2</sub> O	1.58
TiO <sub>2</sub>	0.947
PxIgn	1.19
TOTAL	100.167

La figura 4 presenta los resultados obtenidos mediante DRX. Se observó la presencia de fases cristalinas, principalmente cuarzo y mullita, por lo que se optó por utilizar el método desarrollado por Gutteridge de la British Cement Assossiation para cuantificarlas<sup>50</sup>. Los resultados se muestran en la tabla 3. Las fases identificadas han sido comúnmente reportadas para la CV<sup>20</sup>.

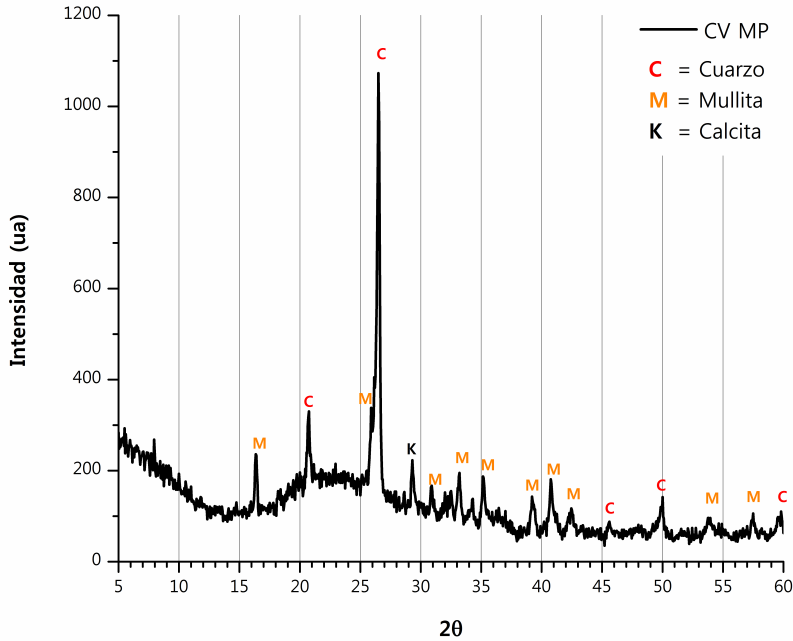


Figura 4: DRX de la CV.

Tabla 3: Fases cristalinas presentes en la CV.

Fases cristalinas	% Peso	Fórmula
Cuarzo	11%	SiO <sub>2</sub>
Mullita	13%	2SiO <sub>2</sub> 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Calcita	4%	CaCO <sub>3</sub>

Estos resultados son muy útiles para la preparación de geopolímeros, ya que sólo se tomó en cuenta como material reactivo la fracción amorfa de la CV como sugiere la literatura<sup>54</sup>, que para este caso estuvo compuesta del 72% de su peso. Además, se siguió la norma ASTM C 618 para identificar el tipo de CV; como la suma de SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 70% se clasificó como CV clase F.

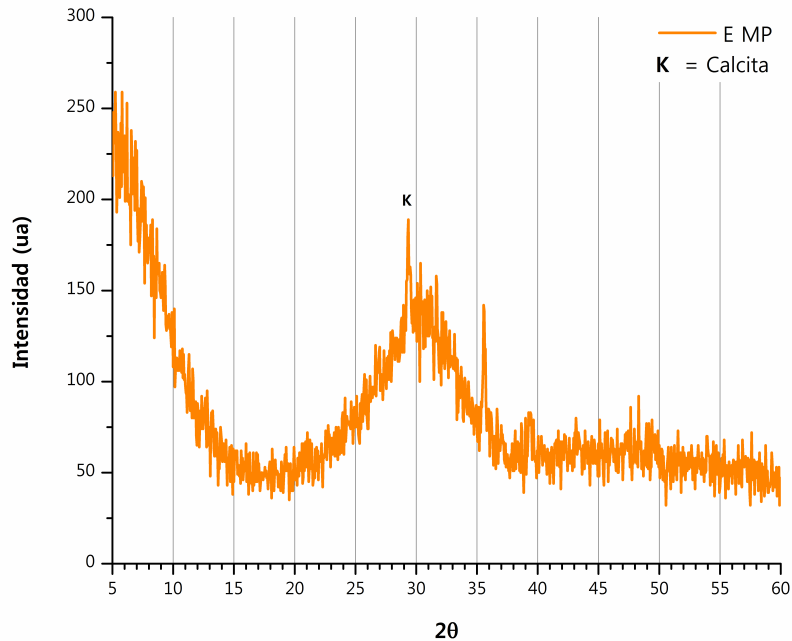
La escoria se caracterizó de la misma manera. Los resultados del análisis químico de la escoria se muestran en la tabla 4, estos se utilizaron para calcular



el índice hidráulico  $K_5$ , el cual es de 1.43. Esto significa que esta escoria en particular al mezclarse con el CPO obtendría resistencias mecánicas muy bajas comparadas a si el CPO se mezclara con otras escorias. En otras palabras, en el mercado a esta escoria se le considera como una escoria de mala calidad.<sup>55</sup> Los resultados de DRX se presentan en la figura 5. Estos indicaron que la escoria tiene una estructura amorfa casi en su totalidad, como se esperaba<sup>56</sup>, por lo que se consideró la totalidad de los valores mostrados en su composición química como la cantidad disponible de material amorfo para la reacción.

**Tabla 4:** Composición química de la escoria.

Compuesto	% Peso
SiO <sub>2</sub>	38.012
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.979
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.849
CaO	34.321
MgO	10.044
SO <sub>3</sub>	2.177
Na <sub>2</sub> O	0.487
K <sub>2</sub> O	0.578
TiO <sub>2</sub>	1.505
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.027
LOI	0.335
Sum	100.315



**Figura 5:** DRX de la escoria.

En cuando a los activadores alcalinos, el silicato de sodio tenía 64% en peso de  $H_2O$ , 26.87% de  $SiO_2$  y 8.9% de  $Na_2O$ , con un modulo de solución de 3.1 ( $Ms=SiO_2/ Na_2O$ ). El NaOH adquirido tenía una pureza de 95%.

Se observaron imágenes de la ceniza y de la escoria utilizando MEB. La figura 6 y la figura 7 muestran la morfología de ambos materiales. Como se describió en el capítulo 2, la ceniza tiene una morfología esférica mientras que la escoria tiene partículas irregulares y muy afiladas. Finalmente, con la materia prima caracterizada se procedió a la preparación de mezclas.

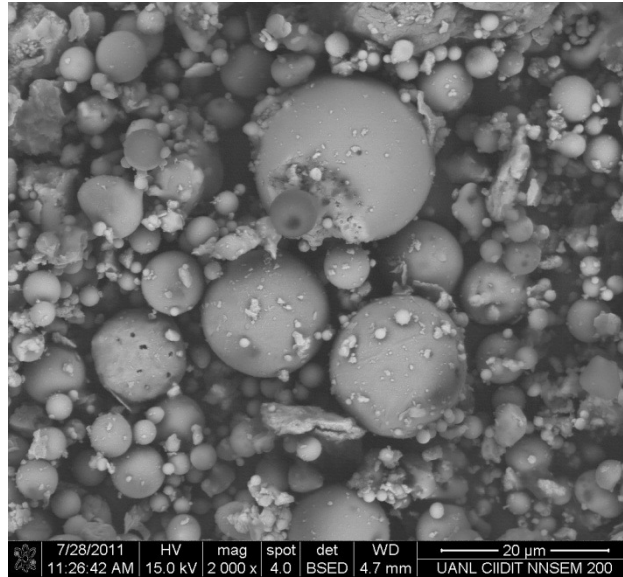


Figura 6: Morfología de la CV a 2000x.

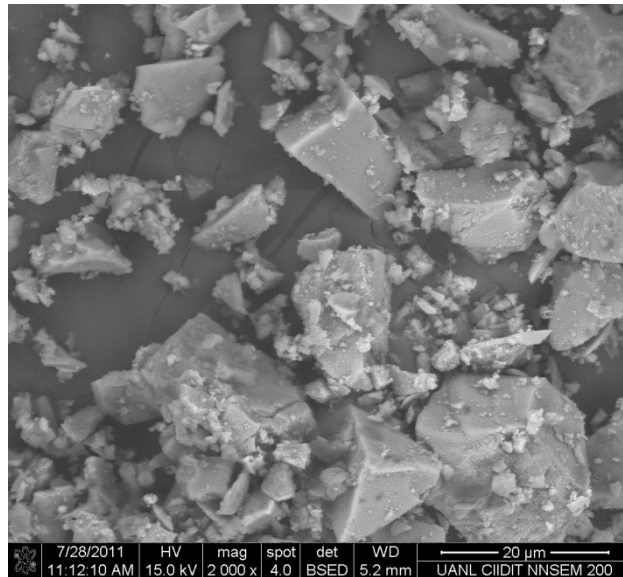


Figura 7: Morfología de la escoria a 2000x.

## 4.2 Preparación de Mezclas y Compresión.

### 4.2.1 Preliminares

Se inició con las mezclas de escoria. Se prepararon diversos sistemas con los rangos de S/A, N/S y H/N mencionados anteriormente. Se buscó seleccionar un





sistema en base a su trabajabilidad, porosidad y resistencia a la compresión a 1 día. Se comparó esta última variable en dos sistemas a 50°C y a 60°C. Se encontró que los sistemas preparados a 50°C presentaban resistencias a la compresión mucho menores que los preparados a 60°C. La diferencia entre estos sistemas oscilaba entre 15 y 20 MPa. Se determinaron los resultados de compresión con el promedio de 6 ensayos por sistema.

Posteriormente se prosiguió a trabajar con la ceniza. Se trabajó inicialmente a 60°C pero las pastas presentaron resistencias mecánicas por debajo de los 4 MPa, resultados similares a lo que otros investigadores han encontrado<sup>57</sup>. Por lo que se optó en trabajar a 80°C donde se obtuvieron buenos resultados. En base a estos, se seleccionó la composición que presentaba la mejor trabajabilidad, no mostraba porosidad a simple vista, carecía de grietas o defectos y tenía un brillo que es particular de los geopolímeros. Sin embargo, como se trabajó a 80°C, los preliminares de la escoria se descartaron parcialmente.

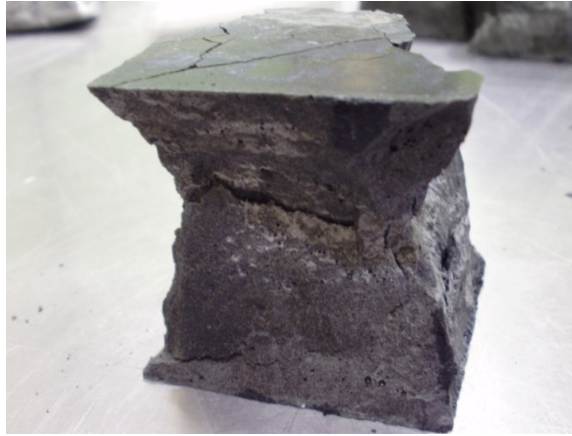
Se seleccionaron cinco pastas de escoria de las mezclas con las que previamente se trabajó. Estas fueron en base a la porosidad, trabajabilidad y resultados de compresión de las mismas. En esta ocasión se curaron a 80°C. Se observó un incremento en la resistencia a la compresión de todas las pastas.

#### **4.2.2 Sistemas Definitivos**

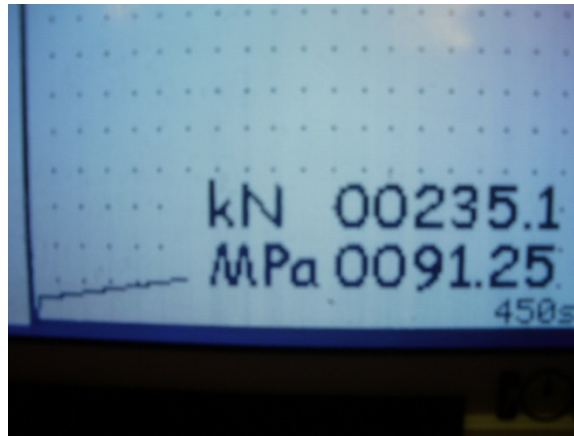
Con base en los estudios preliminares se seleccionó para la ceniza el sistema S/A = 9, N/S = 0.24, H/N = 12 y para la escoria el sistema S/A = 7.4, N/S = 0.15, H/N = 14. Se prosiguió con la preparación de las mezclas de reemplazo de CV y de escoria. Se mezclaron los seis sistemas descritos en la experimentación. Todos los sistemas presentaron buena trabajabilidad y no se observaron agrietamiento o defectos. La figura 8 muestra el aspecto de la pasta



seleccionada de escoria y la figura 9 muestra la resistencia a la compresión de una de las probetas.



**Figura 8:** Aspecto de la pasta de escoria seleccionada.



**Figura 9:** Resistencia a la compresión de una probeta base escoria.

#### **4.2.3 Resultados de Compresión**

Los resultados de compresión se presentan en la tabla 5 y gráficamente en la figura 10. Se observaron algunos puntos de interés. Entre los más importantes cabe señalar que los sistemas con mayor cantidad de escoria obtuvieron resistencias a compresión más altas. Esto era de esperarse ya que los geopolímeros base escoria presentan mayor resistencia a la compresión que los



base ceniza debido a la baja reactividad de la ceniza, a que tiene una menor fracción amorfa y a que requiere de mayores temperaturas para reaccionar. Kumar *et al*<sup>58</sup> encontraron resultados similares.

**Tabla 5:** Resultados de compresión.

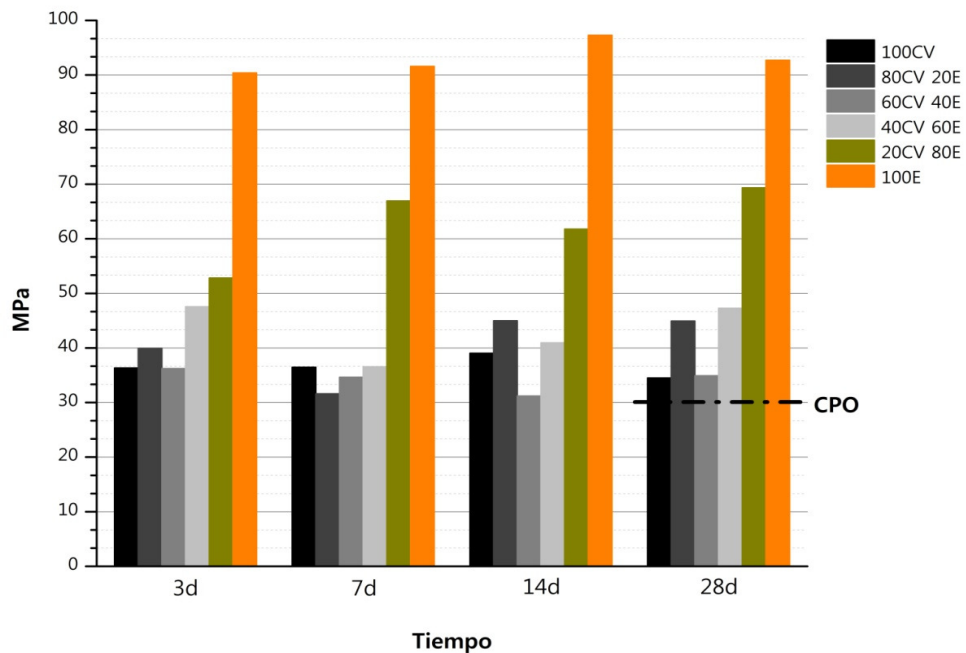
Sistema	Edad	Compresión (MPa)
Escoria	3d	90.39
Escoria	7d	91.59
Escoria	14d	97.30
Escoria	28d	92.71
.8E .2CV	3d	52.83
.8E .2CV	7d	66.94
.8E .2CV	14d	61.77
.8E .2CV	28d	69.35
.6E .4CV	3d	47.56
.6E .4CV	7d	36.55
.6E .4CV	14d	40.95
.6E .4CV	28d	47.29
.4E .6CV	3d	36.23
.4E .6CV	7d	34.64
.4E .6CV	14d	31.21
.4E .6CV	28d	34.92
.2E .8CV	3d	39.94
.2E .8CV	7d	31.62
.2E .8CV	14d	45.00
.2E .8CV	28d	44.93
Ceniza	3d	36.34
Ceniza	7d	36.46
Ceniza	14d	39.04
Ceniza	28d	34.52

También se observó que las resistencias no necesariamente incrementan con el tiempo como en el CPO, sino que suben y bajan algunos MPa. Este fenómeno no es sencillo de explicar, pero podría estar relacionado con la carbonatación de las muestras, la operación de la máquina de compresión o con el reordenamiento estructural en la muestra con el paso del tiempo. A pesar de esto todos los sistemas presentan mejores resistencias desde los 3 días que los 30 MPa que ofrece el CPO a 28 días. Esta variación en la resistencia a la compresión con el tiempo de curado ha sido reportada previamente<sup>59</sup>.



Al comparar la resistencia de los sistemas geopoliméricos con la del CPO a 28 días, se observa que la escoria presenta resistencias tres veces superiores que el CPO en cualquiera de las edades reportadas. En el caso de la ceniza la resistencia oscila entre un 15 y un 30% mayor que la del CPO.

Las resistencias a la compresión de todos los sistemas son altas y no cambian mucho con el paso del tiempo, como se observó en otros estudios<sup>60</sup>. A tres días la escoria presentaba una resistencia casi tres veces superior a la de la ceniza y esta diferencia se mantuvo a los 28 días. Esto se debe a que la reacción de geopolimerización es muy rápida, comparada a la hidratación del CPO.



**Figura 10:** Resultados de resistencia a la compresión.



### 4.3 Difracción de Rayos X

Los resultados de DRX de los seis sistemas preparados y de las materias primas se muestran en la figura 11, en donde se puede observar que la presencia de las fases cristalinas disminuye conforme la E reemplaza a la CV.

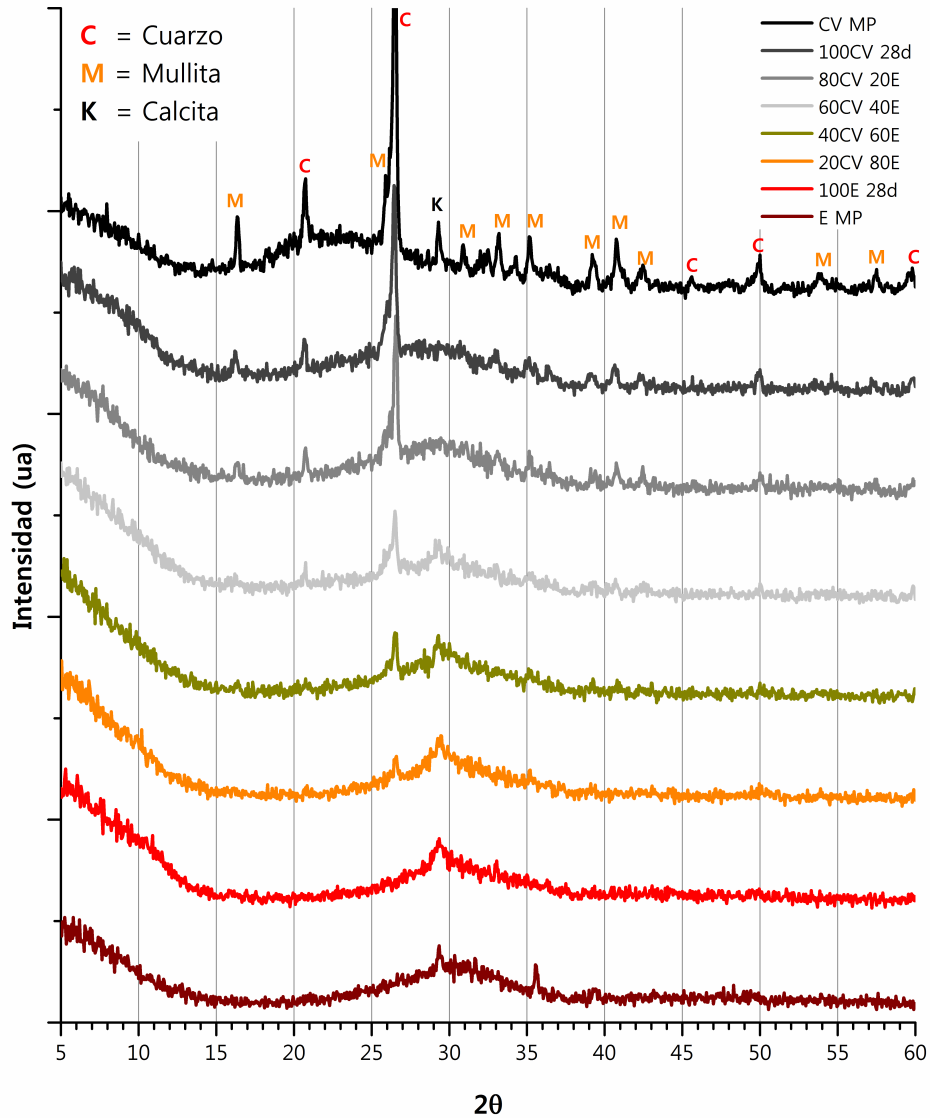


Figura 11: DRX de geopolímeros a 28 días y materias primas antes de la reacción.



La figura 12 contiene los resultados de la CV y de su geopolímero a 3 y 28 días. De estos es posible mencionar que la reacción de la CV provocó que el halo amorfo originalmente ubicado entre  $18$  y  $30^\circ 2\theta$ , se recorriera a la derecha y se ubicara aproximadamente entre  $24$  a  $35^\circ 2\theta$ , por los cambios estructurales que sufre el material al formar la red de aluminosilicatos<sup>61</sup>. También se observó que se incrementó la intensidad entre  $5$  y  $13^\circ 2\theta$  una vez que se llevó a cabo la reacción, posiblemente por la formación de la red. Se observó que las fases cristalinas siguen presentes después de la reacción. Se podría decir que no reaccionaron, sin embargo existe una diferencia de intensidad en las reflexiones  $hkl$  correspondientes a las fases cristalinas a 3 y 28 días indicando que la superficie de los cristales se ataca con el paso del tiempo debido al medio agresivo en el que se encuentran. Criado *et al*<sup>62</sup> observaron resultados similares al activar ceniza con NaOH y silicato de sodio.

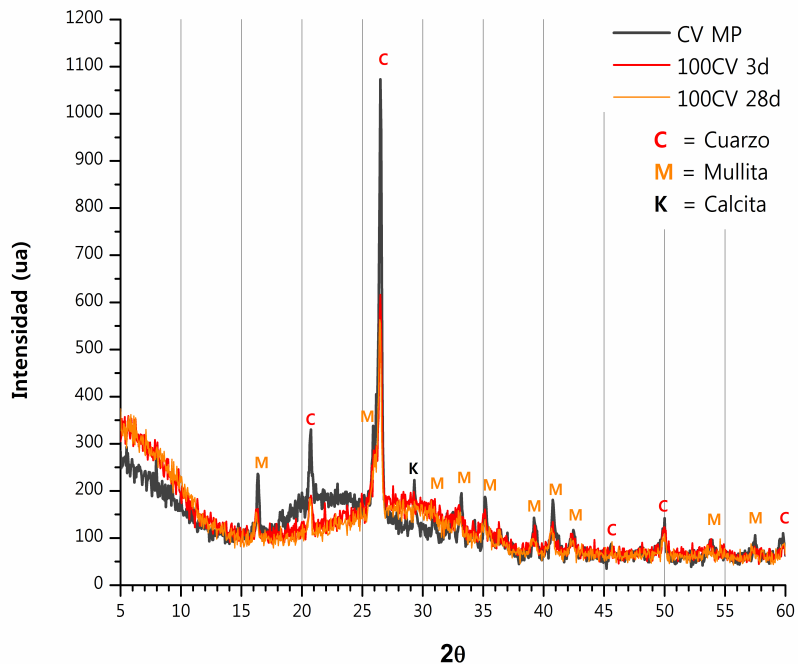
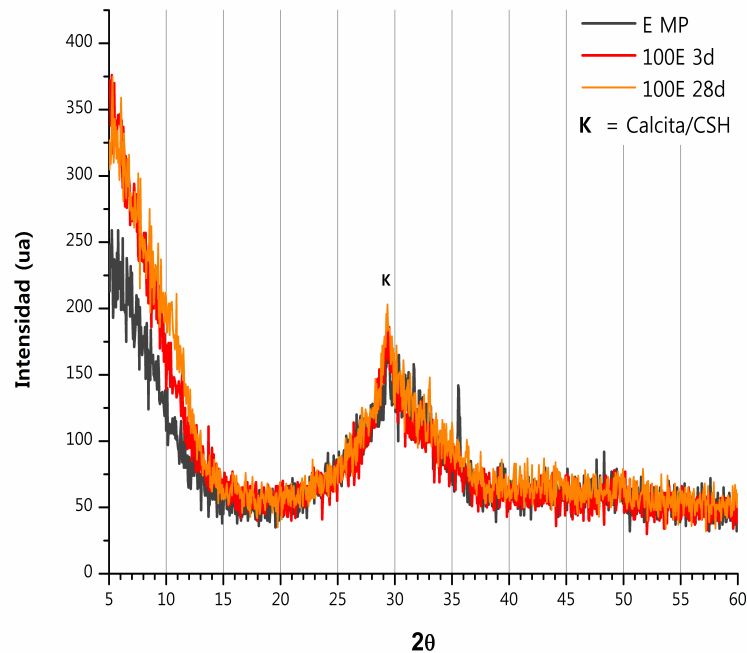


Figura 12: DRX CV MP, 3d y 28d.



La figura 13 muestra los resultados de DRX de la escoria y de sus respectivos geopolímeros a 3 y 28 días. El caso de la escoria es más complejo, ya que el único cambio notorio que se observó después de la reacción es el incremento en la intensidad de 5 a 13° 2θ que posiblemente esté relacionado al cambio estructural que sufre el material después de la reacción. El halo amorfo ubicado entre 25 y 35° 2θ se mantuvo en la misma posición antes y después de ésta. Entre 10 y 12° 2θ se observó un pequeño incremento de intensidad a los 28 días que probablemente es causado por el inicio de la formación de hidrotalcita,  $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4(H_2O)$ , como Wang *et al*<sup>32</sup> encontraron que puede suceder poco a poco pero que se vuelve visible hasta después de los 28 días. El pico en 29.3° 2θ puede corresponder a la formación de CSH<sup>63</sup>.



**Figura 13:** DRX E MP, 3d y 28d.

Finalmente la figura 14 ayudó a visualizar los patrones de una manera distinta. Al empalmar ambos y colorear el área debajo de ellos se observó que entre 13 y 28° 2θ el geopolímero base CV presenta mayor intensidad y en 29.3° 2θ la escoria activada la presenta. Probablemente esto se deba al material sin

reaccionar o bien a los productos de la reacción, que como se mencionó, son el CSH para la escoria y una red de aluminosilicatos para la ceniza.

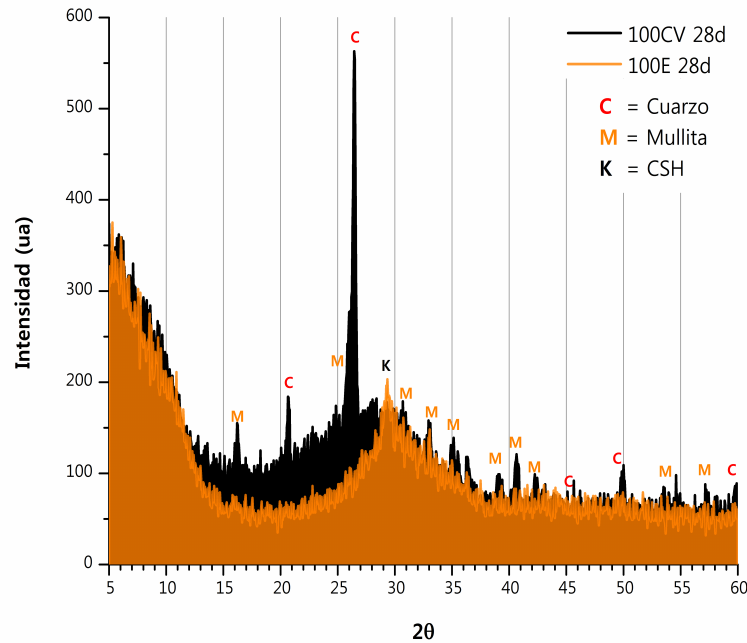


Figura 14: DRX de CV y E a 28d.

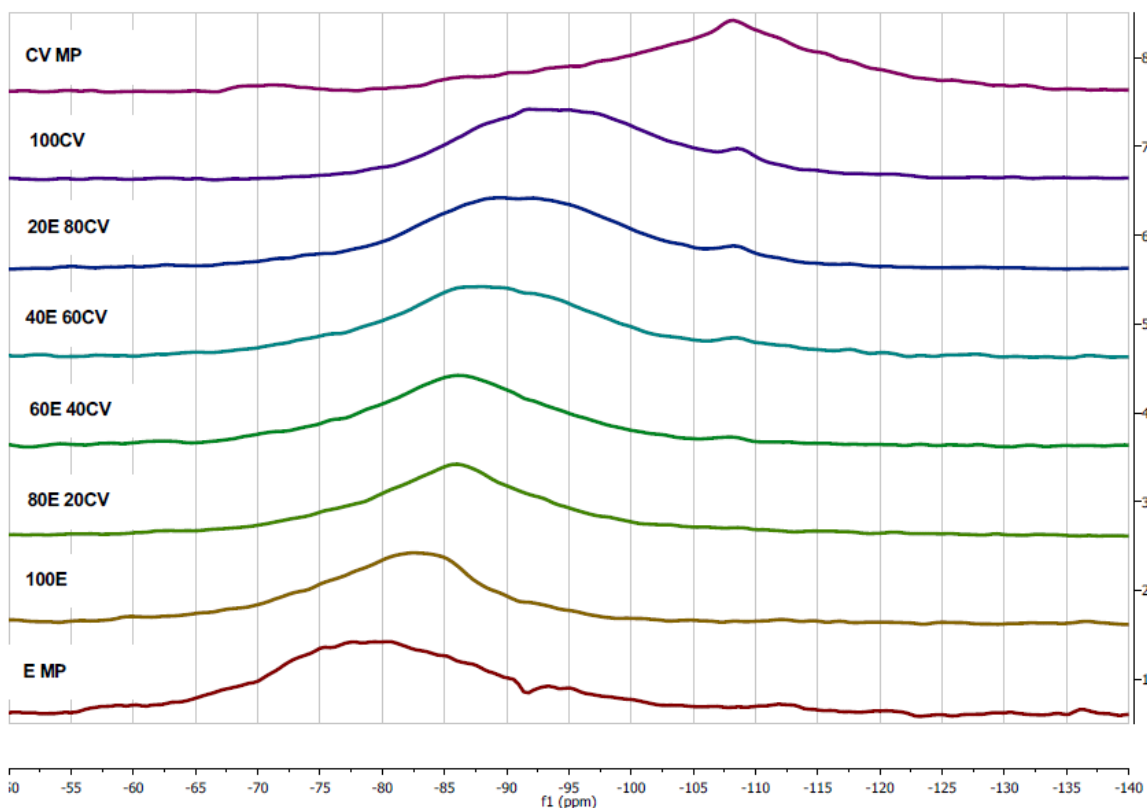
#### 4.4 Resonancia Magnética Nuclear en Estado Sólido

Los espectros de RMN son muy útiles para visualizar las interacciones atómicas de ciertos elementos en particular. Éstas se perciben como incrementos en la intensidad en ciertos puntos del eje x, al cual se le conoce como desplazamiento químico, de símbolo  $\delta$ . El desplazamiento se calcula obteniendo la diferencia entre la frecuencia de resonancia de un elemento en específico y la misma frecuencia de una referencia, posteriormente se divide todo entre la frecuencia de operación del instrumento<sup>64</sup>. En este estudio se analizaron los espectros de  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$ .



#### 4.4.1 $^{29}\text{Si}$

Se obtuvieron espectros de RMN para  $^{29}\text{Si}$  de las materias primas y de los seis sistemas mezclados. La figura 15 muestra estos resultados, en donde es posible apreciar como los productos de la reacción de la CV tienen un desplazamiento químico de campo más alto (más a la derecha) que los productos de reacción de la E.



**Figura 15:** Espectros de  $^{29}\text{Si}$  de los seis sistemas de geopolímeros a 28 días y de las materias primas.

La figura 16 y la figura 17 ayudan a percibir más claramente los cambios en los enlaces atómicos que ocurrieron durante la reacción química de la CV y de la E respectivamente.

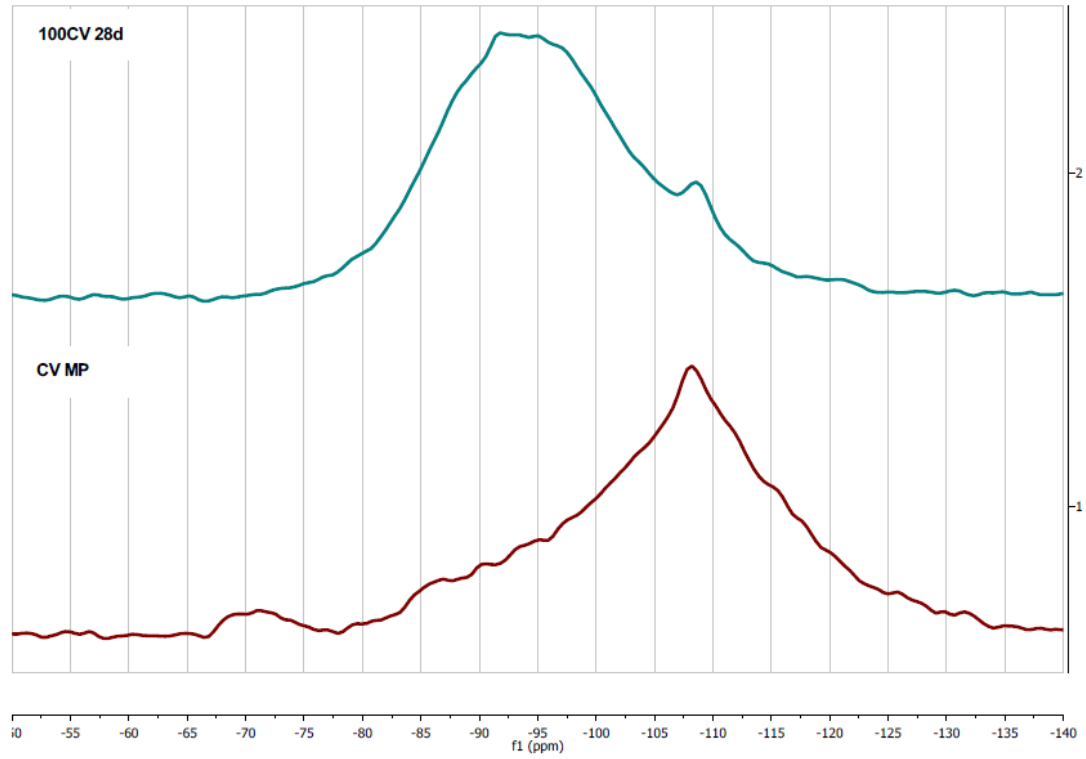


Figura 16: Espectro  $^{29}\text{Si}$  de CV contra el geopolímero base CV a 28 días.

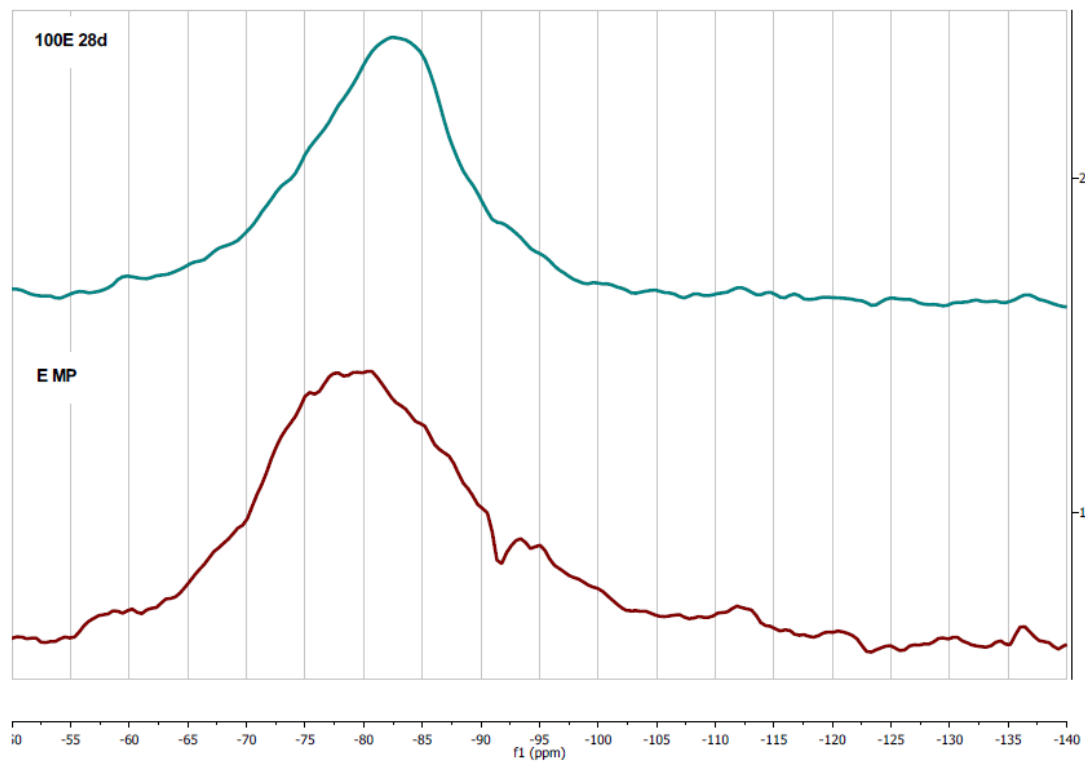
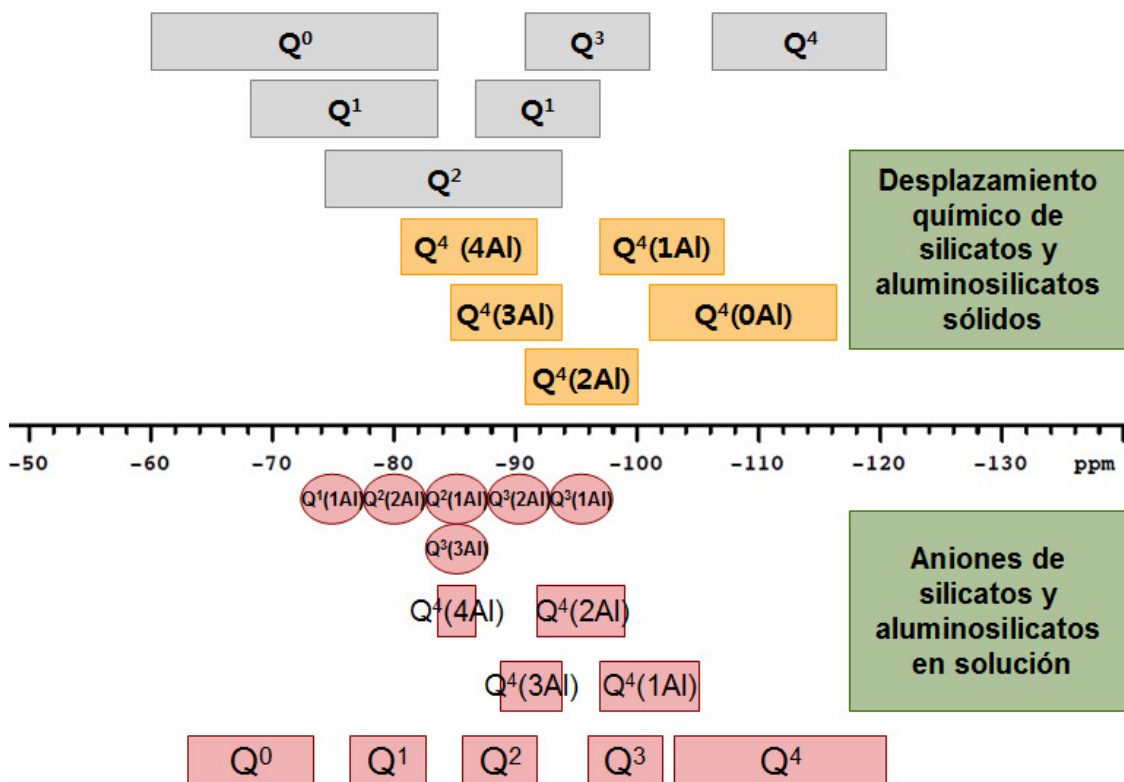


Figura 17: Espectro  $^{29}\text{Si}$  de la E contra la E activada a 28 días.



Se observó que la CV sufre un cambio considerable en el desplazamiento químico, mientras que la escoria sufre un cambio mínimo. Para poder comprender a que se deben estos cambios es necesario determinar los enlaces atómicos presentes. Con la finalidad de observar este comportamiento, es necesario hacer una deconvolución de los espectros obtenidos, analizarlos y compararlos. Para identificar los diferentes picos encontrados en las deconvoluciones se utilizó la figura 18 en donde es posible observar que los desplazamientos químicos de los aluminosilicatos para  $^{29}\text{Si}$  se ubican entre -60 y -120 ppm<sup>65</sup>.



**Figura 18:** Desplazamiento químico de aluminosilicatos en RMN para  $^{29}\text{Si}$ . La figura fue construida en base al trabajo de Engelhardt *et al*<sup>65</sup>.

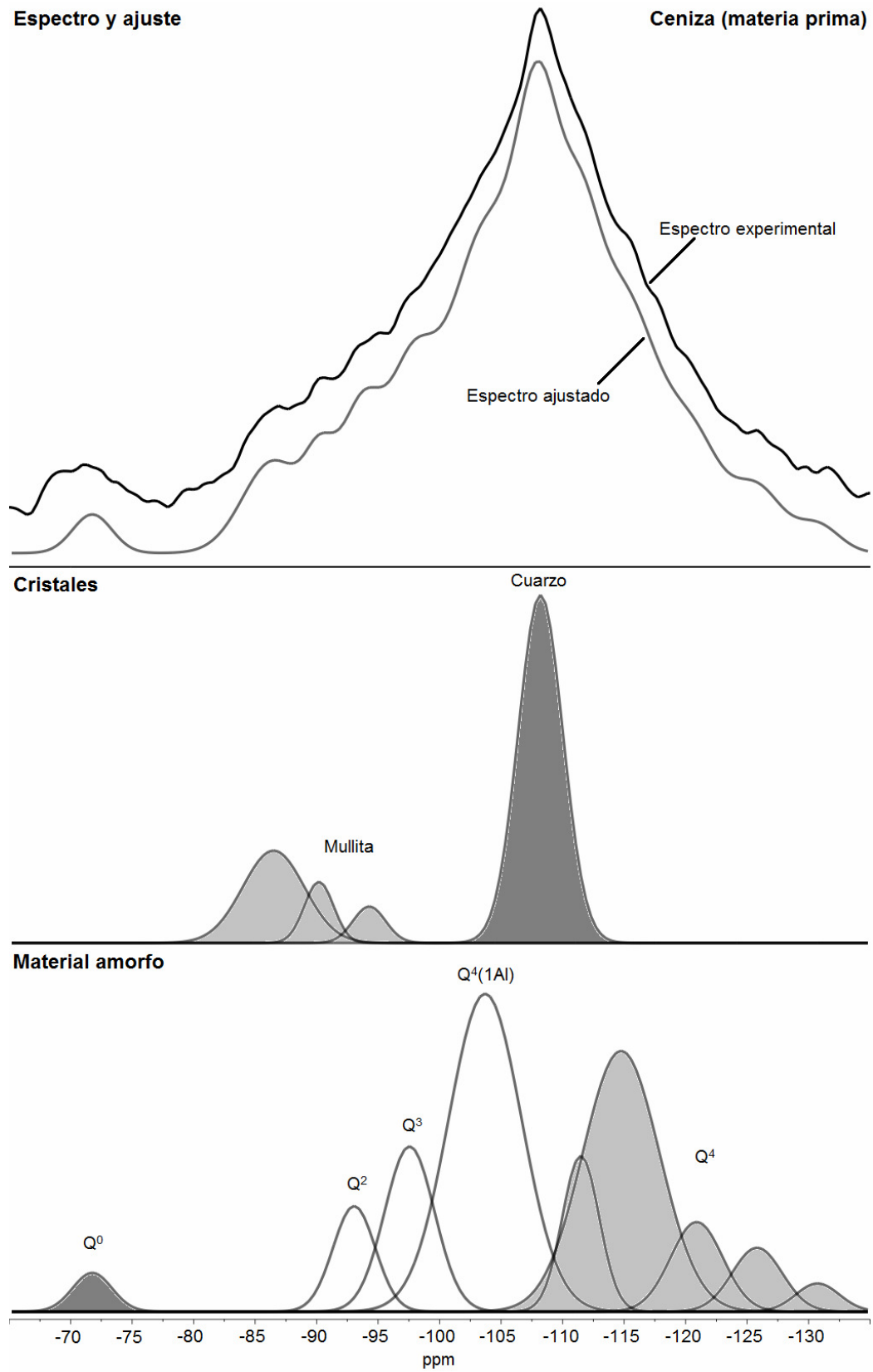


#### 4.4.1.1 Deconvolución de la CV y del Geopolímero base CV

Inicialmente se llevó a cabo la deconvolución de la ceniza. Gracias a que los picos de diversos enlaces en el silicio se empalman, fue necesario obtener la relación elemental Al/Si para poder tener una idea del tipo de enlaces que se formarían y poder identificarlos. Para obtener esta relación se tomó en cuenta la fracción amorfa de  $\text{SiO}_2$  y de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presente en la ceniza. La fracción cristalina se descartó debido a que no reacciona como se observó en los resultados de DRX. La relación Al/Si calculada a partir de la masa es de 0.33, esto significa que las estructuras con alto contenido de aluminio, como por ejemplo  $\text{Q}^4(4\text{Al})$  ó  $\text{Q}^4(3\text{Al})$ , son muy improbables dado el bajo contenido de aluminio en material. Con esto en mente se prosiguió a la identificación de los picos.

El primer paso fue identificar las fases cristalinas que contengan silicio en su estructura, por lo que se ubicaron los picos del cuarzo y de la mullita. El pico de cuarzo se ubicó en  $-108.4 \text{ ppm}^{39}$ . La mullita tiene tres picos que se ubicaron en  $-86.4$ ,  $-90.1$  y  $-94.4 \text{ ppm}^{66}$ . Posteriormente se identificaron picos de  $\text{Q}^4$  en  $-111.4$ ,  $-114.9$ ,  $-121$ ,  $-125.9$  y  $-130.6 \text{ ppm}$ . También se identificó un pico correspondiente a  $\text{Q}^0$  en  $-71.8 \text{ ppm}$ . Los picos correspondientes a  $\text{Q}^4$  y a  $\text{Q}^0$  fueron fácilmente identificados ya que no se empalman con picos de otro tipo de enlaces.

Finalmente, se identificaron 3 picos en  $-92.9$ ,  $-97.6$  y  $-103.7 \text{ ppm}$ . Para identificar estos tres picos fue necesario calcular la relación Al/Si de otra manera y compararla con la previamente calculada. En esta ocasión la relación elemental se calculó dividiendo el área debajo de los picos con contenido de aluminio entre el área total. Al identificar a los tres picos como  $\text{Q}^2$ ,  $\text{Q}^3$  y  $\text{Q}^4(1\text{Al})$  respectivamente, se obtuvo una relación de  $\text{Al/Si}=0.32$  la cual es muy cercana al  $0.33$  calculado anteriormente. Esto significa que la deconvolución es confiable. La figura 19 muestra la deconvolución de la ceniza.



**Figura 19:** Deconvolución de la ceniza volante.



La deconvolución del geopolímero base CV se llevó a cabo de manera similar. Primeramente se calculó con las masas (incluyendo al SS) la relación Al/Si en 0.22, lo que significa que estructuras con alto contenido de Al son improbables. Posteriormente se identificaron los picos correspondientes a las fases cristalinas, que como ya se observó en los resultados de DRX, siguen presentes incluso después de la reacción. El pico correspondiente al cuarzo se ubicó en -108.7 ppm. La mullita se encontró en -86.8, -90.1 y -94.2 ppm. Posteriormente se identificaron picos en -111.6, -114.7 y -120.8 ppm correspondientes a estructuras  $Q^4$ . Se ubicaron dos picos de  $Q^0$  en -74.7 y en -79.3 ppm y uno correspondiente a  $Q^1$  en -83.9 ppm.

Se identificaron picos correspondientes a estructuras  $Q^4$ ,  $Q^3$  y  $Q^2$  y picos correspondientes a sustituciones de aluminio en éstas. El pico de  $Q^2$  se ubicó en -92.1 ppm y el de  $Q^2(1Al)$  en -87.9 ppm,  $Q^3$  y  $Q^3(1Al)$  se ubicaron en -98.2 y -95.7 ppm respectivamente. Un pequeño pico de  $Q^4$  se ubicó en -105.7 ppm y uno de  $Q^4(1Al)$  en -103.3 ppm. Nuevamente se calculó la relación Al/Si utilizando las áreas debajo de los picos y se obtuvo que ésta es de 0.25, la cual es muy cercana al 0.22 calculado previamente. La deconvolución del espectro del geopolímero base CV se muestra en la figura 20.

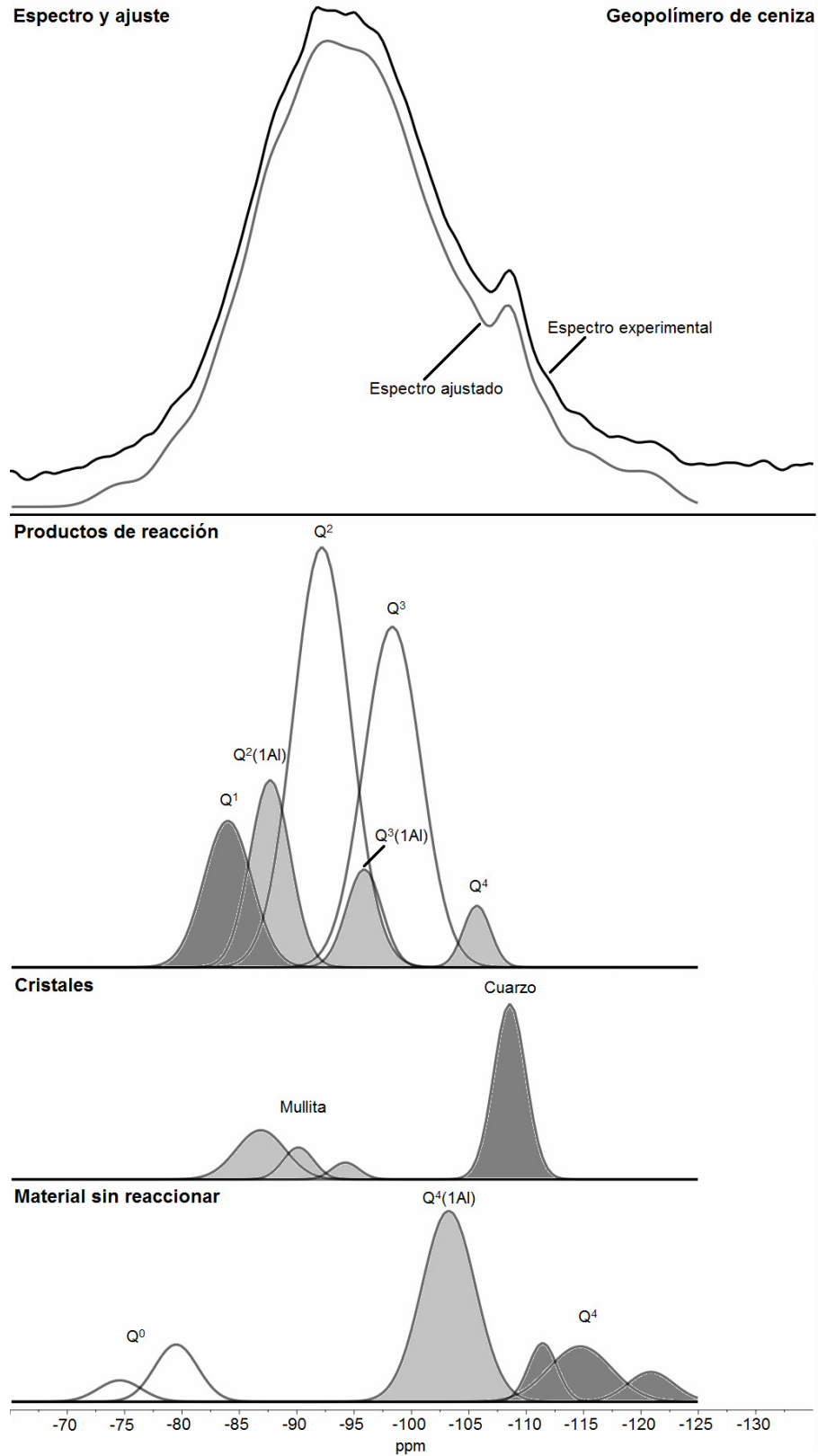


Figura 20: Deconvolución del geopolímero base CV.



La deconvolución de ambos espectros muestra claramente los cambios estructurales sufridos por la ceniza antes y después de la reacción. La tabla 6 muestra la ubicación de los diversos picos presentes en la materia prima y en el geopolímero. Los que se encuentran en la ceniza corresponden en gran parte a los del geopolímero, por lo que es fácil distinguir entre nuevas estructuras y estructuras amorfas que no reaccionaron. Dentro de éstas últimas se consideran los picos de  $Q^4$  que no se disolvieron, los de  $Q^0$  que no formaron parte de la red y el pico de  $Q^4(1Al)$  al que comúnmente se le reporta como material sin reaccionar debido a que está presente en la materia prima<sup>67</sup>.

**Tabla 6:** Desplazamiento químico de la muestra de CV y del geopolímero (GP).

$\delta$ CV	Estructura	$\delta$ GP
-71.8	$Q^0$	-74.7
	$Q^0$	-79.3
	$Q^1$	-83.9
-86.4	Mullita	-86.8
	$Q^2(1Al)$	-87.9
-90.1	Mullita	-90.1
-92.9	$Q^2$	-92.1
-94.4	Mullita	-94.2
	$Q^3(1Al)$	-95.7
-97.6	$Q^3$	-98.2
-103.7	$Q^4(1Al)$	-103.3
	$Q^4$	-105.7
-108.4	Cuarzo	-108.7
-111.4	$Q^4$	-111.6
-114.9	$Q^4$	-114.7
-121	$Q^4$	-120.8
-125.9	$Q^4$	
-130.6	$Q^4$	

Gracias a las deconvoluciones también se observó que los productos de reacción, es decir la red de aluminosilicatos, no está formada predominantemente por estructuras tipo  $Q^4(nAl)$  como se ha reportado anteriormente<sup>68, 69</sup>. Probablemente esto se deba a diversas causas como: (1) la





gran cantidad de SS utilizado para llevar a cabo a reacción de geopolimerización; (2) la fracción amorfa de la CV utilizada en este trabajo posee una menor cantidad de Al disponible para las reacciones que en los trabajos previamente reportados; (3) debido a algún mal criterio de elección por parte de los autores de esos trabajos.

Otro punto interesante es que después de la reacción aparecen los picos de  $Q^1$ , de  $Q^2(1Al)$  y de  $Q^3(1Al)$ . Estos picos formaron el producto de reacción junto con los de  $Q^2$  y  $Q^3$  que incrementaron su presencia. Estos se formaron por la gran cantidad de SS utilizado para la activación, el cual fue el encargado de proveer  $SiO_2$  listo para enlazarse, y por la disolución de los picos de  $Q^4$  como el modelo de reacción sugiere.

#### 4.4.1.2 Deconvolución de la Escoria y de la Escoria Activada

La deconvolución de la escoria fue más compleja que la de la ceniza ya que no tiene fases cristalinas que pudieran usarse como referencia o como punto de partida. Sin embargo, se realizó de la misma manera en que se llevó a cabo la deconvolución de la CV. Se calculó la relación elemental de Al/Si para tener una idea del tipo de estructuras presentes en la materia prima. Esta relación es de 0.31 por lo que las estructuras con alto contenido de aluminio fueron descartadas y se prosiguió a la identificación de los picos.

Los picos correspondientes a  $Q^0$  se ubicaron en -59.2, -63.3, -68.7 y -73.9 ppm. Se ubicaron picos de  $Q^4$  en -104.6 y -112.1 ppm. El pico de  $Q^1$  se ubicó en -78.4 ppm, el de  $Q^2$  en -85.3 ppm y el de  $Q^3$  en -95.2 ppm. Las estructuras con Al se ubicaron en -81.9 ppm  $Q^2(1Al)$ , -89  $Q^3(2Al)$ , -92.9  $Q^3(1Al)$  y -98  $Q^4(1Al)$ . Cabe mencionar que el pico localizado en -73.9 ppm algunos autores lo identifican como un empalme de  $Q^0$ <sup>70</sup> y otros como  $Q^1(1Al)$ <sup>71</sup>. Para decidir entre una opción u otra al final se recurrió al cálculo de la relación Al/Si utilizando las áreas debajo



de los picos y de esta manera se identificó como  $Q^0$ . La relación Al/Si calculada con las áreas debajo de los picos es de 0.29, lo cual es muy cercano al 0.31 calculado inicialmente.

La figura 21 muestra la deconvolución de la escoria. Es importante mencionar que a diferencia de la CV, la escoria casi no presenta estructuras  $Q^4$ . La tabla 7 muestra la ubicación de los picos identificados en la deconvolución de la escoria y del geopolímero, lo que será descrito a continuación.

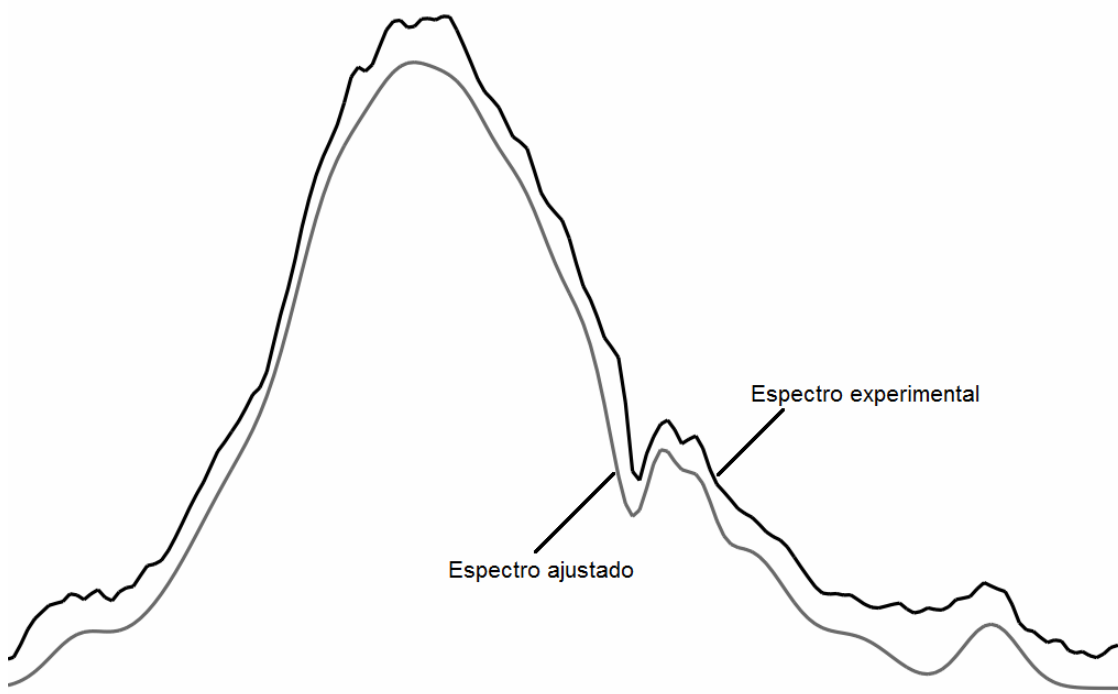
**Tabla 7:** Desplazamiento químico de la muestra de E y del geopolímero base E (GP).

$\delta$ E	Estructura	$\delta$ GP
-59.2	$Q^0$	-59.6
-63.3	$Q^0$	-63.6
-68.7	$Q^0$	-68.6
-73.9	$Q^0$	-73.6
-78.4	$Q^1$	-78.9
-81.9	$Q^2(1Al)$	-82.1
-85.3	$Q^2$	-85.2
-89	$Q^3(2Al)$	-88.8
-92.9	$Q^3(1Al)$	-92
-95.2	$Q^3$	-95
-98	$Q^4(1Al)$	-99.8
-104.6	$Q^4$	-105.7
-112.1	$Q^4$	-112.1

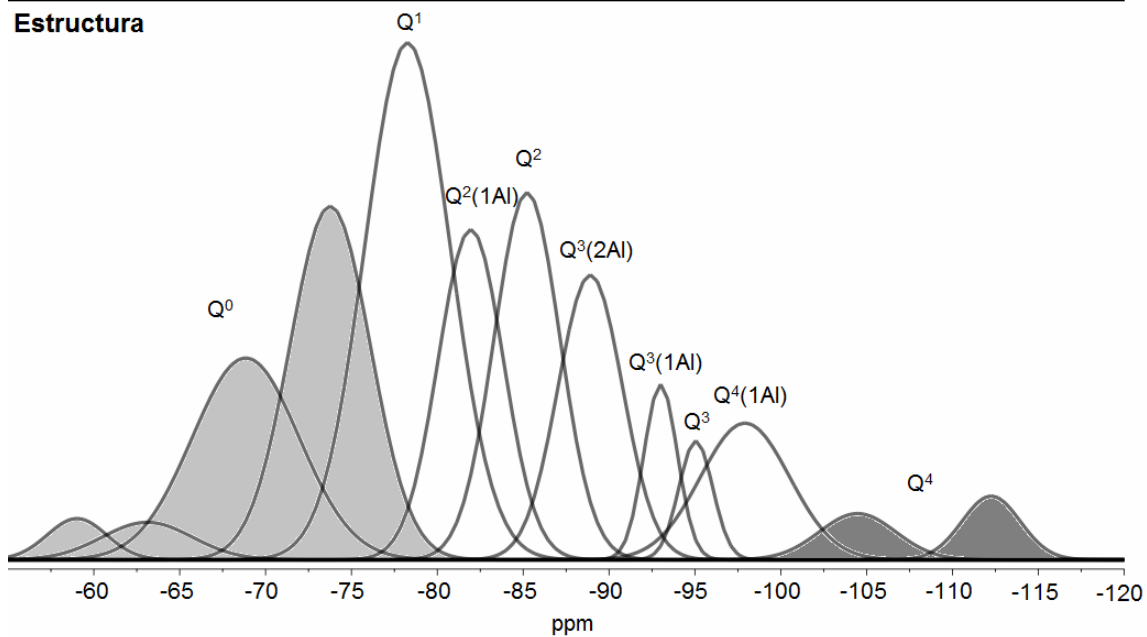
La deconvolución del espectro de la escoria activada se muestra en la figura 22. La relación Al/Si calculada fue de 0.27, lo que indica que las estructuras de alto contenido de Al son improbables. Posteriormente se identificaron los productos de reacción. Como el material tiene un alto contenido en calcio la reacción es probable que forme CSH. Los picos de las estructuras correspondientes al CSH son  $Q^2$ , ubicado en -85.2ppm,  $Q^2(1Al)$ , localizado en -82.1ppm y  $Q^1$  en -78.9ppm. Diversos autores han encontrado estos picos en las mismas posiciones<sup>72,73,74</sup>.

**Espectro y ajuste**

**Escoria (materia prima)**



**Estructura**



**Figura 21:** Deconvolución de la escoria.

Después se ubicaron los picos correspondientes a la escoria sin reaccionar, a estos corresponden las estructuras  $Q^0$  ubicadas en -59.6, -63.3, -68.6 y -73.6 ppm así como y los picos de  $Q^4$  ubicados en -105.7 y -112.1 ppm.

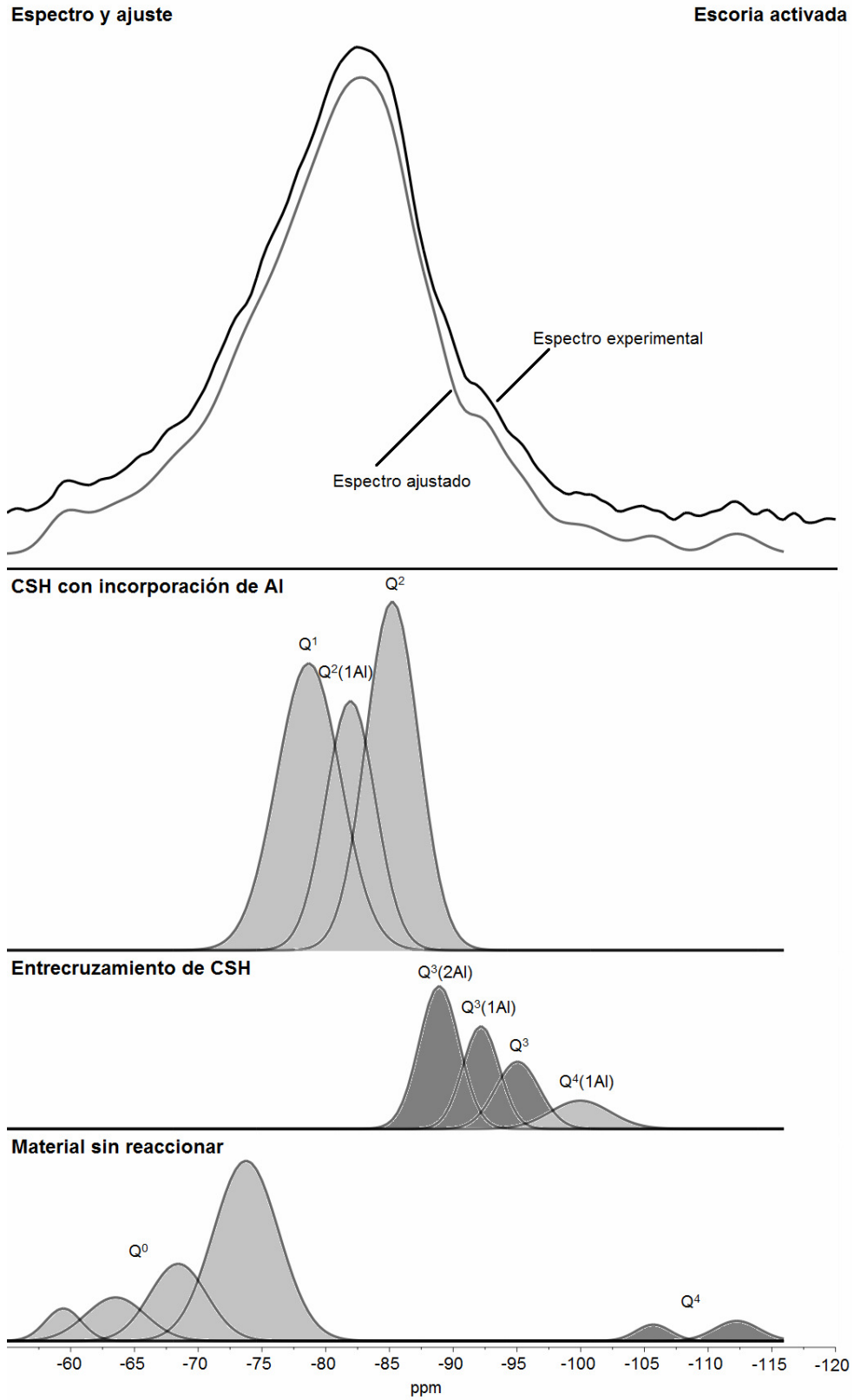


Figura 22: Deconvolución del geopolímero base escoria.



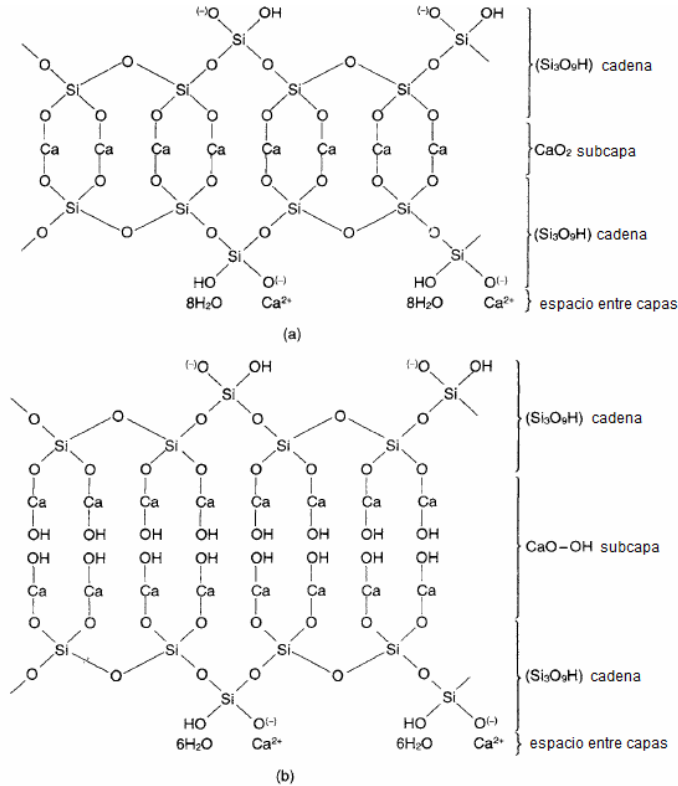
Posteriormente se prosiguió con la identificación de los picos restantes. Esto no fue tan sencillo ya que se tuvieron que considerar diversos puntos. El primer punto es que el silicio presente en la escoria juega un papel secundario en la reacción, ya que aparentemente el espectro del geopolímero no muestra gran diferencia al de la materia prima. Además la escoria tiene un alto contenido de Ca y es quien reacciona primero, por lo que se supuso que éste comienza a enlazarse con el Si del SS para formar CSH.

Con esto en mente se planteó a una segunda suposición, el CSH que se forma tendrá la estructura de tobermorita  $[\text{Ca}_4(\text{Si}_3\text{O}_9\text{H})_2]\text{Ca}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , de jenita  $[\text{Ca}_8(\text{Si}_3\text{O}_9\text{H})_2(\text{OH})_8]\text{Ca}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ver figura 23) o de cualquier estructura con una relación elemental de Si/Ca intermedia. En la tobermorita hay Si/Ca=1.2 y en la jenita Si/Ca=0.66, lo que indica que habrá un gran demanda de Si a edades tempranas de la reacción, ya que si se supone que todo el material se disolvió, sólo se obtiene una relación Si/Ca= 1.18.

Suponiendo que todo el material se disuelve y el Ca forma un 50% de tobermorita y un 50% de jenita, entonces se utiliza el Si disponible y se calcula Al/Si=1.85. Esto indica que bajo estas circunstancias podrían haber picos de alto contenido de Al. Sin embargo, en realidad no todo el material se disuelve y gran parte del aluminio se incorpora al CSH en el pico de  $\text{Q}^2(1\text{Al})$ , esto provoca que la relación Al/Si sea menor y las estructuras de alto contenido de Al sean menos probables.

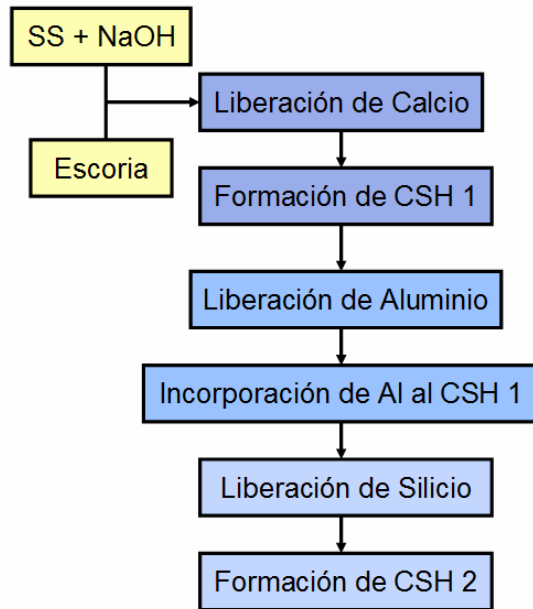
Tomando en cuenta que otros autores han atribuido la presencia de la estructura  $\text{Q}^3$  al entrecruzamiento de las cadenas de CSH,<sup>71</sup> se puede concluir que el pico ubicado en -95 ppm corresponde a  $\text{Q}^3$  y los otros picos a sustituciones de Al en esta estructura. Con esto se identifica  $\text{Q}^3(1\text{Al})$  en -92 ppm y  $\text{Q}^3(2\text{Al})$  en -88.8 ppm. Utilizando el pico de -99.8 ppm como  $\text{Q}^4(1\text{Al})$  y calculando la relación Al/Si

en base a la áreas, se obtiene que ésta última es de 0.27 y coincide con el 0.27 obtenido previamente.



**Figura 23:** Estructura idealizada de la tobermorita (a) y de la jennita (b)<sup>8</sup>.

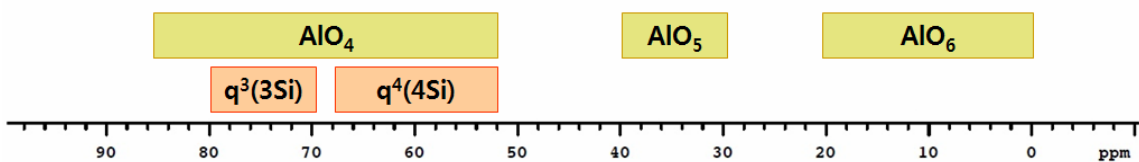
Es importante mencionar que con esta información se puede dar una idea de los pasos que ocurren durante la reacción de la escoria. Al momento en que entran en contacto los activadores alcalinos con la escoria, el Ca rompe enlaces y se libera. Posteriormente éste se enlaza con el Si y el agua disponibles en el activador alcalino para comenzar a formar un primer gel CSH. Después el Al se libera y comienza a incorporarse al CSH que ya está presente. Finalmente, el Si de la escoria se libera y forma un segundo gel CSH. La diferencia entre el primer y el segundo gel de CSH es que el primero tendrá un alto contenido de Al. Al igual que en el modelo de reacción presentado en el capítulo dos, la reacción en la escoria no es lineal y pueden estar ocurriendo todos los pasos a la vez. La figura 24 ilustra los pasos sugeridos de la reacción.



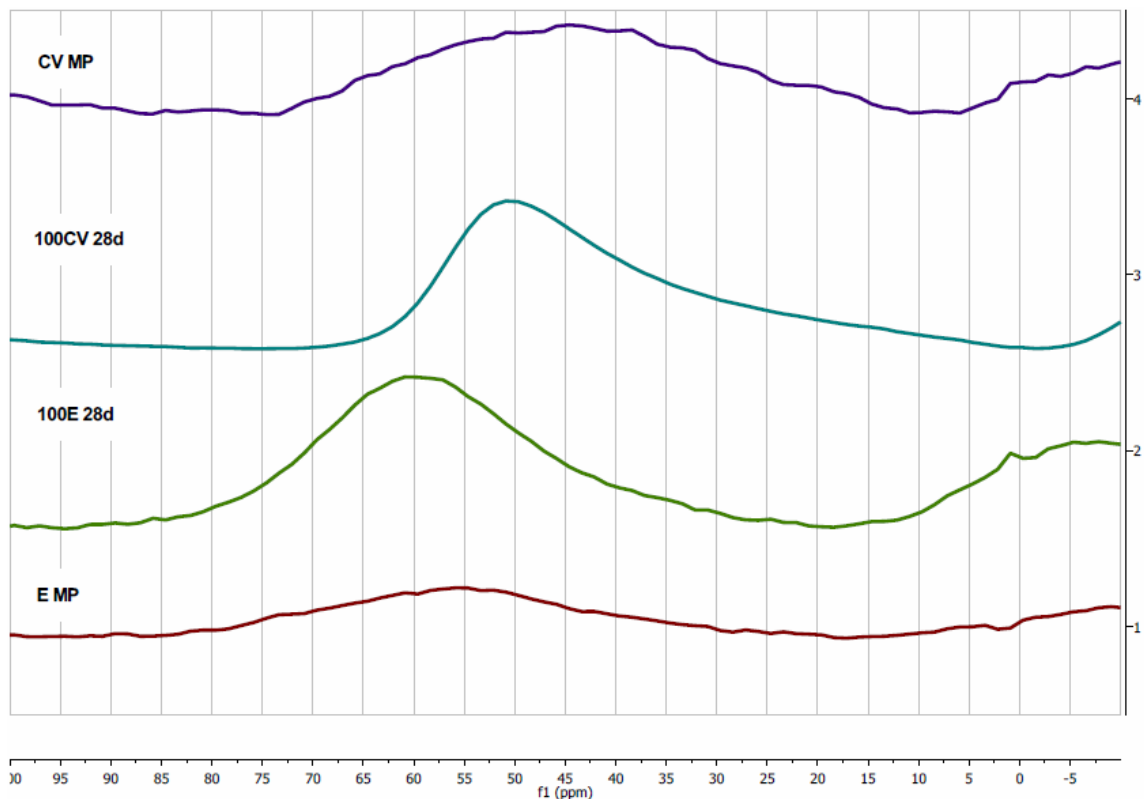
**Figura 24:** Pasos sugeridos de la reacción de geopolimerización de la escoria.

#### 4.4.2 $^{27}\text{Al}$

Para la deconvolución de los espectros, se utilizó como referencia la figura 25. Los espectros que se obtuvieron de RMN para  $^{27}\text{Al}$  se muestran en la figura 26. Se observó que ambos geopolímeros tienen un espectro más definido y no tan ruidoso como en el caso de las materias primas. Esto se debe en parte a la baja intensidad de las señales obtenidas por éstas últimas.



**Figura 25:** Ubicación de los picos de RMN para  $^{27}\text{Al}$  en el desplazamiento químico. Figura creada a partir del trabajo de Engelhardt *et al*<sup>65</sup>.



**Figura 26:** Espectros  $^{27}\text{Al}$  de las muestras de CV, E y sus respectivos geopolímeros a 28 días.

#### 4.4.2.1 Deconvolución de la CV y el Geopolímero Base CV

La deconvolución de la CV se muestra en la figura 27 y en la figura 28 se muestra la del geopolímero. Al momento de hacer la deconvolución del espectro del geopolímero no se logró ubicar la línea base, pero dada la sencilla interpretación de los espectros se decidió no darle mucha importancia. Se compararon ambos espectros y se observó que después de la reacción el Al tiende a ocupar posiciones tetraédricas principalmente, sin embargo también hay presencia en posiciones pentaédricas y octaédricas también.



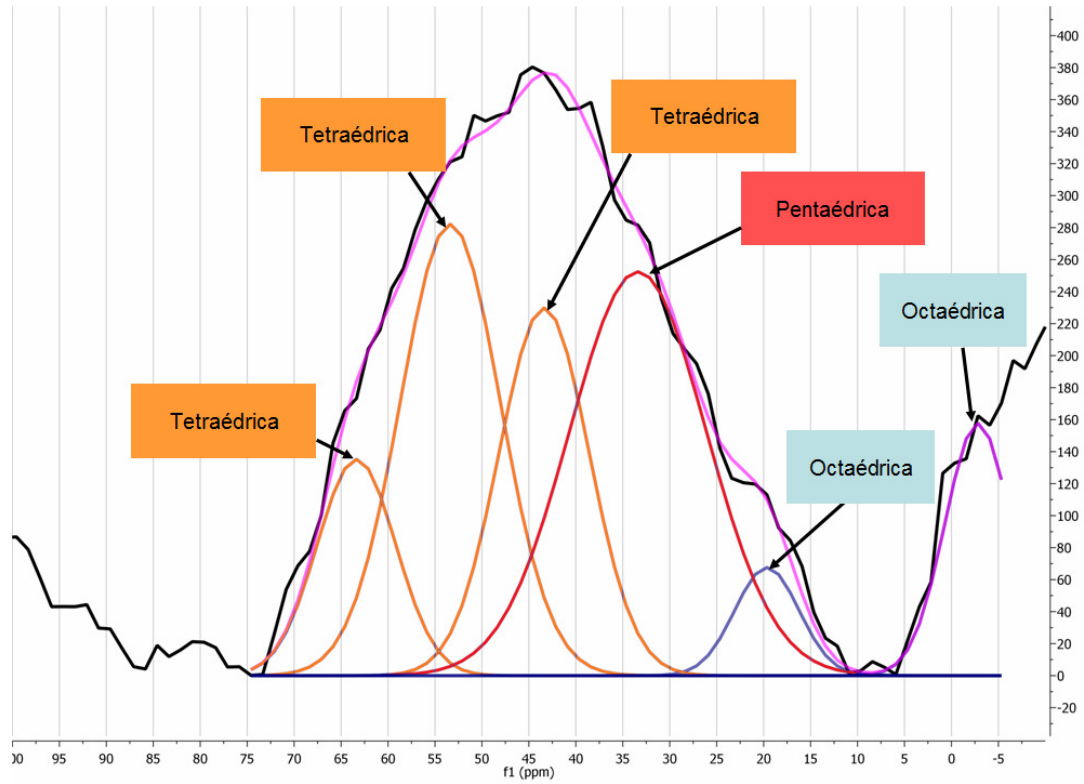


Figura 27: Deconvolución del espectro  $^{27}\text{Al}$  de la CV .

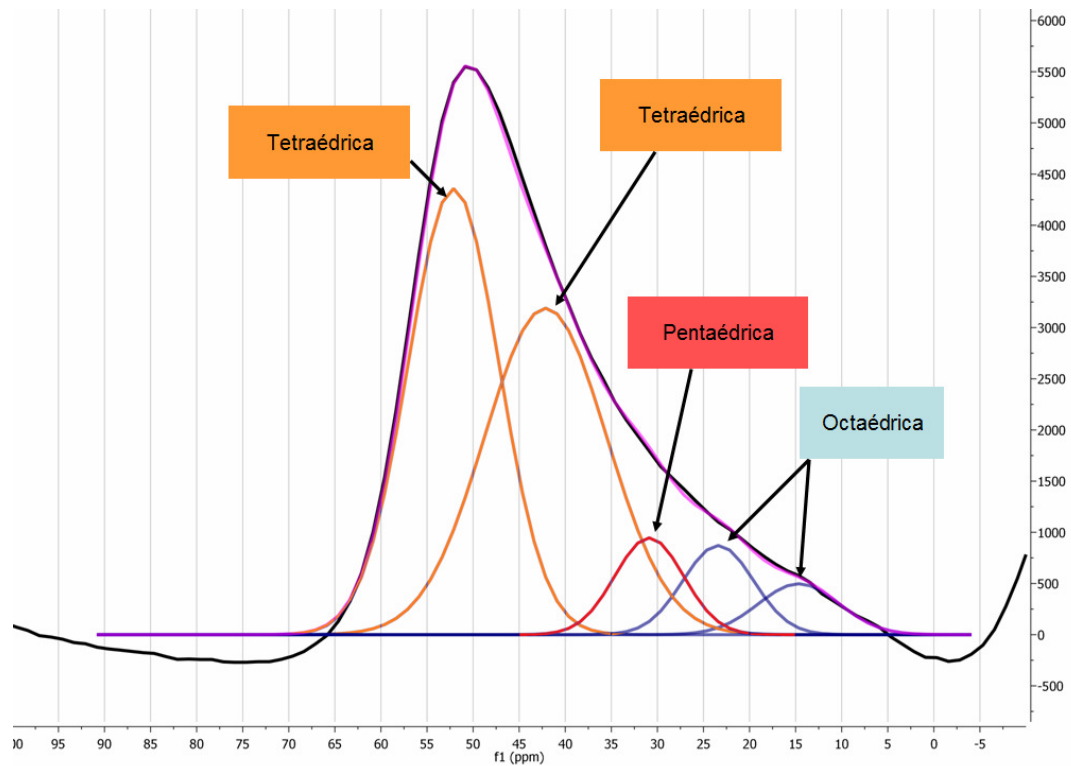


Figura 28: Deconvolución del espectro  $^{27}\text{Al}$  del geopolímero base CV.

#### 4.4.2.2 Deconvolución de la Escoria y el Geopolímero Base Escoria

En la figura 29 se muestra la deconvolución de la escoria y en la figura 30 la del geopolímero. Otra vez se presentaron dificultades para establecer la línea base del geopolímero debido al software. Se observó que el geopolímero ocupa principalmente posiciones tetraédricas y octaédricas, a diferencia de la materia prima cuyas posiciones principales son tetraédricas y pentaédricas.

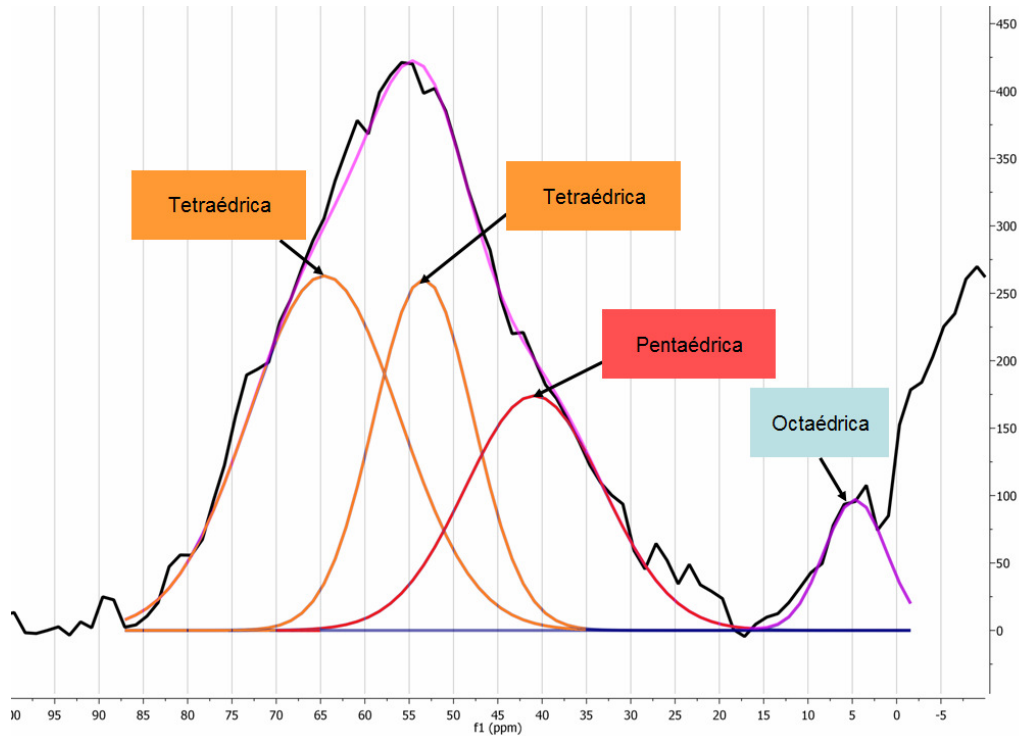


Figura 29: Deconvolución del espectro  $^{27}\text{Al}$  de la escoria.

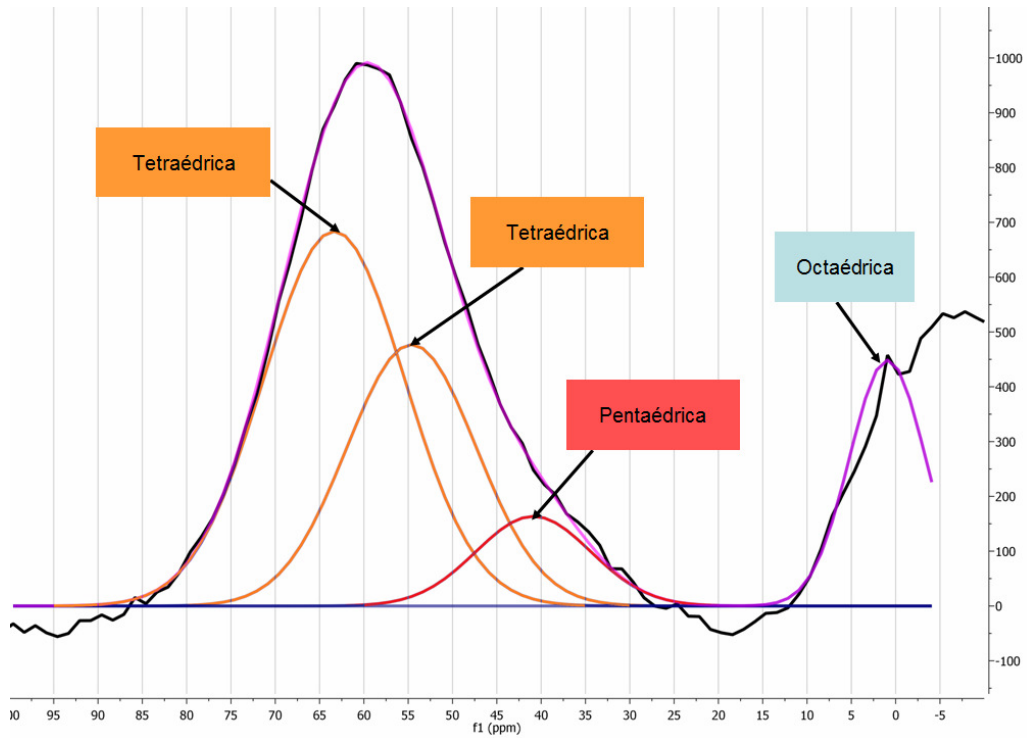


Figura 30: Deconvolución del espectro  $^{27}\text{Al}$  del geopolímero base escoria.

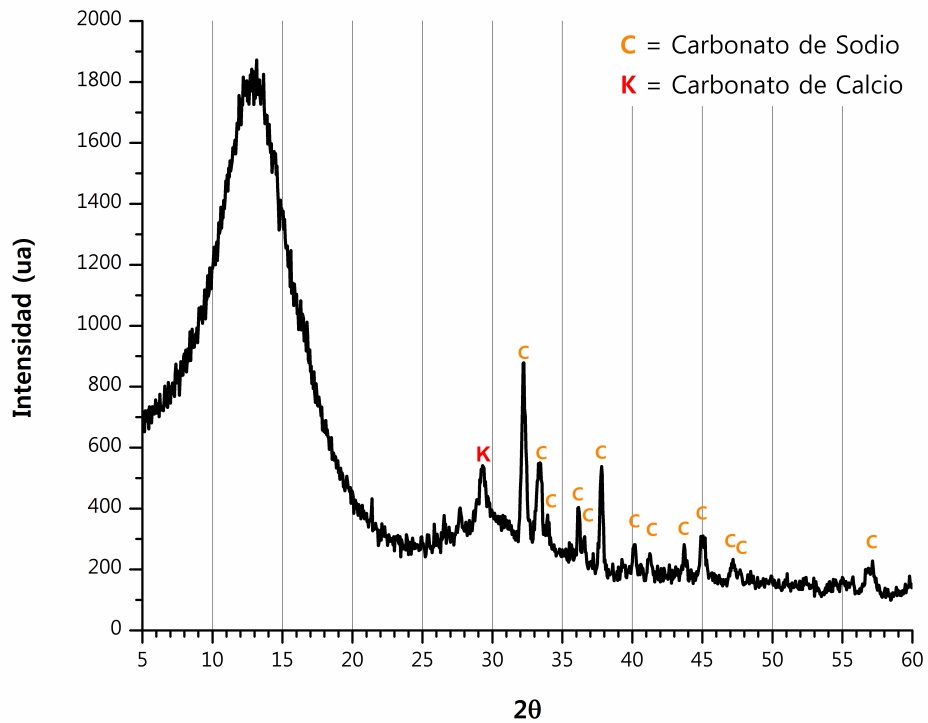
## 4.5 Ciclos de Congelamiento y Descongelamiento

El primer experimento mostró mala resistencia a los ciclos de c/d. Las mezclas base escoria, CV e incluso una mezcla de metacaolín (preparada exclusivamente para esta prueba) se destruyeron con tan solo 6 ciclos de c/d. La figura 31 muestra los resultados. También se realizó una prueba con CPO ( $w/c = .4$ ) y resistió 71 ciclos antes de mostrar daños. Se observó que las muestras al secarse estaban recubiertas por un polvo blanco. También se observó que cada material se agrietaba en formas distintas. La CV formó pedazos con orillas sin filo. La escoria formó pedazos cóncavos y se desprendían inicialmente de las esquinas redondeando el cubo. El metacaolín se agrietó y desprendió pedazos en forma de lajas.

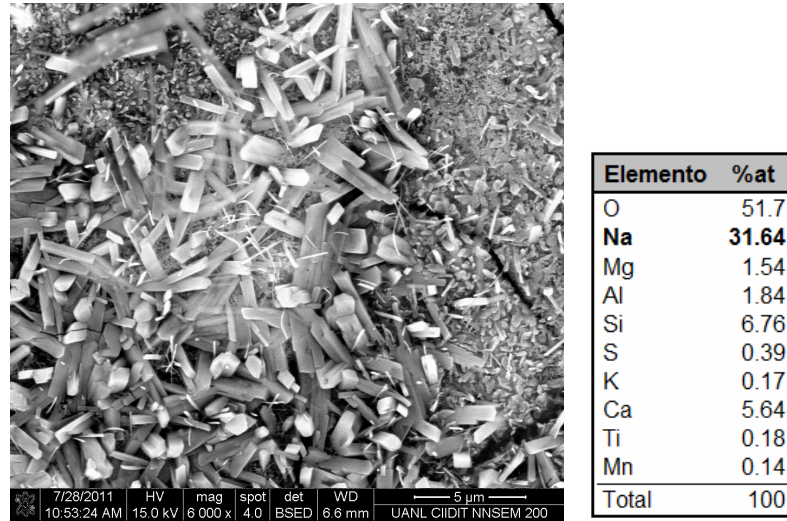


**Figura 31:** Daño por c/d tras 6 ciclos en contacto con agua (izq la CV, al centro la E y der el metacaolín).

Se recolectó una muestra del polvo blanco que se observó en la escoria, se obtuvo el patrón de DRX para identificar el compuesto formado (véase la figura 32) y se utilizó MEB para observar la estructura (véase la figura 33). El material fue identificado como carbonato de sodio hidratado,  $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  (PDF: 70-2148). Con uso de EDX se realizó un análisis de los cristales y se encontró un alto contenido de sodio (ver tabla), por lo que se corroboraron los resultados de DRX.

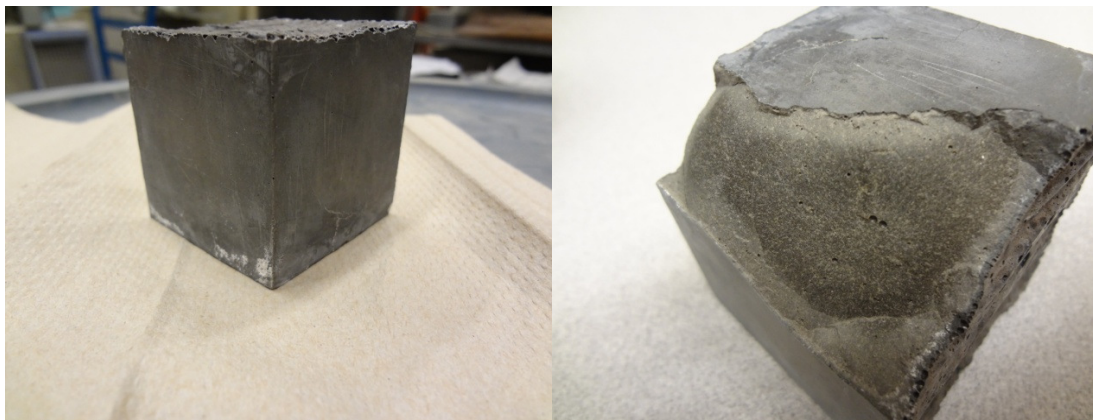


**Figura 32:** DRX del polvo blanco encontrado durante c/d.



**Figura 33:** *izq.* Imagen de MEB mostrando la estructura del hidrato de carbonato de sodio. *der.* EDX de los cristales.

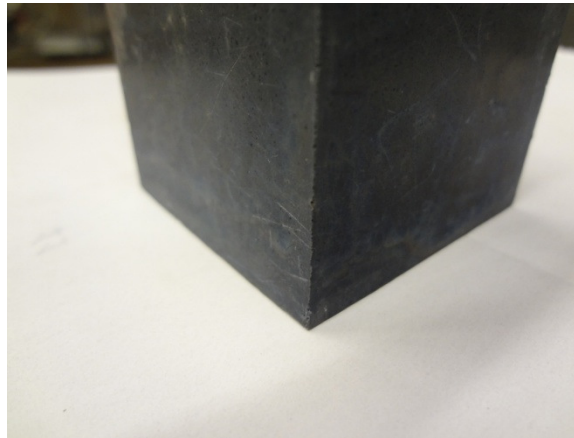
El experimento 2 mostró mejores resultados. El material base escoria se decoloró un poco. Los geopolímeros de CV y de escoria presentaron un poco de carbonato de sodio en las esquinas después de 20 ciclos. A simple vista no se percibieron grietas, sin embargo a los 481 ciclos de c/d el cubo de escoria se rompió. Después se percibió que el cubo había perdido su resistencia y se rompía con tan solo golpearlo suavemente. La figura 34 muestra el carbonato de sodio visible a los 442 ciclos y la fractura que se presentó 39 ciclos después.



**Figura 34:** *der.* Muestra de E a 442 ciclos de c/d en una atmósfera húmeda, nótese el carbonato de sodio en la base. *izq.* fractura del mismo cubo a 481 ciclos.



El experimento 3 fue el que mejores resultados obtuvo. Las muestras de escoria y de ceniza no se decoloraron. Tampoco se observó carbonato de sodio y el material no tenía daños a simple vista. La figura 35 muestra los resultados.



**Figura 35:** E después de 442 c/d sin contacto con el agua y sin humedad.

Finalmente como se sospechó que el agua era la que provocaba que los cubos se carbonataran y se rompieran. Se preparó una última muestra geopolímero base escoria y se colocó en una cámara de humedad y temperatura controladas. La humedad relativa dentro de la cámara era de 100% y la temperatura de 50°C. Después de un día se observó que el cubo presentaba mucha carbonatación y agrietamiento. El daño que sufrió la pieza era tanto, que las esquinas de esta se desprendían al tocarlas. La figura 36 muestra el aspecto de la probeta.



**Figura 36:** Muestra de E tras un día en cámara de humedad.





Criado *et al*<sup>77</sup> trabajaron con CV y encontraron que controlando la humedad relativa se puede controlar la formación de bicarbonatos de sodio. Bakharev *et al*<sup>75</sup> encontraron que los concretos de geopolímeros base escoria presentaban una reducción en la resistencia a la compresión al carbonatarse y que presentaban menos resistencia a este fenómeno que el CPO. Puertas *et al*<sup>76</sup> concluyeron algo similar con morteros de escorias activadas, sin embargo ellos encontraron que la resistencia a la compresión de los materiales carbonatados disminuía cuando la pasta se activaba con SS, e incrementaba cuando se activaba con NaOH. Bernal *et al*<sup>77</sup> trabajaron con mezclas de escoria-metacaolín y encontraron que la resistencia a la compresión disminuye después de que los materiales se carbonatan.

A diferencia de los resultados de este documento, los estudios sobre escorias activadas mencionados en el párrafo anterior tienen como producto de la carbonatación el  $\text{CaCO}_3$ , y en unos de ellos se menciona un subproducto conocido como trona,  $\text{Na}_3(\text{CO}_3)(\text{HCO}_3) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ , que es un mineral del cual se extrae el bicarbonato de sodio.

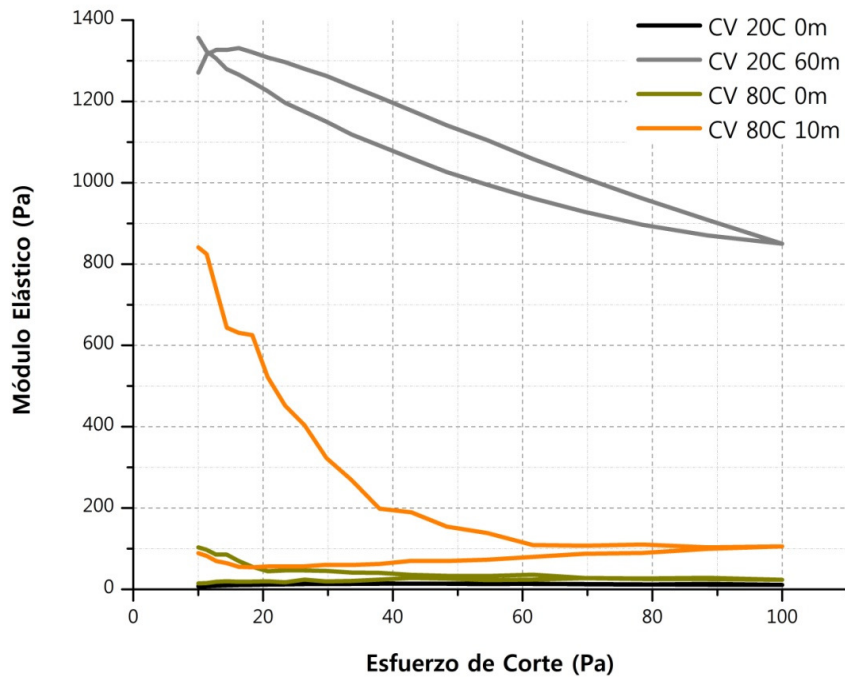
## 4.6 Reología y Reflexión de Ondas Ultrasónicas

### 4.6.1 Reología

Los resultados de reología ayudaron a visualizar el comportamiento del material durante el fraguado en las diferentes condiciones descritas en la experimentación. Se utilizaron para cuantificar la manera en que el geopolímero va ganando resistencia mecánica con el paso del tiempo y como la temperatura afecta en ello.



Los resultados que se obtuvieron con el geopolímero base CV se muestran en la figura 37. Se observó que a 20°C el material no desarrolla resistencia mecánica al momento de mezclarse. Una hora después de haber preparado la mezcla, el material mostró un módulo elástico de 1350 Pa. La forma de la gráfica también brinda información interesante. En este caso muestra que después de una hora el material desarrolló una microestructura con una resistencia suficiente para soportar los esfuerzos de corte a los que se le sometió. A 80°C los resultados son muy distintos. Se observó que el material comienza a obtener resistencia mecánica desde que se prepara la mezcla al mostrar 100 Pa, sin embargo la muestra era débil y se fracturó con los esfuerzos aplicados en la prueba. A 10 minutos el módulo elástico se incrementó a más de 800 Pa, sin embargo el espécimen nuevamente se rompió durante la prueba.



**Figura 37:** Comportamiento reológico del geopolímero base CV.





Los resultados del geopolímero de escoria se muestran en la figura 38. Se observó que a temperatura ambiente el material rápidamente gana resistencia mecánica y presenta un módulo elástico cercano a 2,500 Pa con una microestructura aún débil. A los 20 minutos se observó un incremento significativo en el módulo elástico del material, éste fue de aproximadamente 15,000 Pa. Por la forma de la gráfica se podrían concluir dos cosas: (1) que la microestructura fue lo suficientemente fuerte como para resistir los esfuerzos de la prueba o (2) que la pasta ya había fraguado lo suficiente como para que las mediciones sean imprecisas debido al deslizamiento en el reómetro. A 80°C la escoria activada presentó un comportamiento distinto. Al momento en que se preparó el material se obtuvo un módulo elástico de 9,000 Pa con una microestructura débil. Después de los 10 minutos, el módulo se incrementó y se registraron valores por arriba de 40,000 Pa. La muestra sufrió daños con los esfuerzos de la prueba sin embargo no se destruyó en su totalidad.

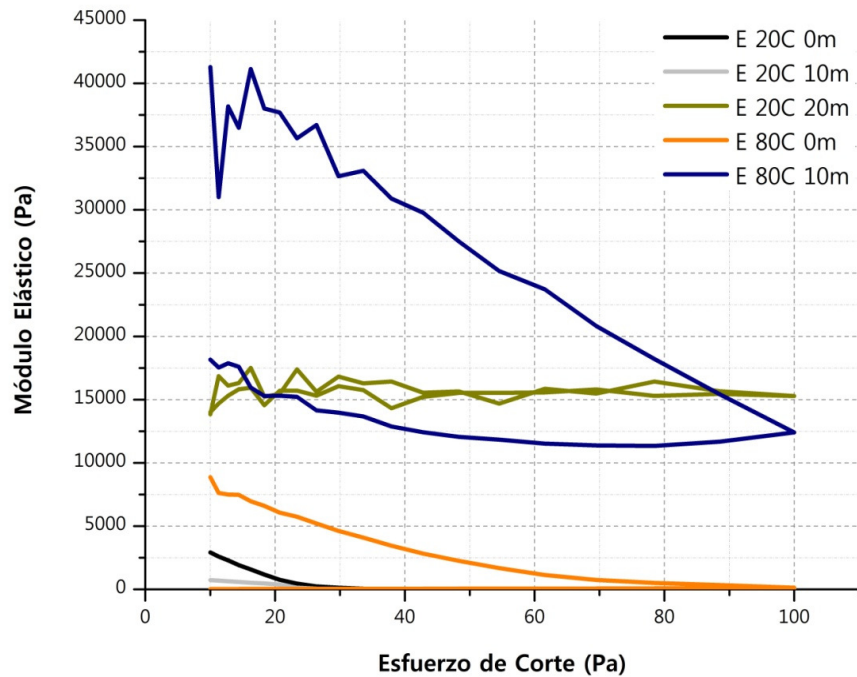


Figura 38: Comportamiento reológico del geopolímero base escoria.



Al comparar los resultados de ambos materiales se puede observar que el geopolímero base CV desarrolla poca resistencia mecánica en comparación al material base escoria. Además se pueden observar los comportamientos de ambos materiales a temperatura ambiente y a 80°C. A temperatura ambiente la escoria comienza a desarrollar resistencia muy alta en poco tiempo. La CV por su parte toma mucho tiempo para poder desarrollar una débil resistencia. El material base escoria obtiene resistencias superiores desde que se mezcla que aquellas que presenta la CV después de 1 hora. La microestructura que se forma en la CV y en la escoria a esta temperatura es resistente a los esfuerzos de la prueba. A 80°C la historia es similar, la CV desarrolla poca resistencia en comparación a la escoria, la cual presenta mayor resistencia desde que se prepara, que aquella de la CV a los 10 minutos. En general, el tiempo que tarda la CV en desarrollar resistencia mecánica es mucho mayor que el que tarda la escoria, lo cual está estrechamente relacionado a la composición química de ambos materiales y a la fracción amorfa que presentan. La microestructura a esta temperatura en ambos materiales no soportó los esfuerzos aplicados a los diferentes tiempos registrados.

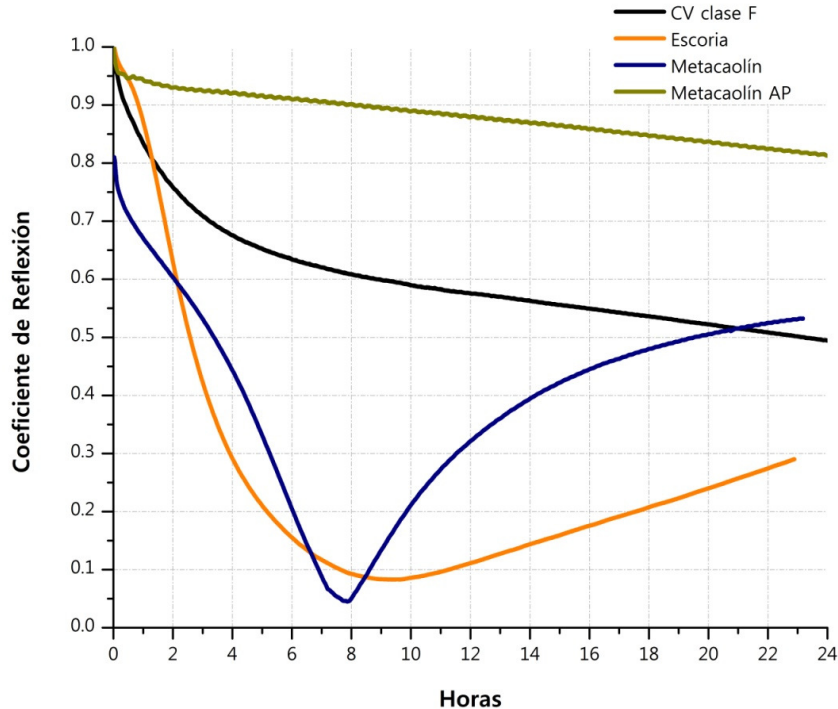
Durante la preparación de mezclas preliminares se observó que la CV no fragua a temperatura ambiente y por eso se curó a 80°C. Se observó que la escoria si fragua a temperatura ambiente aunque su resistencia a la compresión no es tan alta comparada a la escoria con tratamiento térmico. Por lo que los resultados obtenidos en estos experimentos concuerdan con estas observaciones.

#### **4.6.2 Reflexión de Ondas Ultrasónicas**

Para obtener mediciones referentes al fraguado de las pastas, mediante esta técnica, se hace incidir una onda de corte y se mide el valor reflejado. Los resultados de UWR son de gran utilidad ya que brindan mucha información sobre el comportamiento de solidificación de las pastas geopoliméricas. Para



lograr interpretar estos resultados es necesario conocer el significado del coeficiente de reflexión (R). Éste se calcula dividiendo la amplitud reflejada entre la amplitud incidida.<sup>78</sup> Al inicio de las pruebas, es decir, cuando la pasta está recién preparada, R es igual a uno, debido a que las ondas se reflejan completamente cuando el material se comporta como líquido. Con el paso del tiempo la pasta comienza a solidificarse y la amplitud reflejada disminuye. Este cambio se registra y ayuda a observar el comportamiento de la solidificación del material durante el fraguado. Los resultados de UWR se muestran en la figura 39. Su interpretación ayudó a corroborar observaciones previamente mencionadas.



**Figura 39:** Comportamiento a temperatura ambiente de geopolímeros base CV clase F, escoria, metacaolín y metacaolín de alta pureza.

Se observó que el geopolímero base metacaolín de alta pureza fue el material que más tiempo tardó en solidificarse, llegando sólo a gelarse. Con la CV se observó algo similar, a pesar de que a las seis horas el material presentó una reducción considerable en su coeficiente de reflexión, éste muy apenas alcanzó

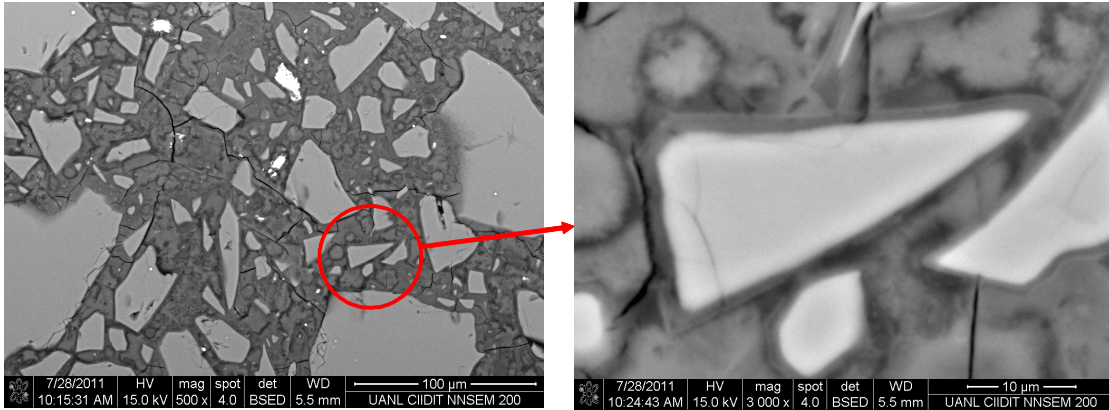


a llegar a 0.5 tras 24 horas y al final solo formó un gel. Estas lecturas corroboran las observaciones anteriores en donde se indicó que el geopolímero base CV clase F no fragua a temperatura ambiente. El caso del metacaolín y de la escoria fue muy distinto. Estos solidificaron rápidamente desde los primeros minutos y tras 8 horas llegaron a su punto más bajo, lo que ayudó a corroborar nuevamente que la mezcla base escoria fragua a temperatura ambiente.

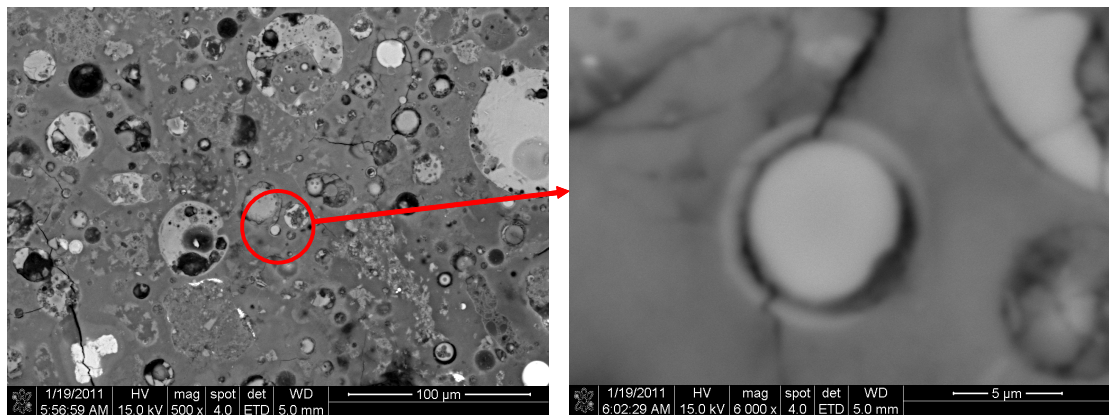
#### **4.7 Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Energía Dispersiva**

Cuando se añaden los activadores alcalinos gran parte de las partículas se disuelven y muchas otras no. Las partículas que se disuelven forman una matriz que contiene los productos de reacción. Cuando solidifica el material, la reacción continúa en la superficie de aquellas partículas que no se disolvieron formando un anillo de reacción en estado sólido alrededor de ellas. Estos anillos indican que una vez que el material solidificó los activadores continúan atacando la superficie de las partículas y la reacción de geopolimerización continua. Esto modifica las propiedades del material con el tiempo y a esta “segunda” parte de la reacción se le conoce como mecanismo topoquímico.

La figura 40 muestra las partículas de escoria que no se disolvieron. Los anillos de reacción se pueden observar al ampliar la imagen. A estas magnificaciones no se aprecia porosidad pero sí se observa la presencia de grietas que probablemente se crearon al estar en vacío dentro de la cámara del microscopio. La figura 41 muestra las partículas de ceniza dentro de la matriz geopolimérica. De igual forma, al magnificar la imagen se observaron los anillos de reacción. Se observa también porosidad distribuida en la matriz geopolimérica y grandes huecos que fueron producto del desprendimiento de las partículas de CV durante la preparación de la muestra. En estas imágenes también se aprecian grietas que probablemente se formaron por la misma razón que en la escoria.



**Figura 40:** Geopolímero base escoria a 500x (*izq.*) y su anillo de reacción a 3000x (*der.*).



**Figura 41:** Geopolímero base CV a 500x (*izq.*) y su anillo de reacción a 6000x (*der.*).

Mediante EDX se obtuvo la composición química de la matriz geopolimérica, de los anillos de reacción y de las partículas de CV o E. Con esta información se obtuvieron relaciones elementales y se compararon con las calculadas al momento de preparar las mezclas. Las relaciones elementales de Al/Si, Si/Ca y Na/Si se calcularon para la escoria activada, los resultados se muestran en la tabla 8. La figura 42 muestra la distribución del Si, Al, Na y Ca en la escoria.

En base a los resultados, se observó que las relaciones calculadas de Al/Si y Na/Si para la materia prima son muy similares a las relaciones medidas con EDX en las partículas, dando consistencia a los cálculos. La relación Si/Ca es un poco distinta, probablemente debido a la heterogeneidad de los componentes químicos en el material. Al comparar la relación de Na/Si calculada para el



geopolímero con la obtenida de la matriz y del anillo mediante EDX hay una gran diferencia debido a que no se considera que exista material sin disolverse. Sin embargo, debido a que esta relación es 2 veces más grande en la matriz y 3 veces más grande en el anillo que la calculada para el geopolímero, se podría estimar que aproximadamente entre 50 y un 66% de la escoria no se disolvió.

Al comparar las relaciones Al/Si y Si/Ca calculadas con las de EDX de la matriz y del anillo se observó que son muy similares. Esto concuerda con los resultados de RMN y con las suposiciones que se plantearon respecto al tipo de CSH que se forma. Por la cercanía de la relación Si/Ca en la matriz y en el anillo a la relación Si/Ca=1.2 de la tobermorita, se puede decir que se está formando CSH con una estructura similar a la tobermorita, o bien, se está formando tobermorita y otras estructuras de relación Si/Ca menor.

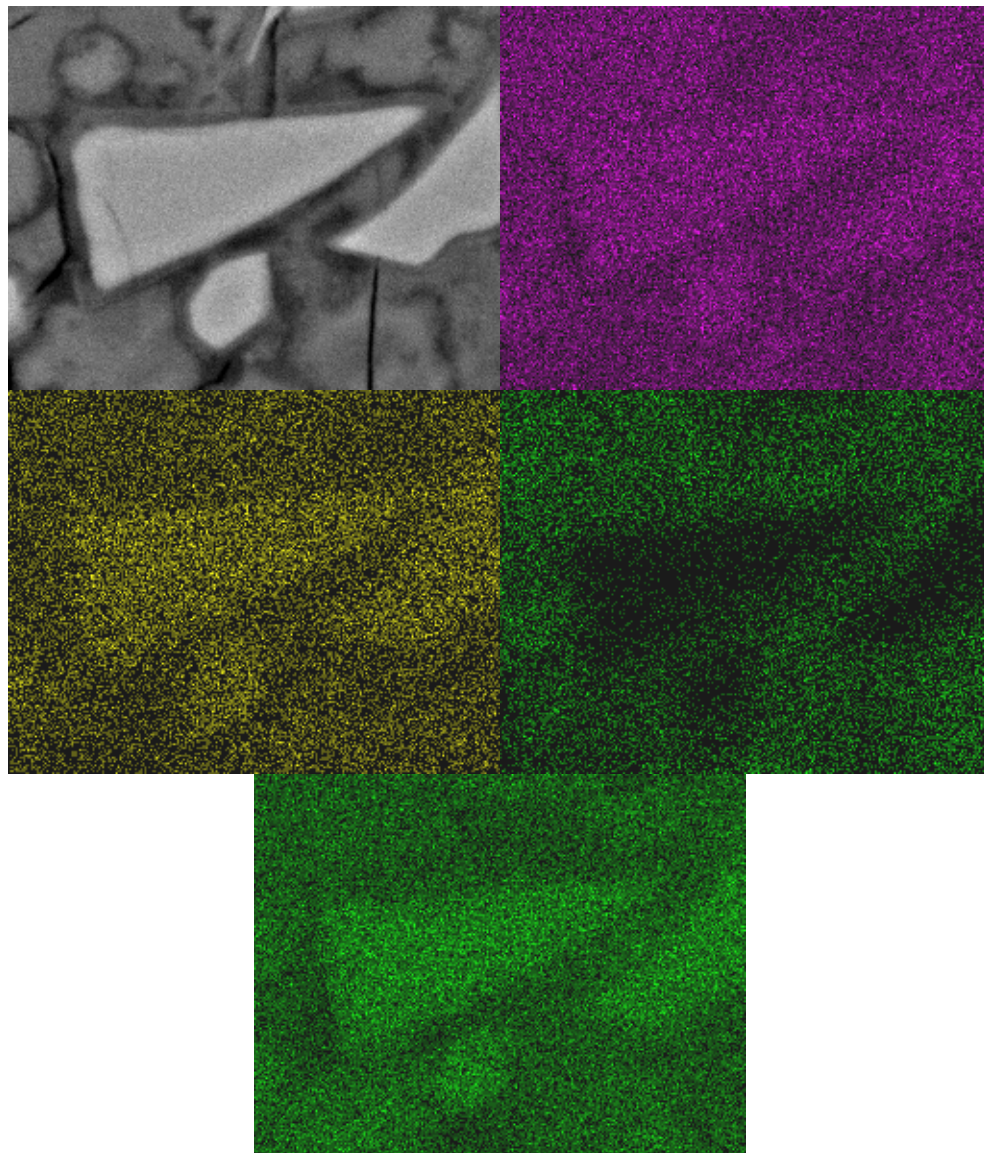
Otro punto de interés es la diferencia que existe entre la relación Al/Si de la matriz y del anillo de reacción. La matriz tiene mayor contenido de Al que el anillo, debido a que el Al reacciona primero que el Si de las partículas y se incorpora al CSH de la matriz. Esto provoca que las superficies de las partículas que están reaccionando tengan un mayor contenido de Si y por ende la relación Al/Si sea menor en el anillo.

El mapeo del Al indica que gran parte de éste se queda dentro de las partículas que no se disolvieron, corroborando una vez más los resultados y las suposiciones de RMN, en donde se mencionó que a pesar de que podría existir la posibilidad de la formación de estructuras de alto contenido de Al, esto no sucedería debido a que no todas las partículas reaccionan. El Na tiene mucha presencia en el anillo de reacción, esto se refleja en la relación Na/Si medida. Por lo que se puede decir que el sodio es quien encabeza la reacción topoquímica. Finalmente se observa que el Al y el Ca son más abundantes en la partícula debido a que en la matriz hay mucho Si y Na de los activadores.



**Tabla 8:** Relaciones Al/Si, Na/Si y Si/Ca calculadas con EDX y al preparar las mezclas del geopolímero base escoria. MP= Materia Prima; GP= Geopolímero.

Relación	MEB - EDX			Calculado	
	Matriz	Anillo	Partícula	MP	GP
Al/Si	0.30	0.24	0.33	0.31	0.27
Na/Si	0.51	0.76	0.00	0.01	0.26
Si/Ca	1.06	0.98	0.83	1.03	1.18



**Figura 42:** Mapeo elemental de Si (*morado*), Al (*amarillo*), Na (*verde arriba*) y Ca (*verde abajo*) en el geopolímero base escoria.



Las relaciones de Al/Si y de Na/Si calculadas para el geopolímero base CV se muestran en la tabla 9. La distribución de Si, Al y Na se muestra en la figura 43. De esta información se obtuvieron datos muy interesantes. Inicialmente, ambas relaciones son similares al comparar la materia prima con la partícula, lo que puede indicar que esta partícula es amorfa casi en su totalidad. Además, la relación Al/Si del geopolímero es similar a la de la matriz, esto debido a que únicamente la fracción amorfa de la CV se disolvió para formar parte de la matriz. Sin embargo al comparar nuevamente la relación Al/Si del geopolímero con la del anillo de reacción existe una diferencia muy grande, lo cual puede estar relacionado a la presencia de fases cristalinas sin reaccionar.

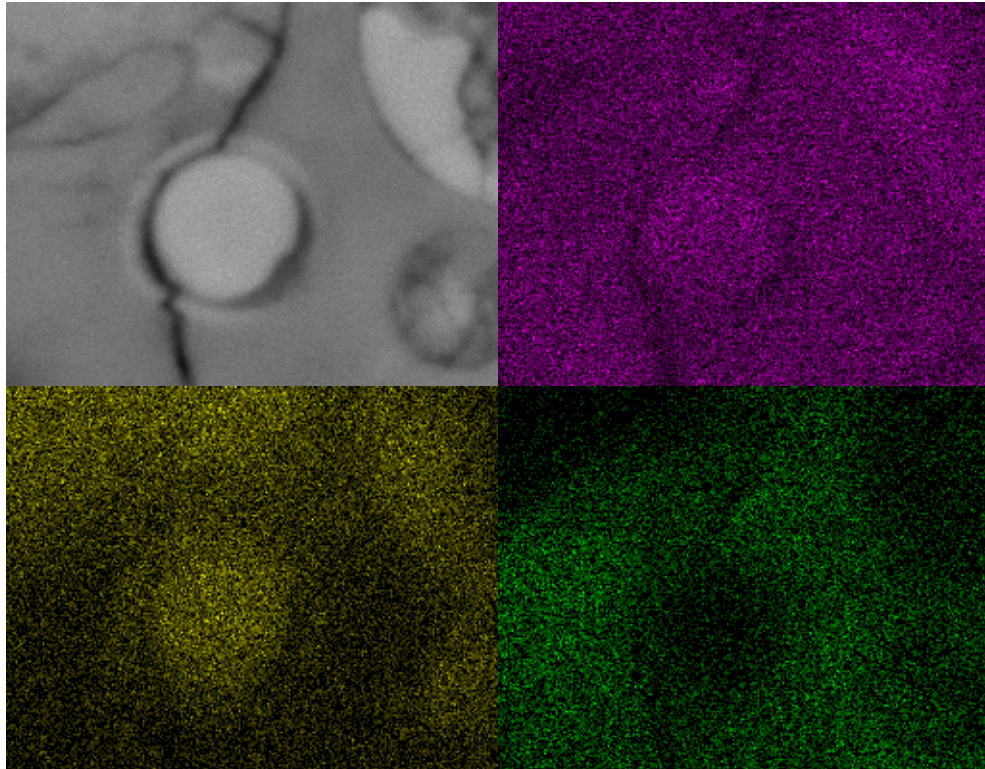
La relación de Na/Si se calculó nuevamente como si toda la fracción amorfa se disolviera y por esto mismo no coincide con la matriz y el anillo. Sin embargo, se puede concluir a grandes rasgos dos cosas: (1) que el 25% de la CV no reaccionó por las fases cristalinas como se observó en DRX y RMN y (2) que de la fracción amorfa restante no se disolvió una tercera parte.

Los mapeos de Si no muestran mucha diferencia entre la partícula y la matriz, esto es debido a la gran cantidad de activadores alcalinos. El mapeo de Al muestra mayor concentración en la partículas, probablemente debido a la presencia de mullita. Finalmente, el mapeo del Na muestra que tiene mayor presencia en la matriz que en el anillo de reacción, tal y como lo muestra la relación Na/Si.

**Tabla 9:** Relaciones Si/Al y Na/Si calculadas al preparar las mezclas y medidas con EDX del geopolímero base CV. MP= Materia Prima, GP= Geopolímero.

Relación	MEB - EDX			Calculado	
	Matriz	Anillo	Partícula	MP	GP
Al/Si	0.20	0.53	0.30	0.33	0.22
Na/Si	0.60	0.32	0.05	0.00	0.42





**Figura 43:** Presencia de Si (*morado*), Al (*amarillo*) y Na (*verde*) en el geopolímero base CV.

## **Capítulo 5: Conclusiones**

### **5.1 Caracterización de la Materia Prima**

- ❖ La CV con la que se trabajó está compuesta principalmente de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- ❖ Las fases cristalinas más abundantes en la CV fueron el cuarzo y la mullita.
- ❖ La escoria con la que se trabajó está compuesta principalmente de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- ❖ La escoria presentó una estructura amorfa casi en su totalidad.

### **5.2 Preparación de Mezclas y Resistencia a la Compresión.**

- ❖ La resistencia a la compresión fue mayor en los geopolímeros que se curaron a  $80^\circ\text{C}$  que en aquellos curados a  $60^\circ\text{C}$  y  $50^\circ\text{C}$ .
- ❖ Los cambios en las relaciones S/A, N/S y H/N repercutieron en la trabajabilidad, la porosidad y la resistencia a la compresión de las pastas.
- ❖ Los geopolímeros base escoria presentaron mayor resistencia a la compresión que aquellos base CV.
- ❖ Todos los sistemas presentaron mejor resistencia a la compresión a 3 días que la que el CPO ofrece a 28 días.
- ❖ La resistencia a la compresión de los seis sistemas llegó a su máximo a tan solo 3 días de edad.



### 5.3 Difracción de Rayos X

- ❖ La reacción de geopolimerización en la CV provocó que la intensidad incrementara entre  $5$  y  $13^\circ 2\theta$  y que el halo amorfo ubicado entre  $18$  y  $30^\circ 2\theta$  se recorriera a la derecha entre  $24$  y  $35^\circ 2\theta$  aproximadamente.
- ❖ La superficie de los cristales de cuarzo y de mullita reaccionaron lentamente con el paso del tiempo y por ello presentan menos intensidad a 28 días que a 3 días.
- ❖ La reacción de geopolimerización en la escoria provocó un incremento en la intensidad entre  $5$  y  $13^\circ 2\theta$  y la presencia de un pico de CSH en aproximadamente  $29.3^\circ 2\theta$ .

### 5.4 Resonancia Magnética Nuclear en Estado Sólido

- ❖ La CV sufrió un cambio considerable en el desplazamiento químico después de que se lleva a cabo la reacción de geopolimerización.
- ❖ Se identificaron los picos correspondientes al cuarzo y a la mullita en el espectro del geopolímero base CV.
- ❖ El producto principal de la reacción de la CV fueron estructuras con enlaces tipo  $Q^2$  y  $Q^3$ . El aluminio se incorporó a éstas en pequeñas cantidades formando estructuras  $Q^x(1Al)$ .
- ❖ Los picos de  $Q^4$  presentes en la CV en gran parte desaparecieron después de la reacción.
- ❖ Las relaciones elementales Al/Si se calcularon para la CV en 0.33 y para la deconvolución de esta en 0.32. En el geopolímero en base a este material la relación se calculó en 0.22 y la deconvolución de este en 0.25. Estos números indican que las deconvoluciones fueron confiables.
- ❖ La escoria presentó un ligero cambio en el desplazamiento químico después de la reacción.
- ❖ El producto en la reacción de la escoria fue el CSH.



- ❖ El aluminio se incorporó al CSH en estructuras tipo  $Q^2(1Al)$ .
- ❖ El entrecruzamiento de las cadenas de CSH se identificó con  $Q^3$ .
- ❖ Se propuso un modelo de reacción en el que el primer paso es la disolución del Ca. Este forma un primer gel de CSH, posteriormente el Al se disuelve y se incorpora a este gel. Después se disuelve el Si y forma un segundo gel de CSH con menor contenido de Al que el primero.
- ❖ Se calcularon las relaciones elementales de Al/Si para la escoria en 0.31 y para la deconvolución de esta en 0.29. Para escoria activada se calculó en 0.27, ese mismo valor se calculó para la deconvolución. La cercanía de estos valores muestra que las deconvoluciones fueron confiables.
- ❖ En el geopolímero base escoria y base CV el aluminio tiende a formar enlaces tetraédricos.

## 5.5 Ciclos de Congelamiento y Descongelamiento

- ❖ Los ciclos de c/d no provocaron daños visibles a los geopolímeros, excepto para aquellos que estuvieron en contacto con el agua.
- ❖ El agua fomentó la carbonatación de los geopolímeros base escoria, CV y metacaolín.
- ❖ Con mayor exposición al agua, ya sea con el líquido o en una atmósfera húmeda, mayores fueron los daños en el geopolímero.
- ❖ Los geopolímeros base CV, escoria y metacaolín presentaron agrietamiento muy distinto entre ellos.
- ❖ Es probable que las fluctuaciones mostradas anteriormente en los resultados de compresión se deban a que las muestras no se conservaron en una atmósfera sin humedad ambiental.
- ❖ Los geopolímeros base escoria preparados en este estudio se agrietaron a las pocas horas de entrar en contacto con el agua.



## 5.6 Reología y Reflexión de Ondas Ultrasónicas

- ❖ A temperatura ambiente los geopolímeros base CV tardaron mucho en desarrollar resistencia mecánica alcanzando un módulo elástico de 1350 Pa tras una hora.
- ❖ A 80°C los geopolímeros base CV alcanzaron 800 Pa tras 10 minutos.
- ❖ Los geopolímeros base escoria ganaron rápidamente resistencia mecánica a temperatura ambiente y alcanzaron un módulo elástico de 1,500 Pa al momento de mezclarse y de 15,000 Pa tan solo 20 minutos después.
- ❖ A 80°C la escoria activada alcanzó un módulo elástico de 9,000 Pa y diez minutos después éste se incremento a 40,000 Pa.
- ❖ Tanto a temperatura ambiente como a 80°C, las pastas base escoria mostraron mayor resistencia mecánica que las base CV.
- ❖ Los geopolímeros base CV clase F no fraguaron a temperatura ambiente. Los geopolímeros base escoria si lo hicieron, pero presentaron bajas resistencias mecánicas.

## 5.7 Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Energía Dispersiva

- ❖ Los anillos de reacción en estado sólido fueron encontrados en los geopolímeros base escoria y CV.
- ❖ La relación Si/Ca de la matriz y del anillo de reacción en la escoria activada indican que se formó CSH con estructura similar a la tobermorita, o bien, tobermorita y otras estructuras de CSH de Si/Ca menor a 1.2.
- ❖ En la escoria activada, gran parte del Al se concentra en las partículas corroborando las suposiciones planteadas en la sección de RMN donde se indicó que las estructuras de alto contenido de Al son improbables debido a que gran parte del material no se disuelve.



- ❖ El Na tiene gran presencia en los anillos de reacción de la escoria activada, esto mostró la cantidad de Na es una de las variables principales para la reacción topoquímica.
- ❖ La relación Al/Si de la matriz del geopolímero base CV es muy similar a la calculada a partir de la fracción amorfa y los activadores alcalinos. Lo que brindó consistencia a los cálculos y a los resultados.

## 5.8 Observaciones generales y recomendaciones

Se puede emplear la escoria granulada de alto horno y la ceniza volante de carbón que hay disponible en México para crear geopolímeros. Éstos presentan en tan solo 3 días resistencias a la compresión superiores que las que el CPO muestra a 30 días. Su estructura es compleja, no es fácil de entender y las propiedades del material son muy sensibles a los cambios en la composición química. El uso de este material con fines comerciales se ve restringido principalmente por los siguientes factores:

- ❖ *Los activadores alcalinos*: dado que el pH de los activadores es muy alto, el trabajador debe de usar equipo de protección y debe de ser capacitado previamente para prevenir accidentes. Esto limita el número de trabajadores disponibles a tan solo aquellos que han recibido entrenamiento necesario.
- ❖ *La composición química*: debido a que la resistencia a la compresión del material sufre cambios considerables al menor cambio en su composición, la producción de los geopolímeros debe de tener diversos controles que aseguren que el material obtendrá las propiedades deseadas. Por lo que el preparar mezclas en sitio se perfila como una opción no tan atractiva.
- ❖ *El tratamiento térmico*: materiales base CV clase F requieren de temperatura para lograr el fraguado. Así mismo otros materiales como la escoria requieren de la temperatura para lograr propiedades mecánicas



altas. Si se vacía una mezcla a temperatura ambiente el material presentará un fraguado pobre y desarrollará propiedades mecánicas pobres.

- ❖ *El agua*: como se observó, el agua puede deteriorar a los geopolímeros base 100% escoria preparados en este estudio. Por lo que es indispensable utilizar el material con algún tipo de recubrimiento, en condiciones donde no haya presencia de agua o modificar la formulación para hacerlos resistentes al agua. Una mezcla de materias primas puede ser una solución viable.

Con estos puntos en mente la comercialización de los geopolímeros en México puede implementarse de manera satisfactoria en la producción de piezas prefabricadas para aplicaciones especiales, en donde la humedad relativa sea baja o para piezas recubiertas por algún material impermeable.



## Lista de Tablas

Tabla 1: Fórmulas para calcular los índices hidráulicos. ....	7
Tabla 2: Composición Química de la CV. ....	22
Tabla 3: Fases cristalinas presentes en la CV. ....	23
Tabla 4: Composición química de la escoria. ....	24
Tabla 5: Resultados de compresión. ....	29
Tabla 6: Desplazamiento químico de la muestra de CV y del geopolímero (GP). .....	42
Tabla 7: Desplazamiento químico de la muestra de E y del geopolímero base E (GP). ....	44
Tabla 8: Relaciones Al/Si, Na/Si y Si/Ca calculadas con EDX y al preparar las mezclas del geopolímero base escoria. MP= Materia Prima; GP= Geopolímero. ....	65
Tabla 9: Relaciones Si/Al y Na/Si calculadas al preparar las mezclas y medidas con EDX del geopolímero base CV. MP= Materia Prima, GP= Geopolímero. .....	66





## Lista de Figuras

Figura 1: Proceso de geopolimerización <sup>1</sup> .....	12
Figura 2: Disolución de materiales con alto contenido de calcio. ....	13
Figura 3: Nomenclatura de aluminosilicatos en RMN.....	15
Figura 4: DRX de la CV. ....	23
Figura 5: DRX de la escoria. ....	25
Figura 6: Morfología de la CV a 2000x. ....	26
Figura 7: Morfología de la escoria a 2000x. ....	26
Figura 8: Aspecto de la pasta de escoria seleccionada.....	28
Figura 9: Resistencia a la compresión de una probeta base escoria. ....	28
Figura 10: Resultados de resistencia a la compresión. ....	30
Figura 11: DRX de geopolímeros a 28 días y materias primas antes de la reacción.....	31
Figura 12: DRX CV MP, 3d y 28d.....	32
Figura 13: DRX E MP, 3d y 28d. ....	33
Figura 14: DRX de CV y E a 28d.....	34
Figura 15: Espectros de <sup>29</sup> Si de los seis sistemas de geopolímeros a 28 días y de las materias primas. ....	35
Figura 16: Espectro <sup>29</sup> Si de CV contra el geopolímero base CV a 28 días.....	36
Figura 17: Espectro <sup>29</sup> Si de la E contra la E activada a 28 días. ....	36
Figura 18: Desplazamiento químico de aluminosilicatos en RMN para <sup>29</sup> Si. La figura fue construida en base al trabajo de Engelhardt <i>et al.</i> ....	37
Figura 19: Deconvolución de la ceniza volante. ....	39
Figura 20: Deconvolución del geopolímero base CV.....	41
Figura 21: Deconvolución de la escoria.....	45
Figura 22: Deconvolución del geopolímero base escoria. ....	46
Figura 23: Estructura idealizada de la tobermorita (a) y de la jenita (b) <sup>8</sup> .....	48
Figura 24: Pasos sugeridos de la reacción de geopolimerización de la escoria. 49	
Figura 25: Ubicación de los picos de RMN para <sup>27</sup> Al en el desplazamiento químico. Figura creada a partir del trabajo de Engelhardt <i>et al.</i> <sup>65</sup> .....	49
Figura 26: Espectros <sup>27</sup> Al de las muestras de CV, E y sus respectivos geopolímeros a 28 días. ....	50
Figura 27: Deconvolución del espectro <sup>27</sup> Al de la CV .....	51
Figura 28: Deconvolución del espectro <sup>27</sup> Al del geopolímero base CV. ....	51
Figura 29: Deconvolución del espectro <sup>27</sup> Al de la escoria. ....	52
Figura 30: Deconvolución del espectro <sup>27</sup> Al del geopolímero base escoria.....	53
Figura 31: Daño por c/d tras 6 ciclos en contacto con agua ( <i>izq</i> la CV, <i>al centro</i> la E y <i>der</i> el metacaolín). ....	54
Figura 32: DRX del polvo blanco encontrado durante c/d. ....	54
Figura 33: <i>izq.</i> Imagen de MEB mostrando la estructura del hidrato de carbonato de sodio. <i>der.</i> EDX de los cristales.....	55



Figura 34: <i>der.</i> Muestra de E a 442 ciclos de c/d en una atmósfera húmeda, nótese el carbonato de sodio en la base. <i>izq.</i> fractura del mismo cubo a 481 ciclos. ....	55
Figura 35: E después de 442 c/d sin contacto con el agua y sin humedad. ....	56
Figura 36: Muestra de E tras un día en cámara de humedad. ....	56
Figura 37: Comportamiento reológico del geopolímero base CV. ....	58
Figura 38: Comportamiento reológico del geopolímero base escoria.....	59
Figura 39: Comportamiento a temperatura ambiente de geopolímeros base CV clase F, escoria, metacaolín y metacaolín de alta pureza. ....	61
Figura 40: Geopolímero base escoria a 500x ( <i>izq.</i> ) y su anillo de reacción a 3000x ( <i>der.</i> ). ....	63
Figura 41: Geopolímero base CV a 500x ( <i>izq.</i> ) y su anillo de reacción a 6000x ( <i>der.</i> ). ....	63
Figura 42: Mapeo elemental de Si ( <i>morado</i> ), Al ( <i>amarillo</i> ), Na ( <i>verde arriba</i> ) y Ca ( <i>verde abajo</i> ) en el geopolímero base escoria. ....	65
Figura 43: Presencia de Si ( <i>morado</i> ), Al ( <i>amarillo</i> ) y Na ( <i>verde</i> ) en el geopolímero base CV.....	67



## Referencias

---

- <sup>1</sup> Duxson, P. Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Material Science*. 2007.
- <sup>2</sup> Davidovits, J. The need to create a new technical language for the transfer of basic scientific information. *Transfer and Exploitation of Scientific and Technical Information*. Commission of the European Communities. Luxembourg. 1982. EUR 7716.
- <sup>3</sup> Davidovits J., Davidovits F. The pyramids: an enigma solved. 2<sup>nd</sup> revised ed. Saint-Quentin, France. 2001.
- <sup>4</sup> Shi, C., Krivenko, P., Della, R. *Alkali-Activated Cements and Concretes*. Taylor & Francis. New York. 2006.
- <sup>5</sup> Davidovits, Joseph. 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. *Market Trends and Potential Breakthroughs*. Geopolymer Institute. Geopolymer 2002 Conference, Oct 28-29. Australia.
- <sup>6</sup> Davidovits, J. Geopolymers: Inorganic Polymeric New Material. *Journal of Thermal Analysis*. 1991. Vol. 37, pp. 1633-1656.
- <sup>7</sup> Página web de la empresa. <http://www.zeobond.com/>
- <sup>8</sup> Hewlett, P. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Elsevier Science & Technology Books. 4th ed. 2004.
- <sup>9</sup> Ruth, M. *Steel Production and Energy*. Elsevier Inc. *Encyclopedia of Energy*, Volume 5. 2004.
- <sup>10</sup> Nawy, E. *Fundamentals of high-performance concrete*. John Wiley & Sons. Second Ed. 2001. pg 58.
- <sup>11</sup> Siddique, R. *Waste Materials and By-Products in Concrete*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2008.
- <sup>12</sup> Siddique, R., Iqbal, M. *Supplementary Cementing Materials*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2011. Ch 3, pg 121.
- <sup>13</sup> Ramachandra, R. *Resource recovery and recycling from metallurgical wastes*. Elsevier. First Edition. 2006.
- <sup>14</sup> American Society for Testing and Materials. *Standard terminology relating to hydraulic cement*. W. Conshohocken, PA: ASTM, 1994; C 219-94..
- <sup>15</sup> Chandra, S. *Waste materials used in concrete manufacturing*.



- 
- Noyes Publication. 1997. pg 237.
- <sup>16</sup> Lamond, Joseph. Significance of Tests and Properties of Concrete & Concrete - Making Materials.  
ASTM International. New Jersey. 2006.
- <sup>17</sup> European Standard EN 197-1. Cement - Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements.  
Junio, 2000.
- <sup>18</sup> Sear, L. The Properties and Use of Coal Fly Ash.  
Thomas Thelford Publishing. 2001. Ch 1. pg 1.
- <sup>19</sup> Wesche K. Fly Ash in Concrete Properties and Performance.  
Rilem. 1991. Ch 1. pg 5.
- <sup>20</sup> Joshi, R., Lohtia, R. Fly Ash in Concrete: Production Properties and Uses.  
Overseas Publishes Association. Netherlands. 1997.
- <sup>21</sup> Sajwan, K., Alva, A., Keefer, R. Chemistry of Trace Elements in Fly Ash.  
Kluwer Academic/Plenum Publishers. New York. 2003. Ch 1. pg 2.
- <sup>22</sup> Norma ASTM C 618-99. Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Concrete.  
ASTM International. 1999.
- <sup>23</sup> Halka, M., Nordstrom, B. Alkali and Alkaline Earth Metals.  
Facts on File. New York. 2010. pg XVI.
- <sup>24</sup> Krivenko, P. V., 1992b, Special Slag Alkaline Cements.  
(Kiev: Budivelnik Publisher), 19–54.
- <sup>25</sup> Khale, D., Chaudhary, R. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review.  
Journal on Material Science. 2007. 42:729–746.
- <sup>26</sup> Rowles, M., O'Connor, B. Chemical optimization of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesized by sodium silicate activation of metakaolinite.  
Journal of Materials Chemistry. March 2003. pg 1161-1165.
- <sup>27</sup> Criado, M., Palomo, A., Fernández-Jiménez, A. Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products.  
Fuel 84. 2005. 2048–2054.
- <sup>28</sup> Kovalchuk, G. Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. Alkali-activated fly ash: Effect of thermal curing conditions on mechanical and microstructural development – Part II.  
Fuel 86. 2007. 315–322.



- 
- <sup>29</sup> Criado, M., Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. Alkali activation of fly ash. Part III: Effect of curing conditions on reaction and its graphical description. *Fuel* 89. 2010. 3185–3192.
- <sup>30</sup> Sindhunata, van Deventer, J., Lukey, G., Xu, H. Effect of Curing Temperature and Silicate Concentration on Fly-Ash-Based Geopolymerization. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2006. 45. 3559-3568.
- <sup>31</sup> Provis, J., van Deventer, J. *Geopolymers Structure, processing, properties and industrial applications*. CRC and Woodhead Publishing Limited. 2009.
- <sup>32</sup> Wang, S., Scrivener, K. Hydration Products of Alkali Activated Slag Cement. *Cement and Concrete Research*. 1995. Vol. 25, No. 3, pp. 561-571.
- <sup>33</sup> Palomo, A., Fernández-Jiménez, A., Criado, M. *Geopolímeros Una Única Base Química y Diferentes Microestructuras*. Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja. España. 2004.
- <sup>34</sup> Glukhovskiy, V. *Soil Silicate Articles and Structures*. Budyvelnik Publisher. Kiev, Ukraine. 1967.
- <sup>35</sup> Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., Sobrados, I., Sanz, J. The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. *Microporous and Mesoporous Materials* 91. 2006. 111–119.
- <sup>36</sup> Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., López-Hombrados, C. Some Engineering Properties of Alkali Activated Fly Ash Concrete. *ACI Materials Journal*, 103 (2). 2006. 106-112.
- <sup>37</sup> Shi, C., Fernández, A., Palomo, A. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. *Cement and Concrete Research* 41. 2011. 750–763.
- <sup>38</sup> Duxson, Peter., Provis, John. Designing Precursors for Geopolymer Cements. *Journal of the American Ceramic Society*. Dec 2008. pp. 3864–3869
- <sup>39</sup> Lippmaa, E., Magi, M., Samoson, A., Engelhardt, G., Grimmer, A. Structural Studies of Silicates by Solid-State High-Resolution <sup>29</sup>Si NMR. *Journal of the American Chemical Society* Vol. 102, No. 15, 1980.
- <sup>40</sup> Hayashi, S. *High-resolution Solid-state NMR Studies on Ceramics*. Academic Press. Annual Reports on NMR Spectroscopy. Vol. 28. 1994. ISBN 0-12-505328-2
- <sup>41</sup> Thomas, J., Klinowski, J. *The Study of Aluminosilicate and Related Catalysts by High Resolution Solid-State NMR Spectroscopy*. Academic Press. Advances in Catalysis Vol. 33. 1985.



- 
- <sup>42</sup> W. Loewenstein, *American Mineralogist*, 39. 1954. 92.
- <sup>43</sup> Davidovits, J. *Properties of Geopolymer Cements*. Geopolymer Institute. 1994.
- <sup>44</sup> Škvára, F., Jílek, T., Kopecký, L. *Geopolymer Materials Based on Fly Ash*. *Ceramics – Silikáty* 49 (3). 2005.195-204.
- <sup>45</sup> Wang, S., Scrivener, K. and Pratt, P. *Factors affecting the strength of alkali-activated slag*. *Cement and Concrete Research*. 1994. 24(6), 1033–1043.
- <sup>46</sup> Shi, C. *Corrosion resistance of alkali-activated slag cement*. *Advances in Cement Research*. 2003. 15(2), 77–81.
- <sup>47</sup> Deja, J. Malolepszy, J. *Resistance of alkali-activated slag mortars to chloride solution*. 3rd International Conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag & Natural Pozzolans in Concrete. Norway. 1989.
- <sup>48</sup> Deng, M. *MgO Based Expansive Cements*. M.Sc. Thesis, Nanjing Institute of Chemical Technology, Nanjing. China. 1989.
- <sup>49</sup> Davidovits, J. *GEOPOLYMERS: Man-Made Rock Geosynthesis and the Resulting Development of Very Early High Strength Cement*. *J. Materials Education* Vol.16 (2&3). 1994. pp 91-139.
- <sup>50</sup> Gutteridge, W. A. *Quantitative X-Ray Powder Diffraction In The Study Of Some Cementive Materials*. *British Ceramics Proceedings No 35. The Chemistry and Chemical Related Properties of Cement*. 1984. pg 11-23.
- <sup>51</sup> Olmos, M.I. *Tesis en revisión: Síntesis de geopolímeros mediante la activación alcalina de metacaolín, escoria de alto horno y ceniza volante*. FIME-UANL. 2011.
- <sup>52</sup> Balandrán, L. *Síntesis de geopolímeros mediante diferentes precursores*. FIME-UANL. 2011.
- <sup>53</sup> ASTM. *Standard Test Method for Resistance of Concrete to Rapid Freezing and Thawing*. Designation: C 666/C 666M – 03. Reapproved 2008.
- <sup>54</sup> Fernández-Jiménez, A., de la Torre, A., Palomo, A., López-Olmo, G., Alonso, M., Aranda, M. *Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. Part I. Potential ash reactivity*. *Fuel* 85. 2006. 625–634.
- <sup>55</sup> Frohnsdorff, Geoffrey. *Blended Cements*.



- 
- ASTM. 1986. pg 6.
- <sup>56</sup> Taylor, H. Cement Chemistry.  
Thomas Telford Publishing. 2nd Ed. 2003. pg 262.
- <sup>57</sup> Katz, A. Microscopic study of alkali-activated fly ash.  
Cement and Concrete Research, 28(2). 1998. 197–208.
- <sup>58</sup> Kumar, S., Kumar, R., Mehrotra, S. Influence of granulated blast furnace slag on the reaction, structure and properties of fly ash based geopolymer.  
Journal of Materials Science. 2010. 45:607–615.
- <sup>59</sup> Fernandez-Jimenez, A., Palomo, J.G., Puertas, F. Alkali-Activated Slag Mortars Mechanical Strength Behaviour.  
Elsevier. Cement and Concrete Research. 1999. 29. 1313–1321.
- <sup>60</sup> Smith, M., Osborne, G. BFS/Fly ash cements.  
World Cement Technology, 8(4). 1997. 223–233.
- <sup>61</sup> Fernández-Jiménez, A. Palomo, A. Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements.  
Elsevier. Fuel 82. 2003. pg 2259-2265.
- <sup>62</sup> Criado, M., Fernández-Jiménez, A., de la Torre, A., Aranda, M., Palomo, A. An XRD study of the effect of the SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio on the alkali activation of fly ash.  
Cement and Concrete Research 37. 2007. 671–679.
- <sup>63</sup> Palacios, M., Puertas, F. Effectiveness of Mixing Time on Hardened Properties of Waterglass-Activated Slag Pastes and Mortars.  
ACI Materials Journal. January-February 2011.
- <sup>64</sup> Duer, Melinda. Introduction to Solid-State NMR Spectroscopy.  
Blackwell Publishing. 2004. pg 123.
- <sup>65</sup> Engelhardt, G., Michell, D. High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites.  
John Wiley & Sons. 1987.
- <sup>66</sup> Merwin, L., Sebald, A., Rager, H., Schneider, H. <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al MAS NMR Spectroscopy of Mullite.  
Physics and Chemistry of Minerals. 1991. 18:47-52.
- <sup>67</sup> Palomo, A. Alkaline Activation of Fly Ashes: NMR Study of the Reaction Products.  
Journal of the American Ceramic Society. 2004. 1141–1145.
- <sup>68</sup> Buchwald, A., Dombrowski, K., Weil, M. Influence of Geopolymer Binder Composition on Conversion Reactions at Thermal treatment.  
Wiley. 2009. pg 257.



- 
- <sup>69</sup> Criado, M. Effect of the SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio on the alkali activation of fly ash. Part II: 29Si MAS-NMR Survey. Elsevier. *Microporous and Mesoporous Materials*. 109. 2008. pg 525–534.
- <sup>70</sup> Taylor, R., Richardson, I., Brydson, R. Composition and microstructure of 20 year old ordinary Portland cement ground granulated blast furnace slag blends containing 0 to 100% slag. Elsevier. *Cement and Concrete Research*. 40. 2010. pg 971–983.
- <sup>71</sup> Fernandez, A., Puertas, F. Structure of Calcium Silicate Hydrates Formed in Alkaline-Activated Slag: Influence of the Type of Alkaline Activator. *Journal of the American Ceramic Society*. 86 [8]. 2003. pg 1389–94.
- <sup>72</sup> Schilling, P., Butler, L., Roy, A., Eaton, H. 29Si and 27Al MAS-NMR of NaOH-Activated Blast-Furnace Slag. *Journal of the American Ceramic Society*. Vol. 77. No. 9. 1994.
- <sup>73</sup> Schneider, J., Cincotto, M., Panepucci, H. 29Si and 27Al high-resolution NMR characterization of calcium silicate hydrate phases in activated blast-furnace slag pastes. *Cement and Concrete Research* 31. 2001. 993–1001.
- <sup>74</sup> Buchwald, A., Hilbig, H., Kaps, Ch. Alkali-activated metakaolin-slag blends—performance and structure in dependence of their composition. *Journal of Materials Science*. 2007. 42:3024–3032.
- <sup>75</sup> Bakharev, T., Sanjayan, J., Cheng, Y. Resistance of alkali-activated slag concrete to carbonation. *Cement and Concrete Research* 31. 2001. 1277–1283.
- <sup>76</sup> Puertas, F., Palacios, M., Vazquez, T. Carbonation process of alkali-activated slag mortars. *Journal of Materials Science*. 41. 2006. 3071–3082.
- <sup>77</sup> Bernal, S., Gutierrez, R., Provis, J., Rose, V. Effect of silicate modulus and metakaolin incorporation on the carbonation of alkali silicate-activated slags. *Cement and Concrete Research* 40. 2010. 898–907.
- <sup>78</sup> Puligilla, Sravanthi. Understanding the role of Slag on Geopolymer Hardening and Microstructural Development. M.Sc. Thesis. University of Illinois at Urbana-Champaign, 2011.