

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS GEOPOLÍMEROS A PARTIR
DE LA ACTIVACIÓN ALCALINA DE RESIDUOS INDUSTRIALES COMO
ALTERNATIVAS DEL CEMENTO PORTLAND**

ANGÉLICA MARÍA CHAVARRO AVELLANEDA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2018

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS GEOPOLÍMEROS A PARTIR
DE LA ACTIVACIÓN ALCALINA DE RESIDUOS INDUSTRIALES COMO
ALTERNATIVAS DEL CEMENTO PORTLAND**

ANGÉLICA MARÍA CHAVARRO AVELLANEDA

Trabajo de grado para optar al título de Químico

Director (a):

ÁNGELA MARCELA MONTAÑO ANGARITA

Doctora en Química

Codirector (a):

CLAUDIA GONZÁLEZ CUERVO

Doctora en Física

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2018

*A **Dios** por ser mi guía espiritual.*

*A mis padres **Jorge Chavarro** y **Maritza Avellaneda**, por ser el pilar fundamental en todo lo que soy, por el sinnúmero de sacrificios realizados para brindarme una educación de calidad, por sus consejos y el amor incondicional, pero sobre todo la gran labor que han realizado como padres.*

*A mi muy amado **Fausto Marín** por el amor incondicional, apoyo y comprensión.*

AGRADECIMIENTOS

Quiero hacer un reconocimiento a aquellas personas que estuvieron acompañándome en el camino de este trabajo y contribuyeron en gran manera:

En primer lugar, a la Doctora **Ángela Marcela Montaña Angarita** por la dirección de este proyecto y el sinnúmero de guías que han sido muy valiosas para mi desarrollo como investigador, así como su paciencia, apoyo y comprensión durante todo el proceso y sobre todo por haberme brindado la oportunidad de trabajar bajo su orientación.

A la Doctora **Claudia Paulina González**, docente de la Universidad Pontificia Bolivariana y codirectora del trabajo, por el apoyo, estímulo y aportes brindados a lo largo del desarrollo de la presente investigación.

A **Industrias Metálicas asociadas IMAL S.A.** por suministrarnos el residuo industrial utilizado para la ejecución del proyecto de investigación.

Al **Laboratorio de procesos de Ingeniería Química** de la Universidad Industrial de Santander por su colaboración con el préstamo desinteresado del molino de bolas y la trituradora, y sobre todo a **Luis Eduardo Carreño Pérez**, técnico del laboratorio, por su tiempo, apoyo y comprensión a la hora de brindarme el espacio necesario para el uso de los equipos.

Al **Laboratorio de Ingeniería Civil** de la Universidad Industrial de Santander, y al técnico **Jairo Hernández** por su colaboración con el préstamo de la maquinaria necesaria para la preparación de los morteros, así como el tiempo que me brindó para la adquisición de datos de resistencia a la compresión de materiales.

Al **Laboratorio Instrumental de Análisis Químico** de la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander por las facilidades ofrecidas para el uso del equipo de espectroscopía infrarroja.

Al **Laboratorio de Microscopía** de la Universidad Industrial de Santander, por su colaboración en la adquisición de las imágenes morfológicas SEM y el análisis semicuantitativo EDS de las muestras.

Al **Laboratorio de Difracción de Rayos X** de la Universidad Industrial de Santander, muy especialmente al Doctor **José Antonio Henao** por su colaboración en la adquisición y análisis de los datos obtenidos por DRX.

Al **Grupo de investigación de superficies electroquímica y corrosión GSEC** de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, muy especialmente al Doctor **César Armando Ortiz Otálora** por su colaboración en la adquisición y análisis de los datos obtenidos por DRX.

A mis calificadores **José Carlos Gutiérrez** y **Doerr Markus Hans**, por las recomendaciones dadas durante la evaluación de este proyecto.

A mis queridas **Ingrid Rincón** y **Karen Rodríguez** por acompañarme a lo largo de mi proceso de formación académica, así como el apoyo incondicional durante la realización del trabajo de investigación y el sinnúmero de consejos brindados; y por sobre todo obsequiarme su tan bonita y muy sincera amistad.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	20
1. MARCO TEÓRICO.....	23
1.1. GEOPOLÍMEROS.....	23
1.1.1. Fuentes de aluminosilicato.....	23
1.1.2. Reactivo alcalino.....	23
1.1.3. Estructura de los geopolímeros.....	24
1.1.4. Geopolimerización.....	25
1.1.5. Factores que afectan las propiedades mecánicas de los geopolímeros.....	27
1.1.6. Tipos y aplicaciones de los geopolímeros.....	40
2. OBJETIVOS.....	42
2.1. OBJETIVO GENERAL.....	42
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	42
3. METODOLOGÍA.....	43
3.1. MATERIAS PRIMAS.....	43
3.1.1. Selección y acondicionamiento de las materias primas.....	43
3.1.2. Caracterización de la materia prima.....	44
3.2. OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO SINTÉTICO.....	45
3.2.1. Variables objeto de estudio.....	45
3.2.2. Síntesis de los polímeros inorgánicos.....	46

3.2.3. Caracterización mecánica	46
3.3. GEOPOLÍMERO	47
3.3.1. Síntesis y acondicionamiento del material geopolimérico	47
3.3.2. Caracterización del geopolímero	48
3.4. ELABORACIÓN DE LOS MORTEROS DE CEMENTO	48
3.4.1. Curado	49
3.4.2. Resistencia mecánica de los morteros	49
3.4.3. Resistencia química de los morteros	50
4. DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	52
4.1. OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO SINTÉTICO	52
4.1.1. Efecto de la relación sólido/líquido sobre la resistencia a la compresión	55
4.1.2. Efecto de la relación $\text{Na}_2\text{SiO}_3:\text{NaOH}$ sobre la resistencia a la compresión .	57
4.1.3. Efecto de la relación calamina:arena sobre la resistencia a la compresión	58
4.1.4. Efecto de la concentración inicial de NaOH sobre la resistencia a la compresión	61
4.2. SÍNTESIS DEL GEOPOLÍMERO	62
4.3. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LAS MATERIAS PRIMAS Y EL GEOPOLÍMERO.....	63
4.3.1. Análisis por Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier de Reflectancia Atenuada (FTIR-ATR)	63
4.3.2. Análisis por Difracción de Rayos X (DRX)	65
4.3.3. Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	66
4.3.4. Análisis por Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS)	67

4.4. MORTEROS	70
4.4.1. Caracterización mecánica	70
4.4.2. Resistencia química	72
5. CONCLUSIONES.....	83
6. RECOMENDACIONES.....	85
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	86
BIBLIOGRAFÍA.....	98
ANEXOS	109

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Parámetros para la elaboración de la mezcla de mortero.	49
Tabla 2. Morteros elaborados para cada porcentaje de sustitución.	49
Tabla 3. Análisis químico por FRX de la calamina.	53
Tabla 4. Análisis mineralógico cuantitativo de la calamina y el geopolímero.	54
Tabla 5. Condiciones experimentales iniciales para la estandarización del método.	55
Tabla 6. Análisis mineralógico cuantitativo del cemento.	66
Tabla 7. EDS de la calamina.	69
Tabla 8. EDS del geopolímero.	69
Tabla 9. EDS del cemento.	69
Tabla 10. Promedio Aritmético de la resistencia a la Compresión para cada porcentaje de sustitución.	71
Tabla 11. Porcentaje pérdida de masa para todos los morteros sustituidos posterior al ataque con ácido HCl.	73
Tabla 12. Promedio aritmético de la resistencia a la compresión de los morteros patrón y sustituidos posterior al ataque con ácido.	75
Tabla 13. Diferencia de la resistencia a la compresión antes y después del ácido para los morteros patrón y sustituidos.	76
Tabla 14. EDS del mortero de cemento sustituido con 30% de geopolímero curado a 28 días previo al ataque con HCl.	79

Tabla 15. EDS del mortero de cemento sustituido con 30% de geopolímero curado a 28 días posterior al ataque con HCl.	79
Tabla 16. Porcentaje pérdida de masa y resistencia a la compresión de los morteros patrón y sustituidos posterior al ataque con sulfato.....	81
Tabla 17. Compuestos de clínker de cemento Portland. ^{110,111}	112
Tabla 18. Tipos, características y usos de los tipos de cemento Portland. ¹¹⁰	113
Tabla 19. Composición mineralógica promedio de los diferentes tipos de cemento Portland. ¹¹⁰	113
Tabla 20. Efecto de la relación sólido/líquido sobre la resistencia a la compresión de los geopolímeros sintetizados a partir de la calamina.	116
Tabla 21. Efecto de la relación $\text{Na}_2\text{SiO}_3:\text{NaOH}$ sobre la resistencia a la compresión de los geopolímeros sintetizados a partir de la calamina.	116
Tabla 22. Efecto de la relación calamina:arena sobre la resistencia a la compresión de los geopolímeros sintetizados a partir de la calamina.	117
Tabla 23. Efecto de la concentración de NaOH sobre la resistencia a la compresión de los geopolímeros sintetizados a partir de la calamina.	117

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Configuración tetraédrica del sialato Si-O-Al-O. ¹⁵	24
Figura 2. (a) Estructura semiesquemática propuesta para el polímero polisialato de Sodio. (b) Estructura de marco tridimensional basada en un modelo sugerido para polímero K-polisialato. ²¹	24
Figura 3. Modelo descriptivo para la activación alcalina de aluminosilicatos. ^{26,31}	26
Figura 4. Tipos de geopolímeros involucrados en aplicaciones exitosas. ¹⁴	41
Figura 5. Materias primas antes y después del tratamiento. (a) Calamina (b) Calamina tratada (c) Arena (d) Arena tratada (e) Cemento.....	43
Figura 6. Geopolímero (a) obtenido del proceso de síntesis, (b) compactado, (c) molturado y tamizado	47
Figura 7. Difractograma de (a) Calamina y (b) Geopolímero (M: Magnetita, H α : Hematita alfa, M α : Magnetita alfa, O*: Óxido de Manganeso y cromo y O: Óxido de hierro).	54
Figura 8. Efecto de la relación sólido/líquido sobre la resistencia a la compresión de los geopolímeros sintetizados a partir de la calamina (fase sólida: calamina:arena 1:1; fase líquida: Na ₂ SiO ₃ :NaOH 2:1, [Na ₂ SiO ₃] = 1.44 M, [NaOH] = 10 M; temperatura de curado: 85 °C.....	56
Figura 9. Proceso de carbonatación debido al exceso de álcalis.	57
Figura 10. Efecto de la relación Na ₂ SiO ₃ :NaOH sobre la resistencia a la compresión de los geopolímeros sintetizados a partir de la calamina (fase sólida: sólido/líquido: 3.5 g/mL, calamina:arena 1:1; fase líquida: [Na ₂ SiO ₃] = 1.44 M, [NaOH] = 10 M; temperatura de curado: 85 °C).	58

Figura 11. Efecto de la relación calamina:arena sobre la resistencia a la compresión de los geopolímeros sintetizados a partir de la calamina (fase sólida: sólido/líquido: 3.5 g/mL; fase líquida: Na ₂ SiO ₃ :NaOH 9:1, [Na ₂ SiO ₃] = 1.44 M, [NaOH] = 10 M; temperatura de 85 °C).	60
Figura 12. Efecto de la concentración de NaOH sobre la resistencia a la compresión de los geopolímeros sintetizados a partir de la calamina (fase sólida: sólido/líquido: 3.5 g/mL, calamina:arena 10:0; fase líquida: Na ₂ SiO ₃ :NaOH 9:1, [Na ₂ SiO ₃] = 1.44 M; temperatura de curado 85 °C).....	62
Figura 13. Espectro Infrarrojo de (a) Calamina y (b) Geopolímero.	64
Figura 14. Espectro Infrarrojo del cemento.	64
Figura 15. Difractograma del cemento (C*: Calcio-olivino, H: Hatrurita, M: Calcita de Magnesio, F: Forsterita, C: Calcita)	66
Figura 16. Micrografías de la calamina con magnificación a (a) 300x y (b) 1500x.	68
Figura 17. Micrografías del geopolímero con magnificación a (a) 300x y (b) 1500x.	68
Figura 18. Micrografías del cemento con magnificación a (a) 80x y (b) 300x.	68
Figura 19. Espectro EDS de la calamina.....	69
Figura 20. Espectro EDS del geopolímero.	69
Figura 21. Espectro EDS del cemento.	69
Figura 22. Resistencia a la Compresión para cada porcentaje de sustitución.	72
Figura 23. Mortero después de ser sometido al ataque con HCl.	73
Figura 24. Porcentaje pérdida de masa de los morteros patrón y sustituidos posterior al ataque con HCl.	74

Figura 25. Resistencia a la compresión de los morteros patrón y sustituidos posterior al ataque con ácido.....	75
Figura 26. Diferencia de la resistencia a la compresión antes y después del ácido para los morteros patrón y sustituidos.	76
Figura 27. Micrografías del mortero de cemento sustituido con 30% de geopolímero previo al ataque con HCl con magnificación a (a) 80x y (b) 3000x.....	78
Figura 28. Micrografías del mortero de cemento sustituido con 30% de geopolímero posterior al ataque con HCl con magnificación a (a) 80x y (b) 3000x.....	78
Figura 29. Espectro EDS del mortero de cemento sustituido con 30% de geopolímero curado a 28 días previo al ataque con HCl.....	79
Figura 30. Espectro EDS del mortero de cemento sustituido con 30% de geopolímero curado a 28 días posterior al ataque con HCl.....	79
Figura 31. Mortero después de ser sometido al ataque con Sulfato.....	81
Figura 32. Porcentaje pérdida de masa de los morteros patrón y sustituidos posterior al ataque con sulfato.	82
Figura 33. Resistencia a la compresión de los morteros patrón y sustituidos posterior al ataque con sulfato.	82
Figura 34. Composición química típica del clíinker de cemento Portland. ¹¹¹	111
Figura 35. Máquinas y equipo utilizados para el acondicionamiento de las materias primas y el material geopolimérico: (a) molino de bolas, (b) tamiz y (c) prensa. .	115
Figura 36. (a) Mezcladora y (b) moldes de bronce para la elaboración de morteros.	115
Figura 37. Máquina universal de resistencia a la compresión.	115

LISTA DE ESQUEMAS

	Pág.
Esquema 1. Formación de geopolímeros propuesto por Xu y Van Deventer. ³³	27
Esquema 2. Formación de geopolímeros propuesto por Davidovits. ^{15,34}	27
Esquema 3. Reacción general del proceso de fabricación del cemento.....	111

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Generalidades del cemento portland ordinario.....	110
ANEXO B. Maquinaria y equipos utilizados para el acondicionamiento de las materias primas, elaboración de los morteros y medición de la resistencia a la compresión.....	115
ANEXO C. Tablas optimización del método sintético.....	116

TÍTULO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS GEOPOLÍMEROS A PARTIR DE LA ACTIVACIÓN ALCALINA DE RESIDUOS INDUSTRIALES COMO ALTERNATIVAS DEL CEMENTO PORTLAND*

AUTOR: Angélica María Chavarro Avellaneda**

PALABRAS CLAVES: Calamina, optimización del método sintético, geopolímeros, resistencia a la compresión, medios abrasivos (HCl, Na₂SO₄).

DESCRIPCIÓN:

La industria cementera es el mayor desafío contra el cambio climático, debido a las cantidades significativas de CO₂ emitidas a la atmósfera, como consecuencia del proceso de fabricación que implica la quema de combustible para producir las altas temperaturas del horno; y a través de una reacción química de calcinación que ocurre cuando se calienta la piedra caliza, contribuyendo con un 7% de todas las emisiones de CO₂ registradas a nivel global.

Con el fin de mitigar esas emisiones y los problemas asociados con ellas, se desarrolla un nuevo tipo de material ecológico sustentable alternativo llamado geopolímero. Los geopolímeros tienen un gran potencial como material de construcción, haciéndolos mucho más sostenibles que el CPO en términos de menor requerimiento de energía para su producción y sus tasas reducidas de CO₂ emitidas, además de proporcionar una solución viable al problema de vertedero debido a la implementación de residuos industriales para su obtención. No obstante, la geopolimerización depende en gran medida de las variables que afectan la estructura del material y consecuentemente sus propiedades mecánicas.

Es así como la presente investigación llevó a cabo la optimización del método sintético para la obtención de geopolímeros con aplicaciones cementantes, implementando el residuo industrial calamina, donde se evaluó el efecto de las propiedades mecánicas sobre cuatro diferentes parámetros; para la fase sólida se estudió el comportamiento de la resistencia mecánica conforme variaba la relación sólido/líquido y calamina:arena; y en la fase líquida se evaluó la relación Na₂SiO₃:NaOH y la concentración inicial de NaOH presente en la solución alcalina. Los resultados obtenidos mostraron que la calamina es una materia prima funcional para la producción de polímeros inorgánicos implementando la tecnología de geopolimerización. Además de mostrar un desempeño viable al aplicarse como cementante a diferentes días de curado y al ser sometidos a medios abrasivos.

*Proyecto de Grado

**Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química.
Directora: Ángela Marcela Montaña Angarita Química, Ph.D

TITLE: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW GEOPOLYMERS OF THE ALKALINE ACTIVATION OF INDUSTRIAL WASTE AS ALTERNATIVES OF THE PORTLAND CEMENT*

AUTHOR: Angélica María Chavarro Avellaneda**

KEYWORDS: Calamine, optimization of the synthetic method, geopolymers, resistance to compression, abrasive media (HCl, Na₂SO₄).

DESCRIPTION:

The cement industry is the biggest challenge against climate change, due to the significant amounts of CO₂ emitted into the atmosphere, as a consequence of the manufacturing process that involves the burning of fuel to produce the high temperatures of the furnace; and through a chemical calcination reaction that occurs when limestone is heated, contributing with 7% of all CO₂ emissions recorded globally.

In order to mitigate emissions and the problems associated with them, a new type of alternative sustainable ecological material called a geopolymer can be developed. The geopolymers have a great potential as construction material, making them much more sustainable than the CPO in terms of lower energy requirement for their production and their reduced CO₂ emission rates, in addition to providing a viable solution to the landfill problem due to the implementation of industrial waste to obtain it. However, geopolymerization depends to a large extent on the variables that affect the structure of the material and consequently its mechanical properties.

This is how the present investigation carried out the optimization of the synthetic method for the obtaining of geopolymers with cementing applications, implementing the industrial waste of Calamina, where the effect of the mechanical properties on three different parameters was evaluated; For the solid phase, the behavior of the mechanical resistance was studied as the solid / liquid ratio and calamine varied: sand; and in the liquid phase the Na₂SiO₃: NaOH ratio and the initial concentration of NaOH present in the alkaline solution were evaluated. The results obtained that the calamine is a functional raw material to produce inorganic polymers that implement the geopolymerization technology. In addition to showing a viable performance, like the rest of days of curing and the service of an abrasive medium.

*Graduation project

**Universidad Industrial de Santander, Faculty of Sciences, School of Chemistry. Directed by: Ángela Marcela Montaña Angarita Chemistry Ph.D

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, la rápida industrialización y urbanización se está llevando a cabo en todo el mundo con una influencia directa en el uso del cemento, que ha aumentado enormemente y, a su vez, ha llevado a la emisión de grandes cantidades de CO₂ a la atmósfera causando un mayor impacto en el medio ambiente y cambios en los patrones del uso de la tierra y la contaminación local del agua y del aire, que implican afecciones a la salud humana. La producción de una tonelada de cemento conduce a la emisión de aproximadamente 1 tonelada de CO₂ a partir de la reacción de los materiales y también a través del consumo de combustible para producir cemento.¹ La producción actual de cemento en todo el mundo es de 5.0 billones de toneladas por año y crece al 4% anual.²

La superación de todos estos problemas desconcierta a la industria cementera dado que, la viabilidad de un material de cemento alternativo del cemento Portland Ordinario (CPO), que mitigue las tasas de contaminación ambiental y los problemas asociados con estas, se ve afectada mayormente por su limitante para ser producidos a nivel comercial.³ Es por ello que, investigaciones alrededor de todo el mundo han buscado desarrollar un material sustituto del cemento, a base de residuos industriales, más limpio, eficiente, confiable e incluso más fuerte que los que se utilizan actualmente, y que se pueda producir al mismo nivel que el cemento de uso tradicional. En este sentido, el "cemento geopolímero" es válido no solo para reducir la huella de carbono, sino también para utilizar materiales de desecho como cenizas volantes, lodo rojo, escoria, entre otros, lo que ayuda a reducir la contaminación ambiental debido a sus actividades de eliminación, además de contar con características estructurales y mecánicas para su aplicación como material cementante.⁴

Los geopolímeros fueron formalmente presentados por J. Davidovits⁵ en 1970 como una alternativa al CPO, los cuales surgieron como resultado de los intentos por

modelar la formación geológica de las zeolitas. En consecuencia, los materiales geopoliméricos son una familia de minerales aglutinantes con composiciones químicas similares a las zeolitas, pero con una microestructura amorfa. Estos materiales se obtienen a través de la reacción de un aluminosilicato, normalmente suministrado en forma de polvo como subproducto industrial u otro material de bajo costo, con un activador alcalino, que generalmente es una solución acuosa concentrada de hidróxido alcalino, silicato, carbonato o sulfato.⁶

El mecanismo sintético para la obtención de materiales geopoliméricos, mejor conocido como geopolimerización, implica los siguientes tres pasos: 1) Disolución de las especies Al y Si de la materia prima, rica en aluminosilicatos, bajo la influencia de medios alcalinos, que permite una interfaz iónica entre las especies seguida de la ruptura de enlaces covalentes entre los átomos de silicio, aluminio y oxígeno. 2) Transporte u orientación o condensación de iones precursores en monómeros,⁷ y 3) la policondensación de monómeros para formar una red tridimensional rígida de sílice-aluminatos. En el proceso de geopolimerización, la especie Si-Al sufre una reacción química sustancialmente rápida en presencia de condiciones alcalinas adecuadas que dan una estructura de cadena y anillo de polímeros amorfos a semi-cristalinos que consiste en enlaces Si-O-Al y Si-O-Si.⁸

Si bien, los principios químicos, los fenómenos de reacción y las propiedades de los cementos geopoliméricos han sido ampliamente revisados, no ha sido posible comprender y establecer el mecanismo de reacción y los parámetros que afectan las propiedades mecánicas que permitan sintetizar los polímeros inorgánicos, con características cementantes, a partir de cualquier materia prima.⁹ Pese a este hecho, la viabilidad de los polímeros inorgánicos como material alternativo en la industria cementera es única, además de exhibir alta resistencia al fuego y a los ácidos, y no producir la alta evolución del calor de reacción asociado con el cemento CPO, lo que reduce el costo y los posibles problemas de agrietamiento cuando el material se coloca en grandes volúmenes,^{10,11} además desempeña un papel habilitador en el proceso de comercialización debido a sus excelentes propiedades

en áreas tales como el control del tiempo de fraguado, la trabajabilidad y la durabilidad.

Teniendo en mente la evidente necesidad de acceder a nuevos materiales estructurales con aplicaciones en la industria cementera, ha habido un progreso significativo en la búsqueda de nuevas estrategias que permitan comprender el mecanismo de reacción y el efecto de los parámetros sobre sus propiedades mecánicas. Así como la obtención de cementos alternativos amigables con el medio ambiente, aplicando los principios de la química verde y mitigando las emisiones de CO₂ y el gasto energético en la producción de cemento Portland.

Es así como este trabajo de investigación se encaminó hacia la obtención de un geopolímero, como material cementante, a través de la optimización del método sintético, lo cual permitió evaluar el efecto de cuatro variables sobre la resistencia a la compresión, para la obtención de un geopolímero eficiente. Las características estructurales y mecánicas del polímero inorgánico finalmente obtenido se determinaron en diferentes periodos de curado, y bajo medios altamente corrosivos al suplir 10, 20 y 30% de cemento tradicional por el nuevo material.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. Geopolímeros

La palabra “geopolímero” fue acuñada por Davidovits.^{12,13} El prefijo “geo” simboliza el aluminosilicato inorgánico basado en materiales geológicos que reaccionaron con una solución alcalina para formar aglutinante a través de la reacción de policondensación. La terminología propuesta de la estructura del geopolímero se clasifica en tres formas básicas según sus relaciones Si/Al, nombradas poli(sialato), poli(sialato-siloxo) y poli(sialato-disiloxo).¹⁴

1.1.1. Fuentes de aluminosilicato. La materia prima utilizada para hacer geopolímeros son aluminosilicatos, los cuales son ricos en Alúmina (Al_2O_3) y Sílice (SiO_2). Estos materiales juegan un papel muy importante en la formación de geopolímeros como una fuente importante de iones Al^{3+} y Si^{4+} en el sistema de unión. Preferiblemente, los compuestos Al_2O_3 y SiO_2 en la materia prima están en la fase amorfa reactiva^{15,16} con una composición total de más del 70%.

1.1.2. Reactivo alcalino. El reactivo alcalino es un metal alcalino soluble basado en sodio o potasio. Incluyen silicatos alcalinos, hidróxidos, carbonatos y otras adiciones tales como aluminatos de sodio. En el medio alcalino fuerte, los aluminosilicatos se disuelven rápidamente para liberar unidades tetraédricas de SiO_4 y AlO_4 ,^{17,18} promoviendo las especies disueltas para el proceso de policondensación.¹⁹ La solución alcalina reactiva más comúnmente utilizada es una mezcla de hidróxidos (NaOH o KOH) y una solución de silicatos (Na_2SiO_3 o K_2SiO_3).^{5,20,21}

1.1.3. Estructura de los geopolímeros. Los geopolímeros tienen una estructura amorfa a semi-cristalina con redes poliméricas tridimensionales Si-O-Al. Los tetraedros de SiO_4 y AlO_4 se unen alternativamente mediante el intercambio de todos los átomos de oxígeno, con el Aluminio coordinado tetraédricamente^{15,22} (Figura 1) Esto deja una carga negativa en el Aluminio coordinado en IV, que luego se equilibra por la carga del catión como Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ y H_3O^+ . (Figura 2) La presencia de cationes es muy importante para mantener la neutralidad de la estructura.²³ Sin embargo, se cree que, además de proporcionar un papel de equilibrio de carga, la incorporación del catión es crucial para determinar la integridad estructural del producto final. Basado en Saidi et al.²⁴ el ion Na^+ afecta la fragilidad de los geopolímeros.

Figura 1. Configuración tetraédrica del sialato Si-O-Al-O.¹⁵

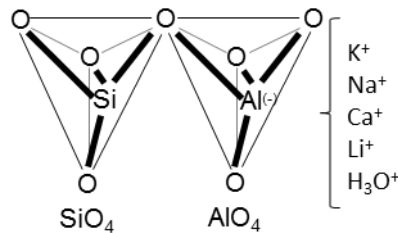
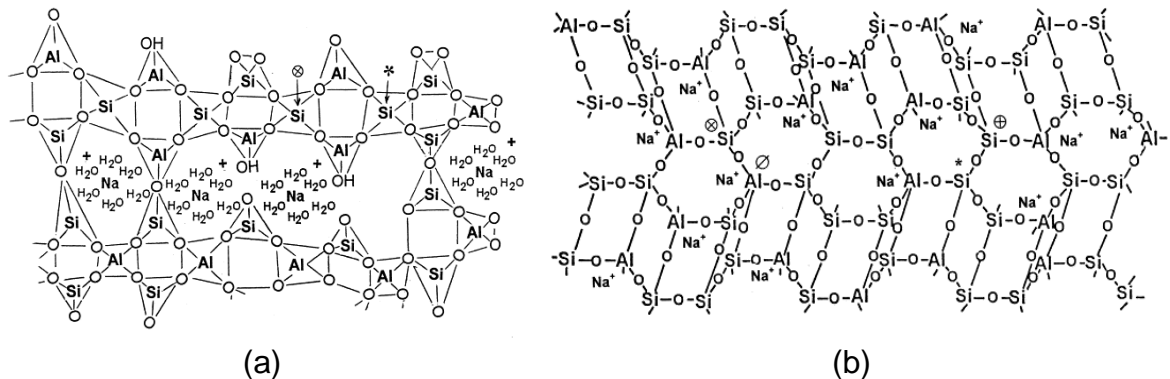


Figura 2. (a) Estructura semiesquemática propuesta para el polímero polisialato de Sodio. (b) Estructura de marco tridimensional basada en un modelo sugerido para polímero K-polisialato.²¹



1.1.4. Geopolimerización. En la química de los geopolímeros, las fases reactivas de aluminosilicatos presentes en los precursores se hacen reaccionar con reactivos alcalinos que incluyen silicatos, hidróxidos, carbonatos de metales alcalinos y/o aluminatos para formar fases de gel de aluminosilicato o redes poliméricas tridimensionales con grados variados, pero generalmente bajos, de formación de zeolita cristalina.²⁵ La síntesis de los geopolímeros se basa en el mismo mecanismo independientemente de los materiales de partida. Sin embargo, es importante resaltar que la formación de los polímeros inorgánicos depende en gran medida de la naturaleza de la fuente de aluminosilicato como del reactivo alcalino. Si bien el mecanismo de reacción detrás de la formación de geopolímeros es de suma importancia, la química de la geopolimerización no se entiende por completo.²⁶ Es importante resaltar que la reacción de geopolimerización es exotérmica e investigaciones recientes sugieren que ocurre en varios pasos simultáneamente.²⁷⁻

31

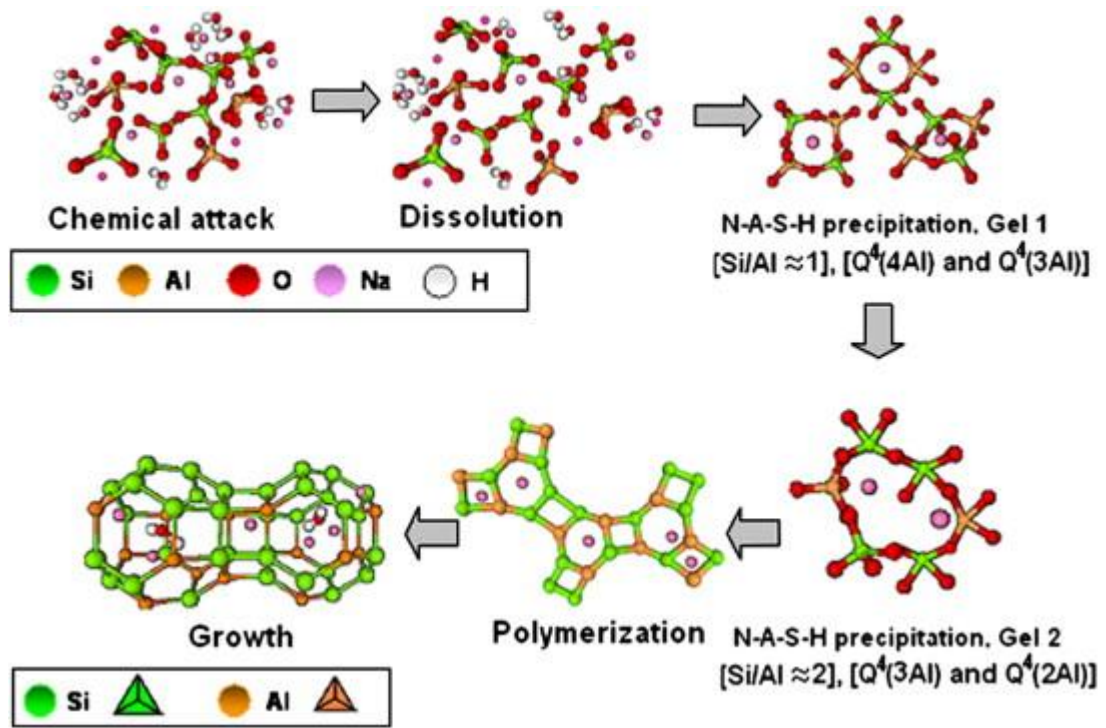
(I) La primera etapa consiste en la disolución de la fuente sólida de aluminosilicato por medio de una hidrólisis alcalina, se consume agua y produce especies de aluminato y silicato probablemente como monómeros, promoviendo una mayor reacción de polimerización.^{7,32} El grado de disolución depende de la finura, la capacidad de intercambio iónico, la concentración de las soluciones alcalinas y la estructura de los materiales precursores.

(II) Los precursores de aluminato y silicato presentes en solución se reorganizan para formar oligómeros más estables.

(III) La disolución de los aluminosilicatos amorfos conduce a la sobresaturación de la solución. Los oligómeros forman una gran red por condensación y precipita una fase de gel, la cual exhibe un alto contenido de aluminio (relación Si/Al~1), que puede atribuirse a que el aluminio se encuentra más dispuesto en disolución que los átomos de silicio porque los enlaces Al-O son más débiles con respecto a los enlaces Si-O. En esta etapa del proceso se liberó agua que fue consumida durante la disolución.

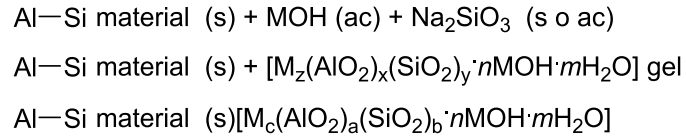
(IV) A medida que la reacción progresa, más grupos de Si-O en el material de partida se disuelven, favoreciendo la evolución de la fase de gel inicial en un producto más rico en sílice (relación Si/Al~2), implicando la disposición continua del gel hacia redes de geopolímeros tridimensionales⁸, mejorando considerablemente las propiedades mecánicas de los geles de aluminosilicatos formados. La conductividad de la red aumenta, determinando la microestructura y distribución de poros del material final. (Figura 3)

Figura 3. Modelo descriptivo para la activación alcalina de aluminosilicatos.^{26,31}

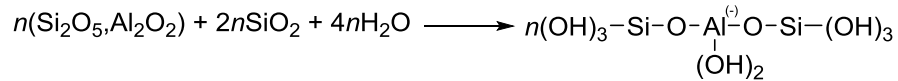


Xu y Van Deventer³³ y Davidovits^{15,34} sugirieron ecuaciones de formación de geopolímeros mostrados en la Esquema 1 y Esquema 2 respectivamente. En el esquema propuesto por Davidovits (Si_2O_5 , Al_2O_2) representa la coordinación IV de Al, mientras que SiO_2 proviene de la solución de silicato. El producto final tiene una espina dorsal Si-O-Al.

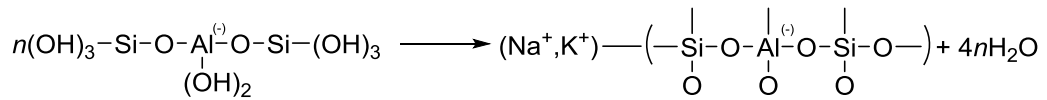
Esquema 1. Formación de geopolímeros propuesto por Xu y Van Deventer.³³



Esquema 2. Formación de geopolímeros propuesto por Davidovits.^{15,34}



Precursor del Geopolímero



Estructura principal del geopolímero

1.1.5. Factores que afectan las propiedades mecánicas de los geopolímeros

1.1.5.1. Composición de la materia prima aluminosilicato. Una gama muy amplia de residuos industriales de subproductos y materias primas naturales, ricas en aluminosilicatos se pueden utilizar como materias primas para la obtención de cementos geopoliméricos con propiedades mecánicas viables para emplearse en la industria de la construcción. Si bien muchos factores son controlables en el laboratorio como el tipo y la concentración de la solución alcalino activadora, la temperatura y los métodos de curado, el tiempo de mezcla entre otros, es la composición del material la fuente no controlable, y por lo tanto es el factor más importante a tener en cuenta.

La composición de óxido químico en la materia prima influye fuertemente en las propiedades mecánicas del geopolímero. Se ha observado que la resistencia a la compresión del geopolímero difiere enormemente con la variación en el porcentaje del componente de óxido individual, y cada óxido demuestra una influencia distinta en las propiedades mecánicas del material geopolimérico. Además, se ha demostrado que la influencia de los especímenes se ven predominantemente

influenciadas por el porcentaje de óxidos alúmina-silicato, y que los óxidos como CaO y Fe₂O₃, aunque son menores en comparación con los óxidos de alúmina-silicato han mostrado un efecto distinto en la resistencia. También se ha analizado la influencia de las relaciones molares de óxidos sobre la resistencia a la compresión, y se determinó que, comparado con la composición de óxido individual, su influencia no fue significativa para el desarrollo de la resistencia a la compresión. Por lo tanto, conocer el rango típico del mayor porcentaje de óxidos requeridos para lograr una resistencia a la compresión superior, será beneficioso en el desarrollo de la proporción de la mezcla.

La presencia de CaO en un porcentaje bajo o alto en el material fuente puede influir en el proceso de polimerización y puede modificar la microestructura y a su vez la resistencia a la compresión.³⁵ En varias investigaciones se ha preferido la materia prima con bajo contenido de calcio, debido a que la presencia de una gran cantidad de Óxido de Calcio puede interferir con el proceso de polimerización y puede alterar la microestructura.^{36,37} Sin embargo, otras investigaciones han establecido que el aumento en el contenido de CaO en el material de partida tiene una influencia positiva en la resistencia a la compresión del cemento geopolimérico,³⁸ así como también se ha informado que la materia prima con un contenido de más del 20% de CaO no es recomendable para la preparación de especímenes geopoliméricos.³⁹ Otro importante contribuyente a la composición de óxido de los materiales de origen empleados para el concreto geopolímero es el Fe₂O₃. Sin embargo, no hay información estructural suficiente que determine el papel del Fe₂O₃ en el geopolímero. En las limitadas investigaciones con respecto a este componente se ha reportado que es viable implementar materias primas ricas en contenido de Hierro para la activación alcalina ya que la presencia de Fe₂O₃ tiene un buen efecto, debido a que los iones Fe³⁺ sustituyen Al³⁺ en solución.⁴⁰ La presencia de hierro puede no ser perjudicial para el desarrollo de la fuerza a la compresión. Sin embargo, no hay información clara sobre la influencia real del Fe₂O₃ en la resistencia final del material geopolimérico.

Srinivasula, M et al.⁴¹ estudiaron el comportamiento de los óxidos individuales SiO₂, Al₂O₃, CaO y Fe₂O₃ a 7 y 28 días. De sus investigaciones fue posible determinar que el rango típico de cada óxido está entre 0-15%, 0-20%, 20-35% y 40-60% para CaO, Fe₂O₃, Al₂O₃ y SiO₂, respectivamente. El efecto de la composición de la materia prima influyó en gran medida en la resistencia a la compresión, estableciendo que a 7 y 28 días (a) la resistencia aumento inicialmente conforme aumentaba la proporción de SiO₂ hasta cierto punto, luego del cual las propiedades mecánicas disminuyeron con el contenido adicional de SiO₂, (b) el contenido de Al₂O₃ en la materia prima no tuvo efecto alguno, (c) las propiedades aumentaron con el aumento en el contenido de CaO⁴² y Fe₂O₃, no obstante, la presencia de cantidades mayores de CaO demostraron tener una viabilidad muy pobre y podría deberse a que altas cantidades de calcio conduce a la formación de hidrato de silicato de calcio y/o hidrato de aluminosilicato de calcio que provoca un fraguado rápido. Una combinación del contenido de SiO₂ y Al₂O₃ tiene una gran influencia en la resistencia a la compresión en contraste con los óxidos individuales. Por otro lado, cantidades muy altas de Fe₂O₃, Al₂O₃ y una cantidad demasiado baja de SiO₂ en un material fuente dado no ayuda a infundir mayor las fortalezas, más bien mostraron un efecto opuesto.

1.1.5.2. Tamaño de partícula de la materia prima. Varios autores han coincidido que la variación de la distribución del tamaño de partícula de la fase aglutinante presenta un efecto significativo sobre la resistencia a la compresión, las propiedades físicas y la microestructura de la pasta de geopolímero resultante.^{43,44} En general, la fase aglutinante con una distribución de tamaño de partícula más fina tendrá una mayor reactividad y posteriormente produce pasta de geopolímero que tiene una microestructura más densa, mayor resistencia a la compresión y propiedades físicas refinadas.^{45,46}

En otro estudio separado sobre la ceniza de la corteza de la cáscara de arroz, Nazari et al.⁴⁶ investigaron el efecto de la distribución del tamaño de partícula en la resistencia a la compresión de geopolímeros a base de cenizas volantes y de

corteza de cáscara de arroz. En general las muestras hechas con ceniza volante fina (3 μm) y partículas finas de ceniza de cáscara de arroz (7 μm) exhibieron la mayor resistencia a la compresión independientemente de las edades de curado. Esto se debe al hecho de que las partículas más finas son más capaces de llenar los poros, por lo tanto, dio como resultado una estructura de pasta de geopolímero más compacta y más densa que puede soportar una mayor carga aplicada antes del fallo final.

Otra investigación que corrobora estos hallazgos fue la publicada por Sata et al.⁴³, quienes sintetizaron geopolímeros con ceniza de fondo con diferentes tamaños de partícula, indicando que los tamaños de partícula más finos daban lugar a mayores resistencias a la compresión de los morteros, y que la tasa de geopolimerización incremento con la finura más alta del material. Adicionalmente, fue posible establecer que el proceso de molienda ayuda indirectamente a reducir la porosidad de las partículas y, por lo tanto, reduce la demanda de agua del mortero fresco y contribuye a la mayor resistencia a la compresión del mortero de geopolímero endurecido.

1.1.5.3. Composición de la solución alcalina. La activación de la materia prima es el factor más importante en la producción de un material cementoso mecánicamente viable a través del proceso de geopolimerización. Las soluciones cáusticas o sales alcalinas, que componen la solución alcalina, tienen la función de acelerar la solubilización de la materia prima, de modo tal que favorezcan la formación de hidratos estables de baja solubilidad, promoviendo así la formación de una estructura estable. No obstante, las propiedades mecánicas de los materiales geopoliméricos difieren entre sí debido al amplio rango de combinaciones, así como de la naturaleza y concentración del activador alcalino que permite la disolución de los iones Si y Al para dar lugar a la precipitación y cristalización de las especies silíceas y aluminosas presentes en la solución.⁴⁷ Cuando la materia prima entra en contacto con la solución alcalina, su componente vítreo se disuelve rápidamente. Sin embargo, el tiempo y el espacio para que el gel resultante crezca y se convierta

en una estructura bien cristalizada, es limitado. Como resultado, se forman estructuras micro-cristalina, amorfas o semi-amorfas.²³

Glukhovsky et al. clasificaron los activadores alcalinos en seis grupos de acuerdo con su composición química:⁴⁸ Disoluciones causticas (MOH), sales de ácido débil (M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , MF), silicatos ($M_2O \cdot nSiO_2$), aluminatos ($M_2O \cdot nAl_2O_3$), aluminosilicatos ($M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$) y sales de ácido fuerte (M_2SO_4). Los activadores comunes incluyen NaOH, Na_2SiO_3 , vidrio soluble, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , KOH, K_2SO_4 ^{23,49,50} y clínter de cemento.²³ Sin embargo, los activadores más utilizados son NaOH, KOH, mezclas de NaOH y Na_2SiO_3 y vidrio soluble de sodio ($nSiO_2 \cdot Na_2O$) o vidrio soluble de Potasio ($nSiO_2 \cdot K_2O$).⁵¹

Komljenovic et al.⁵⁰ evaluaron la resistencia mecánica de los morteros geopoliméricos sintetizados a partir de cenizas volantes implementando $Ca(OH)_2$, NaOH, NaOH + Na_2CO_3 , KOH, y Na_2SiO_3 como activadores alcalinos a diferentes concentraciones. En base a sus resultados se determinó que el activador con mayor potencial de activación, es decir, con la mayor resistencia a la compresión fue Na_2SiO_3 , seguido de $Ca(OH)_2$, NaOH, NaOH + Na_2CO_3 y KOH. El menor potencial de activación se dio cuando se implementó KOH en comparación con NaOH debido a la diferencia en el diámetro iónico entre sodio y potasio. Independientemente de los tipos de activadores alcalinos utilizados, la resistencia a la compresión generalmente aumenta con el aumento en la concentración del activador.

Los hidróxidos más implementados en la solución alcalina activadora para la síntesis de materiales geopoliméricos ha sido el NaOH y el KOH. Sin embargo, un gran número de investigaciones establecen que las materias primas, ricas en aluminosilicatos, se disuelven más fácilmente en la solución de NaOH que en KOH.⁵² No obstante, las propiedades mecánicas disminuyen en la solución de NaOH, dado que los iones Na^+ al ser más pequeños causan un emparejamiento más fácil con el anión silicato formando oligómeros pequeños, por el contrario a los iones K^+ , los cuales son más grandes, lo que conlleva a la interacción de estos con los aniones silicato a la formación de oligómeros más grandes⁵³, exhibiendo

resistencias a la compresión 42% más altas en comparación con los geopolímeros basados en sodio.¹⁶ Sin embargo, esto no aplica para todas las investigaciones, puesto que en ciertos casos se ha demostrado que el Sodio también demuestra altas resistencias a la compresión del geopolímero en comparación con el Potasio, debido a que la solución de NaOH da lugar a una mejor estabilización de los monómeros de silicato y los reguladores en la solución.^{54,55} Por otro lado, el Sodio puede inhibir la formación de una estructura homogénea la cual resulta en una estructura porosa conduciendo a bajas resistencias a la compresión.⁵⁶

El Silicato de Sodio, uno de los activadores alcalinos más utilizados para la síntesis de geopolímeros, actúa como aglutinante, reactivo alcalino y dispersante o plastificante.⁷ En estudios comparativos se ha demostrado que la presencia de una solución de silicato alcalino en la solución activadora induce una cierta cantidad de SiO₂ soluble para formar monómeros, reguladores y oligómeros,⁵⁷ que conduce a mejores microestructuras y propiedades de resistencia. Basado en Mohsen y Mostafa,⁵⁸ los geopolímeros de caolín reaccionaron con NaOH alcanzando una resistencia a la compresión igual a 20 MPa, mientras que el material aluminosilicato con silicato de sodio alcanzo una resistencia de 60 MPa. Otras investigaciones provistas por Pinto y Ferone et al.⁵⁹ demostraron propiedades mecánicas eficientes al implementar Na₂SiO₃ en la solución alcalino activadora debido a la alcalinización eficiente de Al y Si.

La combinación de soluciones de reactivos alcalinos de Silicato de Potasio/NaOH, Silicato de Sodio/NaOH y Silicato de Potasio/KOH se han implementado para la formación de geopolímeros demostrando que el uso del mismo metal alcalino siempre exhibe mayores rendimientos en la resistencia a la compresión que una solución de metal alcalino diferente. Considerando que el Silicato de Potasio tiene una tasa de policondensación más alta que el Silicato de Sodio, lo que da como resultado más metal alcalino involucrado en la reacción de policondensación en lugar de la disolución de los aluminosilicatos.⁶⁰ Kong et al.⁶¹ descubrieron que los

geopolímeros con Silicato de Sodio se establecen más rápido que aquellos con Silicato de Potasio.

1.1.5.4. Tipo y tamaño del catión alcalino. Los activadores alcalinos son responsables de dos procesos simultáneos; disolución en especies monoméricas de Al y Si y polimerización. Mientras que se cree que los grupos ^{-}OH juegan un papel principal en la disolución de las especies de Si y Al, la presencia iones alcalinos son cruciales para la policondensación de esas especies en la red polimérica 3D. Otra función del metal alcalino activador es mantener los aniones AlO_4^{-} neutros.

Teóricamente, cualquier tipo de metal alcalino puede usarse para la síntesis de geopolímero; sin embargo, la mayoría de los autores han centrado su trabajo en el uso de iones de sodio y potasio. Los cationes Na^{+} tienen un tamaño más pequeño que K^{+} , y muestran un par fuerte formación con oligómeros de silicato más pequeños (como monómeros). Pero debido a sus grandes tamaños, los cationes K^{+} favorecen la formación de oligómeros de silicato más grandes con los cuales $\text{Al}(\text{OH})_4^{-}$ prefiere unir.^{7,62}

La adición de KOH tiende a aumentar el grado de policondensación en soluciones de silicato de metal alcalino, mientras que la adición de NaOH puede aumentar la cantidad de silicatos monoméricos. En general, se admite que tanto Na^{+} como K^{+} cambian el grado de policondensación pero de diferentes maneras, además que ambos sufren disolución y la reacción de ionización se sitúa a ritmos diferentes.⁷ Provis²⁶ demostró que los geopolímeros de Na tienen una tasa de disolución relativamente más alta, y una reactividad más alta para formar especies más ordenadas. Pero los geopolímeros K tienen una mayor tasa de policondensación, lo que induce una menor capacidad para formar fases cristalinas. Según Van Jaarsveld,⁶³ los cationes de metales alcalinos cambian en casi todas las etapas de la geopolimerización y, en particular, durante el endurecimiento del gel y la formación de cristales, ya que los cationes contribuyen a la formación de estructuras

de geopolímeros. Además, el tipo y la composición del metal alcalino controlan el desarrollo de las propiedades mecánicas de los geopolímeros.^{33,53}

1.1.5.5. Concentración molar del Hidróxido de Sodio (NaOH). Si bien investigaciones realizadas sobre el efecto de la concentración de NaOH sobre las propiedades mecánicas han sido ampliamente estudiadas, aun no se ha establecido con precisión un valor preciso o un rango corto de la concentración de NaOH ideal para la síntesis de geopolímeros con propiedades mecánicas eficientes.

Gorkan y Kurklu⁶⁴ investigaron la influencia de la solución NaOH en la resistencia a la compresión de morteros geopoliméricos de cenizas volantes a 7 días de curado. Se usaron concentraciones de 3, 6 y 9 M. En función de los resultados de resistencia a la compresión adquiridos, la concentración de NaOH optima fue 6 M con una resistencia a la compresión igual a 22 MPa. Esto quiere decir que, a esa concentración, se proporcionó el entorno alcalino ideal para la disolución adecuada de las partículas de la materia prima, sin obstaculizar el proceso de policondensación. La concentración 3 M, no fue suficiente para estimular una fuerte reacción química, mientras que una concentración excesivamente alta de NaOH, mayor a 9 M, dio como resultado una coagulación prematura de sílice que en ambos casos culminó en morteros con menores resistencias.

Sathonsaowaphak et al.⁶⁵ destacaron que la adición de una solución de NaOH 10 M es esencial para la geopolimerización ya que los iones de Na⁺ actúan como iones de equilibrio de carga mientras que la solución de NaOH aumenta la velocidad de disolución de sílice y alúmina. En general las concentraciones de NaOH como activadores químicos en la matriz del geopolímero que aumentan sus propiedades mecánicas están comprendidas entre 2 M a 14 M, además de aumentar el tiempo de fraguado de la mezcla geopolimérica.

Somna et al.⁶⁶ evaluaron las propiedades mecánicas de los geopolímeros a concentraciones de NaOH comprendidas entre 4.5 a 16.5 M. Los resultados mostraron que un aumento en las concentraciones de NaOH en el intervalo de 4.5 a 9.5 M, daba lugar a un aumento significativo en la resistencia a la compresión de

los especímenes, así como en el rango de 9.5 a 14 M, pero en un grado mucho menor. El aumento de la resistencia a la compresión con las concentraciones crecientes de NaOH se debe principalmente al mayor grado de lixiviación de sílice y alúmina. A concentraciones superiores de 16.5 M para NaOH las propiedades mecánicas comienzan a disminuir, atribuido principalmente al exceso de iones hidróxido que causa la precipitación del gel de aluminosilicato a edades muy tempranas.

En investigaciones previas se han reportado mejoras en las resistencias a la compresión de los geopolímeros conforme aumenta la concentración de los activadores, particularmente de la solución de NaOH, algunas investigaciones muestran un contraste total en el desarrollo de la resistencia a la compresión. El estudio realizado por He et al.⁴⁴ sobre el efecto de la concentración de NaOH en la síntesis de geopolímeros a partir de lodo rojo y ceniza de cascara de arroz, mostraron un decaimiento en sus resistencias a la compresión conforme aumentaba la concentración de NaOH, concluyendo que las tendencias contrastantes podrían atribuirse a: (a) la alta viscosidad de la solución de NaOH debido a la alta concentración disgrega la lixiviación de los iones Si y Al, (b) la concentración excesiva de OH^- provoca la precipitación prematura de geles geopoliméricos, (c) la relación de las partículas que reaccionan/sin reaccionar de la ceniza de cascara de arroz debido a la disolución incompleta de las especies de Si y Al causaron el deterioro en las propiedades mecánicas del geopolímero sintetizado. Particularmente a concentraciones más bajas de NaOH, la lixiviación de los aluminosilicatos del material fuente será menor,^{67,68} mientras que las concentraciones demasiado altas de NaOH conducirán a un ajuste más rápido. tasa que da menos tiempo para la lixiviación de aluminosilicatos del material de origen que conduce a más partículas sin reaccionar y la reducción de la resistencia a la compresión.⁶⁹

Se puede concluir que la fuerza máxima de los geopolímeros se asocia con la capacidad de lixiviación de diversas fuentes de aluminosilicato que aumenta al aumentar la concentración de la solución alcalina.⁵³

1.1.5.6. Relación $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$. Existen algunos informes que muestran que la combinación de NaOH y silicato (Na_2SiO_3) en la solución alcalino activadora da como resultado tasas de geopolimerización más altas y mejora las propiedades mecánicas.^{70,71}

Chindaprasirt et al.⁷² informaron que la resistencia a la compresión de morteros con una relación $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ de 0.67 y 1.00 fueron mayores a aquellos especímenes con relaciones $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ iguales a 1.5 y 3.0. Conforme aumento la relación $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$, la trabajabilidad de las mezclas disminuyó, debido a que el alto contenido de Na_2SiO_3 líquido provocó que el nuevo geopolímero tuviera una consistencia pegajosa debido a la naturaleza viscosa del Silicato, resultados que fueron respaldados por las investigaciones de Heah et al.⁴⁷ concluyendo que los especímenes con propiedades mecánicas viables se encontraban en el rango de relaciones $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ 0.16 a 0.32, mientras que a valores superiores a 0.32 la resistencia a la compresión disminuyó.

Ridtirud et al.⁷³ informaron que los morteros geopoliméricos con relaciones SS/SH de 0.33, 0.67, 1.0, 1.5 y 3.0 lograron una resistencia a la compresión de 25.0, 28.0, 42.0, 45.0 y 23.0 MPa, respectivamente, siendo 1.5 la relación óptima para la obtención de geopolímeros con resistencias eficientes y comparables con las del cemento tradicional. La tendencia creciente de la resistencia a la compresión se atribuye principalmente al contenido cada vez mayor de Na en la mezcla, en la que el ion Na^+ desempeña un papel crítico en la formación de geopolímeros al actuar como iones de equilibrio de carga. Sin embargo, el exceso de silicato en el sistema geopolímero reduce su resistencia a la compresión ya que el exceso de silicato de sodio dificulta la evaporación del agua y también interrumpe la formación de redes tridimensionales de geopolímeros de aluminosilicato. Estos resultados se corroboran con investigaciones previas que destacan que geopolímeros

sintetizados a partir de ceniza de fondo de suelo con mejores resistencias a la compresión estaban comprendidas en el rango de relaciones $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ 0.67-1.5.⁶⁵ Por otro lado, geopolímeros obtenidos a partir de cenizas de combustible de aceite de palma tuvieron mejores resistencias a la compresión a una relación igual a 2.5 y un exceso de ella, como ya se describió anteriormente dificulta el proceso de geopolimerización.⁷⁴

En conclusión, implementar activadores alcalinos combinados que constituyan relaciones de $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ mejora considerablemente las propiedades mecánicas de la matriz geopolimérica. Una proporción más alta de $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ generalmente reduce la trabajabilidad de las mezclas nuevas debido a la mayor viscosidad de Na_2SiO_3 . Además, la presencia de una solución de silicato conduce a una mayor velocidad de disolución de iones alcalinos a partir del material fuente, pero la presencia excesiva de silicato obstaculizará la evaporación del agua y la formación estructural de geopolímeros, lo que provocará una disminución de la resistencia a la compresión.⁷⁵

1.1.5.7. Relación sólido/líquido. Las propiedades mecánicas de los geopolímeros dependen de la relación sólido/líquido que determina la relación del material aluminosilicato a activador. Algunos investigadores informaron que geopolímeros con altas relaciones S/L, aceleran la disolución de las materias primas.⁷¹

Yaseri et al.⁷⁶ determinaron que la relaciones S/L y Si/Al tienen un efecto significativo sobre la resistencia a la compresión. El aumento de la relación S/L mejora la resistencia a la compresión, con el aumento del contenido de Si para S/L=1.2, 1.4 se obtuvieron resistencias a la compresión más altas, debido al aumento de los enlaces Si-O-Si como una estructura reforzada. A relaciones S/L 1.6 con Si/Al>5.6 y S/L=1.8 con Si/Al>4.2 la resistencia a la compresión disminuyó, lo que se atribuyó al aumento de oligómeros de silicato sin reaccionar presentes en el sistema. Por otro lado, Cheng et al.⁷⁷ informaron que la resistencia a la compresión de las muestras aumento significativamente con las relaciones S/L en

el rango 0.66 a 0.81, y un caso similar para la síntesis de geopolímeros a partir de ceniza de fondo de suelo con altas propiedades mecánicas y una trabajabilidad de la mezcla eficiente estuvo comprendida entre 0.4209-0.709.⁶⁵

Relaciones solido/liquido superiores a 1.0 también fueron reportadas. Se determinó que a partir de cenizas de combustible de aceite de palma era posible obtener geopolímeros con mejores resistencias a la compresión a una relación igual a 1.32 dado que a relaciones inferiores al valor óptimo conducía a una mayor presencia de huecos que afecta negativamente la resistencia a la compresión.⁷⁴

1.1.5.8. Temperatura y tiempo de curado. El tratamiento térmico es beneficioso para la disolución y geopolimerización del gel de aluminosilicato, lo que da como resultado un aumento temprano de la fuerza. También ayuda a acelerar la disolución de las especies de sílice y alúmina y el posterior proceso de policondensación. Sin embargo, el régimen de curado por calor aplicado debe ser apropiado de tal manera que proporcione una condición ideal para la disolución y precipitación apropiadas de sílice disuelta y especies de alúmina. La geopolimerización podría verse obstaculizada al exceder cierta temperatura y calor período de tratamiento, dependiendo del material fuente, que a su vez afecta adversamente las propiedades mecánicas de los geopolímeros.

Muniz-Villarreal et al.⁷⁸, Ridditirud et al.⁷³ y Chindaprasirt et al. ⁷⁹ sintetizaron geopolímeros a una temperatura de 60 °C como resultado obtuvieron materiales con poros pequeños que llevaron a mejores resistencias a la compresión. Estos materiales resultaron con los poros más pequeños y la mejor resistencia a la compresión a edades tempranas. Por otro lado Aredes et al.⁸⁰ evaluaron el comportamiento de la temperatura sobre las propiedades mecánicas de los especímenes geopoliméricos a temperaturas de 55, 65 y 80 °C durante 1 hora. Como resultado, los especímenes a 65 °C exhibieron la mejor resistencia con un valor de 12 MPa mientras que la muestra tratada a 80 ° C tenía una resistencia a la compresión menor debido a su aumento de la porosidad. En base a las afirmaciones

anteriores, es preciso destacar que la porosidad afecta la resistencia a la compresión y que a su vez se ve afectada por la temperatura.

Las propiedades de porosidad de las muestras de geopolímeros pueden analizarse teniendo en cuenta que la disolución de un aluminosilicato sólido por hidrólisis alcalina (agua consumida) produce una solución sobresaturada de aluminato y especies de silicato, dando como resultado la formación de gel. Después de la gelificación, el sistema se reorganiza y este proceso libera moléculas de agua que se consumen nominalmente durante la disolución. Las moléculas de agua llenan completamente la estructura del gel sólido y el espacio dejado por el agua después del proceso de secado determina la estructura de porosidad de las muestras.^{26,81} La polimerización y el endurecimiento de las muestras de geopolímero dependen de la temperatura de curado y también lo hace la formación de gel de los poros de la red. Además, se cree que los macroporos están más interconectados que los micro y mesoporos.⁸² Por lo tanto, los poros grandes en el geopolímero se promueven por la evaporación del agua y este hecho aumenta la interconexión de los poros. En consecuencia, la presencia de macroporos puede disminuir la resistencia mecánica.⁸³

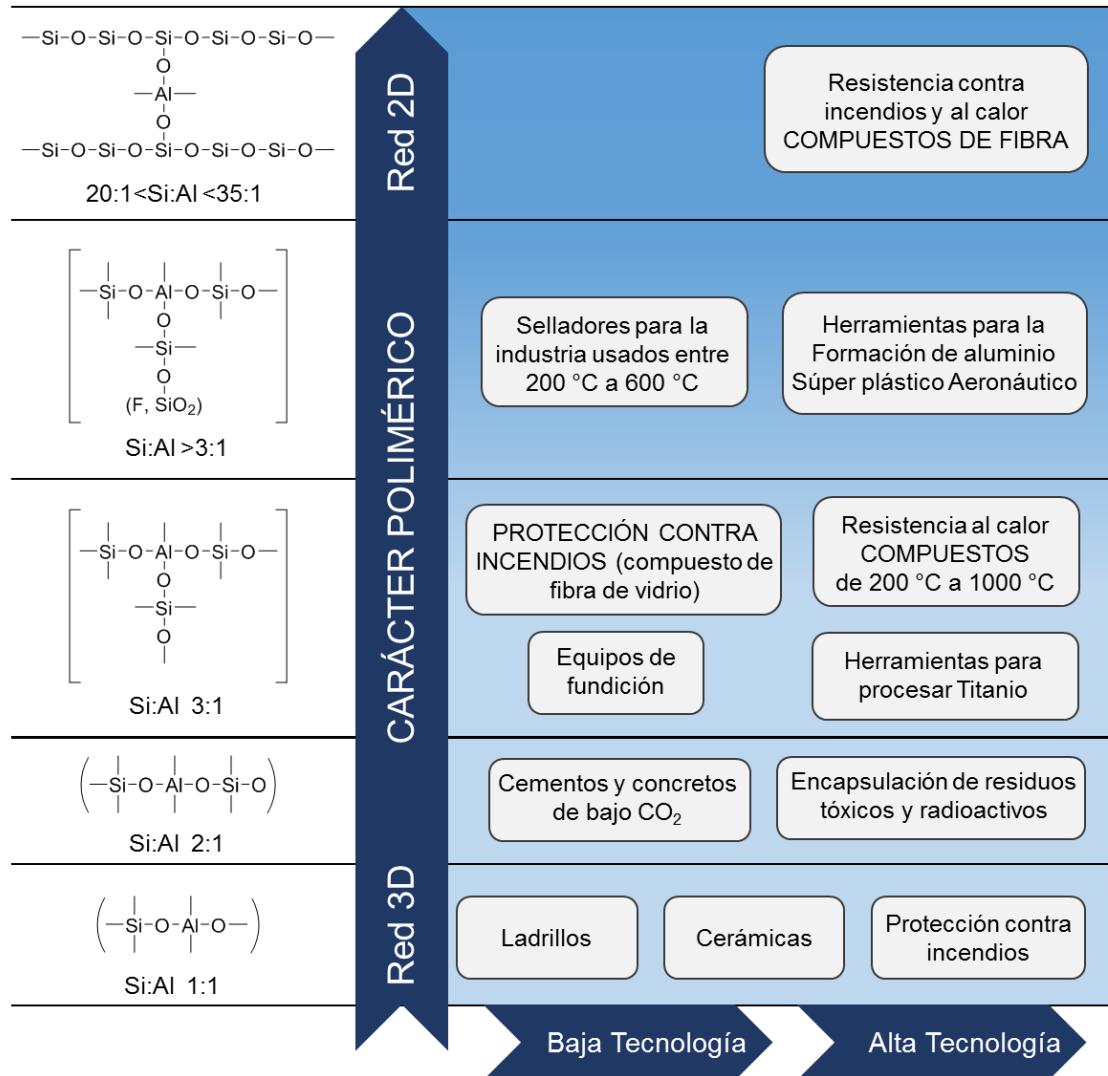
En los estudios de Nazari et al.⁴⁶ en el cual se implementaron cenizas volantes y se sustituyó con porcentajes de 20, 30 y 40% por cenizas de corteza de cáscara de arroz, las muestras de geopolímero se sometieron a un horno a 50-90 °C curando por 36 h. A partir de los resultados de la resistencia a la compresión adquirida, (a) la temperatura de curado óptima para todas las mezclas a los 7 y 28 días de curado es de 80 °C, (b) la resistencia a la compresión de las muestras curadas a mayor temperatura, es decir, 90 °C comienzan a disminuir después de cierto período de tiempo. Esto se debe a que un curado prolongado a alta temperatura podría destruir la estructura granular del geopolímero. Altas temperaturas del curado también dan como resultado la deshidratación de la matriz de geopolímero y, posteriormente, una contracción excesiva debido a la contracción del gel polimérico.

Otro caso particular fue el estudio experimental sobre el efecto de la temperatura de curado en la resistencia a la compresión de los especímenes geopoliméricos sintetizados a partir de relaves de minas de cobre, lo que demostró que la temperatura de curado óptima fue a 90 °C con una resistencia igual a 15 MPa, y que temperaturas más altas mostraban un decaimiento en sus propiedades mecánicas. Los autores determinaron que una temperatura demasiado alta provocará un proceso de policondensación rápido y una formación temprana excesiva de geles geopoliméricos que dificultarán la disolución de las especies de sílice y alúmina que no han reaccionado. Además, una temperatura de curado excesivamente alta provocará una rápida evaporación de las soluciones de poros y puede dar lugar a una geopolymerización incompleta.⁸⁴

Con base en las afirmaciones anteriores es posible establecer que el rango de temperatura de curado térmico de 50-90 °C es beneficioso para el desarrollo de la resistencia a corto y largo plazo además de establecer la estabilidad del concreto geopolimérico.

1.1.6. Tipos y aplicaciones de los geopolímeros. Las tres unidades fundamentales de los monómeros para definir los geopolímeros de Si-O-Al- se clasifican en polisialato (-Si-O-Al-O-, Si:Al = 1; PS), polisialato-siloxo (-Si-O-Al-O-Si-O-, Si:Al = 2; PSS) y polisialato-disiloxo (-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-, Si:Al = 3; PSDS). Dependiendo de la clasificación de polímero inorgánico y por ende, de la relación Si:Al los materiales geopoliméricos exhiben diferentes aplicaciones. En el caso de los polisialato se caracterizan por desempeñar aplicaciones eficientes frente al tratamiento térmico y resistencia al fuego, los polisialato-siloxo se aplican en general como cementos de alto rendimiento, residuos tóxicos y de igual manera son resistentes al fuego. Finalmente, los polisialato disiloxo se aplican en materiales de herramientas para su uso a temperaturas de 600 a 1000 °C. En la Figura 4 se resumen los tipos de geopolímeros con sus estructuras y sus aplicaciones potenciales.

Figura 4. Tipos de geopolímeros involucrados en aplicaciones exitosas.¹⁴



2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo general

Obtener y caracterizar nuevos polímeros sintéticos inorgánicos a partir de desechos industriales derivados de aluminosilicatos que contribuyan al mejoramiento de las propiedades fisicoquímicas del cemento.

2.2. Objetivos específicos

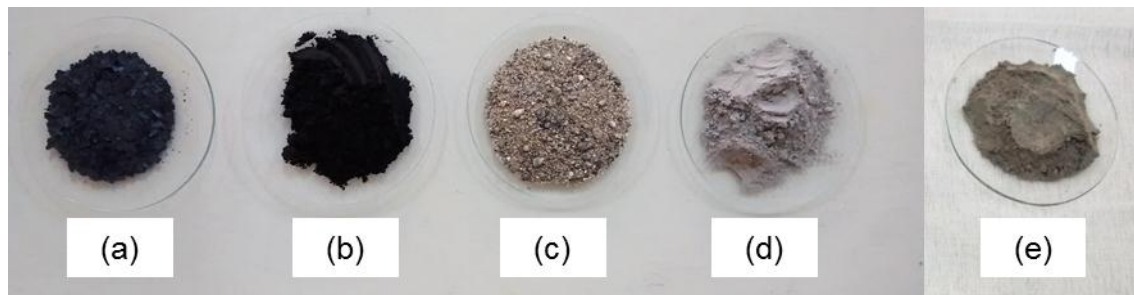
- 2.2.1.** Selección y acondicionamiento de las materias primas.
- 2.2.2.** Caracterizar estructuralmente las materias primas.
- 2.2.3.** Determinar los parámetros óptimos de síntesis de geopolímeros como materiales cementantes.
- 2.2.4.** Sintetizar los geopolímeros a partir de las condiciones óptimas obtenidas de la estandarización.
- 2.2.5.** Caracterizar estructuralmente los polímeros inorgánicos sintetizados.
- 2.2.6.** Elaborar probetas de concreto supliendo porcentajes del cemento Portland por los polímeros inorgánicos sintetizados.
- 2.2.7.** Medir la resistencia mecánica de los morteros a diferentes tiempos de fraguado.
- 2.2.8.** Medir la resistencia de los morteros al ataque de ácidos a diferentes tiempos de fraguado.
- 2.2.9.** Medir la resistencia de los morteros al ataque de sulfatos.

3. METODOLOGÍA

3.1. Materias primas

3.1.1. Selección y acondicionamiento de las materias primas. El residuo industrial calamina usado en la presente investigación, para la síntesis de los especímenes geopoliméricos, proviene de las Industrias asociadas IMAL S.A. ubicada en la ciudad de Bogotá, Colombia, y resulta del proceso de tratamiento térmico del acero. La calamina se obtiene durante el paso del temple, que consiste en calentar la lámina de acero por encima de la temperatura crítica superior y es enfriado abruptamente, resultando en la homogenización del grano de acero. Durante este proceso se desprenden partículas del mismo material en forma de escamas de color negro, evento conocido como descarbonización u oxidación del acero. Tales partículas constituyen el residuo sólido llamado calamina o cascarilla de óxido. Por otro lado, para la elaboración de los morteros se utilizó arena de río como agregado fino y el cemento tipo I de la marca Cemex adquiridos de ferreterías locales.

Figura 5. Materias primas antes y después del tratamiento. (a) Calamina (b) Calamina tratada (c) Arena (d) Arena tratada (e) Cemento.



Los sólidos previamente descritos se llevaron a un tamaño de partícula de 200 μm mediante los procesos de molienda y tamizado. La molienda de las materias primas se realizó con el molino de bolas (Anexo B) ubicado en el laboratorio de procesos de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de

Santander y para separar se usó un tamiz No. 120 (Anexo B) ubicado en el Laboratorio de Química Ambiental CEIAM de la Universidad Industrial de Santander. (Figura 5)

3.1.2. Caracterización de la materia prima. El residuo industrial calamina, así como el cemento utilizado para la elaboración de los morteros se sometieron a diferentes técnicas de análisis que permitieron evaluar sus características químicas y estructurales.

3.1.2.1. Análisis por Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier de Reflectancia Atenuada (FTIR-ATR). Los espectros infrarrojos se obtuvieron del espectrómetro Infrarrojo con Transformada de Fourier marca Bruker modelo Tensor 27, utilizando una celda Bruker ATR Platinum y el Software de espectroscopia OPUS. El equipo se encuentra ubicado en la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander.

3.1.2.2. Análisis por Difracción de Rayos X (DRX). El análisis mineralógico de las muestras se realizó por Difracción de Rayos X (DRX) en un difractómetro de polvo marca Bruker modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci ubicado en el Laboratorio de Difracción de Rayos X del Parque Tecnológico de Guatiguará-UIS. El análisis cualitativo de las fases presentes en cada espécimen seleccionado de las muestras se realizó mediante la comparación de los perfiles observados con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).⁸⁵ El análisis cuantitativo de las fases identificadas se realizó mediante refinamiento por el método de Rietveld de los perfiles observados en cada espécimen con una cantidad conocida de estándar interno de Óxido de Aluminio, Corindón y Fase- α , utilizando el programa TOPAS.⁸⁶

Los análisis mineralógicos realizados por el Dr. César Armando Ortiz Otalora vinculado al Grupo de Superficies Electroquímica y Corrosión GSEC de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia se realizaron con el difractómetro XPERT-PRO marca PANalytical en configuración Bragg-Brentano con

un ánodo de Cobalto y un K-Alpha1 de 1.78901 Å, utilizando la base de datos *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*⁸⁷ para la asignación de los perfiles.

3.1.2.3. Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). El análisis morfológico se realizó por Microscopia Electrónica de Barrido en el microscopio electrónico FEI-ESEM QUANTA FEG-250 en alto vacío con un voltaje de aceleración de 20 kV. La detección de electrones secundarios y retro dispersados se realizó usando Everhart Thornley Detector (ETD) y Back Scattered Electrón Detector (BSED) tipo SSD respectivamente. La caracterización superficial se realizó a magnificaciones 80x, 300x, 1500x y 3000x con las muestras en estado sólido y con un recubrimiento de grafito realizado en el equipo de recubrimiento QUORUM 150ES. Los equipos se encuentran ubicados en el Laboratorio de Microscopia Electrónica de Barrido del Parque Tecnológico de Guatiguará-UIS.

3.1.2.4. Análisis por Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS). El análisis elemental se realizó por Microscopia Electrónica de Barrido en el microscopio electrónico FEI-ESEM QUANTA FEG-250 en alto vacío con un voltaje de aceleración de 20 kV. La detección de cada rayo X, característica de cada elemento, se realizó usando el detector EDAX APOLO X con una resolución de 126.1 eV (en. Mn K α). La información semi-cuantitativa de los elementos químicos se efectuó con el Software EDX Genesis.⁸⁸

3.2. Optimización del método sintético

3.2.1. Variables objeto de estudio. Las aplicaciones finales de los polímeros inorgánicos dependen de un amplio grupo de variables que afectan el proceso de síntesis.

Por ello, fue necesario evaluar los parámetros tales como, la relación sólido/líquido, relación Na₂SiO₃:NaOH, la concentración de NaOH en la solución activadora y la cantidad de arena en la matriz de los especímenes geopoliméricos, dado que son

de gran interés debido a su impacto sobre las propiedades mecánicas del material y por consecuente su aplicación como material cementante.

3.2.2. Síntesis de los polímeros inorgánicos. La síntesis de los especímenes geopoliméricos se preparó mediante tres etapas. Inicialmente, se obtuvo una pasta homogénea de consistencia viscosa, obtenida por la mezcla mecánica de la fase sólida compuesta por Calamina, Arena y una pequeña cantidad de Alúmina (Óxido de Aluminio 90 ácido activo para cromatografía en columna, Merck, pH=3.5), con una fase acuosa altamente alcalina de Silicato de Sodio de grado analítico (Merck, Na₂O=8.5%, SiO₂=28.5% y $\rho=1.37$ g/cm³) e Hidróxido de Sodio anhidro en pastillas (Merck, pureza 99.0%) con agua destilada. En la segunda etapa, la pasta se vertió en moldes de aluminio cúbicos (50 x 50 x 50 mm) y se vibró manualmente por unos segundos. En la última etapa, los moldes con la mezcla se curaron en una plancha de calentamiento a 85 °C durante un periodo de 31 horas. Terminada la síntesis, los especímenes se desmoldaron y se dejaron 8 días a temperatura ambiente para aumentar las condiciones de endurecimiento del material. Las propiedades mecánicas de los geopolímeros se midieron por triplicado para cada ensayo.

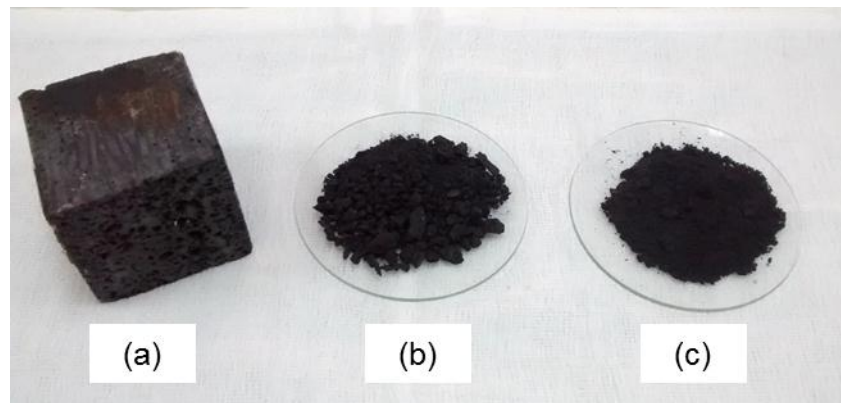
3.2.3. Caracterización mecánica

3.2.3.1. Resistencia a la compresión. La viabilidad y selección de las variables óptimas para la obtención de un geopolímero con aplicación cementante, se realizó midiendo el esfuerzo máximo que pueden soportar los especímenes bajo una carga de aplastamiento a partir de la normativa dada según el Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación NTC 220⁸⁹ para determinar la resistencia a la compresión de los morteros de cemento. Para ello, se utilizó la máquina de resistencia universal ubicada en la Escuela de Ingeniería Civil de la Universidad Industrial de Santander. (Anexo B, Figura 37)

3.3. Geopolímero

3.3.1. Síntesis y acondicionamiento del material geopolimérico. La síntesis del nuevo material cementante, un geopolímero obtenido a partir del residuo industrial calamina, se realizó a partir de las mejores condiciones obtenidas en la etapa de la optimización del método sintético, basado en las propiedades de resistencia mecánica del material formado fueran similares a las del cemento de uso tradicional (Portland tipo I).

Figura 6. Geopolímero (a) obtenido del proceso de síntesis, (b) compactado, (c) molturado y tamizado



El geopolímero se trató mediante los procesos de compactación usando una prensa de la marca Farrel-Birmingham Company (Anexo B, Figura 35, c) para obtener tamaños de partícula adecuados para su posterior molturación y tamizado, con el objetivo de llevar el material a un tamaño de partícula menor a $200\ \mu\text{m}$, que permitiese la obtención de una mezcla de mortero uniforme y ordenada. (Figura 6) Los equipos utilizados para esta etapa fueron prestados por el Laboratorio de procesos de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander.

3.3.2. Caracterización del geopolímero. El geopolímero finalmente obtenido se caracterizó estructuralmente por las técnicas analíticas de Difracción de Rayos X (DRX), Fluorescencia de Rayos X (FRX), Espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier de Reflectancia atenuada (FTIR-ATR), Microscopia electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS), especificadas anteriormente en el ítem 4.1.2.

3.4. Elaboración de los morteros de cemento

El diseño de la mezcla para 6 cuotas de ensayo se realizó conforme a la Norma Icontec 220⁸⁹ para los especímenes patrón y sustituyendo 10, 20 y 30% del cemento en la mezcla por el geopolímero sintetizado. Según lo establecido en la Norma Icontec 112⁹⁰ el proceso de mezclado se realizó con la mezcladora (Anexo B, Figura 36, a) ubicada en el Laboratorio de Civil de la Universidad Industrial de Santander, la cual cumplía con los requisitos de la normativa. Inicialmente se vertió el agua de amasado y el cemento en el recipiente mezclando a velocidad lenta durante 30 segundos. Posteriormente, se agregó la totalidad de la arena lentamente en un periodo de 30 segundos, mientras se mezclaba a la misma velocidad. Finalizado el tiempo, la mezcladora se detuvo y se cambió a velocidad rápida, realizando un mezclado nuevamente por 30 segundos a dicha velocidad. Finalmente, se detuvo la mezcladora y se dejó reposar la mezcla por 90 segundos. Luego de preparada la mezcla, (Tabla 1) se realizó el llenado de los moldes triples (Anexo B, Figura 36, b) contruidos en fundición de bronce, los cuales previamente se engrasaron con aceite de motor de dos tiempos, apisonando 4 capas de mortero con 32 golpes en total, 8 por cada capa, durante 10 segundos.

Se elaboraron un total de 180 morteros de los cuales 96 se usaron para el ensayo de resistencia a la compresión a diferentes días de curado (1, 3, 7, 14, 28, 41, 90 y 120 días), 72 se destinaron al ensayo de resistencia química de los especímenes en un medio abrasivo de HCl a 1, 7, 14, 28, 56 y 84 días de curado y, para determinar la resistencia de los agregados a los ataques de Na₂SO₄, se utilizaron 12 especímenes. (Tabla 2)

Tabla 1. Parámetros para la elaboración de la mezcla de mortero.

Parámetro	Descripción
Arena	1375 g
Cemento	500 g
Arena/Cemento	2.75
Agua	242.5 mL
Agua/cemento	0.485

Tabla 2. Morteros elaborados para cada porcentaje de sustitución.

Ensayo	Morteros			
	Morteros patrón	10%	20%	30%
Resistencia a la compresión	24	24	24	24
Resistencia química: HCl	18	18	18	18
Resistencia química: Na ₂ SO ₄	3	3	3	3
Total	45	45	45	45
Total morteros		180		

3.4.1. Curado. La hidratación de los morteros para su endurecimiento que resulta en la adquisición de propiedades de resistencia y durabilidad se realizó mediante la inmersión de los especímenes en una solución saturada de Óxido de Calcio, la cual se cambió frecuentemente con el fin de mantener limpio el medio acondicionamiento.

3.4.2. Resistencia mecánica de los morteros. Las resistencias a la compresión de los morteros se midieron luego de cada periodo de acondicionamiento establecido para cada ensayo y teniendo en cuenta la Norma Icontec 220.⁸⁹

Los morteros sometidos a 1, 3, 7, 14, 28, 41, 90 y 120 días de curado, para todas las mezclas, se retiraron de la solución con cal, se secaron y cubrieron con una toalla húmeda antes de realizar el ensayo.

3.4.3. Resistencia química de los morteros

3.4.3.1. Resistencia de los morteros sometidos a un medio abrasivo: HCl.

La acción de agentes químicos sobre las propiedades mecánicas de los especímenes se evaluó según la Norma Icontec 489.⁹¹ Los especímenes se examinaron después de 1, 7, 14, 28, 56 y 84 días de curado. Transcurrido el tiempo de acondicionamiento, los especímenes se secaron de 48 a 60 horas a temperatura ambiente, se pesaron y se sumergieron completamente en 150 mL, por cada espécimen, de una solución al 20% en peso de Ácido Clorhídrico fumante al 37% (Merck, $\rho=1.19 \text{ g/cm}^3$) por un periodo de 60 minutos, después del cual se secaron con una toalla de papel. Los morteros se curaron al aire durante un periodo de 7 días a temperatura de $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Después de la exposición de los especímenes al medio abrasivo, se determinó el porcentaje de pérdida de peso y la resistencia a la compresión.

3.4.3.2. Resistencia de los morteros sometidos a un medio abrasivo:

Na_2SO_4 . El comportamiento de los agregados sometidos al ataque de una solución saturada de Sulfato de Sodio (Na_2SO_4) se evaluó conforme a la Norma Icontec 126.⁹² La solución saturada de Na_2SO_4 se preparó disolviendo 350 gramos de Sulfato de sodio anhidro comercial en 1 litro de agua y se agitó energéticamente a intervalos frecuentes hasta el momento del ensayo. La solución se enfrió a $21 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 48 horas antes del ensayo. Los especímenes preparados se desmoldaron y se sumergieron en la solución durante un periodo de 16 a 18 horas, de modo tal que la superficie de la solución quedará por lo menos 15 mm por encima de las muestras. El recipiente de inmersión se tapó con el fin de reducir a un mínimo la evaporación y evitar el acceso de sustancias extrañas.

Posterior al periodo de inmersión, las fracciones se retiraron y secaron en una estufa de secado a una temperatura entre 105 °C y 110 °C hasta masa constante, pesando los especímenes a intervalos de 4 horas a temperatura ambiente. Finalmente se determinó el porcentaje de pérdida de peso, y se midió la resistencia a la compresión.

4. DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1. Optimización del método sintético

Previo a la ejecución de la estandarización del método sintético, resultó oportuno determinar la composición química y las fases mineralógicas del residuo industrial calamina, utilizando las técnicas de Fluorescencia de Rayos X (FRX) y Difracción de Rayos X (DRX).

En relación con la composición química de la calamina, es preciso resaltar que el residuo industrial es un material rico en Óxidos de Hierro, con una concentración igual a 90.72% y compuesta por cantidades sustanciales de Óxidos de Silicio, Manganeso divalente, Cromo trivalente, Cinc, Calcio, Sodio, Potasio y Alúmina, así como trazas de Óxidos de Azufre hexavalente, Cobre divalente, Bario y Titanio tetravalente. En la Tabla 3 se encuentran resumidos los porcentajes en peso asociados a los Óxidos que componen la calamina, por el total de cristalinos.

En el difractograma de la calamina (Figura 7, a) se pueden observar las fases mineralógicas Magnetita (Fe_3O_4), Hematita alfa (Fe_2O_3), Óxido de hierro (FeO) y Magnetita alfa ($\text{Fe}_{2.932}\text{O}_4$) a concentraciones iguales a 55.4%, 21.3%, 19.7% y 3.6% respectivamente. (Tabla 4) Es evidente entonces que los resultados obtenidos concuerdan con el análisis químico precedente, indicando que el residuo industrial está compuesto mayoritariamente por Hierro. Adicionalmente, fue posible observar entre 5° a 15° valores de 2θ la naturaleza amorfa del residuo industrial. Sin embargo, debido a los picos definidos fue posible concluir que la calamina tiene un alto grado de cristalinidad, en contraste con la fase amorfa. (Figura 7)

En el marco de las observaciones anteriores, se planteó usar la calamina para la presente investigación, dado que, los materiales ricos en Óxidos de Hierro como materia prima para la síntesis de geopolímeros como materiales cementantes, clasificados como ferro-sialatos, no han tenido un estudio suficiente, en contraste

con las demás categorías de geopolímeros cementantes, que proporcionen información de los parámetros que afectan la síntesis, así como sus efectos en las propiedades mecánicas del material geopolimérico.

Tabla 3. Análisis químico por FRX de la calamina.

Especies	%w/w
Fe ₂ O ₃	90.72
SiO ₂	4.72
Al ₂ O ₃	2.51
MnO	0.69
Cr ₂ O ₃	0.51
ZnO	0.16
CaO	0.13
Na ₂ O	0.12
K ₂ O	0.12
SO ₃	0.08
CuO	0.04
BaO	0.03
TiO ₂	0.02
Total	99.85

Mediante la aplicación del protocolo de estandarización se deseó obtener en forma experimental y bajo las condiciones particulares del laboratorio, los valores de los parámetros que servirían como criterio para elegir las variables óptimas en la síntesis del geopolímero, utilizando el residuo industrial calamina. A partir de este método, se realizó una serie de cuatro experimentos independientes, que permitieron evaluar el efecto de la concentración inicial de NaOH y de las relaciones sólido/líquido, Na₂SiO₃:NaOH y calamina:arena, sobre las propiedades mecánicas del material geopolimérico, partiendo de las condiciones experimentales iniciales descritas en la Tabla 5.

Figura 7. Difractograma de (a) Calamina y (b) Geopolímero (M: Magnetita, H α : Hematita alfa, M α : Magnetita alfa, O*: Óxido de Manganeso y cromo y O: Óxido de hierro).

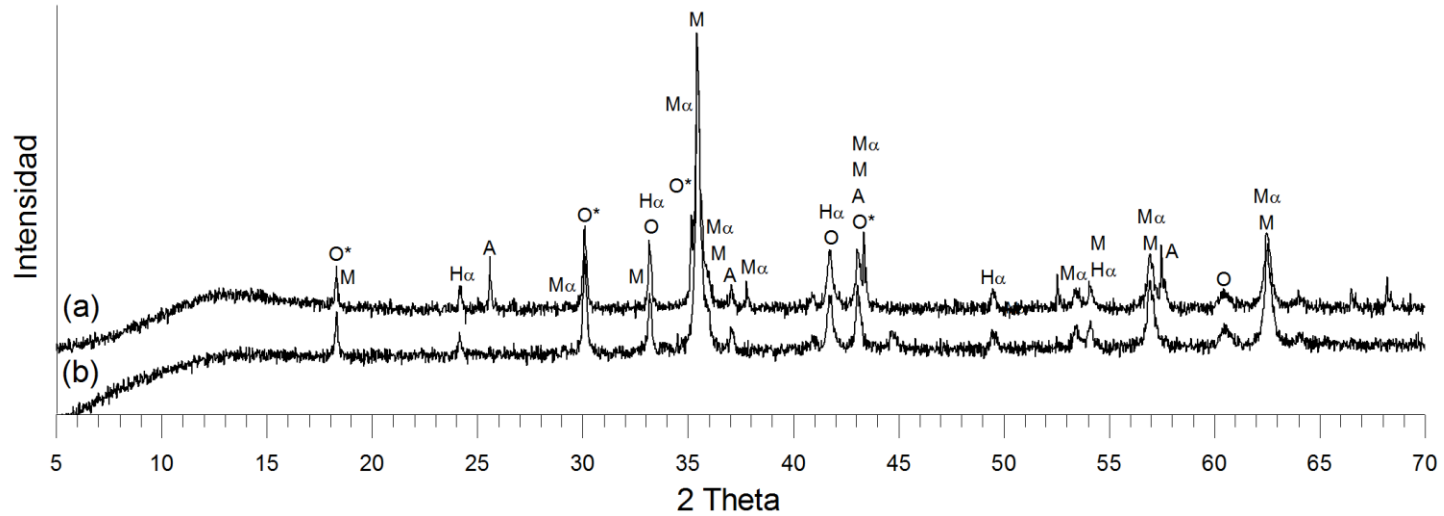


Tabla 4. Análisis mineralógico cuantitativo de la calamina y el geopolímero.

	Fase	Nombre	Calamina	Geopolímero*
Cristalino	Fe ₃ O ₄	Magnetita	55.4%	50.4%
	Fe ₂ O ₃	Hematita alfa	21.3%	16.4%
	Fe _{2.932} O ₄	Magnetita alta	3.6%	8.9%
	Mn _{2.5} Cr _{0.5} O ₄	Óxido de Manganeso y Cromo	N.C	N.A
	FeO	Óxido de Hierro	19.7%	14.8%
	Fe	Hierro	N.A	3.0%
	(Fe _{0.92} Mg _{0.08}) (Fe _{1.08} Ni _{0.2} Mg _{0.72})O ₄	Magnetita Magnesiana	N.A	6.5%

*En el perfil de difracción experimental se observaron reflexiones adicionales que no pudieron ser asignadas a alguna fase reportada en la base de datos PDF-2 (2014). N.A = No aplica, N.C = No cuantificable

Tabla 5. Condiciones experimentales iniciales para la estandarización del método.

Parámetros	Descripción
Relación Na ₂ SiO ₃ :NaOH	2:1
Relación materia prima:arena	1:1
Concentración molar de NaOH	10
Concentración molar de Na ₂ SiO ₃	1.44
Temperatura (°C)	85±5
Tiempo (horas)	31

4.1.1. Efecto de la relación sólido/líquido sobre la resistencia a la compresión.

El efecto de la relación sólido/líquido sobre la resistencia a la compresión de los geopolímeros sintetizados a partir de la calamina se estudió en el rango de 2.0 a 4.5 g/mL (Anexo C.1). En la Figura 8 se observa que la relación sólido/líquido en la pasta geopolimérica afecta las propiedades mecánicas del material. La resistencia a la compresión aumentó en el rango de relaciones sólido/líquido alcanzando su punto máximo a una relación igual a 3.5 g/mL con una fuerza de 2.87 MPa. Más allá de esta relación, la resistencia del material geopolimérico se vio afectada negativamente.

Cuando se emplearon relaciones S/L inferiores a 3.5 g/mL, el contenido de solución alcalina era mayor en contraste con el contenido de sólido en la mezcla, de modo que el contacto entre la solución activadora y el material reaccionante era limitado debido al gran volumen de fluido en el medio, por lo que se cree que la etapa de disolución, que inicia por el rompimiento de enlaces Al-O por los iones OH^- ,⁹³ del residuo industrial es lenta. Se debe agregar que, cuando la cantidad de álcalis es excesiva, estos reaccionan con el CO₂ de la atmosfera formando carbonatos, generalmente en la superficie del material. La carbonatación ocurre cuando existe pérdida de agua en la superficie del material y el M⁺ se queda libre e interactúa con el CO₂ atmosférico formando carbonatos del metal alcalino,⁹⁴ (Figura 9) para este caso en particular con el Na⁺. Dada las consideraciones anteriores, es viable decir

que el exceso de solución activadora en la mezcla dificulta la integridad estructural, por lo tanto, la resistencia del material.

Por el contrario, cuando se utilizó relaciones S/L mayores al valor óptimo, el contenido de sólidos aumentó, por lo cual la trabajabilidad de la mezcla era limitada. Este hecho se atribuye a la deficiencia de solución alcalina en la matriz que causa una disolución inadecuada de la fuente sólida y, por ende, de los grupos Si-O, por lo que se produce una reacción de hidrólisis deficiente, desfavoreciendo así, la evolución de la fase de gel que contribuye a las propiedades mecánicas del geopolímero,⁹⁵ de allí su notable disminución de las propiedades mecánicas. Con base en las observaciones anteriores, es posible establecer que una deficiencia o un exceso de solución alcalina reduce la resistencia a la compresión.

Figura 8. Efecto de la relación sólido/líquido sobre la resistencia a la compresión de los geopolímeros sintetizados a partir de la calamina (fase sólida: calamina:arena 1:1; fase líquida: Na_2SiO_3 :NaOH 2:1, $[\text{Na}_2\text{SiO}_3] = 1.44 \text{ M}$, $[\text{NaOH}] = 10 \text{ M}$; temperatura de curado: $85 \text{ }^\circ\text{C}$)

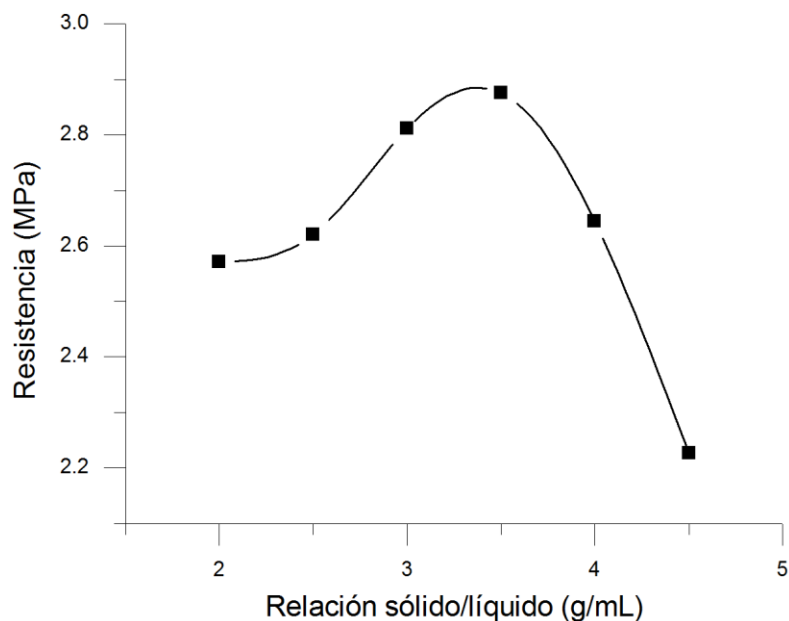
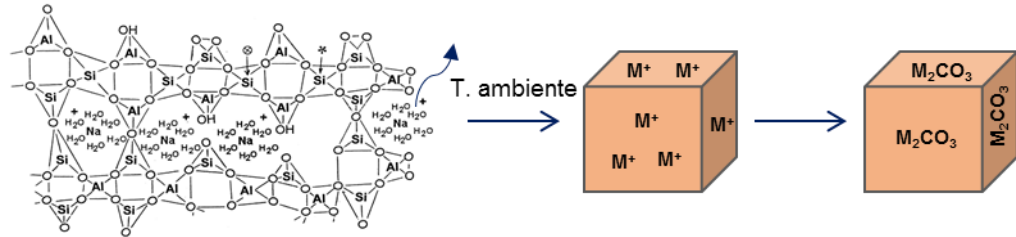


Figura 9. Proceso de carbonatación debido al exceso de álcalis.



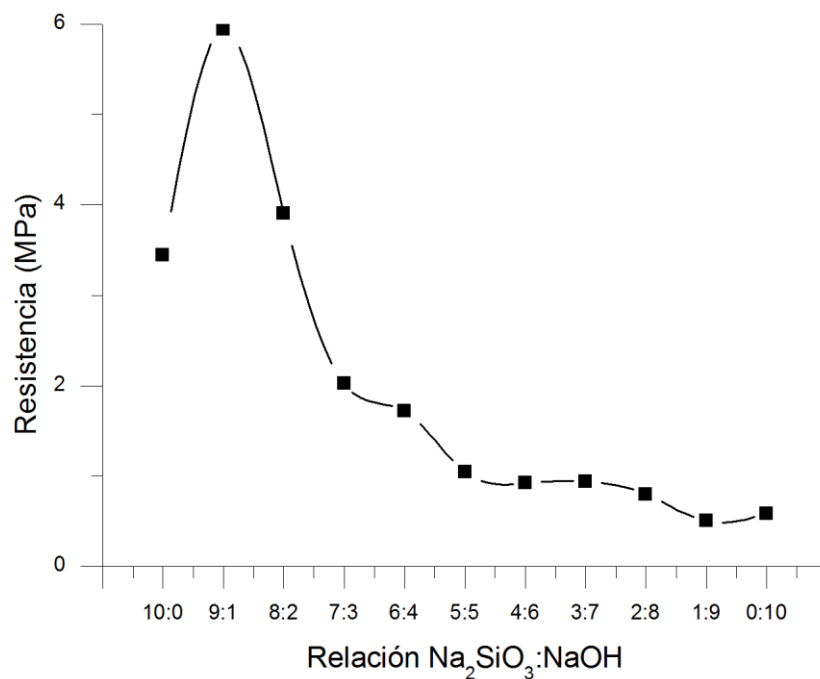
4.1.2. Efecto de la relación $\text{Na}_2\text{SiO}_3:\text{NaOH}$ sobre la resistencia a la compresión. El efecto de la relación $\text{Na}_2\text{SiO}_3:\text{NaOH}$ sobre la resistencia a la compresión de los geopolímeros sintetizados a partir de calamina fue estudiado variando una décima parte de Na_2SiO_3 e NaOH presente en la fase acuosa de la solución alcalina, teniendo en cuenta el valor óptimo de la relación sólido/líquido igual a 3.5 g/mL obtenido del ensayo preliminar.

Como se observa en la Figura 10, la resistencia a la compresión de los especímenes aumento abruptamente cuando se adicionó una décima parte de NaOH a la solución alcalina de Na_2SiO_3 , con un valor máximo en sus propiedades mecánicas igual a 5.94 MPa. (Anexo C.2) Sin embargo, la posterior adición de NaOH a la fase acuosa tuvo como resultado un decaimiento exponencial en la resistencia mecánica de los especímenes geopoliméricos sintetizados a partir de la calamina.

Si bien investigaciones previas de la relación $\text{Na}_2\text{SiO}_3:\text{NaOH}$ han demostrado que el uso de relaciones con mayor contenido de Silicato de Sodio afecta negativamente la resistencia a la compresión, otras investigaciones han afirmado que el uso de una alta proporción de $\text{Na}_2\text{SiO}_3:\text{NaOH}$ y de solo Silicato de Sodio da como resultado una alta resistencia a la compresión.⁹⁶ A medida que aumenta la relación $\text{Na}_2\text{SiO}_3:\text{NaOH}$, el Silicato de Sodio en exceso o solo puede producir silicato extra en el sistema o más contenido de vidrio soluble.⁶⁵ Por ende, cuando la relación del activador aumenta esto conduce a un aumento en el contenido de vidrio soluble que tiende a aumentar y acelerar las ocurrencias de reacciones de geopolimerización.⁹⁷ El uso de más vidrio soluble conduce a más gel de sílice y contribuye así a la alta resistencia de los especímenes.⁹⁸ Es importante resaltar que la relación

$\text{Na}_2\text{SiO}_3:\text{NaOH}$ escogida para la síntesis del geopolímero dependen principalmente de la forma, el tamaño y las demandas de agua de los precursores sólidos en bruto, la trabajabilidad de la suspensión espesa del geopolímero y la naturaleza de los silicatos solubles seleccionados.⁹⁹

Figura 10. Efecto de la relación $\text{Na}_2\text{SiO}_3:\text{NaOH}$ sobre la resistencia a la compresión de los geopolímeros sintetizados a partir de la calamina (fase sólida: sólido/líquido: 3.5 g/mL, calamina:arena 1:1; fase líquida: $[\text{Na}_2\text{SiO}_3] = 1.44 \text{ M}$, $[\text{NaOH}] = 10 \text{ M}$; temperatura de curado: 85 °C).



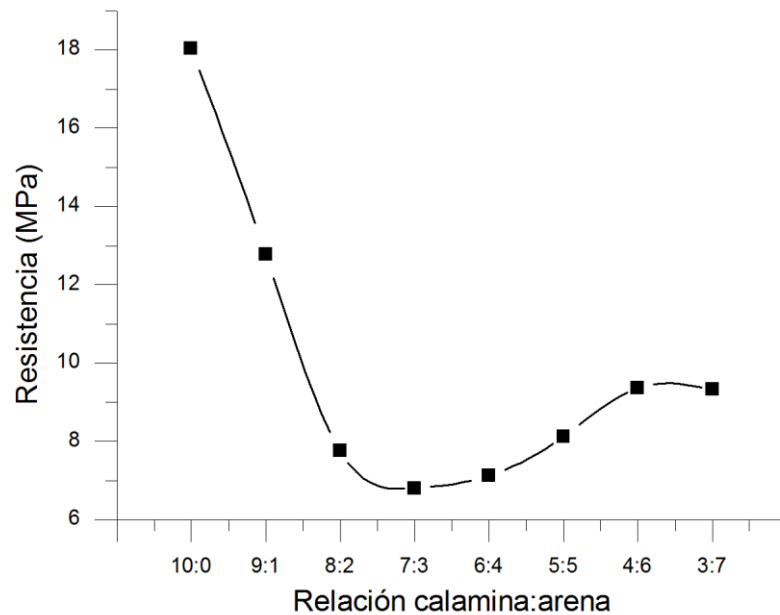
4.1.3. Efecto de la relación calamina:arena sobre la resistencia a la compresión. El tercer parámetro evaluó el impacto de la arena sobre las propiedades mecánicas de los geopolímeros sintetizados a partir del residuo industrial. La síntesis de los polímeros inorgánicos se realizó a partir de los valores óptimos de los ensayos previamente estudiados, es decir, se empleó la relación sólido/líquido de 3.5 g/mL y $\text{Na}_2\text{SiO}_3:\text{NaOH}$ 9:1.

Como se muestra en la Figura 11 hay un descenso en la fuerza con el aumento en el contenido de arena a la mezcla. La razón de sus resistencias negativas puede explicarse por la poca trabajabilidad de la mezcla, debido a que la solución alcalina no era suficiente para formar una pasta uniforme adecuada conforme se adicionaba arena. Este hecho está asociado a la fluidez de la mezcla, es decir cuanto menor es el valor de flujo, menor es la manejabilidad; consecuentemente, la cantidad de arena suministrada condujo a que la mezcla se tornara no-cohesiva, como resultado de la disminución en su fluidez y por ende su manejabilidad.¹⁰⁰ En conclusión, la disminución en el valor de flujo conduce a la reducción de su fuerza. En segundo lugar, a medida que el valor de calamina:arena disminuye (es decir, el contenido de arena aumenta), la cantidad de gel formado en el caso de un proceso de geopolimerización puede no ser suficiente para pegar todas las partículas de arena. La no unión de otras partículas sueltas conduce a la falla inicial durante la carga que resulta en la reducción de su resistencia.¹⁰¹

El valor óptimo se determinó cuando se implementó únicamente calamina al espécimen geopolimérico, con una resistencia a la compresión igual a 18.04 MPa. (Anexo C.3) El aumento en las propiedades mecánicas cuando se usó calamina puede deberse al contenido de Hierro en el residuo industrial. Aunque es verdad que las pocas investigaciones llevadas a cabo sobre el papel del hierro en la geopolimerización han dado lugar a algunas controversias, probablemente relacionadas con la naturaleza de los componentes iniciales en las mezclas de geopolímeros, mediante la técnica de espectroscopia de Mössbauer a habido indicios de la formación de enlaces Fe-O dentro de la matriz geopolimérica, sugiriendo la presencia de Fe³⁺ estructural en sitios octaédricos,¹⁰² ya sea como iones aislados o como agregados de oxihidróxido sin reaccionar, dentro de una estructura de alúmina-silicato asociada a las fases cristalinas: hematita y goetita.¹⁰³ Esta observación sugiere un reemplazo de Al³⁺ por Fe³⁺ en sitios octaédricos.¹⁰⁴ Por otro lado, los intentos de producir geopolímeros de Hierro con un contenido de Fe al 100%¹⁰⁵ dieron como resultado un gel gomoso soluble en agua que se endureció

parcialmente solo después del envejecimiento durante 361 días en un recipiente cerrado. La distribución homogénea del Hierro en todo el producto sugirió que estos nuevos sitios férricos pueden formar parte de la red estructural, y pueden no ser perjudiciales para el desarrollo de la resistencia mecánica,⁴⁰ mientras que en otras investigaciones implementar porcentajes de Fe_2O_3 mayores al 60% desmejoran las propiedades mecánicas, obteniendo materiales geopoliméricos con una resistencia máxima igual a 8.0 MPa con una cantidad de 56.7%.¹⁰⁴ Sobre la base de las consideraciones anteriores es preciso mencionar que las propiedades mecánicas del geopolímero de calamina son eficientes debido a la formación de enlaces Fe-O asociada a la estructura del Fe^{3+} de la fase Hematita α presente en el residuo industrial. (Tabla 4)

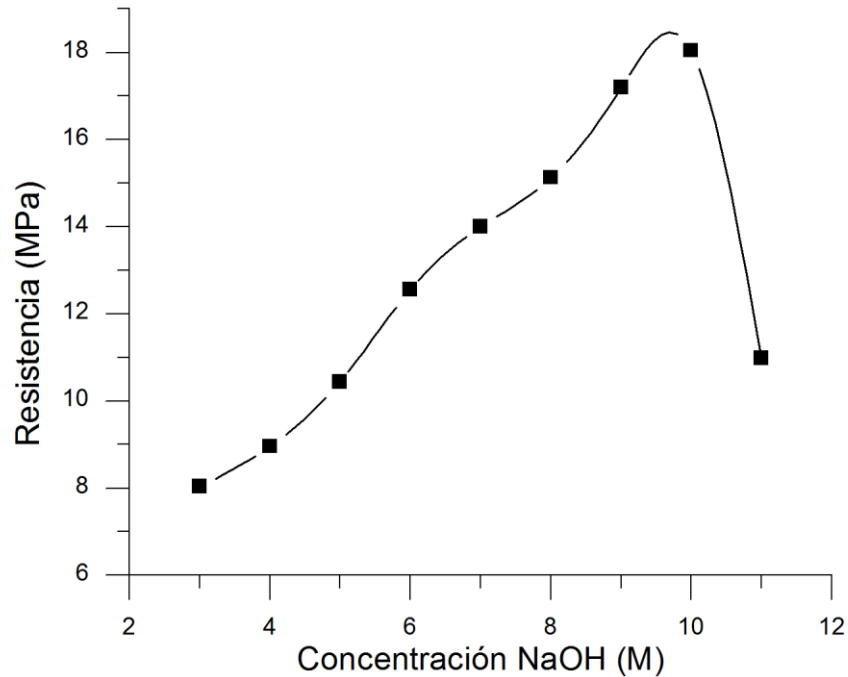
Figura 11. Efecto de la relación calamina:arena sobre la resistencia a la compresión de los geopolímeros sintetizados a partir de la calamina (fase sólida: sólido/líquido: 3.5 g/mL; fase líquida: Na_2SiO_3 :NaOH 9:1, $[\text{Na}_2\text{SiO}_3] = 1.44 \text{ M}$, $[\text{NaOH}] = 10 \text{ M}$; temperatura de 85 °C).



4.1.4. Efecto de la concentración inicial de NaOH sobre la resistencia a la compresión. La resistencia a la compresión es una función no monótona de la concentración de NaOH (Figura 12), la cual muestra un patrón creciente conforme aumenta la concentración de NaOH utilizada en la síntesis de los geopolímeros que incrementa de 3 M a 10 M. Sin embargo, las concentraciones iguales o superiores a 11 M exhiben bajas resistencias a la compresión. Los geopolímeros preparados a una concentración de 3 M de NaOH exhibieron la resistencia mecánica más baja igual a 8.04 MPa, mientras que a una concentración de 10 M de NaOH se obtuvo los mejores resultados de resistencia a la compresión, con un valor igual a 18.04 MPa (Anexo C.4). Es preciso señalar que no hubo algún efecto sobre las propiedades mecánicas del geopolímero al variar la concentración de NaOH, dado que la resistencia a la compresión máxima se dio a la misma concentración y con el mismo valor con respecto al análisis posterior.

El efecto no monótono de la resistencia a la compresión sobre la concentración de NaOH presente en la fase acuosa de la solución fuertemente alcalina, se debe a la velocidad de disolución posiblemente del Hierro y Sílice y Alúmina presentes en la calamina, que aumenta con respecto a la concentración molar de los iones hidróxido y que permite la formación de especies complejas en la fase acuosa, permitiendo acelerar el proceso de policondensación, dando lugar a la formación de una mayor red de gel.¹⁰⁶ Adicionalmente, es posible afirmar que a mayor concentración de NaOH el grado de geopolimerización aumenta considerablemente hasta la concentración de NaOH 10 M, siendo esta última el mayor grado de geopolimerización. Sin embargo, una concentración demasiado alta de NaOH puede interrumpir el proceso de geopolimerización debido a la cantidad de excesiva de iones OH^- que conducen a una reacción ineficiente y que por ende afectan significativamente las propiedades mecánicas del material geopolimérico.¹⁰⁷

Figura 12. Efecto de la concentración de NaOH sobre la resistencia a la compresión de los geopolímeros sintetizados a partir de la calamina (fase sólida: sólido/líquido: 3.5 g/mL, calamina:arena 10:0; fase líquida: Na₂SiO₃:NaOH 9:1, [Na₂SiO₃] = 1.44 M; temperatura de curado 85 °C).



4.2. Síntesis del geopolímero

En atención a lo ya expuesto referente a la optimización del método sintético, se realizó la síntesis del geopolímero, como material cementante, bajo las siguientes condiciones: la fase sólida consistió en una relación sólido/líquido y calamina:arena igual a 3.5 g/mL y 10:0 respectivamente; y la fase líquida con una relación Na₂SiO₃:NaOH 9:1 utilizando concentraciones de Na₂SiO₃ e NaOH iguales a 1.44 M y 10 M para cada reactivo. El geopolímero se sintetizó a una temperatura de 85 °C durante 31 horas.

4.3. Caracterización estructural de las materias primas y el geopolímero

4.3.1. Análisis por Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier de Reflectancia Atenuada (FTIR-ATR). El espectro infrarrojo de la calamina muestra las bandas de absorción características del residuo industrial por su alto contenido de Hierro. En el espectro infrarrojo de este residuo se observa la banda correspondiente a la flexión del enlace Fe-O a 458 cm^{-1} , así como la flexión metal-oxígeno para la estructura de espinela de la Ferrita a 560 cm^{-1} .

Comparando el espectro infrarrojo de la materia prima para la síntesis del material geopolimérico (Figura 13, a) con el espectro obtenido del geopolímero, se determinó que todas las bandas de absorción atribuidas al residuo industrial se manifiestan en el polímero inorgánico sintetizado. (Figura 13, b) No obstante, una nueva banda comprendida entre $860\text{ a }980\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la tensión de enlace (Si-O(Si-O-M⁺)) sugiere que la síntesis del nuevo material con posible aplicación cementante se obtuvo.

En el espectro infrarrojo del cemento (Figura 14) se muestran las bandas de absorción a 876.4 cm^{-1} y 933.5 cm^{-1} correspondientes al estiramiento simétrico y asimétrico de los enlaces Si-O de las unidades tetraédricas de SiO_4^{4-} características de la Hatrurita (Alita), uno de los principales constituyentes del cemento. Por otro lado, las bandas de absorción situadas cerca de 521.27 cm^{-1} y 466.3 cm^{-1} se deben a la flexión simétrica y asimétrica de los enlaces O-Si-O de la Belita, así como a grupos octaédricos AlO_6 del Aluminato Tricálcico cubico. La coloración gris propia del cemento de uso tradicional es particular de las fases ferrita presentes en el material, como consecuencia se pudo divisar una serie de bandas de baja intensidad en el rango de $620\text{ a }670\text{ cm}^{-1}$ aproximadamente debido al estiramiento de $[(\text{Fe}, \text{Al})\text{O}_4^{5-}]$. Se debe agregar que, los carbonatos son de igual forma un componente esencial en cualquier cemento, es por ello que, se aprecian las bandas de absorción a 711 cm^{-1} y 1430 cm^{-1} atribuidas a la fase de Carbonato de Calcio debido a los modos de vibración fuera del plano y la tensión asimétrica de los enlaces C-O-C del ion libre CO_3^{2-} .

Figura 13. Espectro Infrarrojo de (a) Calamina y (b) Geopolímero.

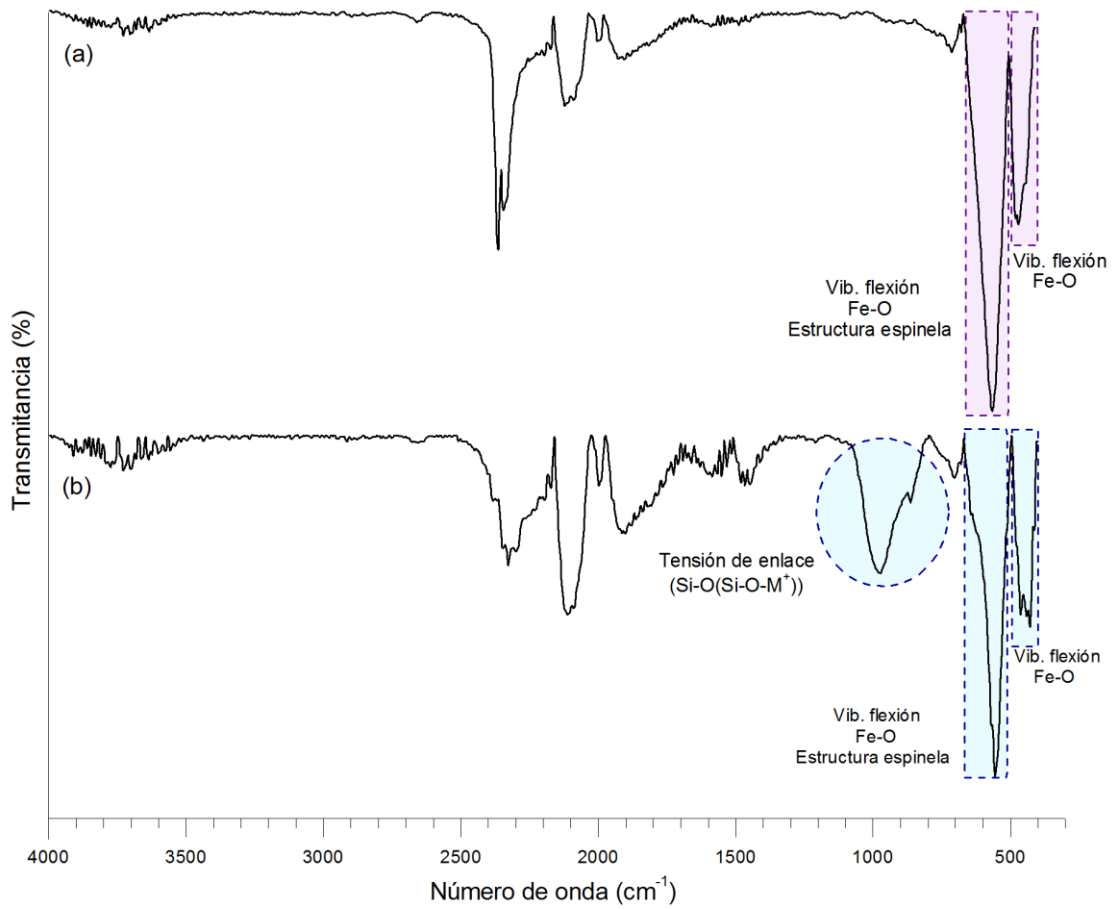
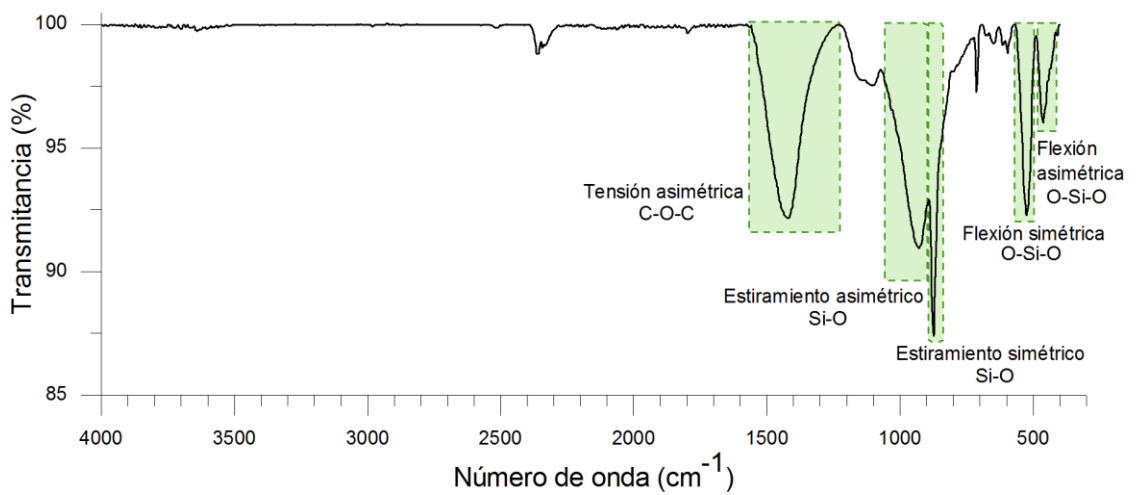


Figura 14. Espectro Infrarrojo del cemento.



4.3.2. Análisis por Difracción de Rayos X (DRX). El estudio de fase estructural del residuo calamina, geopolímero y cemento se realizó mediante la técnica de Difracción de Rayos X (DRX). En el difractograma de la calamina (Figura 7, a) y del geopolímero (Figura 7, b) se observó como primera característica que las fases mineralógicas son las mismas para ambos casos, en el cual se encontraron picos intensos de diversos minerales, siendo la Magnetita (33.1° , 35.4° , 36.0° , 43.2° y 65.6°). Hematita alfa (24.1° , 33.2° , 41.7° , 49.5° y 54.0°) y el Óxido de Hierro (33.2° , 41.7° y 60.4°) las fases mayoritarias con porcentajes comprendidos entre 50-55%, 16-21% y 14-19% respectivamente; y en menor proporción la fase Magnetita alta con valores inferiores a 9%. (Tabla 4)

Si bien, no se observó una nueva fase mineralógica en el geopolímero obtenido, resulta preciso indicar que en el perfil de difracción se observaron reflexiones adicionales a 29.09° , 41.95° , 49.64° y 52.51° valores de 2θ , que no pudieron ser asignadas a alguna fase reportada en la base de datos. Por consiguiente, se podría atribuir estas señales a la formación de una fase propia del nuevo material, dado que en el espectro infrarrojo del geopolímero se aprecia una nueva señal característica de la tensión de enlace ($\text{Si-O}(\text{Si-O-M}^+)$). Este hecho se respalda con el aumento en la intensidad del área comprendida entre 3° a 15° valores de 2θ , indicando un aumento en la amorficidad del material geopolimérico, que es característico en los polímeros inorgánicos, en contraste con la calamina.

En cuanto al difractograma del cemento mostrado en la Figura 15, se pueden observar reflexiones de alta intensidad características del calcio-olivino (34.6° , 37.9° , 40.5° , 54.0° y 71.2°) con un porcentaje igual a 22.0%. Además, de presentar las fases de Hatrurita y Calcita de Magnesio a concentraciones de 16.0% para las dos fases y en menor proporción la Forsterita y Calcita a concentraciones iguales a 8.0% y 3.0% respectivamente. (Tabla 6)

Figura 15. Difractograma del cemento (C*: Calcio-olivino, H: Hatrurita, M: Calcita de Magnesio, F: Forsterita, C: Calcita)

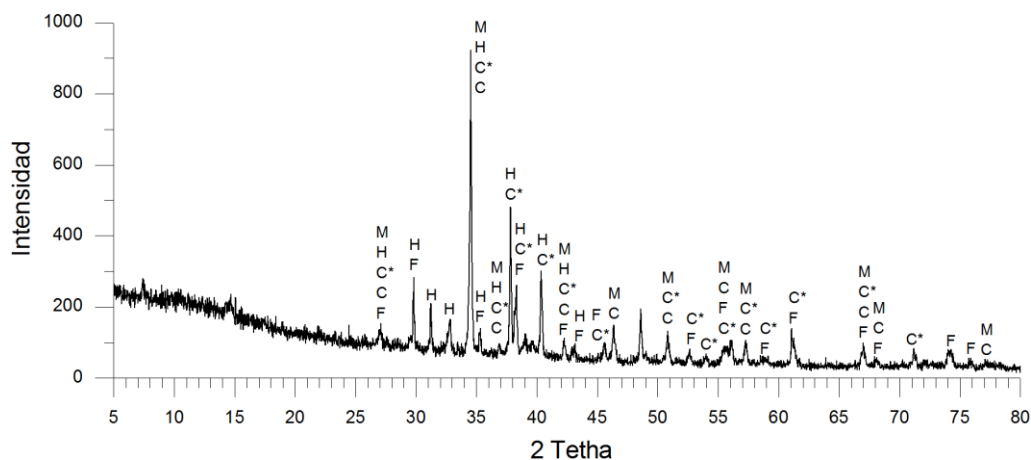


Tabla 6. Análisis mineralógico cuantitativo del cemento.

Fase	Nombre	Cuantitativo
Ca_2SiO_4	Calcio-olivino	22.0%
$\text{Fe}_{4.94}\text{Mn}_{2.06}\text{O}_{24}\text{P}_6$	Hierro fosfato de Manganeseo	19.0%
Ca_3SiO_5	Hatrurita	16.0%
$\text{Mg}_{0.06}\text{Ca}_{0.94}\text{CO}_3$	Calcita de Magnesio	16.0%
$\text{Al}_{1.2}\text{Ca}_{2.8}\text{Fe}_{8.7}\text{O}_{20}\text{Si}_5$	Calcio silicato de Aluminio y Hierro	16.0%
Mg_2SiO_4	Forsterita	8.0%
CaCO_3	Calcita	3.0%

4.3.3. Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Mediante la técnica de microscopia electrónica de barrido fue posible distinguir morfológicamente las fases presentes en el residuo industrial calamina tras el análisis por difracción de rayos X. En las micrografías se observaron granos esféricos de forma irregular característicos de la Magnetita, así como la presencia, en menor proporción, de láminas tipo aguja de la Hematita y estructuras isométricas propias del Óxido de Hierro. (Figura 16)

Por lo que se refiere, al geopolímero sintetizado a partir de la calamina, se pudo divisar que el material resultante es poroso y que la mayoría de los compuestos presentes en la calamina se mezclaron casi por completo. Sin embargo, algunas partículas no reaccionaron divisoando algunas zonas con una morfología tipo aguja características de la Hematita. (Figura 17)

En la morfología del mortero de cemento a 8 días de curado (Figura 18) se observa una superficie homogénea con trazas de material sin reaccionar. Además, se pudo divisar fases de silicatos de calcio como de la calcita.

4.3.4. Análisis por Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS).

Los resultados semicuantitativos del análisis elemental EDS de la calamina (Tabla 7, Figura 19) y del geopolímero (Tabla 8, Figura 20) permiten observar que la cantidad de Hierro en la matriz geopolimérica disminuye hasta un 20% en contraste con el residuo industrial. Por el contrario, la cantidad de Silicio aumenta en el geopolímero, además de observar la presencia de Sodio con hasta un 10.51%, debido a la activación alcalina con Na_2SiO_3 e NaOH . Se debe agregar que, en el material geopolimérico no hubo presencia de Aluminio a diferencia de la materia prima usada para la síntesis, y la cantidad de Oxígeno en ambos casos se mantuvo constante.

El análisis EDS referente a la muestra de cemento (Tabla 9, Figura 21) indica que el material esta mayoritariamente constituido por átomos de Oxígeno, Silicio y Calcio con valores iguales a 35.01%, 21.55% y 16.67% respectivamente, y en menor proporción Hierro y Aluminio con porcentajes comprendidos entre 0.7 a 3.0%, debido a los Silicatos, Carbonatos de Calcio y Ferro-aluminatos que son compuestos característicos del cemento.

Figura 16. Micrográficas de la calamina con magnificación a (a) 300x y (b) 1500x.

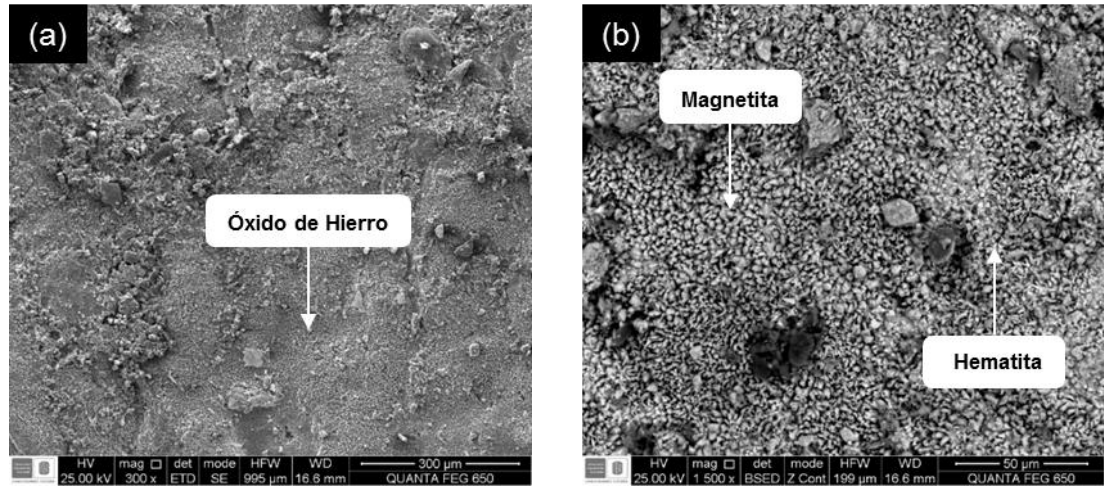


Figura 17. Micrográficas del geopolímero con magnificación a (a) 300x y (b) 1500x.

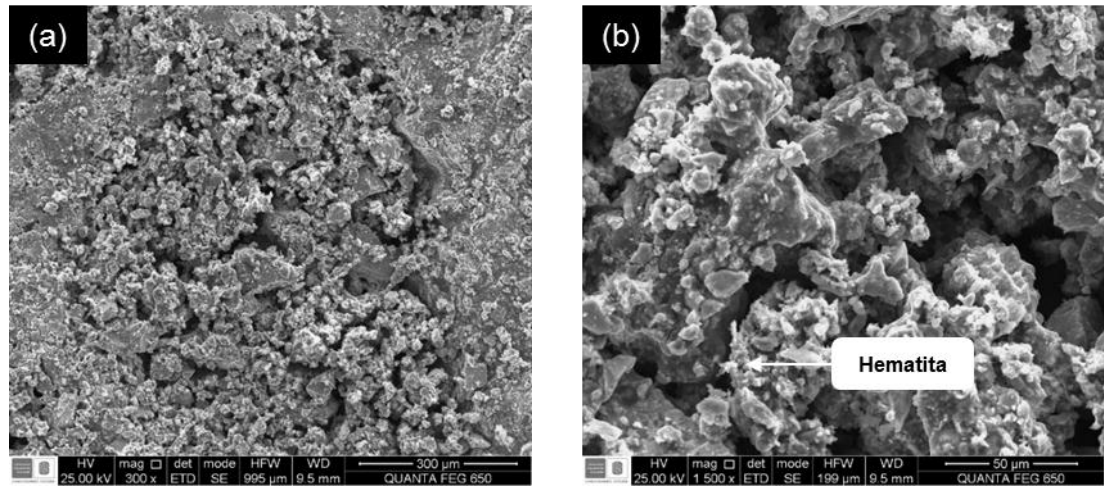


Figura 18. Micrográficas del cemento con magnificación a (a) 80x y (b) 300x.

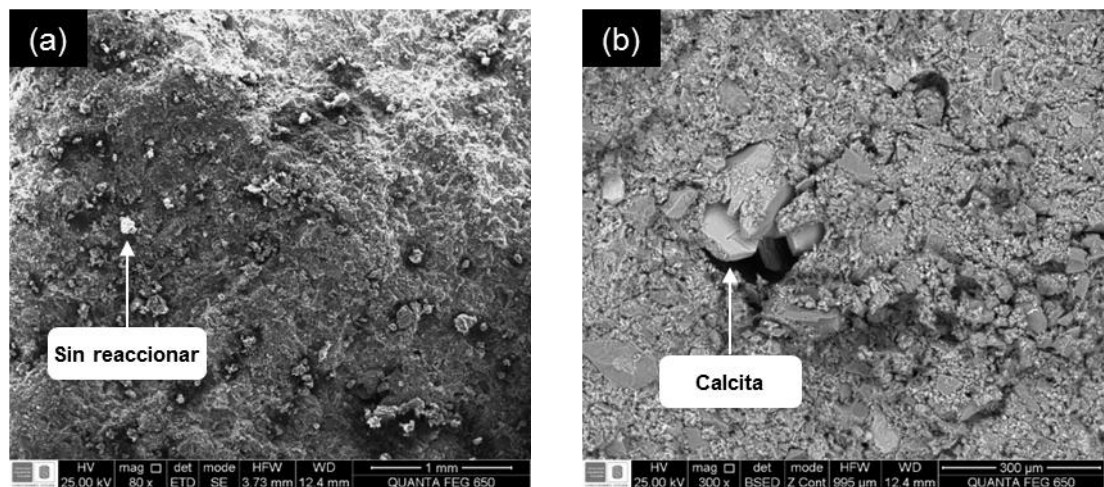


Tabla 7. EDS de la calamina.

Elemento	Wt%	At%
Fe	70.19	41.84
O	19.82	41.37
C	3.59	10.95
Si	2.82	3.34
Mn	0.70	0.42
Cu	0.64	0.34
Al	0.53	0.65
Ca	0.53	0.44
S	0.42	0.43
Cr	0.34	0.22
Matriz	Corrección	ZAF

Tabla 8. EDS del geopolímero.

Elemento	Wt%	At%
Fe	50.28	23.33
O	19.73	31.95
C	12.44	26.83
Na	10.51	11.85
Si	6.01	5.54
Mn	0.60	0.29
Cr	0.43	0.21
Matriz	Corrección	ZAF

Tabla 9. EDS del cemento.

Elemento	Wt%	At%
O	35.01	43.23
Si	21.55	15.16
Ca	16.67	8.22
C	16.55	27.23
Al	3.73	2.73
Fe	2.86	1.01
K	1.10	0.56
Na	0.78	0.67
Mg	0.78	0.64
S	0.47	0.29
P	0.25	0.16
Ti	0.23	0.10
Matriz	Corrección	ZAF

Figura 19. Espectro EDS de la calamina.

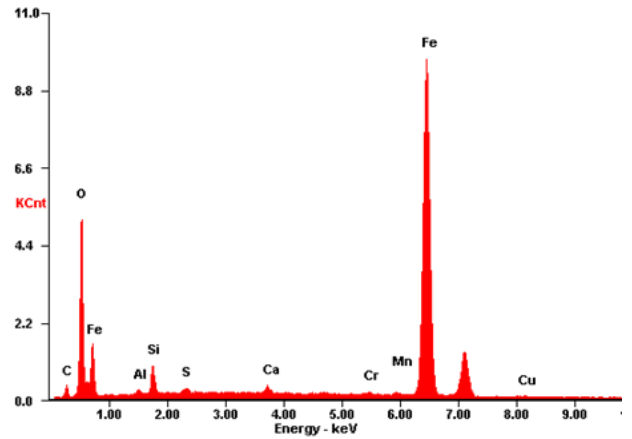


Figura 20. Espectro EDS del geopolímero.

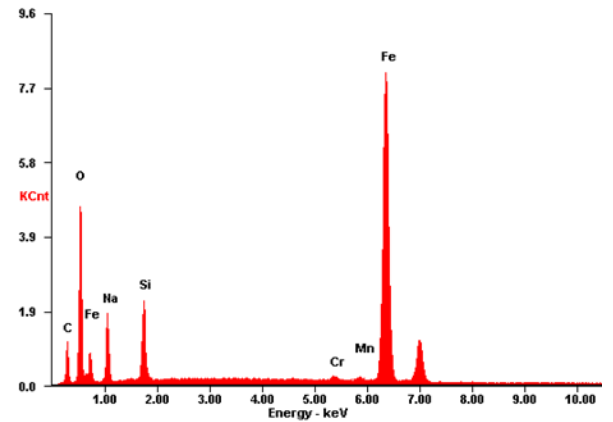
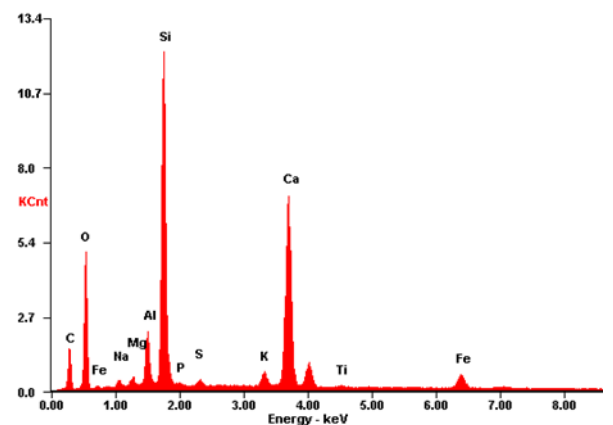


Figura 21. Espectro EDS del cemento.



4.4. Morteros

4.4.1. Caracterización mecánica

4.4.1.1. Resistencia mecánica. Los morteros patrón y sustituidos al 10, 20 y 30% por el material geopolimérico, fueron sometidos a un periodo de acondicionamiento, conocido como curado. Luego de transcurrido el tiempo de inmersión de 1, 3, 7, 14, 28, 41, 90 y 120 días se midió la resistencia a la compresión para todos los especímenes, conforme a la Norma Icontec 220.⁸⁹ (Tabla 10, Figura 22)

Los resultados obtenidos en las pruebas mecánicas mostraron que los especímenes sustituidos con el 10% de geopolímero exhibían un comportamiento similar a la curva obtenida por los morteros patrón en el periodo de inmersión de 1 a 90 días. Sin embargo, a la edad de 120 días los especímenes sustituidos al 10% aumentaron sus propiedades mecánicas con una fuerza igual a 16.5 MPa, 1.3 unidades por encima de la resistencia a la compresión de los morteros patrón a dicha edad. Este hecho sugiere que el material geopolimérico sustituido al 10% podría contribuir significativamente a las propiedades mecánicas del cemento.

Los morteros elaborados con 20% de geopolímero evidenciaron un comportamiento similar con respecto a las muestras patrón y sustituidas al 10% hasta los 41 días de inmersión. No obstante, a la edad de 28 días de curado, los morteros redujeron significativamente sus propiedades mecánicas hasta 10.5 MPa, una diferencia de 2.3 MPa en relación con las muestras patrón. Por el contrario, los especímenes sustituidos al 10% de geopolímero contaron con propiedades mecánicas cercanas con una razón de 0.7 unidades de fuerza en concordancia con las muestras de cemento a la misma edad. En cuanto a los 90 días de acondicionamiento, los morteros sustituidos por el 20% de material geopolimérico desarrollaron una resistencia a la compresión igual a 14 MPa, es decir, mejoraron sus propiedades en comparación con los especímenes al 10% en ese periodo. Posterior a ello, la

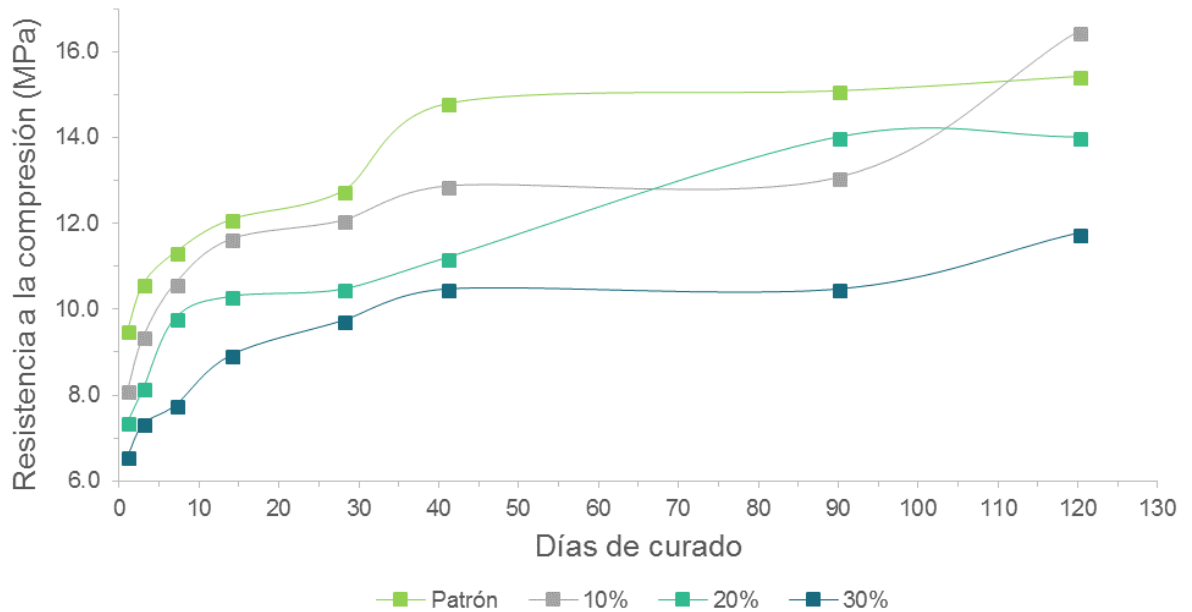
resistencia a la compresión se mantuvo constante pero no fue suficiente para alcanzar el valor óptimo de la fuerza a los 120 días de los especímenes al 10%.

Por otra parte, los especímenes sustituidos al 30% presentaron un aumento gradual en sus propiedades mecánicas a lo largo del periodo de acondicionamiento, similar a los morteros patrón, con una resistencia de 11.8 MPa a la edad de 120 días. Sin embargo, en contraste con las propiedades mecánicas, las muestras al 30% estuvieron muy por debajo de los resultados obtenidos por los morteros al 10% y 20%.

Tabla 10. Promedio Aritmético de la resistencia a la Compresión para cada porcentaje de sustitución.

Días de curado	Resistencia a la compresión (MPa)			
	Patrón	10%	20%	30%
1	9.5	8.1	7.4	6.6
3	10.6	9.4	8.2	7.3
7	11.3	10.6	9.8	7.8
14	12.1	11.6	10.3	8.9
28	12.8	12.1	10.5	9.7
41	14.8	12.9	11.2	10.5
90	15.1	13.1	14.0	10.5
120	15.4	16.5	14.0	11.8

Figura 22. Resistencia a la Compresión para cada porcentaje de sustitución.

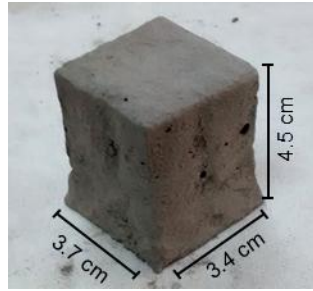


4.4.2. Resistencia química

4.4.2.1. Resistencia de los morteros sometidos a un medio abrasivo: HCl.

La exposición de los especímenes patrón y sustituidos con el material geopolimérico en medio ácido condujo a un deterioro visible en los morteros, particularmente en las caras laterales en comparación con las caras superior e inferior. A causa de ello, las dimensiones de los morteros se vieron mayormente afectadas al ancho y profundidad con pérdidas de entre 1.3 a 1.6 cm en comparación con la altura que solo se vio afectada por 0.5 cm aproximadamente, para todos los especímenes. (Figura 23) En los marcos de las observaciones anteriores es evidente que los especímenes exhibieran pérdidas de peso entre 46.1 a 50.6%. (Tabla 11)

Figura 23. Mortero después de ser sometido al ataque con HCl.

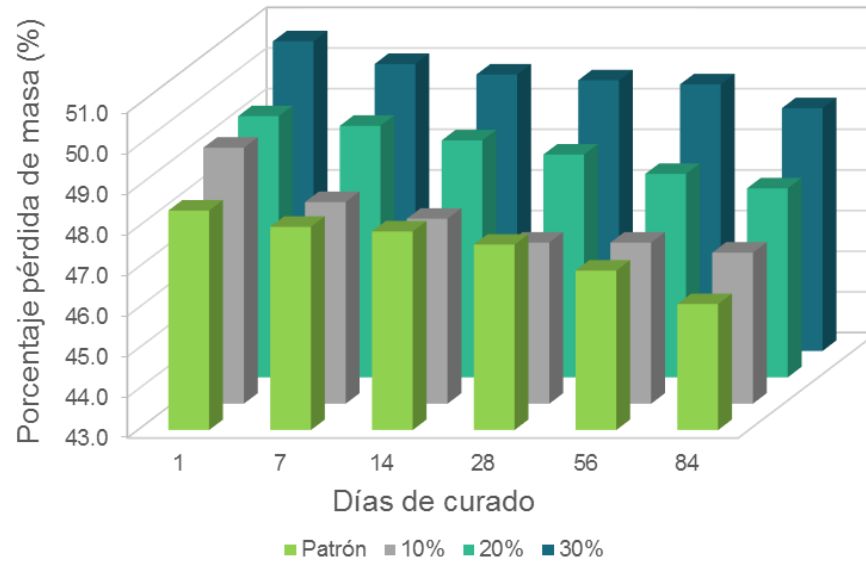


Como se aprecia en la Figura 24 los morteros patrón y sustituidos al 10, 20 y 30% de geopolímero manifestaron un comportamiento similar con respecto a sus pérdidas de masa a lo largo del periodo de acondicionamiento. En relación con los especímenes al 10%, se observó una pérdida de masa menor a los 7, 14 y 28 días de curado en contraste con los morteros patrón, con una diferencia de pérdida en masa igual a 0.3-0.6%. Sin embargo, periodos de acondicionamientos superiores indicaron que los especímenes con 10% de material geopolimérico aumentaban gradualmente su pérdida en masa con respecto al cemento. Por otro lado, los morteros sustituidos al 30% perdieron la mayor cantidad de masa sobre los especímenes patrón y sustituidos al 10 y 20%. Se debe agregar que los morteros al 10 y 20% resistieron más al ataque con ácido, en cuanto a pérdida de masa se refiere, a lo largo del periodo de acondicionamiento.

Tabla 11. Porcentaje pérdida de masa para todos los morteros sustituidos posterior al ataque con ácido HCl.

Días de curado	Porcentaje pérdida de masa			
	Patrón	10%	20%	30%
1	48.4	49.3	49.4	50.6
7	48.0	48.0	49.2	50.1
14	47.9	47.6	48.8	49.8
28	47.6	47.0	48.5	49.7
56	46.9	47.0	48.0	49.6
84	46.1	46.7	47.6	49.0

Figura 24. Porcentaje pérdida de masa de los morteros patrón y sustituidos posterior al ataque con HCl.

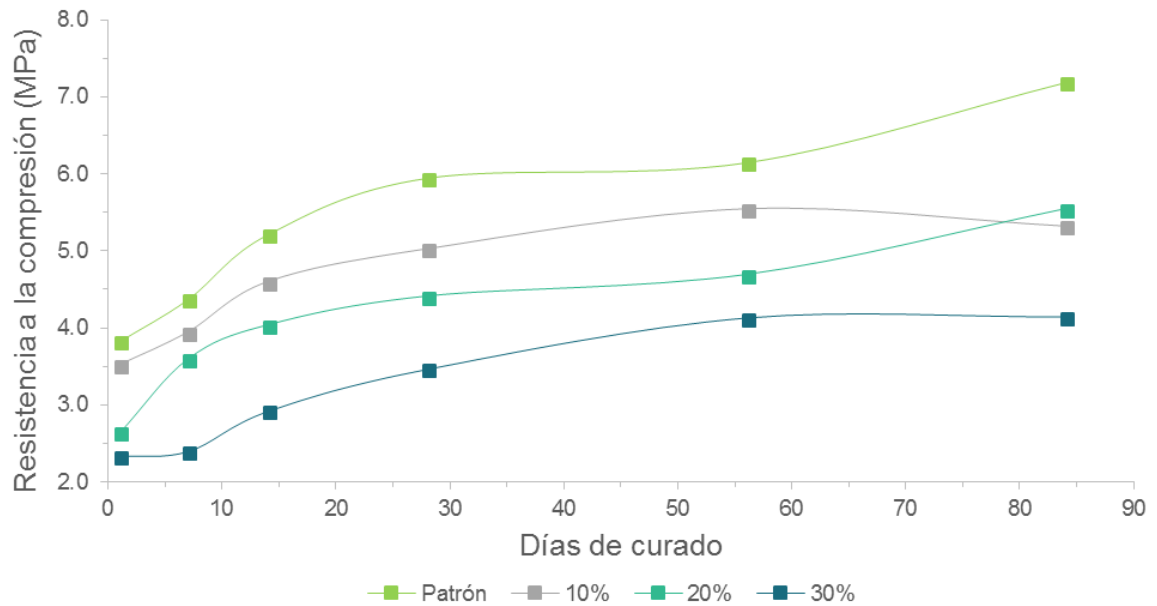


En relación con las propiedades mecánicas de los especímenes, se evaluaron las resistencias a la compresión durante periodos de acondicionamiento de 1, 7, 14, 28, 56 y 84 días. (Tabla 12) Como se observa en la Figura 25, la tendencia en las curvas de resistencia mecánica para los especímenes patrón y sustituidos al 10, 20 y 30% son semejantes entre sí, con un aumento gradual en sus propiedades mecánicas conforme aumentaba el tiempo de curado. Sin embargo, de todos los especímenes sustituidos con el material geopolimérico y en comparación con las muestras patrón, se determinó que los morteros al 10% tenían mejores resistencias mecánicas luego de ser sometidos al medio corrosivo, con una resistencia a la compresión igual a 5.3 MPa a los 84 días de curado. Por el contrario, los especímenes con las propiedades mecánicas más bajas fueron los sustituidos al 30% de geopolímero, con una resistencia mecánica final equivalente a 4.1 MPa.

Tabla 12. Promedio aritmético de la resistencia a la compresión de los morteros patrón y sustituidos posterior al ataque con ácido.

Días de curado	Resistencia a la compresión (MPa)			
	Patrón	10%	20%	30%
1	3.8	3.5	2.6	2.3
7	4.4	3.9	3.6	2.4
14	5.2	4.6	4.0	2.9
28	5.9	5.0	4.4	3.5
56	6.1	5.5	4.7	4.1
84	7.2	5.3	5.5	4.1

Figura 25. Resistencia a la compresión de los morteros patrón y sustituidos posterior al ataque con ácido.



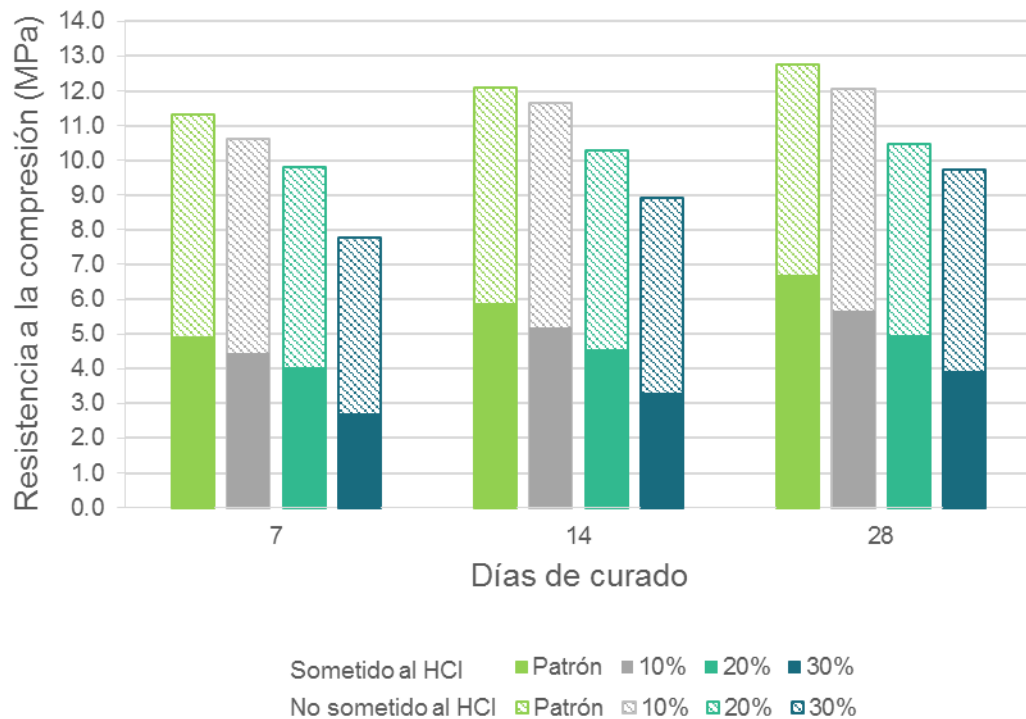
En relación con las observaciones realizadas para los especímenes antes y después del ataque con ácido, es preciso resaltar que a los 7, 14 y 28 días de acondicionamiento, los especímenes al 30% resistieron mejor al ataque con ácido dado que la diferencia en pérdida de resistencia a la compresión en ese periodo

estuvo comprendida entre 5.4 a 6.3 MPa, seguidos por los morteros al 20%, 10% y patrón. (Tabla 13, Figura 26)

Tabla 13. Diferencia de la resistencia a la compresión antes y después del ácido para los morteros patrón y sustituidos.

Días de curado	Δ Resistencia a la compresión (MPa)			
	Patrón	10%	20%	30%
7	7.0	6.7	6.2	5.4
14	6.9	7.0	6.3	6.0
28	6.8	7.0	6.1	6.3

Figura 26. Diferencia de la resistencia a la compresión antes y después del ácido para los morteros patrón y sustituidos.



La morfología de los especímenes sustituidos con 30% de geopolímero curados a 28 días antes y después de ser sometidos a un medio abrasivo de Ácido Clorhídrico se pueden observar en la Figura 27 y Figura 28 respectivamente con magnificaciones de 80x y 3000x.

En la microestructura del espécimen previo al ataque con HCl (Figura 27) se observa una superficie homogénea con ligeras cantidades de material sin reaccionar. Asimismo, se pudo divisar áreas de Silicato dicálcico y/o tricálcico anhidros procedentes del cemento sin hidratar posiblemente de las fases Calcio-olivino y Hematita, como la presencia de filamentos o agujas característicos de la Hematita.

En relación con la morfología del mortero sometido al ataque con HCl, (Figura 28) se evidenciaron daños y deterioros en la superficie del espécimen debido a los productos de hidratación de Calcio que eran vulnerables al ataque con ácido. Además, las partículas sin reaccionar observadas en el mortero previo a la inmersión en ácido no se divisaron, posiblemente por la lixiviación de la cal libre, como de la Calcita sin reaccionar, a consecuencia de la penetración del ácido.

En general, el ataque del ácido al espécimen compuesto por 70% de cemento y 30% de geopolímero, surge de la siguiente manera: en el caso del cemento el Hidróxido de Calcio y los Sulfoaluminatos de Calcio se descomponen primero a medida que desciende el pH, seguido de la descalcificación del hidrato de silicato cálcico. La relación relativamente alta de Calcio a Silicio del constituyente prevalente de la pasta de los silicatos cálcicos del cemento deja una capa porosa en sus capas externas que no puede mitigar un mayor ataque de ácido. Por otro lado, el constituyente de Hidrato de Aluminosilicato alcalino o alcalinotérreo del aglutinante polimérico forma una capa protectora de gel de sílice densa en su superficie exterior lo que disminuye la velocidad del ataque adicional del ácido.¹⁰⁸ Además, cuando la superficie del mortero es sometida al ácido, los protones ingresan a la matriz y neutralizan los iones Hidroxilo contenidos en los productos de hidratación, causando que los iones de Calcio, Hierro, Aluminio y Sulfato entren principalmente en la

solución de poros difundiendo hasta la superficie del mortero, lo que se llegaría a pensar que el alto contenido de Hierro en el geopolímero resista con el ataque antes que los materiales silicoaluminatos.¹⁰⁹ Es así como los morteros con mayor contenido de material geopolimérico exhibieron mejores resistencias mecánicas al ataque ácido comparado con los morteros patrón.

Figura 27. Micrografías del mortero de cemento sustituido con 30% de geopolímero previo al ataque con HCl con magnificación a (a) 80x y (b) 3000x.

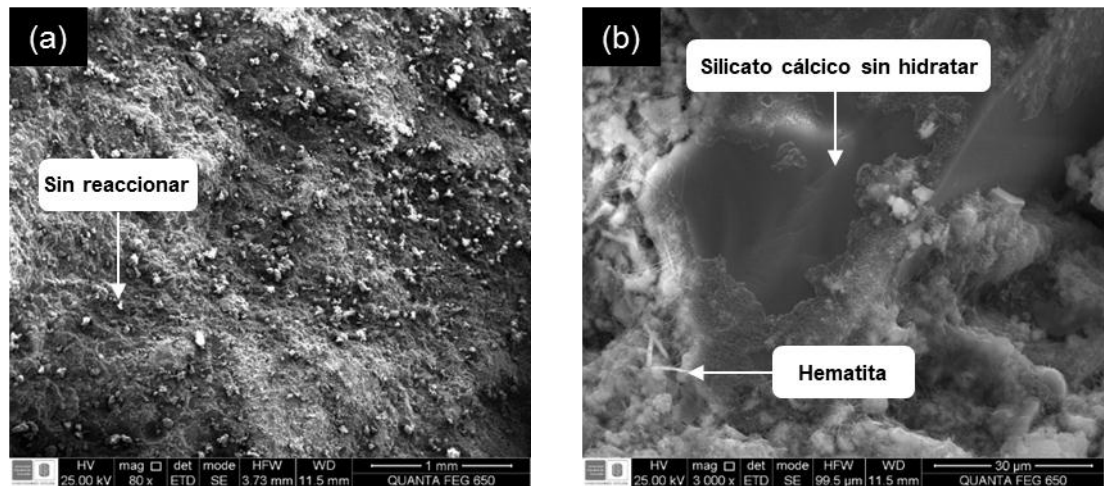


Figura 28. Micrografías del mortero de cemento sustituido con 30% de geopolímero posterior al ataque con HCl con magnificación a (a) 80x y (b) 3000x.

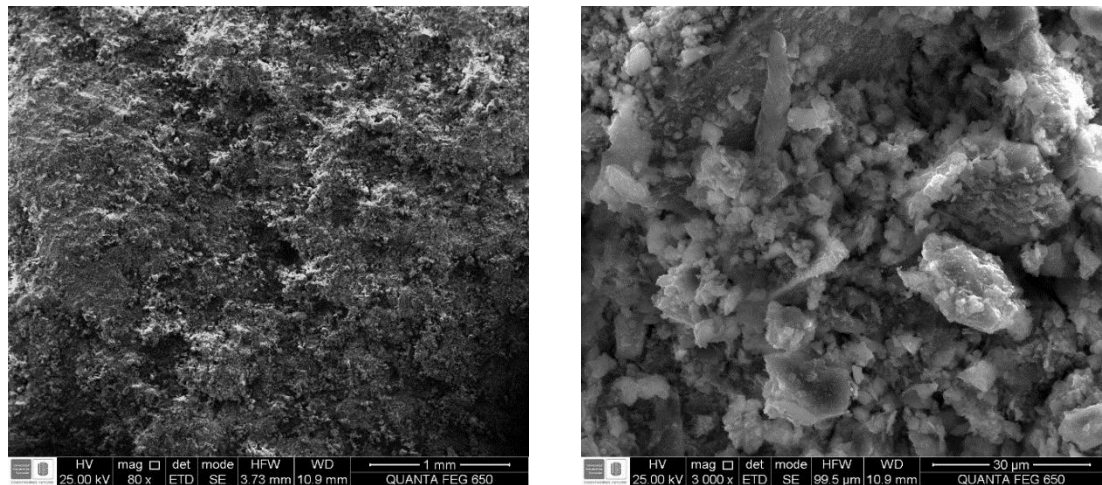


Tabla 14. EDS del mortero de cemento sustituido con 30% de geopolímero curado a 28 días previo al ataque con HCl.

Elemento	Wt%	At%
O	37.80	46.57
Si	22.78	15.98
C	14.80	24.29
Ca	11.09	5.45
Fe	5.55	1.96
Al	4.24	3.10
Na	1.41	1.21
K	1.22	0.62
Mg	0.71	0.58
S	0.40	0.25
Matriz	Corrección	ZAF

Figura 29. Espectro EDS del mortero de cemento sustituido con 30% de geopolímero curado a 28 días previo al ataque con HCl.

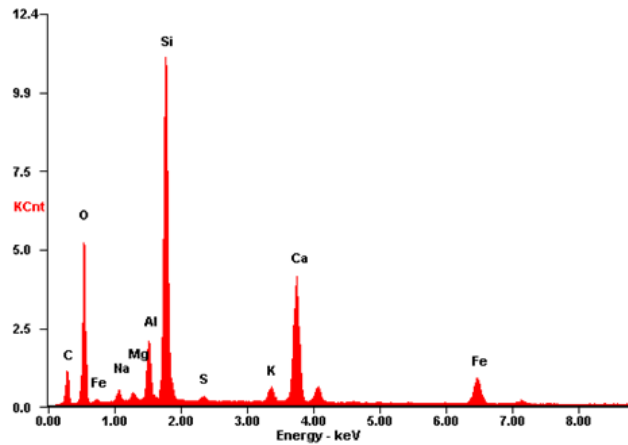
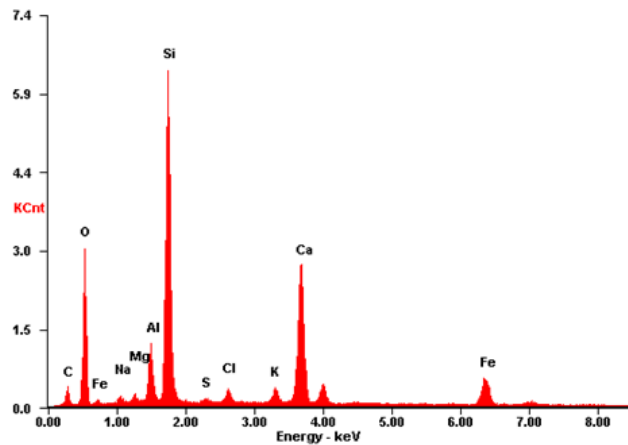


Tabla 15. EDS del mortero de cemento sustituido con 30% de geopolímero curado a 28 días posterior al ataque con HCl.

Elemento	Wt%	At%
O	38.27	50.24
Si	24.69	18.47
Ca	13.40	7.02
C	9.00	15.47
Fe	6.23	2.34
Al	4.20	3.27
K	1.27	0.68
Cl	1.12	0.66
Na	0.88	0.81
Mg	0.67	0.58
S	0.27	0.18
Matriz	Corrección	ZAF

Figura 30. Espectro EDS del mortero de cemento sustituido con 30% de geopolímero curado a 28 días posterior al ataque con HCl.



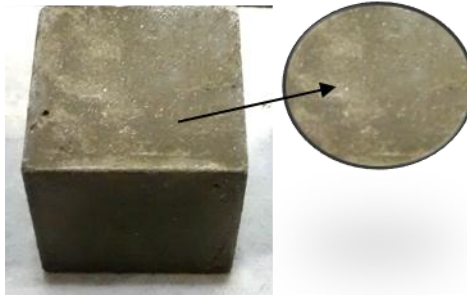
En el análisis elemental por EDS de los especímenes sustituidos al 30% curados a 28 días antes (Tabla 14, Figura 29) y después (Tabla 15, Figura 30) del ataque con

HCl, fue posible determinar que la cantidad de Silicio y Calcio en el mortero sometido al medio abrasivo aumentaron ligeramente sus porcentajes hasta 24.69% y 13.40% respectivamente. También resulta importante destacar que tanto la cantidad de Sodio como de Azufre disminuyeron considerablemente posterior al ataque con HCl, además de observar la presencia de Cloro en el espécimen.

4.4.2.2. Resistencia de los morteros sometidos a un medio abrasivo: Na_2SO_4 . Los sulfatos se pueden desarrollar de manera natural en el suelo, las aguas subterráneas, en los efluentes industriales y en los desechos químicos y mineros, así como también el agua de mar. El deterioro de los materiales cementantes expuestos a sulfatos es el resultado de la reacción química de la matriz de cemento, con agentes agresivos que penetran en su interior, dando lugar a dos reacciones principales: la reacción del sulfato con Hidróxido de Calcio liberado durante la hidratación del cemento, formando Sulfatos de Calcio (yeso) y/o la reacción del Sulfato de Calcio con el Aluminato de Calcio hidratado, dando lugar a la formación de Sulfoaluminato de Calcio (Etringita). Estas dos reacciones dan como resultado un incremento en el volumen de sólidos a causa de la expansión y descomposición de los concretos expuestos a soluciones de sulfatos.

El ataque con Sulfato de Sodio a los morteros de cemento y sustituidos al 10, 20 y 30% por geopolímero no evidenciaron físicamente deterioro alguno sobre sus superficies. No obstante, se observaron algunos cristales en forma de agujas sobre todas las caras expuestas al agente abrasivo. (Figura 31) La pérdida de masa y las propiedades mecánicas se midieron para todos los especímenes preparados luego de ser sometidos al ataque con Sulfato de Sodio. En la Figura 32 (Tabla 16) se puede observar que los especímenes al 10% perdieron casi la misma cantidad de masa que los morteros patrón, en comparación con las muestras al 20% y 30% que asemejaron pérdidas de masa entre sí. Sin embargo, es importante resaltar que todos los especímenes tuvieron un rango de pérdida en masa comprendido entre 10 a 12% lo que permite establecer que todos los especímenes preparados son resistentes al ataque con sulfatos.

Figura 31. Mortero después de ser sometido al ataque con Sulfato.



En cuanto a las resistencias mecánicas (Figura 33, Tabla 16), las cuales concordaron con la pérdida en masa de los especímenes, se observó un decaimiento en las resistencias a la compresión a medida que aumentaba la cantidad de geopolímero sustituido. Por consiguiente, los especímenes al 10% presentaron mejores resistencias a la compresión igual a 6.3 MPa, mientras que los morteros al 20 y 30% tuvieron resistencias menores iguales a 5.4 y 4.5 MPa respectivamente, comparadas con las muestras patrón con una resistencia de 7.6 MPa.

Tabla 16. Porcentaje pérdida de masa y resistencia a la compresión de los morteros patrón y sustituidos posterior al ataque con sulfato.

Especímen	Pérdida de masa (%)	Resistencia a la compresión (MPa)
Patrón	10.0	7.6
10%	10.2	6.3
20%	11.7	5.4
30%	11.3	4.5

Figura 32. Porcentaje pérdida de masa de los morteros patrón y sustituidos posterior al ataque con sulfato.

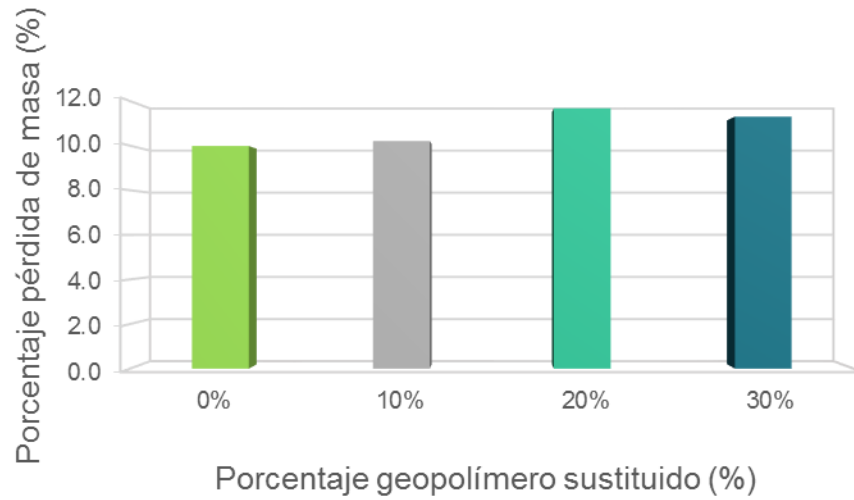
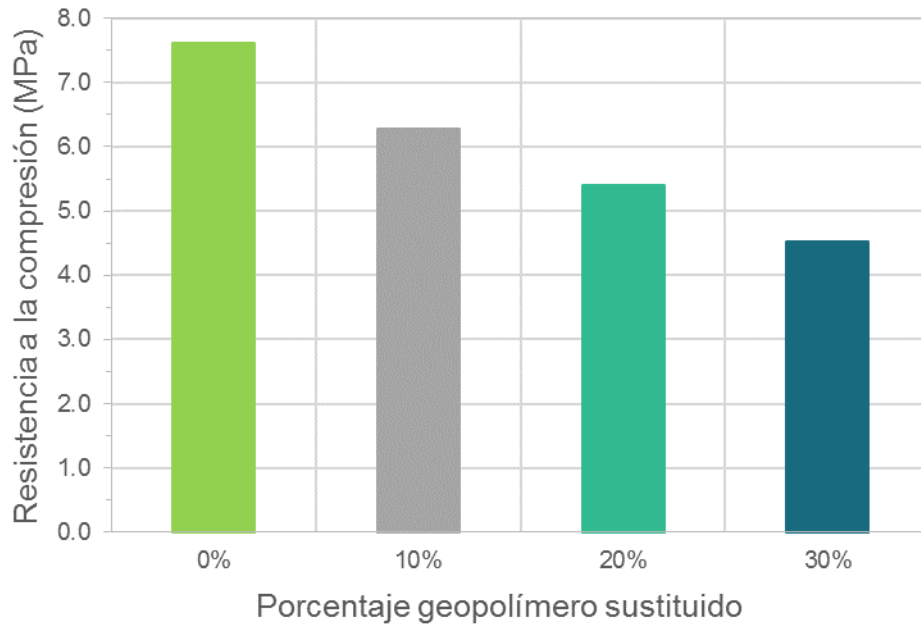


Figura 33. Resistencia a la compresión de los morteros patrón y sustituidos posterior al ataque con sulfato.



5. CONCLUSIONES

La optimización del método sintético se llevó a cabo evaluando el efecto de la relación sólido/líquido, $\text{Na}_2\text{SiO}_3:\text{NaOH}$, calamina:arena y la concentración inicial de NaOH utilizando el residuo industrial calamina como materia prima para la síntesis de nuevos geopolímeros con propiedades cementantes. Demostrando así, que las variables en el método sintético de los especímenes geopoliméricos afectan en gran medida la resistencia mecánica del polímero inorgánico.

Mediante las técnicas de caracterización de Espectroscopia Infrarroja, Difracción de rayos X, Microscopia Electrónica de Barrido y Espectroscopia de Energía Dispersiva de rayos X se corroboró la síntesis del nuevo geopolímero obtenido a partir del residuo industrial calamina.

El método sintético para la obtención de geopolímeros resulta económico debido al uso de reactivos de muy bajo costo además de ser un procedimiento amigable con el medio ambiente, dado que, evita la formación de subproductos e incorpora materias primas como residuos industriales que continúan siendo una problemática ambiental.

Los morteros sustituidos con 10%, 20% y 30% del nuevo geopolímero demostraron un comportamiento similar en sus propiedades mecánicas hasta los 41 días de curado. Sin embargo, fue preciso establecer que conforme aumenta el porcentaje de material geopolimérico en el mortero, la resistencia a la compresión disminuye en un grado menor, siendo el mortero con 10% del nuevo material, el espécimen con mejores propiedades mecánicas en relación con el mortero patrón a los 120 días de curado.

La resistencia a la compresión de los especímenes patrón y sustituidos con el material geopolimérico al ser sometidos a un medio abrasivo de HCl exhibieron tendencias similares, aumentando sus propiedades mecánicas a lo largo del periodo de curado, catalogando al mortero con el 10% de geopolímero como el espécimen

más efectivo para resistir a la exposición de agentes externos corrosivos, en contraste con los ejemplares sustituidos con 20% y 30% del nuevo material.

Las propiedades mecánicas de los especímenes se evaluaron cuando eran sometidos a un medio de Sulfato de Sodio. Por lo cual, fue preciso establecer que las resistencias mecánicas disminuyeron conforme aumentaba el porcentaje de material geopolimérico en el mortero.

6. RECOMENDACIONES

La geopolimerización es el método sintético para la obtención de geopolímeros, que depende estrictamente de un sinnúmero de variables. Es por ello, que se recomienda estudiar estructuralmente los materiales geopoliméricos por cada parámetro objeto de estudio, además de evaluar las propiedades mecánicas implementando otras variables, de modo tal, que a futuro pueda esclarecerse el efecto de los parámetros y de ser posible establecer una única ruta sintética para la obtención de polímeros inorgánicos con aplicaciones cementantes.

Los geopolímeros se caracterizan por ser materiales amigables con el medio ambiente debido a la reducción en las tasas de Dióxido de Carbono (CO_2) emitidas a la atmosfera en contraste con el cemento. Es por ello, que resulta oportuno evaluar las emisiones de CO_2 que emite el polímero inorgánico y establecer su viabilidad como material cementante verde.

Debido al comportamiento de los morteros de cemento sustituidos con el nuevo material geopolimérico sintetizado a partir del residuo industrial calamina, al ser sometidos a un medio abrasivo de Ácido Clorhídrico, se recomienda un estudio estructural a detalle, con el fin de esclarecer el aumento de sus resistencias a la compresión conforme aumenta el período de acondicionamiento. Además, evaluar las propiedades mecánicas de los especímenes al ser sometidos a periodos de acondicionamiento más largos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Neville, A. M. *Properties of Concrete*. (Pearson Education Limited, 2011). doi:10.4135/9781412975704.n88
2. U.S. Geological Survey. *Mineral Commodity Summaries 2018*. (2018). doi:10.3133/70194932
3. Wang, P., Wang, J., Qin, Q. & Wang, H. Life cycle assessment of magnetized fly-ash compound fertilizer production: A case study in China. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **73**, 706–713 (2017).
4. Thamilselvi, P., Oyejobi, D. & Siva, A. Geopolymer Concrete: Overview. *Int. J. Adv. Res. Eng. Technol.* **8**, 10–14 (2017).
5. Davidovits, J. Chemistry of Geopolymeric Systems, Terminology. in *Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer '99* 9–39 (1999).
6. Khan, M. I. *et al.* Geopolymer as Sustainable Binder of the 21st Century: A Review. in *The 4th World Sustainability Forum* 1–7 (2014). doi:10.3390/wsf-4-d010
7. Komnitsas, K. & Zaharaki, D. Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry. *Miner. Eng.* **20**, 1261–1277 (2007).
8. Provis, J. L., Duxson, P., Lukey, G. C. & Van Deventer, J. S. J. Modeling the formation of geopolymers. (University of Melbourne, 2006).
9. Majidi, B. Geopolymer technology, from fundamentals to advanced applications: a review. *Mater. Technol.* **24**, 79–87 (2009).
10. Duxson, P., Provis, J. L., Lukey, G. C. & van Deventer, J. S. J. The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete'. *Cem. Concr. Res.* **37**, 1590–1597 (2007).

11. Van Deventer, J. S. J., Provis, J. L. & Duxson, P. Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement. *Miner. Eng.* **29**, 89–104 (2012).
12. Davidovits, J. Geopolymers and geopolymeric materials. *J. Therm. Anal.* **35**, 429–441 (1989).
13. Gordon, L. E., Provis, J. L. & Van Deventer, J. S. J. Non-traditional ('geopolymer') cements and concretes for construction of large CCS equipment. *Energy Procedia* **4**, 2058–2065 (2011).
14. Davidovits, P. J. 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications . Market Trends and Potential Breakthroughs . in *Conference 2002 Geopolymer* 1–16 (2002). doi:10.1017/CBO9781107415324.004
15. Davidovits, J. GEOPOLYMERS Inorganic polymeric new materials. *J. Therm. Anal.* **37**, 1633–1656 (1991).
16. Cioffi, R., Maffucci, L. & Santoro, L. Optimization of geopolymer synthesis by calcination and polycondensation of a kaolinitic residue. *Resour. Conserv. Recycl.* **40**, 27–38 (2003).
17. Singh, B., Ishwarya, G., Gupta, M. & Bhattacharyya, S. K. Geopolymer concrete: A review of some recent developments. *Constr. Build. Mater.* **85**, 78–90 (2015).
18. Shvarzman, A., Kovler, K., Grader, G. S. & Shter, G. E. The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite. *Cem. Concr. Res.* **33**, 405–416 (2003).
19. Yip, C. K., Lukey, G. C. & Van Deventer, J. S. J. The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation. *Cem. Concr. Res.* **35**, 1688–1697 (2005).
20. Xu, H. & Van Deventer, J. S. J. Geopolymerisation of multiple minerals. *Miner.*

- Eng.* **15**, 1131–1139 (2002).
21. Barbosa, V. F. F., MacKenzie, K. J. D. & Thaumaturgo, C. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: Sodium polysialate polymers. *Int. J. Inorg. Mater.* **2**, 309–317 (2000).
 22. Provis, J. L., Lukey, G. C. & Van Deventer, J. S. J. Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? a reexamination of existing results. *Chem. Mater.* **17**, 3075–3085 (2005).
 23. Khale, D. & Chaudhary, R. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: A review. *J. Mater. Sci.* **42**, 729–746 (2007).
 24. Saidi, N., Samet, B. & Baklouti, S. Effect of Composition on Structure and Mechanical Properties of Metakaolin Based PSS-Geopolymer. *Int. J. Mater. Sci.* **3**, 145 (2013).
 25. *Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications.* (Woodhead Publishing Limited, 2009).
 26. Duxson, P. *et al.* Geopolymer technology: The current state of the art. *J. Mater. Sci.* **42**, 2917–2933 (2007).
 27. Dimas, D., Giannopoulou, I. & Papias, D. Polymerization in sodium silicate solutions: A fundamental process in geopolymerization technology. *J. Mater. Sci.* **44**, 3719–3730 (2009).
 28. Alonso, S. & Palomo, A. Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide-metakaolin solid mixtures. *Cem. Concr. Res.* **31**, 25–30 (2001).
 29. van Jaarsveld, J. G. ., van Deventer, J. S. . & Lukey, G. . The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers. *Chem. Eng. J.* **89**, 63–73 (2002).
 30. Fernández-Jiménez, A. & Palomo, A. Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure. *Microporous Mesoporous Mater.* **86**, 207–

214 (2005).

31. Shi, C., Jiménez, A. F. & Palomo, A. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. *Cem. Concr. Res.* **41**, 750–763 (2011).
32. Davidovits, J. First European Conference on Soft Mineralurgy. in *Proceeding of the 1st international conference on geopolymer '88* (ed. Davidovits, J.) 366 (Geopolymere, 1988).
33. Xu, H. & Van Deventer, J. S. J. The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspars. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **216**, 27–44 (2003).
34. Davidovits, J. GEOPOLYMERS: Man-Made Rock Geosynthesis and the Resulting Development of Very Early High Strength Cement. *Mater. Education* **16**, 1–25 (1994).
35. Vaidya, S., Diaz, E. I. & Allouche, E. N. Experimental Evaluation of Self-Cure Geopolymer Concrete for Mass Pour Applications. *World coal ash* (2011).
36. Puligilla, S. & Mondal, P. Role of slag in microstructural development and hardening of fly ash-slag geopolymer. *Cem. Concr. Res.* **43**, 70–80 (2013).
37. Lloyd, N. A. & Rangan, B. V. Geopolymer Concrete with Fly Ash. in *Second International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies* **7**, 1493–1504 (2010).
38. Chindaprasirt, P., De Silva, P., Sagoe-Crentsil, K. & Hanjitsuwan, S. Effect of SiO₂ and Al₂O₃ on the setting and hardening of high calcium fly ash-based geopolymer systems. *J. Mater. Sci.* **47**, 4876–4883 (2012).
39. Diaz, E. I., Allouche, E. N. & Eklund, S. Factors affecting the suitability of fly ash as source material for geopolymers. *Fuel* **89**, 992–996 (2010).
40. Lemougna, P. N., MacKenzie, K. J. D., Jameson, G. N. L., Rahier, H. & Chinje

- Melo, U. F. The role of iron in the formation of inorganic polymers (geopolymers) from volcanic ash: a ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy study. *J. Mater. Sci.* **48**, 5280–5286 (2013).
41. Reddy, M. S., Dinakar, P. & Rao, B. H. A review of the influence of source material's oxide composition on the compressive strength of geopolymer concrete. *Microporous Mesoporous Mater.* **234**, 12–23 (2016).
 42. Topark-ngarm, P., Chindaprasirt, P. & Sata, V. Setting Time , Strength , and Bond of High-Calcium Fly Ash Geopolymer Concrete. *J. Mater. Civ. Eng.* **27**, 4014198-1-4014198–7 (2014).
 43. Sata, V., Sathonsaowaphak, A. & Chindaprasirt, P. Resistance of lignite bottom ash geopolymer mortar to sulfate and sulfuric acid attack. *Cem. Concr. Compos.* **34**, 700–708 (2012).
 44. He, J., Jie, Y., Zhang, J., Yu, Y. & Zhang, G. Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolymer composites. *Cem. Concr. Compos.* **37**, 108–118 (2013).
 45. Detphan, S. & Chindaprasirt, P. Preparation of fly ash and rice husk ash geopolymer. *Int. J. Miner. Metall. Mater.* **16**, 720–726 (2009).
 46. Nazari, A., Bagheri, A. & Riahi, S. Properties of geopolymer with seeded fly ash and rice husk bark ash. *Mater. Sci. Eng. A* **528**, 7395–7401 (2011).
 47. Heah, C. Y. *et al.* Study on solids-to-liquid and alkaline activator ratios on kaolin-based geopolymers. *Constr. Build. Mater.* **35**, 912–922 (2012).
 48. Shi, C., Pavel V., K. & Della, R. *Alkali-Activated Cements and Concretes*. (CRC Press, 2006).
 49. Wang, S. D., Scrivener, K. L. & Pratt, P. L. Factors affecting the strength of alkali-activated slag. *Cem. Concr. Res.* **24**, 1033–1043 (1994).
 50. Komljenović, M., Bašćarević, Z. & Bradić, V. Mechanical and microstructural

- properties of alkali-activated fly ash geopolymers. *J. Hazard. Mater.* **181**, 35–42 (2010).
51. Kong, D. L. Y. & Sanjayan, J. G. Damage behavior of geopolymer composites exposed to elevated temperatures. *Cem. Concr. Compos.* **30**, 986–991 (2008).
 52. Panagiotopoulou, C., Kontori, E., Perraki, T. & Kakali, G. Dissolution of aluminosilicate minerals and by-products in alkaline media. *J. Mater. Sci.* **42**, 2967–2973 (2007).
 53. Xu, H. & Van Deventer, J. S. J. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. *Int. J. Miner. Process.* **59**, 247–266 (2000).
 54. Steveson, M. & Sagoe-Crentsil, K. Relationships between composition, structure and strength of inorganic polymers: PPPart 2 Fly ash-derived inorganic polymers. *J. Mater. Sci.* **40**, 4247–4259 (2005).
 55. Rahier, H. *et al.* Reaction mechanism, kinetics and high temperature transformations of geopolymers. *J. Mater. Sci.* **42**, 2982–2996 (2007).
 56. Lizcano, M., Kim, H. S., Basu, S. & Radovic, M. Mechanical properties of sodium and potassium activated metakaolin-based geopolymers. *J. Mater. Sci.* **47**, 2607–2616 (2012).
 57. Singh, P. S., Trigg, M., Burgar, I. & Bastow, T. Geopolymer formation processes at room temperature studied by ²⁹Si and ²⁷Al MAS-NMR. *Mater. Sci. Eng. A* **396**, 392–402 (2005).
 58. Mohsen, Q. & Mostafa, N. Y. Investigating the possibility of utilizing low kaolinitic clays in production of geopolymer bricks. *Ceram. - Silikaty* **54**, 160–168 (2010).
 59. Ferone, C. *et al.* Thermally treated clay sediments as geopolymer source material. *Appl. Clay Sci.* **107**, 195–204 (2015).

60. Phair JW, and V. D. J. Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers. *Miner. Eng.* **14(3)**, 289–304. (2001).
61. Kong, D. L. Y., Sanjayan, J. G. & Sagoe-Crentsil, K. Factors affecting the performance of metakaolin geopolymers exposed to elevated temperatures. *J. Mater. Sci.* **43**, 824–831 (2008).
62. van Jaarsveld, J. G. S. & van Deventer, J. S. J. Effect of the Alkali Metal Activator on the Properties of Fly Ash-Based Geopolymers. *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 3932–3941 (1999).
63. van Jaarsveld, J. G. S., Lukey, G. C. & van Deventer, J. S. J. The stabilisation of mine tailings by reactive geopolymerisation. in *Proceedings of the MINPREX 2000 International Congress on Mineral and Processing and Extractive Metallurgy* 363–371 (Australasian Institute of Mining and Metallurgy, 2000).
64. Görhan, G. & Kürklü, G. The influence of the NaOH solution on the properties of the fly ash-based geopolymer mortar cured at different temperatures. *Compos. Part B Eng.* **58**, 371–377 (2014).
65. Sathonsaowaphak, A., Chindaprasirt, P. & Pimraksa, K. Workability and strength of lignite bottom ash geopolymer mortar. *J. Hazard. Mater.* **168**, 44–50 (2009).
66. Somna, K., Jaturapitakkul, C., Kajitvichyanukul, P. & Chindaprasirt, P. NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature. *Fuel* **90**, 2118–2124 (2011).
67. Hardjito, D., Wallah, S. E., Sumajouw, D. M. J. & Rangan, B. V. Fly Ash-Based Geopolymer Concrete. *Aust. J. Struct. Eng.* **6**, 77–86 (2005).
68. Edouard, J. Experimental Evaluation of the Durability of Fly Ash-Based Geopolymer Concrete in the Marine Environment. (Florida Atlantic University,

- 2011).
69. Vukčević, M. *et al.* Utilization of geopolymerization for obtaining construction materials based on red mud. *Mater. Tehnol.* **47**, 99–104 (2013).
 70. Kong, D. L. Y., Sanjayan, J. G. & Sagoe-Crentsil, K. Comparative performance of geopolymers made with metakaolin and fly ash after exposure to elevated temperatures. *Cem. Concr. Res.* **37**, 1583–1589 (2007).
 71. Yao, X., Zhang, Z., Zhu, H. & Chen, Y. Geopolymerization process of alkali-metakaolinite characterized by isothermal calorimetry. *Thermochim. Acta* **493**, 49–54 (2009).
 72. Chindaprasirt, P., Chareerat, T. & Sirivivatnanon, V. Workability and strength of coarse high calcium fly ash geopolymer. *Cem. Concr. Compos.* **29**, 224–229 (2007).
 73. Ridthirud, C., Chindaprasirt, P. & Pimraksa, K. Factors affecting the shrinkage of fly ash geopolymers. *Int. J. Miner. Metall. Mater.* **18**, 100–104 (2011).
 74. Sukmak, P., Horpibulsuk, S. & Shen, S. L. Strength development in clay-fly ash geopolymer. *Constr. Build. Mater.* **40**, 566–574 (2013).
 75. Cheng, T. W. & Chiu, J. P. Fire-resistant geopolymer produce by granulated blast furnace slag. *Miner. Eng.* **16**, 205–210 (2003).
 76. Yaseri, S., Hajiaghahi, G., Mohammadi, F., Mahdikhani, M. & Farokhzad, R. The role of synthesis parameters on the workability, setting and strength properties of binary binder based geopolymer paste. *Constr. Build. Mater.* **157**, 534–545 (2017).
 77. Cheng, H. *et al.* Effect of solid-to-liquid ratios on the properties of waste catalyst-metakaolin based geopolymers. *Constr. Build. Mater.* **88**, 74–83 (2015).
 78. Muñoz-Villarreal, M. S. *et al.* The effect of temperature on the

- geopolymerization process of a metakaolin-based geopolymer. *Mater. Lett.* **65**, 995–998 (2011).
79. Chindaprasirt, P., Rattanasak, U. & Taebuanhuad, S. Resistance to acid and sulfate solutions of microwave-assisted high calcium fly ash geopolymer. *Mater. Struct.* **46**, 375–381 (2013).
 80. Aredes, F. G. M. *et al.* Effect of cure temperature on the formation of metakaolinite-based geopolymer. *Ceram. Int.* **41**, 7302–7311 (2015).
 81. He, J., Zhang, J., Yu, Y. & Zhang, G. The strength and microstructure of two geopolymers derived from metakaolin and red mud-fly ash admixture: A comparative study. *Constr. Build. Mater.* **30**, 80–91 (2012).
 82. Gasca-Tirado, J. R. *et al.* Effect of porosity on the absorbed, reemitted and transmitted light by a geopolymer metakaolin base. *Mater. Lett.* **65**, 880–883 (2011).
 83. Rovnaník, P. Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer. *Constr. Build. Mater.* **24**, 1176–1183 (2010).
 84. Ahmari, S. & Zhang, L. Production of eco-friendly bricks from copper mine tailings through geopolymerization. *Constr. Build. Mater.* **29**, 323–331 (2012).
 85. PDF-2. The master database of chemical, crystallographic, and x-ray powder diffraction data compiled and evaluated by the Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Centre for Diffraction Data.
 86. TOPAS. Software de análisis de perfiles y estructuras para datos de polvo y cristal único XRD.
 87. ICSD. Inorganic Crystal Structure Database.
 88. Genesis Series. Energy Dispersive Analysis of X-ray.
 89. NTC 220 Cementos. Determinación de la resistencia de morteros de cemento

- hidráulico usando cubos de 50 mm de lado. in *Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación ICONTEC* 362–365
90. NTC 112 Mezcla mecánica de pastas de cemento hidráulico y morteros de consistencia plástica. in *Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación ICONTEC* 349–351
 91. NTC 489 Resistencia química de morteros. in *Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación ICONTEC* 370–375
 92. NTC 126 Método para determinar la resistencia de los agregados a los ataques con sulfato de sodio o sulfato de magnesio. in *Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación ICONTEC* 127–129
 93. Davidovits, J. *Geopolymer Chemistry and Applications*. (Geopolymer Institute, 2014).
 94. Provis, J. L. & Van Deventer, J. S. J. *Geopolymers Structure, Processing Properties and Industrial Applications*. (Woodhead Publishing Limited, 2009).
 95. Samantasinghar, S. & Singh, S. P. Effect of synthesis parameters on compressive strength of fly ash-slag blended geopolymer. *Constr. Build. Mater.* **170**, 225–234 (2018).
 96. Huseien, G. F., Mirza, J., Ismail, M. & Hussin, M. W. Influence of different curing temperatures and alkali activators on properties of GBFS geopolymer mortars containing fly ash and palm-oil fuel ash. *Constr. Build. Mater.* **125**, 1229–1240 (2016).
 97. Ravikumar, D., Peethamparan, S. & Neithalath, N. Structure and strength of NaOH activated concretes containing fly ash or GGBFS as the sole binder. *Cem. Concr. Compos.* **32**, 399–410 (2010).
 98. Villa, C., Pecina, E. T., Torres, R. & Gómez, L. Geopolymer synthesis using alkaline activation of natural zeolite. *Constr. Build. Mater.* **24**, 2084–2090

- (2010).
99. Liew, Y. M. *et al.* Optimization of solids-to-liquid and alkali activator ratios of calcined kaolin geopolymeric powder. *Constr. Build. Mater.* **37**, 440–451 (2012).
 100. Bhowmick, A. & Ghosh, S. Effect of synthesizing parameters on workability and compressive strength of Fly ash based Geopolymer mortar. *Int. J. Struct. Civ. Eng.* **3**, 168–177 (2012).
 101. Guades, E. J. Experimental investigation of the compressive and tensile strengths of geopolymer mortar: The effect of sand/fly ash (S/FA) ratio. *Constr. Build. Mater.* **127**, 484–493 (2016).
 102. Gomes, K. C. *et al.* Iron Distribution in Geopolymer with Ferromagnetic Rich Precursor. *Mater. Sci. Forum* **643**, 131–138 (2010).
 103. Perera, D. S., Cashion, J. D., Blackford, M. G., Zhang, Z. & Vance, E. R. Fe speciation in geopolymers with Si/Al molar ratio of ~2. *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**, 2697–2703 (2007).
 104. Kc, G., Sm, T., Barros, S. De, Vasconcelos, I. & Barbosa, N. Mechanical Properties of Geopolymers with Iron Rich Precursors. *13th Int. Congr. Chem. Cem.* 1–7 (2011).
 105. L. Bell, J. & Kriven, W. M. Formation of an Iron-Based Inorganic Polymer (Geopolymer). *Wiley-Blackwell* **30**, 301–312 (2010).
 106. Olivia, M. & Nikraz, H. Properties of fly ash geopolymer concrete designed by Taguchi method. *Mater. Des.* **36**, 191–198 (2012).
 107. Hamidi, R. M., Man, Z. & Azizli, K. A. Concentration of NaOH and the Effect on the Properties of Fly Ash Based Geopolymer. *Procedia Eng.* **148**, 189–193 (2016).
 108. Faris Matakah, Parviz Soroushian, F. A., Balchandra, A. & Amirpasha

- Peyvandi, A. M. A. Characterization of Alkali-Activated Nonwood Biomass Ash-Based Geopolymer Concrete. *J. Mater. Civ. Eng.* **29**, 4016270-1-4016270-9 (2017).
109. Dorner, H. W. & Beddoe, R. E. Prognosis Of Concrete Corrosion Due To Acid Attack. *9th Int. Conf. Durab. Build. Mater. Components* 1-9 (2002).
110. Dodson, V. . Concrete Admixtures. in *Concrete Admixtures* **1**, 1-21 (Springer US, 1990).
111. Moir, G. *Cements. Advanced Concrete Technology* (2003).
112. Mineral Products Industry. in *AP 42: Compilation of Air Pollutant Emissions Factors, Volume 1: Stationary Point and Area Sources* (1995).
113. Moir, G. *Cements. Advanced Concrete Technology* (2003).
114. Castañon, A. M., García Granda, S., Guerrero, A. M. & Gómez-Fernández, F. A research of the mineralogy phases of clinker in a spanish cement using the method of Rietveld. *Dyna* **79**, 41-47 (2012).
115. Ludwig, H. M. & Zhang, W. Research review of cement clinker chemistry. *Cem. Concr. Res.* **78**, 24-37 (2015).

BIBLIOGRAFÍA

AHMARI, Saeed y ZHANG, Lianyang. Production of eco-friendly bricks from copper mine tailings through geopolymerization. *Constr. Build. Mater.* 2012, vol. 29, p. 323–331.

ALONSO, Santiago y PALOMO, Ángel. Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide-metakaolin solid mixtures. *Cem. Concr. Res.* 2001, vol. 31, p. 25–30.

BARBOSA, Valeria; MACKENZIE, Kenneth y THAUMATURGO, Clelio. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: Sodium polysialate polymers. *Int. J. Inorg. Mater.* 2000, vol. 2, p. 309–317.

BHOWMICK, Anupam y GHOSH, Somnath. Effect of synthesizing parameters on workability and compressive strength of Fly ash based Geopolymer mortar. *Int. J. Struct. Civ. Eng.* 2012, vol. 3, p. 168–177.

CASTAÑÓN, Ana María, *et al.* A research of the mineralogy phases of clinker in a spanish cement using the method of Rietveld. *Dyna.* 2012, vol. 79, p. 41–47.

CHENG, Hui, *et al.* Effect of solid-to-liquid ratios on the properties of waste catalyst-metakaolin based geopolymers. *Constr. Build. Mater.* 2015, vol. 88, p. 74–83.

CHENG, Ta-Wui. Fire-resistant geopolymer produce by granulated blast furnace slag. *Miner. Eng.* 2003, vol. 16, p. 205–210.

CHINDAPRASIRT, Prinya y SIRIVIVATNANON, Vute. Workability and strength of coarse high calcium fly ash geopolymer. *Cem. Concr. Compos.* 2007, vol. 29, p 224–229.

CHINDAPRASIRT, Prinya, *et al.* Effect of SiO₂ and Al₂O₃ on the setting and hardening of high calcium fly ash-based geopolymer systems. *J. Mater. Sci.* 2012, vol. 47, p. 4876–4883.

CHINDAPRASIRT, Prinya; RATTANASAK, Ubolluk y TAEBUANHUAD, Sompop. Resistance to acid and sulfate solutions of microwave-assisted high calcium fly ash geopolymer. *Mater. Struct.* 2013, vol. 46, p. 375–381.

CIOFFI, Raffaele y SANTORO, Luciano. Optimization of geopolymer synthesis by calcination and polycondensation of a kaolinitic residue. *Resour. Conserv. Recycl.* 2003, vol. 40, p. 27–38.

DAVIDOVITS, Joseph. Chemistry of Geopolymeric Systems, Terminology. in Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer '99, 1999, p. 9–39.

DAVIDOVITS, Joseph. First European Conference on Soft Mineralurgy. in Proceeding of the 1st international conference on geopolymer '88 (ed. Davidovits, J.) 366 (Geopolymere, 1988).

DAVIDOVITS, Joseph. Geopolymer Chemistry and Applications. Geopolymer Institute, 2014.

DAVIDOVITS, Joseph. Geopolymers and geopolymeric materials. *J. Therm. Anal.* 1989, vol. 35, p. 429–441.

DAVIDOVITS, Joseph. GEOPOLYMERS Inorganic polymeric new materials. *J. Therm. Anal.* 1991, vol. 37, p. 1633–1656.

DAVIDOVITS, Joseph. GEOPOLYMERS: Man-Made Rock Geosynthesis and the Resulting Development of Very Early High Strength Cement. *Mater. Education.* 1994, vol. 16, p. 1–25.

DAVIDOVITS, Joseph. 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications . Market Trends and Potential Breakthroughs . in Conference 2002 Geopolymer, 2002 p. 1–16.

DETPHAN, Sasipha. y CHINDAPRASIRT, Prinya. Preparation of fly ash and rice husk ash geopolymer. *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 2009, vol. 16, p. 720–726.

DIAZ, Ivan; ALLOUCHE, Erez y EKLUND, Sven. Factors affecting the suitability of fly ash as source material for geopolymers. *Fuel*. 2010, vol. 89, p. 992–996.

DIMAS, Dimitrios; GIANNOPOULOU, Ioanna y PANIAS, Dimitrios. Polymerization in sodium silicate solutions: A fundamental process in geopolymerization technology. *J. Mater. Sci.* 2009, vol. 44, p. 3719–3730.

DODSON, Vance. Concrete Admixtures. in *Concrete Admixtures 1*, Springer US, 1990. p. 21.

DUXSON, Peter. *et al.* Geopolymer technology: The current state of the art. *J. Mater. Sci.* 2007, vol. 42, p. 2917–2933.

DUXSON, Peter. *et al.* The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete'. *Cem. Concr. Res.* 2007, vol. 37, p. 1590–1597.

EDOUARD, Jean-Baptiste. Experimental Evaluation of the Durability of Fly Ash-Based Geopolymer Concrete in the Marine Environment. Florida Atlantic University, 2011.

FARIS, Matakah, *et al.* Characterization of Alkali-Activated Nonwood Biomass Ash-Based Geopolymer Concrete. *J. Mater. Civ. Eng.* 2017, vol. 29, p. 4016270-1-4016270–9.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, Ana y PALOMO, Ángel. Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure. *Microporous Mesoporous Mater.* 2005, vol. 86, p. 207–214.

FERONE, Claudio. *et al.* Thermally treated clay sediments as geopolymer source material. *Appl. Clay Sci.* 2015, vol. 107, p. 195–204.

GASCA-TIRADO, Ramón, *et al.* Effect of porosity on the absorbed, reemitted and transmitted light by a geopolymer metakaolin base. *Mater. Lett.* 2011, vol. 65, p. 880–883.

GENESIS SERIES. Energy Dispersive Analysis of X-ray.

PROVIS, John y VAN DEVENTER, Jannie. Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications., Woodhead Publishing Limited, 2009.

GOMES, Kelly Cristiane. *et al.* Iron Distribution in Geopolymer with Ferromagnetic Rich Precursor. *Mater. Sci. Forum.* 2010, vol. 643, p. 131–138.

GORDON, Laura; PROVIS, John y VAN DEVENTER, Jannie. Non-traditional ('geopolymer') cements and concretes for construction of large CCS equipment. *Energy Procedia* 2011, vol. 4, p. 2058–2065.

GÖRHAN, Gökhan y KÜRKLÜ, Gökhan. The influence of the NaOH solution on the properties of the fly ash-based geopolymer mortar cured at different temperatures. *Compos. Part B Eng.* 2014, vol. 58, p. 371–377.

GUADES, Ernesto. Experimental investigation of the compressive and tensile strengths of geopolymer mortar: The effect of sand/fly ash (S/FA) ratio. *Constr. Build. Mater.* 2016, vol. 127, p. 484–493.

HAMIDI, Rashidah; MAN, Zakaria y AZIZLI, Khairum. Concentration of NaOH and the Effect on the Properties of Fly Ash Based Geopolymer. *Procedia Eng.* 2016, vol. 148, p. 189–193.

HARDJITO, Djwantoro, *et al.* Fly Ash-Based Geopolymer Concrete. *Aust. J. Struct. Eng.* 2005, vol. 6, p. 77–86.

HE, Jian, *et al.* Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolymer composites. *Cem. Concr. Compos.* 2013, vol. 37, p. 108–118.

HE, Jian, *et al.* The strength and microstructure of two geopolymers derived from metakaolin and red mud-fly ash admixture: A comparative study. *Constr. Build. Mater.* 2012, vol. 30, p. 80–91.

HEAH, Cheng Yong, *et al.* Study on solids-to-liquid and alkaline activator ratios on kaolin-based geopolymers. *Constr. Build. Mater.* 2012, vol. 35, p. 912–922.

HUSEIEN, Ghasan Fahim, *et al.* Influence of different curing temperatures and alkali activators on properties of GBFS geopolymer mortars containing fly ash and palm-oil fuel ash. *Constr. Build. Mater.* 2016, vol. 125, p. 1229–1240.

ICSD. Inorganic Crystal Structure Database.

KELLY, Cristiane, *et al.* Mechanical Properties of Geopolymers with Iron Rich Precursors. 13th Int. Congr. Chem. Cem. 2011. p. 1-7.

KHALE, Divya y CHAUDHARY, Rubina. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: A review. *J. Mater. Sci.* 2007, vol. 42, p. 729–746.

KHANA, Amir, *et al.* Geopolymer as Sustainable Binder of the 21st Century: A Review. in The 4th World Sustainability Forum 2014. p. 1–7.

KOMLJENović, Miroslav; BAŠČAREVIĆ, Zvezdan y BRADIĆ, Violeta. Mechanical and microstructural properties of alkali-activated fly ash geopolymers. *J. Hazard. Mater.* 2010, vol. 181, p. 35–42.

KOMNITSAS, Kostas y ZAHARAKI, Dimitra. Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry. *Miner. Eng.* 2007, vol. 20, p.1261–1277.

KONG, Daniel y SANJAYAN, Jay. Damage behavior of geopolymer composites exposed to elevated temperatures. *Cem. Concr. Compos.* 2008, vol. 30, p. 986–991.

KONG, Daniel; SANJAYAN, Jay y SAGOE-CRENTSIL, Kwesi. Comparative performance of geopolymers made with metakaolin and fly ash after exposure to elevated temperatures. *Cem. Concr. Res.* 2007, vol. 37, p. 1583–1589.

KONG, Daniel; SANJAYAN, Jay y SAGOE-CRENTSIL, Kwesi. Factors affecting the performance of metakaolin geopolymers exposed to elevated temperatures. *J. Mater. Sci.* 2008, vol. 43, p. 824–831.

KRIVEN, Waltraud y BELL, Jonathan. Formation of an Iron-Based Inorganic Polymer (Geopolymer). Wiley-Blackwell, 2010, vol. 30, p. 301–312.

LEMOUGNA, Patrick. *et al.* The role of iron in the formation of inorganic polymers (geopolymers) from volcanic ash: a ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy study. *J. Mater. Sci.* 2013, vol. 48, p. 5280–5286.

LIEW, Yun Ming, *et al.* Optimization of solids-to-liquid and alkali activator ratios of calcined kaolin geopolymeric powder. *Constr. Build. Mater.* 2012, vol. 37, p. 440–451.

LIZCANO, Marciela, *et al.* Mechanical properties of sodium and potassium activated metakaolin-based geopolymers. *J. Mater. Sci.* 2012, vol. 47, p. 2607–2616.

LLOYD, Natalie y RANGAN, Vijaya. Geopolymer Concrete with Fly Ash. in Second International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies 2010, vol. 7, p. 1493–1504.

LUDWIG, Horst-Michael y ZHANG, Wensheng. Research review of cement clinker chemistry. *Cem. Concr. Res.* 2015, vol. 78, p. 24–37.

MAJIDI, Behzad. Geopolymer technology, from fundamentals to advanced applications: a review. *Mater. Technol.* 2009, vol. 24, p. 79–87.

MINERAL PRODUCTS INDUSTRY. in AP 42: Compilation of Air Pollutant Emissions Factors, Volume 1: Stationary Point and Area Sources. 1995.

MOHSEN, Qhatani y MOSTAFA, Nasser Yossef. Investigating the possibility of utilizing low kaolinitic clays in production of geopolymer bricks. *Ceram. Silikaty.* 2010, vol. 54, p. 160–168.

MOIR, Graeme. Cements. *Advanced Concrete Technology.* 2003.

MUÑIZ-VILLARREAL, Socorro, *et al.* The effect of temperature on the geopolymerization process of a metakaolin-based geopolymer. *Mater. Lett.* 2011, vol. 65, p. 995–998.

NAZARI, Ali; BAGHERI, Ali y RIAHI, Shadi. Properties of geopolymer with seeded fly ash and rice husk bark ash. *Mater. Sci. Eng. A* 2011, vol. 528, p. 7395–7401.

NEVILLE, Adam. *Properties of Concrete*. Pearson Education Limited, 2011.

NTC 112 Mezcla mecánica de pastas de cemento hidráulico y morteros de consistencia plástica. in Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación ICONTEC p. 349–351

NTC 126 Método para determinar la resistencia de los agregados a los ataques con sulfato de sodio o sulfato de magnesio. in Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación ICONTEC p. 127–129

NTC 220 Cementos. Determinación de la resistencia de morteros de cemento hidráulico usando cubos de 50 mm de lado. in Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación ICONTEC p. 362–365

NTC 489 Resistencia química de morteros. in Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación ICONTEC p. 370–375

OLIVIA, Monita y NIKRAZ, Hamid. Properties of fly ash geopolymer concrete designed by Taguchi method. *Mater. Des.* 2012, vol. 36, p. 191–198.

PANAGIOTOPOULOU, Chrysanthi, *et al.* Dissolution of aluminosilicate minerals and by-products in alkaline media. *J. Mater. Sci.* 2007, vol. 42, p. 2967–2973.

PDF-2. The master database of chemical, crystallographic, and x-ray powder diffraction data compiled and evaluated by the Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Centre for Diffraction Data.

PERERA, Dan, *et al.* Fe speciation in geopolymers with Si/Al molar ratio of ~ 2 . *J. Eur. Ceram. Soc.* 2007, vol. 27, p. 2697–2703.

PHAIR Jannie y VAN DEVENTER, Jannie. Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers. *Miner. Eng.* 2001, vol. 14 no.3., p. 289–304.

PROVIS, John y VAN DEVENTER, Jannie. *Geopolymers Structure, Processing Properties and Industrial Applications*. Woodhead Publishing Limited, 2009.

PROVIS, John, *et al.* Modeling the formation of geopolymers. University of Melbourne, 2006.

PROVIS, John; LUKEY, Grant y VAN DEVENTER, Jannie. Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? a reexamination of existing results. *Chem. Mater.* 2005, vol. 17, p. 3075–3085.

PULIGILLA, Sravanthi y MONDAL, Paramita. Role of slag in microstructural development and hardening of fly ash-slag geopolymer. *Cem. Concr. Res.* 2013, vol. 43, p. 70–80.

RAHIER, Hubert, *et al.* Reaction mechanism, kinetics and high temperature transformations of geopolymers. *J. Mater. Sci.* 2007, vol. 42, p. 2982–2996.

RAVIKUMAR, Deepak; PEETHAMPARAN, Sulapha y NEITHALATH, Narayanan. Structure and strength of NaOH activated concretes containing fly ash or GGBFS as the sole binder. *Cem. Concr. Compos.* 2010, vol. 32, p. 399–410.

REDDY, Srinivasula y RAO, Hanumantha. A review of the influence of source material's oxide composition on the compressive strength of geopolymer concrete. *Microporous Mesoporous Mater.* 2016, vol. 234, p. 12–23.

RIDTIRUD, Charoenchai, CHINDAPRASIRT, Prinya y PIMRAKSA, Kedsarin. Factors affecting the shrinkage of fly ash geopolymers. *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 2011, vol. 18, p. 100–104.

ROVNANÍK, Pavel. Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer. *Constr. Build. Mater.* 2010, vol. 24, p. 1176–1183.

SAGOE-CRENTSIL, Kwesi. Relationships between composition, structure and strength of inorganic polymers: Part 2 Fly ash-derived inorganic polymers. *J. Mater. Sci.* 2005, vol. 40, p. 4247–4259.

SAIDI, Najet; SAMET, Basma y BAKLOUTI, Samir. Effect of Composition on Structure and Mechanical Properties of Metakaolin Based PSS-Geopolymer. *Int. J. Mater. Sci.* 2013, vol. 3, p.145.

SAMANTASINGHAR, Subhashree y SINGH, Suresh. Effect of synthesis parameters on compressive strength of fly ash-slag blended geopolymer. *Constr. Build. Mater.* 2018, vol. 170, p. 225–234.

SATA, Vanchai; SATHONSAOWAPHAK, Apha y CHINDAPRASIRT, Prinya. Resistance of lignite bottom ash geopolymer mortar to sulfate and sulfuric acid attack. *Cem. Concr. Compos.* 2012, vol. 34, p. 700–708.

SATHONSAOWAPHAK, Apha; CHINDAPRASIRT, Prinya y PIMRAKSA, Kedsarin. Workability and strength of lignite bottom ash geopolymer mortar. *J. Hazard. Mater.* 2009, vol. 168, p. 44–50.

SHI, Caijun, JIMÉNEZ, Fernandez y PALOMO, Angel. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. *Cem. Concr. Res.* 2011, vol. 41, p. 750–763.

SHI, Caijun; PAVEL, Krivenko y DELLA, Roy. Alkali-Activated Cements and Concretes. CRC Press, 2006.

SHVARZMAN, Asia, *et al.* The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite. *Cem. Concr. Res.* 2003, vol. 33, p. 405–416.

SINGH, Baivab, *et al.* Geopolymer concrete: A review of some recent developments. *Constr. Build. Mater.* 2015, vol. 85, p. 78–90.

SINGH, Puyam; BURGAR, Mark y BASTOW, Iko. Geopolymer formation processes at room temperature studied by ^{29}Si and ^{27}Al MAS-NMR. *Mater. Sci. Eng. A* 2005, vol. 396, p. 392–402.

SOMNA, Kiatsuda, *et al.* NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature. *Fuel* 2011, vol. 90, p. 2118–2124.

SUKMAK, Patimapon; HORPIBULSUK, Suksun y SHEN, Shui-Long. Strength development in clay-fly ash geopolymer. *Constr. Build. Mater.* 2013, vol. 40, p. 566–574.

THAMIL, Selvi y OYEJOBI, Damilola. Geopolymer Concrete: Overview. *Int. J. Adv. Res. Eng. Technol.* 2017, vol. 8, p. 10–14.

TOPARK-NGARM, Pattanapong; CHINDAPRASIRT, Prinya y SATA, Vanchai. Setting Time, Strength, and Bond of High-Calcium Fly Ash Geopolymer Concrete. *J. Mater. Civ. Eng.* 2014, vol. 27, p. 4014198-1-4014198–7.

TOPAS. Software de análisis de perfiles y estructuras para datos de polvo y cristal único XRD.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. *Mineral Commodity Summaries 2018.*

VAIDYA, Saswot, *et al.* Experimental Evaluation of Self-Cure Geopolymer Concrete for Mass Pour Applications. World coal ash. 2011.

VAN DEVENTER, Jannie; PROVIS, John y Duxson, Peter. Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement. *Miner. Eng.* 2012, vol. 29, p. 89–104.

VAN JAARSVELD, Johan; VAN DEVENTER, Jannie y LUKEY, Connal. The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers. *Chem. Eng. J.* 2002, vol. 89, p. 63–73.

VAN JAARSVELD, Johan y VAN DEVENTER, Jannie. Effect of the Alkali Metal Activator on the Properties of Fly Ash-Based Geopolymers. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999, vol. 38, p. 3932–3941.

VAN JAARSVELD, Johan; LUKEY, Connal y VAN DEVENTER, Jannie. The stabilisation of mine tailings by reactive geopolymerisation. in Proceedings of the MINPREX 2000 International Congress on Mineral and Processing and Extractive Metallurgy 363–371 Australasian Institute of Mining and Metallurgy, 2000.

VUKČEVIĆ, Mira, *et al.* Utilization of geopolymerization for obtaining construction materials based on red mud. *Mater. Tehnol.* 2013, vol. 47, p. 99–104.

WANG, Ping, *et al.* Life cycle assessment of magnetized fly-ash compound fertilizer production: A case study in China. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2017, vol. 73, p. 706–713.

WANG, Shao-Dong y SCRIVENER, Karen. Factors affecting the strength of alkali-activated slag. *Cem. Concr. Res.* 1994, vol. 24, p. 1033–1043.

XU, Hua y VAN DEVENTER, Jannie. Geopolymerisation of multiple minerals. *Miner. Eng.* 2002, vol. 15, p. 1131–1139.

XU, Hua y VAN DEVENTER, Jannie. The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspars. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2013, vol. 216, p. 27–44.

XU, Hua y VAN DEVENTER, Jannie. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. *Int. J. Miner. Process.* 2000, vol. 59, p. 247–266.

YAO, Xiao, *et al.* Geopolymerization process of alkali-metakaolinite characterized by isothermal calorimetry. *Thermochim. Acta* 493, 49–54. 2009.

YASERI, Sajad, *et al.* The role of synthesis parameters on the workability, setting and strength properties of binary binder based geopolymer paste. *Constr. Build. Mater.* 2017, vol. 157, p. 534–545.

YIP, Christina; LUKEY, Connal y VAN DEVENTER, Jannie. The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation. *Cem. Concr. Res.* 2005, vol. 35, p. 1688–1697.

ANEXOS

ANEXO A. GENERALIDADES DEL CEMENTO PORTLANDO ORDINARIO

Anexo A.1. Cemento

El cemento es un material inorgánico utilizado para la construcción que fragua, endurece y se adhiere a otros materiales, uniéndolos. El cemento es el principal constituyente del concreto, el cual se elabora usando arena como agregado fino y grava.¹¹⁰

Anexo A.1.1. Manufactura del cemento

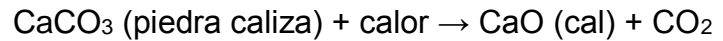
Anexo A.1.1.1. Materias primas

La fuente de cal, materia prima primaria, usada para la fabricación de cemento suele ser piedra caliza o tiza y constituye el 80% de la mezcla cruda. La materia prima secundaria, que proporciona la Sílice, la Alúmina y el Óxido de Hierro necesarios, normalmente es pizarra o arcilla. Se pueden agregar pequeñas cantidades de arena u óxido de hierro para ajustar los niveles de Sílice y Óxido de Hierro en la mezcla.¹¹¹

Anexo A.1.1.2. Proceso de fabricación del cemento

Las materias primas se muelen hasta una finura tal que permita una combinación satisfactoria en condiciones normales de operación. Los componentes se mezclan “comida cruda” y se precalientan alrededor de 900°C por un corto periodo de tiempo para eliminar impurezas. A continuación, el material se quema en un horno rotatorio a 1500 °C. El calentamiento inicia la descarbonatación donde se extrae CO₂ de la piedra caliza. (Esquema 3) El resultado parcialmente fundido se conoce como Clinker, el cual sale del horno en forma de canicas a una temperatura de 1200 °C. Posteriormente, el Clinker se enfría a 60 °C y se moltura en un molino de bolas hasta obtener un polvo fino; se agrega yeso durante el proceso de molienda para proporcionar medios para controlar el fraguado del cemento.¹¹²

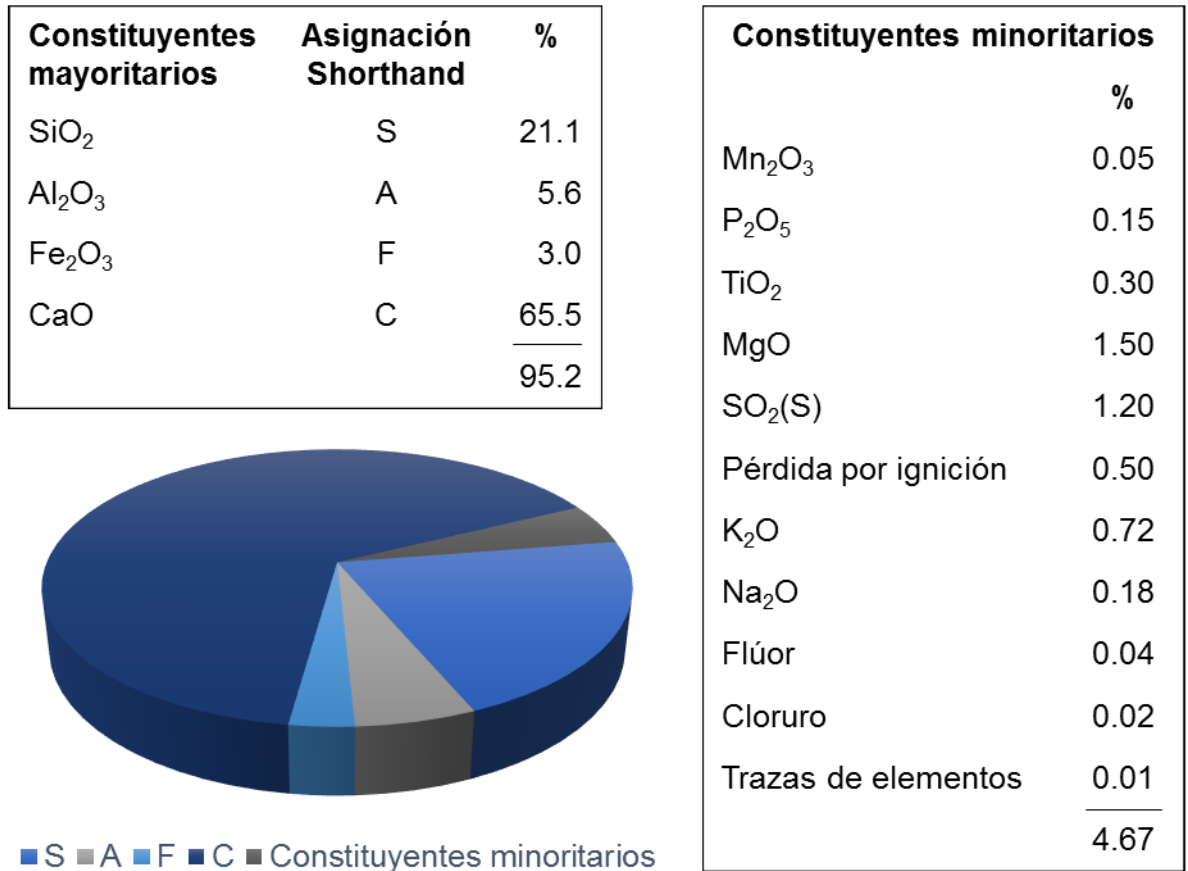
Esquema 3. Reacción general del proceso de fabricación del cemento.



Anexo A.2. Composición del clinker de cemento Portland ordinario

El clinker se compone principalmente por cuatro óxidos: 65.5% CaO (Cal) y 21.1% de SiO₂ (Sílice), en menor proporción están Al₂O₃ (Alúmina) y Fe₂O₃ (Óxido de Hierro) con 5.6% y 3.0% respectivamente, así como por trazas de otros óxidos. Para simplificar la descripción de la composición química, los químicos del cemento utilizan una forma de taquigrafía en la que se hace referencia a los cuatro óxidos respectivamente como C, S, A y F (Figura 34).¹¹³

Figura 34. Composición química típica del clinker de cemento Portland.¹¹¹



El clínker de cemento Portland contiene cuatro compuestos químicos principales, que normalmente se conocen como minerales de clínker. (Tabla 17) La composición mineralógica del clínker está constituida por cuatro fases mayoritarias: Silicato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) o Alita (C_3S), silicato bicálcico ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) o Belita (C_2S), aluminato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) o Celite (C_3A) y ferrito-aluminato tetracálcico ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) o (C_4AF). También existen otras fases minoritarias, como sulfatos alcalinos, óxido de magnesio y óxido de Calcio (cal libre), esta última es fundamental en el proceso de producción y de calidad de un clínker. Una composición mineralógica típica de un clínker puede ser, 60% Alita, 20% de Belita, 6% de Aluminato, 12% de Ferrito-aluminato cálcico y 2% de componentes minoritarios.¹¹⁴

Tabla 17. Compuestos de clínker de cemento Portland.^{110,111}

Nombre químico	Formula química	Mineral	Abreviatura*	% masa
Silicato tricálcico	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	Alita	C_3S	45-65
Silicato bicálcico	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	Belita	C_2S	10-30
Aluminato tricálcico	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	Celita	C_3A	5-12
Ferrito-aluminato tetracálcico	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	Hierro	C_4AF	6-12

*C=CaO, A= Al_2O_3 , S= SiO_2 y F= Fe_2O_3 .

Los compuestos químicos del clínker le otorgan al cemento una gran variedad de propiedades. La Alita y Belita son los responsables de brindar al cemento resistencia mecánica, así como propiedades hidráulicas. Mientras que los aluminatos y ferro-aluminatos son responsables de la capacidad de fundición, permitiendo la fabricación de clínker a temperaturas menores. El calor de hidratación generado entre la reacción del cemento con el agua depende primariamente de la Alita y Celita, y la resistencia a los agentes externos se debe al aluminato y el yeso, adicionados en el proceso de clinkerización, para formar Etringita ó Sulfoaluminato controlando el riesgo de agrietamiento.¹¹⁵

Anexo A.3. Tipos de cemento Portland

Tabla 18. Tipos, características y usos de los tipos de cemento Portland.¹¹⁰

Tipo	Características
I	Más ampliamente producido y utilizado para la construcción en general.
II	Posee calor moderadamente bajo y un grado moderado de resistencia al ataque con sulfato.
III	Establece y gana fuerza rápidamente.
IV	Tiene un bajo calor de hidratación y se usa a menudo en estructuras masivas donde puede producirse un agrietamiento térmico.
V	Tiene una alta resistencia a los sulfatos y es útil en aquellas áreas donde el hormigón está expuesto a un ambiente rico en sales de sulfato de metal.

Tabla 19. Composición mineralógica promedio de los diferentes tipos de cemento Portland.¹¹⁰

Tipo de cemento	Composición promedio (%)				Total*
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	
I	55	20	12	9	96
II	45	30	7	12	94
III	65	10	12	8	95
IV	25	50	5	13	93
V	40	35	3	14	92

*Los porcentajes no suman 100 porque otros compuestos; es decir, sulfato de calcio, óxido de magnesio, sulfatos alcalinos, etc. no están incluidos.

Los cementos Portland difieren en su composición y finura, dependiendo del uso previsto. Es por ello, que los cementos se clasifican en cinco tipos designados I, II, III, IV y V, los cuales tienen ciertas características de comportamiento que se prestan a una variedad de usos. En la Tabla 18 se muestran los usos de estos cementos dependiendo de la cantidad de C₃S y C₃A en el cemento. Adicionalmente,

en la Tabla 19 se describe la composición química de cada uno de los tipos de cemento Portland.¹¹⁰

ANEXO B. MAQUINARIA Y EQUIPOS UTILIZADOS PARA EL ACONDICIONAMIENTO DE LAS MATERIAS PRIMAS, ELABORACIÓN DE LOS MORTEROS Y MEDICIÓN DE LA RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN.

Figura 35. Máquinas y equipo utilizados para el acondicionamiento de las materias primas y el material geopolimérico: (a) molino de bolas, (b) tamiz y (c) prensa.

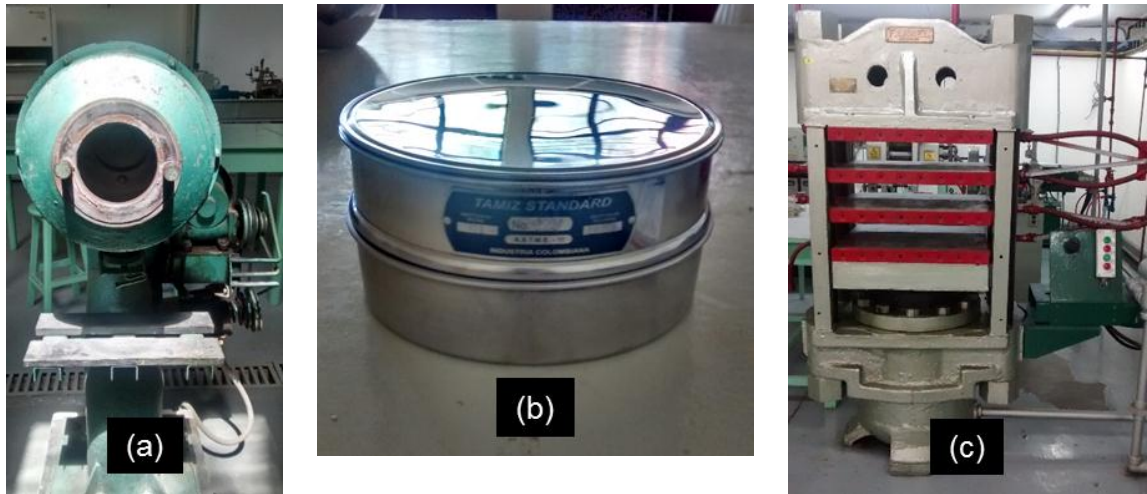


Figura 36. (a) Mezcladora y (b) moldes de bronce para la elaboración de morteros.

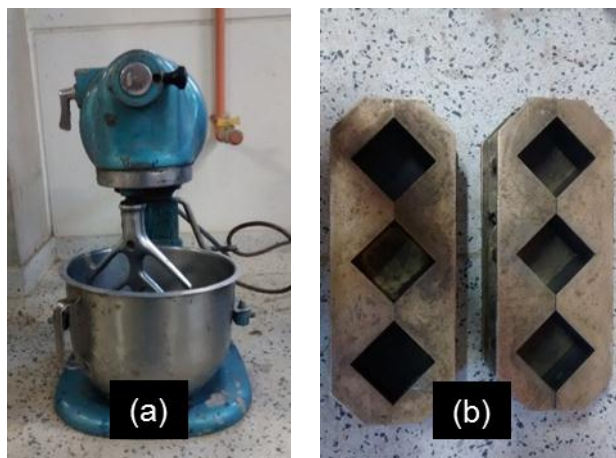


Figura 37. Máquina universal de resistencia a la compresión.



ANEXO C. TABLAS OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO SINTÉTICO

Anexo C.1. Efecto de la relación sólido/líquido sobre la resistencia a la compresión.

Tabla 20. Efecto de la relación sólido/líquido sobre la resistencia a la compresión de los geopolímeros sintetizados a partir de la calamina.

Relación S/L (mg/L)	Resistencia (MPa)
2.0	2.57
2.5	2.62
3.0	2.81
3.5	2.87
4.0	2.64
4.5	2.22

Anexo C.2. Efecto de la relación $\text{Na}_2\text{SiO}_3:\text{NaOH}$ sobre la resistencia a la compresión.

Tabla 21. Efecto de la relación $\text{Na}_2\text{SiO}_3:\text{NaOH}$ sobre la resistencia a la compresión de los geopolímeros sintetizados a partir de la calamina.

Relación $\text{Na}_2\text{SiO}_3:\text{NaOH}$	Resistencia (MPa)
10:0	3.44
9:1	5.94
8:2	3.90
7:3	2.02
6:4	1.72
5:5	1.04
4:6	0.92
3:7	0.94
2:8	0.80

1:9	0.50
0:10	0.58

Anexo C.3. Efecto de la relación calamina:arena sobre la resistencia a la compresión.

Tabla 22. Efecto de la relación calamina:arena sobre la resistencia a la compresión de los geopolímeros sintetizados a partir de la calamina.

Relación calamina:arena	Resistencia (MPa)
10:0	18.04
9:1	12.78
8:2	7.76
7:3	6.80
6:4	7.12
5:5	8.12
4:6	9.36
3:7	9.32

Anexo C.4. Efecto de la concentración inicial de NaOH sobre la resistencia a la compresión.

Tabla 23. Efecto de la concentración de NaOH sobre la resistencia a la compresión de los geopolímeros sintetizados a partir de la calamina.

Concentración NaOH	Resistencia (MPa)
3.0	8.04
4.0	8.96
5.0	10.44
6.0	12.56
7.0	14.00

8.0	15.12
9.0	17.20
10.0	18.04
11.0	10.98
