

ESTUDIO CINETICO DE UNA PUZOLANA NATURAL ACTIVADA ALCALINAMENTE

**CARLOS MARIO ESPINAL ZAPATA
DUVÁN ANTONIO TROCHEZ TÉLLEZ**



**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA ACADÉMICO DE INGENIERÍA DE MATERIALES
SANTIAGO DE CALI
2015**

ESTUDIO CINETICO DE UNA PUZOLANA NATURAL ACTIVADA ALCALINAMENTE

**PROYECTO DE GRADO PARA OPTAR AL TITULO DE INGENIERO DE
MATERIALES**



**DIRECTOR DE TESIS: RAFAEL ROBAYO
CO-DIRECTOR: RUBY MEJÍA DE GUTIÉRREZ. PhD**

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA ACADÉMICO DE INGENIERÍA DE MATERIALES
SANTIAGO DE CALI
2015**

AGRADECIMIENTOS

DUVAN:

En primera medida agradezco a Dios, ser que siempre me ha acompañado y al que le debo todo lo que soy y lo que tengo.

A mi padre, Ciro Antonio Trochez, la persona que más ha confiado en mí y que me ha brindado su total apoyo en todos los aspectos.

A mi madre, María Edilma Téllez Castrillón, mi gran apoyo en la casa, colaboradora incondicional y mi más grande símbolo de admiración junto con mi padre.

A mis hermanos con los cuales he aprendido mucho y he logrado identificar muchos de mis defectos y cualidades.

A Carlos Espinel mi mayor soporte durante toda la carrera, trabajador incansable y aun mejor persona.

A David mi mejor amigo, símbolo de confianza y una gran compañía en momentos de crisis y felicidad.

Al profesor José Herminul Mina Hernández, profesional al que le debo gran parte de mi formación en mis dos carreras y una excelente persona.

CARLOS:

Le agradezco a Dios por darme paciencia y tranquilidad en todo este proceso que me encuentro culminando.

A mi madre y familia Espinal-Zapata por haberme formado con buenos principios y siempre guiándome por el camino correcto.

A mi hermana Lina Marcela Espinal por ser una guía durante toda mi carrera, por su ayuda y consejos, por no dejar rendirme, siempre ha estado a mi lado. También a mi hermano la persona que conoce todos mis defectos y virtudes, el cual siempre me brindo su ayuda y nunca me ha abandonado.

A Rafael Robayo por ser un guía y un maestro en este proceso, por haberme tenido tanta paciencia, por ser una excelente persona, por ser una persona humilde y brillante.

A la profesora Ruby Mejía de Gutiérrez por darme la oportunidad de trabajar con ella y con el grupo de investigación Materiales Compuestos, en el cual he aprendido mucho y logrado alcanzar muchas metas.

A Carmen Elisa y Carolina Perea por estar siempre dispuestas ayudarme en los laboratorios y otra cualquier duda que me surgiera.

A mis amigas Ana Cecilia Sánchez y Katherine Oviedo, que han sido unas hermanas para mí, siempre estuvieron en los momentos más difíciles ayudándome con su consejo y apoyo moral, mujeres trabajadores y de gran ejemplo para los demás, solo queda darle sus agradecimientos por su amistad.

A mis compañeros de código 2010, Cristian Zemanate, Viviana Ruiz, Luis Guzmán, John Torsido, María Clara, Santiago, Francisco Zapata, Carlos Mario Sierra, John Rojas les agradezco por todos esos buenos momentos que nos reímos, de cada uno me llevo una enseñanza.

Y todos aquellos que me acompañaron en este proceso que está terminando, muchas gracias.

CONTENIDO

RESUMEN	1
1. INTRODUCCIÓN	2
2. ESTADO DEL ARTE	2
2.1 GEOPOLÍMEROS: CONTEXTUALIZACIÓN.	3
2.2 DEFINICIÓN DE GEOPOLÍMEROS	3
2.3 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS GEOPOLÍMEROS.	4
2.4 ESTRUCTURA QUÍMICA DE LOS GEOPOLÍMEROS Y MECANISMO DE REACCIÓN.	6
2.5 CINÉTICA DE LA GEOPOLIMERIZACIÓN	10
2.5.1 EFECTO DEL ACTIVADOR ALCALINO CON EL SILICATO SÓDICO .	10
2.5.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CURADO.....	12
2.5.3 MODELOS SIMPLES PARA DESCRIBIR LA CINÉTICA DE ACTIVACIÓN.....	13
2.7 APLICACIONES.....	21
2.8 CARACTERIZACIÓN DE GEOPOLÍMEROS.....	22
2.9 PUZOLANAS	23
2.9.1 QUE ES UNA PUZOLANA	23
2.9.2 PUZOLANAS NATURALES.....	23
2.10 DISPOSICIÓN DE MATERIALES VOLCÁNICOS EN COLOMBIA.....	25
3. OBJETIVOS	27
3.1 General	27
3.2 Específicos.....	27
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	28
4.1. Técnicas de Análisis.	28
4.2 SELECCIÓN, PREACONDICIONAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS.	29
4.2.1 Puzolana Natural (PN)	29
4.2.2 Silicato de sodio e Hidroxido de sodio	29
4.3 Preparación de los geopolímeros.....	30
5. ANALISIS DE RESULTADOS	32
5.1 Composición mineralógica y grado de cristalinidad de la puzolana natural (PN) y los geopolímeros (GP) obtenidos.....	32

5.1.1 Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	32
5.1.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	36
5.2 ANALISIS TÉRMICO Y DE REACTIVIDAD DE LOS GEOPOLIMEROS.....	38
5.2.1 ESTUDIO DE DSC	38
5.2.2 ANALISIS DE TERMOGRAVIMETRIA	40
5.3 PROPIEDADES FÍSICAS DE GEOPOLÍMERO.....	44
5.3.1 TIEMPO DE FRAGUADO.....	44
5.3.2 RESISTENCIA A LA COMPRESION.....	46
5.4 CALORIMETRÍA ISOTÉRMICA DE LOS GEOPOLIMEROS.....	47
5.5 <i>PLANTEAMIENTO DE UN MODELO SIMPLE PARA DESCRIBIR LA CINÉTICA DE ACTIVACIÓN OBSERVADA EN CALORIMETRIA ISOTERMICA.</i>	50
5.5.1 <i>Modelos exponenciales y de Knudsen de calor de la reacción.</i>	50
6. CONCLUSIONES.	53
7. REFERENCIAS	54

LISTA DE TABLAS.

Tabla 1. Clasificación de las estructuras de los polisialatos.	6
Tabla 2. Aplicaciones de los geopolímeros de acuerdo con su respectiva clasificación. ...	21
Tabla 3. Análisis químico típico de puzolanas naturales.	24
Tabla 4. Composición de la puzolana natural.	29
Tabla 5. Composición del silicato sódico.....	30
Tabla 6. Bandas características y enlaces asignados en las muestras a siete días de curado	33
Tabla 7. Porcentajes de fase amorfa y cristalina de los PN hallados a partir del ataque con HF al 1%.	35
Tabla 8. Grado de reacción.	36
Tabla 9. Bandas características y enlaces asignados en las muestras a siete días de curado	37
Tabla 10. Amorficidad y cristanilidad P20.....	38
Tabla 11. Temperatura de pico máximo y el calor de reacción de las diferentes muestras-7 días.	39
Tabla 12. Temperaturas y energías de activación encontradas a partir de la información de las curvas de DTG-7 días	41
Tabla 13. Temperatura de pico máximo y el calor de reacción de las diferentes muestras-28 días.	43
Tabla 14. Temperaturas y energías de activación encontradas a partir de la información de las curvas de DTGA-28 días.	44
Tabla 15. Tiempo inicial y final de los sistemas geopoliméricos.	46
Tabla 16. Calor de reacción DSC y calorimetría isotérmica de los GP.	50
Tabla 17. Constantes de los modelos cinéticos a 25°C.	52

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Modelo propuesto por Barbosa.	7
Figura 2. Estructura de marco tridimensional basado en un modelo sugerido para polímero K-polisialato, por Davidovits	8
Figura 3. Diagrama esquemático de la secuencia de reacción propuesto por Provis y van Deventer(2007).	9
Figura 4. Esquema de la cinética de la síntesis de geopolímeros por la activación de NaOH de MK, determinado por calorimetría isotérmica	15
Figura 5. Efecto de la temperatura curado en condiciones húmedas y secas en la resistencia a la compresión de 7 días de geopolímeros de composición molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,25$	19
Figura 6. Curvas DSC/TG de una pasta geopolímero de composición molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,25$	19
Figura 7. Curvas DSC de mezclas sin sílice amorfa activadas con: (a) NaOH y ceniza volcánica con tamaño de partícula menor a 125 μm , (b) NaOH (c) NaOH/KOH y (d) KOH.	20
Figura 8. Distribución de los suelos derivados de cenizas volcánicas en Colombia.	25
Figura 9. Distribución de tamaño de partícula.	30
Figura 10. Espectros IR de la puzolana natural PN (A) y los sistemas geopoliméricos GP (B).	33
Figura 11. espectros FTIR de la PN20 (A), PN40 (B) y la PN80 (C) atacados con ácido fluorhídrico al 1%.	35
Figura 12. Difractogramas de PN20, GP20, GP40, GP80.	37
Figura 13. Curvas DSC de muestras PN, GP20, GP40, GP80 -7 días.	39
Figura 14. Curvas de TGA de las muestras a diferentes tamaño partícula-7 días.	40
Figura 15. Curvas de DTGA de las muestras GP20, GP40, GP80 a 7 días.	41
Figura 16. Curvas DSC de GP20 , GP40 y GP80-28 días.	42
Figura 17. Curvas de TGA de las muestras a diferentes tamaño partícula-28 días.	43
Figura 18. Curvas de DTGA de las muestras a 28 días	44

Figura 19. Tiempo de fraguado a 25°C.....	45
Figura 20. Tiempo de fraguado a 70°C.....	45
Figura 21. Resistencia a la compresión de la puzolana de 7 a 120 días.	46
Figura 22. Curvas calorimétrica para GP 20, GP 40 y GP 80 a 25 °C	48
Figura 23. Calor de reacción tota para los sistemas GP 20, GP 40 y GP 80 a 25 °C	48
Figura 24. Relación de calor de reacción y tamaño de partícula a 25°C y 45°C	49
Figura 25. Curvas de los modelos cinéticos; (a) modelo de Knudsen 25 °C y (b) modelo exponencial 25°C.	51
Figura 26. Relación entre el tamaño de partícula y parámetros de tiempo, (a) método Knudsen, (b) método exponencial a 25°C.	52
Figura 27. Relación entre el tamaño de partícula y constante de velocidad de Knudsen.	52

RESUMEN

Este trabajo de grado, desarrollado en el marco del proyecto PUZOGEOH, del Grupo Materiales Compuestos, describe el efecto del tamaño de partícula (20, 40 y 80 μm) en la cinética de geopolimerización de una puzolana natural (PN) activada alcalinamente y el correspondiente análisis microestructural de los productos generados. Para ello se aplicaron diversas técnicas instrumentales tales como Difracción de rayos X (DRX), Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), Calorimetría diferencial de barrido (DSC), Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Isotérmica (CI). PN fue activada alcalinamente, a 25 °C y a 70 °C, con soluciones basadas en mezclas de Silicato de sodio e hidróxido de sodio. Se realizaron ataques químicos selectivos y con la ayuda de FTIR se calcularon los grados amorficidad y de reacción de la puzolana y los sistemas geopoliméricos respectivamente, los cuales presentaron una relación inversa con el tamaño de partícula cuando se trabaja en los rangos establecidos en esta investigación. Complementariamente se evaluó el tiempo de fraguado y la resistencia a compresión, esta última a edades de curado de 7, 28, 90 y 120 días.

Con base a los resultados obtenidos, se puede concluir que la disminución del tamaño de partícula contribuye a aumentar la reactividad del precursor, en particular en los casos donde los porcentajes de cristalinidad son directamente proporcionales al tamaño de partícula. Este efecto también se puede observar en los ensayos de calorimetría, DSC y TGA, los cuales reflejaron que el tamaño de partícula de 20 μm (GP_{20}) generaba el mayor calor de reacción, y por tanto una mayor producción de gel geopolimérico. Finalmente se utilizaron dos modelos cinéticos simples para extraer los parámetros de la reacción de activación y se encontró que el modelo de Knudsen representa de manera más aproximada el comportamiento cinético (calor de reacción) a 25 °C.

1. INTRODUCCIÓN

Los geopolímeros son polímeros inorgánicos sintéticos de aluminosilicatos que proceden de una reacción química conocida como geopolimerización. El paso básico de la geopolimerización es la disolución del precursor sólido en una solución alcalina (NaOH o KOH), para formar especies activas que se precipitan y posteriormente se policondensan para formar una estructura tridimensional. El tipo y las características de los productos formados, y en consecuencia su rendimiento mecánico, están condicionados por una serie de parámetros entre los cuales se encuentran la composición química y mineralógica y el porcentaje de fase vítrea de los precursores de partida.

Hasta la fecha, los materiales aluminosilicatos utilizados para este fin han consistido principalmente en subproductos industriales, como cenizas volantes, escorias de alto horno y arcillas tratadas térmicamente como el metacaolín. Estos precursores activados alcalinamente han demostrado un excelente comportamiento mecánico y de durabilidad, sin embargo la producción a escala industrial a partir de subproductos es limitada debido a la gran variabilidad en su composición química y mineralógica. En efecto, en los últimos años ha sido de interés el uso de los grandes depósitos de materias primas naturales (puzolanas naturales o suelos derivados de ceniza volcánica), particularmente aquellos que se encuentran en mayor proporción en zonas de gran crecimiento demográfico y regiones de alto crecimiento donde se puede facilitar altos volúmenes de producción de concretos geopoliméricos, partiendo del principio de la existencia de reservas comprobadas con una composición química más homogénea.

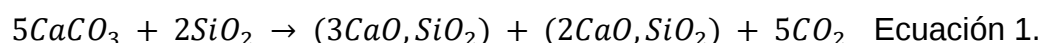
Con base en lo anterior, el presente proyecto tiene por objeto estudiar el efecto del tamaño de partícula (20, 40 y 80 μm) sobre la cinética de reacción de una puzolana natural activada alcalinamente que se viene investigando para producción de cementantes de tipo geopolimérico por parte del grupo Materiales Compuestos de la Universidad del Valle en el marco de un proyecto Universidad-Empresa financiado por Colciencias, PUZOGEOH, y dirigido por la profesora Ruby Mejía de Gutiérrez.

2. ESTADO DEL ARTE

2.1 GEOPOLÍMEROS: CONTEXTUALIZACIÓN.

La primera y más importante causa para el desarrollo y surgimiento de los materiales geopoliméricos ha sido el interés de encontrar materiales alternativos con características similares a las del cemento Portland (OPC) pero de mayor sostenibilidad ambiental. La industria del cemento es un sector altamente contaminante, siendo el responsable de cerca del 7% de la emisión de CO₂ a nivel mundial. Este elevado impacto ambiental se atribuye a que la producción de una tonelada de cemento puede generar entre 0,66 a 0,82 toneladas de CO₂. Las principales causas de las emisiones derivadas de la fabricación OPC se han atribuido a (Meyer, 2009; Turner et al, 2013):

- La calcinación de la piedra caliza conduce a un proceso de descarbonatación y posterior liberación de CO₂, tal como se presenta en la ecuación 1.
- La quema de combustibles fósiles para la generación de energía y alcanzar temperaturas cercanas a los 1450 °C.
- Emisiones atribuidas al transporte de material de insumos y producto terminado.



La sustitución parcial de OPC por diferentes materiales suplementarios ha sido utilizada satisfactoriamente con el propósito de mejorar los criterios de sostenibilidad de la industria cementera. No obstante aún existen desafíos importantes para continuar en la búsqueda de nuevas tecnologías y materiales que disminuyan el impacto ambiental de este sector, especialmente teniendo en consideración la elevada demanda de concreto, ya que es el material de mayor consumo mundial después del agua (Davidovits, 2005).

El término 'geopolímero' fue utilizado por primera vez a mediados de 1970 por Davidovits para referenciar un nuevo tipo de conglomerante basado en aluminosilicatos. Los primeros geopolímeros se sintetizaron mediante la mezcla de minerales arcillosos de naturaleza caolinita junto con soluciones altamente alcalinas a temperaturas comprendidas entre 25 y 120 °C. Con el fin de lograr una mayor reactividad, la caolinita es sometida a un tratamiento térmico a 650 °C durante unas pocas horas para obtener un mayor grado de amorficidad (metacaolín). Al incrementar la reactividad de la materia prima a partir de estos tratamientos térmicos fue posible producir geopolímeros incluso a temperatura ambiente (Davidovits, 2005).

2.2 DEFINICIÓN DE GEOPOLÍMEROS

Los geopolímeros pueden ser considerados como un tipo de conglomerante basado en aluminosilicatos, los cuales se sintetizan a temperatura ambiente por la activación alcalina de minerales naturales, arcillas calcinadas o diferentes subproductos y residuos industriales, los cuales son referenciados en la literatura científica como precursores. El paso básico de geopolimerización es la disolución del precursor sólido en una solución de KOH o NaOH para formar especies activas de aluminol o silanol, las cuales se precipitan y posteriormente policondensan para formar una estructura tridimensional de carácter amorfo que puede exhibir elevadas resistencias mecánicas (Nguyen, 2012).

La ecuación 2 presenta una formulación propuesta por Davidovits para describir la composición de los geopolímeros, donde z es la relación molar de Si/Al , M^+ es el catión monovalente, w es el contenido de agua y n es el grado de polimerización (Autef et al., 2013).

$$\{M^+ n (SiO_2)_z, AlO_2\} n, W H_2O, \text{ Ecuación 2.}$$

2.3 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS GEOPOLÍMEROS.

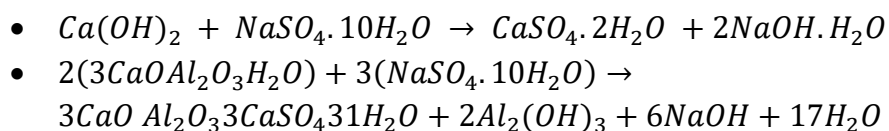
Entre las propiedades mecánicas y químicas que presentan los cementos geopoliméricos se destaca la alta resistencia a edades tempranas, elevada resistencia al ataque de sulfatos, bajos niveles de agrietamiento, resistencia a ciclos hielo-deshielo, resistencia al ataque químico en ambientes ácidos, capacidad para estabilización e inmovilización de algunos metales tóxicos pesados en la producción de hormigones especiales, entre otros. (Duxson et al., 2005). Una explicación más detallada se incluye a continuación:

- A. *Resistencia a la compresión:* Los geopolímeros cuando son producidos bajo óptimas condiciones (buena selección de materiales, síntesis y excelentes condiciones de colocación y curado) se caracterizan por presentar elevadas resistencias mecánicas a tempranas edades. Este desarrollo de resistencia a la compresión se atribuye a las transformaciones estructurales de las materias primas que se producen durante la geopolimerización, debido a la formación de una de gel de aluminosilicatos de carácter amorfo.

Investigaciones previas han demostrado que esta propiedad depende de la combinación óptima de las diferentes variables involucradas en el proceso de geopolimerización como son: las condiciones de curado (tales como: temperatura tiempo y humedad), la concentración y naturaleza del ion alcalino, la presencia de silicatos solubles, el contenido de agua, entre otros. Görhan y Kürklü (2014) evaluaron el efecto de la concentración de NaOH (3 M, 6 M y 9

M), la temperatura (65 y 85 °C) y tiempo de curado (2, 5 y 24 h) en la resistencia a la compresión, donde obtuvieron valores de hasta 22 MPa utilizando una concentración de hidróxido de sodio de 6 M y una temperatura de curado 85°C durante 24 horas. Por su parte, Lemougna et al. (2013), analizaron el efecto de la cantidad de agua y el efecto de la presencia de silicatos solubles sobre la resistencia a compresión y lograron valores de 40 MPa a 21 días de curado a una temperatura de 90°C; estos investigadores encontraron que el KOH promovía materiales térmicamente más estables, mientras que el NaOH promovía una rápida velocidad de reacción y una mayor resistencia mecánica. Barbosa et al. (2000) estudiaron el efecto de la concentración del silicato sódico en la activación alcalina del metacaolín y reportan una resistencia de 48 MPa a condiciones óptimas de síntesis de $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ y $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 0,25 y 3,3 respectivamente.

- B. *Fluencia y retracción por secado*: Los geopolímeros presentan una baja fluencia y una muy baja retracción por secado debido a que el calor que se libera en la reacción es muy bajo conduciendo así mismo a una reducida fisuración y bajo agrietamiento (Davidovits, 2005). Algunos investigadores han encontrado que esta propiedad puede presentar variaciones y que, en general, depende de diferentes variables de la mezcla tales como el contenido de agua, condiciones de curado y un exceso en el contenido de silicatos solubles (Görhan et al, 2007).
- C. *Resistencia al fuego*: Los geopolímeros poseen un punto de fusión muy elevado dando así una capacidad para resistir el efecto del fuego y la exposición a temperaturas altas. El punto de fusión se encuentra comúnmente entre 1100 y 1400 °C, aunque este factor depende de la relación Si/Al , (Jeffrey C. et al, 2012; Kong et al, 2010). Lemougna et al. (2011) realizaron estudios sobre la estabilidad térmica de estos materiales, y reportan que morteros de geopolímero sintetizado a partir de una ceniza volcánica con una relación de $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 0.30, presentan una buena estabilidad térmica debido a que el material conserva aproximadamente el 60% de su resistencia a la compresión a temperatura por encima de 250°C y esta propiedad disminuye lentamente hasta alcanzar 900 °C, se sugiere su aplicación tanto en la construcción como en la producción de materiales refractarios de bajo grado.
- D. *Durabilidad*: El OPC es susceptible al ataque por sulfatos, esto se debe a que algunos de los productos hidratados reaccionan con los sulfatos para formar yeso y etringita, los cuales son compuestos expansivos.



Los productos de la reacción de la geopolimerización son diferentes a los productos de hidratación del cemento convencional, es por ello que los productos de reacción como los aluminosilicatos alcalinos hidratados (N-A-S-H), obtenido en sistemas libres de calcio, o los obtenidos de sistemas ricos en Ca como son el C-S-H (silicato cálcico hidratado) y C-A-S-H (aluminosilicatos cálcicos hidratados) no son susceptibles al ataque por sulfatos. (Bondar et al, 2011; Duxson et al., 2005; Petermann et al, 2012).

El cemento portland contiene iones hidróxido libre que están involucrados en la carbonatación de $Ca(OH)_2$ en $CaCO_3$. La carbonatación del cemento portland se da por la reacción de iones hidróxido con el dióxido de carbono del ambiente. La carbonatación en los geopolímeros es diferente al cemento portland, ya que no se dispone de $Ca(OH)_2$. Los geopolímeros presentan un valor de pH superior a los OPC, diversos trabajos han propuesto que un rango óptimo de 13-14 es requerido para desarrollar buenas resistencias mecánicas y propiedades de durabilidad, debido a que se produce una matriz geopolimérica más densa y más fuerte, con una menor permeabilidad tanto al dióxido de carbono como a los cloruros, lo que implica igualmente la potencial aplicación de estos materiales en ambientes marinos (Davidovits, 2008; Petermann et al, 2012)(Nasvi et al, 2013; Zhang et al, 2010)

2.4 ESTRUCTURA QUÍMICA DE LOS GEOPOLÍMEROS Y MECANISMO DE REACCIÓN.

Los geopolímeros son materiales que en su estructura se componen principalmente de silicio y aluminio, organizados en una red polimérica de tetraedros de AlO_4 y SiO_4 enlazados sucesivamente con átomos de oxígeno. Los cationes de K^+ o Na^+ se alojan en los intersticios o cavidades de la estructura con la función de balancear la carga negativa presente debido a la presencia del Al. (Komnitsas, 2011).

Davidovits (1995) propuso que en los geopolímeros existen tres tipos de estructuras basadas en polisialatos, tal como se aprecia en la Tabla 1. En la figura 1 y figura 2 se muestran las estructuras de los geopolímeros, las cuales han sido propuestas por diferentes autores.

Tabla 1. Clasificación de las estructuras de los polisialatos.

Clasificación	Estructura del monómero	Estructura molecular
----------------------	--------------------------------	-----------------------------

Polisialato (PS) Si:Al=1	$-Si-O-Al-O-$	
Polisialato – siloxo (PSS) Si:Al=2	$-Si-O-Al-O-Si-O-$	
Polisialato- disiloxo (PSDS) Si:Al=3	$-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-$	
Enlace de silicio Si:Al>3		

Fuente: Konstantino et al, 2011.

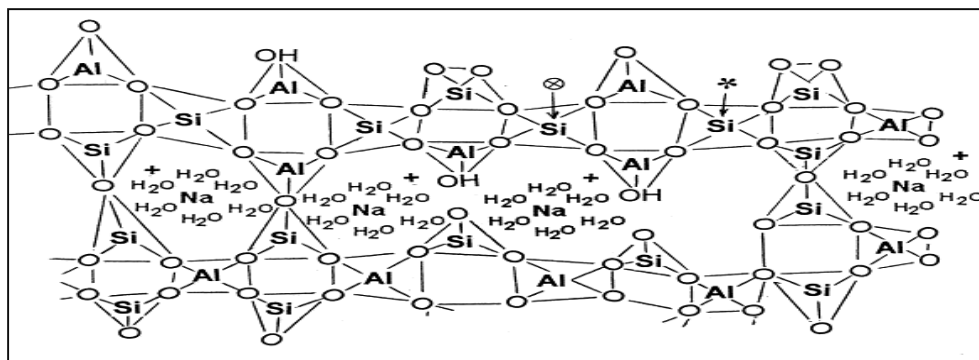


Figura 1. Modelo propuesto por Barbosa.(Barbosa et al., 2000)

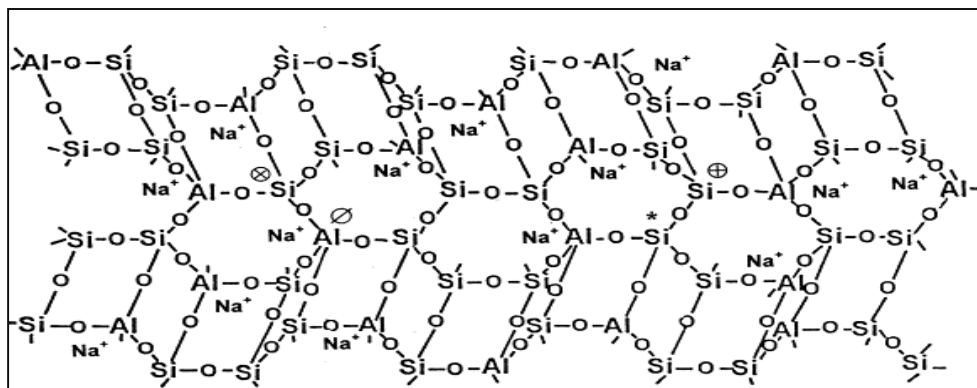
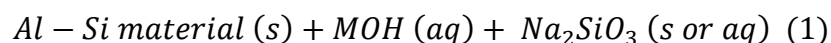


Figura 2. Estructura de marco tridimensional basado en un modelo sugerido para polímero K-polisialato, por Davidovits (Barbosa et al., 2000)

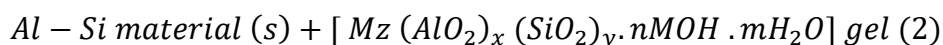
La geopolimerización es una reacción exotérmica, la cual puede desarrollarse a presiones muy bajas y temperaturas inferiores a los 100 °C. Aún no se ha logrado un completo entendimiento de los mecanismos de reacción y endurecimiento de los geopolímeros, pero se consideran las siguientes etapas:

- Disolución del Si y el Al del precursor (mineral de aluminosilicatos) en una solución acuosa fuertemente alcalina.
- Formación de especies de oligómeros (geopolímeros precursores) que consisten en enlaces poliméricos de Si-O-Si y o tipo Si-O-Al.
- Policondensación de los oligómeros para formar una estructura de aluminosilicatos tridimensional (estructura geopolimérica),(Ravindra N, 2009)

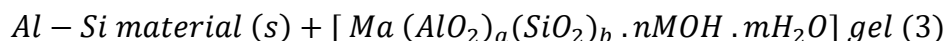
Xu y van Deventer (2000) proponen el siguiente esquema de reacción para el proceso de policondensación de la geopolimerización:



↓



↓



Reacción 1. Geopolímeros con estructura amorfa.(Xu et al, 2000)

Provis y van Deventer (2007) propusieron una reacción hipotética para la síntesis de geopolímeros a base de metacaolín a través de un modelamiento matemático. Este modelo de reacción se lleva a cabo mediante la comparación de datos

calorimétricos experimentales que se le realizan a los materiales activados alcalinamente (figura 3).

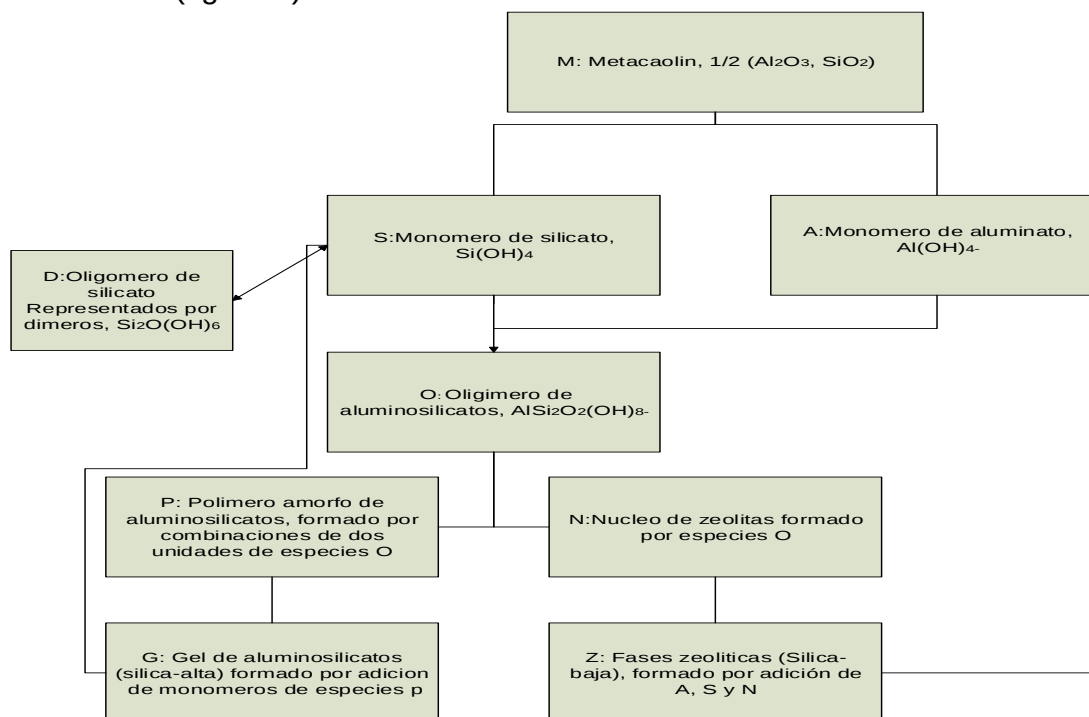


Figura 3. Diagrama esquemático de la secuencia de reacción propuesta por Provis y van Deventer (2007).

Un aspecto crítico durante la geopolimerización es la presencia de agua. Pania et al (2007) propone que a medida que el contenido de agua en la síntesis disminuye, la concentración de NaOH en la fase acuosa aumenta sustancialmente, esto provoca una aceleración a las reacciones de disolución, por otro lado hay un incremento de la relación solido-liquido, esto da como resultado un aumento en la concentraciones de Si y Al en la fase acuosa, produciendo así una mejora en la formación de oligómeros, en consecuencia en los procesos de policondensación. Con base en estos estudios, los autores plantean que el contenido de agua en la síntesis de geopolímeros debe ser minimizado de forma que todas las etapas en el proceso de geopolimerización sean afectadas positivamente. Por el contrario, otros investigadores como Komnitsas (2011) plantean que el agua no está involucrada en las reacciones químicas principales y que es expulsada durante el curado; esto están en contraste con las reacciones de hidratación que tienen lugar cuando el cemento Portland se mezcla con agua y que da lugar a componentes hidratados. Este aspecto tiene un impacto significativo sobre las propiedades mecánicas y químicas de los geopolímeros (Komnitsas, 2011).

2.5 CINÉTICA DE LA GEOPOLIMERIZACIÓN

Al igual que con el mecanismo, la cinética en la geopolimerización no se ha definido claramente aunque diversos trabajos muestran que se ve afectada en gran medida por al menos tres factores, específicamente, la concentración de silicato, la concentración y tipo de cationes alcalinos, así como de las condiciones de curado (temperatura, tiempo y humedad). Según Glukhovsky y Rostovskaja (1980), el mecanismo de reacción es dependiente de la materia prima y del activador alcalino, ya que el mecanismo de activación alcalina se compone de una serie de reacciones de destrucción o disolución-condensación que pueden generarse de manera simultánea. Así mismo, los productos de reacción dependerán del tipo de activador y de las características fisicoquímicas de las materias primas. Sistemas geopoliméricos con un elevado contenido de Ca (generalmente mayor al 20%) están constituidos por un gel del tipo silicato cálcico hidratado (C-S-H) y en base a las características de activación puede presentar en su estructura sustitución de Si por Al (C-A-S-H). Por otra parte, aquellos sistemas constituidos fundamentalmente por Si y Al presentan un gel de aluminosilicatos alcalino (conocido y referenciado en la literatura científica como N-A-S-H) (Pacheco et al, 2008).

2.5.1 Efecto del activador alcalino

La elección del tipo de activador alcalino a emplear en un proceso de geopolimerización dependerá de diversos factores, el más importante es el tipo de fuentes primarias, así como el tipo de aplicación que se le va a dar al producto final (Kong et al, 2010).

Los activadores conducen a la precipitación y policondensación de las especies aluminosilicatos presentes en la solución, el ion OH^- actúa como un catalizador para la reactividad, y el catión alcalino sirve para formar un elemento estructural y equilibrar la carga negativa.

El mecanismo inicial de la reacción está determinado por la capacidad de la solución alcalina para disolver el material puzolánico y liberar silicio y aluminio reactivo en solución. Por tanto el tamaño del ion puede influenciar directamente la morfología de la estructura. El ion K^+ presenta una mayor basicidad y mayor tamaño, permitiendo una velocidad más alta de disolución y con ello se promueve más efectivamente la reacción de policondensación, para obtener estructuras más resistentes y densas (Steveson, 2005). No obstante, se ha encontrado cierta controversia al respecto, ya que algunos investigadores aseguran que el NaOH permite obtener un mayor grado de disolución de minerales naturales, comparado con la incorporación de KOH. La siguiente es una clasificación de los diferentes

grupos de agentes de activación en la que M representa un ion alcalino. Duxson et al, 2007)

- Álcalis, MOH
- Sales de ácidos débiles, $M_2\text{CO}_3, M_2\text{SO}_3, M_3\text{PO}_4, \text{MF}$.
- Silicatos, $M_2\text{O} * n\text{SiO}_3$
- Aluminatos, $M_2\text{O} * n\text{AlO}_3$
- Aluminosilicatos, $M_2\text{O} * \text{Al}_2\text{SO}_3, * \text{SiO}_2$

Los activadores alcalinos más utilizados son una mezcla de hidróxidos de sodio o de potasio (NaOH, KOH) y vidrio soluble de sodio ($n\text{SiO}_2\text{Na}_2\text{O}$) o vidrio soluble de potasio ($n\text{SiO}_2\text{K}_2\text{O}$) (Jeffrey C. et al, 2012).

- Hidróxido de sodio (NaOH): El NaOH es uno de los activadores alcalinos más utilizados en la síntesis de geopolímeros. Si bien el ion Na^+ no tiene el nivel de activación como el K^+ , los cationes de sodio son más pequeños y pueden migrar a través de la red de pasta con mucho menos esfuerzo y con ello promover una mejor geopolimerización. El uso de hidróxido de sodio como un activador alcalino regula la actividad de la hidratación y afecta directamente a la formación de los productos principales de la geopolimerización $\text{N-A-S-H}, \text{C-A-S-H}, \text{C-S-H}$. Hay una relación lineal entre la concentración de NaOH y la generación de calor, sin embargo, existe una relación inversa entre la concentración y el tiempo en el que se produce el máximo de calor de reacción. (Nematollahi, 2014; Panias et al., 2007).
- Hidróxido de potasio (KOH): El KOH puede conducir a la obtención de resistencias a la compresión altas y una reducción de la porosidad en los cementos geopoliméricos. El K^+ es más básico que otros iones activantes, este posee una mayor reactividad, esto genera un producto final más denso y una formación de la matriz capaz de lograr un aumento de los valores de resistencia a la compresión. Sin embargo, se ha demostrado que las concentraciones de KOH mayores a 10 M disminuyen la resistencia debido a un exceso de iones K^+ en solución (Panias et al., 2007). Bondar et al. (2011) realizó activación alcalina de una ceniza volcánica utilizando hidróxido de potasio e hidróxido de sodio, y observo que la activación con KOH da mayor resistencia mecánica en condiciones de curado a temperatura ambiente .
- Silicato de sodio ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$): Los silicatos de sodio o de potasio se fabrican por fusión de arena (SiO_2) con sodio o carbonato de potasio (Na_2CO_3 , o K_2CO_3) a temperaturas cercanas a los 1100°C . El silicato de sodio es conocido como vidrio soluble y rara vez se utiliza como una unidad de activación independiente, debido a que no posee suficiente potencial de activación para iniciar la reacción de geopolimerización. De esta manera las soluciones de silicato se mezclan comúnmente con NaOH o KOH para incrementar la alcalinidad. La mezcla de

soluciones de hidróxido y silicato conducen a la obtención de un producto de reacción más denso y con mejores resistencias mecánicas, especialmente a tempranas edades (Petermann et al, 2012). Bondar et al. (2011) lograron obtener resistencias a la compresión de 43 MPa a 27 días de curado con una relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 3.1 utilizando una puzolana natural con un alto contenido de Ca activada con el silicato sódico. Nematollahi et al (2014) realizaron ensayos con hidróxido de sodio e hidróxido de sodio con silicato soluble (Na_2SiO_3), evaluando su efecto en la resistencia a la compresión y la trabajabilidad de la pasta geopolimérica, reportan que una mezcla activada con hidróxido de sodio + silicatos solubles produjo un material con una resistencia a la compresión de 96,2 MPa, el doble de la resistencia obtenida con KOH, y adicionalmente presento una mejora en la trabajabilidad.

Krizan y Zivanovic (2002) analizaron la liberación de calor de un geopolímero sintetizado a partir de la activación alcalina de escoria de alto horno en función de los módulos de sílice y metasilicato de sodio. Los resultados revelaron que las reacciones fueron influenciadas por el módulo $M_s = \text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de la solución; donde un incremento en el módulo conduce a un incremento en la cinética de las reacciones. Zhang et al. (2013) reportan que el exceso de silicato soluble en la activación impide la reorganización de la estructura de los geles geopoliméricos y también suprime la cristalización de estructuras zeolíticas.

2.5.2 Efecto de la temperatura de curado

En base al grado de reactividad de los precursores los sistemas de activación alcalina pueden requerir la aplicación de un curado térmico con temperaturas comprendidas entre 40 y 80 °C (Davidovits J., 1991); (S Alonso et al, 2001; Palomo, 2001; Bakharev, 2005). De esta manera, los materiales basados exclusivamente por Si y Al, tales como el metacaolín o cenizas volantes presentan una menor reactividad, por esta razón los sistemas geopoliméricos constituidos con estos materiales son por lo general curados térmicamente, con el propósito de promover la cinética de las reacciones y con ello incrementar el desempeño mecánico del material a cortas edades. Por su parte, los sistemas producidos con materiales ricos en calcio (tales como las escorias siderúrgicas de alto horno) no requieren la aplicación de curado térmico dado la elevada solubilidad del Ca (Bakharev, 2005; van Deventer et al, 2007). Algunos artículos reportan la utilización de curado con microondas, permitiendo así el incremento de la cinética de reacción y de resistencias mecánicas (Somaratna et al, 2010).

Para escoria activada, la formación del gel C-(A)-S-H como el producto de reacción (con una relación Ca/Si menor que los productos de hidratación OPC) procede

adecuadamente bajo curado húmedo (Lothenbach, 2012), a diferencia de las cenizas volantes. Típicamente, las temperaturas más altas (65-80 °C) se utilizan para las cenizas volantes (Bakharev, 2005; Fernández-Jiménez et al, 2005; Ravikumar, 2010), ya que se ha encontrado que esto beneficia la obtención de mejores propiedades mecánicas. Para obtener a temperatura ambiente resistencias a la compresión similares a las obtenidas con tratamientos térmicos a 28 días en el rango de 20 a 25 MPa, se necesita que la ceniza volante (CV) sea molida a valores muy finos (10.5 μm) y trabajar con soluciones de NaOH de concentraciones de 10-14 M (Somna et al, 2011).

Bondar et al (2011) estudio el comportamiento de una puzolana natural a la cual le realizo un tratamiento térmico, observo el aumento de reactividad y como afectaba la resistencia a la compresión. En esta investigación se encontró que una puzolana natural con baja actividad puzolanica, por falta de material amorfo en su composición como la dacita Sahand, puede aumentar su reactividad mediante calcinación al aumentar su solubilidad hasta en un 50% de su valor inicial. Lo anterior, ya que se logró un aumento en la resistencia a la compresión de 5 MPa para la muestra no tratada a 19,3 MPa para la muestra producida con la puzolana calcinada a 800 °C a temperatura de curado de 40 °C. En el mismo estudio se evidenció que precursores con un alto contenido de material amorfo, como la andesita Taftan, tienen una actividad puzolánica alta tal que no requiere tratamiento térmico ni curado térmico. En general, temperaturas de curado entre 30 y 90 °C posibilitan aumentar los valores de resistencia a compresión de los productos. No obstante, la utilización de elevadas temperaturas de curado (>150 °C) y/o prolongados tiempos de exposición puede ocasionar un efecto negativo sobre las propiedades mecánicas, debido a un exceso en la contracción del material y crecimiento de microgrietas en la matriz, como resultado de la deshidroxilación y contracción de la estructura amorfa dentro del gel geopolimérico (Hardjito D et al, 2004; Swanepoel et al, 2002).

2.5.3 Modelos simples para describir la cinética de activación

Se han estudiado diferentes modelos para describir la cinética de reacción en sistemas basados en cemento Portland estableciendo los mecanismos, microestructuras, cinéticas de hidratación y el efecto de diferentes variables (tales como: temperatura de curado, relaciones agua-cemento, incorporación de adiciones, etc) (Thomas et al., 2011). No obstante la bibliografía relacionada con estudios en cementantes activados alcalinamente y los efectos producidos por las diferentes variables está centrada principalmente en sistemas basados en metacaolín, cenizas volantes y escorias siderúrgicas de alto horno. En la literatura científica es posible encontrar trabajos que discuten diferentes aspectos, tales como las reacciones químicas, el desarrollo microestructural y algunos modelos

matemáticos con el fin de llegar a un entendimiento y poder cuantificar la cinética de las reacciones (Alonso et al, 2001; Chen et al, 2011; Ravikumar et al, 2012).

Provis y van Deventer (2007), estudiaron la cinética de reacción durante el fraguado y el período de endurecimiento en sistemas geopoliméricos basados en MK. Los resultados revelaron que la velocidad de reacción en una pasta geopolimérica disminuye al aumentar el contenido de sílice cuando todos los demás factores se mantienen constantes. Por tanto la velocidad de reacción está determinada tanto por la relación Si/Al, así como por la naturaleza de los cationes de metales alcalinos presentes. Los sistemas con un elevado contenido de Si por lo general reaccionan más rápidamente, con una "pausa" en las últimas etapas de la reacción antes de que ocurra una reacción adicional. A partir de datos experimentales lograron calcular la energía de activación aparente para la geopolimerización. Los autores presentaron un modelo matemático para la cinética de geopolimerización, el cual demuestra la naturaleza autocatalítica del proceso de polimerización en la formación de geopolímeros (Figura 3), con lo cual se logra hacer claridad con respecto de los modelos anteriores señalando que los 'minerales' (puzolanas o cenizas volantes) de aluminosilicatos en la geopolimerización son materiales metaestables. El modelo incluye la descripción de un proceso complejo de reacción de múltiples etapas que conduce a un producto de fase mixta. Este modelo propuesto por los autores en 2007 es similar al propuesto en 2005 (Duxson et al, , 2005), excepto que las estequiometrias de todas las especies de aluminosilicatos ahora pueden variar; ambos modelos están basados en el de Faimon et al (1996), al cual simplemente se le hizo algunas modificaciones.

La técnica de calorimetría isotérmica de conducción (CIC) aplicada a sistemas geopoliméricos basados en metacaolín y NaOH ha permitido identificar algunas etapas de la cinética de reacción (Zhang et al., 2012); los tres picos presentes en el ensayo, se asignan a la disolución de metacaolín, la formación de geopolímeros con diferente grado de reticulación y finalmente a la reorganización y cristalización parcial de los geles de aluminosilicatos (ver figura 4).

En la etapa 1 (figura 4), la geopolimerización comienza con la disolución de MK en monómeros de silicato (S abreviada en el esquema de reacción) y monómeros de aluminato (abreviado A). En la siguiente etapa la polimerización de S y A resulta en oligómeros de aluminosilicato (O), que inmediatamente se polimerizan en pequeños fragmentos geopoliméricos (P) o "núcleos proto-zeolíticos" (N). P y N son termodinámicamente metaestables y no se encuentran reticulados pero finalmente se reunirán en geles poliméricos inorgánicos (G) (se acerca a percolación de la red) y fases cristalizadas (Z), que serán de mayor peso molecular, más conectadas entre sí y por ende tendrán una microestructura más ordenada. Estos dos pasos básicos,

$O + S + A \rightarrow P$ y/o N , y, posteriormente, P y/o $N \rightarrow G$ y/o Z , se superponen en el segundo gran pico exotérmico de la curva de CIC, ya que la liberación de calor involucrado en estos procesos tiende a ser relativamente baja en comparación con la reacción de disolución y oligomerización.

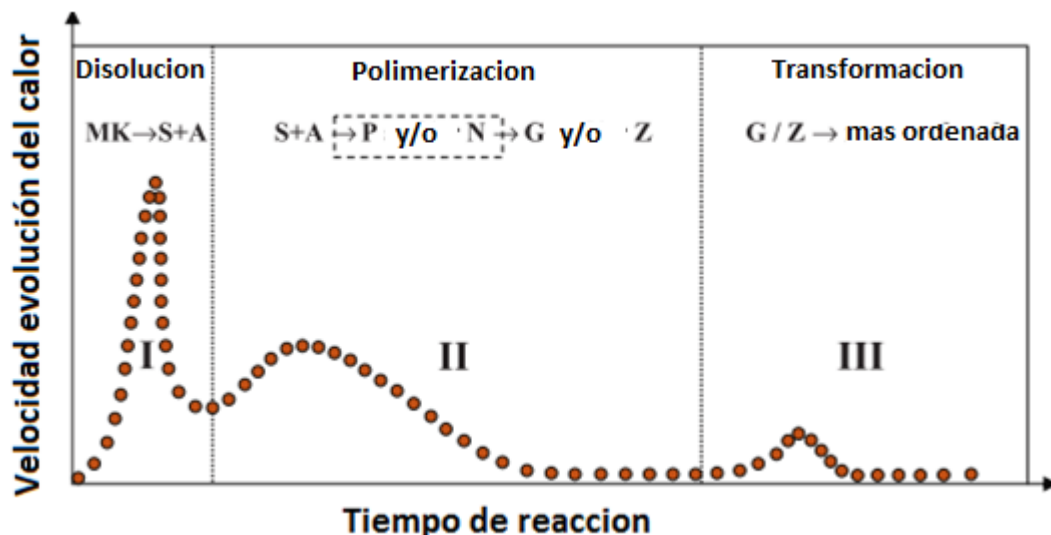
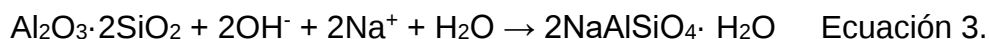


Figura 4. Esquema de la cinética de la síntesis de geopolímeros por la activación de NaOH de MK, determinado por calorimetría isotérmica (Zhang et al., 2012)

Asumiendo que los productos de reacción geopoliméricos tienen una estructura local similar a la analcima es posible cuantificar las entalpías de formación. Esto se hace teniendo en cuenta que cuando se van a utilizar los datos CIC para cuantificar el grado de geopolimerización, la determinación de los parámetros termodinámicos de G y Z es un factor crítico. Sin embargo, como existe una ausencia de datos termodinámicos de alta calidad y hay una gran dificultad de medir los parámetros termodinámicos a través de experimentos de sistema a sistema, los parámetros termodinámicos de G y Z sólo pueden ser estimados con el uso de la función de distribución. Entonces G y Z serían los productos de la geopolimerización con una composición aproximada de $M^+[AlO_2 \cdot nSiO_2] \cdot wH_2O$ (con n próximo a 1 para los sistemas estudiados por los autores, pero variable en función de los materiales de partida), en la que el enlace de los tetraedros AlO_4 y SiO_4 está en una forma Q^4 (tipo analcima). Las entalpías de formación estándar de G y Z se supone que son similares, ya que se ha demostrado que la energía liberada de aluminosilicatos alcalinos cristalinos y no cristalinos son muy similares (Provis et al., 2005), por lo tanto, estos valores se pueden calcular utilizando las entalpías estándar de formación de analcima ($[NaAlSi_2O_6] \cdot H_2O$) y el vidrio amorfo (SiO_2). En consecuencia, todo el proceso de activación de NaOH al MK (a través del proceso de múltiples pasos) G y Z, se puede simplificar en una sola ecuación 3:



Además de estudios de activación geopolimérica utilizando hidróxido de sodio como activante, también se han realizado investigaciones de cinética de reacción en fase inicial (disolución) de sistemas que incluyen metacaolín/silicato de sodio/hidróxido de sodio (Silva et al, 2007).

Fernández et al (2005) proponen un modelo microestructural descriptivo para la activación alcalina de cenizas volantes, apoyados en un estudio microscópico de SEM/EDS y TEM a un conjunto de muestras de cenizas activadas y curadas térmicamente. En este estudio se identificó que para la activación de cenizas volantes se deben emplear bajas relaciones de líquido/sólido y concentraciones muy altas de OH^- , ya que valores de este tipo conducen a una situación en la que el crecimiento de cristales a partir de los núcleos zeolíticos formados es extremadamente lento y por lo tanto, una matriz cementante amorfa (constituida por el gel de aluminosilicato o precursor de zeolita) se estabiliza inicialmente que es lo que se desea en los cementos activados alcalinamente. Pero aún bajo las condiciones mencionadas se detectan pequeñas cantidades de cristales de zeolita que formaran parte del material. Su presencia se atribuye, probablemente, a que las zeolitas cristalinas son las fases termodinámicamente estables hacia las cuales el sistema deberá evolucionar con el tiempo. Los autores establecieron que a estas condiciones, independientemente del activador alcalino (NaOH , Na_2CO_3 o solución de silicato soluble), el producto de reacción principal de las cenizas volantes es un gel aluminosilicato alcalino, en donde los OH^- catalizan la reacción durante el proceso de activación.

Al igual que algunas investigaciones realizadas en sistemas geopoliméricos de MK, la cinética de reacción de la activación de escoria se ha investigado principalmente por calorimetría isotérmica, Fernández-Jiménez y Puertas (1997) utilizaron como activador alcalino una mezcla de soluciones de silicato de sodio y NaOH , y determinaron el grado de reacción mediante el método Stutter (Shutter, 1995) según la ecuación 4 donde $Q(t)$ es el calor liberado como una función del tiempo y $Q_{\max}$ es el máximo calor liberado cuando las reacciones se han completado. Fernández-Jiménez determinó que el mecanismo es de difusión con una energía de activación de 57,6 kJ/mol.

$$\alpha = (Q(t))/Q_{\max} \quad \text{Ecuación 4}$$

El término inducción fue introducido por Huanhai et al. (1993) quienes afirman que el proceso de reacción de la escoria activada alcalinamente se puede clasificar en cinco etapas: inicial, inducción, aceleración, desaceleración y de decaimiento, que es similar a la de OPC, pero los mecanismos son diferentes en ambos casos; estas

etapas se pueden observar en curvas de calorimetría isotérmica de escoria activada alcalinamente con diferentes compuestos de sodio, tales como NaOH, Na₂CO₃, y NaF, a 25 °C. (C. Shi, 1995). Shi encontró que el pH inicial de la solución de activador tiene un papel importante en la disolución de la escoria y en la promoción de la formación temprana de algunos productos de reacción.

Así mismo se ha evaluado la cinética de reacción a edades tempranas en escorias usando silicato de sodio en polvo y se ha comparado con la de silicato de sodio líquido (Ravikumar., 2012). Los sistemas activados con el activador alcalino líquido muestran respuestas calorimétricas similares a las de las pastas de OPC, con un período de inducción marcada, a diferencia de los que utilizan material sólido y NaOH. También se hizo una modelización cinética en donde se determinaron el calor acumulado liberado $Q(t)$, que se obtiene mediante la integración de las curvas de flujo de calor, y otros parámetros del modelo. Se utilizó el modelo exponencial (ecuación 5) con algunos ajustes (Schindler, 2005; Neithalath, 2008) en donde τ y β son los parámetros de tiempo y de forma, respectivamente.

$$Q(t) = Q_{max} e^{p[(-\tau)/t]^{\beta}} \quad \text{Ecuación 5}$$

Ravikumar et al, 2012 concluyeron que el silicato de sodio en polvo genera un entorno mucho más rápido (tiempos de fraguado final de 20 minutos a una hora) y picos isotérmicos de flujo de calor a edades muy tempranas (~1 h), atribuibles a la formación de una capa de productos de reacción alrededor de las partículas de escoria que impiden una reacción adicional.

En un posterior trabajo, Chithiraputhiran et al (2013) evaluaron mediante calorimetría isotérmica mezclas de cenizas volantes y escorias, en donde también se estudiaron sus propiedades mecánicas bajo condiciones de curado húmedo. Se compararon los resultados obtenidos en OPC, escorias, cenizas volantes y sus mezclas a 25 °C, 35 °C y 40 °C para explorar su cinética de reacción. Las pastas de OPC y de escoria activada exhibieron curvas de calorimetría isotérmica similares, especialmente a temperaturas más elevadas (40 °C). Mientras que en las mezclas de ceniza-escoria, las respuestas calorimétricas a temperatura ambiente y 40°C son diferentes. Se utilizan dos modelos cinéticos para extraer los parámetros pertinentes de la reacción de activación, además del modelo expresado en la ecuación 5 se utilizó el modelo de dispersión lineal Knudsen (Ec. 6) (Lemougna et al, 2013).

$$Q(t) = Q_{max} \frac{(K_T (t - t_0))}{(1 + K_T (t - t_0))} \quad \text{Ecuación 6}$$

Los parámetros k_T y t_0 en la ecuación de Knudsen son la constante de velocidad y un parámetro de tiempo, típicamente correspondiente al final del período de

inducción en los sistemas que demuestran una respuesta calorimétrica de dos picos. El aumento de la temperatura (dentro del rango estudiado) influye en el calor total liberado por las pastas ricas en ceniza volante más que en las pastas de escoria (Chithiraputhiran et al, 2013). Además para las mezclas de ceniza volante es necesario el uso de la constante de velocidad de Knudsen, a temperaturas de reacción de 40 °C, para extraer los parámetros cinéticos del modelo con base realista.

Lo anterior muestra que los estudios cinéticos y los modelos de activación han sido enfocados hacia precursores tipo cenizas volantes, metacaolín y escorias siderúrgicas, por tanto en sistemas que utilicen como precursores puzolanas naturales de origen volcánico no hay información suficiente. Entre las pocas investigaciones se destacan las de Lemouagna et al (2011), quienes estudiaron el comportamiento térmico y mecánico de diversos tipos de cenizas volcánicas naturales y la influencia de variables como la concentración de la solución activante, las condiciones de curado, relaciones molares ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$) y el tipo de ceniza.

En el primer trabajo (Lemouagna, MacKenzie, & Melo, 2011) sintetizaron los geopolímeros a partir de ceniza volcánica utilizando hidróxido de sodio como único activador alcalino. Encontraron que cuando el geopolímero es curado en seco se obtiene un producto con una resistencia a la compresión superior (aproximadamente 50 MPa) en comparación con el mismo material curado en agua (Figura 5), y que la resistencia a la compresión óptima en este material (aproximadamente 55 MPa) se obtiene para muestras con relación molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,30$, ya que mayores concentraciones de Na_2O resultaron ser perjudiciales para las propiedades mecánicas.

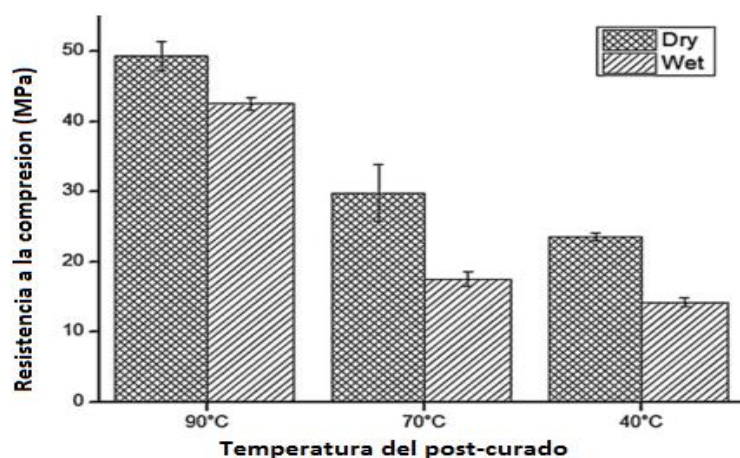


Figura 5. Efecto de la temperatura curado en condiciones húmedas y secas en la resistencia a la compresión de 7 días de geopolímeros de composición molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,25$. (Lemougna et al., 2011)

Lemougna et al (2011) evaluó el efecto de la exposición a altas temperaturas del geopolímero sobre la resistencia a la compresión de la muestra con $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,25$, en donde se observó que un calentamiento a $250\text{ }^\circ\text{C}$ reduce la resistencia a 30 MPa , la cual después se mantiene constante hasta los $750\text{ }^\circ\text{C}$. Por encima de esta temperatura, la resistencia aumentó a aproximadamente 35 MPa a $900\text{ }^\circ\text{C}$. La reducción de la resistencia después del calentamiento inicial es probablemente debido a la pérdida de agua estructural de la matriz de geopolímeros, que conlleva a un debilitamiento de la estructura, y también por el posible desarrollo concomitante de microgrietas. Además las curvas de DSC/TG de la muestra con la misma relación molar (Figura 6) muestran que aproximadamente el 70% de la pérdida de masa se produce a temperaturas menores de los $250\text{ }^\circ\text{C}$, lo que también se atribuyó a la pérdida de agua estructural. La pérdida de masa alrededor de $250\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ se atribuye a la eliminación de agua unida más fuertemente y probablemente también refleja la descomposición a $400\text{ }^\circ\text{C}$ del carbonato de sodio formado por carbonatación atmosférica de NaOH sin reaccionar. Por encima de $900\text{ }^\circ\text{C}$, la curva de DSC muestra una reacción exotérmica, debido a la formación de nuevas fases con una aparición concomitante de sinterización de la matriz geopolimérica.

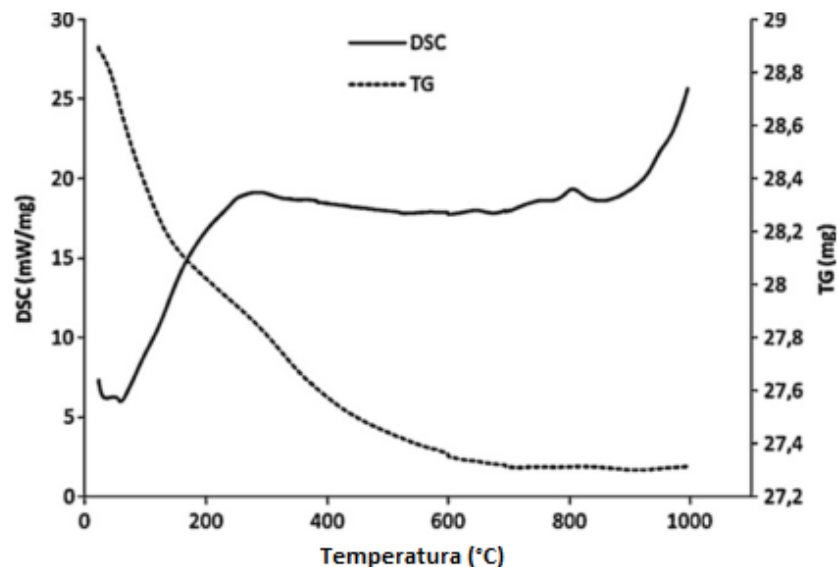


Figura 6. Curvas DSC/TG de una pasta geopolímero de composición molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,25$. (Lemougna et al., 2011).

En otro trabajo, Lemougna et al. (2013) estudiaron mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), la reactividad de sistemas activados con soluciones de NaOH, KOH y de silicato con módulos de M_2O/SiO_2 comprendidos entre 0,28 y 0,30. Los resultados revelaron que la utilización de NaOH conduce a un incremento en la velocidad de reacción y esto se vio reflejado con una mayor resistencia mecánica, alcanzando resistencias a la compresión de 40 MPa y 20 MPa (a los 21 días) cuando se curaban en seco y en húmedo, respectivamente. Al parecer, las muestras que contienen NaOH reaccionan más rápido que los de KOH, ya que por DSC se observa un pico máximo alrededor de 134 °C mientras que con KOH se obtiene a 187 °C (Figura 7). También la eliminación de las partículas gruesas (cuando se utilizó la ceniza que estaba por debajo de la malla de 125 micras) condujo a un aumento en la velocidad de reacción (pico máximo de DSC en 131 °C aproximadamente) y además a un aumento del calor de reacción de aproximadamente 30% (calculado integrando el pico exotérmico en cada caso). Por otro lado se hizo un estudio similar pero adicionando sílice amorfa y se encontró que este reactivo conduce a un pequeño retraso en la reacción y picos de DSC de mayor anchura.

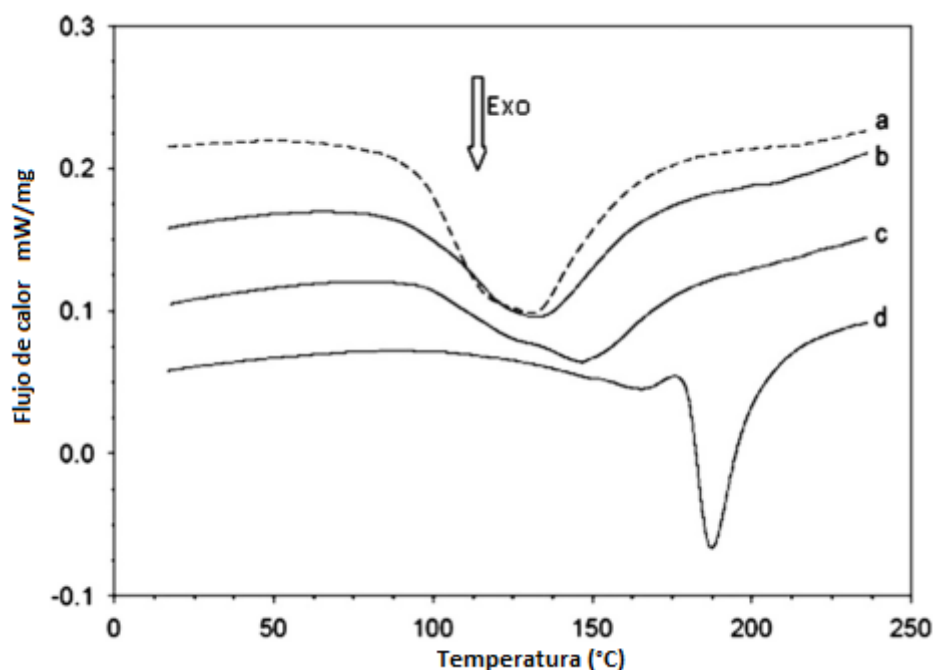


Figura 7. Curvas DSC de mezclas sin sílice amorfa activadas con: (a) NaOH y ceniza volcánica con tamaño de partícula menor a 125 μm , (b) NaOH (c) NaOH/KOH y (d) KOH. (Lemougna et al., 2013).

Así mismo, se caracterizó de manera muy general estos geopoliméricos basados en cenizas volcánicas mediante termogravimetría (TGA), análisis termomecánico (TMA) y análisis mecánico-dinámico (DMA). El estudio concluye que las muestras constituidas con KOH son térmicamente más estables, ya que solo se identificó una contracción del 3% después de la exposición hasta 1000 °C. Los resultados obtenidos en esta investigación sugieren la posible utilización de los materiales sintetizados para aplicaciones de construcción y materiales refractarios que pueden ser expuestos hasta 700 °C. (Lemougna et al., 2013)

En el trabajo reportado por Lemougna et al. (2014) utilizan NaOH como único activador alcalino y evaluaron la influencia de la composición química y mineralógica de cuatro cenizas volcánicas naturales. La reactividad de los sistemas se estudió de nuevo mediante calorimetría diferencia de barrido (DSC) y se encontró que la reactividad de las cenizas volcánicas se correlaciona con su fracción amorfa (identificada con ayuda de DRX) y no solo depende de su composición química. La reactividad y el calor de reacción de los sistemas aumentan con la cantidad de estas fases amorfas. Igualmente la muestra con mayor presencia amorfa presentó las mejores resistencias, con valores en un rango comprendido entre 12 y 28 MPa.

2.7 APLICACIONES

Teniendo en cuenta la gran versatilidad de los geopolímeros tanto para el uso de diferentes materias primas, así como la obtención de un gran rango de propiedades físico-mecánicas en función de las condiciones de activación, estos materiales pueden ser utilizados satisfactoriamente en diferentes campos de la ingeniería. Entre las diferentes aplicaciones se destaca como material conglomerante en la industria de la construcción (posible sustituto del cemento Pórtland), en la inmovilización de desechos peligrosos, materiales resistentes al fuego, cerámicas tradicionales, recubrimientos, entre otros. (Xu et al, 2006). A continuación se presentan las aplicaciones más comunes de los geopolímeros:

Tabla 2. Aplicaciones de los geopolímeros de acuerdo con su respectiva clasificación.

Clasificación	Aplicación.
Polisialato (PS)	- Aislamiento térmico - Tableros resistente al fuego - Baldosa

Polisialato – siloxo (PSS)	- Refractarios para la fundición de aluminio - Cementos de alto rendimiento - Encapsulamiento de desechos tóxicos - Compuestos resistentes al fuego - Cemento
Polisialato- disiloxo (PSDS)	- Materiales compuestos resistentes al fuego - Materiales de herramientas para su uso en el rango de temperatura desde 650 a 1000 °C - Herramientas para la aeronáutica - Selladores para la industria

2.8 CARACTERIZACIÓN DE GEOPOLÍMEROS.

El propósito principal para la caracterización de un geopolímero es investigar las propiedades químicas y físicas cuando se sintetizan con diferentes condiciones experimentales. La caracterización química tiene como objetivo lograr comprender el mecanismo de reacción, la cinética y el mecanismo de transporte de iones que se presenta durante la geopolimerización. La caracterización física se realiza a nivel micro y a nivel macro, la primera abarca el análisis de la composición de gel, cristalinidad, enlaces químicos, microporosidad, y la microestructura. La caracterización a nivel macro involucra los ensayos mecánicos y de durabilidad. Los ensayos más utilizados en la caracterización de los geopolímeros y que son de interés en el presente proyecto son descritos de manera general a continuación.

- ✓ Calorimetría isotérmica (CIC): La calorimetría isotérmica de conducción (CPI) se utiliza para monitorear el progreso de los pasos generales de la reacción de geopolimerización. Las curvas calorimétricas individuales se pueden asociar con las diferentes etapas de reacción (disolución, polimerización, y de cristalización).
- ✓ Difracción de rayos X (DRX): Esta técnica es utilizada para la caracterización estructural del material e identificar sus fases cristalinas y confirmar si las condiciones termodinámicas y cinéticas establecidas en cada caso fueron favorables para la obtención del producto semicristalino. La técnica de difracción de rayos X es sensible a las variaciones en la muestra, que incluyen tamaño de partícula, la homogeneidad de las partículas individuales, la compacidad de la mezcla, y el contenido de agua en los materiales. Estos factores se deben tener en cuenta durante la preparación de la muestra.
- ✓ Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR): Esta se utiliza para caracterizar los grupos funcionales químicos basado en las características de las energías de vibración y rotación de los diferentes enlaces moleculares de los

materiales. Estas vibraciones y rotaciones dependen de la energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y el acoplamiento vibracional (Xu et al, 2006).

- ✓ Calorimetría diferencial de barrido (DSC): La Calorimetría diferencial de barrido o DSC es una técnica termoanalítica en la que la diferencia en la cantidad de calor requerida para aumentar la temperatura de una muestra y de la de referencia se mide como una función de la temperatura. El principio básico es que cuando la muestra sufre una transformación física, tales como transiciones de fase, durante la transformación puede que absorba o libere calor presentando cambios de temperatura, y esto depende de si el proceso es exotérmico o endotérmico. (Bhadeshia, 2007; Xu et al, 2006).
- ✓ Análisis termogravimétrico (TG/DTA): El TG se define como la técnica en que se mide el cambio de peso de una muestra con el incremento de la temperatura bajo condiciones controladas en una atmósfera oxidante o reductora. Una característica fundamental de la TG es que sólo permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso tales como descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción, absorción. La técnica de DTA mide la diferencia de temperatura entre una muestra y un material de referencia, ambos sometidos al mismo proceso de calentamiento. Los cambios en la muestra, ya sea exotérmicos o endotérmicos, pueden ser detectados en relación con la referencia inerte. (Bhadeshia, 2007; Xu et al, 2006)

2.9 PUZOLANAS

2.9.1 Que es una puzolana

Las puzolanas son materiales naturales o artificiales que contienen sílice o alúmina, que no presentan actividad hidráulica, pero cuando son molidos finamente y están en presencia de $Ca(OH)_2$ y agua puede producir un compuesto tipo C-S-H. La norma ASTM C 618 clasifica a las puzolanas en tres tipos distintos: Clase N, F y C. Clase N es puzolana natural sin procesar o calcinada como algunas tierras de diatomeas, pizarras; tobas, cenizas volcánicas y pumicitas, y arcillas calcinadas y lutitas. Clase F es ceniza volante que normalmente se produce por la quema de carbón antracítico o carbón bituminoso. Clase C corresponde a cenizas volantes con un elevado contenido de Ca que normalmente se produce a partir de lignito ardiente o carbón sub-bituminoso (ASTM C618 - 12a, 2012).

2.9.2 Puzolanas naturales

La mayoría de las puzolanas naturales son de origen volcánico, aunque algunos son sedimentarias. Algunas arcillas y otros materiales que no son adecuados para uso en concreto en su estado natural se vuelven utilizables como puzolanas si se

tratan térmicamente. Ambas puzolanas naturales y materias tratadas térmicamente se han utilizado con cal desde la antigüedad, pero hoy en día se utilizan principalmente como componentes de cementos puzolánicos. Los materiales denominados puzolanas naturales pueden tener dos orígenes distintos, uno puramente mineral y otro de tipo orgánico (Taylor, 1997). En la tabla 3 se presenta los rangos químicos que presentan las puzolanas naturales. (Hewlett, 2004).

Tabla 3. Análisis químico típico de puzolanas naturales.

Compuesto	Rango %
Sílice	50-75
Alumina	10-20
Oxido férrico	3-9
Cal	2-9
Magnesio	1-6
Oxido de sodio	1-3
Oxido de potasio	2-7

Las puzolanas naturales de origen mineral son productos de transformación del polvo y "cenizas" volcánicas, rocas volcánicas, donde la formación de una estructura amorfa o vítrea se produce por un enfriamiento rápido cuando el material se encuentra en estado fundido. Incluye principalmente a las cenizas volcánicas y piedra pómez, aunque también se encuentran en este grupo la obsidiana, las tobas volcánicas y las andesitas proceden de magmas profundos básicos que experimentan un rápido enfriamiento y que han sufrido procesos de diferenciación magmática. La disminución rápida de la presión que ocurre durante la erupción hace que los gases disueltos originalmente en el magma líquido sean liberados, como consecuencia de esta, cada partícula contiene un número de burbujas microscópicas formando conductos que forman una estructura microporosa. El material puede ser depositado ya sea en el suelo o en el agua (Hewlett 2004). La actividad puzolánica de las puzolanas naturales volcánicas depende de su forma física y las cantidades de material vítreo y zeolitas presentes. Existe una gran variedad de zeolitas que comúnmente se encuentran en las puzolanas naturales, de las cuales se destacan la analcima, leucita, chabazita, phillipsita y clinoptilolita.

Las puzolanas naturales de origen orgánico son rocas sedimentarias abundantes en sílice hidratada y formadas en yacimientos o depósitos que en su origen fueron submarinos, por acumulación de esqueletos y caparazones silíceos de animales (infusorios radiolarios) o plantas (algas diatomeas). Entre las principales puzolanas de origen orgánico están las arcillas y las llamadas tierras de diatomeas que son rocas sedimentarias que son capaces de reaccionar con la cal. Pese a que las

tierras diatomeas presentan actividad puzolánica, su uso en el hormigón es restringido por su elevada área superficial, lo que aumenta en gran medida la demanda de agua (Taylor, 1997). Si las puzolanas contienen cantidades significativas de minerales de arcilla no reactivos como por ejemplo, cuarzo, feldespatos, piroxenos, magnetita, entre otros, estos elementos pueden reducir apreciablemente su actividad puzolánica.

2.10 DISPOSICIÓN DE MATERIALES VOLCÁNICOS EN COLOMBIA

Una parte importante del territorio Colombiano está cubierta con depósitos de suelos de cenizas volcánicas y rocas volcánicas. Estos depósitos ocupan un 11.6% del territorio nacional y se localizan en regiones importantes de crecimiento demográfico y económico. (Lizcano et al, 2006).

Estos suelos se encuentran en los departamentos de Antioquia, Caldas, Risaralda, Quindío, Tolima, Cauca, Nariño, estos depósitos son originados a partir de la actividad volcánica del Complejo Ruiz-Tolima, con la contribución de los volcanes Cerro Bravo, Ruiz, Sta. Isabel y Tolima, principalmente La figura 8 muestra la distribución de los suelos derivados de cenizas y rocas volcánicas en Colombia y la ubicación de los principales volcanes. (Lizcano et al, 2006).

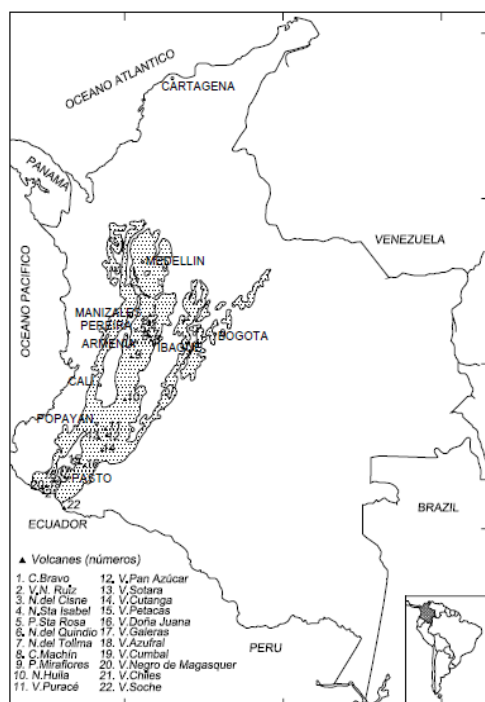


Figura 8. Distribución de los suelos derivados de cenizas volcánicas en Colombia. (Tomado de Lizcano et al, 2006)

Las cenizas volcánicas son generadas a partir de la fragmentación del magma y de materiales en el cono del volcán provenientes de erupciones anteriores. Tres mecanismos han sido identificados como los principales generadores de cenizas volcánicas: la ruptura del magma debido a vesiculación, la fragmentación del magma debido a los elevados esfuerzos térmicos y la pulverización de la lava en las paredes de la chimenea del volcán durante la erupción.

La cementación es generalmente producida por minerales de arcilla tales como alófana, imogolita, haloisita y ferrihidrita, o compuestos de humus y Al/Fe y opalina silícea. La ocurrencia de uno de estos grupos de minerales depende de distintas condiciones ambientales. Estos minerales de arcilla son principalmente producidos por la alteración de vidrio volcánico, feldespatos, anfíboles y piroxenos. Debido a los procesos geológicos de enterramiento de estas cenizas se convierten en tobas, las cuales son rocas volcánicas bastante porosas, característica que les confiere una gran superficie interna favoreciendo su reactividad, entonces, como puzolana sirve tanto el sedimento como la roca.

Las rocas volcánicas se forman cuando el magma se enfría rápidamente y solidifica, al sufrir enfriamiento rápido esta se presenta en forma de roca con cristales, presentando una estructura vítrea, entre las principales rocas volcánicas se encuentra la pumita, pegmatita, obsidiana, aplita, andesita o basalto. (Lizcano et al, 2006).

3. OBJETIVOS

3.1 GENERAL

Desarrollar un estudio preliminar conducente a evaluar la cinética de reacción de pastas geopoliméricas obtenidas a partir de una puzolana natural con tamaño de partícula de 20, 40 y 80 μm .

3.2 ESPECÍFICOS

- Determinar y cuantificar las fases amorfa y semicristalina, a los diferentes tamaños de partícula obtenidos, por medio de técnicas instrumentales tales como DRX y FTIR.
- Calcular parámetros cinéticos, tales como energía de activación y calor de reacción, de las pastas geopoliméricas por medio de las técnicas instrumentales DSC y TGA.
- Evaluar el efecto del tamaño de partícula sobre el tiempo de fraguado y la resistencia a la compresión de las pastas geopoliméricas.
- Evaluar por medio de calorimetría isotérmica el efecto del tamaño de partícula en el calor total de reacción de las pastas geopoliméricas y validar su comportamiento con base en modelos cinéticos.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

En el presente capítulo se describe la metodología investigativa y experimental llevada a cabo en el desarrollo del presente proyecto. El estudio de los sistemas geopoliméricos se basó fundamentalmente en la variación de su tamaño de partícula y como esta afecta la cinética de geopolimerización.

4.1. TÉCNICAS DE ANÁLISIS.

Las materias primas y los sistemas geopoliméricos fueron caracterizados a partir de diversas técnicas instrumentales, tales como:

- ✓ Difractometría de Rayos X, DRX. Los difractogramas de los geopolímeros y la puzolana natural se obtuvieron en el X'Pert-MRD de PanAnalytical con radiación de $\text{Cu}\alpha$, de la Universidad del Valle, utilizando hexaboruro de lantano como referencia interna. Por medio del software X'PertHighScore Plus se identificaron las diferentes fases presentes y se realizó un cálculo aproximado del porcentaje de cristalinidad. Las muestras se colocaron en un portamuestras rotatorio y las difracciones se registraron en un intervalo angular de $10^\circ < 2\theta < 40^\circ$.
- ✓ Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), empleando un espectrómetro IR-100 de Perkin Elmer del grupo GMC en modo transmitancia, con una frecuencia comprendida entre 4000 y 450 cm^{-1} . Las muestras fueron evaluadas mediante la metodología de pastillas comprimidas de KBr. Los datos recolectados fueron analizados mediante el software WinFIRSTTM, Macros and ApProTM.
- ✓ Granulometría láser. El análisis de tamaño de partícula se llevó a cabo en el granulómetro laser Malvern Instruments hidro 200MU del Grupo GMC de la Universidad del Valle.
- ✓ Calorimetría isotérmica. Esta se realizó en el equipo Calmetrix del grupo GMC de la Universidad del Valle, los datos obtenidos fueron analizados con el programa originlab 9, y la cantidad de la muestra fue de 60 g.
- ✓ Análisis térmico diferencial. Este ensayo se realizó en el equipo SDT Q600, del grupo GMC. Como condiciones de operación se manejó una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ de temperatura ambiente hasta temperatura de 1000°C . El calentamiento se llevó a cabo bajo atmósfera de nitrógeno con un flujo de 100 mL/min utilizando crisoles de alúmina. La cantidad de muestra en el análisis fue aproximadamente 10 g. Los datos recolectados fueron analizados con el software TA Universal Analysis.

4.2 SELECCIÓN, PREACONDICIONAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS.

4.2.1 Puzolana Natural (PN)

Como precursor para la activación alcalina se utilizó una puzolana natural con una densidad de $2,78 \text{ g/cm}^3$, cuya composición, determinada por Fluorescencia de Rayos X, se presenta en la tabla 4. Para obtener el tamaño de partícula ($20\mu\text{m}$, $40\mu\text{m}$, $80\mu\text{m}$) seleccionado el material se sometió a un proceso de molienda, inicialmente una molienda primaria la cual se realizó en el molino de martillos, el tamaño que se obtuvo fue de 1 mm; posteriormente se realizó una segunda molienda en un molino de bolas; así para obtener $20\mu\text{m}$ la molienda se realizó durante 120 minutos, $40\mu\text{m}$ 75 minutos y $80\mu\text{m}$ 60 minutos. La distribución de partícula en cada caso se presenta en la figura 9.

Tabla 4. Composición de la puzolana natural.

Elemento y/o compuesto	Puzolana (% Peso)
SiO ₂	61,995
Al ₂ O ₃	15,521
Fe ₂ O	7,328
CaO	5,189
Na ₂ O	4,066
MgO	2,493
K ₂ O	1,591
TiO ₂	0,774
P ₂ O ₅	0,206
MnO	0,129
Ba	0,082
Sr	0,053
LOI*	0,480

4.2.2 Silicato de sodio e Hidroxido de sodio

Como activantes se utilizaron Silicato de sodio e hidróxido de sodio, el primero con un grado de pureza mayor al 97 % y el segundo del 99 %; la tabla 5 presenta la composición del silicato sódico extractada de la ficha técnica del producto.

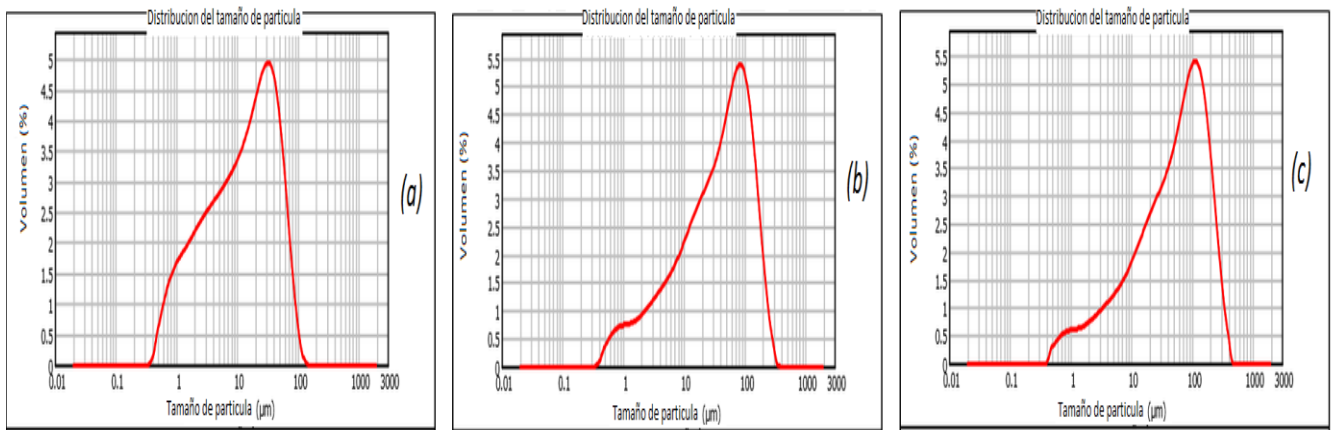


Figura 9. Distribución de tamaño de partícula.

Tabla 5. Composición del silicato sódico.

Nombre	Compuesto	(% en peso)
Agua	H_2O	55,85
silicio	SiO_2	32,24
sodio	Na_2O	11,18
aluminio	Al_2O_3	0,33
fosforo	P_2O_5	0,03
azufre	SO_3	0,03
cloro	Cl	0,02
potasio	K_2O	0,18
Calcio	CaO	0,01
Titanio	TiO_2	0,09
Hierro	Fe_2O_3	0,05

4.3 PREPARACIÓN DE LOS GEOPOLÍMEROS

La selección de los tamaños de partícula de PN para llevar a cabo los análisis cinéticos y la posterior activación alcalina se realizaron teniendo en cuenta previos trabajos de investigación reportados en la literatura y en el grupo de investigación GMC, particularmente se tomó como referencia resultados del Proyecto PUZOGEOH del grupo Materiales Compuestos, en el marco del cual se realizó el trabajo de grado de Gómez C. y Zamora. C (2014), en el cual se corrobora que se presentan notables diferencias en la resistencia a la compresión, cuando se modifica el tamaño de partícula del material en el rango de 20, a 80 μm . En el proyecto se define que los módulos de activación óptimos Si/Al y Na/Si son 7.4 y 0.07 respectivamente, y la necesidad de un tratamiento térmico del material (70°C) para obtener una resistencia adecuada.

Las mezclas geopoliméricas producidas se denotaron como GP20 para el precursor de tamaño de partícula $20\ \mu m$, GP40 para $40\ \mu m$ y GP80 para $80\ \mu m$, estos se obtuvieron mediante la adición de la solución alcalina a la puzolana natural.

5. ANALISIS DE RESULTADOS

Este trabajo de investigación estuvo centrado en el cálculo y análisis de variables cinéticas y térmicas de geopolímeros obtenidos a partir de una puzolana natural que se encontraba en tres tamaños de partícula diferentes. Para tal fin se hizo uso de diferentes técnicas instrumentales como DRX, FTIR, DSC, TGA y Calorimetría Isotérmica.

Aunque en investigaciones previas ya se había evaluado el efecto del tamaño de partícula en la resistencia a la compresión de los geopolímeros, Gomez C. y Zamora. C, 2014, la relación de estos resultados con la estructura de la puzolana y el comportamiento cinético de las pastas no se habían evaluado previamente por lo cual un estudio introductorio en estos campos, como los presentados en el siguiente estudio, podría contribuir de manera importante a la investigación e innovación pues busca incrementar el conocimiento actual en el marco de los geopolímeros

5.1 COMPOSICIÓN MINERALÓGICA Y GRADO DE CRISTALINIDAD DE LA PUZOLANA NATURAL (PN) Y LOS GEOPOLÍMEROS (GP) OBTENIDOS.

5.1.1 Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

En la figura 10 se presentan los espectros infrarrojos de la puzolana natural en los tres tamaños de partícula (PN20, PN40 y PN80) y los correspondientes a los geopolímeros obtenidos a partir de cada una (GP20, GP40 y GP80) a 7 días de curado. Los seis espectros fueron muy similares entre sí, lo cual es de esperar pues corresponden a la misma materia prima (idéntica naturaleza química), simplemente en tamaños diferentes de partícula. La Figura 10A también revela la aparición de varias bandas de picos pronunciados lo que nos da indicios de que se está trabajando con un material altamente cristalino.

Los espectros de la figura 10 B mostraron la mayor absorbancia en las regiones 770 a 1.250 cm^{-1} y 460 a 600 cm^{-1} lo que sugiere una significativa presencia de los enlaces Si-O-Si y Si-O-Al, pues en estos rangos son donde se presentan sus vibraciones internas (Lemougna et al, 2011). Observando con mayor rigurosidad las gráficas se logra identificar que donde se generó el mayor cambio fue en el GP20, comparando su espectro con el de PN20, mientras que el de GP80 aparentemente no tuvo un cambio tan notorio. Esta información es valiosa ya que es un indicativo cualitativo de que donde se presentó una mayor transformación (disolución y reacción) fue en la PN20, mientras que la menos reactiva sería la PN80. Las frecuencias en las que fueron encontradas las bandas y las respectivas asignaciones se muestran en la tabla 6.

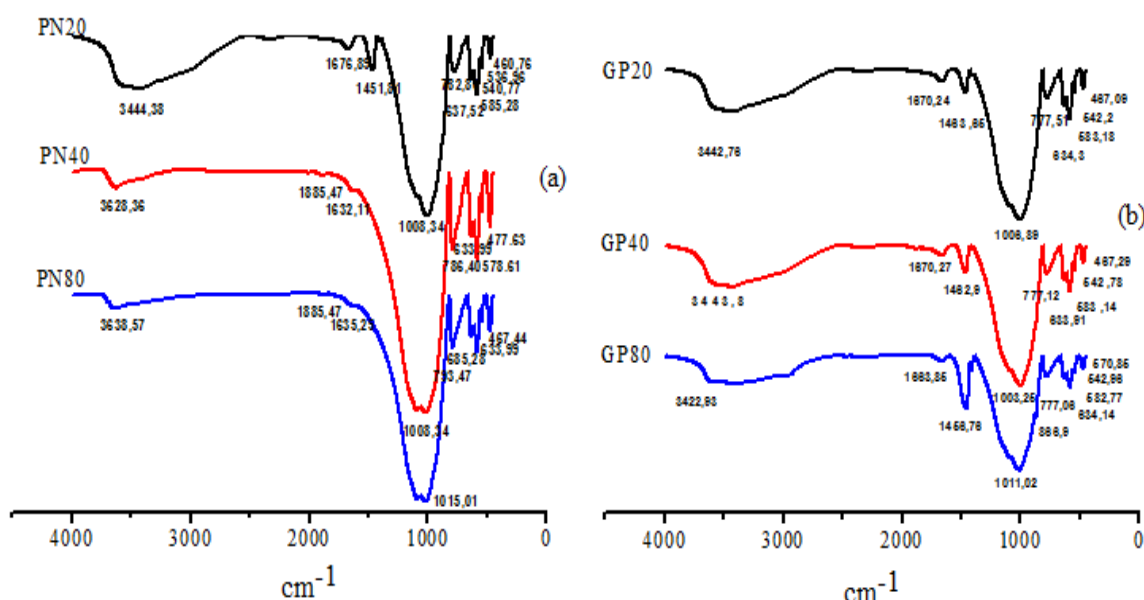


Figura 10. Espectros IR de la puzolana natural PN (A) y los sistemas geopoliméricos GP (B).

Tabla 6. Bandas características y enlaces asignados en las muestras a siete días de curado

Numero de onda (cm ⁻¹)	Enlaces asignados
3443 – 3422	Vibración de tensión (-OH, H-O-H)
1670 – 1663	Vibración de flexión (H-O-H)
1462 – 1456	Vibración de tensión (O-C-O)
1011 – 1003	Vibración asimétrica de tensión (Si-O-Si y Al-O-Si)
~777	Vibración simétrica (Si-O-Si)
635-552	Vibración simétrica de tensión (Si-O-Si y Al-O-Si)
471-467	Vibración de flexión (Si-O-Si y O-Si-O)

Las bandas anchas que aparecieron cercanas a 3400 y 1600 cm⁻¹ se asignan al estiramiento (tensión) de los enlaces -OH y la flexión H-O-H respectivamente. Estas vibraciones pertenecen a las moléculas de agua, que pueden estar en la superficie, absorbida o atrapada en las cavidades de la estructura polimérica (Panias et al, 2007). Estos grupos hidroxilos también pueden presentarse dependiendo de la composición mineralógica de los GP, es decir, si están presentes fases cristalinas que se disuelven muy lentamente (Patrick N. Lemougna eat, 2014) aún no se habrá formado en su totalidad el polisialato y por tal razón aun estarán presentes grupos hidroxilos en la estructura del compuesto, que también se esperaría disminuyeran

la resistencia a la compresión. Esta banda, al igual que las demás identificadas, apareció en rangos similares tanto para las PN como para los GP.

La tabla 6 señala que la banda ubicada entre $1011 - 1003 \text{ cm}^{-1}$ pertenece a las vibraciones asimétricas de estiramiento Si-O-Si y Al-O-Si, mientras que las simétricas se asignaron en la región $635-552 \text{ cm}^{-1}$. En contra parte la vibración simétrica Si-O-Si apareció a 777 cm^{-1} aproximadamente y las de flexión Si-O-Si y O-Si-O en la región $471-467 \text{ cm}^{-1}$. Todas estas bandas se clasificaron teniendo como base los resultados reportados por (Panias et al., 2007) y (Lemougna, et al, 2014), cabe anotar que las bandas reportadas por estos investigadores en sus estudios se ubican en frecuencias similares a las de los geopolímeros en estudio.

La banda ancha identificada alrededor de los 1005, la banda en 777, la de 634, la de 542 y la banda de 467 cm^{-1} indican una alta presencia de cuarzo en fase cristalina en los cuatro materiales. Mientras la banda que aparece en los espectros alrededor de 542 cm^{-1} puede evidenciar presencia de mullita ya que en trabajos como los de (Fernández-Jiménez et al, 2005), señalan que es la banda característica del aluminio octaédrico presente en este mineral. El aluminio tetraédrico de la mullita debería aparecer entre 830 y 920 cm^{-1} , por lo cual lo más probable es que se encuentre solapada en la banda ancha que apareció en 800 y 1400 cm^{-1} . Con lo anteriormente dicho se presume en los sistemas un alto contenido de cuarzo y una posible presencia de mullita, resultados a confirmar con DRX.

La banda alrededor de 1460 cm^{-1} se asume que pertenece a las vibraciones del enlace O-C-O resultante de la carbonatación atmosférica de la fase acuosa alcalina sin reaccionar que se difundió en la superficie de los materiales geopoliméricos y que con el oxígeno del ambiente llevo a la formación del bicarbonato de sodio. (Lemougna et. al. 2011; Bell et al 2009).

La similitud en los espectros FTIR se debe principalmente a dos razones. La primera razón es que los constituyentes de todos estos materiales son básicamente tetraedros de SiO_4 y AlO_4 (Fernández et al 2005) es decir, los enlaces que vamos a identificar en espectroscopia infrarroja pertenecerán a estas estructuras y aunque su grado de orden estructural debería diferir, en cada caso las varianzas no son fácilmente detectables con un ensayo sencillo de FTIR. La presencia conjunta de vibraciones T-O (T = Al, Si) de diverso origen (tanto de la puzolana sin reaccionar, como del posible geopolímero formado y de las probables zeolitas cristalinas formadas durante la activación alcalina) llevaran a un traslape en las bandas lo cual impide una fácil distinción entre los espectros.

El otro factor a tener en cuenta es que el espectro de vibración de los materiales vítreos o amorfos, contrario a espectros de fases cristalinas, tiene bandas muy anchas y bastante imprecisas a partir de las cuales no se deriva fácilmente información estructural completa. Teniendo en cuenta que hay un porcentaje amorfo en la puzolana y/o el geopolímero, que en el primero aparentemente no es tan

grande pero significativo, posiblemente conduzca a una superposición de bandas (solapamiento de las vibraciones de los enlaces).

Con el fin de obviar el solapamiento y maximizar el volumen de la información obtenida en FTIR se realizaron ataques químicos selectivos tanto a la puzolana como a los sistemas activados, similares a los realizados en el trabajo de Fernández-Jiménez (2005), que permitieron hacer un cálculo de fases cristalinas y amorfas en los materiales y por tal razón hacer una asignación de bandas con menor traslape de bandas.

El primer ataque se realizó a las PN con ácido fluorhídrico al 1% con el fin de disolver la fase vítrea de las puzolanas, pero no las fases cristalinas de cuarzo, magnetita, mullita, entre otras, que forman el residuo insoluble. Los resultados se presentan en la figura 11 y tabla 7.

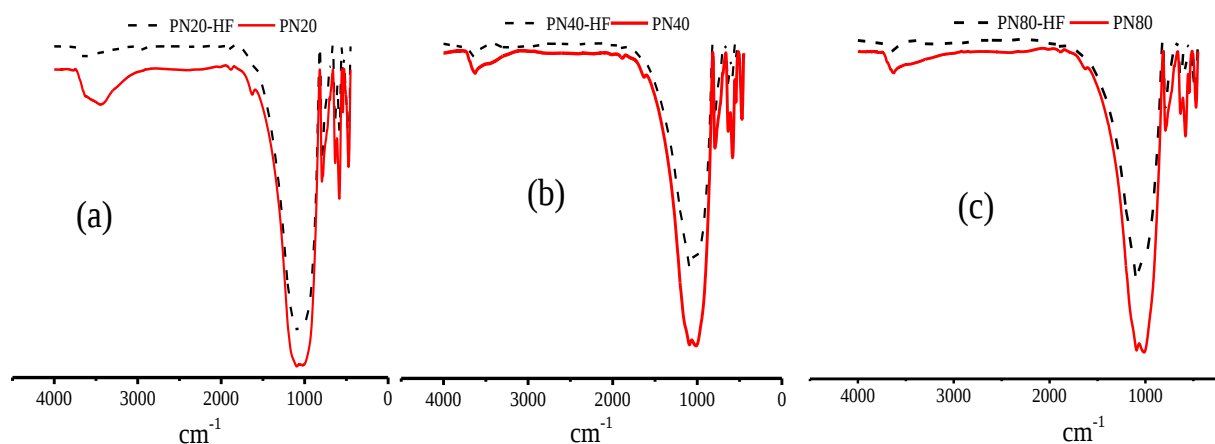


Figura 11. Espectros FTIR de la PN20 (A), PN40 (B) y la PN80 (C) atacados con ácido fluorhídrico al 1%.

Tabla 7. Porcentajes de fase amorfa y cristalina de los PN hallados a partir del ataque con HF al 1%.

Característica	PN20	PN40	PN80
% Amorficidad (Fase Disuelta)	34,91	25,99	22,32
% Cristalinidad (Residuo Insoluble)	65,09	74,01	77,68

Como se puede observar en la tabla 7 hay una relación indirecta entre el tamaño de partícula y el grado de amorficidad, siendo la puzolana con tamaño de partícula de 20 μm la que presenta menor cristalinidad. Este resultado se debe a que cuando se lleva la puzolana a un menor tamaño la estructura cristalina tiende a amorfizarse por la intensa molienda que se traduce en micro estrés y ensanchamiento de los picos (Kumar et al, 2011). Esta mayor amorficidad en PN20 es bien importante ya

que podría llevar a que sea el material que mayores resistencias a la compresión presente y por tener una mayor superficie específica genere los mayores calores de reacción.

El segundo ataque químico se realizó a los GP con ácido clorhídrico 1:20 buscando disolver el producto de reacción y que PN sin reaccionar permaneciera como residuo insoluble, en otras palabras hallar un grado de reacción aproximado en los GP (Fernández et al, 2005). Es importante recordar que los GP incluyen puzolana sin reaccionar (con fase cristalina y vítrea) y los productos de reacción (gel de aluminosilicatos de sodio como producto primario y cristales de zeolitas como producto minoritario) y es por esto que al atacar con ácido clorhídrico se está logrando observar un grado de disolución. En la tabla 8 se presentan los grados de reacción calculados en los sistemas con diferente tamaño de partícula.

Tabla 8. Grado de reacción.

Sistema Geopolimérico	GP20	GP40	GP80
Grado de reacción	0.18	0.08	0.01

Como se puede observar el mayor grado de reacción lo obtuvo la pasta geopolimérica obtenida con la puzolana de 20 micras, lo cual permitiría suponer que a edades tempranas (7 días), se va formar una mayor estructura geopolimérica para 20 micras, seguida por 40, y la de menor grado de reacción será la de 80. Estos resultados están de acuerdo con lo descrito inicialmente cuando se compararon los IR de los GP sin atacar. También se relacionan directamente con el grado de amorficidad hallado en el primer ataque en donde una puzolana con mayor superficie específica y mayor desorden estructural reaccionara más fácilmente que una puzolana con alto grado de cristalinidad como la de 80 micras.

5.1.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Los espectros de rayos X de PN20, GP20, GP40 y GP80 muestran una mezcla de fases amorfas y cristalinas (Figura 12), formado por Plagioclasas (P), Cuarzo (Q), Anfíboles (A); los compuestos que integran estos grupos se presentan en la tabla 9. Las fases presentes en PN40 y PN80 son las mismas asignadas para los anteriores materiales por lo cual no se presentan sus difracto gramas. La figura 12 por la agudeza de sus picos permite inferir que se trata de una puzolana con mayor tendencia cristalina que amorfa. Estos resultados concuerdan con los presentados en FTIR y para confirmar los resultados se realizó una prueba particular en donde con la ayuda del software X'PertHighScore Plus se calculó la cristalinidad y el grado de reacción aproximado solo para la PN20 y GP20 (resultados presentados en la tabla 10).

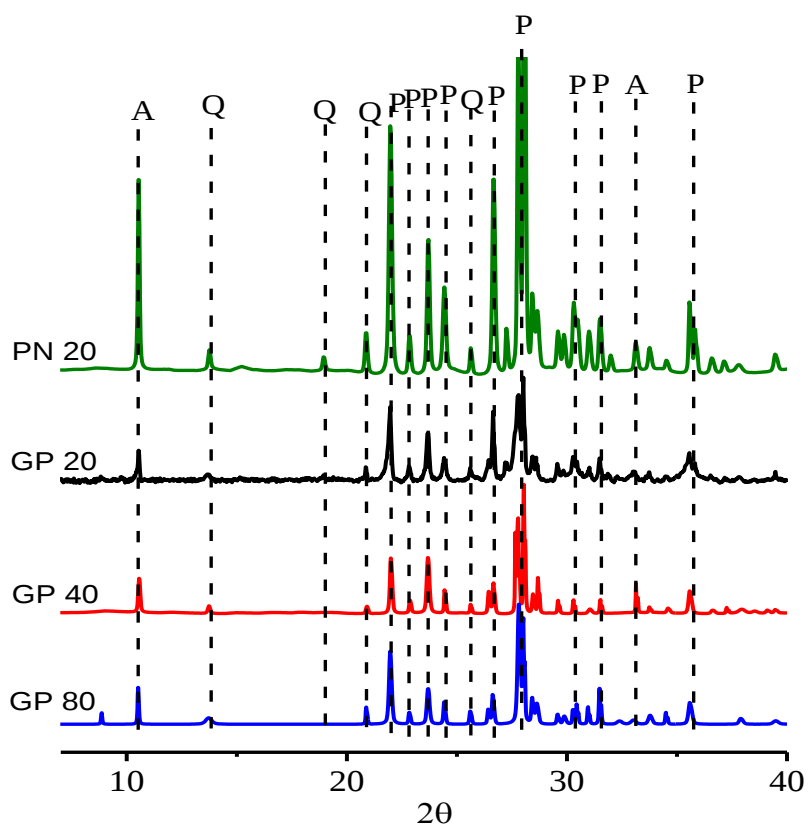


Figura 12. Difractogramas de PN20, GP20, GP40, GP80.

Tabla 9. Bandas características y enlaces asignados en las muestras a siete días de curado

Familia	Fases mineralógicas presentes	Fórmula
Plagioclasas (P)	Albita	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
	Sanidina	$(\text{K}, \text{Na})(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$
	Anortita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
	Andesina	$(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$
Cuarzo (Q)	Cuarzo	SiO_2
Anfíboles (A)	Horblenda	$\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_5(\text{Al}, \text{Si})_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
	Magnesiohorblenda	$\text{Na}_{0.43}(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Fe}, \text{Mg})_5(\text{Al}, \text{Si})_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
	Tremolita	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$

Tabla 10. Amorficidad y cristalinidad P20

Material	Variable
Amorficidad de PN20	30,92
Cristalinidad de PN20	69, 08
Grado de reacción GP20	0,21

Los valores calculados por DRX coinciden en gran medida con los obtenidos en FTIR señalando que los procedimientos en ambas técnicas se llevaron de manera correcta y arrojan valores reproducibles y coherentes entre sí. La diferencia puede radicar en la forma en que se determinaron los valores en cada técnica, por ejemplo en DRX el procedimiento llevado a cabo fue el siguiente: Identificación del pico representativo (el de mayor intensidad) en todos los difractogramas y cálculo del área para cada uno. El pico representativo se estableció que estaba alrededor de $28^{\circ} 2\theta$ (Ver figura 12). Con este pico representativo y las cartas teóricas se hallaron las áreas en donde la sustracción del área teórica en los picos experimentales permitía hallar el grado de amorficidad. Mientras que para FTIR el cálculo se hizo por el método de ataque químico y las áreas halladas corresponden al total del espectro de infrarrojo.

Con respecto a la tabla 9 se observa que no aparece la mullita como una fase mineralógica de los difractogramas. Esto permite establecer que la mullita en las PN se encontraba en muy pequeños porcentajes y define que las bandas observadas en FTIR pertenecían en gran medida solo a Cuarzo.

Una de las diferencias que se observan en los DRX de la PN y los GP identificados es que estos últimos disminuyeron en intensidad (Figura 12), esto se puede adjudicar a una disminución de la fase cristalina, siendo un indicativo de que hubo geopolimerización como lo había definido FTIR. Sin embargo continúan presentes algunos de los minerales propios de PN, lo cual indica la disolución incompleta de las fases cristalinas presentes en los materiales de partida.

5.2 ANALISIS TÉRMICO Y DE REACTIVIDAD DE LOS GEOPOLIMEROS.

5.2.1 ESTUDIO DE DSC

Los termogramas de DSC de los geopolímeros GP_{20} , GP_{40} , GP_{80} y de PN se presentan en la figura 13. Al observar esta figura se encuentra que el pico máximo varía entre 76 y 82 °C para los diferentes GP y que la PN presenta el pico máximo a 46°C, esta variación se puede deber a la formación del gel geopolimérico. Así mismo se observa un orden: $GP_{80} > GP_{40} > GP_{20}$.

El calor de reacción se halló integrando el área bajo la curva DSC de cada sistema y multiplicando este valor por la constante calorimétrica del equipo, este presenta un comportamiento inverso donde el geopolímero que presento un mayor valor fue el de GP_{20} , que tuvo un aumento del calor de aproximadamente el 59 % comparado a GP_{80} . GP_{40} también presentó un aumento de calor pero tan solo del 12.46 %. Con base a lo anterior, se establece que la estabilidad térmica en las pastas es mayor cuando el tamaño de partícula decrece, la información obtenida de los termogramas se presenta en la tabla 11.

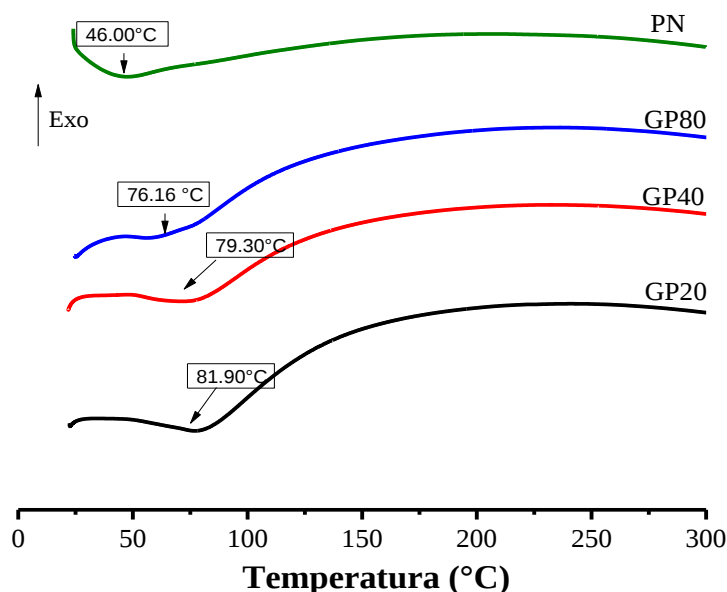


Figura 13. Curvas DSC de muestras PN, GP20, GP40, GP80 -7 días.

Tabla 11. Temperatura de pico máximo y el calor de reacción de las diferentes muestras-7 días.

Tamaño de partícula (μm)	Temperatura de la velocidad de máxima reacción (°C)	Calor de reacción (J/g)
GP_{20}	81.90	49.01
GP_{40}	79.30	34.65
GP_{80}	76.16	30.81

Estos resultados indican una mayor formación de producto geopolimérico en las muestras que tienen un tamaño de partícula menor GP_{20} seguido por el GP_{40} y por ultimo GP_{80} . La mayor absorción de calor que se presenta en el GP_{20} se atribuye a la mayor disolución es decir la ruptura de una mayor cantidad de enlaces en el proceso de geopolimerización y por esta razón la reacción será más lenta a las mismas condiciones. Es importante señalar que las partículas pequeñas presentan a su vez una mayor superficie específica y por tanto tienen una mayor facilidad para

reaccionar, es decir, aumentan la velocidad de reacción siendo la cantidad de calor más alta a una temperatura menor (Lemougna, et al, 2013; Kumar et al, 2011).

5.2.2 Análisis de termogravimetría

La estabilidad térmica de las muestras a 7 días se analizó por medio de TGA y su respectiva derivada (DTG), figuras 14 y 15 respectivamente. La información extraída de cada curva se presenta en la tabla 12.

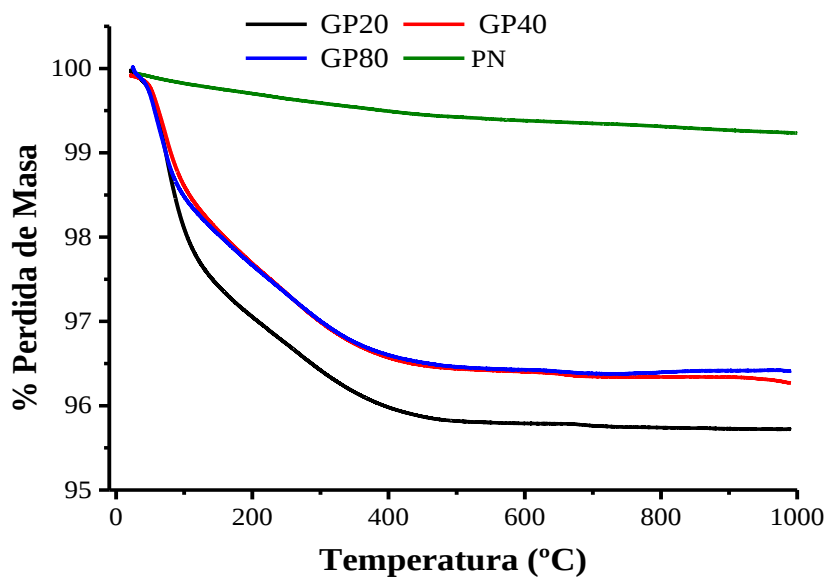


Figura 14. Curvas de TGA de las muestras a diferentes tamaño partícula-7 días.

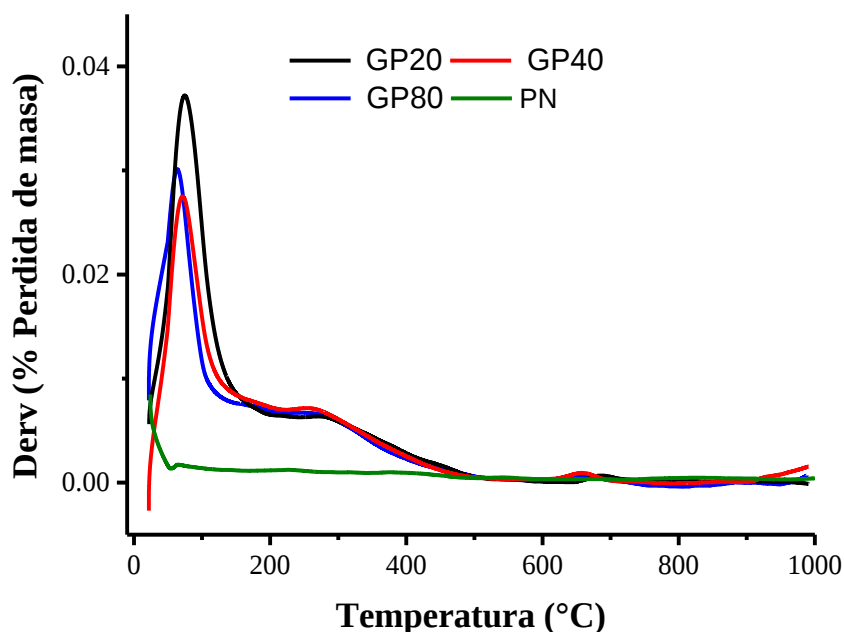


Figura 15. Curvas de DTG de las muestras GP20, GP40, GP80 a 7 días.

Tabla 12. Temperaturas y energías de activación encontradas a partir de la información de las curvas de DTG-7 días

Tamaño de partícula (μm)	Temperatura de máxima rapidez de pérdida de masa (°C)	Energía de activación (KJ/mol)
GP ₂₀	76.0	511.30
GP ₄₀	73.2	462.27
GP ₈₀	59.0	189.34
	71.3	290.20

La energía de activación se calculó utilizando el modelo de Broilo (ecuación 7), el cual señala que graficando el $\ln(-\ln(1-x))$ versus el inverso de la temperatura, utilizando la pendiente de esta grafica se puede hallar esta energía.

$$\ln(-\ln(1 - \alpha)) = -\frac{E_a}{RT} + C_1 \text{ (ecuación 7)}$$

Los resultados presentados en la tabla 12 confirman los obtenidos en DSC que señalaron que la estabilidad térmica presenta la tendencia $GP_{20} > GP_{40} > GP_{80}$ y las temperaturas de los picos máximos aparecieron en temperaturas similares (en la de 80 μm se compara utilizando la temperatura mayor), teniendo un corrimiento de aproximadamente 5 °C a temperaturas mayores en el caso de las curvas de DTG. También se observa en la Figura 14 que las pérdidas de masa están entre 3.5 y 4.3 %, resultados similares a los reportados en un trabajo anterior sobre polímeros inorgánicos a base de puzolanas naturales en el que los rangos de perdida fueron entre 3,5 – 6 % (Lemougna et al., 2013). La muestra que tuvo una menor pérdida de masa fue la de GP₄₀ que está de acuerdo con su baja resistencia mecánica, ya que al tener menos perdida (menor geopolimerización) su comportamiento se parece más al de la PN (la cual según la Figura 14 es menor al 1%) y por tal razón sus propiedades mecánicas son inferiores.

Estas pérdidas de masa en estos rangos de temperatura, menores a 600 °C, se han atribuido en trabajos previos (Lemougna et al., 2013) a pérdida de agua residual y la destrucción de algunos OH en la estructura de los productos geopoliméricos, lo que podría justificar las energías de activación altas en GP₂₀ y GP₄₀ que tuvieron valores bastantes grandes, pues corresponden a dos reacciones, y los dos picos, de menores valores de energía de activación cada uno, encontrados en la de GP₈₀ (en donde sumadas las energías de activación de cada pico arrojan un valor similar a los de los picos individuales de las otras muestras).

La energía de activación de la muestra de GP₂₀ (la de mayor valor) está de acuerdo con los resultados obtenidos en DSC que han mostrado que esta GP es la de mayor

estabilidad térmica, en este caso señalando que la barrera energética, kilojulios necesarios en un mol de muestra, a superar es la mayor quizás por una mayor formación de gel geopolimérico reflejada en una mayor cantidad de agua a retirar en la estructura.

En la figura 16 se observa el DSC de los GP a 28 días, al analizar esta figura se encuentra que hay un aumento en el pico máximo en los GP_{40} y GP_{80} en comparación a 7 días mientras que el pico máximo de GP_{20} se mantuvo casi invariable. Por otra parte también hay un aumento del calor de reacción en los tres sistemas GP a 28 días; al comparar estos valores con los obtenidos a 7 días se encuentra que el GP_{20} fue el que presentó menor aumento con un valor de 22,8%, mientras que GP_{40} y GP_{80} presentaron un aumento de 41,18 y 71,01% respectivamente, en la tabla 6 se presenta los valores de calor de reacción a 28 días.

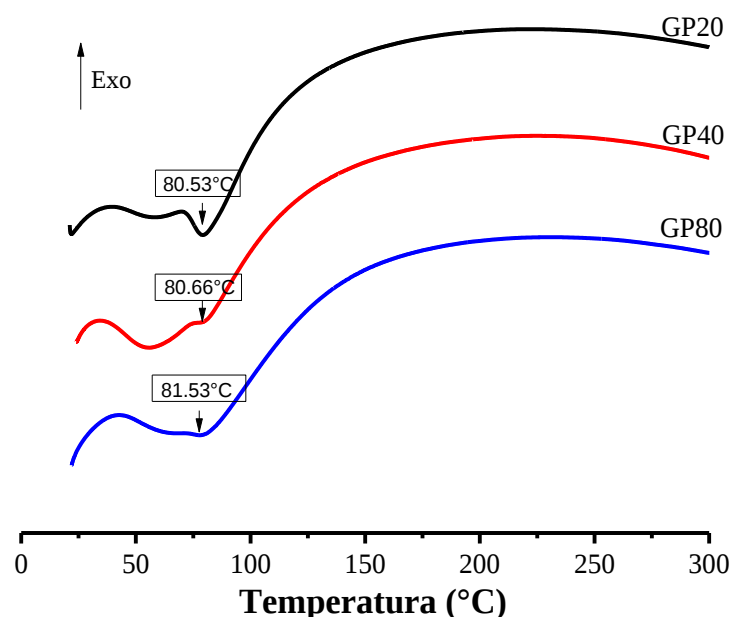


Figura 16. Curvas DSC de GP_{20} , GP_{40} y GP_{80} -28 días.

En la tabla 13 se presenta el TGA y DTA a 28 días, estos conservan la tendencia de 7 días donde GP_{20} sigue presentando la mayor energía de activación, los GP_{40} y GP_{80} obtuvieron valores similares como se puede observar en la tabla, además presentaron un aumento en la energía de activación y la temperatura de máxima rapidez de pérdida de masa, es decir que hay que introducir más energía para iniciar la degradación de la materia, estos valores se presentan en la tabla 14, este comportamiento posiblemente indique un aumento en la formación de gel geopolimérico a 28 días.

Tabla 13. Temperatura de pico máximo y el calor de reacción de las diferentes muestras-28 días.

Tamaño de partícula (μm)	Temperatura de la velocidad de máxima reacción (°C)	Calor de reacción (J/g)
GP ₂₀	80.53	60.18
GP ₄₀	80.66	48.92
GP ₈₀	81.38	52.69

Al observar la figura 17 se encuentra que la pérdida de masa se encuentra entre 5,5 y 4,3 %, siendo la GP₄₀ la que presenta menor pérdida, conservando la tendencia que se encontró a 7 días; en la figura 18 se encuentra que la región ubicada entre 400 y 600 °C se caracteriza por una pérdida gradual de peso, esta pérdida se le ha atribuido a la deshidroxilación de geles de aluminosilicatos. (Ye et al, 2014).

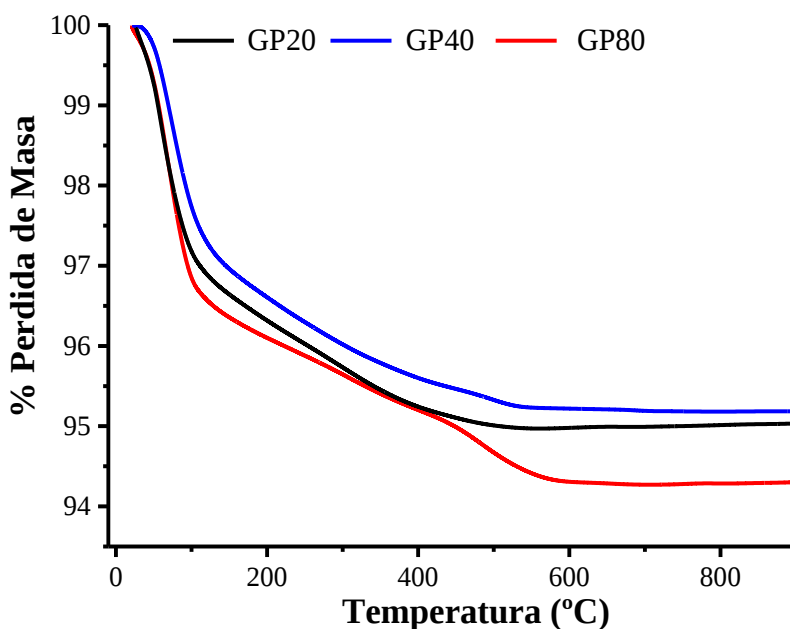


Figura 17. Curvas de TGA de las muestras a diferentes tamaño partícula-28 días.

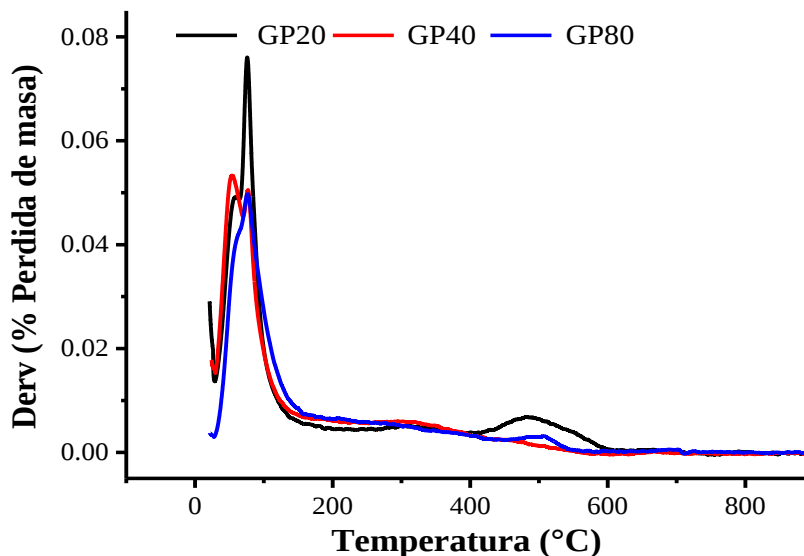


Figura 18. Curvas de DTGA de las muestras a 28 días

Tabla 14. Temperaturas y energías de activación encontradas a partir de la información de las curvas de DTGA-28 días.

Tamaño de partícula (μm)	Temperatura de máxima rapidez de pérdida de masa ($^{\circ}\text{C}$)	Energía de activación (KJ/mol)
20	58.6	211.78
	75.8	397.76
40	53.8	241.43
	76.7	223.54
80	75.8	413.52

5.3 PROPIEDADES FÍSICAS DE GEOPOLÍMERO

5.3.1 TIEMPO DE FRAGUADO.

El tiempo de fraguado es generalmente influenciado por parámetros como la composición química y la distribución del tamaño de partícula de la materia prima utilizada para la síntesis de los geopolímeros. Las figuras 19 y 20 presentan las curvas de tiempo de fraguado obtenidas para GP20, GP40 y GP80 a 25 y 70 $^{\circ}\text{C}$ respectivamente.

Al observar estas graficas se encuentra que los sistemas a temperatura ambiente presentan un mayor tiempo de fraguado en comparación a los sistemas geopoliméricos tratados térmicamente, tal como se muestra en la tabla 15. Al

analizar los datos de la tabla 15, se puede observar el efecto de la temperatura, el cual cumple la función de catalizador de las reacciones de geopolimerización.

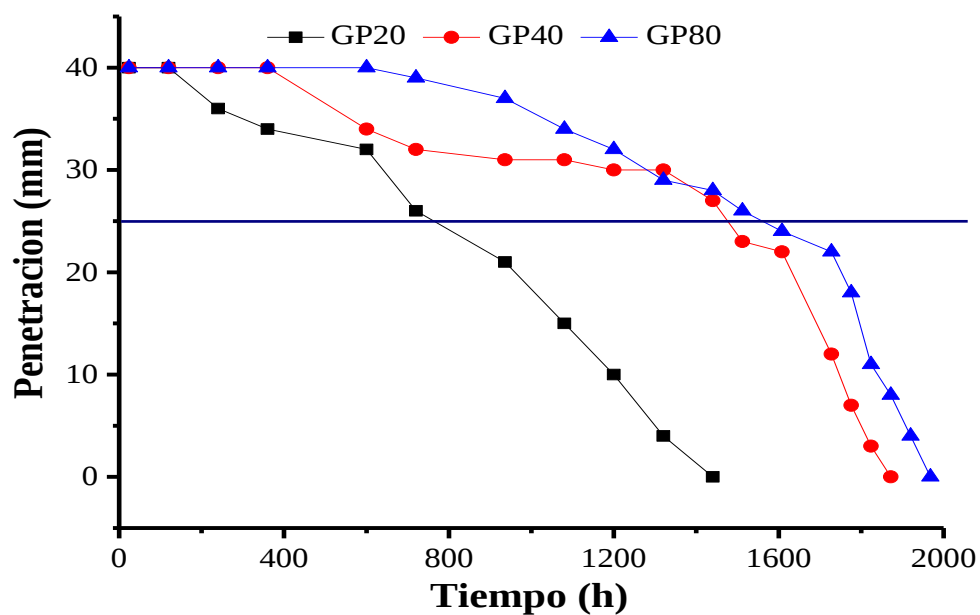


Figura 19. Tiempo de fraguado a 25°C.

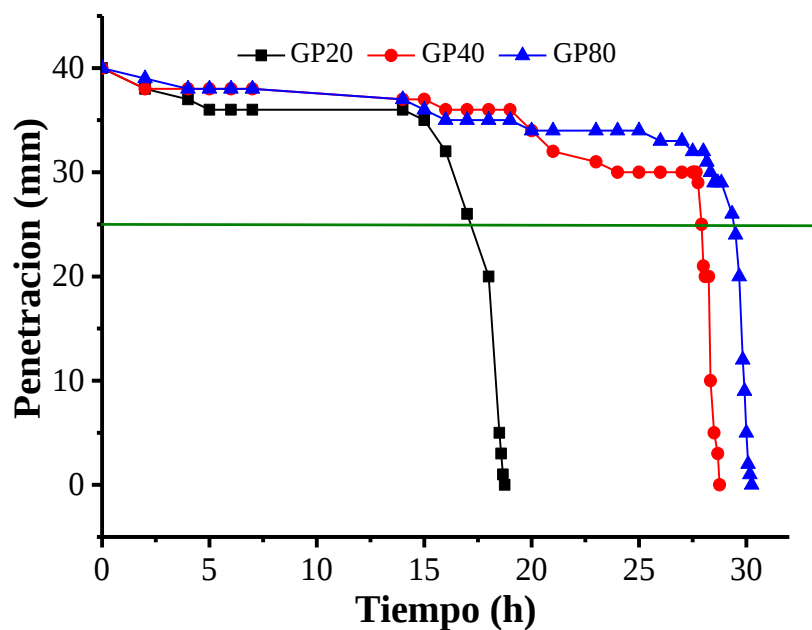


Figura 20. Tiempo de fraguado a 70°C.

Tabla 15. Tiempo inicial y final de los sistemas geopoliméricos.

Tamaño de partícula (μm).	Tiempo inicial-final 25°C (h)	Tiempo inicial-final 70°C (h)
20	763-1440	17.16-18.75
40	1476-1872	27.91-28.75
80	1566-1968	29.38-30.25

Por otro lado, al analizar el efecto del tamaño de partícula en los sistemas geopoliméricos se pudo observar que cuanto menor es el tamaño de partícula, menor es el tiempo de fraguado de los GP, independientemente de la temperatura de curado. Como se puede apreciar en la tabla 15 el sistema que presentó el menor tiempo de fraguado fue el GP20, seguida de GP40 y por último el GP 80.

5.3.2 Resistencia a la compresión.

Los resultados de resistencia a la compresión de las pastas geopoliméricas se muestran en la figura 21. Los resultados revelan claramente que la aplicación de un tratamiento mecánico a los GP contribuye a un incremento en su reactividad y con ello la posibilidad de obtener materiales geopoliméricos de mayor resistencia. De esta manera, el sistema geopolimérico producido con menor tamaño de partícula, a condiciones de activación equivalentes, exhibe resistencia hasta tres veces superior frente a los producidos bajo las mismas condiciones pero con tamaño de partícula mayor, en concordancia con los resultados presentados anteriormente.

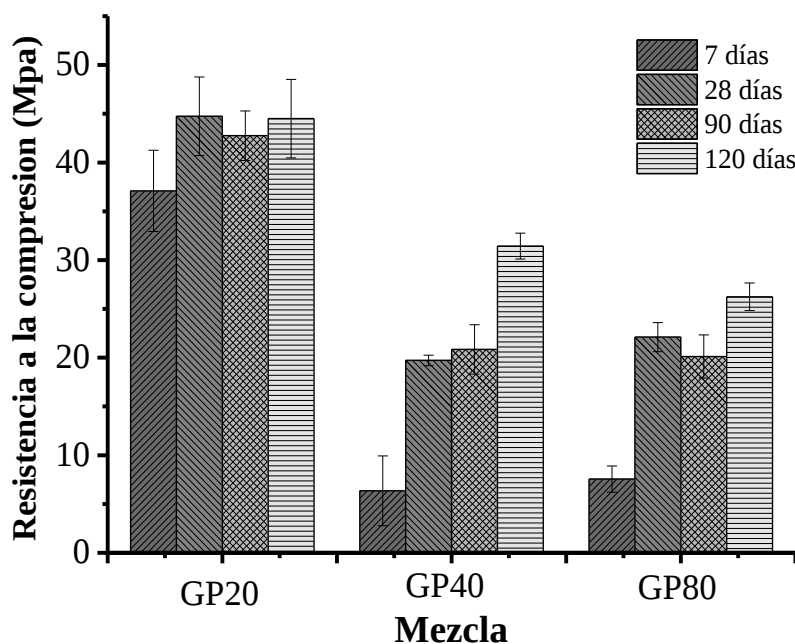


Figura 21. Resistencia a la compresión de la puzolana de 7 a 120 días.

Al observar la figura 21 todos los sistemas geopoliméricos presentan un aumento de la resistencia a 28 días, este comportamiento fue más notorio en los sistemas geopoliméricos de 40 y 80 μm , los cuales presentaron incrementos de 210 % para el sistema de 40 μm y de 192 % para el sistema de 80 μm ; el sistema de 20 μm presentó un incremento de apenas 20.61%. Este comportamiento se debe a que el sistema de 20 μm presenta una mayor reactividad a temprana edad, esto se puede verificar observando los resultados obtenidos en el análisis térmico presentado anteriormente (figura 13 y 15), donde el GP_{20} presenta un mayor calor de reacción y una mayor energía de activación que los GP_{40} y GP_{80} . Cabe anotar, que aun a edad de 120 días, GP40 y GP80 continúan aumentando resistencia, lo cual corrobora el desarrollo más lento de la misma.

5.4 CALORIMETRÍA ISOTÉRMICA DE LOS GEOPOLIMEROS.

Los procesos que ocurren durante la geopolimerización son disolución, precipitación, formación de gel y el endurecimiento (Autef et al., 2013). Con el fin de observar el efecto de la activación mecánica en el mecanismo de geopolimerización se utilizó la calorimetría isotérmica de conducción para los materiales geopoliméricos obtenidos a dos temperaturas de curado, 25 y 45 $^{\circ}\text{C}$. Las curvas de evolución de calor y calor total de reacción obtenidas a 25 $^{\circ}\text{C}$ se presentan en las figuras 22 y 23 respectivamente. En la geopolimerización se espera ver dos picos de reacción por medio de calorimetría isotérmica, el primer pico asociado a la humectación y disolución parcial del contenido vítreo del precursor y el segundo pico exotérmico después de un periodo de inducción que se asocia con la reacción de disolución-precipitación; principalmente a la formación del gel hidratado de aluminosilicatos. Al observar la figura 22, esta solo presenta un pico pronunciado en la primera hora, sin mostrar picos secundarios en tiempos prolongados, eso se puede atribuir a una combinación de humectación de las partículas, a partir de la disolución del precursor y la formación del gel geopolimérico en forma simultánea (Chithiraputhiran et al. 2013; Ravikumar et al. 2012).

La figura 22 muestra la evolución de calor para los diferentes tamaños de partícula a 25 $^{\circ}\text{C}$, se observó que el pico más ancho lo presentó la mezcla con un tamaño de partícula de 20 μm . Por otro lado, las mezclas GP 40 y GP 80 presentaron un comportamiento muy similar. Al observar la figura 22 no se aprecia que entre los tres tamaños haya una influencia marcada en los tiempos de reacción de las mezclas, ya que las curvas para los distintos tamaños de partícula prácticamente están solapadas, por lo tanto se puede decir que el tamaño de partícula no tiene una gran influencia en el tiempo de reacción de este precursor activado a temperatura ambiente. Por el contrario, al evaluar el calor de reacción total (figura 23) se pudo apreciar un incremento notable de la cantidad de calor de reacción en la muestra GP_{20} , esto se puede deber a una mayor velocidad de humectación y

disolución del contenido vítreo del precursor (Kumar et al. 2011). Al aumentar el área superficial de este polvo, hay un aumento en el área de contacto lo cual conlleva a que las partículas se puedan mojar con mayor rapidez, lo cual contribuye a la mayor disolución (Marjanović et al. 2014).

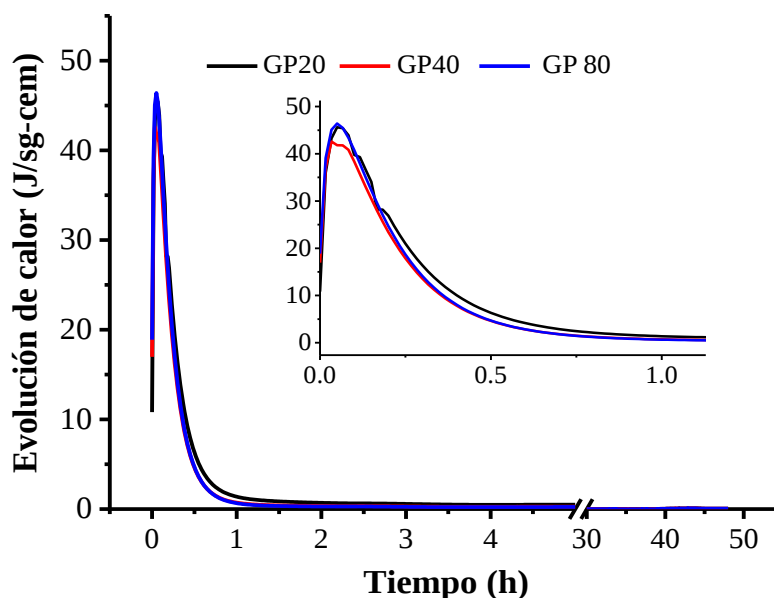


Figura 22. Curvas calorimétrica para GP 20, GP 40 y GP 80 a 25 °C

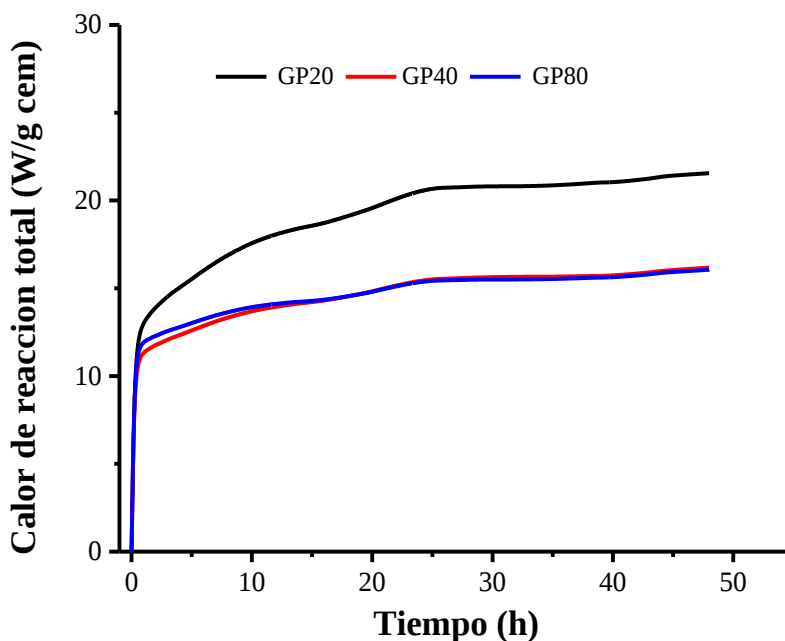


Figura 23. Calor de reacción tota para los sistemas GP 20, GP 40 y GP 80 a 25 °C

Al analizar el efecto de la activación mecánica en conjunto con una activación térmica (45°C) se observó que el efecto de aumentar la temperatura de curado en los GP_{20} , GP_{40} , GP_{80} genera incrementos del calor acumulado en todas estas muestras, así GP_{20} presento un aumento de 302%, GP_{40} 371,61% y GP_{80} de 253.15%, esto se puede apreciar en la figura 24. Concuerta con lo expresado por Chithiraputhiran et al. (2013) respecto a que el efecto de la temperatura sobre la cinética de geopolimerización es actuar de catalizador en la reacción.

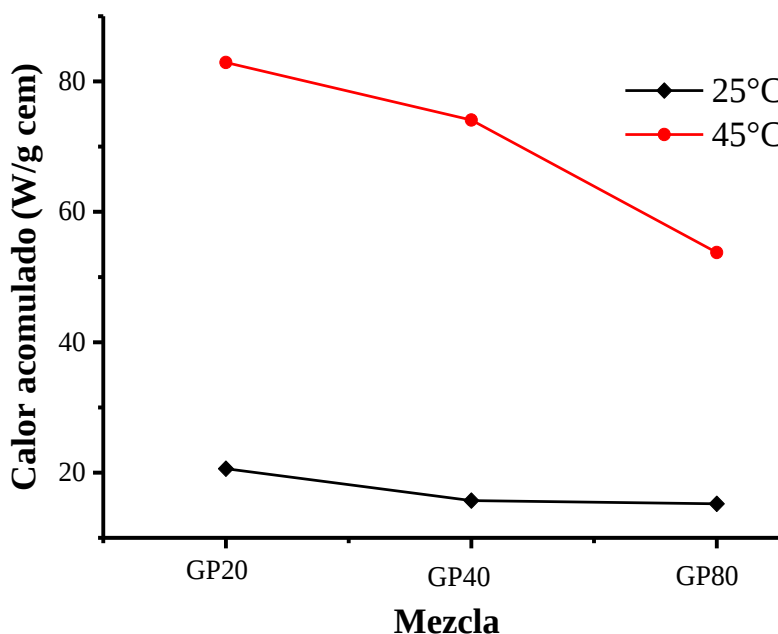


Figura 24. Relación de calor de reacción y tamaño de partícula a 25°C y 45°C

Los resultados obtenidos en calorimetría isotérmica no son ajenos a los obtenidos en el análisis térmico (DSC-TGA). En la tabla 16 se presenta la relación entre el calor de reacción obtenido en el ensayo de calorimetría isotérmica con los calores de reacción obtenidos de DSC. Es de anotar que, el calor que se mide en la calorimetría isotérmica es el calor que se genera debido a los procesos de formación del geopolímero, mientras que el calor determinado en DSC corresponde a la energía que se requiere para descomponer el geopolímero. Por tanto, es de esperar que el mayor calor de reacción obtenido en calorimetría este asociado a una mayor cantidad de gel formado y en consecuencia la energía requerida para la descomposición sea mayor (DSC). Al analizar la tabla 16 se concluye que la mezcla GP_{20} presento una mayor produccion de gel geopolimerica que las mezclas GP_{40} y GP_{80} , esto concuerda con los resultados obtenidos en infrarrojo y DRX, donde se reportó que el GP_{20} es la muestra con mayor reactividad.

Tabla 16. Calor de reacción DSC y calorimetría isotérmica de los GP.

Ensayo	Calor de reacción GP20	Calor de reacción GP40	Calor de reacción GP80
Calorimetría 25°C	20.61	15.71	15.22
Calorimetría 45°C	82.91	74.09	53.75
DSC-7 días	49.01	34.65	30.81
DSC-28 días	60.18	48.92	52.69

5.5 PLANTEAMIENTO DE UN MODELO SIMPLE PARA DESCRIBIR LA CINÉTICA DE ACTIVACIÓN OBSERVADA EN CALORIMETRIA ISOTERMICA.

Se han desarrollado varios modelos para describir la cinética de reacción en los sistemas cementicios, estos modelos se han utilizado en sistemas de cenizas volantes y escorias de alto horno activados alcalinamente, para explicar y cuantificar la cinética de reacción (Chithiraputhiran et al, 2012). En esta sección se hace énfasis en el uso de dos modelos cinéticos simples para el análisis de los resultados del calor de reacción de los geopolímeros con el fin de entender el efecto del tamaño de partícula en las reacciones de geopolimerización del material en estudio.

5.5.1 Modelos exponenciales y de Knudsen de calor de la reacción.

Los dos modelos utilizados en este estudio para describir la relación entre el tiempo de reacción isotérmica (t) y el calor total liberado en cualquier instante en el tiempo de reacción ($Q(t)$) son el modelo exponencial (Ec. (8)) (Riding et al, 2012) y el modelo de Knudsen (Ec. (9)) (Chithiraputhiran et al, 2013).

$$Q_{(t)} = Q_{max} \exp\left(\frac{\tau}{t}\right)^{\beta} \quad (8)$$

$$Q_{(t)} = Q_{max} \frac{k_t(t - t_0)}{1 + k_t(t - t_0)} \quad (9)$$

Q_{max} es el calor liberado total de las curvas que se observan en la figura 23, correspondientes a la finalización de la reacción, los parámetros τ y β en la ecuación exponencial denota los parámetros de tiempo y forma, respectivamente, y los parámetros k_t y t_0 en la ecuación de Knudsen son la constante de velocidad y un parámetro de tiempo, típicamente correspondiente al final del período de inducción.

La figura 25-a y 25-b representa los datos experimentales y los datos obtenidos utilizando las ecuaciones de Knudsen y exponencial a 25°C respectivamente, una comparación de estos modelos muestra que estos dos métodos son capaces de modelar los calores de reacción total de los GP_{20} , GP_{40} , GP_{80} . Como se puede observar el modelo que predice de una forma más precisa el comportamiento

cinético de los GP de este estudio es el modelo de Knudsen. En efecto, al analizar la figura 26-a se puede notar que tiene un excelente ajuste en los sistemas GP_{20} , GP_{40} , GP_{80} , y los calores máximos acumulados (Q_{max}) que se predicen en ambos modelos son semejantes.

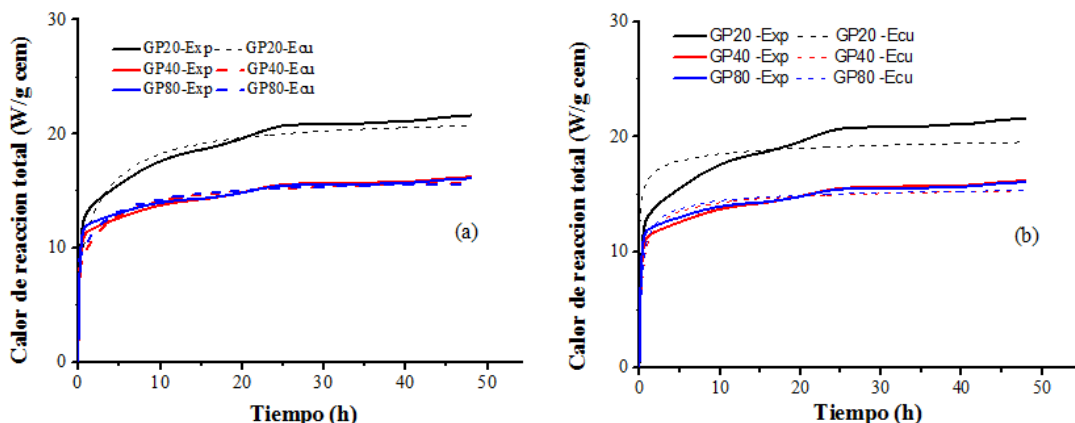


Figura 25. Curvas de los modelos cinéticos; (a) modelo de Knudsen 25 °C y (b) modelo exponencial 25°C.

La tabla 17 y la figura 26 proporcionan una comprensión de la influencia del tamaño de partícula en los parámetros k_t y t_0 de los modelos exponenciales y Knudsen; al observar la figura 26-a se pone en evidencia como el parámetro τ del modelo exponencial varía con el tamaño de partícula, en esta se puede observar que τ disminuye con la reducción del tamaño de partícula a 20 μm , esto es lógico ya que este parámetro se relaciona con el pico de aceleración de la reacción. Algunos autores han demostrado que este pico disminuye al aumentar el área superficial del precursor (Lemougna et al, 2014).

La figura 26-b presenta la influencia de los tamaños de partículas en la variable t_0 del método Knudsen, este presenta un comportamiento similar que la variable τ del método exponencial, la diferencia es que esta constante del método de Knudsen corresponde al final del período de inducción para todas las pastas, en este sentido a menor tiempo en el periodo de inducción más reactivo es el material.

La figura 27 muestra la constante de velocidad K_t como función del tamaño de partícula, estudios previos han informado que K_t es recíproca a la t_{50} , que es el tiempo requerido para alcanzar el 50% de Q_{max} , al aumentar el tamaño de partícula esta constante aumenta, esto indica que los Q_{max} son mas pequeños y estos se alcanzan en menor tiempo.

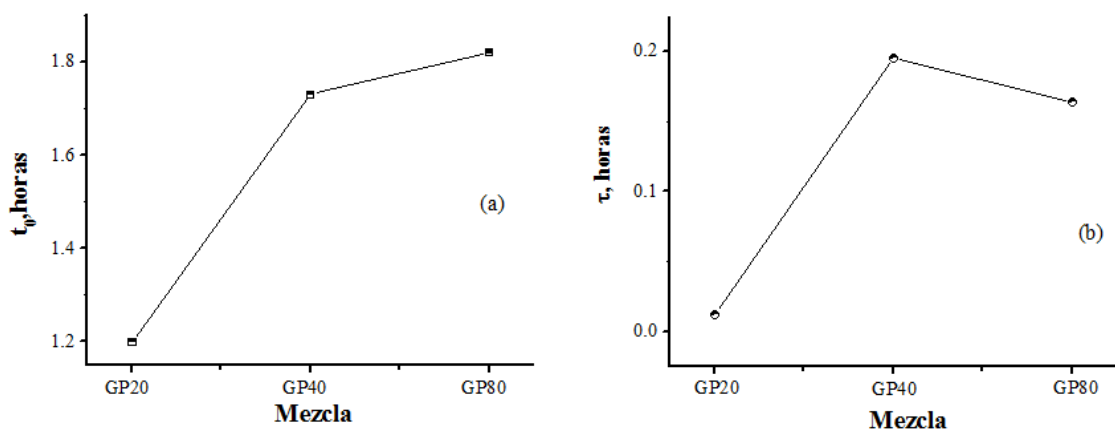


Figura 26. Relación entre el tamaño de partícula y parámetros de tiempo, (a) método Knudsen, (b) método exponencial a 25°C.

Tabla 17. Constantes de los modelos cinéticos a 25°C.

Método Knudsen-25°C			
Sistema geopoliméricos	Q_{max}	$t_0(h)$	K_t
GP_{20}	21.55	1.20	0.49
GP_{40}	16.18	1.73	0.57
GP_{80}	16.05	1.82	0.67
Método Exponencial-25°C			
Sistema geopoliméricos	Q_{max}	τ	β
GP_{20}	21.55	0.012	0.28
GP_{40}	16.18	0.195	0.53
GP_{80}	16.05	0.164	0.55

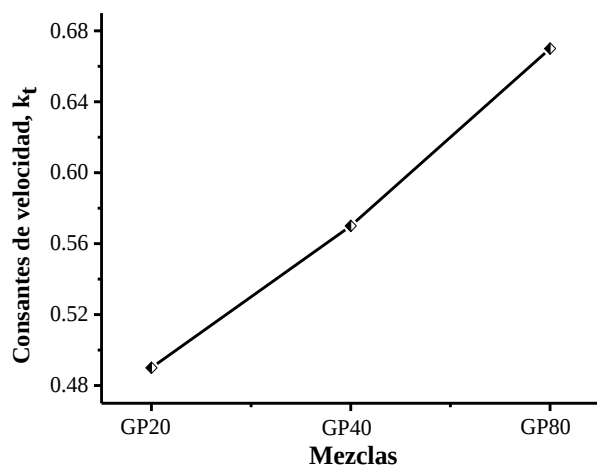


Figura 27. Relación entre el tamaño de partícula y constante de velocidad de Knudsen.

6. CONCLUSIONES.

De los resultados experimentales obtenidos en el presente estudio se concluye:

- La puzolana natural PN posee un alto grado de cristalinidad, superior al 65 %, lo que justifica la necesidad de realizar curado térmico para obtener resistencias a compresión cercanas o superiores a los 20 MPa a 28 días.
- La disminución del tamaño de partícula a través de una activación mecánica aumenta la reactividad del material, ya que se incrementa el porcentaje de amorficidad y el grado de reacción, mostrando una tendencia igual $GP_{20} > GP_{40} > GP_{80}$ para estos dos parámetros.
- GP_{20} presenta la mayor energía de activación y calor de reacción, esto se debe a que con PN a este tamaño de partícula se obtuvo una mayor cantidad de gel geopolimérica en comparación con GP_{40} y GP_{80} .
- El menor tamaño de partícula de PN genera menor tiempo de fraguado y mayor resistencia a compresión en el geopolímero, esto se relaciona con que el aumento del área superficial del precursor.
- La relación entre el tamaño de partícula y el calor de reacción, determinado en la calorimetría isotérmica de los geopolímeros, es inversamente proporcional, siendo el sistema GP_{20} quien presenta la mayor cantidad de calor liberado. Los sistemas GP_{40} y GP_{80} presentaron valores similares, este comportamiento también fue observado en la resistencia a la compresión de dichos materiales.
- Un aumento en la temperatura de reacción (curado de 25°C a 45°C), tiene un efecto significativo sobre el calor de reacción, así para GP_{20} se observa incrementos del 302%, GP_{40} 371,61% y GP_{80} de 253.15%.
- Al validar los comportamientos del calor de reacción con los diferentes modelos cinéticos se encontró que el modelo de Knudsen, es el método que más se ajusta a los resultados experimentales y por tanto puede ser utilizado para explicar la cinética de reacción de los geopolímeros estudiados.

8. REFERENCIAS.

- Alonso, S., Palomo, A. (2001). Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature , activator concentration and solids ratio. *Materials Letters*, (January).
- Alonso, S., Palomo, A. (2001). Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide–metakaolin solid mixtures. *Cement and Concrete Research*, 31(1), 25–30. doi:10.1016/S0008-8846(00)00435-X
- ASTM C618 - 12a. (2012). ASTM C618 - 12a Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete. Retrieved March 1, 2014, from
- Autef, A., Joussein, E., Gasgnier, G., Pronier, S., Sobrados, I., Sanz, J., y Rossignol, S. (2013). Role of metakaolin dehydroxylation in geopolymer synthesis. *Powder Technology*, 250, 33–39. doi:10.1016/j.powtec.2013.09.022
- Bakharev, T. (2005). Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing. *Cement and Concrete Research*, 35(6), 1224–1232. doi:10.1016/j.cemconres.2004.06.031
- Bhadeshia, H. (2007). Thermal analyses techniques. Differential thermal analysis. *Material Science and Metallurgy*, 293–294. doi:10.1007/978-0-387-30160-0_3595
- Bondar, D., Lynsdale, C. J., Milestone, N. B., Hassani, N., Ramezaniapour, A. (2011). Effect of heat treatment on reactivity-strength of alkali-activated natural pozzolans. *Construction and Building Materials*, 25(10), 4065–4071. doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.04.044
- Bondar, D., Lynsdale, C. J., Milestone, N., Hassani, N., Ramezaniapour, A. . (2011). Effect of type, form, and dosage of activators on strength of alkali-activated natural pozzolans. *Cement and Concrete Composites*, 33(2), 251–260. doi:10.1016/j.cemconcomp.2010.10.021.
- Chithiraputhiran, S., Y Neithalath, N. (2013). Isothermal reaction kinetics and temperature dependence of alkali activation of slag, fly ash and their blends. *Construction and Building Materials*, 45, 233–242. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.03.061

- Davidovits J. (1991). Geopolymers. Inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis*.pdf. *Journal of Thermal Analysis*, 37, 1633 – 1656.
- Davidovits,J. (2005). *Geopolymer, Green Chemistry and Sustainable Development Solutions: Proceedings of the World Congress Geopolymer 2005*. Institut gépolymère.
- Davidovits, J. (2008). *Geopolymer Chemistry and Applications* 3rd edition. Retrieved from https://www.geopolymer.org/fichiers_pdf/geopolymer-book-chapter1.pdf
- Duxson, P. Fernandez, A., Provis J.,Lukey,G.,Palomo,A.,Daventer,J.. (2007). Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science*, 42(9), 2917–2933. doi:10.1007/s10853-006-0637-z
- Duxson, P., Provis, J. , Lukey, G., Mallicoat, S., Kriven, W., van Deventer, J.. (2005). Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 269(1-3), 47–58. doi:10.1016/j.colsurfa.2005.06.060
- Faimon, J., Republic, C., Cappellen, V. (1996). Oscillatory silicon and aluminum aqueous concentrations during experimental aluminosilicate weathering Granodiorite : Quartz K-feldspar Plagioclase Biotite Amphibole Chlorite Epidote Titanite , apatite Opaques Feldspar : K-feldspar Na-feldspar Muskovit, 60(15).
- Fernández,A., Palomo,A.. (2005). Microstructure development of alkali.pdf, 1204–1209
- Fernández,A., Palomo,A. (2005). Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator. *Cement and Concrete Research*, 35(10), 1984–1992. doi:10.1016/j.cemconres.2005.03.003
- Fernández, A., Palomo, a. (2005). Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure. *Microporous and Mesoporous Materials*, 86(1-3), 207–214. doi:10.1016/j.micromeso.2005.05.057.
- Glukhovskiy VD, Rostovskaja, R. G. (1980). High strength slag alkaline cements. In: *Proceedings of the seventh international congress on the chemistry of cement. Proceedings of the Seventh International Congress on the Chemistry of Cement*, 3, 164–8.
- Görhan, G., Kürklü, G. (2014). The influence of the NaOH solution on the properties of the fly ash-based geopolymer mortar cured at different temperatures. *Composites Part B: Engineering*, 58, 371–377. doi:10.1016/j.compositesb.2013.10.082

- Huanhai, Z., Xuequan, W., Zhongzi, X., Mingshu, T. (1993). Kinetic Study on Hydration of Alkali. *Cem. Concr.* 23(6), 1253–1258. doi: 10.1016/0008-8846(93)90062-E
- Haha, M., Lothenbach, B., Le Saout, G., Winnefeld, F. (2012). Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag — Part II: Effect of Al_2O_3 . *Cement and Concrete Research*, 42(1), 74–83. doi:10.1016/j.cemconres.2011.08.005
- Hardjito D., Wallah S.E., Sumajouw, B. . (2004). Brief review of development of geopolymer concrete.pdf. *Invited Paper, George Hoff Symposium, ACI*.
- Hewlett, P. (2004). *Lea 's Chemistry of Cement and Concrete* (4 edicion.). Elsevier Science & Technology Books.
- Jeffrey C. Petermann., Athar Saeed. (2012). Alkali-activated geopolymers: a literature review J. *Air Force Research Laboratory*, (February).
- Komnitsas, K. (2011). Potential of geopolymer technology towards green buildings and sustainable cities. *Procedia Engineering*, 21, 1023–1032. doi:10.1016/j.proeng.2011.11.2108
- Kong,., Sanjayan, J.. (2010). Effect of elevated temperatures on geopolymer paste, mortar and concrete. *Cement and Concrete Research*, 40(2), 334–339. doi:10.1016/j.cemconres.2009.10.017
- Kumar, S., Kumar, R. (2011). Mechanical activation of fly ash: Effect on reaction, structure and properties of resulting geopolymer. *Ceramics International*, 37(2), 533–541. doi:10.1016/j.ceramint.2010.09.038
- Lemougna, P., Chinje, M., Delplancke, M., Rahier, H. (2013). Influence of the activating solution composition on the stability and thermo-mechanical properties of inorganic polymers (geopolymers) from volcanic ash. *Construction and Building Materials*, 48, 278–286. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.06.089
- Lemougna, P., MacKenzie, K., Melo, U. (2011). Synthesis and thermal properties of inorganic polymers (geopolymers) for structural and refractory applications from volcanic ash. *Ceramics International*, 37(8), 3011–3018. doi:10.1016/j.ceramint.2011.05.002
- Lemougna, P., Melo, U., Delplancke, M., Rahier, H. (2014). Influence of the chemical and mineralogical composition on the reactivity of volcanic ashes during alkali activation, 40, 811–820.
- Lizcano, A., Herrera, M. (2006). Suelos derivados de cenizas volcánicas en colombia 1, 6(2), 167–198.

- Marjanović, N., Komljenović, M., Baščarević, Z., Nikolić, V. (2014). Improving reactivity of fly ash and properties of ensuing geopolymers through mechanical activation. *Construction and Building Materials*, 57, 151–162. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.01.095
- Nasvi, M. C. M., Ranjith, P. G., Sanjayan, J. (2013). The permeability of geopolymer at down-hole stress conditions: Application for carbon dioxide sequestration wells. *Applied Energy*, 102, 1391–1398. doi:10.1016/j.apenergy.2012.09.004
- Neithalath, N. (2008). Quantifying the effects of hydration enhancement and dilution in cement pastes containing coarse glass powder. *Adv. Concrete Technol*, 3.
- Nematollahi, B., Sanjayan, J. (2014). Effect of different superplasticizers and activator combinations on workability and strength of fly ash based geopolymer. *Materials & Design*, 57, 667–672. doi:10.1016/j.matdes.2014.01.064
- Nguyen, K. T. (2012). Comparison of Properties between Geopolymer Concrete and Portland Cement Concrete, 1–2.
- Pacheco, F., Castro, J., Jalali, S. (2008). Alkali-activated binders: A review. *Construction and Building Materials*, 22(7), 1305–1314. doi:10.1016/j.conbuildmat.2007.10.015
- Palomo, A., Grutzeck, M. ., Blanco, M. T. (1999). Alkali-activated fly ashes A cement for the future, 29, 1323–1329.
- Panias, D., Giannopoulou, I. ., Perraki, T. (2007). Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 301(1-3), 246–254. doi:10.1016/j.colsurfa.2006.12.064
- Provis, J. ., Duxson, P., Van Deventer, J. ., Lukey, G.. (2005). The Role of Mathematical Modelling and Gel Chemistry in Advancing Geopolymer Technology. *Chemical Engineering Research and Design*, 83(7), 853–860. doi:10.1205/cherd.04329
- Provis, J. L, van Deventer, J. . (2007). Geopolymerisation kinetics. 1. In situ energy-dispersive X-ray diffractometry. *Chemical Engineering Science*, 62(9), 2309–2317. doi:10.1016/j.ces.2007.01.027
- Provis, J. , van Deventer, J. . (2007). Geopolymerisation kinetics. 2. Reaction kinetic modelling. *Chemical Engineering Science*, 62(9), 2318–2329. doi:10.1016/j.ces.2007.01.028
- Puertas, F. (1997). Alkali-activated slag cements: kinetic studies, 27(3), 359–368.

- Ravikumar, D., Neithalath, N. (2012). Reaction kinetics in sodium silicate powder and liquid activated slag binders evaluated using isothermal calorimetry. *Thermochimica Acta*, 546, 32–43. doi:10.1016/j.tca.2012.07.010
- Ravikumar, D., Peethamparan, S., Neithalath, N. (2010). Structure and strength of NaOH activated concretes containing fly ash or GGBFS as the sole binder. *Cement and Concrete Composites*, 32(6), 399–410. doi:10.1016/j.cemconcomp.2010.03.007
- Riding, K. , Poole, J. , Folliard, K. , Juenger, M. ., Schindler, A.. (2012). Modeling hydration of cementitious systems. *ACI Materials Journal*, 109(2), 225–234.
- Schindler, A., Folliard, K. (2005). Heat of hydration models for cementitious materials Materials ACI.
- Shi, C.. (1995). Day A calorimetric study of early hydration of alkali.pdf. *Cem Concr Res*
- Shutter, G. . (1995). General Hydration Model for Portland Cement and Blast Furnace Slag Cement.pdf. *Cem. and Concr*, 3, 593–604
- Silva, P. , Sagoe-Crenstil, K., Sirivivatnanon, V. (2007). Kinetics of geopolymerization: Role of Al₂O₃ and SiO₂. *Cement and Concrete Research*, 37(4), 512–518. doi:10.1016/j.cemconres.2007.01.003
- Somaratna, J., Ravikumar, D., Neithalath, N. (2010). Response of alkali activated fly ash mortars to microwave curing. *Cement and Concrete Research*, 40(12), 1688–1696. doi:10.1016/j.cemconres.2010.08.010
- Somna, K., Jaturapitakkul, C., Kajitvichyanukul, P., Chindaprasirt, P. (2011). NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature. *Fuel*, 90(6), 2118–2124. doi:10.1016/j.fuel.2011.01.018
- Steveson, M. (2005). Relationships between composition , structure. *Materials Science*, 40, 4247–4259.
- Swanepoel, J., Strydom, C.. (2002). Utilisation of fly ash in a geopolymeric material. *Applied Geochemistry*, 17(8), 1143–1148. doi:10.1016/S0883-2927(02)00005-7
- Taylor, H. (1997). *Cement chemistry*. (2nd edicion.). ThomasTelford.
- Tchakoute, H., Elimbi, A., Yanne, E., Djangang, C.. (2013). Utilization of volcanic ashes for the production of geopolymers cured at ambient temperature. *Cement and Concrete Composites*, 38, 75–81. doi:10.1016/j.cemconcomp.2013.03.010

- Thomas, J., Biernacki, J., Bullard, J., Bishnoi, S., Dolado, J., Scherer, G., Luttge, A. (2011). Modeling and simulation of cement hydration kinetics and microstructure development. *Cement and Concrete Research*, 41(12), 1257–1278. doi:10.1016/j.cemconres.2010.10.004
- Van Deventer, J., Provis, J., Duxson, P., Lukey, G.. (2007). Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products. *Journal of Hazardous Materials*, 139(3), 506–13. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.02.044
- Van Jaarsveld, J., van Deventer, J. (1999). The effect of metal contaminants on the formation and properties of waste-based geopolymers. *Cement and Concrete Research*, 29(8), 1189–1200. doi:10.1016/S0008-8846(99)00032-0
- Xu, H., Van Deventer, J. (2000). The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. *International Journal of Mineral Processing*, 59(3), 247–266. doi:10.1016/S0301-7516(99)00074-5
- Xu, H., Jannie S.. Van Deventer, G. (2006). A Conceptual Model of Geopolymerisation, (October).
- Ye, J., Zhang, W., Shi, D. (2014). Effect of elevated temperature on the properties of geopolymer synthesized from calcined ore-dressing tailing of bauxite and ground-granulated blast furnace slag. *Construction and Building Materials*, 69, 41–48. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.07.002
- Zhang, Z., Wang, H., Provis, J., Bullen, F., Reid, A., Zhu, Y. (2012). Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide. *Thermochimica Acta*, 539, 23–33. doi:10.1016/j.tca.2012.03.021
- Zhang, Z., Yao, X., Zhu, H. (2010). Potential application of geopolymers as protection coatings for marine concrete. Basic properties. *Applied Clay Science*, 49(1-2), 1–6. doi:10.1016/j.clay.2010.01.014