

Efecto de los módulos $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ en las propiedades de sistemas geopoliméricos basados en un metacaolín

Effect of the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ratios on the properties of geopolymers based on MK

Erich Rodríguez, Ruby Mejía de Gutiérrez, Susan Bernal, Marisol Gordillo*

Grupo de Materiales Compuestos. Universidad del Valle. Calle 13. N.º 100-00, Cali, Colombia.

(Recibido el 22 de octubre de 2008. Aceptado el 26 de mayo de 2009)

Resumen

En este artículo se analiza el efecto de las relaciones molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (3,0–4,0) y $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (0,25 – 0,40) en la resistencia a compresión y contracción autógena de sistemas geopoliméricos basados en metacaolín (MK) activado con una solución de silicato de sodio e hidróxido de sodio. Para tal efecto, se produjeron 16 tipos de mezclas geopoliméricas evaluándose en cada una la resistencia a la compresión a edad de 7 días de curado y el porcentaje de contracción autógena. Complementariamente, los materiales producidos se caracterizaron utilizando diferentes técnicas, tales como, difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (IR) y termogravimetría (TGA). Los resultados revelan que las propiedades de los sistemas geopoliméricos son afectadas por las proporciones de Silicio (Si), Aluminio (Al) y Sodio (Na) disponibles en la reacción de geopolimerización, las cuales a su vez determinan la microestructura del material. El mejor desempeño mecánico a edades tempranas y la mínima contracción fue obtenida con una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3,0 y $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 0,25.

-----**Palabras clave:** Geopolímeros, metacaolín, activación alcalina, nuevos cerámicos.

Abstract

In this work, the effects of the molar ratios $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (3.0 – 4.0) and $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (0.25 – 0.40) on the compression strength and the autogenous shrinkage of geopolymers based on Metakaolin (MK) were investigated. 16 types of geopolymeric mixtures activated with a solution of sodium silicate and

* Autor de correspondencia: teléfono: + 57 + 2 + 330 24 36, fax: + 57 + 2 + 339 24 50, correo electrónico: erichdavidrodriguez@gmail.com (E. Rodríguez)

sodium hydroxide were evaluated. Compressive strength and autogenous deformations were recorded. The materials produced were characterized by using different techniques X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) and thermogravimetry (TG / DTG). The results show that the properties of the geopolymers systems are affected by the proportions of Silicon (Si), aluminum (Al) and Sodium (Na) available on the mix, which in turn determines the microstructure of the material. The best mechanical performance at early age and the minimal contraction were obtained with a ratio of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 3.0 and $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 0.25.

----- **Keywords:** Geopolymer, metakaolin, alkali-activation, novel ceramics.

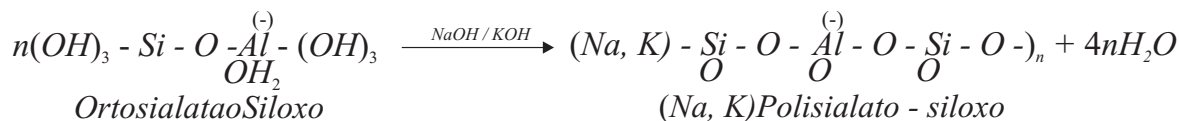
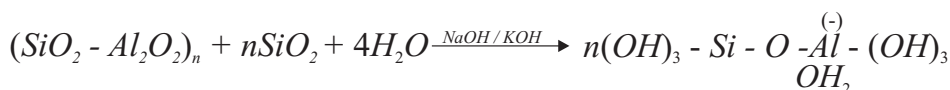
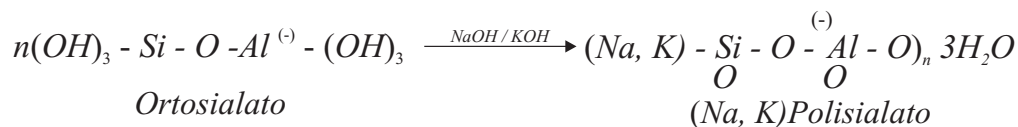
Introducción

El término “polímero” se usa frecuentemente para hacer referencia a una extensa molécula orgánica con unidades o secuencias repetidas. No obstante en 1979, se introdujo el término de “Geopolímero” para denotar aquellos polímeros de origen inorgánico obtenidos tras la síntesis de una solución alcalina con un sólido constituido fundamentalmente por aluminosilicatos; surge así el concepto de la geopolimerización [1]. Esta reacción esta basada en la química de la activación alcalina de cementantes, la cual fue presentada inicialmente por Purdon O. [2], quien propuso que el mecanismo de endurecimiento de silicoaluminatos activados involucra la disolución de Si y Ca en presencia de NaOH y precipitación de silicato cálcico hidratado (C-S-H) o aluminatos hidratados. La aplicación industrial de este tipo de reacción alcalina con la caolinita tuvo sus inicios en la industria cerámica con Olsen N. en 1970. [3]. A partir de esta fecha y en especial en la década del 90 se conformaron grupos de investigación con el objetivo de profundizar en el conocimiento de estos procesos y generar nuevos materiales y/o aplicaciones tecnológicas.

En general, los geopolímeros están constituidos por una red de silicatos compuestos por tetraedros de SiO_4 y AlO_4 enlazados alternativamente con átomos de oxígeno. Iones con carga positiva, tales como el Na^+ , K^+ o Ca^{2+} , son esenciales para el balanceamiento de la carga negativa del Al^{3+} y se alojan en las cavidades de la estructura. Los polisialatos son anillos o cadenas poliméricas con

Si^{4+} y Al^{4+} en número de coordinación IV con oxígeno y cuya fórmula empírica puede ser descrita como $\text{M}_n-(\text{SiO}_2)_z-\text{AlO}_2)_n w\text{H}_2\text{O}$, donde z puede tomar valores entre 1, 2 o 3, M corresponde a un catión monovalente (K^+ o Na^+) y n es el grado de policondensación. Algunos geopolímeros contienen cationes alcalinotérreos, particularmente Ca^{2+} debido a la fuente primaria utilizada, como es el caso de la escoria siderúrgica de alto horno (GBFS) o de cenizas volantes tipo C (FA). Los geopolímeros pueden ser sintetizados por medio de reacciones de policondensación de óxidos de aluminosilicatos, tales como arcillas calcinadas [4, 5], minerales naturales [6], desechos industriales [7, 8], rocas volcánicas o mezclas de dos o más materiales [9]. Estos minerales o subproductos industriales son combinados con un activador alcalino a bajas temperaturas (<200 °C) para generar enlaces poliméricos Si-Al-O [10]

Se ha identificado que, para la obtención de productos geopoliméricos con elevada resistencia, es necesario considerar las relaciones $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2$; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$ y $\text{M}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, donde M representa los metales alcalinos presentes (K, Na, Ca, Ba y Li). Específicamente, los aluminosilicatos geopoliméricos han sido agrupados como polisialatos (Si-O-Al-O-), polisialato-siloxo (Si-O-Al-O-Si-O-) y polisialatos-disiloxo (Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-) teniendo en cuenta la relación Si/Al, la cual puede variar de 1 a 3 [10]. Las reacciones químicas en un sistema geopolimérico en ausencia de cationes de Ca^{2+} se ilustra en las siguientes reacciones [11]:



El presente artículo tiene por objeto evaluar las condiciones de diseño relacionadas al contenido de sílice y del ión alcalino presentes en sistemas geopoliméricos basados en un MK de elevada pureza y de origen nacional. Para ello, se estudió el efecto de los módulos de SiO₂/Al₂O₃ y Na₂O/SiO₂ sobre las propiedades de resistencia mecánica a compresión, contracción autógena y microestructura del producto final.

Experimentación

Materiales

Como fuente primaria se empleó un Metacaolín (MK-TT) obtenido a partir de la calcinación a 700 °C de una arcilla caolinítica de elevada pureza (KN), cuyo espectro IR y difractograma DRX se presentan en la figura 1. En el primero el ensanchamiento de las bandas ubicadas en la región de 3.600 cm⁻¹ y 1.000 cm⁻¹, por efecto del tratamiento térmico, es atribuido a la dehidroxilación de la caolinita y disminución en el grado de cristalinidad. A su vez, la calcinación genera la desaparición de la señal ubicada a 537 cm⁻¹ asociada al enlace Al^{VI}-O octaédrico y la formación de una banda ubicada a 813 cm⁻¹ correspondiente al enlace Al^{IV}-O, corroborando así, la transformación a metacaolín [12]. Esta fue comprobada a través de la técnica DRX (Figura 1) con la desaparición de los picos característicos

de la caolinita, los cuales se encuentran ubicados en los ángulos 2θ de 12,4°, 20,1° y 24,9°. El halo ubicado en la región 2θ comprendida entre 20 y 30° en el difractograma de MK-TT se atribuye principalmente al grado de amorficidad del material. Las características químicas y el tamaño medio de partícula del metacaolín, este último evaluado por la técnica de granulometría láser, se presentan en la tabla 1.

Tabla 1 Características Físicas y Químicas del Metacaolín (MK-TT)

Compuesto	Metacaolín (MK-TT)
% SiO ₂	50,72
% Al ₂ O ₃	44,63
% Fe ₂ O ₃	2,69
% Pérdidas por ignición	1,02
Tamaño medio de partícula (µm)	D[4,3]=12,25

Como solución activante se utilizó *waterglass*, constituido por la mezcla de un silicato de sodio comercial, con composición química del 32,05% de SiO₂, 13,95% de Na₂O y 54,00% de H₂O, y un hidróxido de sodio (NaOH) grado analítico (99%) para la obtención de un módulo de solución (Ms) comprendido entre 0,9 y 2,0.

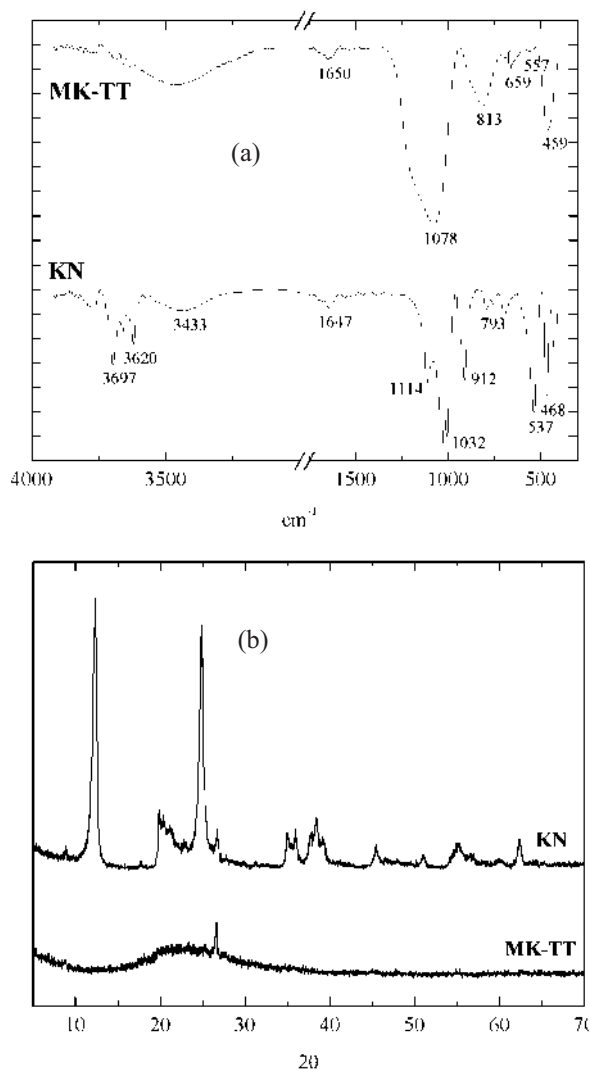


Figura 1 Espectro IR (a) y DRX (b) de MK-TT obtenido después del tratamiento térmico de KN

Diseño, preparación de las mezclas y ensayos

Con base en las composiciones molares de los óxidos de Si y Al, tanto de la fuente de aluminosilicatos (MK) como de las soluciones activantes, se prepararon geopolímeros cuya composición nominal puede ser descrita mediante la formulación $m\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, donde $0,3 \leq m \leq 0,7$ y $3 \leq n \leq 4$. Los materiales fueron producidos a través de la mezcla mecánica del MK,

la solución activante y agua durante un periodo de hasta 12 minutos. El agua incorporada para lograr la homogenización de la mezcla fue ajustada para obtener una relación $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ de 12. Los sistemas geopoliméricos obtenidos presentaron composiciones nominales, relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, y $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ tal como se lista en la tabla 2. Las mezclas en estado fresco fueron vertidas en moldes cilíndricos plásticos de 30 mm de diámetro y posteriormente fueron vibrados hasta por 5 minutos con el propósito de extraer el aire naturalmente atrapado durante el mezclado. Luego de haber transcurrido 24 horas, desde el momento de la preparación de las pastas, las muestras fueron extraídas de los moldes y almacenadas en un recipiente hermético a una humedad relativa del 90% durante 7 días, periodo al final del cual se realizó el ensayo de resistencia a compresión en una prensa Universal de ensayos ELE Internacional a una velocidad de desplazamiento de 1mm/mín. La contracción autógena fue determinada con base en la norma ASTM C490, para lo cual se prepararon muestras prismáticas de 25 mm por 280 mm, las cuales fueron desmoldadas 24 horas después de haber sido producidas y posteriormente colocadas bajo condiciones ambientales normales ($T: 25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 3^\circ$ y $HR: 65\% \pm 5$).

Para el análisis estadístico de la información obtenida en el estudio, se planteó y ejecutó un diseño experimental completamente al azar con estructura factorial 4^2 de efectos fijos y desbalanceado. Como factores de estudio se evaluaron los módulos $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, para la generación de un total de 16 tratamientos. Cada uno de estos tratamientos fue realizado aleatoriamente bajo condiciones equivalentes. La variable respuesta en el análisis estadístico fue la resistencia a compresión de los materiales determinada luego de 7 días de curado. El análisis de varianza (ANOVA) de los datos obtenidos fue realizado en el paquete estadístico MINITAB versión 14. Simultáneamente se evaluó la significancia de la interacción y los efectos principales de cada uno de los factores sobre la variable respuesta.

Complementariamente se evaluaron las características microestructurales de los materiales a través de: 1) Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (IR) en un espectrómetro Shimadzu FTIR 8400 en modo de transmitancia en un rango de frecuencia comprendido entre 400cm^{-1} y 4.000cm^{-1} . 2) Análisis térmico (TG/DTG) en un termogravímetro SDT-Q600 de TA Instruments con una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

hasta $1.100\text{ }^\circ\text{C}$ y se utilizó nitrógeno súper seco como gas de purga; y 3) Difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro de polvo RX Rigaku R-INT 2200 equipado con un tubo de rayos catódicos de Cu y un software DIMAX que permite realizar un procesamiento semicuantitativo de los datos. La evaluación fue llevada a cabo en un rango de 2θ de 3° a 70° , a una velocidad de escaneo de $5\text{ grados}/\text{mín}$ y un paso de $0,020\text{ grados}$.

Tabla 2 Composición de los geopolímeros producidos

Geopolímero	Composición Nominal	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$
GP1	0,76 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-3,0\text{ SiO}_2-9,2\text{H}_2\text{O}$	3,00	0,25
GP2	0,92 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-3,0\text{ SiO}_2-11,0\text{H}_2\text{O}$	3,00	0,30
GP3	1,07 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-3,0\text{ SiO}_2-12,8\text{H}_2\text{O}$	3,00	0,35
GP4	1,22 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-3,0\text{ SiO}_2-14,7\text{H}_2\text{O}$	3,00	0,40
GP5	0,86 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-3,4\text{ SiO}_2-10,4\text{H}_2\text{O}$	3,40	0,25
GP6	1,04 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-3,4\text{ SiO}_2-12,4\text{H}_2\text{O}$	3,40	0,30
GP7	1,21 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-3,4\text{ SiO}_2-14,5\text{H}_2\text{O}$	3,40	0,35
GP8	1,38 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-3,4\text{ SiO}_2-16,6\text{H}_2\text{O}$	3,40	0,40
GP9	0,96 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-3,8\text{ SiO}_2-11,6\text{H}_2\text{O}$	3,80	0,25
GP10	1,16 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-3,8\text{ SiO}_2-13,9\text{H}_2\text{O}$	3,80	0,30
GP11	1,35 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-3,8\text{ SiO}_2-16,2\text{H}_2\text{O}$	3,80	0,35
GP12	1,54 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-3,8\text{ SiO}_2-18,5\text{H}_2\text{O}$	3,80	0,40
GP13	1,01 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-4,0\text{ SiO}_2-12,2\text{H}_2\text{O}$	4,00	0,25
GP14	1,22 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-4,0\text{ SiO}_2-14,6\text{H}_2\text{O}$	4,00	0,30
GP15	1,42 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-4,0\text{ SiO}_2-17,0\text{H}_2\text{O}$	4,00	0,35
GP16	1,62 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-4,0\text{ SiO}_2-19,5\text{H}_2\text{O}$	4,00	0,40

Resultados y discusión

Resistencia a compresión

El promedio de las resistencias a compresión, obtenidas sobre un total de seis probetas para cada una de las condiciones experimentales evaluadas, se presenta en la figura 2; en esta se puede apreciar que existe una relación inversamente proporcional entre las resistencias mecánicas y

las relaciones molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de los materiales geopoliméricos evaluados.

Un mayor contenido de sílice activa, o aumento del módulo $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dificulta la formación del gel alcalino reduciendo el enlace entre las partículas [13], además de promover un mayor consumo de metal alcalino (M) en el proceso de policondensación y disminuir por tanto la densidad aparente del producto final [14], lo cual se refleja en menores

resistencias mecánicas, tal como ha sido reportado por otros investigadores [15]. El incremento en la relación $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, donde M representa al Na, aumenta el pH de la solución y permite una mayor solubilidad del MK-TT, proporcionando cationes para el balanceamiento de las cargas negativas de los grupos aluminato en el sistema geopolimérico [16]. No obstante, la cantidad de cationes requeridos para el balance de las cargas es dependiente del contenido de alúmina presente en el sistema, ya que un pequeño exceso de Na^+ sería suficiente para que sean lixiviados hacia el exterior de material [10] y generar un efecto negativo en el tiempo de fraguado [17], así como, en el comportamiento mecánico. Adicionalmente, al reducirse el tiempo de disolución del MK y debido al fraguado rápido de la mezcla puede quedar MK sin reaccionar.

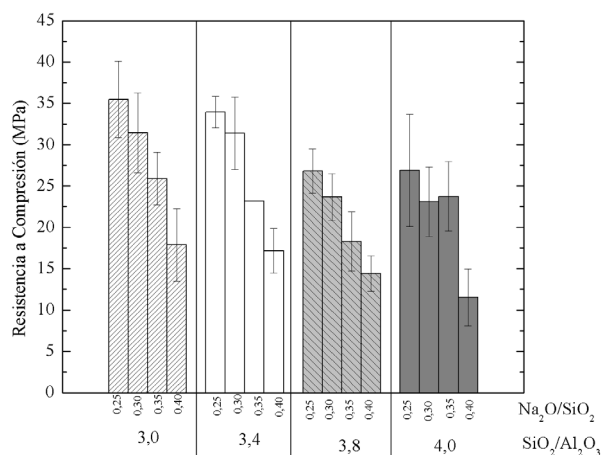


Figura 2 Resistencia a Compresión de materiales geopoliméricos con diferentes módulos $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$

Tabla 3 Resultados del análisis de varianza para la variable de respuesta

Fuente	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	"p-value"
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	1431,23	3	432,94	41,78	0,000
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	543,14	3	116,21	11,21	0,000
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 * \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	75,16	9	8,35	0,81	0,615
Error	238,36	23	10,36		
Total	2287,89	38			

A partir del análisis de varianza (Tabla 3) se pudo determinar que el experimento desarrollado presentó un buen control, debido a que la suma de cuadrados de los factores más el efecto interacción es mucho mayor que lo aportado por los errores aleatorios ($1974,37 > 238,36$), representado en un 89,6%. A su vez, a partir de los niveles de significancia encontrados (p-value: 0,615) se puede afirmar que no existe dependencia entre los módulos $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ y $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, y por lo tanto estos factores pueden analizarse de manera independiente.

Con base en la prueba de postnova de Tukey y con un nivel de significancia (α) del 5% es posible concluir que, a partir de las materias primas empleadas en el presente estudio, un sistema geopo-

limérico cuyos módulos $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ sean de 3,00 y 0,25, respectivamente, reporta las resistencias mecánicas mas altas, de 35 MPa a 7 días. Corresponde este al denominado GP1 en la tabla 2, cuya composición puede expresarse como: $0,76\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-3,00\text{SiO}_2-9,20\text{H}_2\text{O}$. Proporciones similares a GP1 son reportadas como óptimas por otros investigadores aunque la resistencia mecánica reportada es de tan solo 22 MPa a 7 días; sin embargo, De Silva P. indica que a edades de curado de 50 días la resistencia incrementa a 35 MPa [18].

Es de anotar, que bajos contenidos de Si promueven estructuras poliméricas como el polisialato (PS) [19], mientras por el contrario la presencia de mayores contenidos de Si promueve estruc-

turas rígidas tridimensionales, tales como polisialatosiloxo (PSS) y polisialatodisiloxo (PSDS). En este sentido, se considera que en los materiales geopoliméricos el Al juega un rol importante para el tiempo de fraguado y la formación del geopolímero, mientras la cantidad de Si presente es responsable de las resistencias mecánicas a edades de curado prolongadas [20]. GP1 presentó una relación molar Si/Al cercana a 2, lo cual permite su clasificación como un geopolímero tipo polisialato-siloxo [10]. Los menores valores de resistencia mecánica obtenidos al incrementar la proporción del metal alcalino (por ejemplo GP16) concuerdan con lo expresado por otros investigadores [18].

Contracción Autógena

En sistemas geopoliméricos basados en MK, la contracción autógena es atribuida al contenido de agua presente en el material y las condiciones de curado, siendo la temperatura, la humedad relativa y el tiempo las variables más importantes. El incremento en la temperatura de curado favorece la disolución de las especies reactivas principales; sin embargo, la resistencia a compresión puede sufrir un decremento con la exposición a temperatura no controlada o por tiempos prolongados debido a la formación de microgrietas en la estructura geopolimérica [21]. De igual manera, los sistemas de curado bajo condiciones ambientales donde la humedad relativa es inferior al 80% dan lugar a contracciones que promueven el agrietamiento superficial de los materiales [22]. Por su parte, el contenido de agua debe ser el adecuado para facilitar la mezcla de los componentes y el mecanismo de transporte iónico, mas no en proporción que genere la formación de poros en el producto y por tanto finalmente afecte su comportamiento mecánico.

La contracción autógena se evaluó para los sistemas geopoliméricos con $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 2,8 a 3,8 y relaciones constantes $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ de 0,25 y 12, respectivamente (Tabla 2). La variación de la longitud en cada probeta fue determinada a partir de la ecuación 1, donde L_n es la longitud de la probeta a una edad determinada,

L_{24h} es la longitud de la probeta inmediatamente después de desmoldear y L_0 es la longitud de la base del molde (280 mm). El cambio dimensional se registró cada 24 horas durante un período de 35 días. Los valores de retracción, reportados en la figura 3 corresponden al promedio de dos especímenes para cada condición experimental.

$$\text{Ecuación 1} \quad \%V = \frac{(L_n - L_{24h})}{(L_0 + L_{24h})} \times 100$$

Se aprecia en la figura que la contracción autógena se incrementa con el modulo $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. La mayor contracción reportada corresponde al sistema GP9 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3,8$), con una contracción lineal de 0.80% luego de 35 días, que concuerda con un número apreciable de grietas en la superficie de los especímenes (Figura 3). Por su parte, GP1 presentó contracción lineal del orden de 0,34%, valor inferior a los sistemas geopoliméricos con un mayor contenido de silicatos solubles (GP5 y GP9). A su vez, se puede apreciar que la mayor contracción se observa con los primeros 7 días de ensayo y esta disminuye progresivamente con el transcurrir del tiempo.

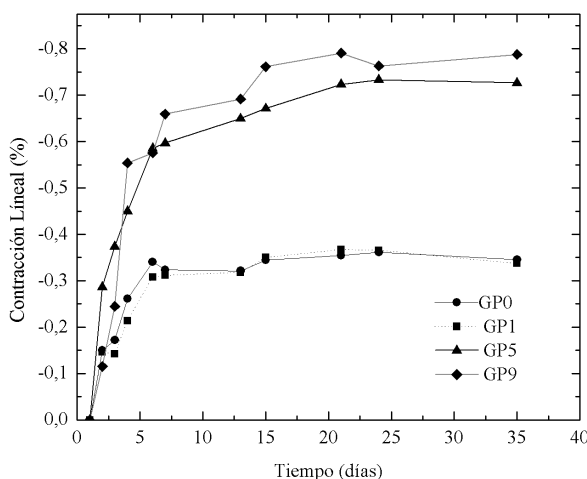


Figura 3 Contracción autógena: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (GP0=2,8; GP1=3,0; GP5=3,4 y GP9=3,8)

La relación entre los módulos $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y la contracción autógena encontrada en el presente estudio esta acorde con lo reportado por otros investigadores [23], quienes han comprobado que

el incremento en el contenido de sílice disuelta en sistemas activados alcalinamente aumenta los fenómenos de retracción autógena y esto puede ser atribuido a un proceso de contracción de la gel de sílice (sinéresis) causado por la fuerza de tensión generada cuando el agua es expulsada durante el proceso de policondensación. La extensión y velocidad de la contracción esta influenciada a través del sólido por el contenido de gel, la temperatura, la permeabilidad de la estructura y la viscosidad de la solución del poro [24].

Características microestructurales en los sistemas geopoliméricos

La microestructura de estos materiales geopoliméricos esta constituida fundamentalmente por una fase vítrea, tal como se puede apreciar en los espectros de XRD de la figura 4, donde el halo ubicado en el rango 2θ entre 25° y 35° es atribuido fundamentalmente a la fase gel de aluminosilicatos [4, 15, 25] y a la ausencia de un ordenamiento de corto alcance de los óxidos metálicos [25]. El desplazamiento observado en el halo del difractograma del MK-TT (20° - 30°) tras la activación alcalina y posterior geopolimerización (25° - 35°) es inducido por los cationes alcalinos que promueven la disolución y posterior destrucción de la estructura de silicoaluminatos del sólido [4, 26, 27] para dar lugar al gel aluminosilicato de sodio, principal componente con propiedades enlazantes y considerado un precursor de fases zeolíticas; en este sentido, algunos investigadores han propuesto denominar a este tipo de materiales como Zeocerámicos o Zeocementos [28]. El aumento del contenido de Al en la mezcla [29], al igual que relaciones molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ inferiores a 3,00 o superiores a 3,80 [18], contribuyen a la generación de productos de naturaleza cristalina en sistemas de MK activados alcalinamente.

En la figura 5 se aprecian los espectros IR del MK (material fuente de silicoaluminatos) y los materiales geopoliméricos, así (a) GP1, GP5, GP9 y GP13, presentan una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3,00, 3,40, 3,80 y 4,00, respectivamente y una relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ constante de 0,25 y (b) GP1, GP2, GP3 y GP4, con una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

constante de 3,00, y una relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 0,25, 0,30, 0,35 y 0,40, respectivamente.

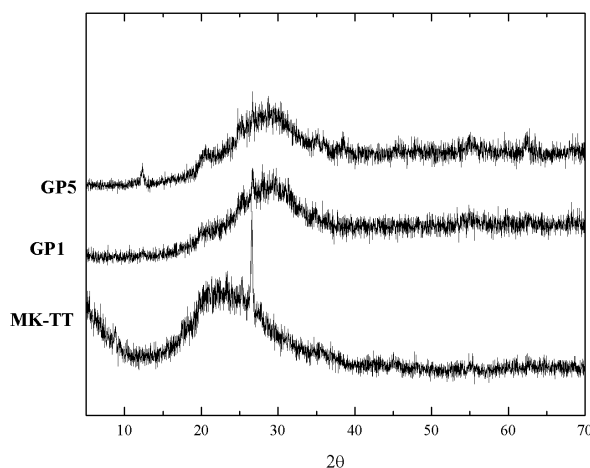


Figura 4 XRD de MK-TT, y geopolímeros $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (GP1=3,0; GP5=3,4)

Para los materiales geopoliméricos en general (GP1, GP5, GP9, GP13) se aprecia una banda amplia e intensa ubicada entre 1.200 cm^{-1} y 800 cm^{-1} , correspondiente a la vibración por tensión asimétrica del enlace T-O-T (donde T puede ser Si o Al). Esta señal en la Figura 5a presenta un corrimiento hacia menores frecuencias (1.011 - 1.014 cm^{-1}) con respecto a la del MK centrada en 1.078 cm^{-1} . Este corrimiento observado en IR concuerda con el desplazamiento observado en el halo amorfo en los diagramas de XRD (Figura 4). Esta misma banda presenta un mayor desplazamiento cuando el modulo $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ es superior (GP4), tal como se puede apreciar en la Figura 5b. Es importante anotar aquí, que en vidrios conformados por silicatos esta banda se asocia a las vibraciones por tensión de los enlaces Si-O-Si en las unidades Q^n , y dependiendo del valor de n se presenta a 1.200 cm^{-1} ($n=4$), 1.100 cm^{-1} ($n=3$), 950 cm^{-1} ($n=2$), 900 cm^{-1} ($n=1$), y 850 cm^{-1} ($n=0$); sin embargo, a medida que incrementa el número de Al sustituyendo al Si, esta banda se desplaza a valores mas bajos, precisamente debido a la menor fortaleza del enlace Al-O (60 kcal/mol) con respecto a Si-O (80 kcal/mol) [30]. Así, en un geopolímero, tipo $\text{Q}^4\text{ Si}$ (3Al) puede presentarse aproximadamente en 1.030 cm^{-1} [31].

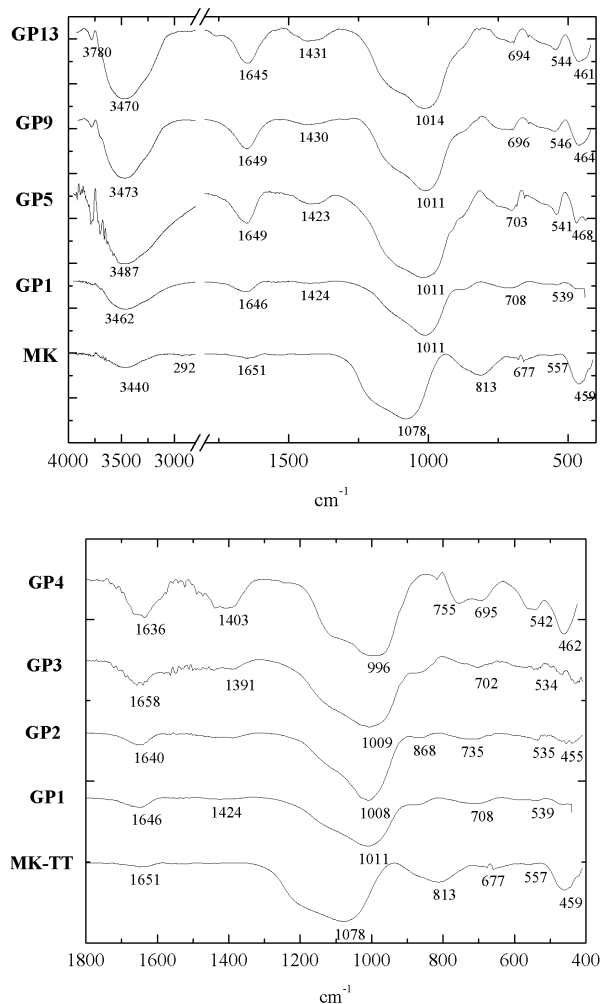


Figura 5 Espectros FTIR de MK y geopolímeros en función de (a) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (b) $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$

Las bandas ubicadas alrededor de 1.645 cm^{-1} para cada sistema geopolimérico (GP) corresponden a la vibración por deformación del enlace H-OH, ya que el alto contenido de álcalis en la solución del poro evita la evaporación del agua [32]. La mayor intensidad de la banda se puede asociar al mayor número de moléculas de agua presente en el geopolímero a medida que incrementa la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Las bandas presentes en la región entre 600 cm^{-1} y 800 cm^{-1} están relacionadas a las vibraciones de tensión del enlace Al-O, específicamente para iones Al con coordinación 4, y aquellas ubicadas en la región entre 400 y 600 cm^{-1} se pueden asociar a vibraciones por deformación

del enlace Si-O-Si y Al-O-Si; en la figura 5 esta última se observa en 459 cm^{-1} para el MK y en los geopolímeros se ubica entre 461 cm^{-1} y 468 cm^{-1} . Algunos investigadores [18] comentan que la intensidad de esta banda se puede asociar a una mayor cristalinidad del material, en este sentido indicaría que un incremento en el módulo $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3,00 a 4,00 para GP1, GP5, GP9 y GP13 causa un aumento en la presencia de componentes cristalinos en el material, lo cual se espera afecte negativamente su desempeño mecánico, lo cual es coherente con lo observado en la figura 2. La aparición e intensificación de las bandas aproximadamente centradas en 1.400 cm^{-1} , 870 cm^{-1} y 702 cm^{-1} puede atribuirse a la formación de carbonatos de sodio, producidos debido al alto contenido de Na (GP4), el cual puede encontrarse libre y disponible para reaccionar con el CO_2 del medio ambiente y formar fases carbonatadas.

En la figura 6 se muestran los resultados del análisis termogravimétrico para los diferentes materiales geopoliméricos producidos con relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ constante, estos (figura 6a) indican pérdidas de hasta un 22,47% a 200°C y de hasta un 27,35% a 1.000°C , lo cual permite identificar dos etapas: la primera a temperaturas $<200^\circ\text{C}$ relacionada con la evaporación del agua libre presente en los poros (proceso de deshidratación) y la segunda a temperatura superior a 200°C asociada a la liberación de agua condensada en la polimerización; la mayor cantidad de agua se pierde en la primera zona. De manera similar los resultados del ensayo de TG para los geopolímeros GP1, GP2, GP3 y GP4 (figura 6b), indican que a medida que el módulo $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ se incrementa, la pérdida de peso por efecto de la liberación del agua libre es de hasta un 25,24%. Algunos investigadores asocian la primera zona a un período de mayor agrietamiento térmico, siendo la velocidad de pérdida de peso superior a medida que incrementa la relación molar Si/Al [33], esto es coincidente con lo observado en la figura 6. El contenido de agua libre presente en cada uno de los materiales puede relacionarse con el comportamiento mecánico encontrado.

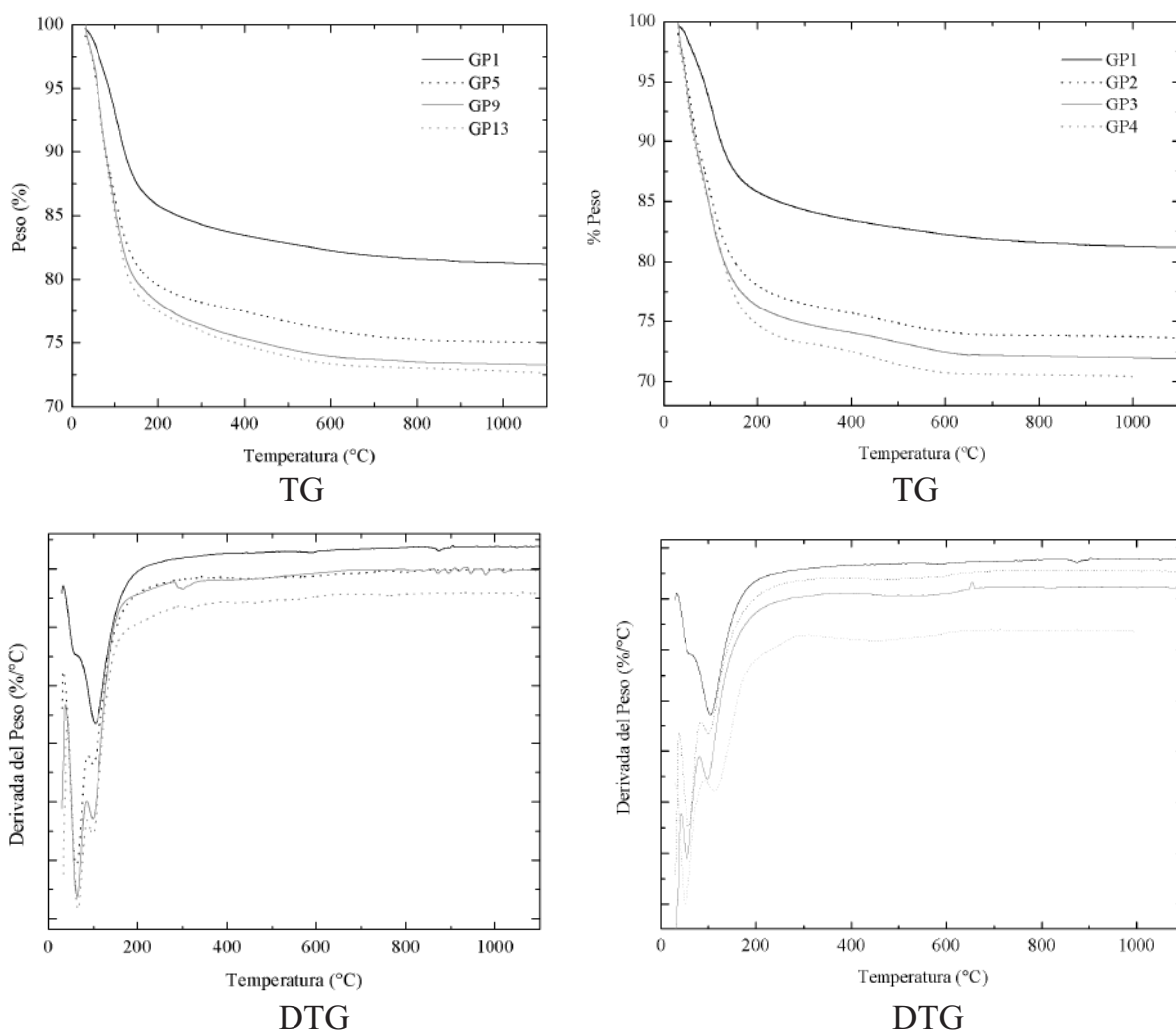


Figura 6 Análisis Termogravimétrico TG/DTG de sistemas geopoliméricos con diferentes relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (GP1=3,0; GP5=3,4; GP9=3,8 y GP13=4,0)

Conclusiones

El incremento en la cantidad de silicatos solubles y concentración del ión alcalino, a través del aumento en las relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ respectivamente, afecta negativamente el comportamiento mecánico de los materiales geopoliméricos.

Una dosificación óptima de la solución activante permite obtener materiales geopoliméricos basados en MK con resistencias mecánicas apreciables a edades tempranas y mínima contracción autógena.

De los materiales geopoliméricos estudiados, GP1 con una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3,0 y $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 0,25 reportó la máxima resistencia mecánica, del orden de 35 MPa a 7 días de curado.

Agradecimientos

Los autores, miembros del grupo Materiales Compuestos, agradecen a la Universidad del Valle (Colombia), al organismo de Ciencia y Tecnología Colciencias y al Centro de Excelencia en Nuevos Materiales (CENM) por el apoyo en el presente estudio.

Referencias

1. J. Davidovits. *Mineral Polymers and Methods of making them*. U.S. Patent No. 4,349,386. 1982.
2. O. Purdon. "The action of alkalis on blast-furnace slag". *J. Soc. Chem. Ind. Trans. Commun.* Vol. 59. 1940. pp. 191-202.
3. J. Davidovits. GEOPOLYMERS: Man-Made Rock Geosynthesis and the Resulting Development of very early strength Cement. *J. Mat. Educt.* Vol. 16. pp. 91-139.
4. A. Palomo, F.P. Glasser. "Chemically-bonded cementitious materials based on metakaolin". *Brit. Cer. Trans. J.* Vol. 91. 1992. pp. 107-112.
5. H. Rahier, B. Van Mele, M. Biesemans, J. Wastiels, X. Wu. "Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses: Part I. Low-temperature reaction stoichiometry and structure of a model compound". *J. Mat. Sci.* Vol. 31. 1996. pp. 71-79.
6. H. Xu, J. S. J. Van Deventer. "The geopolymerisation of alumino-silicate minerals". *Int. J. Miner. Proc.* Vol. 59. 2000. pp. 247-266.
7. J. G. S. Van Jaarsveld, J. S. J. Van Deventer, L. Lorenzen. "The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications". *Miner. Eng.* Vol. 10. 1997. pp. 659-669.
8. T. W. Cheng, J. P. Chin. "Fire-resistant geopolymer produce by granulated blast furnace slag". *Miner. Eng.* Vol. 16. 2003. pp. 205-210.
9. H. Xu, J. S. J. Van Deventer. "Geopolymerisation of multiple minerals". *Miner. Eng.* Vol. 15. 2002. pp. 1131-1139.
10. J. Davidovits. "Geopolymers: Inorganic polymeric new materials". *J. Ther. Anal.* Vol. 37. 1991. pp. 1633-1656.
11. D. Khale, R. Chaudhary. "Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review". *J. Mater. Sci.* Vol. 42. 2007. pp. 729-746
12. R. Mejía de Gutiérrez, J. Torres, C. Vizcayno, R. Castello. "Influence of the calcination temperature of kaolin on the mechanical properties of mortars and concretes containing metakaolin". *Clay Miner.* Vol. 43. 2008. pp. 177-183.
13. W. K. W. Lee, J. S. J. Van Deventer. "Effects of anions on the formation of aluminosilicate gel in geopolymers". *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 41. 2002. pp. 4550-4558.
14. R. Cioffi, L. Maffucci, L. Santero. "Optimization of geopolymer synthesis by calcinations and polycondensation of a kaolinitic residue". *Resou. Conserv. Recyc.* Vol. 40. 2003. pp. 27-38
15. V. F. F. Barbosa, K. J. D. MacKenzie, C. Thaumaturgo. "Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers". *Intern. J. Inorg. Mat.* Vol. 2. 2000. pp 309-317.
16. J. Davidovits. "Properties of geopolymer cements" *Proc. 1st International Conference Alkaline Cements and Concretes.* Kiev, Ukraine. 1994. pp. 131-149.
17. J. W. Phair, J. S. J. Van Deventer. "Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers". *Miner. Eng.* Vol. 14. 2001. pp. 289-304.
18. P. De Silva, K. Sagoe-Crenstil. "Medium-term phase stability of $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ geopolymer systems". *Cem. Concr. Res.* Vol 38. 2008. pp. 870-876.
19. L. Weng, K. Sagoe-Crensil, T. Brown. "Speciation and hydrolysis kinetics of aluminates in inorganic polymer systems" *International Conference Proceedings of Geopolymer.* Melbourne, Australia. 2002.
20. J. L. Provis, G. C. Lukey, J. S. J. Van Deventer. "Do Geopolymers Actually Contain Nanocrystalline Zeolites? A Reexamination of Existing Results". *Chem. Mater.* Vol. 17. 2005. pp. 3075-3085.
21. J. G. S. Van Jaarsveld, J. S. J. Van Deventer, G. C. Lukey. "The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part II. Material and leaching characteristics". *Miner. Eng.* Vol. 12. 2002. pp. 75-91.
22. A. Kirschner, H. Harmutharald. "Investigation of geopolymer binders with respect to their application for building materials". *Ceram. Silikáty.* Vol. 48. 2004. pp. 117-120.
23. M. A. Cincotto, A. A. Melo, W. L. Repette. "Effect of Different Activators Type and Dosages and Relation to Autogenous Shrinkage of Activated Blast Furnace Slag Cement". *ICC South Africa.* 2003. pp. 1878-1888.
24. C. J. Brinker, G. W. Scherer. "Sol-Gel Science". *The Physics and Chemistry of Sol- Gel Processing.* San Diego. Academic Press. 1990. pp. 980.
25. F. Puertas, S. Martínez Ramírez, S. Alonso, T. Vázquez. "Alkali-activated flyash/slag cement strength behavior and hydration products". *Cem. Concr. Res.* Vol 30. 2000. pp. 1625-1632.

26. S. Yang, A. Navrotsky, B. L. Phillips. "In situ calorimetric, structural, and compositional study of zeolite synthesis in the system $5.15\text{Na}_2\text{O}-1.00\text{Al}_2\text{O}_3-3.28\text{SiO}_2-165\text{H}_2\text{O}$." *J. Phys. Chem. B*. Vol. 104. 2000. pp. 6071-6080.
27. A. Palomo, M. W. Grutzeck, M. T. Blanco. "Alkali-activated fly ashes: a cement for the future" *Cem. Concr. Res.* Vol. 29. 1999. pp. 1323-1329.
28. A. Fernández Jiménez, M. Monzó, M. Vicent, A. Barba, A. Palomo. "Alkaline activation of metakaolin-fly ash mixtures: Obtain of Zeoceramics and Zeocements". *Microporous and Mesoporous Mater.* Vol. 108. 2008. pp. 41-49.
29. R. A. Fletcher, K. J. D MacKenzie, C. L. Nicholson, S. Shimada. "The composition range of aluminosilicate polymers". *J. Eur. Ceram. Soc.* Vol. 25. 2005. pp. 1471-1477.
30. P. Duxson, G. C. Lukey, J. S. J. Van Deventer. "Thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 1 – Physical evolution". *J. Non-Crys. Sol.* Vol. 352. 2006. pp. 5541-5555.
31. N. J. Clayden. S. Esposito, A. Aronne, P. Pernice. "Solid State ^{27}Al -NMR and FTIR study of lanthanum aluminosilicate glasses". *J. Non-Crys. Sol.* Vol. 258. 1999. pp. 11-19.
32. W. K. W. Lee, J. S. J. van Deventer. "The effects of inorganic salt contamination on the strength and durability of geopolymers". *Coll. Surf. A.* Vol. 211. 2002. pp. 115-126.
33. P. Duxson, G. C Lukey, J. S. J. Van Deventer. "Physical evolution of Na-geopolymer derived from metakaolin up to 1000 °C". *Mat. Sci.* Vol. 42. 2007. pp. 3044-3054.