

Revista ALCONPAT



www.revistaalconpat.org

eISSN 2007-6835

Revista de la Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción

Potencial del método de síntesis de materiales cerámico-cementicios procesados por vías alternativas

J. D. Martínez-Vásquez¹, D. E. Ortega-Zavala¹, G. Vargas Gutiérrez¹, A. F. Fuentes¹, J. I. Escalante-García¹

¹ Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Saltillo, México.

RESUMEN

Información del artículo DOI: http://dx.doi.org/10.21041/ra. v5i2.81 Artículo recibido el 17 de Diciembre de 2014, revisado bajo las políticas de publicación de la Revista ALCONPAT y aceptado el 07 de Marzo de 2015. Cualquier discusión, incluvendo la réplica de los autores, se publicará en el segundo número del año 2016 siempre y cuando la información se reciba antes del cierre del primer número del año 2016.

© 2015 ALCONPAT Internacional

Información Legal Revista ALCONPAT, Año 5, No. 2, Mayo - Agosto 2015, es un publicación cuatrimestral de la Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción, Internacional, A.C., Km. 6, antigua carretera a Progreso Mérida Yucatán C P 97310 Tel.5219997385893 alconpat.int@gmail.com, Página Web: www.alconpat.org Editor responsable: Dr. Pedro Castro Borges, Reserva de derechos al uso

exclusivo No.04-2013-011717330300-203, eISSN 2007-6835, ambos otorgados por el Instituto Nacional de Derecho de Autor. Responsable de la última actualización de este número Unidad de Informática ALCONPAT, Ing. Elizabeth Sabido Maldonado, Km 6, antigua carretera a Progreso. Mérida Yucatán, C.P. 97310, fecha de publicación: 30 de mayo de 2015

Las opiniones expresadas por los autore no necesariamente reflejan la postura del editor

Queda totalmente prohibida la reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación sin previa autorización de la ALCONPAT Internacional A.C.

Se estudiaron formulaciones de materiales cerámicos ligados termoquímicamente empleando materias primas silicoaluminosas. Se prepararon mezclas con baja relación agua:sólidos y se procesaron mediante prensado hasta de 30 MPa. Las probetas se curaron a temperaturas de 200°C por 2 horas. Se evaluó la resistencia a la flexión después del tratamiento térmico; los valores registrados alcanzaron entre 6.9 y 15.7MPa, lo cual es superior a los cementos procesados por rutas convencionales. Las microestructuras obtenidas indicaron la formación de matrices densas, sugiriendo una respuesta favorable de las materias primas al proceso de activación. Las propiedades mecánicas variaron con la cantidad y tipo de materiales mezclados. La difracción de rayos X indicó que no hubo formación de fases zeolíticas y las fases cristalinas no reaccionaron durante el proceso de curado. El procesamiento propuesto es prometedor para obtener altas propiedades mecánicas en tiempos de curado cortos.

Palabras clave: geopolímeros; cerámicos químicamente ligados; arcillas activadas; prefabricados.

ABSTRACT

Formulations of thermochemically bonded ceramics based on silicoaluminate raw materials were characterized. The mixtures were prepared using low water:solid and these were pressed under up to 30MPa. The specimens were cured for 2 hours at 200°C and were further characterized. The flexural strength registered 6.9-15.7 MPa, which was higher than common cements conventionally processed. The microstructures were dense, suggesting a favorable response of the mixtures to the activation process. The flexural strength varied with the type and amount of mixed raw materials. X-ray diffraction indicated that the crystalline phases from the raw materials did not react; the formation of zeolites was not observed. The proposed processing is promising in order to obtain high strength in short curing times. Keywords: geopolymers; ceramics chemically bound; activated clays; precast products.

RESUMO

Estudaram-se o comportamento mecânico de cerâmicos-cimetício silicoaluminosos, ligados termo quimicamente. Empregou-se tracos com baixa relação água/sólidos que foram prensados com até 30MPa, para obtenção dos corpos de prova. As amostras foram curadas a temperaturas de 200°C por 2h. Avaliouse a resistência a flexão depois do tratamento térmico; os valores registrados alcançaram entre 6,8MPa e 15,7MPa, o qual é superior ao normalmente obtido com esses cimentos à temperatura ambiente. As microestruturas observadas indicaram a formação de matrizes densas, sugerindo uma resposta favorável das matérias primas ao processo de ativação. As propriedades mecânicas variaram com a quantidade e tipo de materiais utilizados. A difração de raios X indicou que não houve formação de fases zéoliticas e as fases cristalinas não reagiram durante o processo de cura. O processamento proposto é promissor para obter altas propriedades mecânicas em curtos períodos de cura.

Palavras-chave: geopolímeros; cerâmicos termoquimicamente ligados; arcillas activadas; produtos prensados.

Autor de correspondencia: José Iván Escalante García (ivan.escalante@cinvestav.edu.mx)

1. INTRODUCCIÓN

La industria de producción de losetas cerámicas es una gran consumidora de agua y energía debido a las diversas operaciones de molienda, secado y cocción; en estas últimas se pueden alcanzar temperaturas mayores que 1000°C. Dichas operaciones repercuten de forma importante en el costo de fabricación de los productos, por lo que la reducción en el número de éstas es importante desde la perspectiva de la logística. Adicionalmente, para incrementar la sostenibilidad ambiental de dicha industria, es de interés reducir el consumo de combustibles fósiles, lo que directamente repercute en menos emisiones de gases de efecto invernadero. Esto puede lograrse con el diseño de rutas alternativas que permitan preservar en lo posible las cualidades específicas del producto; es decir, manteniendo la calidad y propiedades funcionales como la resistencia mecánica y la resistencia al desgaste.

Una familia de materiales cementicios son aquellos considerados también como cerámicos químicamente ligados (CQL), también conocidos como geopolímeros, cuyo inicio de desarrollo se atribuye a Davidovits, quien registró varias patentes desde los años 80 (Davidovits, 1982, Davidovits, 1991). Los CQL son polímeros inorgánicos que son también identificados como cementos activados por álcalis; sin embargo, el nombre de "geopolímeros" se ha generalizado aunque con desacuerdos en la literatura respecto a la relevancia del nombre. En este artículo se les referirá como CQL. Los CQL pueden ser de sistemas silicoaluminosos que consisten de compuestos con estructuras a base de tetraedros de SiO₄ y AlO₄ ligados compartiendo oxígenos en diversas configuraciones, dependiendo de la composición química. Los CQL poseen propiedades de materiales cerámicos-cementicios y se consolidan por la co-polimerización de las especies referidas, que resultan de la disolución de materias primas selectas en condiciones de alto pH y generalmente se sintetizan a temperaturas relativamente bajas.

1.1 Materias primas para la obtención de CQL.

Las materias primas para CQL silicoaluminosos deben cumplir con algunas características esenciales: (1) Composición de rica en SiO₂ y Al₂O₃; (2) Fase amorfa abundante: fundamental para que sea susceptible al ataque alcalino; (3) Tamaño de partícula pequeño para incrementar su reactividad.

Las arcillas son compuestos a base de silicoaluminatos, los cuales son las materias primas más abundantes en la corteza terrestre. Las arcillas calcinadas han sido usadas como materia base para la producción de CQL (Barbosa et al, 2000), los desarrollos iniciales se han basado en metacaolín (Al₂Si₂O₇) (Davidovits, 1982), el cual proviene de calcinación de la caolinita (2SiO₂·Al₂O₃·2H₂O). Ésta última es una arcilla una silicoaluminosa de configuración 1:1 (Rowles y O'connor, 2003), conformada por de una capa de átomos de Silicio en coordinación tetraédrica con oxígenos y una capa átomos de Aluminio en coordinación octaédrica con Oxígenos y iones OH⁻ (llamada también gibsita). La caolinita tiene una composición química en %e.p.: SiO₂ 46.54%; Al₂O₃ 39.50%; H₂O 13.96%, es prácticamente químicamente inerte bajo condiciones ambientales normales. Sin embargo, al calcinar la caolinita a 650-900°C, se pierden los grupos OH⁻ de la capa del Al (Shvarzman et al, 2003), la capa del Si permanece inerte, mientras que la del Al colapsa y cambia a coordinación tetraédrica (Kakali et al, 2001); el producto es metacaolín el cual es amorfo a la difracción de rayos-X. Esta conversión aumenta la reactividad química en medios alcalinos a temperatura ambiente. Los minerales de caolinita pueden contener impurezas como cuarzo y otras arcillas, así como sustitución de hierro y/o titanio por el aluminio; diversos trabajos previos realizados en Cinvestav Saltillo (Arellano-Aguilar et al., 2014, Burciaga-Diaz et al., 2012, Burciaga, 2014) han mostrado la viabilidad de usar minerales de diferentes purezas.

1.2 Procesamiento de materiales CQL.

Comparado con los cementos convencionales, los CQL presentan menores emisiones ambientales y mejores propiedades tecnológicas; adicionalmente pueden prepararse partiendo de materias primas abundantes y procesando materiales de consistencia tipo resina moldeable. Los CQL endurecen mediante reacciones químicas que ocurren gradualmente, desarrollando propiedades de interés para para muchas aplicaciones. El procesamiento de los CQL depende de diversos factores, cuyos efectos no han sido entendidos completamente en la literatura, estos son:

- (a) Tipo y cantidad de activantes químicos
- (b) Tratamiento térmico

(c) Composición de la materia prima

(d) Grado amorfo del mineral

(e) Tamaño de partícula

(f) Cantidad de agua

La composición química de la formulación es de crucial importancia en la definición de las propiedades mecánicas (Burciaga-Díaz et al, 2012); ésta se define con base en relaciones molares como: SiO₂/Al₂O₃, M₂O/Al₂O₃ y M₂O/H₂O (Burciaga-Díaz y Escalante-García, 2004). La literatura reporta rangos variables para diversas materias primas; los valores reportados en las patentes originales de Davidovits, no resultan siempre en las mejores propiedades. La composición química puede hacerse reportando la concentración de las materias primas y álcalis empleados. Los agentes activantes más comunes son silicatos alcalinos del tipo M2O:xSiO2 para promover altos niveles de pH (Palomo et al, 1999; Davidovits, 1984), donde M puede ser Na o K. Se han propuesto que las reacciones de los materiales COL de silicoaluminatos ocurren en 3 etapas: (1) Destrucción de la estructura atómica. El medio alcalino ofrece un estímulo químico, como la variación de la fuerza iónica del medio que ocurre al agregar metales alcalinos que tienen características de electro-donadores. Esto conlleva al rompimiento de enlaces Me-O, Si-O-Si, Al-O-Al y Al-O-Si. El rompimiento de los enlaces sucede por la alteración de la densidad electrónica alrededor de los átomos de silicio y Aluminio. Algunas de las especies que se forman son: ácido silícico (Si(OH)₄), aniones Si-O⁻, $Al(OH)_4^-$, $Al(OH)_5^{2-}$ y $Al(OH)_6^{3-}$. (2) Los productos de la etapa anterior entran en contacto e inicia la policondensación de nuevos productos. Puede observarse endurecimiento y ocurre una reducción del pH, posiblemente por la interacción de los hidrosilicatos e hidroaluminatos con los álcalis. (3) Precipitación de productos derivada de las partículas formadas en la etapa anterior. Se incrementan las propiedades mecánicas. La disminución del pH provoca la condensación del gel de sílice, favoreciendo las propiedades mecánicas.

La síntesis convencional de materiales CQL implica el mezclado de los polvos de materia prima con las soluciones activantes, con el posterior vaciado para someterlas a curado y lograr la solidificación; ésta última etapa ocurre a temperaturas entre la ambiental hasta 120°C (Barbosa y McKenzie, 2003; de Vargas et al, 2011; Burciaga-Diaz et al, 2012). El curado a alta temperatura permite rápida ganancia de resistencia mecánica, algunos autores reportan que a mayores temperaturas se obtienen mayores resistencias, por ejemplo 60MPa por curado de 24 horas a 85°C (Palomo et al, 1999, Rowles y O'connor, 2003); sin embargo, también se ha reportado que en fechas posteriores a las 24 h de curado a alta temperatura, la ganancia de resistencia mecánica es mínima (Arellano-Aguilar et al, 2014). La información sobre el curado a temperaturas mayores que 100°C es escasa en la literatura.

1.3 Esta investigación.

Existe en la literatura un gran número de investigaciones relacionadas con la síntesis de materiales geopoliméricos a partir de desechos industriales como escorias metalúrgicas, cenizas, lodos, etc., así como con el uso de arcillas calcinadas de alta pureza. Sin embargo, existe un número limitado de investigaciones sobre la preparación de materiales CQL a base de minerales arcillosos de baja pureza (Burciaga-Díaz et al., 2012; Arellano-Aguilar et al., 2014); para éstas existe un gran

potencial y la oportunidad debe explorarse (Davidovits, 2002), tal es el caso de esta investigación. Por otro lado, al respecto de la fabricación de materiales CQL, existen muy pocas publicaciones que combinen las condiciones de procesamiento propuestas en esta investigación (Asbridge et al., 2002, Zivica et al., 2011), a decir: el uso de bajas cantidades de agua y la compresión uniaxial. Así, en esta investigación se exploró una estrategia de fabricación de materiales CQL en forma de plaquetas utilizando materias primas similares a las usadas por la industria cerámica, pero de baja pureza comparadas con las comúnmente reportadas para la síntesis de materiales cementicios. En contraste con la industria de la cerámica tradicional, este artículo propone el uso de una ruta de procesamiento más simple, con menos pasos y con menores requerimientos de agua y temperaturas de procesamiento térmico, con potencial de igualar las propiedades mecánicas de las losetas producidas convencionalmente, pero de forma más sustentable.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Por razones de protección de propiedad intelectual se omiten algunos parámetros experimentales y de procesamiento de los materiales investigados.

2.1 Materias Primas.

Algunos detalles experimentales se omiten por protección de propiedad intelectual y secreto industrial. Se emplearon tres minerales silicoaluminosos etiquetados como MA, MB y MC; la MA se sometió a calcinación a 700°C y se etiquetó como MAc. La Tabla 1 presenta la composición química de las materias primas empleadas obtenida mediante fluorescencia de rayos X (FRX); puede notarse que son materiales silicoaluminosos con algunas diferencias entre ellas, la MA tiene altos contenidos de compuestos de Fe. La mineralogía obtenida mediante difracción de rayos X (DRX) se presenta en la Figura 4, por razones de optimización de espacio y para mejor comparación de datos, se agruparon los patrones de las materias primas y de las mezclas investigadas. La diferencia entre la MA y la MAc es la desaparición de las reflexiones de la calcinación a 700°C. Por otra parte, la MB y MC mostraron un halo amorfo en una posición 2theta típica de silicoaluminatos.

Mineral	% en peso de óxidos							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	CaO	Na ₂ O	
MA	54.5	20.6	10.1	5.7	1.65	0.219	0.15	
MB	72.1	14.8	0.916	5.13	-	3.39	3.21	
MC	68.66	12.82	0.94	4.76	0.04	4.15	_	

Tabla 1. Composición química de las materias primas usadas obtenida mediante fluorescencia de ravos X.

2.2 Procesamiento de Materiales.

Después de una serie de pruebas preliminares realizadas para determinar algunos parámetros experimentales, se prepararon 4 mezclas mortero conteniendo las materias primas antes descritas; la Tabla 2, describe las mezclas preparadas. Los agentes activantes fueron compuestos de Na₂O·SiO₂·H₂O con relaciones en peso SiO₂/Na₂O menores que 2. El Na₂O se agregó en cantidades similares a las empleadas para la preparación de materiales CQL de acuerdo a la literatura para arcillas calcinadas. La cantidad de agua usada fue solo la necesaria para poder procesar las probetas de acuerdo al siguiente procesamiento.

Mezcla	Componente 1	Componente 2	Relación Componente1/Componente2
M1	MAc	MB	Alta 2/1
M2	MAc	MB	Baja 3/1
M3	MAc	MA	Baja 3/1
M4	MAc	MC	Baja 3/1

Tabla 2. Sistemas elaborados para el estudio.

Se mezclaron los polvos con la solución activante usando una mezcladora de alta velocidad. Los polvos se depositaron en moldes para fabricar probetas con dimensiones de 4x16cm con un espesor de 0.8-1.0cm. Los polvos se sometieron a compresión uniaxial aplicando hasta 30.4 MPa de presión. Las probetas desmoldadas se sometieron a curado a 200°C por 120 minutos. Las probetas procesadas termoquímicamente se dejaron enfriar antes de la caracterización posterior.

2.3 Caracterización de Materiales.

Las probetas se sometieron a pruebas de medición de resistencia a la flexión usando una máquina hidráulica siguiendo la norma ISO 10545-4. Cabe resaltar que por la dificultad del procesamiento de las muestras, solo se evaluó la resistencia a la flexión; la cual, para este tipo de materiales, es más importante que la resistencia a la compresión. Adicionalmente se midió la densidad de las muestras mediante el método de empuje hidrostático o de Arquímedes. De los restos de las probetas se seleccionaron muestras para procesarlas por molienda usando un molino planetario con medio de ágata; las muestras se molieron hasta pasar la malla de 105µm para ser caracterizadas mediante DRX (Phillips PW3040) bajo las siguientes condiciones de operación: CuK α radiación (1.542 Å), rango de 10-70° 2 θ , con un paso de 0,03° 2 θ y un tiempo de incidencia de 3s por paso. Adicionalmente, se seleccionaron fragmentos sólidos y se montaron en resina para caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (MEB Philips XL30ESEM acoplado con espectroscopía por dispersión de energía, EDS) con un voltaje de aceleración de 20 keV. Las muestras para MEB/EDS se montaron en resina y se sometieron a pulido para obtener superficies planas. Se realizaron mediciones puntuales semicuantitativas de composición química con un tiempo de medición de 30 segundos para cada microanálisis.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 3 presenta los resultados de resistencia a la flexión y de densidad de las mezclas. Las diferentes combinaciones de materias primas mostraron notable variación entre la resistencia a la flexión. La mayor resistencia mecánica se observó para la mezcla M1 (MAc-MB con bajo contenido de MB), esta fue cercana a los requerimientos a nivel industrial; adicionalmente, fue 35% mayor que la de la mezcla M4 (MAc-MC con alto contenido de MC). El incremento del contenido de MB entre las mezclas M1 y M2 resultó en una reducción de la resistencia mecánica de 43%. Los valores de densidad no necesariamente correspondieron proporcionalmente con los de resistencia mecánica, por ejemplo M3 fue más densa pero mecánicas intrínsecas de los productos formados durante la activación termoquímica.

Cabe resaltar que los mayores valores de resistencia a la flexión son superiores a los registrados para materiales CQL convencionales, regularmente mucho menores que 10 MPa a 28 días, lo cual indica que el método de procesamiento propuesto es eficiente para obtener altas propiedades mecánicas en tiempos de curado considerablemente cortos. Considerando que para concretos la resistencia a la flexión es alrededor 10% de la resistencia a la compresión, las mezclas preparadas

tendrían potencialmente entre 69 y 157 MPa de resistencia a la compresión, alcanzada en 2 horas. Los resultados de resistencia a la flexión obtenidos en esta investigación se podrían considerar similares a un reporte previo (Zivica et al., 2011) que usó prensado uniaxial y bajos contenidos de agua; ellos reportaron solo resistencia a la compresión de hasta 146 MPa, que equivaldría a aproximadamente 15 MPa en flexión. Sin embargo, el mineral empleado en el presente trabajo fue de una pureza inferior, lo que representa, en conjunto con el rápido tratamiento de curado propuesto, ahorros económicos.

Mortero	Resistencia a la Flexión (MPa)	Densidad (g/cm ³)
M1	15.7	2.01
M2	8.9	1.76
M3	6.9	2.21
M4	11.6	1.88

Tabla 3. Propiedades mecánicas y densidad de las mezclas preparadas.



Figura 1. Microestructura obtenida mediante microscopía electrónica de barrido y electrones retrodispersados de la mezcla M1.

La Figura 1 muestra la microestructura de la mezcla M1, la imagen es de electrones retrodispersados. Se notó una buena densificación de la matriz de productos de reacción, en concordancia con la buena resistencia a la flexión. Algunas de las partículas de MB mostraron porosidad interna. Algunas partículas de MAc mostraron zonas brillantes, en ocasiones dichas zonas mostraron morfología alargada; el brillo de esas zonas se atribuye a una mayor emisión de electrones retrodispersados debido a la presencia de compuestos con mayor número atómico promedio, quizá porque son partículas sin reaccionar que no han incorporado agua como sucede en los productos de reacción que se notan más oscuros.

La Figura 2 muestra la microestructura de la mezcla M3 (la de menor resistencia mecánica), se observó una densificación similar a la de la mezcla M1, por lo que la caída de resistencia a la flexión puede deberse al tipo de productos de reacción formados y a las propiedades intrínsecas.

En la microestructura pueden notarse diversas zonas brillantes, las cuales resultaron ricas en Fe y Ti, acorde con la composición química de la MAc.



Figura 2. Microestructura obtenida mediante microscopía electrónica de barrido de la mezcla M3.

La Figura 3 muestra las micrografías de la mezcla M4, en la que se observó una densificación similar a las M1 y M3; las zonas brillantes mostraron presencia de Fe y Ti, de alto número atómico, en la matriz correspondiente a la MA, mientras que la MC mostró una composición química consistente de silicoaluminato en la mayoría de las partículas (similar a MB).



Figura 3. Microestructura obtenida mediante microscopía electrónica de barrido de la mezcla M4.

Es evidente que el tipo y cantidad de componente 2 (ver Tabla 2. **Sistemas elaborados para el estudio.**) influyen directamente en las propiedades resultantes. En las micrografías es difícil distinguir los productos de reacción de las materias primas sin reaccionar, ya que se parte de silicoaluminatos y se forman silicoaluminatos, sin incorporación de agua que permita distinguirlos por tonos de gris como en el caso de los estudios de cemento portland hidratado. Sin embargo, por las altas propiedades mecánicas, puede inferirse que los productos de cementicios de reacción están íntimamente entremezclados con las materias anhidras.

La Figura 4. **Patrones de difracción de rayos X de las materias primas empleadas y las mezclas investigadas.** muestra los diagramas de difracción de rayos X de las mezclas investigadas, los patrones de las materias primas se incluyeron para fines de caracterización y comparación. En términos generales se observó que las fracciones cristalinas persistieron después del proceso de solidificación, indicando que fueron inertes después del proceso de curado a 200°C por 2h. No se observó la formación de fases tipo zeolitas como se ha reportado para algunos materiales CQL. Por otra parte, los productos de reacción con propiedades cementicias de los materiales CQL se caracterizan por tener naturaleza amorfa. Para las mezclas M1, M2 y M4 se observó la persistencia de los halos amorfos, se observó que dichos halos se ensancharon y desplazaron ligeramente hacia la izquierda, indicando la formación de productos adicionales con estructura amorfa distinta a las de las materias primas de partida. En contraste, para la mezcla M3 no se observó halo amorfo, aunque la consolidación de propiedades mecánicas indica que si se formaron y es muy posible que la elevada cristalinidad de esta muestra se solape con los restos de fase amorfa que puedan existir en el material.



Figura 4. Patrones de difracción de rayos X de las materias primas empleadas y las mezclas investigadas.

4. CONCLUSIONES

- El procesamiento de prensado unixial favorece la densificación de las matrices de los cementos químicamente ligados, lo que repercute en alta resistencia a la flexión de 6.9-15.7 MPa
- El procesamiento de térmico acelera los procesos de reacción, permitiendo la formación de productos con carácter cementicio, íntimamente mezclados en matrices densificadas.
- El proceso de activación química se reforzó con el tratamiento de compresión y tratamiento térmico, empleando concentraciones de Na₂O similares a las comúnmente reportadas para cementos químicamente ligados
- La combinación de la activación química con el tratamiento térmico podría llamarse activación termoquímica y puede tener potencial para la producción de materiales con propiedades similares a las de los cerámicos procesados a 1000°C pero con la ventaja del ahorro energético y de agua.
- Se requieren aún más investigaciones para profundizar en la caracterización de la estructura de las muestras para entender los mecanismos de reacción.

5. REFERENCIAS

Arellano-Aguilar R., Burciaga-Díaz O., Gorokhovsky A., Escalante-Garcia J.I. (2014), "Geopolymer mortars based on a low grade metakaolin: Effects of the chemical composition, temperature and aggregate:binder ratio", Construction and Building Materials, V.50, pp. 642–648.

Asbridge A.H., Page C.L., Page M.M. (2002), "Effects of metakaolin, water/binder ratio and interfacial transition zones on the microhardness of cement mortars", Cem Conc Res, V.32, pp. 1365-1369.

Barbosa F.F., MacKenzie J.D., Thaumaturgo C. (2000), "Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers", International Journal of Inorganic Materials, V. 2, pp. 309-317.

Barbosa V.F., MacKenzieK.J. (2003), "Thermal behavior of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate", Mater Res Bull, V. 38, pp. 319–31.

Burciaga Díaz O. (2004), "Investigación inicial del uso de caolín del estado de Zacatecas en la preparación de cerámicos a base de polímeros inorgánicos.", Tesis de licenciatura, Instituto Tecnológico de Zacatecas/Cinvestav Saltillo.

Burciaga Díaz O., Escalante García J.I. (2004), "*Efecto de parámetros químicos de soluciones alcalinas sobre las propiedades mecánicas de polímeros inorgánicos base metacaolín*", Memorias del 26 congreso internacional en metalurgia y materiales, Saltillo, Coahuila (MEX), articulo 16.

Burciaga-Diaz O., Escalante-Garcia J I, Gorokhovsky A. (2012), "Geopolymers based on a coarse low-purity kaolin mineral: Mechanical strength as a function of the chemical composition and temperature", Cement & Concrete Composites, V. 34, pp. 18–24.

Davidovits J., Boutterin C. (1982), "Procédé de fabrication de revêtements de sols ou de murs par polycondensation de géopolymères", FR Brevet 82 10864.

Davidovits J. (1984), "Synthetic mineral polymer compound of the silicoaluminates family and preparation process", US Patent 4,472,199.

Davidovits J. (1991), "Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials", J Thermal Analysis, Vol 37, pp. 1633-1656.

Davidovits J. (2002), "30 years of successes and failures in geopolymers applications. Market trends and potential breakthroughs", Geopolymer 2002 conference, October 28-29, Melbourne Australia, pp 1-16.

de Vargas A.S., Dal Molin CC, Antônio CF, da Silva F J, Pavão B, Veit H (2011), "*The effects of* Na2 O/SiO2 molar ratio, curing temperature and age on compressive strength, morphology and microstructure of alkali-activated fly ash-based geopolymers". CemConcrComp, V. 33, pp. 635–60.

Kakali G., Perraki T., Tsivilis. S. (2001), "Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity". Applied Clay Science, V. 20, pp. 73-80.

Palomo A., Grutzeck M.W., Blanco M.T. (1999), "Alkali-activated fly ashes A cement for the future", Cem Concr Res, V. 29, pp. 1323-1329.

Rowles M, O'Connor B (2003), "Chemical optimization of the compressive strength of aluminate geopolymerssynthetised by sodium silicate activation of metakaolinite", J of Materials Chemistry, V. 13, pp. 1161-1165.

Shvarzman A., Kovler K., Grader G.S. (2003), "*The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite*", Cement and Concrete Research, V. 33, pp. 405-416.

Zivica V., Balkovic S., Drabik M. (2011), "Properties of metakaolin geopolymer hardened paste prepared by high-pressure compaction", Con and Bui Mat, V. 25, pp. 2206-2213.