EFEECTO DE LA RELACIÓN MOLAR DEL HIDRÓXIDO DE SODIO Y DEL PORCENTAJE DE ADICIÓN DEL SILICATO DE SODIO EN UN GEOPOLÍMERO A BASE DE METACAOLÍN

L. VERGARA, I. FLORES, G. J. FAJARDO SAN MIGUEL

Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Civil, (FIC-UANL), Av. Universidad S/N, Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, C.P. 66455, México

RESUMEN

En esta investigación se sintetizó un geopolímero, utilizando como precursor Metacaolín y como activador alcalino Na_2SiO_3 y NaOH , más la adición de NaCl en sustitución parcial del NaOH . El estudio consistió en fabricar especímenes de 2.54cm., a los cuales se le realizaron pruebas mecánicas de resistencia a la compresión y se analizaron los especímenes por la técnica de Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) y Microscopia Electrónica de Barrido (MEB). Los resultados mostraron que la adición de Na_2SiO_3 en el activador alcalino ayuda a que el geopolímero tenga una matriz más rígida y homogénea. El incremento del NaOH de 7M a 12M ayuda a que el precursor aumente su disolución y el producto final gane resistencia de 7.2 MPa a 18.1 MPa, respectivamente. El uso de NaCl incrementó la resistencia a edades tempranas de los geopolímeros y a edades tardías fue constante.

Palabras clave: Metacaolín; Activador Alcalino; Relaciones Molares; Temperaturas de curado; Polimerización.

1. INTRODUCCIÓN

Desde el desarrollo del Cemento Portland (CP) en 1824 por Aspdin, éste se ha convertido en un material dominante en la industria de la construcción. Su alta demanda radica en su versatilidad, durabilidad, bajo costo de fabricación por utilizar materiales locales (Juenger et al. 2011) , siendo el segundo material más utilizado después del agua. Sin embargo, la industria del cemento portland ha demostrado ser una fuente importante de contaminación por emisiones de Dióxido de Carbono (CO_2). Las emisiones de CO_2 que son generadas en la fabricación del clinker para el CP se pueden dividir en dos, siendo el primero la calcinación de la piedra caliza (carbonato de calcio) y sílice generando 0.55 Ton de CO_2 ; y el segundo por la utilización del combustible de carbono que genera 0.4 Ton de CO_2 ; simplificando esto en *1 Ton de CP, genera 1 Ton de CO_2* (Davidovits 1994). Además, para la fabricación del clinker del CP se requiere de temperaturas de hasta 1450 °C, demandando altos niveles de energía (Juenger et al. 2011). La producción del CP considerando el combustible utilizado, aporta aproximadamente el 8% de las emisiones de CO_2 por tonelada de cemento a nivel mundial (Andrew 2017)(NEAA 2014).

De lo anterior, en la actualidad existe un gran interés en el desarrollo, caracterización e implementación de alternativas al CP como cementante en el concreto hidráulico. En los últimos años los Cementantes Activados con Alkali (CAA) han ganado gran interés como una nueva clase de cementantes debido a su bajo impacto ambiental porque son mezclas de polvos de aluminosilicatos o sub-productos industriales (Juenger et al. 2011). Los CAA suelen dividirse en dos grupos dependiendo de la cantidad de calcio presente en el material. El primer grupo surge de la activación de la Escoria Granulada de Alto Horno (EAH) y la Ceniza Volante (CV) tipo C donde sus principales componentes son Sílice y Calcio ($\text{Si} + \text{Ca}$), mientras que el segundo los precursores a base de aluminosilicatos utilizados son el Metacaolín (MK) y la CV tipo F, siendo ricos en Sílice y Alúmina ($\text{Si} + \text{Al}$) (Li, Sun, and Li 2010).

El segundo grupo pertenece a los materiales llamados geopolímeros, según Davidovits, debido a su estructura polimérica (Singh et al. 2015)(Gharzouni et al. 2015). Se ha estimado que la sustitución del CP en el concreto por cementantes activados por álcali puede reducir las emisiones de CO_2 en más del 80%(Juenger et al. 2011). Uno de los principales materiales utilizados en la producción de geopolímeros es la piedra caolinita la cual se expone a un tratamiento térmico, donde esta requiere entre 700 – 900 °C para su deshidroxilación y ser trasformada en metacaolín (MK)(Khater, Ezzat, and Nagar 2016). La activación de la caolinita no produce emisiones de CO_2 y la temperatura de activación es considerablemente menor a la del CP. Hoy en día, el cementante activado por álcalis puede entrar a la industria de la construcción siendo un material sustentable, innovador y como una alternativa de los materiales de construcción convencionales a base de CP ordinario. Las diversas aplicaciones incluyen vigas prefabricadas, rampas para barcos, pavimentos, ladrillos, muros de contención, entre otros (Li, Sun, and Li 2010)(Al-shathr and Al-attar 2016).

2. PROCEDIMIENTO

2.1. Materia prima

El precursor utilizado para la síntesis de las pastas de referencia fue una caolinita calcinada o Metacaolín (MK) como fuente de los aluminosilicatos, elaborado por Grupo Cementos de Chihuahua S.A. de C.V. Como propiedades físicas presenta un color café claro, una densidad de 2.65 g/cm³ y sus principales componentes son Oxido de Sílice (SiO_2) y Oxido de Alúmina (Al_2O_3) estando presentes en más del 90%. El metacaolín fue analizado mediante Difracción de Rayos X (DRX), para poder observar las fases cristalinas presentes y el halo amorfo característico de estas puzolanas, el cual se presenta de 15° a 35° en 2 θ . El Difractograma se muestra en la Figura 1a. Para conocer la morfología del MK se analizó mediante Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), la micrografía se muestra en la Figura 1b donde se observan partículas alargadas e irregulares. La composición química del precursor se determinó

mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX). El porcentaje de los componentes presentes en el MK se muestran en la Tabla 1.

Figura 1. a) Difractograma de Rayos X; b) Morfología del MK a x1,000.

Tabla 1. Composición química del MK

Óxidos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	TiO ₂	Otros
%	78.902	16.982	0.859	0.2	0.11	0.357	0.224	0.08	2.286

El MK fue analizado por Espectroscopia Infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR) en un Espectrómetro de IR modelo Nicolet IS50 FT-IR de la marca Thermo Scientific, en un rango espectral de 500 a 4000 cm⁻¹ en modo de transmisión, para obtener las bandas características del MK. El espectro del MK se muestra en la Figura 2. Para conocer la densidad del MK fue utilizada la técnica del picnómetro, dando una densidad de 2.55 g/cm³. Para conocer el tamaño de partícula se utilizó el instrumento Distribución de tamaño de partícula (DTP), el cual dio un resultado de D50 = 14.7 µm.

Figura 2. Espectro de FT-IR del MK

El activador alcalino fue constituido por Hidróxido de Sodio (NaOH), Silicato de Sodio Soluble (Na₂SiO₃) y Agua destilada. El silicato de sodio (Na₂SiO₃) soluble fue obtenido de la empresa Silicatos Solubles de Monterrey S.A. de C.V. El silicato utilizado en el proyecto es de grado N, conformado por

Na₂O al 8.9%, SiO₃ al 28.75%, lo que da una relación SiO₂/Na₂O = 3.23. Tiene un porcentaje de sólidos del 37.65% y H₂O al 62.37%; y una densidad de 1.39 g/cc.

El hidróxido de sodio (NaOH), o también conocido como sosa caustica, fue obtenido de la empresa ROT Química, S.A de C.V. El NaOH utilizado presentaba una apariencia de color blanco en forma de escamas, estado sólido y su principal componente NaOH al 98.80%. Como álcalis adicionales se utilizó cloruro de sodio (NaCl), de grado industrial comúnmente sal de grano, el cual fue obtenido de la empresa Exportadora de Sal, S.A de C.V. El NaCl presenta una apariencia de cristales blancos, en estado físico Sólido, un pH de 6.0, una solubilidad en agua de 39.8gr/cm³ y su principal componente es NaCl al 99.75%.

2.2. Fabricación de las pastas de referencia

Durante esta etapa, se elaboraron las formulaciones para la síntesis de los geopolímeros de referencia, el cual consistió en variar los porcentajes de Hidróxido de Sodio (NaOH), Silicato de sodio soluble (Na₂SiO₃) y agua destilada en el activador alcalino. Las proporciones del geopolímero se basaron en relaciones molares SiO₂/Al₂O₃ (S/A) la cual dependía de los óxidos del precursor más la adición de Na₂SiO₃, donde la relación Na₂O/Al₂O₃ (N/A) se trabajó con valores cercanos a 1 en base a trabajos en la bibliografía (Alonso and Palomo 2001)(Yun-ming et al. 2016), y se mantuvo fija la relación de Líquidos/Sólidos (L/S) igual a 0.4. Las relaciones de las pastas de referencia se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Proporcionamiento de las pastas de referencia para 300 g de MK, en gramos (g)

MK	No. de Pasta	GP1	GP2	GP3	GP4	GP5	GP6	GP7
	NaOH (M)	5M		7M		10M		12M
	Na ₂ SiO ₃ (g)	21.6	16.8	30.2	23.5	43.2	33.6	40.3
	NaOH (g)	19.3	57.8	19.3	57.8	19.3	57.8	57.7
	H ₂ O (g)	108	84	108	84	108	84	84
L/S = 0.4								

2.3. Elaboración de pastas con reemplazo de NaOH por Sal de Grano (NaCl)

Para la fabricación de este tipo de pastas se utilizaron 2 porcentajes de NaCl. El primero el cual consistió en una sustitución al 3.5% simulando la cantidad especificada para la fabricación de un sustituto de agua de mar según la norma ASTM D1141 (ASTMa 2013). Con el fin de obtener alguna diferencia obvia en las pastas se optó por utilizar porcentajes de sal de grano a los encontrados en una “salmuera” (NaCl>5%), por lo cual se empleó una sustitución al 10%. Se fabricaron 7 pastas donde se mantuvo el mismo porcentaje de Na₂SiO₃ al 30% y el porcentaje de NaOH vario según la cantidad de reemplazo de NaCl. El NaOH fue dosificado con 4 molaridades diferentes, y se mantuvo una relación L/S de 0.4. El proporcionamiento en porcentajes se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3 Proporcionamiento de las 7 pastas con reemplazo de NaOH por NaCl

# de Pasta	GPn1	GPn2	GPn3	GPn4	GPn5	GPn6	GP7
NaOH (M)	5M		7M		10M		12M
Na ₂ SiO ₃ (%)	30	30	30	30	30	30	30
NaOH (%)	66.5	60	66.5	60	66.5	60	66.5
NaCl (%)	3.5	10	3.5	10	3.5	10	3.5

3. RESULTADOS

El desarrollo del trabajo consistió en 2 etapas, las cuales fueron el estudio de las pastas con diferentes porcentajes de Na_2SiO_3 y NaOH , y posteriormente las pastas con reemplazo de NaOH por NaCl . En esta sección se presentan los resultados obtenidos, donde se discutirán y serán comparados con resultados existentes en la bibliografía.

3.1. Resistencia a la compresión

3.1.1 Pastas de referencia: MK, NaOH y Na_2SiO_3

Los resultados de Resistencia a la Compresión (RC) de las pastas de referencia a diferentes días (3, 7, 14 y 28) de reacción, las cuales consistían en diferentes proporciones de MK, NaOH y Na_2SiO_3 se presentan en la Figura 3. El incremento en la molaridad del NaOH de 7M a 12M ayuda a que el geopolímero vaya aumentando su resistencia, de 7.2 MPa a 18.1 MPa, respectivamente. Se observó que a una molaridad alta de NaOH , el aluminosilicato fue capaz de disolverse con mayor facilidad. Estudios anteriores han mencionado que una buena disolución del aluminosilicato va asociado con la resistencia final del espécimen (Yun-ming et al. 2016). Además, en las pastas con 30% de Na_2SiO_3 soluble, se observó un incremento en la resistencia a compresión de más del 50%. El Na_2SiO_3 facilitó la formación de enlaces Si-O-Si, los cuales se han reportado como más fuertes que los enlaces Si-O-Al, por lo que un aumento de Sílice (Si) mejorara la resistencia a la compresión (Zhang et al. 2017)(Pacheco-Torgal, Castro-Gomes, and Jalali 2008)(Lizcano and Soo 2012).

Figura 3 Resultados de RC de las pastas a diferentes días.

Al tener una relación de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ cercana a 1 (Na/Al : 1) en GP6 y GP7 se observó un incremento en la compresión conforme envejecen los especímenes, coincidiendo con estudios anteriores (Silva, Sagoe-Crenstil, and Sirivivatnanon 2007)(Rowles and Connor 2003). Las pastas con relaciones de $\text{Na}/\text{Al} < 1$, se obtienen especímenes frágiles con resistencias de 1 MPa a 3 días. Por otro lado, al aumentar la relación $\text{Na}/\text{Al} > 1$, la resistencia desciende conforme envejecen los especímenes. Lo último, es ocasionado por un excedente de álcalis dejando partículas sin reaccionar de la materia prima (Alonso and Palomo 2001). Adicionalmente, al aumentar el SiO_2 soluble en el activador alcalino se

obtiene una pasta muy viscosa complicando el mezclado y la uniformidad de la mezcla, influyendo en la resistencia a la compresión (Lizcano and Soo 2012).

Las resistencias a compresión de los especímenes no presentaron un aumento notable durante su envejecimiento, ya que se ha mencionado en estudios anteriores que los geopolímeros ganan hasta el 85% de su resistencia a los 7 días de edad. Lo anterior se debe a que al elevar las temperaturas de curado a más de 25 °C se incrementa la disolución del precursor, acelerando la formación de una estructura rígida en las primeras fases de la reacción de geopolimerización (Al-shathr and Al-attar 2016).

3.1.2. Pastas de referencia Vs. Pastas con reemplazo de NaOH por NaCl

Se seleccionaron dos pastas de referencia (GP6 y GP7), las cuales consistieron en una mezcla de 30% de Na_2SiO_3 , MK, y 10M o 12M de NaOH, respectivamente para poder ser comparadas cada una con reemplazos del NaOH por NaCl al 3.5% y 10% de sustitución en peso. Los resultados se pueden visualizar en la Figura 4.

Figura 4 Resultados resistencia a la compresión, MPa

En los especímenes al 10 M GP6, a los 3 días hubo un aumento en la resistencia a la compresión con una adición al 3.5% GPn2; sin embargo, a edades más avanzadas, la resistencia se mantuvo constante. Al reemplazar un 10% de NaOH por NaCl en el espécimen GPn4, ocasionó una disminución considerable de la resistencia en comparación de su referencia GP6. Lo anterior pudo ser ocasionado a que había menos iones de OH^- disponibles, los cuales se encuentran en el activador alcalino para disolver los enlaces de Si-O-Al del MK. Lo anterior dio como resultado en un precursor sin reaccionar y con menos cadenas poliméricas. Además, se observó para los especímenes GPn5 y GPn6 al 12 M con un reemplazo del 3.5% y 10% de NaCl respectivamente, la resistencia fue menor a comparación de su referencia GP7.

El reemplazo de NaOH por NaCl no mejoró las propiedades mecánicas de los especímenes. Se cree que al disminuir la cantidad de OH^- proporcionados por el NaOH en el activador alcalino, se reduce la capacidad de disolución de los enlaces de Si-O-Al en el precursor utilizado (Lancellotti et al. 2013). En la Figura 4, se observó que la resistencia de los especímenes con un reemplazo del 3.5% y 10% de NaOH por NaCl, fue menor a la de referencia a pesar de que no se redujo la cantidad de metal alcalino el cual es aportado por el NaOH o el NaCl (Na^+), los cuales son los encargados a balancear las cargas

de Al^{3+} (Barbosa, Mackenzie, and Thaumaturgo 2000). Por lo que se puede señalar que los hidróxidos son esenciales para la disolución de la Alúmina y la Sílice del precursor para formar monómeros $\text{Si}(\text{OH})_4^-$ y $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ o cadenas poliméricas, las cuales son las responsables de aumentar las resistencias en los geopolímeros (Mo et al. 2014).

3.2. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

3.2.1. Pastas de referencia: MK, NaOH y Na_2SiO_3

Se utilizó la técnica de Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier, para evaluar el comportamiento del precursor (MK) sobre las pastas hidratadas a diferentes días. Esta técnica nos permitirá ver desplazamiento de enlaces, conforme se lleva a cabo el proceso de polimerización. Las pastas de referencia se analizaron para ser comparados con el precursor (MK) a 3 y 28 días, en la Figura 5. Posteriormente se analizó el precursor (MK) contra las pastas hidratadas, y pastas con reemplazo de NaOH por NaCl a 3 y 28 días, en la Figura 6.

Figura 5 Espectros de FT-IR de MK Vs Pastas de referencia a 3 y 28 días

En la Figura 5, se muestran los espectros de FT-IR del MK contra las pastas de referencia las cuales fueron activadas con NaOH + Na_2SiO_3 , además cada pasta presenta diferente molaridad: 5M, 7M, 10M y 12M (GP2, GP4, GP6 y GP7) respectivamente. Las pastas hidratadas presentaron bandas ubicadas en la región $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ y 1660 cm^{-1} , las cuales se atribuyen a los enlaces de agua (H-O-H) presentes en la superficie o en cavidades. Además, las pastas presentaron eflorescencia (formación de carbonato de sodio Na_2CO_3), ubicada en la banda 1460 cm^{-1} . Lo anterior se debe a los álcalis presentes en el activador alcalino (Na^+), que al encontrarse libres estos reaccionan con el CO_2 del ambiente (Belmokhtar et al. 2017)(Khater, Ezzat, and Nagar 2016).

Posteriormente, la banda de estiramiento asimétrico del enlace Si-O situada en la región 1060 cm^{-1} en el MK, cambio a frecuencias menores en las pastas hidratadas (1010 , 1010 , 964 , y 974 cm^{-1}); indicando un proceso de solidificación del producto, con la generación de nuevas fases. Diversos autores la han identificado como un cambio en el gel, donde este cambia a ser un gel rico en Al (Houns et al. 2014)(Criado 2007). Conforme se va aumentando la adición de NaOH y Na_2SiO_3 esta banda tiende a moverse a frecuencias menores, por lo que se puede atribuir a una mayor disolución de enlaces Si-O debido al medio altamente alcalino (Houns et al. 2014).

También se encontró que la banda ubicada en la región 780 cm^{-1} , la cual pertenece a la vibración de estiramiento de tetraedros de aluminio (AlO_4) en el MK, disminuyo después de la activación de las

pastas. La cual pudo haber cambiado a frecuencias menores como se reporta en la literatura (460 cm^{-1}), la cual indica formación de redes de aluminosilicatos tetra-coordinados (Yun-ming et al. 2016). Comparando los sistemas de 3 a 28 días, se observó bandas más pronunciadas a 28 días del enlace T-O-Si (T=Si o Al) (1010 , 1010 , 964 , y 974 cm^{-1}); sin embargo, no es tan evidente ya que se ha mencionado en estudios anteriores que los geopolímeros ganan mayor parte de su estabilidad en los primeros 3 días de curado. Además, que este comportamiento se puede observar de igual manera en los resultados de resistencia a la compresión, donde las pastas ganaron mayor parte de su resistencia a los 3 días Figura 3.

3.2.2. Pastas de referencia Vs. Pastas con reemplazo de NaOH por NaCl

En el siguiente espectro de FTIR se visualiza el comportamiento del MK, GP7 como pasta de referencia de 30% de Na_2SiO_3 , y como pastas con reemplazo de NaOH por NaCl GPn5 y GPn6 al 3.5% y 10%, respectivamente a 28 días, en la Figura 6.

Figura 6. Espectros de FT-IR de MK Vs GP7 y pastas con reemplazo de NaOH por NaCl 28 días

Para todas las pastas hidratadas tanto de referencia como las de reemplazo de NaOH por NaCl al 3.5% y 10%, se pueden observar las mismas bandas descritas anteriormente en los espectros de pastas de referencia. Sin embargo, al comparar las pastas con reemplazo de NaOH por NaCl de 28 días, se observó que la banda del estiramiento asimétrico de los enlaces Si-O presentó una amplitud menor al compararse con su referencia. Lo anterior se debe a la falta de OH^- que permiten la disolución del precursor, presentando una estructura con baja resistencia a la compresión en comparación de su referencia.

3.3. Microscopía electrónica de barrido

3.3.1. Microscopía electrónica de barrido: MK Vs. Pastas de referencia (GP4 y GP7)

Mediante la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), se analizó las muestras ya hidratadas para comparar su microestructura y analizar el proceso de hidratación de los materiales. Se compararon las micrografías del precursor (MK) y dos pastas GP4 y GP7 a diferentes molaridades de 7M y 12M respectivamente, a 28 días de curado Figura 7.

Figura 7 Micrografía de MK, GP4 Y GP7 a 28 días de curado.

Al analizar las micrografías del MK y la pasta GP4, se puede observar que aún existen partículas del MK, debido a que se empleó un activador a una molaridad baja (7M), dando una menor disolución del MK (Hounsli et al. 2014). En cambio, en la micrografía del GP7 podemos observar una estructura más homogénea, ya que posee una mayor molaridad del NaOH. En la GP7, contiene una mayor cantidad de OH^- , incrementando la disolución, mientras que el metal alcalino Na^+ mejora la estabilidad de los monómeros de silicato (Yun-ming et al. 2016). Lo anterior, aumenta la resistencia del geopolímero lo cual se puede comprobar con los resultados de RC, en la Figura 4.

3.3.2. Microscopía electrónica de barrido: MK Vs. GP7 referencia, Pastas con reemplazo de NaOH por NaCl (GPn5 y GPn6) a 28 días.

En la siguiente micrografía se visualiza la morfología del precursor sin activar MK, GP7 como pasta de referencia de 30% de Na_2SiO_3 , y como pastas con reemplazo de NaOH por NaCl GPn5 y GPn6 al 3.5% y 10%, respectivamente a 28 días de curado, Figura 8.

Figura 8. Micrografía de MK, GPn5, GPn6 Y GP7 a 28 días de curado.

Al comparar las pastas donde se reemplazó NaOH por NaCl al 3.5% se visualiza una estructura en la cual la pasta no tuvo una completa disolución, ya que presentan partículas irregulares. Además, esto se puede comprobar con los resultados de RC donde se explicó que el reemplazo de NaOH por NaCl minimiza el proceso de disolución del precursor resultando de una estructura con baja resistencia al compararse con su referencia GP7, Figura 4. El reemplazo del 10% de NaOH por NaCl en GPn6 muestra aun partículas de NaCl sin disolver, las cuales fueron identificadas por mapeo elemental mediante la técnica de EDS, Figura 9a. Lo cual se podría explicar que en el activador se saturó de sal la cual no pudo ser totalmente disuelta quedando partículas sin reaccionar. En cambio, en GP7 se nota una estructura homogénea, rica en Na, Si y Al, Figura 9b.

Figura 9. a) Mapeo elemental GPn6 28 días; b) Mapeo elemental GP7 28 días

4. CONCLUSIONES

El aumento de la molaridad en el activador alcalino de 7 a 12 M, incrementó la disolución del precursor, lo cual resulta de una estructura homogénea rica en sodio, sílice y aluminio, con mayor resistencia a la compresión. Sin cambio, el reemplazo de NaOH por NaCl en las pastas al 3.5 y 10%, no mostro una mejora en la resistencia a la compresión, debido a que se minimizó la disolución del precursor por la falta de OH⁻, los cuales son los encargados de romper los enlaces Si-O del precursor y posterior iniciar el proceso de polimerización, creando una estructura frágil a su referencia.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo brindado por el Laboratorio de Investigación de Materiales de Construcción y el Departamento de Ecomateriales, de la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad Autónoma de Nuevo León. También así a los recursos brindados de los proyectos PAIFIC/2018-13 y PROMEP NPTC: 511-6/18-8928.

6. REFERENCIAS

- Al-shathr, Basil Salah, and Tareq Saleh Al-attar (2016). “*Effect of Curing System on Metakaolin Based Geopolymer Concrete*,” no. 3.
- Alonso, S., and A. Palomo (2001). “*Alkaline Activation of Metakaolin and Calcium Hydroxide Mixtures: Influence of Temperature, Activator Concentration and Solids Ratio*.” *Materials Letters* 47 (1–2): 55–62. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(00\)00212-3](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(00)00212-3).
- Andrew, Robbie M. (2017). “*Global CO 2 Emissions from Cement Production*.” *Earth System Science Data*, 1–52. <https://doi.org/10.5281/zenodo.831455>.
- ASTMa (2013). “*D1141-98 Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water*.” *Astm* 98 (Reapproved): 1–3. <https://doi.org/10.1520/D1141-98R13.2>.
- Barbosa, Valeria F F, Kenneth J D Mackenzie, and Clelio Thaumaturg (2000). “*Synthesis and Characterisation of Materials Based on Inorganic Polymers of Alumina and Silica: Sodium Polysialate Polymers*” 2: 309–17. [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(00\)00041-6](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(00)00041-6).
- Belmokhtar, Noureddine, Mohammed Ammari, Jamal Brigui, and Laïla Ben allal (2017). “*Comparison of the Microstructure and the Compressive Strength of Two Geopolymers Derived from Metakaolin and an Industrial Sludge*.” *Construction and Building Materials* 146: 621–29. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.127>.
- Criado, M. (2007). “*Nuevos Materiales Cementantes Basados En La Activación Alcalina de Cenizas Volantes. Caracterización de Geles N-A-S-H En Función Del Contenido de Sílice Soluble. Efecto Del*

Na₂SO₄.” Tesis Doctoral, 1–356.

Davidovits, Joseph (1994). “Global Warming Impact on the Cement and Aggregates Industries Davidovits-I” 6 (2): 263–78. www.geopolymer.org.

Gharzouni, A., E. Joussein, B. Samet, S. Baklouti, and S. Rossignol. (2015). “Effect of the Reactivity of Alkaline Solution and Metakaolin on Geopolymer Formation.” *Journal of Non-Crystalline Solids* 410: 127–34. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.12.021>.

Hounsi, Ayi D., Gisèle Lecomte-Nana, Gnadé Djétéli, Philippe Blanchart, Dovenam Alowanou, Pali Kpelou, Kossi Napo, Gado Tchangbédji, and Mirela Praisler (2014), “How Does Na, K Alkali Metal Concentration Change the Early Age Structural Characteristic of Kaolin-Based Geopolymers.” *Ceramics International* 40 (7 PART A): 8953–62. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.052>.

Juenger, M C G, F Winnefeld, J L Provis, and J H Ideker (2011). “Cement and Concrete Research Advances in Alternative Cementitious Binders” 41: 1232–43. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.11.012>.

Khater, H. M., M. Ezzat, and Abdeen M. El Nagar (2016). “Alkali Activated Eco-Friendly Metakaolin/Slag Geopolymer Building Bricks.” *Chemistry and Materials Research* 8 (1): 21–32.

Lancellotti, Isabella, Michelina Catauro, Chiara Ponzoni, Flavia Bollino, and Cristina Leonelli (2013). “Inorganic Polymers from Alkali Activation of Metakaolin : Effect of Setting and Curing on Structure.” *Journal of Solid State Chemistry* 200: 341–48. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.02.003>.

Li, Chao, Henghu Sun, and Longtu Li (2010). “A Review: The Comparison between Alkali-Activated Slag (Si + Ca) and Metakaolin (Si + Al) Cements.” *Cement and Concrete Research* 40 (9): 1341–49. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.03.020>.

Lizcano, Maricela, and Hyun Soo (2012). “Mechanical Properties of Sodium and Potassium Activated Metakaolin-Based Geopolymers,” 2607–16. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-6085-4>.

Mo, Bing Hui, He Zhu, Xue Min Cui, Yan He, and Si Yu Gong (2014). “Effect of Curing Temperature on Geopolymerization of Metakaolin-Based Geopolymers.” *Applied Clay Science* 99: 144–48. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.06.024>.

NEAA (2014). “Trends in Global CO₂ Emissions: 2014 Report.” The Hague: PBL Netherlands Environmental Assessment Agency; Ispra: European Commission, Joint Research Centre 1490: 10–13. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.12.011>.

Pacheco-Torgal, Fernando, João Castro-Gomes, and Said Jalali (2008). “Alkali-Activated Binders: A Review. Part 2. About Materials and Binders Manufacture.” *Construction and Building Materials* 22 (7): 1315–22. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.03.019>.

Rowles, Matthew, and Brian O Connor (2003). “Chemical Optimisation of the Compressive Strength of Aluminosilicate Geopolymers Synthesised by Sodium Silicate Activation of Metakaolinite.” *Journal of Materials Chemistry*. <https://doi.org/10.1039/b212629j>.

Silva, P. De, K. Sagoe-Crenstil, and V. Sirivivatnanon (2007). “Kinetics of Geopolymerization: Role of Al₂O₃ and SiO₂.” *Cement and Concrete Research* 37 (4): 512–18. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.01.003>.

Singh, B., G. Ishwarya, M. Gupta, and S. K. Bhattacharyya (2015). “Geopolymer Concrete: A Review of Some Recent Developments.” *Construction and Building Materials* 85: 78–90. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.036>.

Yun-ming, Liew, Heah Cheng-yong, Mohd Mustafa, Al Bakri, and Kamarudin Hussin (2016). “Progress in Materials Science Structure and Properties of Clay-Based Geopolymer Cements : A Review” 83: 595–629.

Zhang, Fan, Liying Zhang, Ming Liu, Chenzhong Mu, Yen Nan Liang, and Xiao Hu (2017). “Role of Alkali Cation in Compressive Strength of Metakaolin Based Geopolymers.” *Ceramics International* 43 (4): 3811–17. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.034>.