

Desarrollo de geopolímeros compuestos. Parte II: efecto de refuerzos de fibra corta y nanopartículas sobre la resistencia a la compresión

E.A. Franco-Urquiza^{1*}, A. Segundo²

¹Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT - CIDESI), Centro Nacional de Tecnologías Aeronáuticas (CENTA), Carretera Estatal 200, km 23, 76265, Querétaro, México. ²Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial (CIDESI) - Departamento de Posgrado PICYT, Av. Pie de la Cuesta 702, 76125, Querétaro, Querétaro

Development of geopolymer composites. Part II: effect of short fiber reinforcements and nanoparticles on compressive strength

Desenvolupament de geopolímers compostos. Part II: efecte de reforços de fibra curta i nanopartícules sobre la resistència a la compressió

RECEIVED: 13 JULY 2020; REVISED: 4 NOVEMBER 2020; ACCEPTED: 8 DECEMBER 2020

SUMMARY

This work is the continuation of a previous investigation to evaluate the effect of short carbon and basalt fibers on the compressive mechanical properties of geopolymers. Additionally, the effect of alumina nanoparticles was evaluated.

The base geopolymer (GP09) was taken as the base, being reinforced with short carbon and basalt fibers, which were subjected to a chemical treatment to improve compatibility with the geopolymer. The treated fibers did not show a better performance in the compression resistance of the geopolymer. The combination of alumina with basalt fiber reduces the resistance of the geopolymer, but the combination with carbon fibers represents an increase in mechanical properties. Alumina nanoparticles greatly favored the mechanical reinforcement of geopolymers

Key words: Geopolymers, kaolinite, fillers, compression test

RESUMEN

Este trabajo es la continuación de una investigación previa para evaluar el efecto de fibras cortas de carbono y basalto sobre las propiedades mecánicas a compresión de los geopolímeros. Adicionalmente, se evaluó el efecto de nanopartículas de alúmina.

Se tomó como base al geopolímero base (GP09), siendo reforzado con fibras cortas de carbono y basalto, las

cuales fueron sometidas a un tratamiento químico para mejorar la compatibilidad con el geopolímero.

Las fibras tratadas no mostraron un mejor rendimiento en la resistencia a la compresión del geopolímero. La combinación de alúmina con fibra de basalto disminuyen la resistencia del geopolímero, pero la combinación con fibras de carbono representa un incremento de las propiedades mecánicas.

Palabras clave: Geopolímeros, caolinita, refuerzos, compresión

RESUM

Aquest treball és la continuació d'una investigació prèvia per avaluar l'efecte de fibres curtes de carboni i basalt sobre les propietats mecàniques a compressió dels geopolímers. Adicionalment, es va avaluar l'efecte de nanopartícules d'alúmina. Es va prendre com a base a l'Geopolímer base (GP09), sent reforçat amb fibres curtes de carboni i basalt, les quals van ser sotmeses a un tractament químic per millorar la compatibilitat amb el Geopolímer.

Les fibres tractades no van mostrar un millor rendiment en la resistència a la compressió de l'Geopolímer. La combinació d'alúmina amb fibra de basalt disminueixen la resistència de l'Geopolímer, però la combinació amb fibres de carboni representa un increment de les

*Corresponding author: edgar.franco@cidesi.edu.mx

propiedades mecánicas. Las nanopartículas de alúmina van a favor del reforzamiento mecánico de los geopolímeros. Las nanopartículas de alúmina favorecieron notablemente el refuerzo mecánico de los geopolímeros.

Palabras clave: geopolímeros, caolinita, refuerzo, compresión

1. INTRODUCCIÓN

Los geopolímeros son materiales que han llamado la atención de los investigadores en los últimos años debido a sus excelentes propiedades mecánicas, excelente estabilidad térmica a altas temperaturas, así como a su naturaleza ecológica^{1,2}. En general, los geopolímeros están constituidos por una red tridimensional constituida por unidades tetraédricas de silicatos y aluminatos (SiO_4 y AlO_4 , respectivamente) distribuidas al azar y enlazadas por los átomos de oxígeno^{3,4}. Los tres tipos principales de materia prima comúnmente utilizada en la síntesis de geopolímeros son las escorias metalúrgicas, las cenizas volantes y el caolín.

El caolín tiene una estructura estratificada del tipo 1:1 compuesta por una lámina tetraédrica de sílice y una lámina octaédrica de gibbsita $\text{Al}(\text{O}, \text{OH})_6$ ⁵. La estructura laminar y ordenada del caolín obstaculiza el proceso de activación durante la síntesis de los geopolímeros, por lo que es necesario realizar un tratamiento térmico, que permita obtener caolín amorfo y facilite su activación⁶. De acuerdo a la bibliografía consultada^{7,8}, un tratamiento térmico a temperaturas entre 600 y 850 °C promueve la deshidroxilación del caolín, lo que conlleva al desarrollo de metacaolín. Cabe señalar que, a temperaturas más elevadas, el metacaolín (caolín calcinado) se convierte en espinela o mullita, lo que dificulta su reacción⁹.

A pesar de sus excelentes propiedades térmicas, los geopolímeros basados en metacaolín presentan una muy baja tenacidad, lo que limita ampliamente su campo de aplicación. La adición de fibras cortas o partículas promueve una mejora significativa en las propiedades mecánicas de los geopolímeros, tales como su resistencia a la compresión y su tenacidad a la fractura^{10,11,12,13}. Las fibras de carbono y vidrio otorgan un efectivo refuerzo de los geopolímeros basados en metacaolín¹⁴, aunque recientemente se ha evaluado el efecto de refuerzo de la fibra de basalto¹⁵. El contenido de fibra corta y su distribución dentro del geopolímero son los factores más importantes que influyen en la eficiencia del refuerzo. Sin embargo, se han evaluado otros factores para incrementar el efecto de refuerzo. En el caso de fibras cortas de carbono, su tratamiento superficial es un paso crítico para obtener composiciones de geopolímeros con mejores propiedades mecánicas y propiedades conductoras¹⁶.

Por otro parte, las fibras de basalto provienen de las rocas de basalto volcánico, y se obtienen a través de un proceso de fusión a alta temperatura, similar al proceso de fabricación de fibras de vidrio. La calidad y resistencia de esta fibra depende principalmente del tipo de materia prima y de las condiciones de fabricación. La

fibra de basalto contiene una gran cantidad de óxidos de alúmina y sílice, así como bajas concentraciones de magnesio, calcio, sodio, potasio y hierro¹⁵.

Actualmente, es común comparar a la fibra de basalto con la fibra de vidrio. No obstante, el basalto posee una mejor resistencia al desgaste que la fibra de vidrio, una tensión de rotura mayor que la fibra de carbono, y es más económica que ambas.

El objetivo de este trabajo es analizar el efecto de refuerzo de fibras cortas de carbono y basalto, así como la influencia de partículas de alúmina sobre las propiedades del geopolímero basado en metacaolín. Las fibras cortas son sometidas a un tratamiento con el objetivo de mejorar su compatibilidad molecular, efecto que también se documenta en este trabajo.

2. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

Materiales

El precursor utilizado en la síntesis de geopolímeros fue la arcilla caolinita Speswhite proporcionada por Imerys performance minerals. De acuerdo con la hoja técnica, esta caolinita contiene un 47 y 38 % en masa de sílice (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3), respectivamente.

Como activador alcalino se empleó el metasilicato de sodio no hidratado ($\text{Na}_2\text{OSiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) con un 99% de pureza Fermont, suministrado por Reactivos y Equipo SA de CV.

Los geopolímeros fueron preparados de acuerdo a las condiciones de curado óptimas presentadas en un trabajo previo ("Desarrollo de geopolímeros compuestos. Parte I: síntesis y caracterización"), actualmente bajo consideración. A partir de ese trabajo se selecciona el geopolímero con las siguientes condiciones de síntesis óptimas: temperatura (30°C), $\text{Si}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (3.5) y $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ (12.25), el cual se identifica en este trabajo como GP09.

Para reforzar la matriz de geopolímero se eligieron tres materiales de refuerzo, fibra de carbono, fibra de basalto y partículas de alúmina.

En el caso de la fibra de carbono, se utilizó un tejido bidireccional (plain weave) con un calibre de 3k y un gramaje de 200 g/m². El tejido de carbono fue suministrado por FibreGlast.

La fibra de basalto bidireccional con gramaje de 350 g/m² fue adquirida a Advanced Filament Technologies. Las mechas de esta fibra contienen hilos de 13 micras.

En ambos casos, los tejidos fueron cortados utilizando una máquina CNC Zund G3 de alta precisión. Los tejidos se cortaron en ambas direcciones para obtener fibras cortas de 3 mm de longitud. Se empleó esta longitud de acuerdo a la bibliografía consultada, en la que diversos autores destacan que la adición de fibras a una matriz geopolimérica produce mejores resultados si las fibras se encuentran en dimensiones similares^{17,11}.

Las fibras se utilizaron sin modificar y modificadas a través de un tratamiento químico con el fin de crear rugosidad y porosidad en su superficie, así como promover un enclavamiento mecánico en la matriz. Para ello, se emplearon métodos oxidativos en fase líquida,

mientras que el reactivo empleado para el tratamiento se adaptó dependiendo de la naturaleza de la fibra.

Para el caso de la fibra de carbono se empleó un tratamiento con ácido nítrico (HNO_3), ya que este ha sugerido ser un método eficaz para su modificación superficial. Este tratamiento promueve la humectabilidad de la fibra y la promoción de grupos oxigenados que crean enlaces con la matriz geopolimérica¹⁸. El procedimiento comenzó con la limpieza de la fibra, que se realizó al sumergirla en acetona durante treinta minutos con ayuda de un baño ultrasónico, en seguida se secó a 100°C y se repitió el procedimiento para asegurar la eliminación de especies contaminantes en la superficie de la fibra. Posteriormente, la fibra de carbono ya limpia se calentó a 100°C bajo reflujo en ácido nítrico de la marca MEYER con una concentración en peso de 70%. El tiempo del tratamiento se varió en tres niveles distintos (40, 60 y 80 min) con fin de determinar cuál de ellos tenía un efecto positivo en la superficie de la fibra. Al término del tratamiento, la fibra se calentó a reflujo en agua destilada y se lavó hasta obtener pH neutro. Por último, la fibra limpia se secó completamente a 100°C . Las muestras de los diferentes tratamientos se identificaron en este trabajo como FC_40, FC_60, FC_80 y FC_0 (para el caso de la fibra sin tratamiento).

Las fibras de basalto se trataron con hidróxido de sodio (NaOH) suministrado por Sigma Aldrich para grabar la superficie de la fibra^{19,20}. Para evitar un daño excesivo en la fibra de basalto, se estudió el efecto de tres concentraciones diferentes (5 g/L, 15 g/L y 20 g/L) en el grado de grabado. El procedimiento comenzó con la limpieza de la fibra, la cual se llevó a cabo con acetona y ultrasonido, posteriormente se calentó a 40°C bajo reflujo en la solución de NaOH durante 30 minutos. Al término del tratamiento, la fibra se calentó a reflujo en agua destilada y se lavó hasta alcanzar pH neutro para eliminar el NaOH restante. Por último, la fibra tratada se secó en un horno a 90°C durante dos horas. Las muestras con y sin tratamiento fueron identificadas como: FB_0, FB_5, FB_15, y FB_20.

Las partículas de alúmina se sintetizaron a través del método sol-gel, el cual es un método simple, eficiente y de bajo costo, que se basa en la generación in situ de complejos metálicos solubles en agua. El procedimiento comienza con la preparación de las soluciones precursoras a partir de dos sales: nitrato de aluminio [$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$] y ácido cítrico [$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \times \text{H}_2\text{O}$], ambas obtenidas de Sigma Aldrich. Se trabajó con una concentración de nitrato de aluminio a 0.5 M y la de ácido cítrico respecto al nitrato (C/N) fue de 1 M. Las soluciones precursoras se mezclaron en un matraz de tres bocas y la mezcla se mantuvo en agitación constante durante seis horas a una temperatura de 60°C hasta que se convirtió en un sol. El sol ya estabilizado, se sometió a una temperatura de 80°C y se mantuvo durante una hora y media en agitación constante. Posteriormente, la solución se dejó enfriar y envejecer a temperatura ambiente durante veinticuatro horas, cabe mencionar que la viscosidad y el color cambiaron al convertirse en gel. El gel se deshidrató en una mufla a 200°C con fin de eliminar el disolvente y algunos elementos orgánicos, que no reaccionaron en los procesos anteriores.

Es sabido que la estructura de la alúmina se encuentra íntimamente relacionada con la temperatura de calcinación del citrato polimérico^{13,21}, por lo cual, y siguiendo esta teoría, la alúmina se trató térmicamente a 1000°C durante tres horas con el objetivo de obtener alúmina en fase alfa. Por último, el material obtenido se almacenó hasta su caracterización.

Siguiendo la síntesis para el GP09, se prepararon los geopolímeros compuestos, variando el tipo de refuerzo (fibras cortas de carbono y basalto) sin y con tratamiento, y añadiendo partículas de alúmina. De esta manera, se pudo evaluar la influencia del tipo de refuerzo sobre la resistencia del geopolímero a la compresión uniaxial.

La caracterización mecánica bajo la configuración a compresión se realizó siguiendo las indicaciones descritas en la norma ASTM C-109/109M-16, utilizando una máquina universal servomecánica Instron® 647 con una celda de carga de 10 kN. La velocidad de desplazamiento de cabezal fue de 0.01 mm/min y se ensayaron tres probetas con dimensiones de 2x2x2 cm.

La alúmina sintetizada, en forma de polvo, se analizó mediante difracción de rayos X utilizando un difractómetro de la marca Rigaku D/max-2100, (radiación $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.1540$ nm). El análisis se llevó a cabo con un ángulo de barrido 2θ desde 5 hasta 70° por escaneo continuo, a una velocidad de 0.01° cada dos segundos. Los resultados de la caracterización se interpretaron con el software MDI²², esta herramienta permitió analizar el patrón de difracción experimental y compararlo con una base de datos.

El análisis estructural se realizó a través de Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier en un FTIR Perkin Elmer FRONTIER MIR/FIR. Las muestras se colocaron en un portaobjetos hasta cubrir la superficie del diamante MIR ATR del instrumento. Los espectros FTIR se registraron escaneando las muestras en el rango de frecuencia $400\text{-}5000$ cm^{-1} a una resolución de 4 cm^{-1} .

Las morfologías de los refuerzos se observaron en un microscopio electrónico de barrido JOEL JSM-7200F.

RESULTADOS

Adaptar la química de la superficie de las fibras de carbono permite mejorar la adhesión con la matriz al proporcionar sitios para una posible interacción fibra-matriz. La identificación de los restos generados por los tres tratamientos superficiales y la composición de las superficies de fibra de carbono se caracterizaron por SEM y FTIR. En la **Figura 1** se observa la morfología de las fibras de carbono sin y con tratamiento. Es posible apreciar que la superficie de las fibras sin tratamiento es relativamente lisa (**Figura 1a**). Después de la oxidación a reflujo en HNO_3 , se presenta evidencia de erosión superficial que se traduce en rugosidad, porosidad y protuberancias, las cuales van en aumento a medida que el tiempo de exposición al ácido nítrico se eleva, tal como se puede apreciar en la secuencia de las **Figuras 1b-1d**. Además, en la **Figura 1d** se observa claramente el desprendimiento de capas de la misma fibra de carbono, debido a un tiempo de exposición en HNO_3

muy elevado, ocasionando una notoria disminución de la rugosidad. Por lo anterior, se eligió el tratamiento a 60 min, ya que además, siguiendo este tratamiento se generan defectos más dispersos en la superficie de la fibra, según se puede apreciar en la **Figura 1c**.

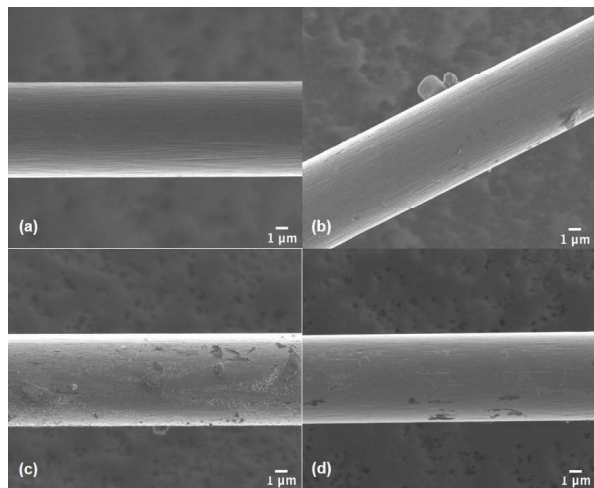


Figura 1. Micrografías SEM correspondientes a las fibras de carbono antes y después de ser tratado con HNO₃, (a) FC_0, (b) FC_40, (c) FC_60, (d) FC_80.

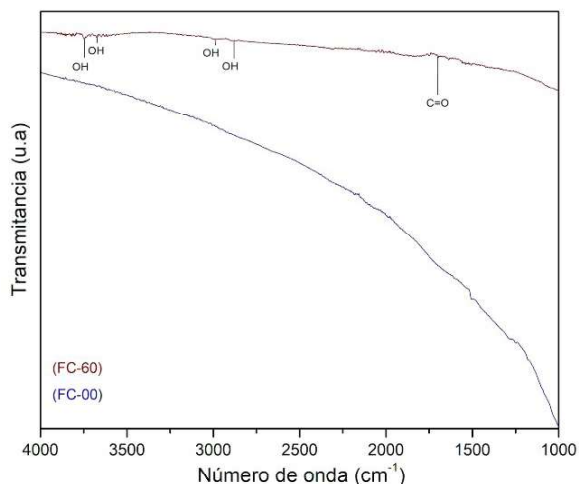


Figura 2. Espectros FTIR correspondientes a la fibra de carbono FC_0 y FC_60

La **Figura 2** muestra los espectros FTIR de la fibra de carbono sin y con tratamiento. La fibra de carbono sin tratamiento (FC_0) revela bandas de absorción débiles correspondientes al anillo aromático C=C alrededor de 1670-1600 cm⁻¹. La fibra de carbono tratada (FC_60) revela un aumento en los grupos funcionales ácidos que se atribuyen a la formación de compuestos oxigenados. Las vibraciones de estiramiento -OH se reflejan en el rango de 3100 cm⁻¹ a 3700 cm⁻¹, 2500 a 3300 cm⁻¹, mientras que las bandas de absorción a 1725-1700 cm⁻¹ y 1760 cm⁻¹ indican que la introducción de los grupos carboxílicos (C=O) en la superficie de la fibra de carbono se ha realizado con éxito a través de la oxidación por efecto del ácido nítrico.

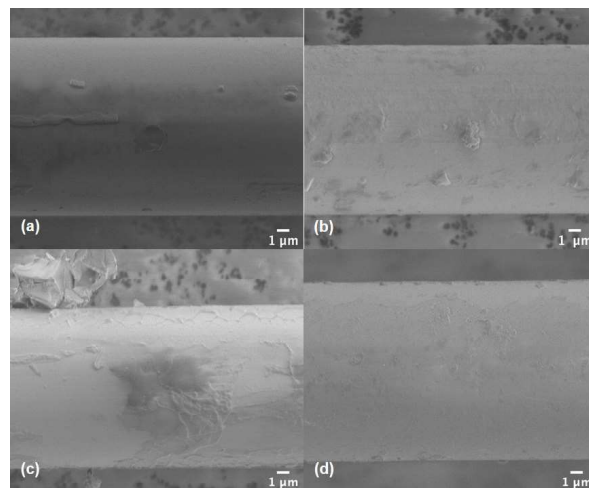


Figura 3. Micrografías SEM correspondientes a las fibras de basalto antes y después de ser tratado con álcali (NaOH), (a) FB_0, (b) FB_5, (c) FB_15, (d) FB_20.

Respecto a la morfología de la fibra de basalto (**Figura 3**), es posible apreciar que la superficie de la fibra sin tratamiento es lisa (**Figura 3a**) y después del tratamiento con álcali presenta algunas marcas que fueron aumentando a medida que se incrementaba la concentración de NaOH, según se puede apreciar en las **Figuras 3b-3d**. Además, es posible apreciar que un aumento excesivo en la concentración de NaOH genera un alisamiento completo de la fibra, por ello se ha elegido como mejor tratamiento para las fibras de basalto la concentración de 5 g/L (FB_5), ya que se considera que este alcanza a crear rugosidad en la superficie sin dañar de forma desmedida la estructura de la fibra.

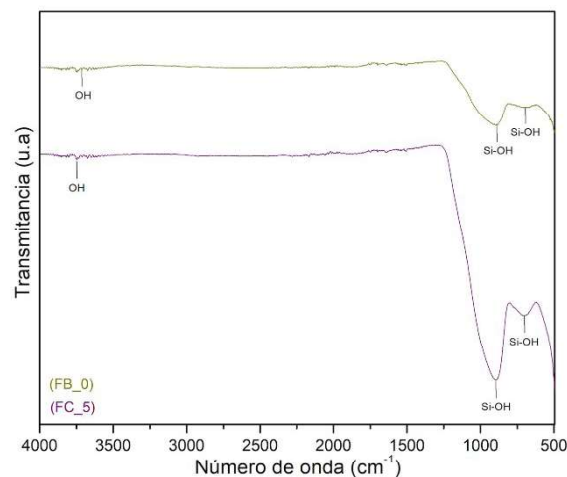


Figura 4. Espectros FTIR correspondientes a la fibra de basalto FB_0 y FB_5

La **Figura 4** muestra los espectros FTIR correspondientes a las fibras FB_0 y FB_5 de basalto sin tratamiento y las fibras tratadas con solución de NaOH durante 60 minutos.

La intensidad de las bandas de absorción localizadas entre 696 cm⁻¹ y 894 cm⁻¹ se relacionan con la vibración a flexión de los enlaces de hidróxido de silicio (Si-OH), los cuales aparecen incluso en la fibra de basalto FB_0.

Relacionado con lo anterior, se comprueba que la fibra por si sola ya contenía este tipo de enlaces, los cuales aumentaron con la concentración de NaOH tal como lo indicaron las bandas de absorción de Si-OH, cuya intensidad aumentó considerablemente. Por tanto, se confirma que la exposición de la fibra de basalto a la solución de NaOH genera grupos -OH en la superficie de la misma y estos podrían reaccionar con la matriz geopolimérica para crear una interfaz efectiva. Los espectros FTIR también presentaron bandas de absorción en el rango de 3600 cm⁻¹ y 3700 cm⁻¹ que indican la presencia de grupos -OH relacionados con la hidratación de la fibra durante el proceso de limpieza ^{23 24}.

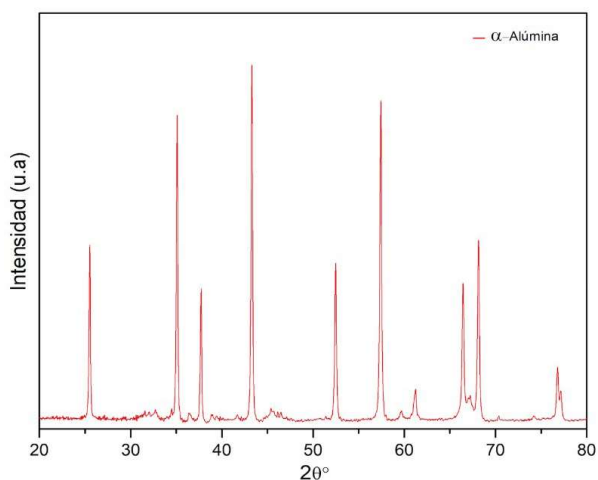


Figura 5. Patrón de XRD correspondiente a las nanopartículas de α -alúmina.

La **Figura 5** muestra el patrón de XRD correspondiente a la alúmina sintetizada. Es posible identificar la presencia de puntos máximos bien definidos en los valores de $2\theta = 25.51, 35.08, 37.71, 41.69, 43.28, 52.48, 57.42, 59.68, 61.18, 66.44, 68.13$ y 76.87° , los cuales corresponden a las reflexiones de la estructura cristalina hexagonal de α -alúmina con parámetros de red $a=b=0.475$ nm, $c=0.1299$ nm. El patrón permite apreciar que la α -alúmina sintetizada es altamente cristalina, ya que no se detectaron puntos máximos adicionales, lo que confirma su pureza.

El tamaño de cristalito de α -alúmina se calculó a partir de los datos obtenidos por difracción de rayos X y para ello se empleó la fórmula de Scherrer ²⁵:

$$\beta = \frac{K \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos\theta} \quad \text{ecuación 1}$$

donde, β es el tamaño de cristal, K es el factor de forma del cristal y su valor es 1.0, λ es la longitud de onda de la radiación de la muestra ($\text{Cu } \alpha$ radiation, 1.5406 Å), θ es la posición del pico de difracción (ángulo de Bragg) y FWHM (por sus siglas en inglés) es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra. El ancho a la altura media del pico de difracción se obtuvo con ayuda del software jade y posteriormente los datos se trataron en OriginPro para obtener el tamaño promedio del cristal que fue de aproximadamente 39.34 nm. La morfología del polvo de α -alúmina resultó en forma de

aglomerados debido a diversos factores tales como la elevada temperatura a la cual fue sometido el sistema durante el tratamiento térmico (1000°C), la alta energía superficial que se genera debido a su tamaño, y a la generación de fuerzas de Van der Waals. Es importante mencionar que aun cuando se observan aglomerados de tamaño aproximado a 1 μm , fue posible identificar partículas unitarias de tamaño menor a 100 nm.

Tabla 1

ID Muestra	TF	SF	PA	Compresión (MPa)
GP09	-	-	0%	2.65
GP09-PA2	-	-	2%	16.92
BST-PA0	B	ST	0%	9.97
CST-PA0	C	ST	0%	11.33
BCT-PA0	B	CT	0%	9.40
CCT-PA0	C	CT	0%	7.60
BST-PA2	B	ST	2%	8.85
CST-PA2	C	ST	2%	12.48
BCT-PA2	B	CT	2%	11.96
CCT-PA2	C	CT	2%	6.22

La **Tabla 1** presenta la identificación de los geopolímeros compuestos (ID), su composición y variables que serán evaluadas bajo la resistencia mecánica a compresión. Resulta conveniente resaltar que tanto el porcentaje en peso (1%) como la longitud (3 mm) de las fibras se mantuvieron como constantes durante el desarrollo experimental.

Los geopolímeros compuestos fueron preparados siguiendo las condiciones de curado y relaciones molares seleccionadas del geopolímero GP09, a través del trabajo “Desarrollo de geopolímeros compuestos. Parte I: síntesis y caracterización”, el cual se encuentra actualmente bajo consideración.



Figura 6. Fotografías de la cara lateral de las probetas de los geopolímeros compuestos: (a) BST_PA0, (b) CST_PA0, (c) BCT_PA0, (d) CCT_PA0, (e) BST_PA2, (f) CST_PA2, (g) BCT_PA2, (h) CCT_PA2.

En la **Figura 6** se muestran las fotografías de las probetas cúbicas de los geopolímeros compuestos que se prepararon de acuerdo a lo referido en la **Tabla 1**. A simple vista, se puede observar que ninguna de las probetas presenta el exceso de silicato de sodio, representado por una capa amarilla y frágil que sí se presentó en la superficie de las probetas cúbicas durante la síntesis de geopolímeros, detallada ampliamente en el trabajo previo: Desarrollo de geopolímeros compuestos. Parte I: síntesis y caracterización”, el cual se encuentra

actualmente bajo consideración. En contraparte, los geopolímeros compuestos resultaron ser más compactos y no presentaron grietas visibles, según se puede apreciar en la **Figura 6**.

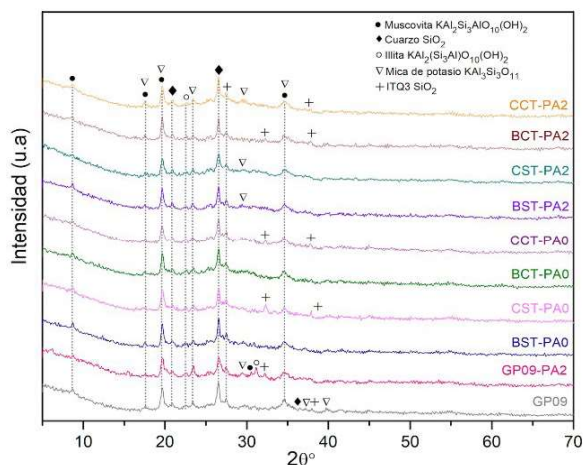


Figura 7. Patrón XRD correspondiente al GP09 y a los geopolímeros compuestos.

La **Figura 7** muestra los espectros de rayos X de las muestras del geopolímero GP09 y de los geopolímeros compuestos, en los cuales se observa que los principales componentes de los geopolímeros compuestos son minerales que se formaron debido a la reacción química entre los óxidos de aluminosilicato con la solución alcalina. En los patrones de DRX de los geopolímeros se puede observar la presencia de minerales como moscovita, cuarzo, illita, mica de potasio, y zeolita de tipo ITQ-3. Por otro lado, la comparación entre los patrones indica que las muestras de geopolímero que contienen nanopartículas de alúmina son similares a las que no contienen PA, con la única excepción que en algunas de las muestras que contenían 2% de alúmina se formó una cantidad mayor de mica de potasio. Lo anterior, sugiere que la alúmina se disolvió completamente en la solución alcalina y al formar una cantidad significativa de iones de hidróxido de aluminio $[Al(OH)_4]$, compensó la escasez de alúmina en el metacaolín y promovió la reacción de polimerización.

En la **Figura 8** se muestran los espectros FTIR de los geopolímeros, los cuales presentan una banda de absorción intensa en 975 cm^{-1} que se atribuye a las vibraciones de estiramiento asimétrico de Si-O-T (T=O-Na+) (T=Si o Al) debido a la formación de geopolímeros tridimensionales amorfos. También se observó otra banda de vibración de flexión de tipo Al-O-Si a 557 cm^{-1} debido a las partículas que no reaccionaron durante el proceso de síntesis. Por otro lado, las bandas entre 3374 cm^{-1} y 1646 cm^{-1} se encuentran asignadas a las vibraciones de estiramiento (OH) y flexión (H-O-H) del agua molecular que se absorbió en la superficie o que quedaron atrapadas en las cavidades de la estructura polimérica. La pequeña banda ubicada a 1391 cm^{-1} se atribuye a la presencia de carbonato de sodio (Na_2CO_3). Las bandas anteriores confirman la formación de una red de geopolímero que mediante la adición de nano-

partículas de alúmina (2%) disminuye la intensidad de la banda asimétrica Si-O-T.

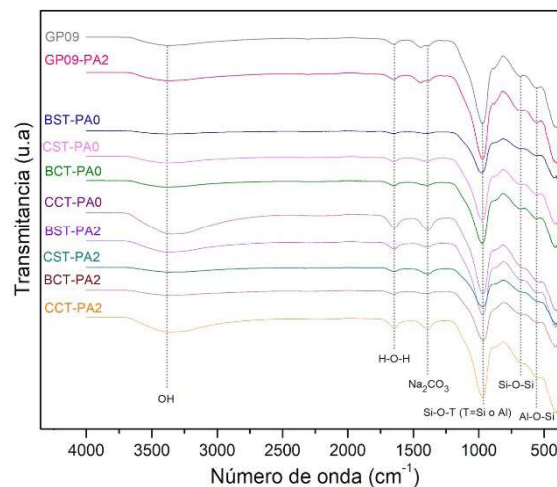


Figura 8. Espectro FTIR correspondiente al GP09 y a los geopolímeros compuestos.

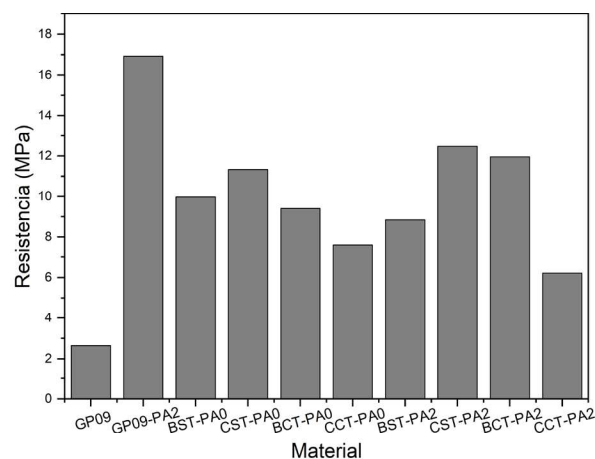


Figura 9. Resistencia a la compresión obtenida para el GP09 y los geopolímeros compuestos.

La forma de las curvas esfuerzo vs deformación permitieron confirmar que los geopolímeros reforzados muestran un comportamiento a la compresión muy similar al observado por el GP09. Resultó evidente el efecto de refuerzo que las fibras cortas de carbono y de basalto, así como las nanopartículas de alúmina, ejerce sobre el geopolímero sin reforzar. La **Figura 9** presenta los resultados obtenidos del ensayo a compresión. La resistencia a la compresión de los geopolímeros reforzados con alúmina aumentó notoriamente desde 2.65 MPa hasta 16.9 MPa aproximadamente. Esta mejora puede explicarse por la alta homogeneidad de la estructura de la matriz, la mejor reorganización de los monómeros de la cadena y la alta eficiencia en la reacción de geopolymerización. Algunos autores^{26 27} indican que la presencia de alúmina reactiva afecta la reacción del geopolímero y promueve la formación de un gel rico en Al, el cual es el responsable del desarrollo de la resistencia del material. Este comportamiento se encuentra relacionado con el crecimiento y la acumu-

lación del gel de geopolímero mostrado por el aumento en la intensidad de la banda Si-O-T (T= Si o Al) que se encuentra a aproximadamente 974 cm^{-1} .

Por otro lado, las fibras cortas de carbono y basalto también otorgaron un considerable efecto de refuerzo al geopolímero GP09, aunque quedan por debajo de las propiedades obtenidas con partículas de alúmina. La resistencia a la compresión aumentó un 327 % y 276 % al añadir fibra corta de carbono y basalto, respectivamente. El tratamiento realizado a las fibras de carbono resultó en una disminución de la resistencia a la compresión cercana al 33 %, mientras que el tratamiento realizado a la fibra de basalto no parece influir en la resistencia mecánica de los geopolímeros compuestos. El tratamiento químico efectuado en las fibras de carbono deterioran las propiedades mecánicas debido a la rugosidad excesiva generada por el ataque químico a las fibras, según se aprecia en la **Figura 1**. Este daño estaría restringiendo también la interacción con las partículas de alúmina.

La presencia de alúmina en los geopolímeros reforzados con fibras de carbono sin tratamiento no reflejó cambios significativos en la resistencia a la compresión. Lo mismo se observó para el caso de fibras de carbono con tratamiento, por lo que las fibras de carbono sin tratar conllevan un mejor rendimiento mecánico.

En el caso de los geopolímeros reforzados con fibras de basalto, la alúmina no parece influir en las propiedades de los compuestos con fibras sin tratamiento. No obstante, si se aprecia un aumento del 27% en las propiedades mecánicas cuando se añade partículas de alúmina en los compuestos con fibras de basalto tratadas. En este caso, el tratamiento químico efectuado en las fibras de basalto permite la interacción con las partículas de alúmina, tal como se aprecia en el aumento de los enlaces de Si-OH (**Figura 5**), incrementando las propiedades mecánicas de los geopolímeros reforzados.

CONCLUSIONES

En este trabajo se desarrollaron geopolímeros compuestos reforzados con fibras cortas de carbono y basalto. Adicionalmente se reforzaron los geopolímeros con nanopartículas de alúmina. Las condiciones de síntesis del geopolímero base (GP09) fueron evaluadas en un trabajo previo.

Las fibras de carbono y basalto se sometieron a un tratamiento para mejorar su adhesión al geopolímero. Este tratamiento no favoreció la resistencia mecánica de los geopolímeros compuestos. Al añadir partículas de alúmina a los geopolímeros reforzados con fibras sin tratar, se observó un comportamiento opuesto. La combinación de alúmina con fibra de basalto disminuyen la resistencia del geopolímero, pero si la combinación se realiza con fibras de carbono, las propiedades mecánicas se vieron favorecidas.

En cualquier caso, las nanopartículas de alúmina mostraron ser mucho más eficientes en el refuerzo mecánico de los geopolímeros.

CONFLICTO DE INTERÉS

Los autores declaran que no tienen intereses financieros competitivos conocidos o relaciones personales que podrían haber influido en el trabajo reportado en este manuscrito.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación fue financiada por CONACYT y la Agencia Espacial Mexicana (AEM) a través del fondo sectorial de investigación, desarrollo tecnológico e innovación en actividades espaciales CONACYT-AEM, número de subvención MOD.CAT.18/2018.

Abigail Segundo agradece a CONACYT por la beca de posgrado para obtener su maestría.

EA Franco-Urquiza expresa su especial agradecimiento al "Programa de Investigadores de CONACYT (Cátedras CONACYT)".

REFERENCIAS

1. Davidovits, J. Geopolymers - Inorganic polymeric new materials. *J. Therm. Anal.* **37**, 1633–1656 (1991).
2. Provis, J. L., Yong, S. L. & Dixon, P. *Nanostructure/microstructure of metakaolin geopolymers*. In: *Geopolymers, Structure, Processing, Properties and Industrial Applications*. (Woodhead Publishing Ltd, p75, 2009).
3. Palomo, A., Grutzeck, M. W. & Blanco, M. T. Alkali-activated fly ashes: A cement for the future. *Cem. Concr. Res.* **29**, 1323–1329 (1999).
4. Xu, H. & van Deventer, J. S. J. The geopolymerisation of aluminosilicate minerals. *Int. J. Miner. Process.* **59**, 247–266 (2000).
5. Weck, P. F., Kim, E. & Jové-Colón, C. F. Relationship between crystal structure and thermo-mechanical properties of kaolinite clay: beyond standard density functional theory. *Dalt. Trans.* **44**, 12550–12560 (2015).
6. Provis, J. L. & Bernal, S. A. Geopolymers and Related Alkali-Activated Materials. *Annu. Rev. Mater. Res.* **44**, 299–327 (2014).
7. Badogiannis, E., Kakali, G. & Tsvivilis, S. Metakaolin as supplementary cementitious material: Optimization of kaolin to metakaolin conversion. *J. Therm. Anal. Calorim.* **81**, 457–462 (2005).
8. Granizo, M. L., Blanco-Varela, M. T. & Martínez-Ramírez, S. Alkali activation of metakaolins: Parameters affecting mechanical, structural and microstructural properties. *J. Mater. Sci.* **42**, 2934–2943 (2007).
9. Khatib, J. M., Baalbaki, O. & Elkordi, A. A. Metakaolin. *Waste Suppl. Cem. Mater. Concr. Characterisation, Prop. Appl.* 493–511 (2018) doi:10.1016/B978-0-08-102156-9.00015-8.
10. Payakaniti, P., Pinitsoonthorn, S., Thongbai, P., Amornkitbamrung, V. & Chindaprasirt, P. Effects of carbon fiber on mechanical and electrical pro-

- properties of fly ash geopolymer composite. *Mater. Today Proc.* **5**, 14017–14025 (2018).
11. Frayyeh, Q. & Swaif, A. Mechanical properties of fly ash geopolymer mortar reinforced with carbon fibers. *MATEC Web of Conferences* vol. 162 3–8 (2018).
 12. Vilaplana, J. L. *et al.* Mechanical properties of alkali activated blast furnace slag pastes reinforced with carbon fibers. *Constr. Build. Mater.* **116**, 63–71 (2016).
 13. Masi, G., Rickard, W. D. A., Bignozzi, M. C. & Van Riessen, A. The effect of organic and inorganic fibres on the mechanical and thermal properties of aluminate activated geopolymers. *Compos. Part B Eng.* **76**, 218–228 (2015).
 14. Korniejenko, K., Frączek, E., Pytlak, E. & Adamski, M. Mechanical Properties of Geopolymer Composites Reinforced with Natural Fibers. *Procedia Eng.* **151**, 388–393 (2016).
 15. Le Chi, H. *et al.* Composite Performance Evaluation of Basalt Textile-Reinforced Geopolymer Mortar. *Fibers* **7**, 63 (2019).
 16. Liu, L. P., Zhu, H., He, Y. & Cui, X. M. Preparation of Carbon Fiber Reinforced Geopolymer Composites. *Adv. Mater. Res.* **1081**, 275–278 (2015).
 17. Bhutta, A., Farooq, M. & Banthia, N. Performance characteristics of micro fiber-reinforced geopolymer mortars for repair. *Constr. Build. Mater.* **215**, 605–612 (2019).
 18. Jang, J. & Yang, H. Effect of surface treatment on the performance improvement of carbon fiber/polybenzoxazine composites. *J. Mater. Sci.* **35**, 2297–2303 (2000).
 19. Wu, G., Wang, X., Wu, Z., Dong, Z. & Zhang, G. Durability of basalt fibers and composites in corrosive environments. *J. Compos. Mater.* **49**, 873–887 (2015).
 20. Wei, B., Song, S. & Cao, H. Strengthening of basalt fibers with nano-SiO₂-epoxy composite coating. *Mater. Des.* **32**, 4180–4186 (2011).
 21. Barbosa, V. F. F., MacKenzie, K. J. D. & Thaumaturgo, C. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: Sodium polysialate polymers. *Int. J. Inorg. Mater.* **2**, 309–317 (2000).
 22. Ramón, L. & Jiménez, A. Manual Básico de Operación del equipo de Difracción de Rayos-x Rigaku DMAX 2200 Versión 2006 Octubre del 2006 Prólogo. (2006).
 23. Liu, S. *et al.* Surface modification of basalt fiber (BF) for improving compatibilities between BF and poly lactic acid (PLA) matrix. *Compos. Interfaces* **26**, 275–290 (2019).
 24. Nmiri, A., Yazoghli-marzouk, O., Duc, M., Hamdi, N. & Srasra, E. Temperature effect on mechanical and physical properties of nA or k alkaline silicate activated metakaolin-based geopolymers. *Ital. J. Eng. Geol. Environ.* **16**, 5–15 (2016).
 25. Ramón, L. Determinación del tamaño de cristal utilizando el software Jade 6.5. (2007).
 26. Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., Sobrados, I. & Sanz, J. The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. *Microporous Mesoporous Mater.* **91**, 111–119 (2006).
 27. Bernal, S. A., Rodríguez, E. D., Mejía De Gutiérrez, R., Provis, J. L. & Delvasto, S. Activation of metakaolin/slag blends using alkaline solutions based on chemically modified silica fume and rice husk ash. *Waste and Biomass Valorization* **3**, 99–108 (2012).