SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIMEROS INORGÁNICOS OBTENIDOS A PARTIR DE LA ACTIVACIÓN ALCALINA DE UN METACAOLIN DE ELEVADA PUREZA

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

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (2): 595-600

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIMEROS INORGÁNICOS OBTENIDOS A PARTIR DE LA ACTIVACIÓN ALCALINA DE UN METACAOLIN DE ELEVADA PUREZA

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

Grupo Materiales Compuestos, CENM, Universidad Del Valle, a.a. 2188, Cali, Colombia.

**E-mail: erichdavidrodriguez@gmail.com*

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008

Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

El objetivo del presente trabajo fue determinar las características microestructurales y propiedades mecánicas de diferentes sistemas geopoliméricos, basados en un metacaolín colombiano de elevada pureza (MK) y un activador alcalino constituido por hidróxido de sodio (NaOH) y una solución de silicato de sodio ($Na_2SiO_3.nH_2O$)). Los sistemas geopoliméricos estudiados presentaron relaciones molares de SiO_2/Al_2O_3 y Na_2O/SiO_2 en el rango de 3.0 a 4.0 y 0.25 a 0.40, respectivamente. Una vez formados los geles del aluminosilicato, aquellos materiales nanoestructurados que presentaron un mejor desempeño mecánico fueron evaluados a través de diversas técnicas instrumentales, tales como XRD, FTIR y SEM/EDS. Se pudo observar la elevada reactividad del MK en la presencia del medio altamente alcalino y se logro obtener geopolímeros con resistencias mecánicas de hasta 35 MPa.

Palabras Claves: *Cementos Alternativos, Geopolímeros, Metacaolín, Propiedades Mecánicas.*

Abstract

The aim of this paper is to present the results or a research related to the microstructural features and mechanical properties of different geopolimeric systems. As raw materials a Colombian high purity metakaoline (MK) and an alkali activator, based on a mix of sodium hydroxide (NaOH) and sodium silicate solution ($Na_2SiO_3.nH_2O$), were used. The geopolimeric systems were designed to a molar ratio of SiO_2/Al_2O_3 y Na_2O/SiO_2 between 3.0 - 4.0 and 0.25 - 0.40, respectively. Those nanostructured geopolymers with greater mechanical performance were evaluated through different instrumentals techniques, such as XRD, FTIR, and SEM/EDS. MK shows a high reactivity in presence of this high alkaline environment. It was possible to obtain geopolymers with compressive strength up to 35MPa.

Keywords: *Alternative Cements, Geopolymers, Metakaolin, Mechanical Properties.*

1. INTRODUCCION

Los materiales geopoliméricos son una nueva clase de materiales cerámicos considerados revolucionarios debido a las ventajas técnicas que exhiben, dentro de las que se destacan: la resistencia mecánica elevada a edades tempranas y una excelente estabilidad frente a medios agresivos. De otra parte, su producción contribuye a la mitigación de problemas medio ambientales como consecuencia del tipo de materias primas a partir de las cuales se obtienen (minerales, subproductos industriales y/o desechos) y a las tecnologías de proceso asociadas a un bajo consumo energético [1,2], explotación de recursos minerales y a la emisión de cerca del 5% de CO_2 a nivel mundial [1].

La geopolimerización es una reacción química de minerales (geosíntesis) cuyas composiciones están basadas principalmente en sílice y alumina (silicoaluminatos), y presentan la habilidad de disolverse en presencia de una solución alcalina (sustancia activante), la cual debe estar constituida por un elemento del primer grupo de la tabla periódica. La alcalinidad de las soluciones activantes induce que cierta cantidad de átomos de Al y Si se disuelvan o se hidrolicen a partir de la fuente primaria de aluminosilicato (MK), para formar geonómeros (monómeros inorgánicos) en la solución y luego ser policondensados, dando lugar

a una estructura rígida, con composiciones químicas y características comparables a rocas naturales [3].

La estructura de los geopolímeros está conformada por una red polimérica de Si-O-Al constituida por tetraedros de SiO_4 y AlO_4 enlazados alternativamente con átomos de Oxigeno. El Aluminio al tener un número de coordinación de cuatro (Al^{IV}) con relación al Oxigeno crea una carga negativa desbalanceada y por lo tanto, la presencia de cationes como el K^+, Na^+ y Ca^{2+} es esencial para mantener la neutralidad eléctrica en la matriz [4]. El metal alcalino y/o hidróxido contribuye a la disolución de la sílice y alúmina y a la vez actúa como catalizador de la reacción de condensación.

El mecanismo y cinética de las reacciones de geopolimerización depende de al menos tres factores: 1) Concentración de unidades tetraédricas de sílice, 2) tipo y concentración del metal alcalino y 3) condiciones de curado (temperatura, tiempo y humedad relativa). Se ha encontrado que las propiedades físicas y características microestructurales de geopolímeros basados en metacaolín (MK) son dependientes de la cantidad de sílice presente en el sistema, la cual es incrementada al incorporar las soluciones activantes [5-7]. Por tanto, el desempeño mecánico de sistemas geopoliméricos puede ser optimizado a partir de su composición química mediante un ajuste en las relaciones estequiométricas de los óxidos de Si, Al y Na. Esto brinda la alternativa de controlar la nanoestructura, porosidad y propiedades de los materiales geopoliméricos para ser utilizados en una gran variedad de aplicaciones en la ingeniería.

El objetivo del presente estudio fue evaluar las condiciones de diseño relacionadas al contenido de sílice e ión alcalino presentes en sistemas geopoliméricos basados en un MK de origen colombiano y de elevada pureza, para lo cual se evaluó la modificación de los módulos de SiO_2/Al_2O_3 y Na_2O/SiO_2. Los materiales producidos fueron caracterizados mecánicamente y evaluados a través de diversas técnicas experimentales, tales como espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (XRD) y microscopia electrónica de barrido con análisis de energías dispersivas (SEM/EDS).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales y preparación de muestras

Para el presente estudio se empleó como fuente de aluminosilicatos un MK (Tabla 1) obtenido a partir de la calcinación controlada de una arcilla caolinítica de elevada pureza (KN), donde la relación estequiométrica de SiO_2:Al_2O_3 fue de aproximadamente 2:1. Las soluciones activantes preparadas presentaron un modulo de solución M_S SiO_2/Na_2O entre 0.9 a 2.0, y fueron obtenidas a partir de la mezcla de hidróxido de sodio, reactivo analítico, y una solución de silicato de sodio tipo F.

Tabla 1. Composición química del MK

Componente	*MK*
SiO_2 (%)	50.72
Al_2O_3 (%)	44.63
CaO (%)	2.69
Perdida fuego (%)	1.02
Tamaño medio de partícula (μm)	D[4,3]=12.25μm

Los sistemas geopoliméricos (GP) obtenidos presentaron relaciones SiO_2/Al_2O_3 y Na_2O/SiO_2 en el rango de 3.0 a 4.0 y 0.25 a 0.40, respectivamente. En total se produjeron 16 muestras, cuya codificación es indicada en la Tabla 2. Las mezclas fueron vertidas en moldes cilíndricos de 30x60 mm y curadas en una cámara hermética con una humedad relativa del 90% durante 7 días, hasta el momento del ensayo.

Tabla 2. Relaciones molares de los oxidos de Si, Al y Na de los sistemas geopoliméricos producidos.

Geopolímero	*SiO_2/Al_2O_3*	*Na_2O/SiO_2*
GP1, GP2, GP3, GP4	3.0	0.25, 0.30, 0.35, 0.40
GP5, GP6, GP7, GP8	3.4	
GP9, GP10, GP11, GP12	3.8	
GP13, GP14, GP15, GP16	4.0	

2.2 Ensayos realizados

Se determinó la resistencia a compresión de los materiales producidos en una prensa universal de ensayos ELE International a una velocidad de desplazamiento de 1mm/mín. hasta la rotura del espécimen. Las características microestructurales de aquellos materiales que registraron el mejor comportamiento mecánico fue llevado a cabo a través de diferentes técnicas experimentales tales como: XRD en un difractometro marca Rigaku R-INT 2200 equipado con un tubo de rayos catódicos

de Cu con una evaluación en un rango de 2θ de 3º a 70º, a una velocidad de escaneo de 5 grados/mín y un paso de 0.020 grados; FTIR en espectrómetro Shimazu FTIR 8400 en modo de transmitancia en un rango de frecuencia comprendido entre 400cm^{-1} y 4000cm^{-1} y SEM/EDS en un microscopio electrónico de barrido FEI QUANTA con aceleradores de 500v a 30kV.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Resistencia a la compresión

En la Figura 1 se presenta las resistencias a compresión de cada uno de los sistemas geopoliméricos producidos, en la cual se puede apreciar una relación proporcional entre las resistencias mecánicas y las relaciones molares SiO_2/Al_2O_3 y Na_2O/SiO_2. De esta manera a medida que los módulos SiO_2/Al_2O_3 y Na_2O/SiO_2 del sistema geopolimérico se incrementan, el desempeño mecánico del material se reduce. El efecto negativo del incremento en los módulos SiO_2/Al_2O_3 en las resistencias mecánicas del material geopolimérico puede atribuirse a la presencia de un mayor contenido de sílice activa que puede dificultar la formación del gel alcalino y reducir el enlace entre las partículas [8]; además de promover un mayor consumo de metal alcalino (M) en el proceso de policondensación lo cual contribuye a disminuir la densidad aparente del producto final [9]. Los resultados encontrados en la presente investigación presentan controversia con lo reportado por algunos investigadores [10], quienes afirman que existe una relación directa entre los módulos evaluados y la resistencia a la compresión; sin embargo coinciden con lo reportado por Barbosa et al. [11]. Se atribuye estas diferencias a las características fisicoquímicas del precursor utilizado, MK, lo cual se ha demostrado constituye un factor critico en la definición de las resistencias iniciales del geopolímero [10]. Así mismo, es posible que el mayor contenido de álcali en el sistema conlleve a un fraguado más acelerado, lo cual impide tener tiempos adecuados de disolución y policondensación, con efecto negativo en las propiedades resistentes.

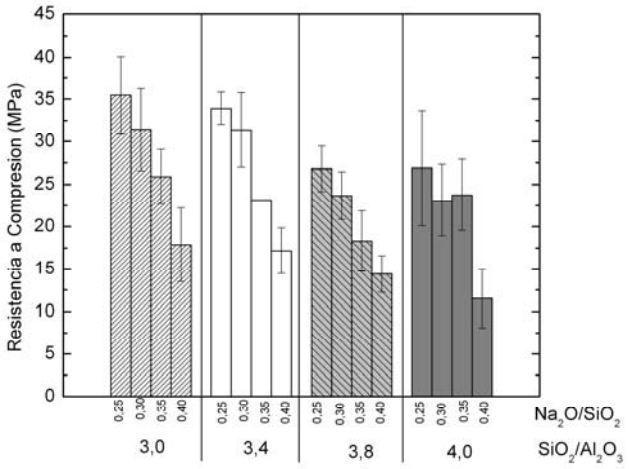


Figura 1. Resistencia a la compresión sistemas geopoliméricos con diferente módulos SiO_2/Al_2O_3 y Na_2O/SiO_2

Con base en los resultados de resistencia a compresión obtenidos, los sistemas geopoliméricos que presentaron el mejor desempeño mecánico corresponde a GP1 y GP5 (con un modulo Na_2O/SiO_2 de 0.25 y SiO_2/Al_2O_3 de 3.0 y 3.4, respectivamente). La composición química de estos materiales puede ser descrita a través de $0.76Na_2O$-Al_2O_3-$3.0SiO_2$-$9.2H_2O$ y $0.86Na_2O$-Al_2O_3-$3.4SiO_2$-$10.4H_2O$ y pueden ser clasificados como geopolímeros tipo polisialato-siloxo [5]. La microestructura de estos materiales esta constituida fundamentalmente por una fase vítrea, tal como se puede apreciar en los espectros de XRD de la figura 2, donde el halo ubicado en el rango 2θ entre 25º y 35º es atribuido fundamentalmente a la fase gel de aluminosilicatos [6,11] y a la ausencia de un ordenamiento de corto alcance de los óxidos metálicos [12]. La intensidad de este halo, centrado alrededor de 28º, permite concluir que el material esta constituido por una gran cantidad de fase en estado amorfo. El desplazamiento observado en el halo del difractograma del MK (20º-30º) tras la activación alcalina y posterior geopolimerización (25º-35º) es inducido por los cationes alcalinos que promueven la disolución y posterior destrucción de la estructura de silicoaluminatos del sólido [6,7] para dar lugar al gel aluminosilicato de sodio.

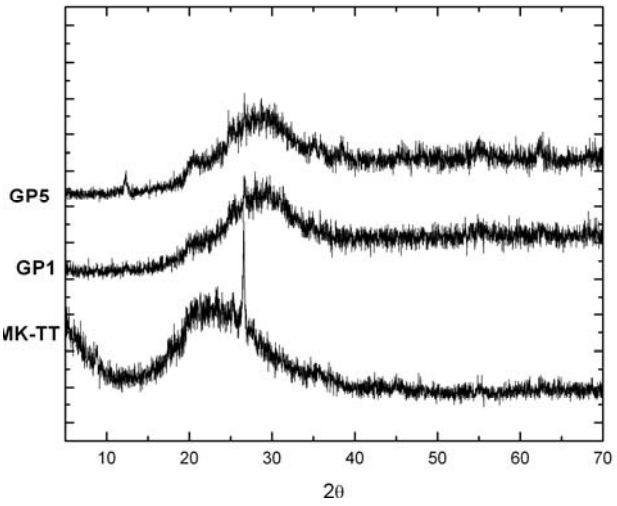


Figura 2. Difracción de rayos X de la fuente de aluminosilicato (MK) y sistemas geopoliméricos con módulos SiO_2/Al_2O_3 de 3.0 (GP1) y 3.4 (GP5).

La caracterización de sistemas geopoliméricos a través de FTIR puede contribuir a comprender los fenómenos que se desarrollan por efecto de la síntesis u otro tipo de tratamiento aplicado con base al cambio o desplazamiento de las bandas detectadas, debido a que el elevado contenido de fase amorfa impide un análisis profundo a través de XRD. En la figura 3 se aprecian los espectros FTIR del MK, GP1, GP5. El amplio espesor de las bandas detectadas se atribuye fundamentalmente a la naturaleza amorfa del geopolímero, así como al ordenamiento de corto alcance de los tetraedros de Si y Al.

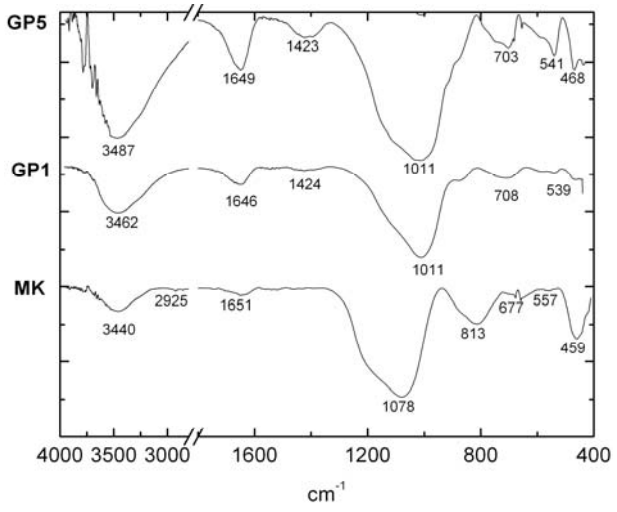


Figura 3. Espectroscopia FTIR de la fuente de aluminosilicato (MK) y sistemas geopoliméricos con módulos SiO_2/Al_2O_3 de 3.0 (GP1) y 3.4 (GP5).

La extensa banda ubicada entre 1200 y 800 cm^{-1} en los espectros de materiales geopoliméricos es atribuida fundamentalmente a diferentes consideraciones, entre las cuales se destacan: 1) Aumento en el contenido de fase vítrea por efecto de la disolución de la fuente de aluminosilicatos; 2) Elevada reactividad de la fuente de aluminosilicatos por su grado de amorfidad; 3) formación de una gel por efecto de la incorporación de silicatos solubles; 4) formación de geles de aluminosilicatos en el proceso de geopolimerización y 5) la combinación de los anteriores factores.

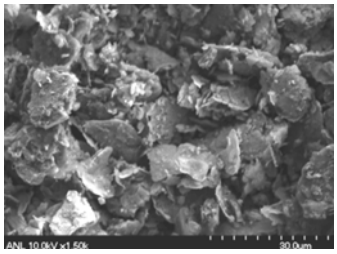
El proceso de geopolimerización de la fuente de aluminosilicatos puede ser comprobado a partir de la desaparición o modificación de algunas de las bandas características del Metacaolín (MK), particularmente la ubicada a 1078 cm^{-1}. Esta señal presenta un corrimiento hacia menores frecuencias (1011-1014 cm^{-1}) luego de la incorporación de la solución activante y cuyo desplazamiento está asociado a la disolución de la fuente de aluminosilicatos. Otra banda que desaparece en el material geopolímerico es la ubicada en 813 cm^{-1}, atribuida a la especie AlO_4 del metacaolín, y a cambio se observan bandas ubicadas en aprox. 700 y 545 cm^{-1}. Algunos investigadores asocian la amplitud de la banda centrada en 1011 cm^{-1} a la superposición de diferentes tipos de bandas vibracionales relacionadas al enlace T-O, donde T puede ser Si o Al, es decir Al-O-Si, Si-O-Al, o Si-O-M (M:Na). También se ha afirmado que en los geopolímeros basados en MK se presenta un mayor contenido de oxígenos no-puente debido a la hidrólisis de la fuente de aluminosilicatos, es decir mas átomos de Si en las cadenas Si-O-Si o Si-O-Al son reemplazados por el ión alcalino M (Na) presente en la solución activante [13]. Este corrimiento observado en FTIR concuerda con el desplazamiento observado en el halo amorfo en los diagramas de XRD.

Las bandas ubicadas en la región entre 600 cm^{-1} y 800 cm^{-1} están relacionadas a las vibraciones de tensión del enlace Al-O, específicamente para iones Al con coordinación 4. Las bandas ubicadas en la región entre 400 y 600 cm^{-1} se pueden asociar a vibraciones por deformación del enlace Si-O-Si y Al-O-Si. Así mismo, se observa esta banda ubicada en 459 cm^{-1} para el MK y en los geopolímeros se ubica entre 461 cm^{-1} y 468 cm^{-1}. La pequeña banda alrededor de 547 cm^{-1} puede ser debida a

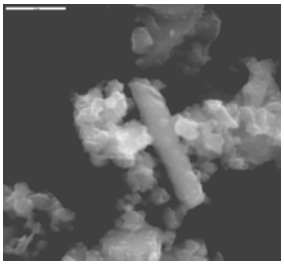
vibraciones del enlace Al-O octacoordinado (coordinación 6), aunque también puede asociarse a vibraciones de tensión del enlace Si-O-T. Cabe anotar que esta última banda no se presenta en MK ni en GP1. Algunos investigadores mencionan que estas bandas ubicadas entre 500 y 600 cm^{-1} se pueden asociar a la presencia de zeolitas [14]. En términos generales, las bandas ubicadas entre 500 y 800 cm^{-1} han sido denominadas bandas de vibración tipo SBU del ingles *"Secondary Building units"*, y su ubicación depende de la forma organizativa de los tetraedros SiO_4 y AlO_4, bien en anillos simples o dobles y que pueden poseer entre 4, 5 o 6 unidades por anillo [15].

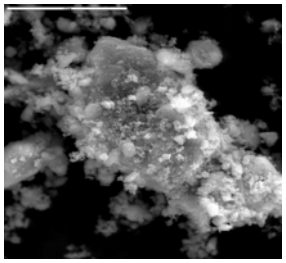
Los picos ubicados entre 1645 cm^{-1} y 1649 cm^{-1} para cada sistema geopolimérico (GP) corresponden a la vibración por deformación del enlace H-OH, ya que el alto contenido de álcalis en la solución del poro evita la evaporación del agua [16]. La mayor intensidad de la banda se puede asociar al mayor número de moléculas de agua presente en el geopolímero a medida que incrementa la relación SiO_2/Al_2O_3. De igual manera, las señales ubicadas en el rango entre 3200 cm^{-1} y 3700 cm^{-1} son atribuidas a la vibración de tensión del enlace –OH del agua presente en forma molecular libre o físicamente adsorbida en la superficie o poros del gel, esta banda se centra en 3460 y 3480 cm^{-1}. Las bandas ubicadas alrededor de 1430 cm^{-1} pueden ser atribuidas a vibraciones de tensión del C-O de carbonatos presentes en el geopolímero; esta se complementa con una banda tipo hombro ubicada aproximadamente en 867 cm^{-1} que corresponde a la vibración por deformación del O-C-O. La presencia de carbonatos posiblemente se debe a la interacción del material con el CO_2 del medio ambiente, en este caso para formar carbonatos de sodio.

En la figura 4 se ilustra imágenes de SEM del MK, GP1 y GP5. Las partículas de MK presentan una gran área superficial debido a su morfología laminar y alto contenido de fases silicoaluminosas en estado amorfo, otorgándole así una elevada reactividad. La estructura esponjosa de las pastas geopoliméricas se generan a partir de la remoción del agua durante el proceso de policondensación creando una tensión capilar en el interior del material. En la microfotografias de los geopolímeros es posible identificar partículas laminares en la fase gel, correspondiente a MK sin reaccionar; la diferencia en la cantidad de estas partículas para GP1 y GP5 determinan el comportamiento mecánico del material, ya que un mayor contenido trae consigo un decremento en la densificación y capacidad ligante de la gel geopolimérica.



a. MK





b. GP1 c. GP5

Figura 4. Microscopia SEM de (a) y sistemas geopoliméricos GP1 (b) y GP5 (c).

Con base en los resultados obtenidos en el análisis EDS, es posible determinar que las pastas geopoliméricas están constituidas principalmente por Na-Si-Al y algunas trazas de Fe, este último, proveniente de las impurezas de la materia prima, el cual puede estar presente en la microestructura del material dispersado aleatoriamente y no se encuentra disuelto en la gel geopolimérica. Los resultados encontrados mostraron que el contenido de Si, Al y Na de los geopolímeros (GP1 y GP5) difieren de los valores iniciales de la fuente de aluminosilicato (MK sin activar) como consecuencia de la geosíntesis. Así mismo, los valores promedio de los módulos SiO_2/Al_2O_3, tomados de los resultados del análisis EDS (tabla 3) para los geopolímeros GP1 son muy cercanos a los preestablecidos en los parámetros de dosificación de las materias primas (fuente de aluminosilicato y las soluciones activantes), los cuales fueron ajustados con el propósito de lograr módulos de 3.0. No obstante para el sistema GP5 se presentó una relación promedio SiO_2/Al_2O_3 de 3.94, valor un 15.9% mayor a lo a lo esperado, lo

cual puede ser atribuido a un exceso de silicatos solubles por la incorporación de solución activante y responsable de un exceso de agua en la microestructura y con ello un decremento en las propiedades mecánicas. Por su parte, los módulos Na_2O/SiO_2 para cada uno de estos materiales presentaron valores cercanos a 0.25, acorde con los valores utilizados en el diseño previo del material.

Tabla 3. Relaciones SiO_2/Al_2O_3 y Na_2O/SiO_2 calculados a partir del análisis de EDS para los geopolímeros GP1 y GP5.

Geo	*Relación*	*Medición*							*Promedio*
		1	2	3	4	5	6	7	
GP1	SiO_2/Al_2O_3	2.38	2.48	3.35	3.50	3.04	2.79	3.23	2.97
	Na_2O/SiO_2	0.09	0.11	0.24	0.30	0.20	0.17	0.27	0.20
GP5	SiO_2/Al_2O_3	3.29	3.91	3.92	4.22	4.34			3.94
	Na_2O/SiO_2	0.21	0.23	0.25	0.24	0.18			0.22

4. CONCLUSIONES

La fuente de aluminoslicatos empleada en el presente estudio presentó una elevada reactividad en la presencia de un medio altamente alcalino donde un optimo proporcionamiento de la solución activante permitió obtener materiales geopoliméricos con resistencias mecánicas de hasta 35 MPa a 7 días de curado. Los resultados encontrados, demostraron claramente que las propiedades de sistemas geopoliméricos pueden ser afectadas con el cambio en la cantidad de Si, Al y Na disponibles en la reacción de geopolimerización, por tanto la relación de SiO_2/Al_2O_3 y Na_2O/SiO_2 puede afirmarse determina las características microestructurales del sistema geopolimérico.

La disolución de la fuente de aluminosilicatos puede ser vista a través de los cambios de los difractogramas XRD y espectros FTIR de la fuente primaria y los geopolímeros obtenidos, los cuales presentan estructuras vítreas fundamentalmente. El incremento en la cantidad de silicatos solubles y concentración del ión alcalino, a través del aumento en las relaciones SiO_2/Al_2O_3 y Na_2O/SiO_2 respectivamente, afecta negativamente el comportamiento mecánico de los materiales geopoliméricos, debido fundamentalmente a una mayor cantidad de partículas de la fuente de aluminosilicatos sin reaccionar y un mayor contenido de agua libre y químicamente adsorbida en la microestructura del material.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer a la Universidad del Valle (Colombia), al Instituto Colombiano para el Desarrollo de la Ciencia y la Tecnología “Francisco José de Caldas” (COLCIENCIAS), al Centro de Ciencias Medio Ambientales (CCMA) de España y al Centro de Excelencia en Nuevos Materiales (CENM) por el apoyo recibido para el desarrollo de este estudio.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

[1] Damtoft JS, Lukasik J, Herfort D, Sorrentino D, Gartner EM. *Cem. Concr. Res*. 2008; 38: 115–127.

[2] Gartner E. *Cem. Concr. Res. 2004;* 34: 489-498.

[3] Hermann E.; Kunze C.; Gatzweiler R.; Kiebig G. y Davitovits J. *Proc of Geopolymers*. 1999. 0.22

[4] Davidovits J. Proc. 1st Internat. Conf. Alkaline Cements and Concretes. 1994. 131-149

[5] Davidovits J. *J. Therm. Anl.* 1991. 37. 1633 – 1656

[6] Palomo, A. y Glasser, F. P. *British Ceram Trans J.* 1992. 107-112

[7] Palomo, A., Grutzeck, M. W. y Blanco, M. T. *Cem. Concr. Res.* 1999. 29:8. 1323-1329

[8] Lee W.K.W. y Van Deventer J.S.J. *Ind. and Eng. Chem. Res.* 2002. 41:18. 4550-4558.

[9] Cioffi R., Maffucci L. y Santero L. *Resour. Conserv. and Recyc.* 2003. 40. 27–38

[10] Steveson M. y Sagoe-Crentsil K. *J.Mat. Sci.* 2005. 40. 2023 – 2036.

[11] Barbosa V.F.F., MacKenzie K.J.D y Thaumaturgo C. *Inter.t J. Inorg. Mat.* 2000. 309–317.

[12] Yang, S., Navrotsky, A. y Phillips, B. L. *J. Phys. Chem.* 2000. 104: 6071-6080.

[13]. Clark D. E., Dilmore M. F., Ethridg, E.C. y Hench L.L. *J. Amer. Cera. Soc.* 1976. 59:1-2. 62-65.

[14] Mozgawa W. y Sitarz M. *J. Molec. Struc*. 614. 273-279.

[15] Fernandez-Jimenez, A., Palomo, A. y Criado, M. *Cem. Concr. Res.* 2005. 35. 1204-1209.

[16] Lee W.K.W. Doctorate of Philosophy. Department of Chemical Engineering. The University of Melbourne. 2002.