

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



***“Efecto de la Temperatura de Calcinación sobre la Reactividad de
Cementantes Hidráulicos a base de Yeso de Desecho”***

**POR:
MIGUEL ÁNGEL GUERRA COSSÍO**

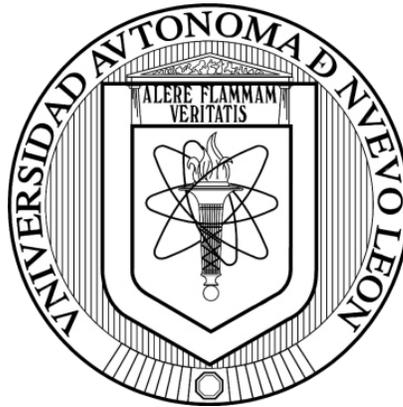
**PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES
DE CONSTRUCCIÓN**

ENERO, 2016

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL

SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**EFFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN SOBRE LA
REACTIVIDAD DE CEMENTANTES HIDRÁULICOS A BASE DE YESO DE
DESECHO**

POR:

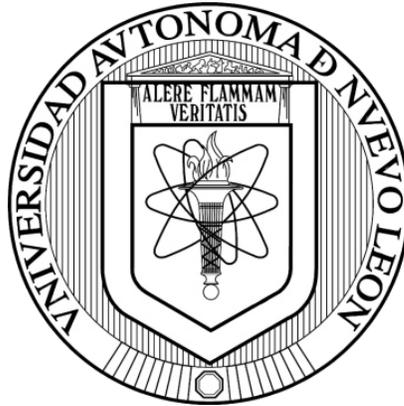
MIGUEL ÁNGEL GUERRA COSSÍO

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES DE
CONSTRUCCIÓN**

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN ENERO DE 2016

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



TESIS

EFFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN SOBRE LA
REACTIVIDAD DE CEMENTANTES HIDRÁULICOS A BASE DE YESO DE
DESECHO

POR:

MIGUEL ÁNGEL GUERRA COSSÍO

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
**MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES DE
CONSTRUCCIÓN**

DIRECTOR DE TESIS: DR. JAVIER RODRIGO GONZALEZ LOPEZ

CO-DIRECTOR DE TESIS: DR. RICARDO X. MAGALLANES RIVERA

EVALUADOR DE TESIS: DR ANTONIO ALBERTO ZALDIVAR CADENA

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN ENERO DE 2016

Dedicatoria

Dedico este trabajo en primer lugar a mi compañera de vida y de proyectos Loth Ivonne Rodríguez Barboza, con quien emprendí este camino de formación y con quien comparto también profesión, por su apoyo incondicional, paciencia y comprensión. A mis padres, María Catalina Cossío y José Pablo Guerra, que a pesar de las diferencias y la distancia, siguen siendo pilar de apoyo y formación de carácter. A mis hermanos, Clara Cecilia, Juan Pablo, Israel y José Alain, que su motivación y cariño son irremplazables y siempre han sido un ejemplo de lucha y dedicación.

Agradecimientos

- El agradecimiento principalmente a Dios, por darme la fortaleza para no darme por vencido, por permitirme llegar hasta aquí contando siempre con él en las buenas y en las malas. Por darme el discernimiento para tomar buenas decisiones, decisiones que me han traído hasta aquí hoy.
 - Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por haber financiado este proyecto y haber otorgado la beca para el desarrollo del mismo.
 - A la Universidad Autónoma de Nuevo León y en especial a la subdirección de estudios de posgrado de la Facultad de Ingeniería Civil por haberme permitido realizar mis estudios de maestría, por la formación recibida y la disponibilidad de recursos técnicos.
 - Al Dr. Ricardo X. Magallanes Rivera por aceptarme como su asesorado y compartir sus conocimientos. Por compartir este proyecto y permitirme desarrollarlo en conjunto con él.
 - Al Dr. Javier Rodrigo González López por tomar este proyecto y llevarlo a su culminación con su dedicación y apoyo desinteresado durante la etapa final del mismo.
 - Al Laboratorio de Investigación en Materiales de Construcción del Instituto de Ingeniería Civil por haber facilitado la utilización del espacio, tiempo y equipos para la elaboración de las pruebas necesarias.
-

- Al Departamento de Ecomateriales y Energía del Instituto de Ingeniería Civil por sus servicios y por permitir el uso de sus instalaciones para la realización de pruebas.
- Al Departamento de Tecnología del Concreto del Instituto de Ingeniería Civil por permitir el acceso a sus instalaciones y la utilización de equipos.
- A la Biblioteca del Instituto de Ingeniería Civil por el libre acceso a sus instalaciones y a su extenso acervo bibliográfico. En especial a la Lic. María de Jesús Puente Hernández.
- Al personal de la Subdirección de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Civil. En especial al Ing. Ramiro Torres y a la Srta. Jessyca Saucedo.
- A mis compañeros de generación:
 - ❖ Loth Ivonne Rodríguez Barboza
 - ❖ Gildardo Javier Ziga Carbarin
 - ❖ Daniel Gálvez Moreno
 - ❖ David García Sánchez
 - ❖ Francisco David Anguiano Pérez
 - ❖ José Mauro Villarreal Ortega

Índice de Contenido

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	1
1.2 JUSTIFICACIÓN Y ALCANCE.....	4
1.3 HIPÓTESIS.....	6
1.4 OBJETIVOS.....	6
1.4.1 <i>Objetivo General</i>	6
1.4.2 <i>Objetivos Específicos</i>	6
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.....	8
2.1 CEMENTANTES ALTERNATIVOS DE BAJO CONSUMO DE ENERGÍA	8
2.2 YESO, UNO DE LOS PRIMEROS CEMENTANTES.....	13
2.3 PROCESAMIENTO Y REACTIVIDAD DEL YESO	15
2.4 ANHIDRITA.....	18
2.4.1 <i>Anhidrita a Partir de Yeso de Desecho:</i>	20
2.5 MATERIALES CEMENTANTES SUPLEMENTARIOS.....	24
2.5.1 <i>Escoria de Alto Horno (EAH)</i>	28
2.5.2 <i>Microsílice</i>	31
CAPÍTULO 3. ANTECEDENTES	37
3.1 CEMENTANTES A BASE DE YESO	37
3.1.1 <i>Propiedades de los Cementantes base Yeso</i>	38
3.1.2 <i>Reactividad de los Cementantes base Yeso</i>	41
3.1.3 <i>Clasificación de los Cementantes base Yeso</i>	43
3.1.4 <i>Usos y Aplicaciones de estos Cementantes</i>	44
3.2 CEMENTANTES HIDRÁULICOS PUZOLÁNICOS Y ALCALINOS A BASE DE ESCORIA	46
3.2.1 <i>Cementos Combinados Cemento Portland- Escoria de Alto Horno</i>	48
3.3 MECANISMOS DE ACTIVACIÓN DE CEMENTANTES ALTERNATIVOS	48

3.3.1 Activación de Anhidrita.....	48
3.3.2 Activación de Escoria.....	49
CAPÍTULO 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	50
4.1 MATERIALES.....	53
4.1.1 Sulfato de Calcio:.....	53
4.1.2 Escoria de Alto Horno (EAH):.....	53
4.1.3 Microsílice (MS):.....	54
4.1.4 Aditivos:.....	55
4.2 DETALLES EXPERIMENTALES.....	56
4.2.1 Etapa 1. Estudio de los Aditivos Acelerantes del Fraguado	56
4.2.2 Etapa 2. Estudio de la Temperatura de Calcinación	59
4.2.3 Etapa 3. Mezclas A – EAH – MS.....	61
4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	62
4.3.1 Resistencia a la Compresión (RC):	62
4.3.2 Agua no Evaporable (ANE):.....	63
4.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB):	65
4.3.4 Difracción de Rayos X (DRX):.....	67
4.3.5 Fluorescencia de Rayos-X (FRX).....	68
4.3.6 Análisis Térmico Diferencial/Análisis Termogravimétrico (DTA/TGA).....	69
4.3.7 Espectroscopía por Dispersión de Energía (EDS)	70
CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	71
5.1 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES	72
5.1.1 Sulfato de calcio	72
5.1.2 Escoria de alto horno.....	74
5.2 ETAPA 1, ACTIVACIÓN DE LA ANHIDRITA.....	76
5.2.1 Comportamiento Mecánico (RC).....	77
5.2.2 Microestructura (MEB).....	79

5.2.3 Conclusiones de Etapa 1	80
5.3 ETAPA 2, TEMPERATURA DE CALCINACIÓN	80
5.3.1 Composición Mineralógica (DRX).....	82
5.3.2 Microestructura (MEB).....	85
5.3.3 Comportamiento Mecánico	87
5.3.4 Conclusiones de Etapa 2	89
5.4 ETAPA 3 MEZCLAS ANHIDRITA-ESCORIA-MICROSÍLICE	90
5.4.1 Comportamiento Mecánico	92
5.4.2 Microestructura y Composición (MEB/EDS).	94
5.4.3 Composición Mineralógica (DRX).....	100
5.4.4 Análisis Térmicos (DTA/TGA)	103
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES.....	107
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS:	109

Índice de Figuras

Figura 1. Composición química de distintos tipos de cemento (M+=iones alcalinos) [13]	11
Figura 2. Imágenes de yeso mineral [20]	13
Figura 3. Proceso de producción de yeso comercial [7]	16
Figura 4. Ciclo yeso-hemihidrato [21].	17
Figura 5. Calcinación del yeso [25]	19
Figura 6. Proceso de Desulfuración [33]	23
Figura 7. Distintos materiales cementantes suplementarios usados en la actualidad (De derecha a izquierda: Ceniza Volante clase C, Metacaolín, Microsílice, Ceniza Volante Clase F, Escoria de Alto Horno, Puzolanas Naturales) [38].	26
Figura 8. Composición química aproximada de los materiales suplementarios empleados en construcción [37]	28
Figura 9. Esquema de operación de un alto horno [7].	29
Figura 10. Esquema de operación de un alto horno [7].	32
Figura 11. Imágenes MEB de hemihidrato hidratado a 7 días. (a) - (b) ácido cítrico 0,02%, (c) - (d) ácido málico 0,02%. [59].	42
Figura 12. Esquema de etapas del desarrollo experimental	52
Figura 13. Esquema del ensayo de resistencia a la compresión [7].	63
Figura 14. Funcionamiento de un Microscopio Electrónico de Barrido [7, 83].	65

Figura 15. Orden creciente de brillantez en imágenes por ERD de las fases presentes en compuestos cementantes [7].	66
Figura 16. Representación gráfica de la ley de Bragg [84].	68
Figura 17. Composición mineralógica de ambas fuentes de sulfato de calcio (YC y YD)	72
Figura 18. Comparativa en análisis térmicos de ambos sulfatos de calcio (YC y YD)	73
Figura 19. Patrón de DRX de la EAH.	74
Figura 20. Especímenes elaborados con distintos activadores.	77
Figura 21. Comparativa entre la microestructura de las muestras a) A4 y b) A9 a 100x.	79
Figura 22. Composición mineralógica del yeso comercial a distintas temperaturas de calcinación.	82
Figura 23. Composición mineralógica del yeso de desecho a distintas temperaturas de calcinación.	83
Figura 24. Halo característico de compuestos del silicio presente en YD S/C y en YD 900.	84
Figura 25. Microestructura encontrada en los polvos calcinados YD 900 a) 2000 y b) 3000 aumentos.	85
Figura 26. Microestructura encontrada en los polvos calcinados YC 900 a 2000 aumentos.	86
Figura 27. Micrografías de la anhidrita obtenida de la calcinación de yeso a 900°C.	86

Figura 28. Resistencias a compresión (MPa) de los sistemas elaborados con YD a diferentes temperaturas.....	88
Figura 29. Resistencias a compresión (MPa) de los sistemas elaborados con YC a diferentes temperaturas.....	88
Figura 30. Resistencias a compresión (MPa) de los sistemas de morteros.....	93
Figura 31. Porcentaje de expansión de barras de mortero.	94
Figura 32. Micrografías de los distintos sistemas de morteros a 28 días.....	95
Figura 33. Micrografías del sistema 50-40-10 a 1 y 28 días.	96
Figura 34. Micrografías del sistema 70-25.5-4.5 a 1 y 28 días.	96
Figura 35. Fases presentes en los sistemas de morteros determinadas por EDS, relaciones atómicas Si/Ca Al/Ca a 1 día.	97
Figura 36. Fases presentes en los sistemas de morteros determinadas por EDS, relaciones atómicas Al/Ca S/Ca a 1 día.....	98
Figura 37. Fases presentes en los sistemas de morteros determinadas por EDS, relaciones atómicas Si/Ca Al/Ca a 28 días.	98
Figura 38. Fases presentes en los sistemas de morteros determinadas por EDS, relaciones atómicas Al/Ca S/Ca a 28 días.....	99
Figura 39. Composición Mineralógica de los morteros determinada por DRX.....	101
Figura 40. Comparativa de DRX entre los distintos sistemas de mortero a 28 días.	102
Figura 41. Comparativa de DTA/TGA entre los distintos sistemas de mortero a 28 días.	104

Figura 42. Comparativa de DTA/TGA entre sistemas 50-40-10 de 1 y 28 días.	105
Figura 43. Comparativa de DTA/TGA entre sistemas 60-34-6 de 1 y 28 días.	105
Figura 44. Comparativa de DTA/TGA entre sistemas 70-25.5-4.5 de 1 y 28 días.	106

Índice de Tablas

Tabla 1. Fases en el sistema CaO-SO ₃ -H ₂ O [25]	19
Tabla 2. Composición química (% en peso) de escorias de alto horno [7, 42].	31
Tabla 3. Promedios anuales de producción y utilización de microsílíce [46].	34
Tabla 4. Cuadro de pruebas con aditivos Acelerantes (% en peso de yeso).	58
Tabla 5. Cuadro de pruebas con diferentes temperaturas de calcinación.	60
Tabla 6. Cuadro de mezclas ternarias (% en peso de yeso).....	61
Tabla 7. Composición química en óxidos (% en peso) de los materiales usados.....	76
Tabla 8. Resultado de resistencia a compresión en MPa de pruebas con aditivos acelerantes.....	78
Tabla 9. Composición química en óxidos (% en peso) de los materiales usados.....	81
Tabla 10. Resultado de resistencia a compresión de muestras con YD y YC a distintas temperaturas de calcinación.....	87
Tabla 11. Diseño de mezclas para morteros (% en peso).	91
Tabla 12. Proporcionamiento de mezclas para morteros (gr).	92
Tabla 13. Promedio de Relaciones Si/Ca, Al/Ca y S/Ca	100

Resumen

En este estudio se evaluó la viabilidad de reutilización de un yeso de desecho proveniente de la industria cerámica por medio de molienda y calcinación para obtener una fase reactiva tipo anhidrita. Dicha anhidrita se utilizó como componente principal en la fabricación de un cementante ternario. El enfoque de esta investigación es la fabricación de un cementante ternario a base principalmente de yeso de desecho, buscando una opción alternativa a la utilización de cemento Portland.

La investigación se dividió en tres etapas principales. En la primera se determinó el aditivo activador y la cantidad de éste para la reacción de la **A**, la cual es nula sin estos aditivos. En la segunda etapa, se determinó el efecto del aumento de la temperatura de calcinación de la anhidrita en la reactividad de la misma y se propusieron tres temperaturas, 500, 700 y 900°C. Al aumentar la temperatura de calcinación se observaron cambios físicos como el aumento de la densidad y la disminución de área superficial, afectando directamente a la reactividad de la anhidrita. Para la tercera etapa, se procedió a la fabricación de cubos de mortero de sistemas ternarios (**A – EAH – MS**) para su ensaye a compresión. Adicional a estos, se elaboraron barras para verificar cambios dimensionales de estos sistemas. Dichos sistemas alcanzaron resistencias mecánicas cercanas a los 20 MPa, muy por encima de las resistencias desarrolladas por un yeso comercial (~4MPa).

Capítulo 1. Introducción

1.1 Planteamiento del Problema

En la actualidad, la industria de la construcción, al igual que muchos otros ámbitos de desarrollo, enfoca sus objetivos con miras hacia un futuro sustentable. En el contexto económico y social, la construcción sustentable significa conseguir el progreso social que la vivienda e infraestructura suscita en una comunidad, sin comprometer la capacidad de generaciones futuras para satisfacer sus propias necesidades. Esto, se logra mediante el uso de materiales cuyos procesos de extracción y fabricación o producción supongan un ahorro energético, y procedan de recursos renovables, así como la reutilización y el reciclado de los materiales existentes. Lo anterior es requerido en países con un notorio desarrollo actual de infraestructura, como México donde la necesidad de alternativas sustentables de construcción se acrecienta

a medida que la población también aumenta. No obstante, para alcanzar tal fin, la generación de conocimiento relativo a nuevos materiales de construcción derivado de investigación científica metodológica es una tarea primordial. Dicha generación de conocimiento y su aplicación en los procesos, repercute directamente en la sustentabilidad y el progreso de una sociedad, al proveer las opciones de progreso necesarias y con un carácter de ahorro energético.

Dentro de las opciones más viables a considerar para tal efecto, sobresale la re-utilización de residuos industriales para su transformación en materiales de construcción, ya sea como *fillers* de matrices cementantes, o bien en cementos mezclados, como materiales suplementarios o alternativos, considerando a estos últimos como cementantes libres de cemento Portland. La necesidad ecológica/económica de buscar materiales cementantes alternativos al Cemento Portland, proviene de dos razones principales [1]:

- a) Los altos niveles de CO_2 producidos en el proceso de descarbonatación de la caliza, necesario para la producción de Cemento Portland (alrededor del 60% del total de emisiones directas de CO_2).
- b) La alta cantidad de energía necesaria para alcanzar los 1450°C que requiere el proceso de clinkerización, principalmente promovida por la incineración de combustibles fósiles (alrededor del 40% del total de emisiones directas de CO_2).

Lo anterior hace a la industria de la construcción una de las fuentes más importantes de generación de CO₂ antropogénico por manufactura de su principal material. En 2014, más de 4 billones de toneladas de Cemento Portland fueron utilizados a nivel global, más de la mitad de este en China [2]. Se estima que las emisiones de CO₂ provenientes de la industria del cemento representaron en años recientes alrededor del 5% del CO₂ total antropogénico [3]. En México, la industria del cemento tiene uno de los más bajos consumos de energía y huella de carbono si lo comparamos con otros sectores industriales como la industria petroquímica o la metalúrgica y siderúrgica [4]. Sin embargo, se espera un crecimiento en la producción y consumo de cemento del 50% en los próximos 35 años [1], por lo cual se deberán establecer estrategias de control y/o reducción de emisiones en el corto plazo.

De cara a esta problemática se han propuesto distintas soluciones, principalmente estas cuatro [5]:

- 1) Usar combustibles o materia prima alternativos para reducir las emisiones de CO₂ durante la fabricación del cemento.
- 2) Reemplazar la mayor cantidad posible de Cemento Portland con materiales cementantes suplementarios (ya sea agregados al cemento o directamente en la mezcla de concreto).
- 3) Desarrollar cementantes alternativos no basados en Cemento Portland (para lo cual se requeriría nueva normativa).

4) Capturar y secuestrar el CO₂ producido en las plantas cementeras.

Este trabajo de investigación se enfocará en la tercera de dichas soluciones y una opción a considerar en la búsqueda de cementos alternativos al Portland son los obtenidos por la hidratación del sulfato de calcio o yesos. Pero, considerar al yeso como principal constituyente conlleva problemas inherentes de este material, como las bajas resistencias mecánicas que éste desarrolla y el alto grado de solubilidad al agua.

1.2 Justificación y Alcance

El uso de yeso como cementante alternativo provee la disminución de energía necesaria, al requerir alrededor de 150°C en su proceso de deshidratación para su transformación en su principal producto cementante, el Plaster de París. Esto se traduce en un consumo de energía de 24-33% del necesario para la fabricación del Clinker, que es el ingrediente principal del Cemento Portland [6]. De la misma forma provee la menor producción de CO₂ al no requerir un proceso de descarbonatación de materia prima. La principal desventaja de este material frente al cemento Portland es el alto grado de solubilidad del yeso en presencia de agua, aproximadamente 2 g/L; lo cual restringe su utilización a ambientes interiores lejos de la humedad. De la misma forma sus bajas resistencias mecánicas, comparadas con las que fácilmente desarrolla el cemento.

Para resolver estos problemas, se utilizará una fase reactiva del yeso distinta a la que comúnmente se utiliza de forma comercial, la fase tipo anhidrita. Esta fase, presenta capacidad para desarrollar resistencias a la compresión más elevadas que el hemihidrato comercial (~4 MPa) [7], con el defecto de que su reacción es muy lenta o incluso nula en presencia de agua. Para ello se utilizará una serie de aditivos activadores de la reacción de la anhidrita, principalmente constituidos por sulfatos alcalinos [8].

En resumen, en esta investigación se analizará la reactividad en presencia de distintos activadores, y el desarrollo de propiedades mecánicas en presencia de materiales cementantes alternativos de un material cementante a base de yeso de desecho proveniente de la industria de cerámica sanitaria. Los moldes utilizados para la fabricación de muebles sanitarios de cerámica cumplen su función por un tiempo limitado debido a la pérdida de propiedades y son desechados sin tener una opción de reutilización. No obstante, al hablar de cementantes a base de yeso, el problema de la solubilidad limita su uso a interiores. Este estudio trata de demostrar que se le puede dar capacidad de reutilización al yeso y de resistir la humedad por medio de adicionar escoria de alto horno, microsílíce y aditivos activadores a la mezcla, esperando que el **C-S-H** producido de la reacción de la escoria le dé el carácter hidráulico a las pastas [9].

1.3 Hipótesis

El yeso dihidratado proveniente de moldes de desecho de la industria cerámica posee viabilidad de reutilización mediante su molienda y calcinación a altas temperaturas para formar anhidrita con reactividad hidráulica. La anhidrita sintetizada, se activará por medio de la utilización de agentes alcalinos y en mezclas con desechos industriales como la escoria de alto horno y el humo de sílice, formará un cementante alternativo con carácter hidráulico, estabilidad dimensional y resistencia mecánica superior a la de un yeso convencional.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo General

Analizar el efecto de la temperatura de calcinación en desechos de yeso provenientes de la industria cerámica sobre la formación de una fase de anhidrita. La anhidrita formada deberá utilizarse como componente en un sistema ternario que actuará como un cementante hidráulico con estabilidad dimensional y resistencia mecánica superior a la de un yeso convencional, cuando estos se activan alcalinamente.

1.4.2 Objetivos Específicos

- 1) Evaluar el efecto de la temperatura de calcinación del sulfato de calcio dihidratado proveniente de desecho industrial, sobre el cambio mineralógico y la reactividad hidráulica adquiridas.

- 2) Determinar el aditivo activador o mezcla de aditivos propicios para la reactividad y desarrollo de propiedades mecánicas del desecho calcinado.
- 3) Comparar el desarrollo de propiedades físicas y mecánicas debido a la hidratación de pastas de la anhidrita sintetizada.
- 4) Evaluar la estabilidad dimensional de morteros curados bajo agua, elaborados con cementantes compuestos a base de anhidrita, escoria de alto horno y microsílíce.

Capítulo 2. Marco Teórico

2.1 Cementantes Alternativos de bajo Consumo de Energía

En la década de 1970, los precios del petróleo aumentaron abruptamente en un mercado volátil, provocado por el embargo petrolero árabe de 1973 y el estallido de la revolución iraní en 1979 [10]. Es esta la razón, por la que en esta década la industria del cemento tuvo que realizar cambios considerables, como reducir su dependencia de petróleo y combustibles fósiles y en general mejorar su eficiencia en consumo de energía. Esto llevó a la implementación de hornos con precalentador/precalcinador, molinos de alta eficiencia y a la mejora de los sistemas de enfriamiento del Clinker. También hubo un cambio rápido alejándose del petróleo y hacia los carbones, coques y una amplia variedad de combustibles de desecho, como principal consumo de combustible para el horno de clinkerización. Estas nuevas tecnologías tuvieron beneficios a largo

plazo para la eficiencia global de la industria del cemento. Se redujo el requerimiento energético de combustible en el horno para la producción de Clinker (en Norteamérica) en un 40% durante las dos décadas a partir de 1973 [6].

La mayor parte de las emisiones de CO₂ antropogénico son un resultado directo de la quema de combustibles fósiles para producir formas de energía útiles. Por esta razón si se pudiera reducir la energía utilizada, disminuirá también el uso de combustibles y por consecuencia se reducirá la producción de CO₂. Una alternativa latente para la disminución de consumo de energía en la industria cementera, es la sustitución parcial de Cemento Portland por algún material cementante suplementario. Para la producción de Cemento Portland se necesitan temperaturas de 1450°C para calcinar la materia prima y producir las fases reactivas necesarias. Alcanzar esa temperatura representa un alto consumo de energía. Los cementantes suplementarios, al provenir de otros procesos industriales, no requieren necesariamente calcinarse para utilizarse como sustitutos parciales de Cemento Portland, solo en algunos casos requieren un acondicionamiento por medio de molienda. Otra ventaja de estos materiales, es que este remplazo parcial no representa una pérdida o disminución de las propiedades que desarrollaría un cemento sin remplazo, sino lo contrario. Hay investigaciones [11,12] que aseguran que incluso se mejoran algunas propiedades como la resistencia mecánica, las propiedades reológicas y en general densifican la matriz mejorando con esto aspectos de durabilidad.

Otra opción, es la búsqueda de cementantes alternativos al Cemento Portland que representen un ahorro de energía. Existen materiales con propiedades cementantes que datan desde mucho tiempo antes que el Cemento Portland, es el caso de la cal y el yeso. Estos cementantes cuentan con reacciones muy simples, solo requieren un proceso de calcinación de 850°C en el caso de la cal, y 130°C en el caso del yeso para volverlos reactivos, y solo con agregar agua presentarían un proceso de fraguado y endurecimiento. Las temperaturas de calcinación necesarias para estos materiales están muy por debajo de los 1450°C necesarios para el Clinker, pero estos materiales presentan problemas como materiales cementantes, los cuales son sus bajas resistencias mecánicas y su alta solubilidad, en el caso del yeso.

Actualmente el desarrollo de cementantes de bajo consumo de energía va enfocado en la utilización de materiales cementantes capaces de formar productos hidratados similares a los del cemento, pero necesitando ser “activados” generalmente por un medio alcalino. A estos cementantes se les da el nombre de *geopolímeros*, o cementos activados alcalinamente. Un diagrama de acuerdo a composición de distintos cementos incluyendo Cemento Portland y cementos activados alcalinamente es presentado en la Figura 1.

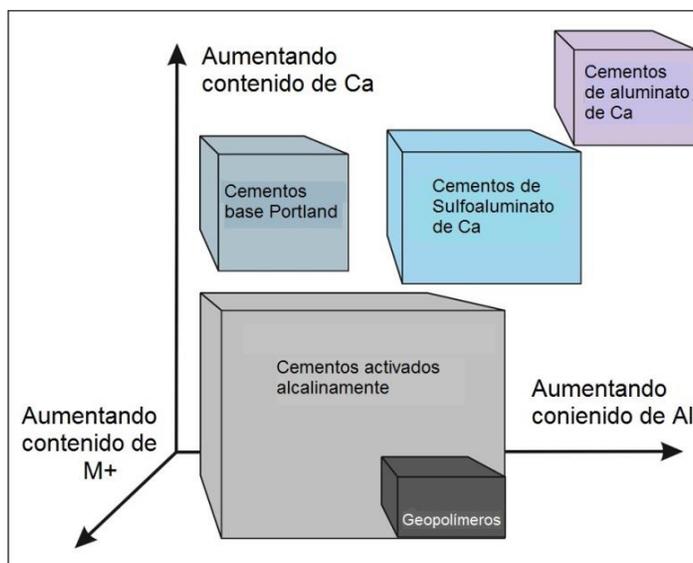


Figura 1. Composición química de distintos tipos de cemento (M+=iones alcalinos) [13]

Estos materiales por lo general constan de dos componentes: una fuente de aluminosilicatos y un activador alcalino, con una variedad de subproductos industriales y sólidos de aluminosilicato siendo utilizados como materias primas. Estos incluyen: escoria granulada de alto horno, escoria de fósforo granulada, escoria de acero, cenizas volantes de carbón, vidrio volcánico, zeolita, metacaolín, humo de sílice, y escoria no ferrosa, pero esta lista está en continua expansión [14]. Aunque el término geopolímero es generalmente utilizado para describir los productos de la reacción de aluminosilicatos alcalinos con hidróxidos alcalinos o soluciones de silicatos alcalinos, los geles geopoliméricos también se denominan comúnmente como “vidrio de aluminosilicato de baja temperatura”, “geocemento”, “cerámico ligado alcalinamente”, “concreto de polímero inorgánico” [15], etc. A pesar de esta variedad de nomenclaturas,

todos estos términos describen materiales sintetizados utilizando la misma química o una muy similar. La discusión sobre la aplicabilidad de estos términos será dejada de lado en este trabajo.

Otro término utilizado recientemente para referirse a otro cemento que hace uso de la activación alcalina es el de cementos *híbridos*. Estos cementos surgen de la combinación de los conocimientos del Cemento Portland y los cementos alcalinos. Esto permite elaborar cementos con bajos contenidos de Clinker (30-20%) y elevados contenidos de adiciones minerales, sin que ello repercuta en el desarrollo de propiedades mecánicas a edades iniciales y en el tiempo de fraguado, gracias al empleo de un activador alcalino [16, 17, 18]. Los cementos híbridos se presentan como una alternativa tecnológicamente viable a la industria cementera tradicional y por ello está siendo objeto de creciente interés a nivel mundial.

En este trabajo de investigación se hará uso de la activación alcalina de una escoria de alto horno en combinación con una matriz a base de yeso, dejando de lado el empleo de Cemento Portland en grandes cantidades. La reutilización de materiales que son un desecho, que a su vez resultan ser cementantes de bajo consumo de energía, como el yeso y la escoria de alto horno, hace a esta investigación rentable desde el punto de vista económico, social y ecológico.

2.2 Yeso, uno de los Primeros Cementantes

El yeso como mineral de sulfato de calcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) es uno de los materiales más abundantes de la tierra debido a que su formación es muy simple, se origina de la evaporación de sales disueltas en agua de mar o lagos salados que precipitan formando depósitos de “evaporita”. Esta “evaporita” está hecha principalmente del compuesto de yeso [19]. Ocurre naturalmente en forma de cristales tubulares exfoliables en láminas, con una dureza de 2 en la escala de Mohs y una gravedad específica de 2.32. Su color varia de blanco a blanco grisáceo; sin embargo generalmente presenta impurezas que le confieren variadas coloraciones entre las que se encuentran la arcilla, el óxido de hierro, sílice, caliza, etc. [7] (ver Figura 2)



Figura 2. Imágenes de yeso mineral [20]

Desde el punto de vista químico y de procesamiento, el yeso es el material de construcción procesado más simple. Es difícil dar una fecha precisa del descubrimiento de sus propiedades cementantes debido a su falta de

durabilidad en ambientes húmedos. Sin embargo, el primer uso del yeso que se puede datar con precisión es en un fresco encontrado en Çatal Hüyük en Anatolia (Turquía) hecho 9.000 años antes de Cristo [21].

Después de una temporal desaparición de la tecnología del yeso durante la edad media, ésta se reanudó durante el siglo XI en los monasterios y más tarde en las catedrales romanas y góticas. “Es a partir del siglo XV cuando se puede realmente hablar del yeso como material de construcción y es un hecho fortuito el que pone de manifiesto algunas de las ventajas de este material. Durante el reinado de Luis XIV en Francia, hubo un gran incendio en Londres: sólo los edificios revestidos con yeso aguantaron la catástrofe” [22]. Lavoisier y Le Chatelier son algunos de los nombres importantes en el desarrollo y conocimiento de la tecnología del yeso. La deshidratación del yeso implica un calentamiento a temperatura relativamente baja entre 120-160 ° C y su posterior rehidratación se produce en cuestión de minutos a temperatura ambiente.

En la actualidad, el yeso se utiliza más comúnmente como un material decorativo y como acabado aislante. Su uso se ve limitado a interiores por una razón en particular ya mencionada: presenta debilidad como material de construcción ya que pierde resistencia en condiciones húmedas debido a su disolución parcial de hasta 2 g/L. También se recurre a la fabricación de paneles de yeso en forma de placas, paneles o tableros industrializados que

consisten en una placa de yeso laminado entre dos capas de cartón. Estas placas de yeso se utilizan para particiones en interiores y revestimiento de paredes, techos y pisos. Las propiedades de los paneles de yeso pueden ser modificados [23] para cumplir con los requisitos específicos, tales como la resistencia al fuego, resistencia a la humedad, resistencia a los golpes, etc.

2.3 Procesamiento y Reactividad del Yeso

La Figura 3 representa el proceso de obtención del yeso como materia prima útil, pasando por procesos de trituración, secado, calcinación y molienda, resultando así el yeso calcinado y el yeso mineral como los principales productos comerciales.

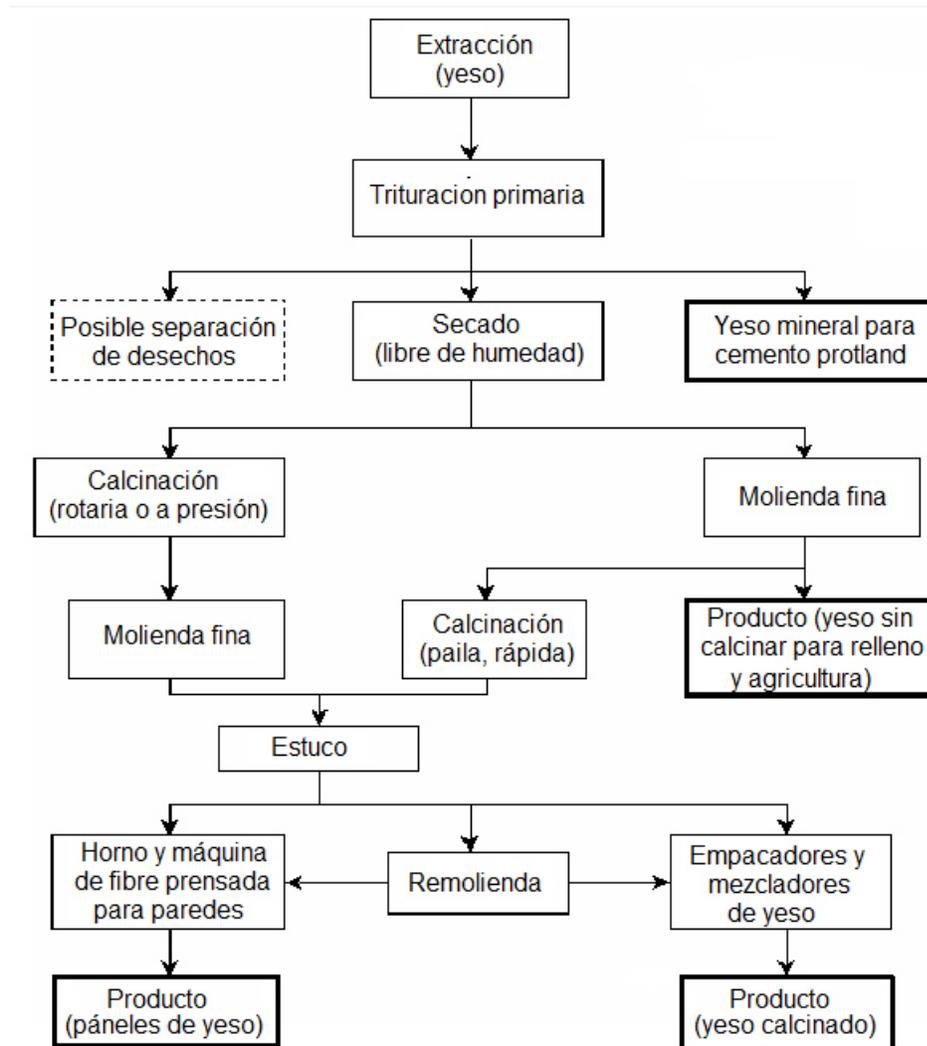


Figura 3. Proceso de producción de yeso comercial [7]

La fórmula presentada del compuesto de yeso es la correspondiente al sulfato de calcio dihidratado o yeso dihidratado (**DH**) por las dos moléculas de agua que presenta. Al ser sometido a un proceso de calentamiento de alrededor de 120-160°C su composición cambia al perder parte de esas moléculas de agua, transformándose en un yeso hemihidratado (**HH**). Este **HH** al ser combinado con las correctas proporciones de agua, o bien rehidratado vuelve a

convertirse en **DH** con tendencia de la masa suave a la rigidez es decir, un proceso de fraguado y endurecimiento, siendo este el proceso más conocido del yeso. En la Figura 4 se presenta un esquema representativo de tal mecanismo.

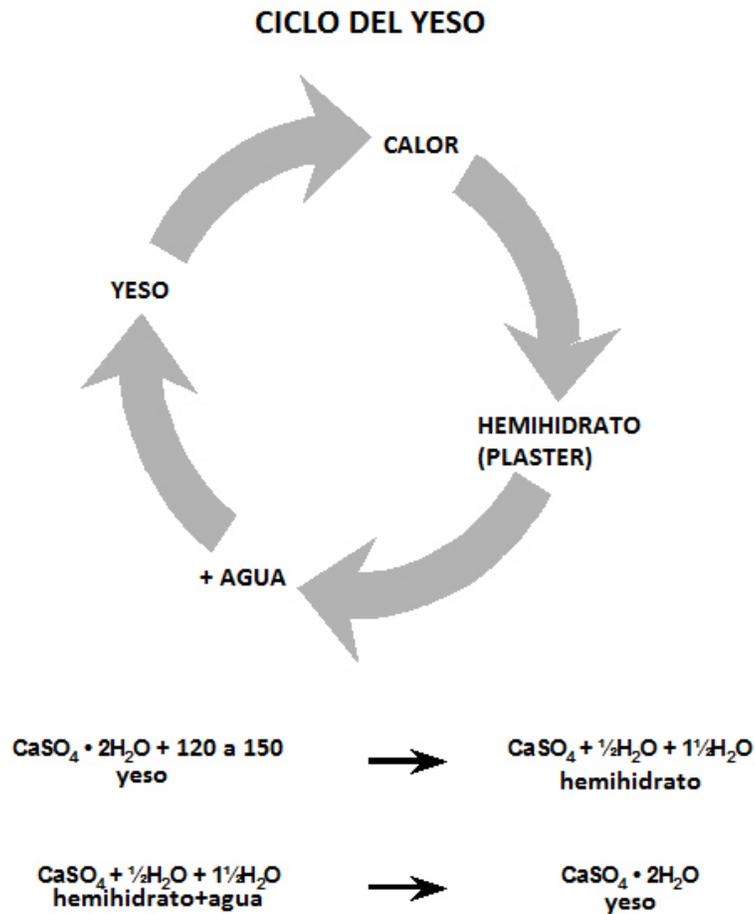


Figura 4. Ciclo yeso-hemihidrato [21].

2.4 Anhidrita

La anhidrita puede ser encontrada en forma de capas ligada a la formación del yeso a partir de la evaporación de los lagos salados. Esta formación depende tanto de la concentración de sales, como de la temperatura alcanzada durante la evaporación del lago. Si la evaporación se da con una salinidad entre 3.35 y 4.48 veces la salinidad normal del agua de mar y a una temperatura de alrededor de 30°C, se habrá de formar yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), pero si la salinidad supera ésta concentración la anhidrita será depositada en lugar del yeso a una temperatura por encima de los 42°C [24]. Por esta razón es más común encontrar yeso y no anhidrita.

Por otro lado, el yeso dihidratado (**DH**) al ser calentado a una temperatura de aproximadamente 120-160 °C se convierte en yeso hemihidratado (**HH**). Si se continúa calentando hasta una temperatura mayor a los 300°C, vuelve a cambiar su composición y estructura al perder completamente el agua químicamente enlazada convirtiéndose así en otra fase reactiva, yeso tipo anhidrita (**A**) de fórmula CaSO_4 . Tanto el aumento en la temperatura de calcinación por encima de 300°C así como las condiciones de dicha calcinación, pueden ocasionar que las propiedades de reacción varíen considerablemente. Es decir, es posible incrementar la reactividad de una fase por medio de cambios estructurales. Dichos cambios se resumen en la Figura 5 donde se muestran las variaciones de composición química sufridas por el sulfato de calcio sometido a procesos térmicos con diferentes condiciones. Por

otra parte, la Tabla 1 muestra las características de cada una de las fases posibles a formar durante tales procesos.

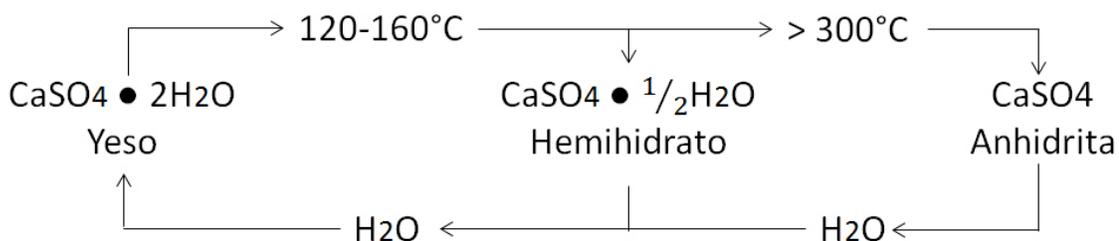


Figura 5. Calcinación del yeso [25]

Tabla 1. Fases en el sistema CaO-SO₃-H₂O [25]

Nivel de hidratación	Designación	Símbolo	Forma cristalina	Estabilidad Termodinámica
Anhidrita (CaSO ₄)	Anhidrita alta temperatura	A-I	Cúbica	>1800°C
	Anhidrita insoluble	A-II	Rómbica	<1800°C
	α- Anhidrita insoluble	A-IIIα	Hexagonal	Metaestable a cualquier temp.
	β- Anhidrita soluble	A-IIIβ		
Hemihidrato (CaSO ₄ ·0.5H ₂ O)	α-Hemihidrato	α-HH	Ortorrómbica	Metaestable a cualquier temp.
	β-Hemihidrato	β-HH		
Dihidrato (CaSO ₄ ·2H ₂ O)	Dihidrato (Yeso)	DH	Monoclínico	<45°C

Las fases parcialmente hidratadas (**A** ó **HH**) reaccionan con agua a temperatura ambiente o a temperaturas moderadamente elevadas para formar **DH**. La velocidad de hidratación es distinta para las diferentes fases, por ejemplo, el **HH** y la **A-III** se hidratan rápidamente, mientras que la hidratación de la **A-II** es lenta.

Actualmente el yeso es utilizado en la fabricación de Cemento Portland como regulador del fraguado y éste, cuando es tomado de forma natural, puede ser tanto yeso como anhidrita. En algunos países europeos, tanto el hemihidrato como la anhidrita son producidos de manera separada, para después mezclarse en ciertas proporciones para la fabricación de un cementante económico. También se utiliza como fertilizante y como mejorador de suelo en cuestiones agrarias [24].

2.4.1 Anhidrita a Partir de Yeso de Desecho:

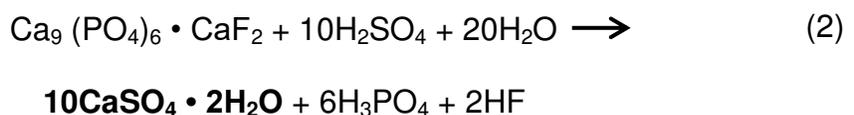
Dos principales grupos de subproductos de yeso han sido identificados, los yesos químicos y los desulfoyesos. Los primeros provienen de un proceso químico y los segundos de la desulfuración de gases en plantas eléctricas. Las composiciones de los subproductos difieren sustancialmente, principalmente en el contenido de impurezas. En el caso de los yesos químicos, el sulfato de calcio puede ser obtenido como subproducto de algunos procesos industriales. Actualmente existen muchos de estos subproductos en estudio [26]

como son los obtenidos de la producción de ácido fosfórico, ácido bórico, ácido cítrico, así como ácido fluorhídrico.

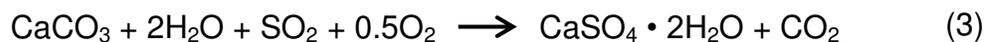
Éste último, obtenido de la reacción de espato de flúor (CaF_2) y el ácido sulfúrico (H_2SO_4). Como resultado de esta reacción (1) de materias primas se produce el ácido fluorhídrico (HF) y fluoranhidrita o anhidrita sintética como subproducto (CaSO_4) [27]. A la anhidrita obtenida, también llamada fluoryeso, ya se le emplea como regulador del fraguado en la fabricación del cemento, pero se estima que aproximadamente el 25% del fluoryeso producido es utilizado, el resto permanece como desecho [28,29 ,30].



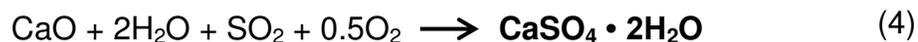
Otra gran fuente de obtención de anhidrita como subproducto es en el proceso de fabricación de ácido fosfórico de donde se obtiene el llamado fosfoyeso. La reacción (2) muestra la obtención de este material. La utilización de este material se ve un poco limitada debido a la cantidad de impurezas que suele contener. Estas impurezas no se pueden remover completamente por lavado o con tratamientos químicos. Pero cuando es calentado a altas temperaturas por encima de 700°C produce una anhidrita y las impurezas se vuelven inertes [8,31].



En el caso de los desulfoyesos, estos surgen en Japón en la década de los años 60's como resultado de la purificación de gases emitidos por plantas eléctricas. La meta de esta purificación era la reducción de las emisiones de SO₂ a la atmósfera. En el proceso de desulfuración, el SO₃ de la combustión de gases se encuentra en forma de un producto sólido de desulfuración. Desde el punto de vista ecológico, este producto debe ser reutilizado plenamente. La posibilidad de aplicación de los productos de desulfuración de gases de combustión depende de su composición y propiedades. El producto óptimo se obtiene por el método de desulfuración en húmedo, donde el sub-producto obtenido consta de más del 95% de sulfato de calcio dihidratado como se ve en la reacción (4). Los gases son pulverizados y colocados en un depurador (Ver Figura 6) en el cual son atomizados CaCO₃ o CaO según la reacción (3). La absorción del SO₂ se produce a través de las siguientes reacciones [32]:



ó



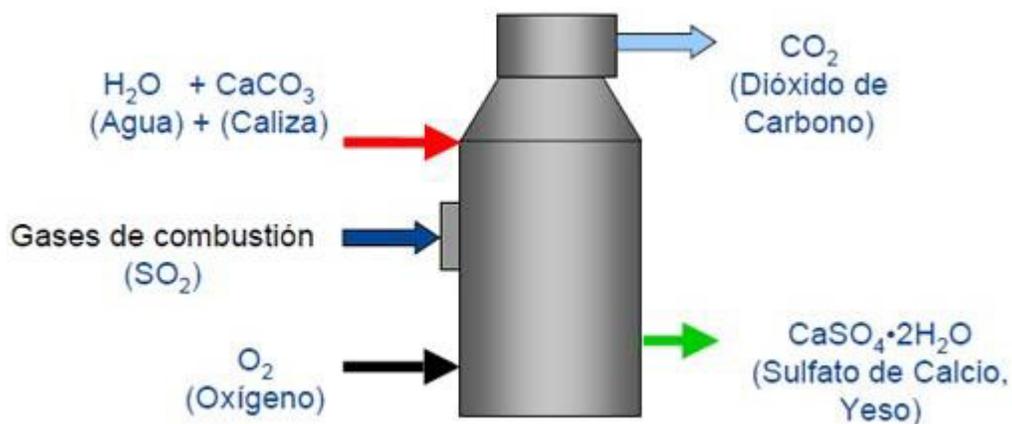


Figura 6. Proceso de Desulfuración [33]

En este trabajo de investigación se le dará un uso al yeso proveniente de una fuente distinta a las mencionadas anteriormente. La anhidrita será obtenida a partir de yeso de moldes para la fabricación de muebles sanitarios de cerámica. “Estos moldes tienen como principal función darle a la pasta cerámica las características de forma, dimensión, resistencia y tersura. Lo anterior se obtiene mientras se desarrolla la operación de drenado de la pasta, lo cual se da en el momento en que el molde de yeso absorbe el agua contenida en la pasta cerámica y durante su posterior contracción, lo que permite posteriormente desmoldar y manipular la pieza cerámica que se habrá de fabricar” [34]. La pasta cerámica es fabricada a partir de arcilla, caolín y cuarzo. La consistencia líquida de dicha masa de cerámica sanitaria permite el colado y el endurecimiento de la pieza en bruto directamente en los moldes [35]. Estos moldes son desechados constantemente, ya sea porque se vuelven inservibles por malos manejos que llevan a la ruptura de estos, o por que las capas

superficiales que están en contacto con la masa cerámica pierden su capacidad de absorción y comienzan a perder su forma.

Este desecho es un sulfato de calcio **DH** fabricado a partir de un **HH** comercial. Las principales impurezas encontradas en este desecho pueden ser residuos orgánicos probablemente obtenidos debido a que el molde ya inservible se tira de manera indistinta a la intemperie, así como residuos de silicio y magnesio principalmente provenientes de la materia prima utilizada para la fabricación de la pasta cerámica. Algunas de estas impurezas difícilmente pueden ser removidas, de ahí la importancia de determinar si intervienen de alguna forma en la reacción esperada de este desecho al querer reutilizarlo.

Además de reutilizar este desecho, al mejorar las propiedades del yeso las posibilidades de utilización de este cementante serán más amplias y representará una alternativa económica y de bajo impacto ambiental en materia de cementantes.

2.5 Materiales Cementantes Suplementarios

En la introducción de este trabajo, ya se mencionaron algunos datos y números sobre la relación que hay entre la producción de Cemento Portland y

la producción de CO₂. Para cuantificar de una manera sencilla la aportación del cemento a la producción de CO₂ basta con observar la siguiente relación: Cada tonelada de cemento producida por el sistema convencional produce una tonelada de CO₂ [36]. Teniendo en cuenta que el cemento es el elemento fundamental del concreto, y éste es, junto con el acero y el aluminio, los productos más consumidos mundialmente en la construcción, la utilización de materiales cementantes suplementarios o incluso alternativos al cemento Portland se vuelve de suma importancia.

“Los materiales alternativos tienen cabida como materias primas o materiales cementosos de reemplazo parcial o total del cemento Portland. Parte de la generación de CO₂ viene de la descarbonatación del CaCO₃ que representa alrededor del 80% de la materia prima (0.3Kg CO₂ /Kg cemento), por esta razón el uso de fuentes de CaO diferentes puede aliviar parcialmente tal situación. Por otro lado, es posible usar cenizas y escorias como materias primas” [37].

Esta es la principal razón por la que en la actualidad, las investigaciones en materia de cementantes se enfocan en la búsqueda de cementantes suplementarios y alternativos al Cemento Portland y en la mejora de las propiedades de estos. Actualmente la industria del Cemento Portland ya ha tomado cartas en este asunto, implementando la utilización de cementos compuestos (**CPC**) al sustituir una fracción del cemento por algún material

cementante suplementario. Algunos cementantes suplementarios utilizados en la actualidad se muestran en la Figura 7.

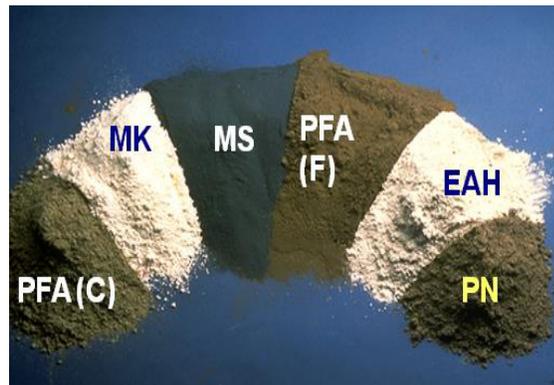


Figura 7. Distintos materiales cementantes suplementarios usados en la actualidad (De derecha a izquierda: Ceniza Volante clase C, Metacaolín, Microsílice, Ceniza Volante Clase F, Escoria de Alto Horno, Puzolanas Naturales) [38].

El término *cemento compuesto* es usado para nombrar a aquellos cementos que contienen una adición mineral en combinación con el Cemento Portland y existe una variedad de sub-productos provenientes de otras industrias que actualmente son aceptados y utilizados como adiciones minerales. Estos materiales pueden poseer propiedades cementantes por sí mismos al requerir solo agua para la reacción, pueden ser materiales con hidraulicidad latente al requerir la presencia de “activadores” para que se dé la reacción, o pueden ser puzolánicos al requerir la presencia de hidróxido de calcio y agua para su reacción [25].

Los cementantes compuestos usualmente contienen solo un componente en adición al Cemento Portland. Aquellos que contienen dos o más componentes son llamados *cementos multicomponentes*. Los cementos multicomponentes también se pueden producir al combinar dos o más cementantes sin adicionar Cemento Portland al sistema, estos pueden producirse mediante la molienda en conjunto de todos los constituyentes, o por la adición de los distintos componentes durante el mezclado.

En la actualidad, ASTM engloba estos materiales en dos clasificaciones diferentes: puzolanas naturales y cenizas volantes por un lado y la escoria de alto horno (**EAH**) por el otro, en sus normas ASTM C 618 [39] y ASTM C 989 [40] respectivamente. La razón por la que se hace esta distinción entre puzolanas y escorias radica en su composición química, y se puede ver gráficamente en el diagrama ternario presentado en la Figura 8, donde se observan algunas de las puzolanas y escorias de acuerdo a su composición.



Figura 8. Composición química aproximada de los materiales suplementarios empleados en construcción [37].

2.5.1 Escoria de Alto Horno (EAH)

El ACI 116R define las escorias como el producto no metálico, que consiste esencialmente de silicatos y aluminosilicatos de calcio y de otras bases, que se desarrolla en un estado fundido simultáneamente con hierro en un alto horno [41]. La operación de un alto horno corresponde a un proceso químico-metalúrgico que implica reacciones de reducción para obtener metal fundido (arrabio). Los materiales básicos empleados para fabricar arrabio son mineral de hierro, coque y fundente (caliza), los cuales interactúan en un sistema a contracorriente dentro del horno para la formación del hierro. La Figura 9 esquematiza el proceso y muestra las reacciones químicas fundamentales a la altura aproximada del horno donde se llevan a cabo.

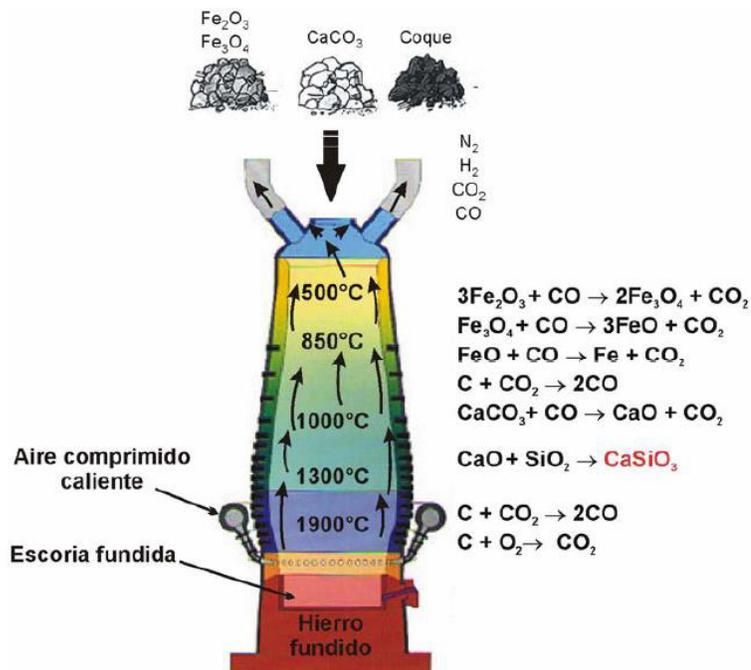


Figura 9. Esquema de operación de un alto horno [7].

La **EAH** es un compuesto de óxidos formado como un líquido alrededor de 1500°C, cuando la caliza ($CaCO_3$) neutraliza las porciones del mineral sin valor industrial que acompaña a los minerales de hierro al combinarse con la SiO_2 y Al_2O_3 presentes para formar un material de silicatos y aluminosilicatos cálcicos de composición variable [42]. Cuando el mineral de hierro, coque y piedra caliza se funden en el alto horno, dos productos son obtenidos: fundido de hierro, y la escoria fundida. Esta última es más ligera y flota en la parte superior del hierro fundido. La escoria fundida comprende principalmente silicatos de alúmina del mineral de hierro original, junto con algunos óxidos de la piedra caliza.

El proceso de granulación de la escoria implica enfriamiento de escoria fundida a través de chorros de agua a alta presión. El enfriamiento rápido impide la formación de cristales más grandes, y el material granular resultante comprende alrededor de 95% de aluminosilicatos de calcio no cristalinos [43]. La **EAH**, para que pueda ser útil en la fabricación de materiales cementosos, debe enfriarse rápidamente por debajo de 800°C a la salida del horno con el fin de que solidifique con una estructura amorfa similar a la de un vidrio.

La principal diferencia de estos materiales frente a las puzolanas, es que en la composición química de las escorias también se cuenta con calcio. Lo cual le da la propiedad de formar productos de hidratación con capacidad cementante y de carácter hidráulico parecidos a los formados por el cemento portland al combinarse con agua y con la adición de un activador. Esta propiedad les da el nombre de materiales con hidraulicidad latente. Un cemento hidráulico latente se define como un material que posee propiedades cementantes por sí mismo, pero requiere de activación para desarrollarlas. La activación puede ser térmica, mediante aumento de temperatura de curado; química, con adición de reactivos para acelerar los procesos de hidratación; o mecánica por medio de molienda, con el propósito de aumentar el área superficial del material [7].

Desde 1950, la escoria de alto horno granulada fue utilizada con dos fines principales dentro de la industria cementera: como materia prima para la

manufactura del cemento Portland y como material cementante combinado con cemento Portland, cal hidratada, yeso o Anhidrita [41]. Se puede definir como un material de potencial hidráulico *per se*, no metálico que consiste básicamente en silicatos y aluminosilicatos de calcio en estado amorfo. El material granulado es después acondicionado mecánicamente hasta un tamaño de partícula de menos de 45 μm para alcanzar una finura o área superficial Blaine de 400 a 600 m^2/kg . La masa específica relativa para la escoria granulada de alto horno molida es de 2.85 a 2.95 y su masa unitaria varía de 1050 a 1375 kg/m^3 [38].

Tabla 2. Composición química (% en peso) de escorias de alto horno [7, 42].

Región	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	MnO	S
UK	40	35	16	6	0.8	0.6	1.7
Canadá	40	37	8	10	1.2	0.7	2.0
Francia	43	35	12	8	2.0	0.5	0.9
Alemania	42	35	12	7	0.3	0.8	1.6
Japón	43	34	16	5	0.5	0.6	0.9
Rusia	39	34	14	9	1.3	1.1	1.1
Sudáfrica	34	33	16	14	1.7	0.5	1.0
EUA	41	34	10	11	0.8	0.5	1.3
México	40	33	15	11	<1	<2	<3

2.5.2 Microsílice

La Norma ASTM C618, define una puzolana como un material silíceo o sílico-aluminoso que, por sí mismo, posee poco o ningún valor cementante pero finamente molido y en presencia de humedad, reacciona químicamente con el hidróxido de calcio, Ca(OH₂), a temperatura ordinaria y forma compuestos de

propiedades cementantes [44]. Algunas de las puzolanas más utilizadas e investigadas actualmente son tanto la ceniza volante como la microsílíce. En este proyecto se hará uso de una puzolana en específico la cual será la microsílíce (**MS**). La **MS** es un subproducto que se origina de la reducción de cuarzo de elevada pureza con carbón en hornos de arco eléctrico para la producción de silicio metálico y ferrosilicio. Mediante procesos de separación de los silicatos y el dióxido de silicio, se puede obtener el silicio metálico, que se caracteriza por poseer hasta un 99.5% de pureza [45]. Precisamente esta separación de silicatos es lo que genera el **MS** como desecho. La **MS** es llevada entonces fuera del horno por medio de ventiladores, a menudo a través de un precolector y un ciclón el cual remueve las partículas más gruesas y carbón sin quemar y es acarreada hacia una serie de filtros especiales (Ver Figura 10).

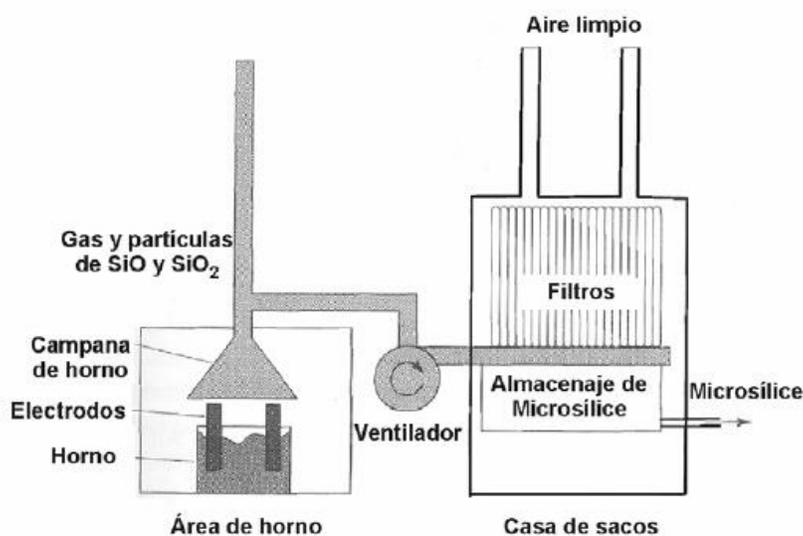


Figura 10. Esquema de operación de un alto horno [7].

El interés en el uso del **MS** se inició con la aplicación del control de la contaminación del aire en muchos países, lo que implica que la industria tuvo que dejar de liberar **MS** junto con otros gases de combustión a la atmósfera. Esto requirió el uso de dispositivos especiales para la acumulación de materiales finos. La cuestión pendiente era qué hacer con el material recogido. En un esfuerzo por encontrar una solución a este problema, se iniciaron estudios para encontrar un uso adecuado para el **MS**. Después de algunas investigaciones, se encontró que el **MS** podría ser utilizado como un material puzolánico muy reactivo en el concreto [46].

El contenido de SiO_2 en la **MS** y la cantidad de **MS** producido, dependen del producto que se esté produciendo. En el caso del silicio metálico y ferrosilicio, 550 kg y 350 kg de **MS** son producidos por tonelada respectivamente. Al producir ferrosilicio, el contenido de SiO_2 en la **MS** obtenida varía entre el 84% y el 91%, mientras que al producir silicio metálico el contenido será entre 87% y 98% [46]. La producción y utilización de **MS** a nivel mundial en 1988 se reporta en la Tabla 3.

Tabla 3. Promedios anuales de producción y utilización de microsílíce [46].

País	Microsílíce x10 ³	
	Producción	Utilización
Australia	60	20
Canadá	23	11
China	N/A	N/A
Dinamarca	N/A	N/A
Francia	60	N/A
Alemania	25	N/A
India	N/A	N/A
Japón	25	N/A
Holanda	N/A	N/A
Noruega	140	40
Sudáfrica	43	N/A
Suecia	10	1
Reino Unido	N/A	N/A
Estados Unidos	100	2

Datos precisos y recientes sobre la producción anual de humo de sílice en el mundo no están disponibles debido al carácter reservado de la industria de las aleaciones. Se pudiera tratar de estimar de acuerdo a la producción anual de silicio metálico y ferrosilicio, pero se desconoce si todo el **MS** producido durante estos procesos es recolectado. Desde 1988 a la fecha, China, España y Rusia también participan en la producción de **MS** y dicha producción asciende a 1.5 millones de toneladas por año, siempre y cuando todos los hornos estén funcionando y recolectando el **MS** producido, y en un escenario altamente desfavorable solo estarían recolectando el 80% del **MS** producido [47]. Actualmente, Estados Unidos (0.3 millones de Ton.), China

(0.15 millones de Ton.), Rusia (0.15 millones de Ton.) y Noruega (0.12 millones de Ton.) son los principales productores de **MS** [48]. La Microsílice se presenta en cuatro formas: polvo, en suspensión, densificada y peletizada.

Microsílice en polvo.- La **MS** recolectada esta en forma de polvo muy fino. Su densidad aparente es de 130 a 430 kg/m³. Debido a su baja densidad puede haber problemas de manejo y transporte.

Microsílice en Suspensión.- Estas suspensiones pueden tener una densidad de aproximadamente 1320 kg/m³, esto depende directamente del contenido de sólidos de la **MS**. El contenido de sólidos en una **MS** en suspensión puede variar entre el 42% y el 50% en masa.

Microsílice densificada.- Su densidad aparente varía entre 500 y 700 kg/m³, Esto es suficientemente pesado para evitar los problemas que presenta en polvo. Un método para producir **MS** densificada es soplando aire comprimido desde la parte inferior de los silos llenos de **MS** en polvo. Al hacer esto las partículas se mueven y aglomeran.

Microsílice peletizada.- La **MS** en polvo puede ser peletizada al mezclarla con agua. El proceso de peletización no es un proceso reversible.

Estas pelets son demasiado duras para romperse durante la fabricación del concreto, esto dificulta su uso como aditivo mineral en la producción de concreto, sin embargo, las pelets pueden ser trituradas en conjunto con el clinker [46]. La **MS** utilizada en este trabajo será en su presentación en polvo, para ser agregada directamente al momento del mezclado.

Capítulo 3. Antecedentes

3.1 Cementantes a Base de Yeso

Debido a que el yeso puro es relativamente suave y soluble en agua, las investigaciones recientes se han enfocado hacia tal problema combinando sulfato de calcio con otros cementos hidráulicos. Algunos trabajos presentan información de parámetros como resistencia, estabilidad dimensional y trabajabilidad evaluados en compuestos curados bajo diversas condiciones, mostrando así, la viabilidad de estos para su empleo en la vida cotidiana. Estos cementos pueden aplicarse donde las mezclas de sulfato de calcio tradicional no soportaría, con ventajas estéticas y de densidad. Aunque este tipo de cementos no reemplazaría al cemento Portland en muchas aplicaciones, existen muchos usos donde es posible emplearlos como alternativa importante al cemento Portland.

Inicialmente se pensó en la posibilidad de hacer mezclas de yeso en combinación con Cemento Portland en proporciones tan altas como 50:50. Estos cementos se desintegraron en menos de un año debido a la formación tardía de fases expansivas a pesar de que probaron distintos métodos de curado para tratar de mitigar este problema [49]. Algo interesante ocurrió en trabajos de Bentur [50] y Kovler [51] en 1994, donde realizaron mezclas con contenido de yeso del 65% hasta el 85% con Cemento Portland y un remplazo parcial de Cemento Portland por microsílíce. Los estudios demostraron que con la adición de la microsílíce las mezclas superaban por el doble la resistencia del yeso puro, además los cristales del yeso se recubrían con los productos del cemento, evitando así su solubilidad en agua. Sin embargo, las mezclas sin microsílíce se desintegraron en menos de 200 días. De esta forma se establece el beneficio de la microsílíce para controlar o disminuir la formación tardía de fases expansivas.

3.1.1 Propiedades de los Cementantes base Yeso

Se han llevado a cabo estudios para mejorar las propiedades del yeso. Singh y colaboradores en 1995 [8], calcinaron fosfoyeso a una temperatura de 700-800°C formando anhídrita. Dieron una explicación al por que con la adición de activadores se acelera la reacción de la anhídrita que por sí sola es muy lenta. Realizaron la mezcla de esta anhídrita activada con escoria de alto horno y obtuvieron que en una proporción de 50:50 de anhídrita y escoria se alcanzaron más de 30 MPa de resistencia a la compresión a los 28 días. A las

resistencias obtenidas, ellos dan la explicación de que son debidas a la transformación de anhidrita a yeso y la formación de productos de hidratación como etringita y tobermorita de fórmulas $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ respectivamente.

También Singh y colaboradores en otra investigación en 1995 [52], determinaron que en una mezcla de proporciones iguales de fosfoyeso calcinado y ceniza volante, con pequeñas adiciones de cal y cemento Portland, se obtienen mejores resistencias a la compresión que en las mismas muestras que no contaban con la ligera adición de cemento Portland. En esta misma investigación se elevó la temperatura de curado de 27 a 50 °C para mejorar la resistencia a la compresión.

El uso de hemihidrato de yeso de desecho en combinación con escoria de alto horno y arena de escoria y arena sílica como agregados para formar morteros, fue registrado por Escalante y colaboradores en 2009 [53]. Los morteros desarrollaron buena resistencia y resultaron ser a prueba de agua, aun después de 90 días de curado en inmersión total en agua. El uso de arena de escoria fue mejor que la arena sílica, esto fue explicado por las reacciones de la escoria que participaron después para densificar la microestructura con gran aumento en la resistencia. También fue mencionado un efecto de curado

interno debido a la naturaleza porosa de la escoria, que atrapo partículas de agua para servir como reserva para reacciones posteriores.

Otra investigación que data la combinación de hemihidrato de yeso con escoria de alto horno fue la desarrollada por Camarini y colaboradores en 2011. En este caso se combinó hemihidrato de yeso con un Cemento Portland de alto horno CP-III que, según normativas brasileñas [54], lleva en su composición del 35 al 70% de agregado siderúrgico de alto horno [55]. Se comprobó que el desempeño de estas mezclas en ambiente externo fue similar al del yeso solo en ambiente interno. Esto debido a que la microestructura es más compacta y una película de **C-S-H** cubre las agujas de yeso dihidratado, protegiéndolas del ataque del agua [56].

El uso de hemihidrato en combinación con escoria de alto horno y una puzolana como microsílíce o ceniza volante fue abordado por Magallanes y colaboradores en 2012 [57]. Los resultados mostraron que es posible triplicar la resistencia a la compresión. El mecanismo de reacción se entiende como la reacción total del hemihidrato en las primeras 24 horas, seguido de la lenta reacción de la escoria y de las puzolanas, y de la reacción de los sulfatos con el aluminio para formar etringita. Se notó excelente estabilidad dimensional y baja densidad. El presente trabajo es muy similar al último mencionado, con la diferencia de que en esta ocasión, se utilizará anhidrita en lugar de hemihidrato

como fase reactiva de CaSO_4 , buscando con esto que las resistencias mecánicas sean mejores a las mostradas por Magallanes y colaboradores, que solo llegaron a 12 MPa.

3.1.2 Reactividad de los Cementantes base Yeso

La reacción de un cemento de yeso elaborado a base de sulfato de calcio en forma anhidra (**A**) o hemihidratada (**HH**) con el agua para fraguar y endurecer es por medio de crecimiento e interacción de cristales de dihidrato (**DH**). Este proceso tiene lugar por medio de mecanismos de disolución de reactantes y precipitación de productos en el espacio inicialmente ocupado por el agua. Con la diferencia de que si el cementante proviene de un sulfato de calcio **HH**, la reacción es acompañada de una intensa liberación de calor y un fraguado rápido; y si proviene de sulfato de calcio **A** la reacción es tan lenta que requiere de activadores químicos para funcionar como puntos de nucleación heterogénea para formar cristales de **DH**.

Magallanes y colaboradores en 2014 [58] hicieron una comparativa entre utilizar hemihidrato y anhidrita como fuentes de sulfato de calcio para la formación de un cementante alternativo base yeso. Realizaron mezclas con contenidos de sulfato de calcio entre el 30% y el 70%, siendo este sulfato de calcio de hemihidrato comercial o de anhidrita de desecho, en combinación con escoria de alto horno y pequeñas adiciones de microsílíce y ceniza volante.

Establecieron que las resistencias iniciales de las mezclas se debieron a la rápida formación de yeso. Mientras que la anhidrita reaccionó más lento, dio lugar a mejores propiedades mecánicas.

La reacción de hidratación de estos cementos puede ser seriamente modificada por parámetros como la temperatura, el pH, la relación agua/sólidos o por adiciones de agentes químicos, como fue comprobado por Magallanes y colaboradores en 2009 [59]. En este trabajo, la adición de ácido cítrico y málico modificó radicalmente el mecanismo de reacción del hemihidrato y la morfología de los cristales de yeso obtenidos de la reacción (Ver Figura 11). Se puede observar que también la variación del pH influye considerablemente en la microestructura del yeso obtenido.

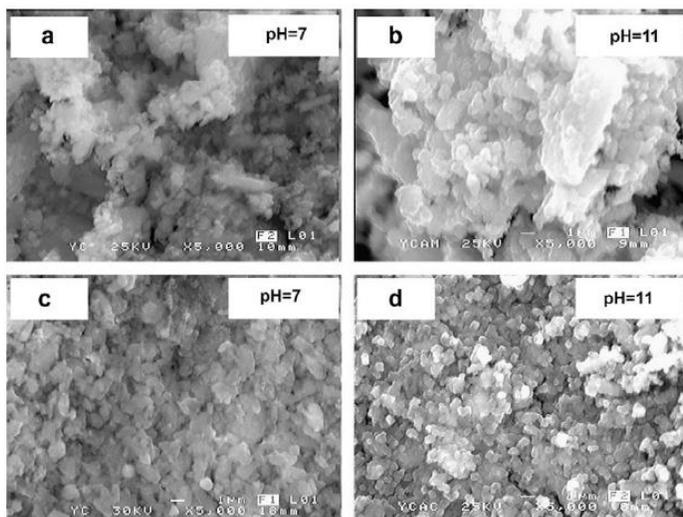


Figura 11. Imágenes MEB de hemihidrato hidratado a 7 días. (a) - (b) ácido cítrico 0,02%, (c) - (d) ácido málico 0,02%. [59].

3.1.3 Clasificación de los Cementantes base Yeso

La norma española RY-85 establece cinco tipos de yeso, menciona su constitución, resistencia y usos.

Yeso grueso de construcción.- Está constituido fundamentalmente por sulfato de calcio **HH** y **A** artificial, con la posible incorporación de aditivos reguladores del fraguado.

Yeso fino de construcción.- Está constituido fundamentalmente por sulfato de calcio **HH** y **A** artificial de granulometría más fina que el anterior, con la posible incorporación de aditivos reguladores del fraguado.

Yeso de Prefabricados.- Está constituido fundamentalmente por sulfato de calcio **HH** y **A** artificial, con una mayor pureza y resistencia que los yesos de construcción.

Escayola.- Está constituida fundamentalmente por sulfato de calcio **HH**, con la posible incorporación de aditivos reguladores del fraguado y con una resistencia mínima a flexotracción de 30 kg/cm².

Escayola especial.- Está constituida fundamentalmente por sulfato de calcio **HH**, con la posible incorporación de aditivos reguladores del fraguado, con mayor pureza que la escayola y con una resistencia mínima a flexotracción de 35 kg/cm² [60].

3.1.4 Usos y Aplicaciones de estos Cementantes

Uno de los principales usos de los cementos base yeso en general, es debido a su propiedad y capacidad de proveer protección contra el fuego. Esta es una de las razones por las que el uso del yeso se volvió popular en primer lugar. Existen investigaciones enfocadas en explicar cómo es el comportamiento del yeso en condiciones de incendio, y de su utilidad para proteger otros materiales de construcción como la madera [61, 62]. La cinética de reacción del yeso en condiciones de fuego es propuesta por Kolaitis y Founti [63], y aseguran que este comportamiento es debido a la naturaleza endotérmica de la deshidratación del yeso y a que el yeso contiene cerca del 21% en peso de agua químicamente enlazada a su estructura. Esta deshidratación ocurre en dos etapas, en la primera yeso pierde el 75% del agua formando sulfato de calcio **HH**, y en una segunda etapa pierde el 25% restante de agua formando sulfato de calcio **A**. Ambas reacciones son endotérmicas y requieren una cantidad importante de energía para completarse. Por esta razón, la transferencia de calor a través del yeso se detiene hasta que este proceso se completa.

Además de esta propiedad, que es inherente del material, se han investigado combinaciones con otros materiales ya sea como constituyentes cementantes, como agregados minerales o sólo como aditivos para mejorar propiedades como tiempo de fraguado, trabajabilidad, la resistencia a la solubilidad y resistencia a la compresión. Un caso particular de un cementante

base yeso con contenidos de otros cementantes se da en la región de Ademuz, España, donde el yeso es el material utilizado para construcción de pilares, muros y pisos, incluso en casas de varios niveles. El uso de este material en esta región en particular se da por la abundancia del mismo, y su fabricación y acondicionamiento como material cementante se da de forma rudimentaria y tradicional. El material se calcina a una temperatura que oscila entre los 350° y los 900° C, esto y el alto contenido de impurezas de la materia prima como son sílica amorfa y arcilla en un contenido del 20%, es lo que le da la resistencia a la solubilidad para permitir su uso en ambientes exteriores. El producto final de este cementante se caracteriza por la presencia de yeso **DH**, fases de silicato de calcio hidratado (**C-S-H**) y posible carbonato de calcio [64].

Se han elaborado estudios para utilizar materiales de este tipo para la fabricación de muros [65, 66]. Probaron distintos métodos de curado en diferentes condiciones y reportan una considerable pérdida de resistencia mecánica al ser curado en agua, además la absorción de agua aumenta con el aumento del contenido de CaSO_4 . Reportan buenas resistencias mecánicas alcanzadas (entre 10 y 13 MPa) pero recomiendan restringir su utilización a interiores. De la misma forma, Singh y colaboradores en 1992 [67] realizaron mezclas de fosfoyeso con Cemento Portland y una puzolana, ya fuera ceniza volante o escoria de alto horno. Las resistencias reportadas resultaron superiores en las mezclas con escoria de alto horno (35 MPa) que en las mezclas con ceniza volante (22 MPa) a los 28 días de curado. Estas

resistencias las atribuyen a la hidratación rápida de yeso y del cemento, y a la posterior formación de etringita y tobermorita. La utilización que ellos proponen para este material es como materia para fabricación de tabiques y como mortero de unión para mampostería.

3.2 Cementantes Hidráulicos Puzolánicos y Alcalinos a base de Escoria

El interés en cementos que contengan altas proporciones de desechos o materiales sin procesar y nuevos tipos de cementos diseñados para utilizar diferentes subproductos de la industria y materiales de desecho está en constante crecimiento. El futuro está en la combinación de diferentes cementantes en la fabricación de sistemas más durables. No solo para fabricar cementos y concretos más económicos sino también para dar propiedades apropiadas para un propósito determinado. Se ha comprobado que los cementos sustituidos o incluso cementos basados exclusivamente en productos de desecho pueden proporcionar mejoras en las propiedades del Cemento Portland [68].

Es el caso de las escorias de procesos metalúrgicos, de las que la escoria de alto horno (**EAH**) es una de las más investigadas y ha resultado ser una de las más efectivas en la fabricación de cementos y concretos. Este cemento se produce por:

1. Molienda conjunta del clinker de cemento Portland con la escoria granulada de alto horno.
2. Mezcla del cemento portland con la escoria granulada de alto horno finamente molida
3. Una combinación de molienda conjunta y mezcla.

La ASTM C 595 establece tres clases principales de cementos adicionados:

Tipo IS Cemento portland con escoria de alto horno

Tipo IP Cemento portland puzolánico

Tipo IT Cemento ternario.

Según otra clasificación proporcionada por la Portland Cement Association, en el Tipo I (SM), el contenido de escoria es menor que 25% de la masa del cemento final, éste también conocido como cemento modificado con escoria. Mientras que en el Tipo IS, el contenido de escoria de alto horno varía entre 25% y 70% de la masa del cemento, éste también conocido como cemento Portland de alto horno. En el tipo S, el contenido mínimo de escoria es del 70% de la masa del cemento en cuyo caso es conocido como cemento de escoria de alto horno [38].

3.2.1 Cementos Combinados Cemento Portland- Escoria de Alto

Horno

La utilización de concretos y cementos fabricados con altos grados de sustitución de Cemento Portland ha sido investigado en diferentes partes del mundo. En Corea del Sur, la relación típica de cemento, **EAH** y ceniza volante para la fabricación de concretos mezclados con altos contenidos de **EAH** y ceniza volante es de 4:4:2. Incluso, actualmente muestran interés en el uso de una relación 3:5:2, disminuyendo así aún más el contenido de cemento y aumentando el de la **EAH** [69].

En los Emiratos Árabes Unidos, en 2014 se realizó un concurso por la mejor propuesta de fabricación de “concreto sustentable” y “menor huella de carbono”. Se presentaron 13 mezclas de concreto elaboradas con altos contenidos de **EAH** que van desde el 50% al 80% de remplazo de Cemento Portland para reducir la huella de carbono. Los ganadores fueron las mezclas que sustituían el 80% y el 60% con relaciones agua/cemento de 0.35 y 0.38 respectivamente [70].

3.3 Mecanismos de Activación de Cementantes Alternativos

3.3.1 Activación de Anhidrita

Estudios previos han demostrado que la anhidrita acelera su reacción con la utilización de activadores como son los sulfatos de álcalis y se ha determinado que es por un proceso de disolución- nucleación.

Uno de los mecanismos plausibles para el desarrollo de la hidratación de la anhidrita parece tener lugar mediante la producción de yeso a través de la formación de sales inestables de transición durante la hidratación. Estas sales se forman por la concentración de partículas coloidales de activadores en las moléculas de anhidrita sobre su superficie en la solución insaturada. Como resultado de ello, los centros de nucleación son establecidos y alrededor de ellos la cristalización se inicia en cuanto la solución se vuelve sobresaturada. Las sales inestables se descomponen a diferentes iones (iones Ca^{+2} , cationes del activador, iones SO_4^{-2}) fijando agua a la anhidrita para formar agujas entrelazadas intercaladas con cristales en forma de prismas y tubulares [8].

3.3.2 Activación de Escoria

Algunos activadores como el hidróxido de sodio, hidróxido de calcio y el yeso son bien conocidos como aceleradores de la hidratación de la escoria [71,72]. Esto sucede al elevar el pH de la mezcla y provocar que la capa vítrea e impermeable formada de aluminosilicatos hidratados al exterior de los granos de escoria se rompa y el SiO_2 y más el Al_2O_3 se liberen de esta capa [73].

Capítulo 4. Desarrollo Experimental

La investigación se dividió en tres etapas principales. La primera se enfocó principalmente en determinar la reacción hidráulica del yeso de desecho calcinado a 500°C para obtener una fase tipo anhidrita (**A**). Para esto se utilizaron distintos aditivos que activan la reacción de la **A**, la cual es nula sin estos aditivos. Se diseñaron 18 sistemas diferentes de yeso (**A**) con pequeñas adiciones de estos aditivos sin superar el 7% en masa de yeso. De acuerdo a bibliografía consultada [8], los contenidos utilizados de estos activadores varían entre un 2-5%. En el caso de esta investigación se propusieron combinaciones de distintos aditivos para una misma mezcla, por esta razón se elevó el contenido total de aditivos a un 7%.

En la segunda etapa, se calcinó el yeso a 3 temperaturas diferentes, cabe mencionar que con las tres temperaturas propuestas la fase reactiva obtenida es la misma, anhidrita. Lo que se buscó en esta etapa fue determinar si con el aumento de la temperatura de calcinación del yeso la reactividad también aumentaría, y se propusieron tres temperaturas, 500, 700 y 900°C. Tomando en cuenta los resultados de la primer etapa, se fabricaron muestras con **A** calcinada a las distintas temperaturas buscando principalmente la ganancia de resistencia mecánica [8, 31]. En esta etapa también se hizo una comparativa con yeso comercial calcinado a las mismas temperaturas ya mencionadas, esto buscando dejar sentado el hecho de que el yeso de desecho se puede reutilizar y obtener resultados similares a los del yeso comercial.

Para la tercera etapa, ya se tenía definido un sistema de activación de reacción de la **A** y una temperatura de calcinación. Se procedió entonces a la fabricación de cubos de mortero de sistemas ternarios (**A – EAH – MS**) para su ensaye a compresión. Adicional a estos, se elaboraron barras para verificar cambios dimensionales de estos sistemas.

Estas etapas se esquematizan en la Figura 12:

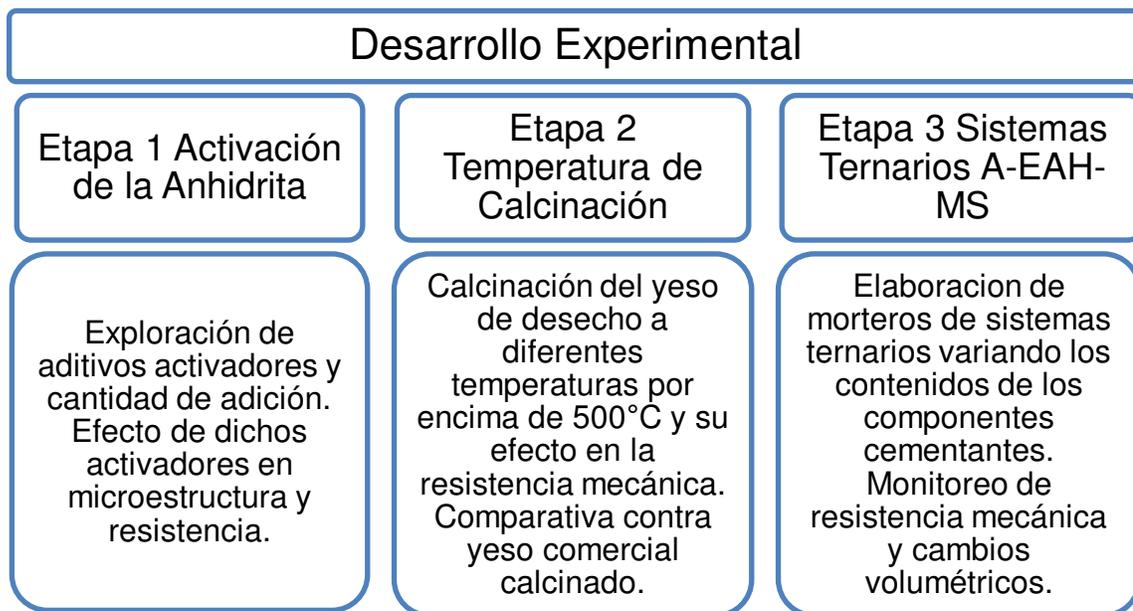


Figura 12. Esquema de etapas del desarrollo experimental

El enfoque de esta investigación es la fabricación de un cementante ternario a base principalmente de yeso de desecho, buscando una opción alternativa a la utilización de cemento Portland por las razones mencionadas anteriormente. Por esta razón, una de las principales características que se buscan con este cementante es la ganancia de resistencia mecánica y la estabilidad dimensional.

4.1 Materiales

4.1.1 Sulfato de Calcio:

Se usaron dos fuentes distintas de sulfato de calcio, yeso mineral comercial (**YC**) marca Máximo de Yesera Monterrey y yeso de desecho (**YD**) proveniente de la industria cerámica (Lamosa, Saltillo, Coahuila). La fase reactiva correspondiente al **YC** es hemihidrato reactivo, mientras que el **YD** contiene un sulfato de calcio anhidro.

4.1.2 Escoria de Alto Horno (EAH):

La **EAH** utilizada se obtuvo como subproducto de la industria acerera. Cuando se habla de escorias que se utilizarán como cementantes, se tienen que considerar algunos parámetros para asegurar que ésta será útil o reactiva. Estos parámetros son la fracción amorfa, la composición química y la finura.

Existen varias propuestas para calcular el índice de basicidad y el índice de hidraulicidad. De entre las **EAH** aquellas que tienen mayor potencial hidráulico son las básicas. El índice de basicidad (8) y de hidraulicidad (9) de las escorias se calcula por las expresiones [74]:

$$P = \frac{C + M}{S + A} \quad (8)$$

$$F = \frac{C + M + A}{S} \quad (9)$$

Dónde:

P= Índice de Basicidad

F= Índice de Hidraulicidad

C= Contenido de Calcio en %

M= Contenido de Magnesio en %

S= Contenido de Silicio en %

A= Contenido de Aluminio en %

En el índice de basicidad, lo que se busca es que el valor resultante de la ecuación (8) sea >1 para decir que es una escoria básica, y en el índice de hidraulicidad el resultado de la ecuación (9) deberá ser >1.4 [74].

4.1.3 Microsílice (MS):

Se utilizó **MS** comercial no densificada marca Norchem. De acuerdo a la ficha técnica del fabricante esta **MS** cuenta con un contenido de SiO₂ de casi el 94% y un retenido en la malla 325 (45 μm) de 2.54%. Presenta una densidad, según el fabricante, que puede oscilar entre 192 y 320 kg/m³ y un área superficial de 22.28 m²/g, superando en todos los aspectos los requerimientos de normativa [75]. Estos valores fueron después corroborados con pruebas y los resultados son presentados más adelante.

4.1.4 Aditivos:

Durante las distintas etapas de esta investigación se utilizaron distintos aditivos químicos ya sea como activadores de reacción o como agregados para las mezclas. Dichos aditivos son los siguientes:

- Sulfato de Sodio, Sulfato de Potasio, Sulfato de Aluminio y Sulfato de Hierro. Estos químicos de grado industrial se utilizaron como activadores de reacción para la **A**.

- Hidróxido de Calcio. Para el hidróxido de calcio se utilizó cal hidratada (hidrocal) comercial marca Rebase Unidad Monclova. De acuerdo al fabricante el contenido de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ es mínimo de 90% y el contenido de CaO es máximo 1.5%.

- Clinker. El Clinker agrega a las mezclas se utilizó con la intención de alcalinizar las mezclas y como activador alcalino para la reacción de la **EAH**.

- Agregado Silíceo. Arena sílica 20-30 de acuerdo a la norma ASTM C778-06 [76]. Como su nombre lo dice, esta arena standard esta predominantemente graduada para pasar la malla No. 20 (850 μm) y ser retenida en la malla No. 30 (600 μm)

-Agua Destilada. Empleada como agua de reacción o de trabajo para todos los casos de mezclas hidráulicas.

4.2 Detalles Experimentales

Para esta investigación se plantearon tres etapas. Primero, se analizaron distintos sistemas de **A** con adición de químicos activadores de reacción. Con una serie de sistemas variando los aditivos activadores y la cantidad de los mismos, se determinó cual combinación es la mejor, tomando como principal parámetro el desarrollo de resistencia mecánica. En una segunda etapa se evaluó la reactividad y desarrollo de propiedades de sistemas puros de **A** alterando la temperatura de calcinación del yeso para obtener dicha **A**, además en esta etapa se hizo una comparativa entre yeso de desecho y yeso comercial, y tercero, se complementó la anhidrita con escoria de alto horno y microsílíce para la fabricación de morteros.

4.2.1 Etapa 1. Estudio de los Aditivos Acelerantes del Fraguado

Como trabajo inicial se procedió al acondicionamiento del material de partida. El yeso de desecho se recibió en su forma **DH** por venir de un molde fabricado para la industria cerámica. Se hizo en primer lugar la molienda del material por medio de un quebrado inicial de la piedra de yeso de forma manual hasta lograr un tamaño de fragmentos de yeso de aproximadamente una pulgada. Posteriormente estos fragmentos fueron colocados en un horno de baja temperatura para secar a 100°C durante 24 horas para después realizar la molienda en un molino de alta energía.

Previamente se realizaron pruebas en este molino para verificar el tiempo necesario de molienda hasta alcanzar el tamaño de partícula deseado, que en este caso fue de 74 μm . Realizando distintos tiempos de molienda y verificando el tamaño de partícula alcanzado durante dichos tiempos, se tomó la decisión del tiempo necesario de molienda y se mantuvo durante todo el proceso experimental.

Teniendo ya el yeso en su forma pulverizada, se procedió entonces a realizar el calcinado del material para pasar de su fase estable **DH** a una fase metaestable **A**. Para esto el material se calcinó a una temperatura de 500°C durante 6 horas para conseguir la fase reactiva **A**, además de ser la menor temperatura entre las 3 propuestas (500, 700 y 900°C). Se elaboraron 18 sistemas diferentes de pastas hechos con **A** obtenida a partir de yeso de desecho y calcinado a 500°C. Cada uno de los sistemas propuestos presentó una combinación y cantidad distintas de activadores de reacción en peso. La Tabla 4 muestra el arreglo de experimentos propuesto para esta etapa:

Tabla 4. Cuadro de pruebas con aditivos Acelerantes (% en peso de yeso).

Nombre de Especimen	Sulfato de Sodio	Sulfato de Potasio	Sulfato de Aluminio	Sulfato de Hierro	Hidróxido de Calcio	Total Agregado
A1	3.00				4.00	7.00
A2	5.00				2.00	7.00
A3	7.00					7.00
A4		3.00			4.00	7.00
A5		5.00			2.00	7.00
A6		7.00				7.00
A7			3.00		4.00	7.00
A8			5.00		2.00	7.00
A9			7.00			7.00
A10				3.00	4.00	7.00
A11				5.00	2.00	7.00
A12				7.00		7.00
B1	2.00	2.00			3.00	7.00
B2	2.00		2.00		3.00	7.00
B3	2.00			2.00	3.00	7.00
B4		2.00	2.00		3.00	7.00
B5		2.00		2.00	3.00	7.00
B6			2.00	2.00	3.00	7.00

La relación agua/ yeso (a/y) utiliza para la elaboración de las pastas fue definida de acuerdo a trabajabilidad observada. Dicha relación se fijó de aquí en adelante para todas las mezclas como 0.45. Estas mezclas de pastas fueron elaboradas respetando los tiempos de mezclado de acuerdo a normativa establecida [77].

De cada uno de estos sistemas se realizaron muestras cilíndricas de una pulgada de diámetro para su ensaye a compresión a 28 días. Después de dichos ensayes, fragmentos de la muestra obtenidos después de la fractura del

espécimen fueron colocados en metanol durante 7 días para detener las reacciones de hidratación y obtener una muestra representativa de esa edad de ensaye para su posterior estudio. El metanol fue después extraído de la muestra por medio de temperatura (35-40°C) en un horno.

El objetivo principal de esta parte fue determinar con cuál de los ya mencionados activadores se obtenían los mejores resultados de resistencia mecánica. Se realizaron **DRX** y **SEM** a algunos sistemas seleccionados por observar reacciones interesantes como expansiones. Los activadores y proporción fueron seleccionados de acuerdo a bibliografía consultada [8,59].

4.2.2 Etapa 2. Estudio de la Temperatura de Calcinación

De acuerdo a los resultados obtenidos en los estudios de los aditivos acelerantes del fraguado, se tomaron tres sistemas que resultaron ser los que presentaron mejores resistencias mecánicas a los 28 días, para hacer pruebas con las temperaturas de calcinación.

Para esta etapa como ya se mencionó, se propusieron tres temperaturas: 500, 700 y 900°C. Esto considerando que a los 500 grados ya se obtiene la fase reactiva que se busca, la cual es la anhidrita. En este punto también se planteó el hecho de realizar una comparativa de la **A** obtenida de un yeso de desecho, y la **A** obtenida a partir de un yeso mineral comercial. Tanto el yeso de

procedencia comercial como el yeso de desecho fueron sometidos a un proceso de calcinación a las distintas temperaturas propuestas para posteriormente fabricar especímenes cilíndricos de una pulgada de diámetro de pastas de anhidrita combinada con los activadores ya mencionados, para su análisis hasta 91 días. De la misma forma, las mezclas se realizaron respetando los tiempos de mezclado de acuerdo a normativa establecida [77].

Esperando obtener mejores resistencias a mayor temperatura de calcinación, pero también considerando el consumo de energía durante el proceso de calcinación, se decidió no llevar este proceso a más de 900°C. A estos especímenes únicamente se les realizaron pruebas de resistencia a compresión. De la misma forma, después de los ensayos de compresión se extrajeron muestras y se colocaron en metanol para obtener una muestra representativa de esa edad de ensaye. El diagrama propuesto para esta etapa experimental es presentado en la Tabla 5.

Tabla 5. Cuadro de pruebas con diferentes temperaturas de calcinación.

Tipo de Yeso	Temperatura de Calcinación		
	500	700	900
Yeso de Desecho (YD)	✓	✓	✓
Yeso Comercial (YC)	✓	✓	✓

4.2.3 Etapa 3. Mezclas A – EAH – MS.

Habiendo definido el aditivo activador, la cantidad de dicho aditivo y la temperatura de calcinación más adecuadas para el desarrollo de propiedades mecánicas, se procedió a la fabricación de mezclas ternarias de morteros base **A-EAH-MS**. El propósito de esta investigación es la reutilización del yeso de desecho, por esta razón en todas las mezclas de esta etapa la **A** es el principal constituyente oscilando entre 50-70%, además de una mezcla de referencia 100% **A**. El contenido de **EAH** ya molida y **MS** se mantuvo en dos relaciones **MS/EAH** diferentes, que son 0.25 y 0.1765. Estas relaciones fueron propuestas con la intención de encontrar la cantidad adecuada de microsílíce capaz de controlar o evitar la formación de etringita. De esta forma, la Tabla 6 muestra el arreglo de mezclas de sistemas ternarios en morteros de la tercera etapa.

Tabla 6. Cuadro de mezclas ternarias (% en peso de yeso).

Anhidrita	Escoria de Alto Horno	Microsílíce
50	40	10
	42.5	7.5
60	32	8
	34	6
70	24	6
	25.5	4.5
100	0	0

Todas las mezclas de morteros fueron elaboradas con arena sílica 20-30, con una relación arena/ cementante de 2.75 y se elaboraron cubos de 2 pulgadas por lado de acuerdo a normativa [81]. Adicional a esto se elaboraron barras para verificar los cambios de longitud como parámetro de la estabilidad

dimensional [78]. Estas mezclas se elaboraron respetando los tiempos de mezclado dados por la norma [77]. Se extrajeron muestras después de los ensayos a compresión y se colocaron en metanol para tener una muestra representativa de cada edad de ensaye. Dichas muestras fueron utilizadas para realizar análisis **DRX**, **SEM/EDS** y **DTA**.

4.3 Técnicas de Caracterización

A continuación se describen las técnicas de caracterización más importantes usadas en este trabajo. Algunas de estas técnicas fueron utilizadas tanto en los materiales como para caracterizar las pastas y morteros fabricados.

4.3.1 Resistencia a la Compresión (RC):

Uno de los parámetros de mayor interés para materiales de construcción, además de cuestiones de durabilidad, es la resistencia a la compresión. De ésta se derivan los usos y aplicaciones que pudiera tener dicho material. La **RC** es un parámetro que resulta afectado por una gran variedad de factores, como pueden ser el tamaño y forma de las partículas del material cementante, las condiciones de curado, el método de ensaye y otros. Pero sobretodo la **RC** se ve directamente afectada por las relaciones agua/cemento utilizadas y la distribución de poros dentro de la matriz cementante [79,80]. La **RC** fue determinada para todos los sistemas de pastas y morteros de acuerdo a normativa consultada [81]. Se calculó el área en mm^2 resultante de las

dimensiones **a** y **b** perpendiculares a la dirección de colado como se muestra en la Figura 13, las cuales fueron medidas con un vernier. La **RC** en MPa se calculó con la fórmula (5):

$$RC \text{ (MPa)} = \frac{P}{(a * b)} * 0.098 \quad (5)$$

Dónde:

P= Carga (kg) al momento de ruptura del espécimen.

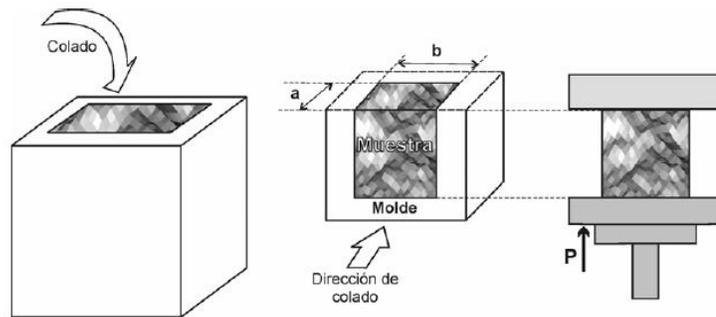


Figura 13. Esquema del ensayo de resistencia a la compresión [7].

4.3.2 Agua no Evaporable (ANE):

En química de los cementantes, el término hidratación se refiere a la reacción que se da cuando el cementante anhidro entra en contacto con el agua, esto genera reacciones complejas para la formación de productos hidratados. Estos productos son los responsables del desarrollo de propiedades mecánicas, de ahí que resulte importante evaluar el grado de hidratación de los cementos hidráulicos, ya que al existir un mayor grado de hidratación existirá

también una mayor densificación de la microestructura debido a una mayor cantidad de productos hidratados.

La medición del agua no evaporable (**ANE**) [82], también conocida como agua químicamente enlazada, corresponde a una técnica eficaz en el entendimiento de la formación de productos con alta cantidad de agua en su estructura. Una de las condicionantes para que este análisis sea confiable es que la humedad remanente sea nula y que el método de secado empleado no altere la estabilidad de los productos. En el caso de este estudio se optó por la utilización de metanol para secar las muestras, esto debido a que el yeso puede perder agua estructural a temperaturas tan bajas como los 45°C (Tabla 1).

El cálculo del **ANE** consiste en la diferencia de pesos entre una muestra secada con metanol, con la posterior eliminación de este con calor a muy bajas temperaturas, y la misma muestra calcinada a 950°C. Se estima como el promedio de 3 repeticiones en cada fecha y sistema mediante la fórmula (6):

$$ANE(\%) = \frac{P1 - P2}{P2} * 100 \quad (6)$$

Dónde:

P1= Peso inicial de la muestra seca a 45°.

P2= Peso de la muestra calcinada a 950°C

4.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB):

Con la técnica de **MEB** es posible producir imágenes más claras y de alta resolución comparadas con los microscopios ópticos. Esta técnica se basa en hacer coincidir un haz de electrones primarios (**EP**), condensado por lentes magnéticas en forma de un punto de entre 5-100 nm de diámetro. Al chocar con un cuerpo sólido (muestra), los electrones son reflejados (dispersados) o absorbidos, y producen varias señales (Ver Figura 14) como son electrones secundarios (**ES**), electrones retrodispersados (**ERD**), rayos-X, electrones de Auger (**EA**) y otras respuestas [7, 83].

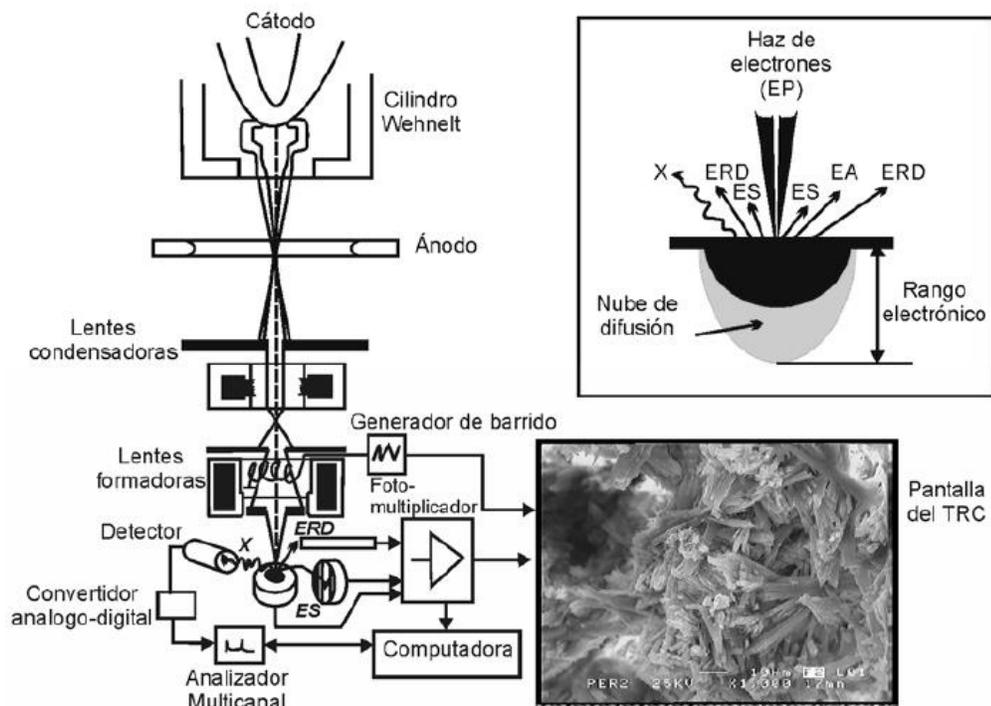


Figura 14. Funcionamiento de un Microscopio Electrónico de Barrido [7, 83].

Los modos de operación más frecuentes en el **MEB** involucran la captura de **ES** y **ERD** con el fin de convertir la luz en corriente eléctrica con posterior amplificación de la misma para formar imágenes, mientras que las técnicas microanalíticas más comúnmente usadas son la espectroscopía por dispersión de energía de rayos-X (**EDS**) y el análisis por dispersión de longitud de onda que proveen datos composicionales. El contraste formado por las señales colectadas es originado por las diferencias en la topografía de la superficie y la composición; de esta forma, los **ES** aportan información por contraste topográfico mientras que el modo de los **ERD** es más orientado a detectar la densidad atómica que puede ser relacionada al número atómico y la densidad de los granos que forman el objeto. En las imágenes producidas por **ERD**, la reflexión primaria de electrones por el espécimen es más alta cuando la densidad atómica es mayor, esto es, un material con un alto número atómico resulta en una reflexión más eficiente. De esta forma, se puede explotar el contraste químico y se puede distinguir las diferentes fases dentro de un mismo grano de cementante por los tonos de gris. La Figura 15 muestra el orden de brillantez de algunas fases típicamente encontradas en materiales cementantes en imágenes por **ERD**.



Figura 15. Orden creciente de brillantez en imágenes por ERD de las fases presentes en compuestos cementantes [7].

4.3.4 Difracción de Rayos X (DRX):

Hace ya más de un siglo desde que el fenómeno de la radiación-X fue descubierto por Wilhelm Conrad Roentgen. Pronto se supo que los rayos-X tienen longitudes de onda en el rango de angstroms, y que son lo suficientemente energéticas para penetrar sólidos y reconocer su estructura interna. En base a estos hallazgos bastantes herramientas y técnicas útiles para el análisis y evaluación de los materiales se han desarrollado y perfeccionado para su aplicación. La **DRX** es la dispersión elástica de fotones de rayos X por los átomos en una red periódica con interferencia constructiva [84]. La Figura 16 ilustra cómo la difracción de los rayos-X por los planos cristalinos permite derivar espaciamentos de red mediante el uso de la ley de Bragg (7):

$$n\lambda = 2d \text{ Sen} \quad (7)$$

Dónde:

n= es el orden de reflexión

λ= es la longitud de onda de los rayos-X

d= es el espaciamiento entre los planos de la muestra

θ= es el ángulo entre el haz incidente y la normal al plano de red de reflexión

Con la medición de los ángulos θ bajo los cuales los rayos-x dejan el cristal, pueden ser determinados los espaciamientos interplanares d de cada fase cristalográfica. Con la ayuda de una lista de valores d y las intensidades relativas de las líneas de difracción es posible identificar una sustancia desconocida mediante la comparación de dichos datos con patrones estándar.

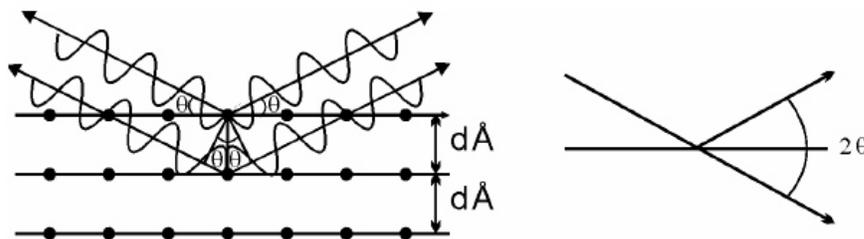


Figura 16. Representación gráfica de la ley de Bragg [84].

4.3.5 Fluorescencia de Rayos-X (FRX)

Cuando una serie de rayos-X primarios, provenientes de una fuente radiactiva, golpean una muestra, los rayos-X pueden ser absorbidos por el átomo o dispersados a través del material. El proceso en el que los rayos-X son absorbidos por el átomo mediante la transferencia de la totalidad de su energía a un electrón de sus orbitales internos se llama "efecto fotoeléctrico". Durante este proceso, si los rayos-X primarios tienen suficiente energía, los electrones son expulsados de los orbitales internos creando vacancias. Estas vacancias representan una condición inestable para el átomo. Cuando el átomo vuelve a su condición estable, los electrones de los orbitales exteriores se transfieren a los orbitales internos [85].

En esta caída o transición, se genera energía mediante emisión de un fotón. El valor de esta energía es igual a la diferencia de energía entre los dos orbitales involucrados. Por lo tanto el material emite radiación cuya energía es característica de los átomos componentes del material. El término fluorescencia

se usa para denominar el fenómeno por el cual la absorción de radiación de una energía específica genera reemisión de radiación de una energía diferente, generalmente menor [86]. Cada elemento posee orbitales electrónicos de energías características.

4.3.6 Análisis Térmico Diferencial/Análisis Termogravimétrico

(DTA/TGA)

Una sustancia sometida a tratamiento térmico puede sufrir cambios físicos o químicos que se reflejan en dimensión, susceptibilidad magnética, el peso, la transición cristalina, propiedades mecánicas, propiedades acústicas, etc. En un análisis térmico, estos cambios son observados como en función de la temperatura. En **DTA** la diferencia de temperatura, ΔT , entre la muestra y un material de referencia como la alúmina (Al_2O_3) se graba mientras ambos se someten al mismo tratamiento térmico. En una reacción endotérmica tal como la descomposición de la calcita o la fusión de un material, la temperatura de la muestra, **Ts**, se quedará debajo de la temperatura de la referencia, **Tr**. Como resultado, $\Delta T = Ts - Tr$, se registra como un valor en función de **Tr**.

En el **TGA** se determinan los cambios de peso mientras la muestra se calienta a una velocidad uniforme. En investigaciones sobre cementantes, **TGA** es comúnmente llevado a cabo al mismo tiempo que el **DTA** para seguir las reacciones de hidratación [87]. La primera derivada de cambio de la masa (**DTG**) también se puede utilizar para fines de identificación, ya que produce

picos agudos. **TGA** no puede detectar transiciones cristalinas, ya que no implican pérdidas de peso, pero el **DTA** si lo hace.

4.3.7 Espectroscopía por Dispersión de Energía (EDS)

El proceso **MEB/EDS** consiste en hacer de forma simultánea una micrografía para analizar la morfología de un objeto y su composición elemental mediante la detección de los rayos-X emitidos por el espécimen, bajo la base de que cada elemento posee una emisión característica. La mayoría de los sistemas de **EDS** están equipados con software para análisis cuantitativos realizados sobre superficies planas y pulidas de muestras secas eléctricamente conductoras [83]. La ventaja es que se pueden apreciar ligeras diferencias entre ciertas fases de un cemento hidratado que presentan morfologías muy similares.

Debido a que la **EDS** no está restringida a un volumen pequeño, las contribuciones de las áreas alrededor y por debajo del objeto analizado pueden errar los análisis. Es posible para el haz de electrones pasar a través del objeto si es muy fibroso o fino, o si es una placa delgada y detectar elementos adicionales durante el análisis. Por esta razón, en los análisis composicionales de pastas cementosas es común reportar los valores como los promedios de diversos microanálisis [7]. Además, para cementos compuestos la matriz de productos de hidratación será una mezcla de fases precipitadas de cada materia prima usada.

Capítulo 5. Resultados y Discusión

Los resultados en esta sección serán presentados de la siguiente manera: primero se presentarán resultados de la caracterización de los materiales; esto es identificar las características de los materiales que serán utilizados para la realización de las mezclas después de haberles dado un tratamiento inicial de acondicionamiento como molienda, pero antes de realizar las mezclas. Posteriormente se presentarán los resultados de cada una de las etapas de experimentación y algunas conclusiones de cada una de las etapas. Finalmente se presentan resultados y conclusiones finales.

5.1 Caracterización de Materiales

5.1.1 Sulfato de calcio

En la Figura 17 se presenta la naturaleza mineralógica de ambas fuentes de sulfato de calcio mediante patrones de **DRX**. Se nota como en el sulfato de calcio comercial se presentan contenidos de carbonato de calcio. Se demostró que las impurezas que pudiera contener el yeso de desecho no forman un compuesto, o el contenido de éste es tan bajo que resulta imperceptible mediante **DRX**, debido a que este análisis tiene la limitante de no poder detectar fases con un contenido inferior al 5% del material.

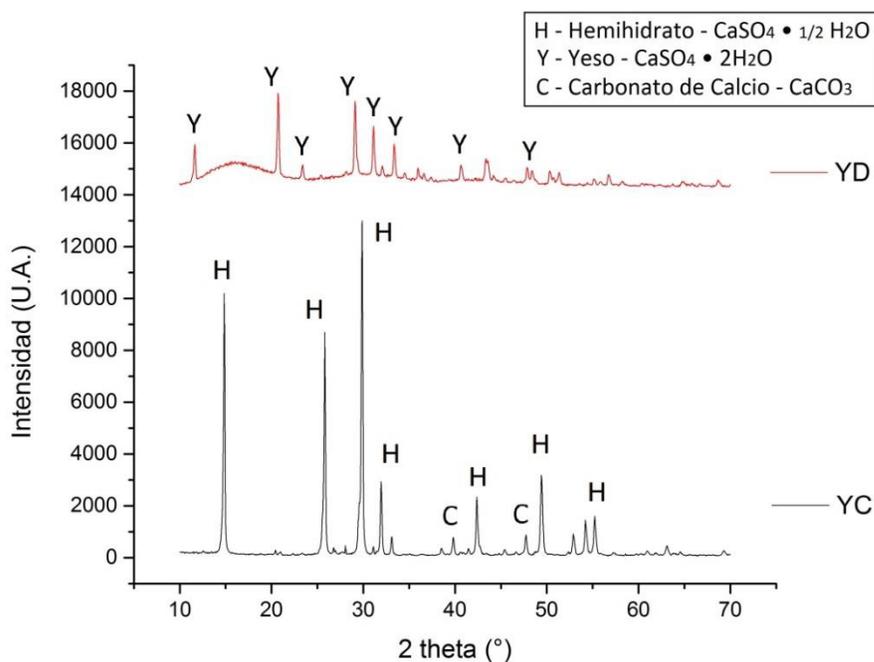


Figura 17. Composición mineralógica de ambas fuentes de sulfato de calcio (YC y YD)

De igual forma en **YD** se aprecia un halo amorfo entre los 10 y los 25° 2θ, que es característico de los compuestos amorfos del silicio. En este caso el silicio está presente como una impureza en **YD** debido a su origen como material de molde en la industria cerámica. El contenido de silicio se puede apreciar en la tabla de composición química presentada más adelante (Tabla 4).

Al realizar análisis térmicos de los dos tipos de yeso (Ver Figura 18), se pudo corroborar una diferencia muy grande en el comportamiento de ambos materiales. Alrededor de los 900°C se observa una caída en la gráfica del diferencial de temperatura de YD que en YC no se presenta. Sin embargo en la gráfica de pérdida de masa no se aprecian cambios en este punto. Esto se atribuye a un efecto de similar a la sinterización del yeso [88] que debido a las impurezas presentes en YD, este efecto pudiera estarse presentando a temperaturas más bajas.

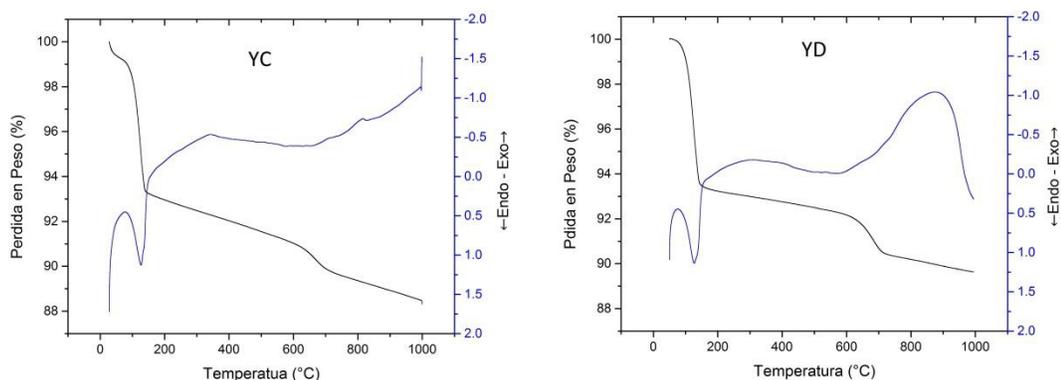


Figura 18. Comparativa en análisis térmicos de ambos sulfatos de calcio (YC y YD)

5.1.2 Escoria de alto horno

La Figura 19 exhibe el patrón de **DRX** de la **EAH**, donde puede observarse el grado notable de estado amorfo representado por el halo ubicado entre los 20 y los 40° 2θ revelando alta reactividad. Se aprecia también una fase de carbonato de calcio cristalino evidente por los picos claramente visibles que sobresalen de dicho halo. Esta carbonatación pudiera deberse a que la EAH es almacenada al aire libre y se presentaría únicamente en la parte superficial del depósito. Esta fase carbonatada pudiera afectar la reactividad de la escoria al ser una fase poco soluble en agua.

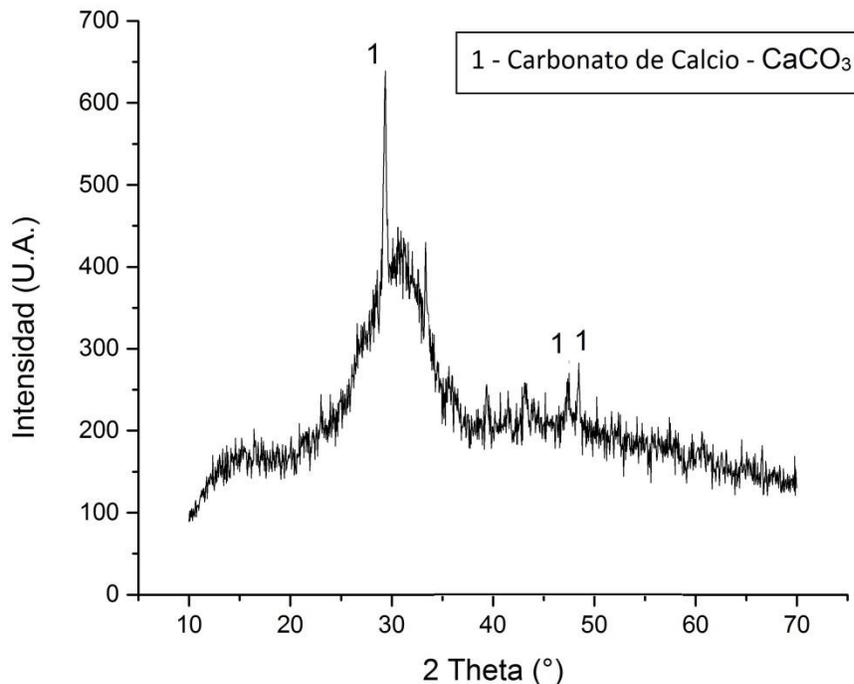


Figura 19. Patrón de DRX de la EAH

Al aplicar las ecuaciones de índice de basicidad (8) y de índice de hidraulicidad (9) a la escoria utilizada en esta investigación se obtuvieron valores de $P=1.27$ y de $F=1.96$. En cuanto al parámetro de la finura, la escoria, para poder ser utilizada como cementante, requiere una molienda para mejorar su reactividad aumentando su área superficial. Como este parámetro si se puede controlar, más adelante se ahondará en el método de molienda utilizado y los resultados.

A manera de resumen, la Tabla 7 muestra la composición química y propiedades de los materiales usados como cementantes. Las composiciones se estimaron por fluorescencia de rayos X. Las densidades se calcularon mediante la norma ASTM C188-09 [89] por medio de volumen desplazado de líquido con un matraz Le´Chatelier. Las áreas superficiales se calcularon mediante la norma ASTM C204-07 [90] por medio de permeabilidad al aire en un aparato Blaine.

Tabla 7. Composición química en óxidos (% en peso) de los materiales usados.

Oxido	YC	YD	EAH
Na₂O	0.068	1.298	0.348
MgO	0.194	0.476	9.509
Al₂O₃	0.421	0.840	9.644
SiO₂	0.946	0.861	31.660
SO₃	56.850	64.522	3.023
K₂O	---	0.025	0.479
CaO	39.404	31.938	42.919
Fe₂O₃	0.116	0.039	0.542
Blaine (cm²/g)	3109.8	5509.4	3514.39
Densidad (g/cm³)	2.79	2.63	2.75

5.2 Etapa 1, Activación de la anhidrita

Como ya se mencionó con anterioridad, el principal parámetro de interés en esta etapa fue el desarrollo de resistencia mecánica y la microestructura desarrollada por los distintos sistemas dependiendo del aditivo utilizado. Para esto se elaboraron sistemas de pastas con una relación A/Y de 0.45 determinado por consistencia y trabajabilidad observada. A simple vista se apreció un cambio considerable en la coloración y textura de algunos sistemas (Ver Figura 20)



Figura 20. Especímenes elaborados con distintos activadores.

5.2.1 Comportamiento Mecánico (RC)

En cuanto a la resistencia mecánica desarrollada por los sistemas, se encontraron los siguientes resultados (Ver Tabla 8). Basados en estos resultados, se tomaron tres sistemas (resaltados en azul) para su posterior estudio en las siguientes etapas de esta investigación. Dichos sistemas fueron A4, A5 y B1.

Tabla 8. Resultado de resistencia a compresión en MPa de pruebas con aditivos acelerantes.

Nombre de Espécimen	Resistencia Obtenida a 28 Días (MPa)
A1	4.82
A2	3.79
A3	2.63
A4	6.73
A5	5.17
A6	2.07
A7	3.61
A8	1.35
A9	0.64
A10	2.36
A11	1.94
A12	1.19
B1	5.50
B2	3.04
B3	2.12
B4	3.48
B5	3.12
B6	3.16

Los tres sistemas que resultaron con un mayor desarrollo de resistencia mecánica fueron aquellos que contenían sulfato de potasio como constante en los aditivos activadores utilizados. El sistema A4 presenta un contenido de 3% de sulfato de potasio y un 4% de hidróxido de calcio; por su parte el sistema A5 presenta 5% de sulfato de potasio y un 2% de hidróxido de calcio; y finalmente el sistema B1 presenta un contenido de 2% sulfato de potasio, 2% sulfato de sodio y 3% hidróxido de calcio. Cabe mencionar que, aunque el sistema A4 desarrollo mayor resistencia mecánica que todos los demás sistemas, se decidió tomar los 3 para continuar en las siguientes etapas experimentales.

5.2.2 Microestructura (MEB)

Algunos sistemas presentaron expansiones, apreciables a simple vista a las pocas horas de haber elaborado la mezcla. En el análisis por microscopio electrónico de barrido (Ver Figura 21) se logró observar la diferencia, en cuanto a microestructura se refiere, de las pastas endurecidas a 28 días con distintos aditivos acelerantes de reacción.

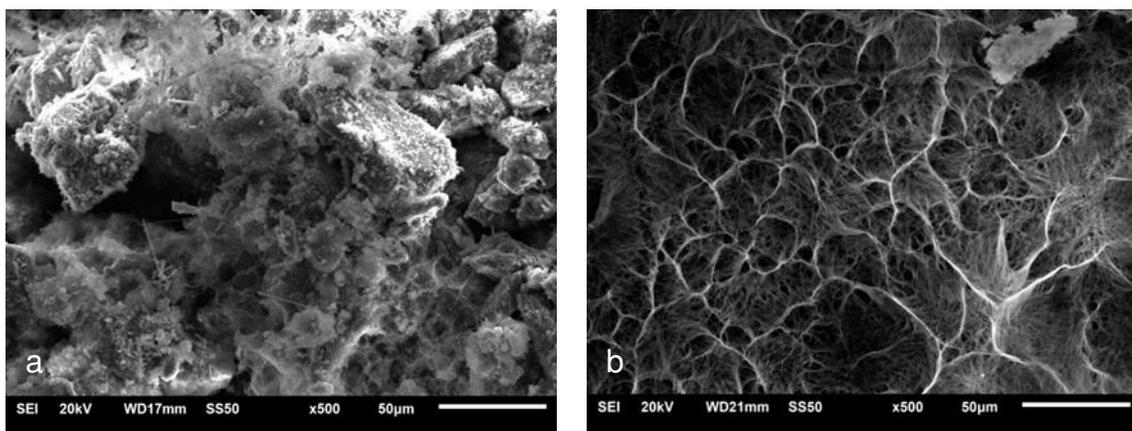


Figura 21. Comparativa entre la microestructura de las muestras a) A4 y b) A9 a 100x.

De acuerdo a las micrografías observadas, en las muestras A4 que contienen 3% sulfato de potasio y 4% hidróxido de calcio, se nota una matriz más densa que en las muestras A9 que contienen 7% sulfato de aluminio. En consecuencia las muestras A4 desarrollaron mayor resistencia mecánica a 28 días. Las muestras A9 presentaron problemas de expansión durante el fraguado, de ahí se observa una matriz fibrosa, porosa y de bajas resistencias mecánicas. El fenómeno causante de la expansión pudiera ser debido a la

liberación de hidrogeno en gas proveniente de la reacción del aluminio en ambientes alcalinos.

5.2.3 Conclusiones de Etapa 1

Se determinó que el sulfato de potasio y el contenido de hidróxido de calcio son los dos factores de mayor impacto en la activación de la reacción de la anhidrita. Los tres sistemas que resultaron mejores en resistencia mecánica fueron aquellos que contenían sulfato de potasio en su coctel activante y se determinó la importancia de la cantidad de hidróxido de calcio. Además se determina que los activadores menos beneficiosos en cuestión de desarrollo de propiedades mecánicas son los que contienen sulfato de aluminio y sulfato de hierro.

5.3 Etapa 2, Temperatura de Calcinación

Para esta etapa se consideraron tres temperaturas de calcinación del yeso para obtener la fase anhidrita. Dichas temperaturas fueron 500, 700 y 900°C. También se consideró realizar una comparativa entre anhidrita obtenida a partir de yeso de desecho y anhidrita obtenida a partir de yeso mineral comercial para observar su desarrollo de resistencia mecánica y su microestructura.

La composición química de las diferentes anhidritas utilizadas se presenta en la siguiente tabla (Ver Tabla 9) identificadas por la fuente del yeso y por la temperatura de calcinación. Las composiciones se estimaron por fluorescencia de rayos X. Las densidades se calcularon mediante la norma ASTM C188-09 [89] por medio de volumen desplazado de líquido con un matraz Le´Chatelier. Las áreas superficiales se calcularon mediante la norma ASTM C204-07 [90] por medio de permeabilidad al aire en un aparato Blaine.

Tabla 9. Composición química en óxidos (% en peso) de los materiales usados.

Oxido	YC500	YC700	YC900	YD500	YD700	YD900
Na₂O	0.538	0.052	0.039	0.069	0.022	0.038
MgO	1.595	0.394	0.227	0.126	0.158	0.162
Al₂O₃	1.328	0.527	0.368	0.337	0.357	0.433
SiO₂	1.842	1.055	0.857	0.676	0.731	1.651
SO₃	64.081	57.043	56.953	56.979	56.496	55.771
K₂O	0.034	0.033	---	---	---	---
CaO	30.499	38.772	39.432	39.709	40.140	39.837
Fe₂O₃	0.084	0.124	0.124	0.104	0.096	0.107
Blaine (cm²/g)	3373.80	3205.73	2052.31	5628.67	4685.37	1427.91
Densidad (g/cm³)	2.63	2.78	2.92	2.84	2.86	2.91

Se puede observar como con el aumento de la temperatura de calcinación, el contenido de potasio tiende a disminuir o incluso desaparecer a los 900°C en el caso del YC y desde los 500°C en el caso del YD. También se observa un aumento en la densidad y una importante disminución del área

superficial. Específicamente en el caso del YD se observa una dramática caída del área superficial a los 900°C que repercute finalmente en su reactividad como se verá más adelante en la sección de comportamiento mecánico. Esto es debido al efecto tipo sinterización que presentó el yeso a esta temperatura. Esta teoría será respaldada más adelante con micrografías en la secciones de microestructura.

5.3.1 Composición Mineralógica (DRX)

Previo a la realización de las mezclas, se realizaron análisis de composición mineralógica por medio de DRX, para determinar la inferencia de la temperatura de calcinación en dicha composición. Los resultados del análisis son presentados en las Figuras 22 y 23. Se incluyeron los resultados del sulfato de calcio sin calcinar.

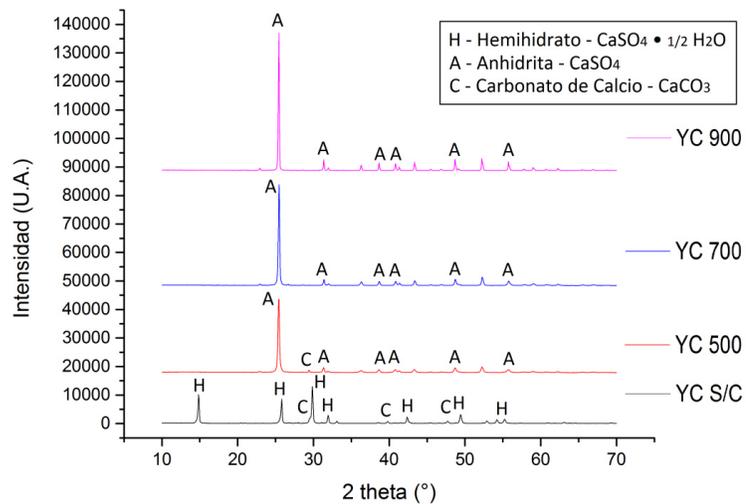


Figura 22. Composición mineralógica del yeso comercial a distintas temperaturas de calcinación.

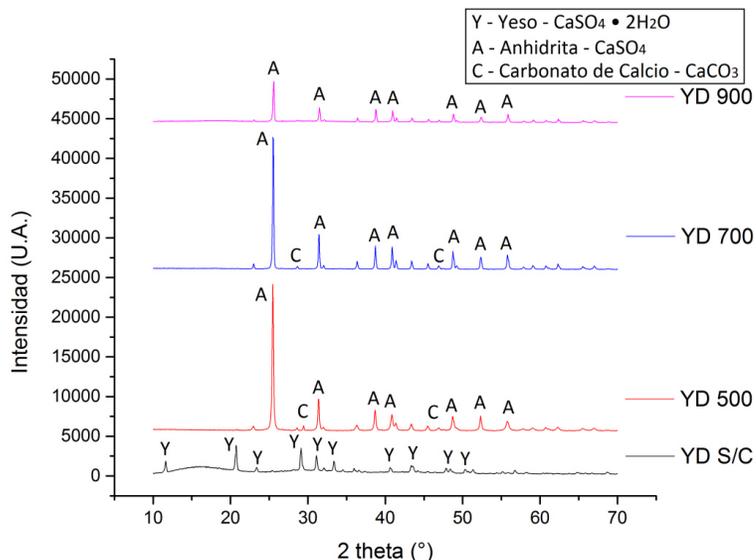


Figura 23. Composición mineralógica del yeso de desecho a distintas temperaturas de calcinación.

Se observa cómo, dependiendo de la fuente de la que proviene el material de partida, la fase predominante es diferente. En el caso del yeso comercial (Figura 22) el material de partida (YC S/C) es hemihidrato reactivo, que es el material que comúnmente es comercializado, mientras que en el caso del yeso de desecho (Figura 23) el material de partida (YD S/C) es yeso que ya ha reaccionado y que forzosamente necesitaría un tratamiento térmico para volverlo otra vez reactivo.

La fase obtenida en ambos casos, ya a partir de los 500°C de calcinación es Anhidrita y se encontraron rastros de carbonato de calcio, el cual tiende a desaparecer conforme se aumenta la temperatura de calcinación. En el caso del YD se aprecia un ligero halo, como loma, entre los 10 y los 25° (2θ) que

resulta ser característico de compuestos de silicio. Este contenido de silicio pudiera estar presente como resultado del uso del yeso que proviene de un molde de la industria cerámica sanitaria, al estar en contacto con las lechadas utilizadas en el proceso de fabricación de los muebles sanitarios, pudiera estar siendo contaminado con silicio. Este halo presente en YD S/C tiende a desaparecer en las temperaturas de 500 y 700°C, sin embargo vuelve a ser apreciable en los 900°C (Ver Figura 24).

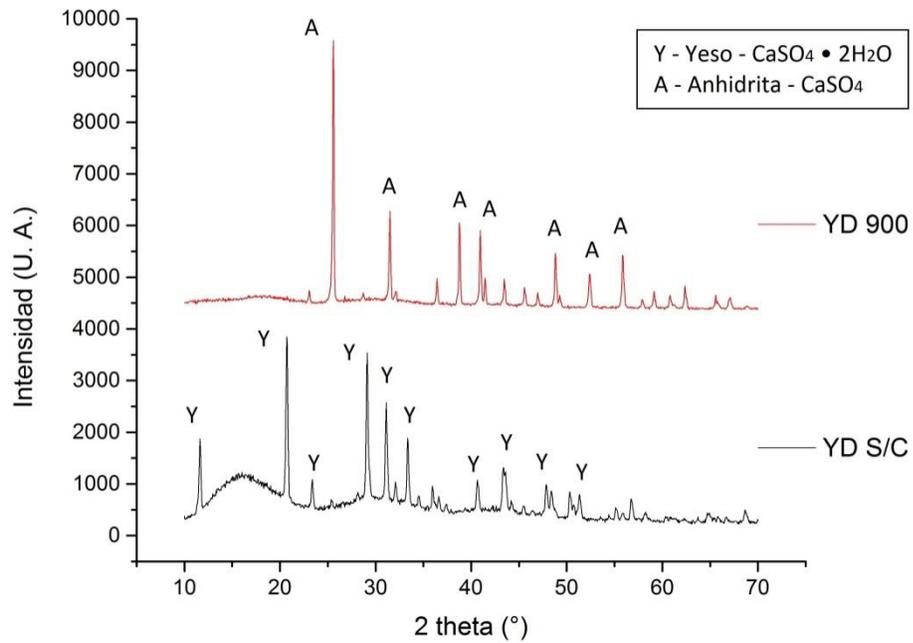
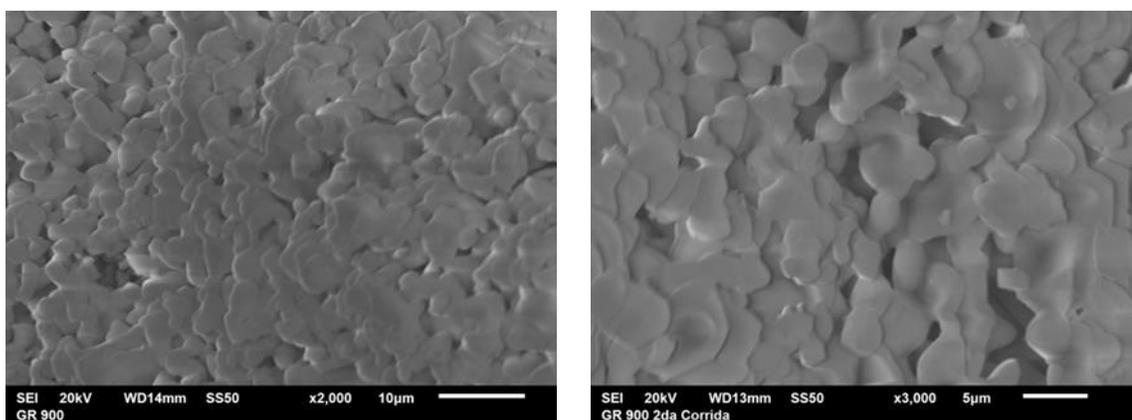


Figura 24. Halo característico de compuestos del silicio presente en YD S/C y en YD 900.

5.3.2 Microestructura (MEB)

Se realizaron micrografías a los polvos de anhidrita calcinados, previo a ser utilizados para la fabricación de las mezclas. Estas micrografías se realizaron debido a que se observó un cambio en volumen y coloración del yeso calcinado a 900°C. Dichas micrografías son presentadas en la Figura 25.



**Figura 25. Microestructura encontrada en los polvos calcinados YD 900
a) 2000 y b) 3000 aumentos.**

En las micrografías a 2000 y 3000 aumentos se observa como la microestructura de los polvos aparenta estar fundida y las partículas se adhieren a otras. De la misma forma en muestras de YC calcinado a 900 grados se observa un efecto similar (Ver Figura 26). Aparentemente las impurezas no juegan un rol importante en este efecto tipo sinterizado.

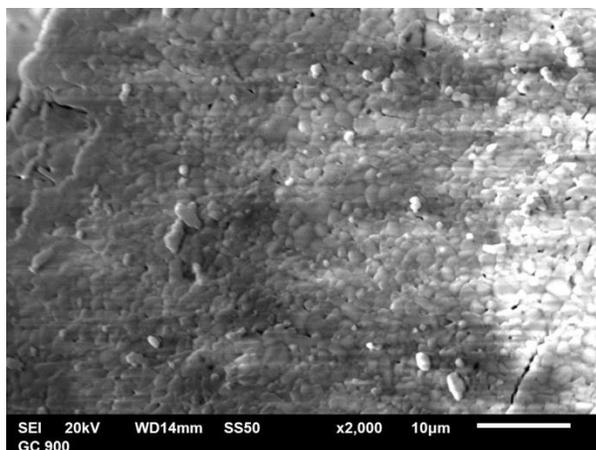


Figura 26. Microestructura encontrada en los polvos calcinados YC 900 a 2000 aumentos.

Este efecto tipo sinterizado, es reportado en otros trabajos [88, 91] a temperaturas entre los 800 y los 900°C (Ver Figura 27). Éste efecto se ve reflejado en la caída del área superficial por permeabilidad al aire (ver Tabla 9) y en una consecuente caída de la reactividad, como será observado en la sección de comportamiento mecánico.

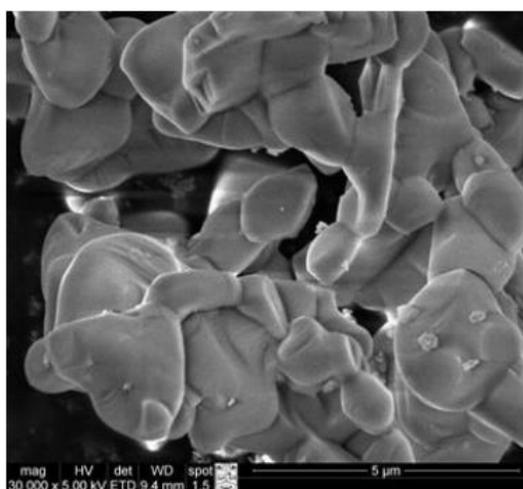


Figura 27. Micrografías de la anhidrita obtenida de la calcinación de yeso a 900°C.

5.3.3 Comportamiento Mecánico

Se elaboraron mezclas de pastas en cilindros de una pulgada de diámetro para su ensaye a compresión, respetando la relación A/Y mostrada en los sistemas de la etapa 1 ($A/Y=0.45$). Los resultados de resistencia mecánica desarrollada hasta los 91 días tanto de los sistemas de YC como de YD son presentados de forma gráfica en las Figuras 28 y 29 y de forma numérica en la Tabla 10.

Tabla 10. Resultado de resistencia a compresión de muestras con YD y YC a distintas temperaturas de calcinación.

Espécimen	1 D	7 D	28 D	56 D	91 D
YD500.A4	8.71	8.16	6.86	6.71	6.58
YD500.A5	6.89	7.38	6.09	6.62	6.54
YD500.B1	7.69	6.64	5.53	4.67	4.74
YD700.A4	0.00	6.08	5.78	4.90	5.28
YD700.A5	0.00	2.74	3.55	2.74	3.67
YD700.B1	4.25	4.37	3.91	4.30	4.45
YD900.A4	0.00	3.84	4.52	6.44	7.08
YD900.A5	0.00	1.56	3.93	3.93	4.83
YD900.B1	0.00	4.55	4.48	4.71	5.34
YC500.A4	9.28	8.52	6.94	5.72	5.95
YC500.A5	12.11	7.37	8.08	7.83	7.76
YC500.B1	8.44	4.24	4.69	4.85	4.55
YC700.A4	6.08	7.51	7.42	7.13	6.78
YC700.A5	0.00	3.30	3.04	2.70	3.32
YC700.B1	6.83	6.44	4.79	4.69	5.43
YC900.A4	0.00	7.02	6.20	6.79	6.11
YC900.A5	0.00	1.46	3.62	3.23	3.46
YC900.B1	7.09	7.58	7.63	8.64	6.42

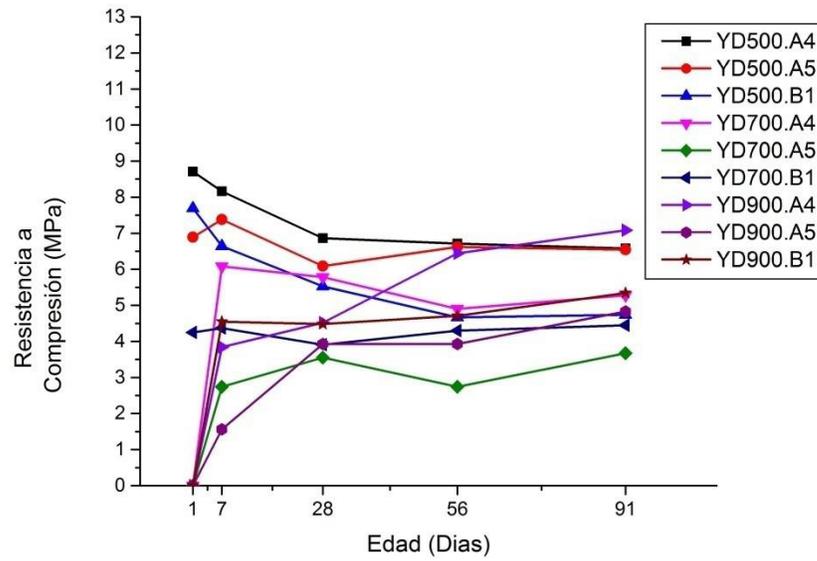


Figura 28. Resistencias a compresión (MPa) de los sistemas elaborados con YD a diferentes temperaturas

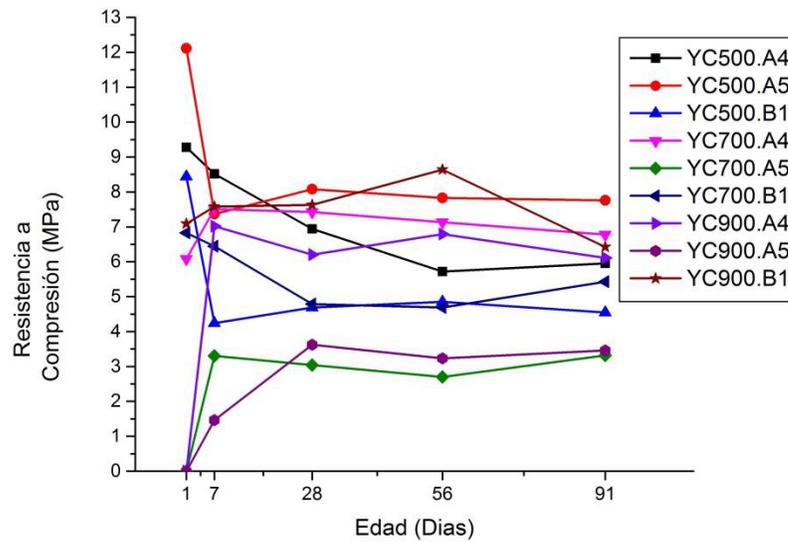


Figura 29. Resistencias a compresión (MPa) de los sistemas elaborados con YC a diferentes temperaturas

En base a los resultados observados en las pruebas de resistencia mecánica, se determinó que sistema YD500.A4 resulto ser el indicado para continuar en una tercer etapa experimental, esto debido a que presento la mayor resistencia mecánica comparado con los otros sistemas de YD y presento la mejor reactividad, presentando ya 8.71 MPa a un día. Dicho sistema presenta una pérdida de la resistencia mecánica con el paso de los días hasta perder más de 2 MPa a los 91 días, a esa edad, el sistema YD900.A4 logro superar en resistencia al sistema YD500.A4, sin embargo la reactividad y el desarrollo de dicha resistencia mecánica en el sistema YD900.A4 es muy lento, incluso tardando hasta 4 días en iniciar el fraguado.

La comparativa entre ambas fuentes de sulfato de calcio, arrojó como resultado la evidencia de que este yeso de desecho si puede ser reutilizado como cementante, sin embargo las impurezas que contiene juegan un rol importante en sus propiedades. Las resistencias desarrolladas por los sistemas de YD fueron muy similares a los de YC, pero siempre permaneciendo inferiores a sus sistemas similares.

5.3.4 Conclusiones de Etapa 2

Elevar la temperatura de calcinación resulto contraproducente para los sistemas tanto de YC como de YD, afectando sus características físicas como su densidad y su área superficial, a su vez afectando su reactividad y

resistencias mecánicas desarrolladas. Los sistemas de menor temperatura de calcinación (500°C) fueron los que sobresalieron en resistencia mecánica y en tiempo de reacción, mientras que los sistemas calcinados a mayor temperatura (900°C) tardaron mucho tiempo en iniciar el proceso de reacción, tardando hasta 4 días en fraguar. El material presenta un efecto tipo sinterizado a una temperatura cercana a los 900°C, ocasionando la caída de área superficial y afectando con esto su reactividad. De esta forma se determina que el material apropiado para continuar el análisis será el sistema YD500.A4.

5.4 Etapa 3 Mezclas Anhidrita-Escoria-Microsílice

Para la tercera etapa experimental, ya se había definido el activador y la temperatura de calcinación para la reacción de la anhidrita. Se procedió a la realización de mezclas de mortero de sistemas cementantes ternarios a base de Anhidrita (**A**), Escoria de alto horno (**EAH**) y Microsílice (**MS**). Como el objetivo de esta investigación es la reutilización del yeso de desecho, se propuso mantener el contenido de anhidrita como principal constituyente. De esta forma se propusieron los siguientes sistemas (Ver Tabla 11)

Tabla 11. Diseño de mezclas para morteros (% en peso).

Anhidrita	EAH	Microsílice	Clinker	Sulfato de Potasio	Hidróxido de Calcio
50	40	10	7 de EAH	3 de A	4 de A
	42.5	7.5	7 de EAH	3 de A	4 de A
60	32	8	7 de EAH	3 de A	4 de A
	34	6	7 de EAH	3 de A	4 de A
70	24	6	7 de EAH	3 de A	4 de A
	25.5	4.5	7 de EAH	3 de A	4 de A
100	0	0	7 de EAH	3 de A	4 de A

Además de los tres cementantes principales (**A-EAH-MS**) se agregaron a las mezclas los constituyentes que sirven como activadores. En el caso de la anhidrita, como se determinó en la etapa 1, requiere un contenido de 3% de sulfato de potasio y un 4% de hidróxido de calcio en peso. Además se decidió agregar un 7% del contenido de **EAH** en peso de clinker a la mezcla, esto para alcalinizar la mezcla y que funcione como activante de la reacción de la **EAH**.

El contenido de agua para la realización de las mezclas se continuo dejando fijo como desde la etapa 1, con una relación A/Y de 0.45. El contenido de arena en los morteros fabricados fue de 2.75 en relación al cementante de acuerdo a normativa [81], en este caso se consideró como cementante a la suma del contenido de **A**, **EAH** y **MS** únicamente ya que los otros contenidos no se consideran cementantes sino más bien activantes. De esta forma, los proporcionamientos para los morteros quedaron de la siguiente manera (ver Tabla 12)

Tabla 12. Proporcionamiento de mezclas para morteros (gr).

Sistema	YD. 50-40-10	YD.50- 42.5-7.5	YD. 60-32-8	YD. 60-34-6	YD. 70-24-6	YD.70- 25.5-4.5	YD. 100-0-0
A	650	650	780	780	910	910	1300
EAH	520	552.5	416	442	312	331.5	---
MS	130	97.5	104	78	78	58.5	---
Clinker	36.4	38.675	29.12	30.94	21.84	23.205	---
KSO₄	19.5	19.5	23.4	23.4	27.3	27.3	39
Ca(OH)₂	26	26	31.2	31.2	36.4	36.4	52
Arena	3575	3575	3575	3575	3575	3575	3575
Agua	585	585	585	585	585	585	585

5.4.1 Comportamiento Mecánico

Se realizaron ensayos a compresión de especímenes cúbicos de 2 pulgadas por lado elaborados con los distintos sistemas de morteros. Dichos resultados a compresión son presentados en la Figura 30. De estos resultados sobresalieron 3 sistemas que estuvieron cercanos a alcanzar los 20 MPa que son el 50-40-10, el 60-34-6 y el 70-25.5-4.5 con 18.97, 17.31 y 19.21 MPa respectivamente. Para esta parte el curado se realizó en inmersión total en agua a 20°C a diferencia de las etapas anteriores que se realizó al aire. La debilidad del yeso en estos ambientes se observa claramente con el comportamiento del sistema 100-0-0 que no supero en ningún momento los 5 MPa y que no reporto resistencia a compresión a los 56 días a diferencia de los demás sistemas que contenían **EAH** y **MS**. Esto deja evidencia de que los compuestos formados por la reacción de la **EAH** y la **MS** dentro del sistema cementante ayudan al yeso en la ganancia de resistencia mecánica y en la resistencia a la disolución de productos en ambientes húmedos.

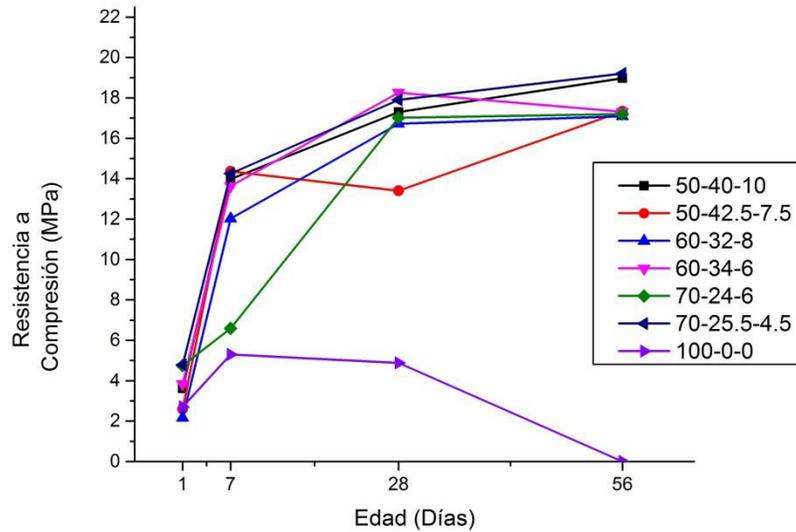


Figura 30. Resistencias a compresión (MPa) de los sistemas de morteros

Un riesgo latente en estos sistemas es la formación de etringita. Se realizaron barras para el monitoreo de cambios de longitud de acuerdo a normativa ASTM [78]. Los resultados de estos monitoreos son presentados en la Figura 31. Se aprecia como entre sistemas del mismo contenido de yeso, el que contiene más **EAH** y menos **MS** resultaron presentar menores expansiones al término de 8 semanas y todos los sistemas se mantuvieron por debajo del 0.020% de expansión en el mismo tiempo mientras la norma ASTM C-1012 maneja un valor máximo permisible de expansión de 0.034 para cementos mezclados.

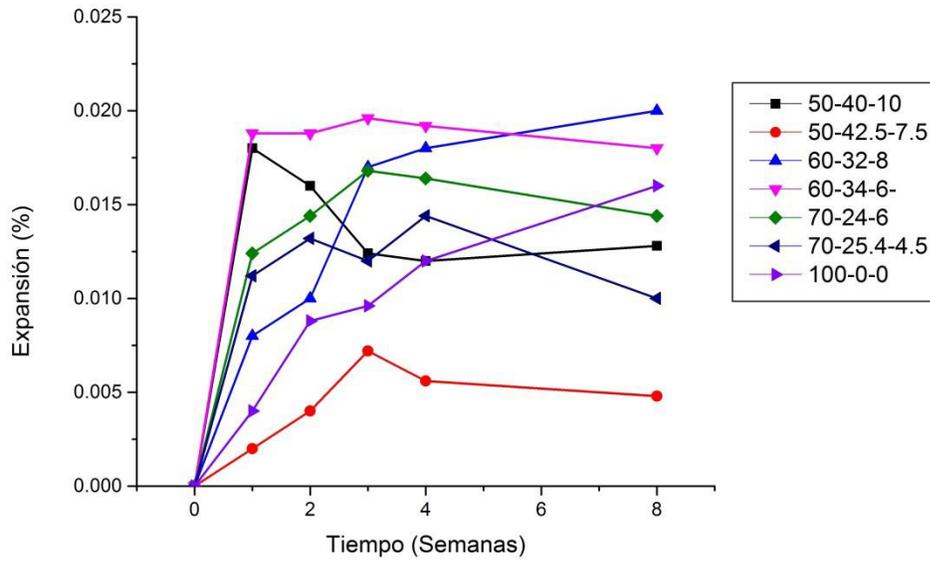


Figura 31. Porcentaje de expansión de barras de mortero.

5.4.2 Microestructura y Composición (MEB/EDS).

Se realizaron microfotografías a muestras a fractura de los sistemas 50-40-10, 60-34-6, 70-25.5-4.5 y 100-0-0, para observar la microestructura presentada por estos sistemas. En general los sistemas presentan una microestructura muy similar (Ver Figura 32).

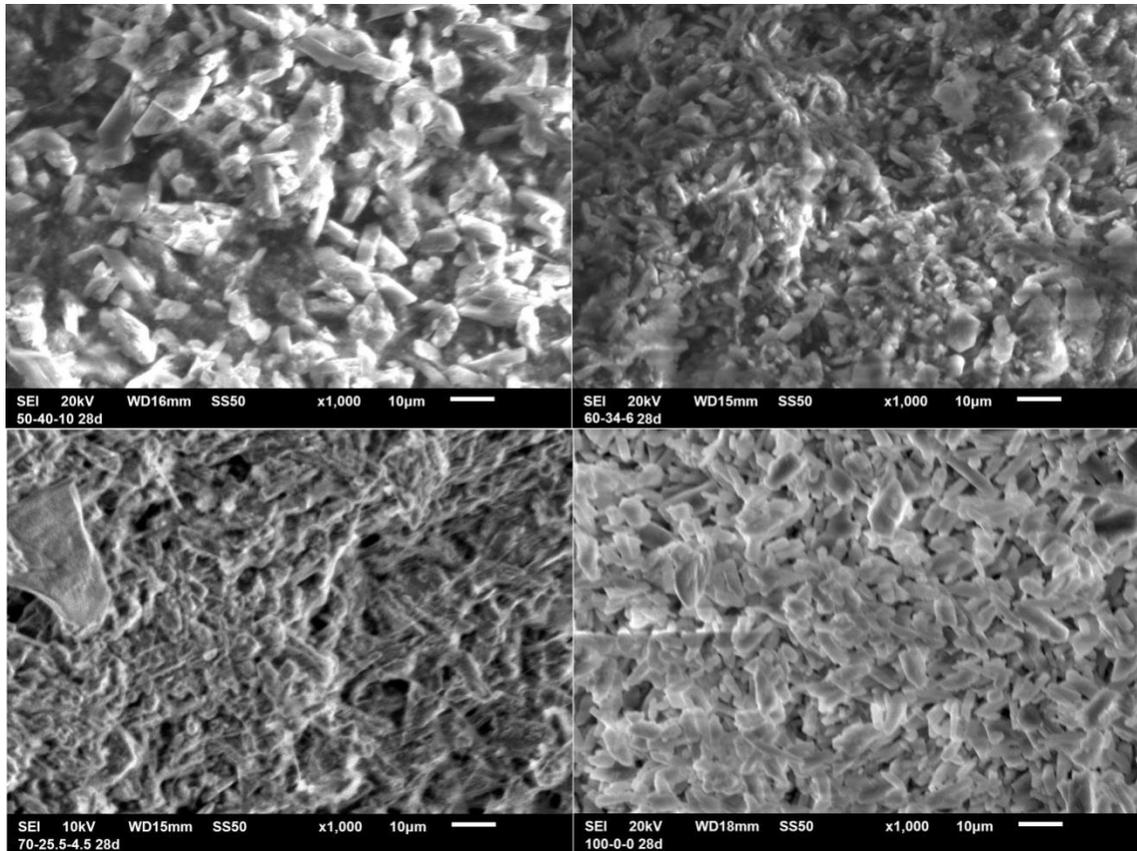


Figura 32. Micrografías de los distintos sistemas de morteros a 28 días.

Haciendo un análisis más profundo se pudieron observar los cristales de yeso y rastros de etringita en algunos sistemas. En el sistemas 50-40-10 se observó etringita a edades tempranas (1 día) pero después fue más difícil encontrar etringita a edades posteriores (28 días), además de presentar una microestructura menos porosa. Una comparativa es presentada en la Figura 33.

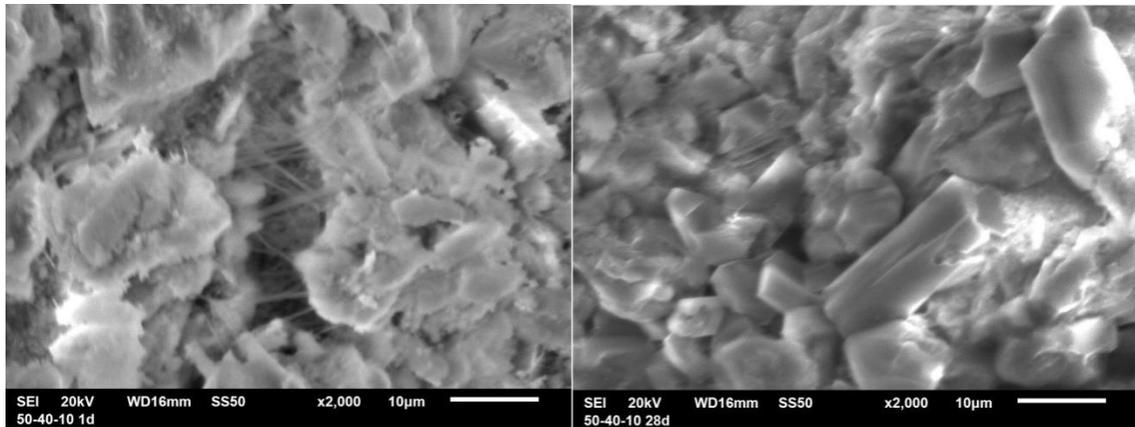


Figura 33. Micrografías del sistema 50-40-10 a 1 y 28 días.

Algo contrario ocurrió en el caso del sistema 70-25.5-4.5, que aparentemente a los 28 días presenta más etringita que a edades tempranas. En la Figura 34 se presentan micrografías a 2000 aumentos de este sistema a 1 y a 28 días.

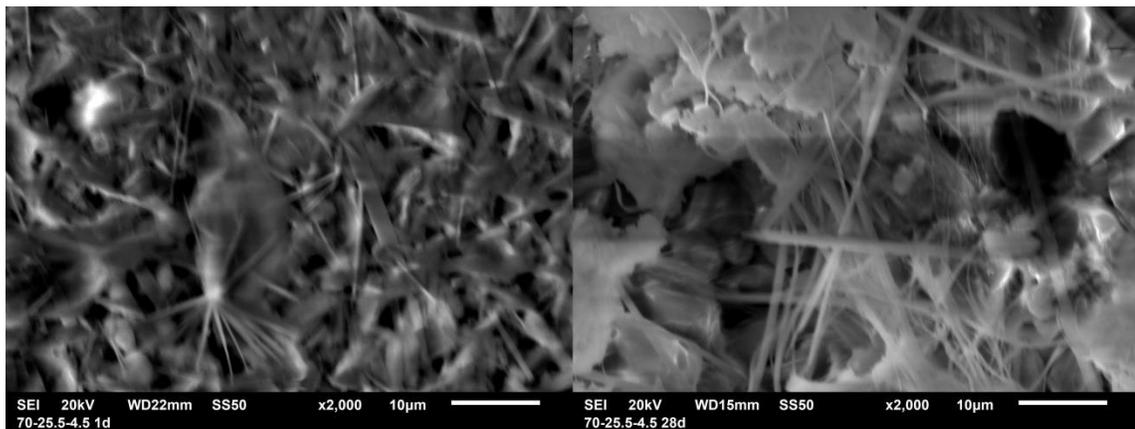


Figura 34. Micrografías del sistema 70-25.5-4.5 a 1 y 28 días.

Al realizar un estudio de composición por medio de Espectroscopia por Dispersión de Energía (**EDS**) se pudieron determinar algunas fases presentes en un diagrama de relaciones atómicas Si/Ca Al/Ca y S/Ca. Se realizaron **EDS** de forma aleatoria en muestras pulidas de los sistemas 50-40-10, 60-34-6, 70-25.5-4.5 y 100-0-0 a 1 (Figuras 35 y 36) y 28 días (Figuras 37 y 38). Cada punto de la gráfica representa un microanálisis.

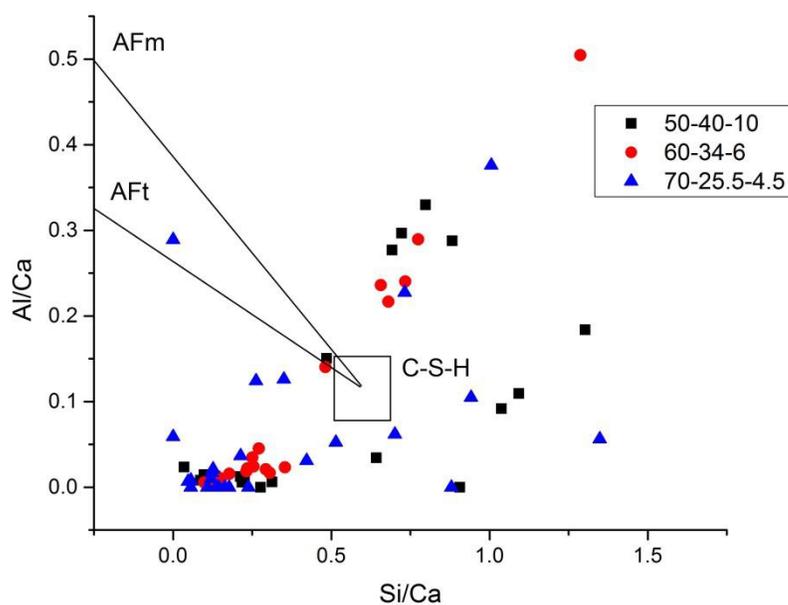


Figura 35. Fases presentes en los sistemas de morteros determinadas por EDS, relaciones atómicas Si/Ca Al/Ca a 1 día.

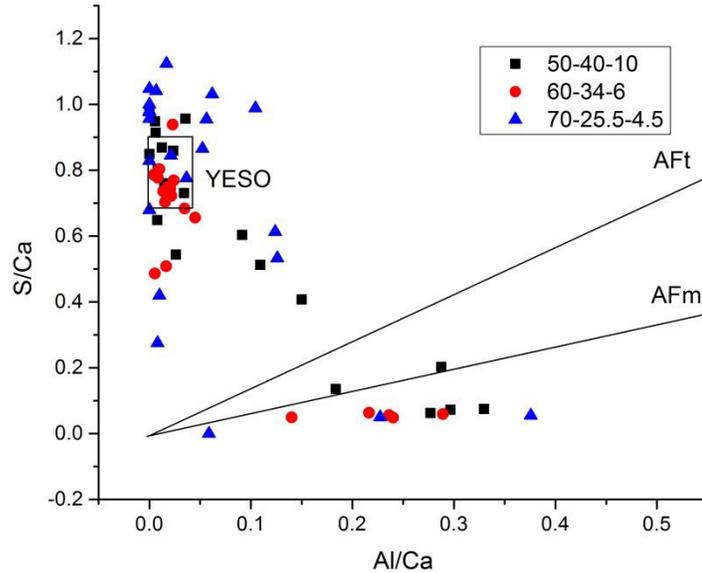


Figura 36. Fases presentes en los sistemas de morteros determinadas por EDS, relaciones atómicas Al/Ca S/Ca a 1 día.

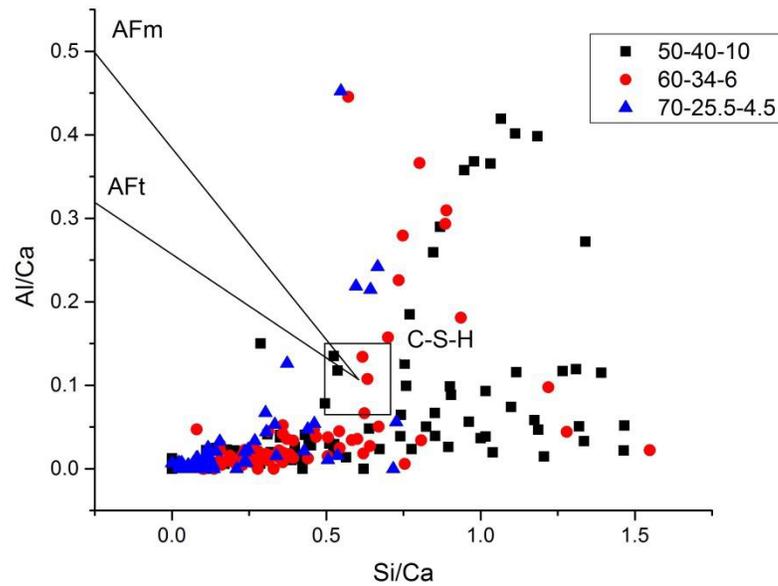


Figura 37. Fases presentes en los sistemas de morteros determinadas por EDS, relaciones atómicas Si/Ca Al/Ca a 28 días.

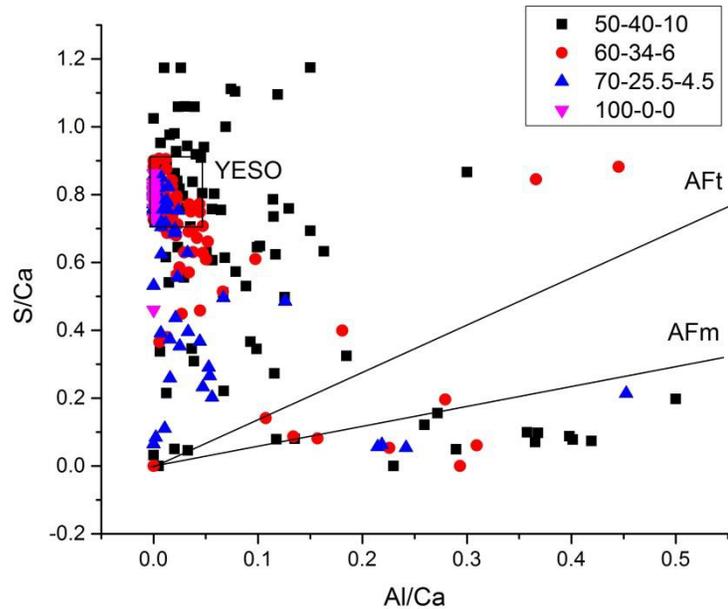


Figura 38. Fases presentes en los sistemas de morteros determinadas por EDS, relaciones atómicas Al/Ca S/Ca a 28 días.

Se observa como con el avance del tiempo aumenta la cantidad de puntos cercanos a la zona del C-S-H. Esto debido a que la reacción de la escoria se presenta posterior a la del yeso y se manifiesta en los análisis a 28 días. Algunos puntos cercanos a las zonas de la etringita y el monosulfato pueden ser observados desde las edades de 1 día. La mayoría de los puntos aparecen sobre el eje vertical (S/Ca) debido a que el contenido principal es el yeso.

En la Tabla 13 se presentan los valores promedio obtenidos para todas las muestras de los porcentajes atómicos de Ca, Si, Al y S y las relaciones atómicas Si/Ca, Al/Ca y S/Ca para 1 y 28 días.

Tabla 13. Promedio de Relaciones Si/Ca, Al/Ca y S/Ca

Muestra	1 Día						
	Ca	Si	Al	S	Si/Ca	Al/Ca	S/Ca
50-40-10	20.07	13.61	1.83	12.03	0.68	0.09	0.60
60-34-6	25.05	8.41	1.95	13.29	0.34	0.08	0.53
70-25.5-4.5	15.03	4.64	0.68	11.48	0.31	0.05	0.76
Muestra	28 Días						
	Ca	Si	Al	S	Si/Ca	Al/Ca	S/Ca
50-40-10	10.61	10.48	0.99	7.8	0.99	0.09	0.74
60-34-6	21.54	9.68	1.235	12.285	0.45	0.06	0.57
70-25.5-4.5	25.02	6.9	1.15	12.8	0.28	0.05	0.51
100-0-0	26.54	0.44	0	20.56	0.02	0.00	0.77

5.4.3 Composición Mineralógica (DRX)

Al mezclar varios materiales en un sistema ternario, como es el caso en esta investigación, resulta de suma importancia conocer los compuestos que están siendo producidos durante la reacción. Para conocer estas fases, se efectuaron análisis de **DRX**. Los difractogramas obtenidos son presentados en la Figura 39.

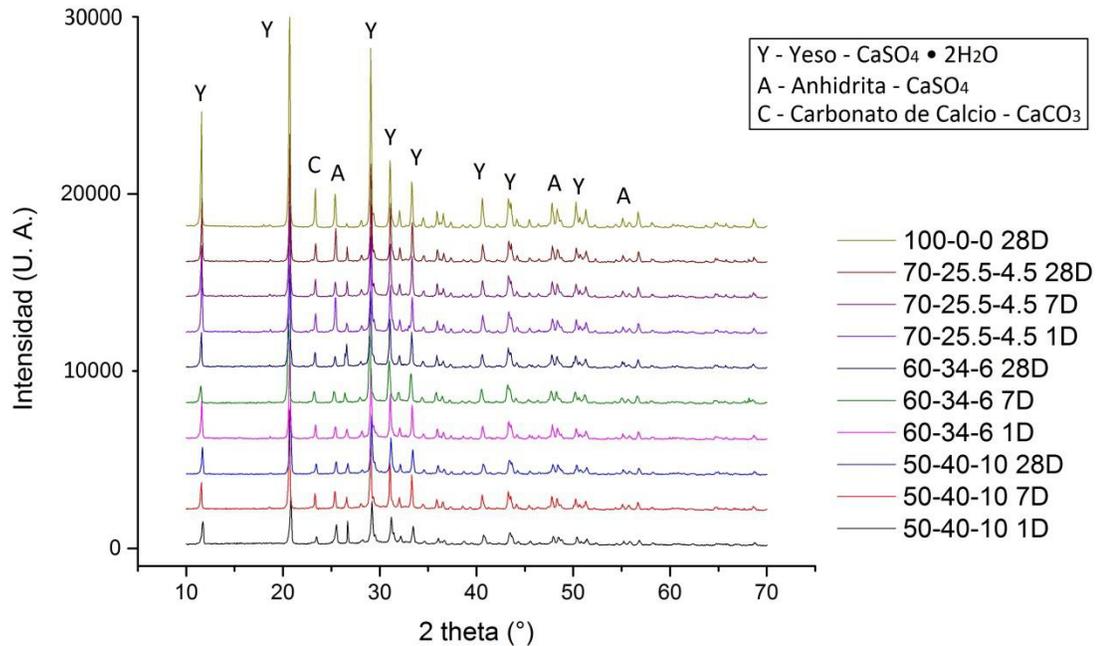


Figura 39. Composición Mineralógica de los morteros determinada por DRX.

De forma general se observa una similitud bastante clara en los compuestos encontrados en todos los sistemas ternarios. El mayor contenido en todos los sistemas es el sulfato de calcio, por esta razón en todos los sistemas se encontró yeso (Y) y también anhidrita sin hidratarse (A). Además se encontró carbonato de calcio (C) proveniente probablemente de la carbonatación del hidróxido de calcio agregado como activante de la **A** o del hidróxido de calcio producido de la reacción de la escoria. Se encontró también un aumento en la amorficidad en las matrices cementantes formadas en los sistemas ternarios al ser comparados con el sistema 100-0-0 (100% **A**-0%**EAH**- 0%**MS**), como se puede apreciar en la figura 40.

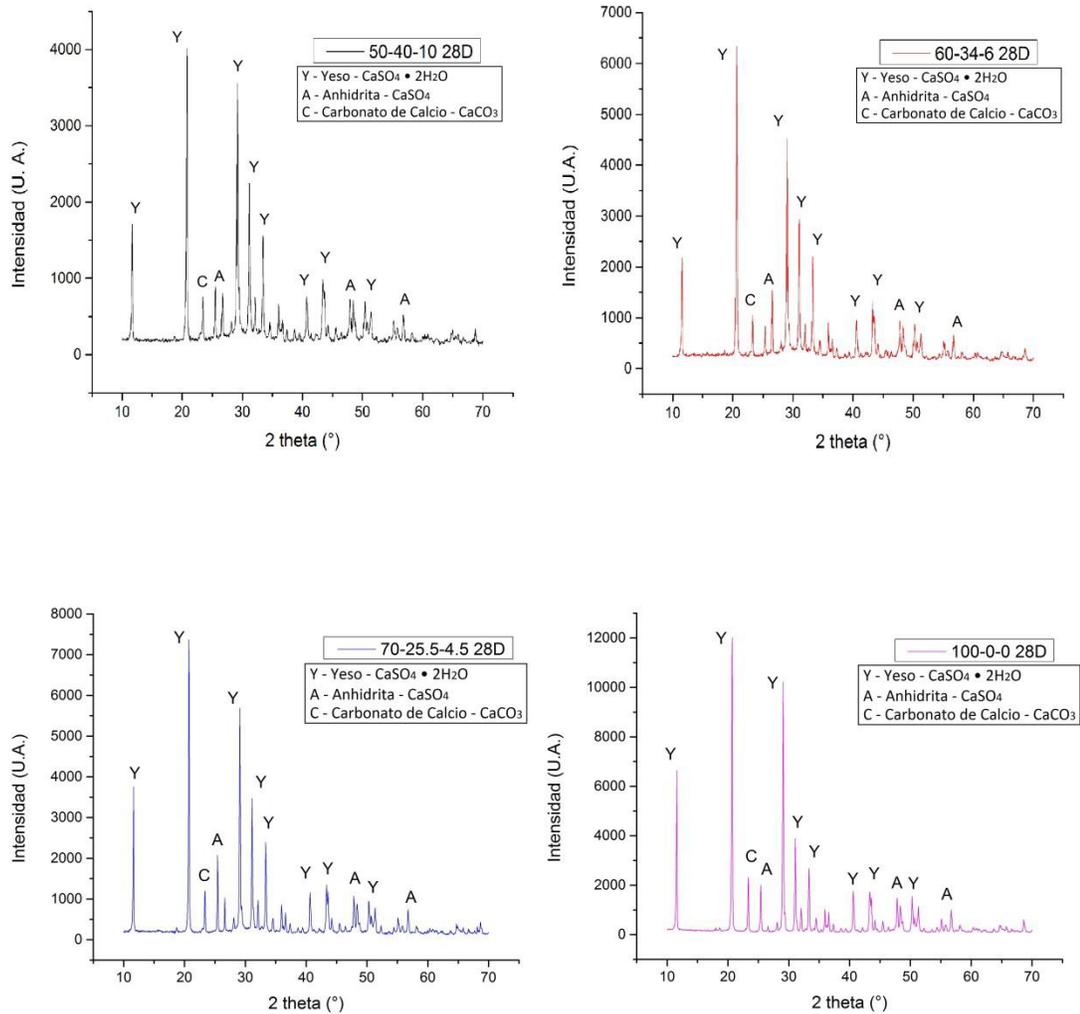


Figura 40. Comparativa de DRX entre los distintos sistemas de mortero a 28 días.

Se observa claramente cómo al ser comparados los difractogramas de las muestras a 28 días, en el caso de la muestra 100-0-0 como referencia, las muestras 50-40-10, 60-34-6 y 70-25.5-4.5 presentan un ligero halo entre los 20 y los 40° 2 theta el cual va aumentando conforme aumenta también el

contenido de escoria en el sistema, siendo el 50-40-10 donde se puede observar con mayor claridad dicho halo. De esta forma es evidente la formación de compuestos de silicio en la matriz cementante, además de la ganancia de resistencia mecánica y la poca disolución a pesar de ser curados en agua como se vio anteriormente.

5.4.4 Análisis Térmicos (DTA/TGA)

Al realizar los análisis térmicos de muestras de morteros a 28 días se observó que la primera caída de masa, alrededor de los 95-145°C, es atribuible a la pérdida de agua libre así como al paso de **DH** a **HH**, esto debido a que hay una relación directa entre el contenido de Anhídrita en el sistema cementante y la magnitud de esta caída, como puede ser observado en una comparativa entre los 4 sistemas a 28 días (Ver Figura 41).

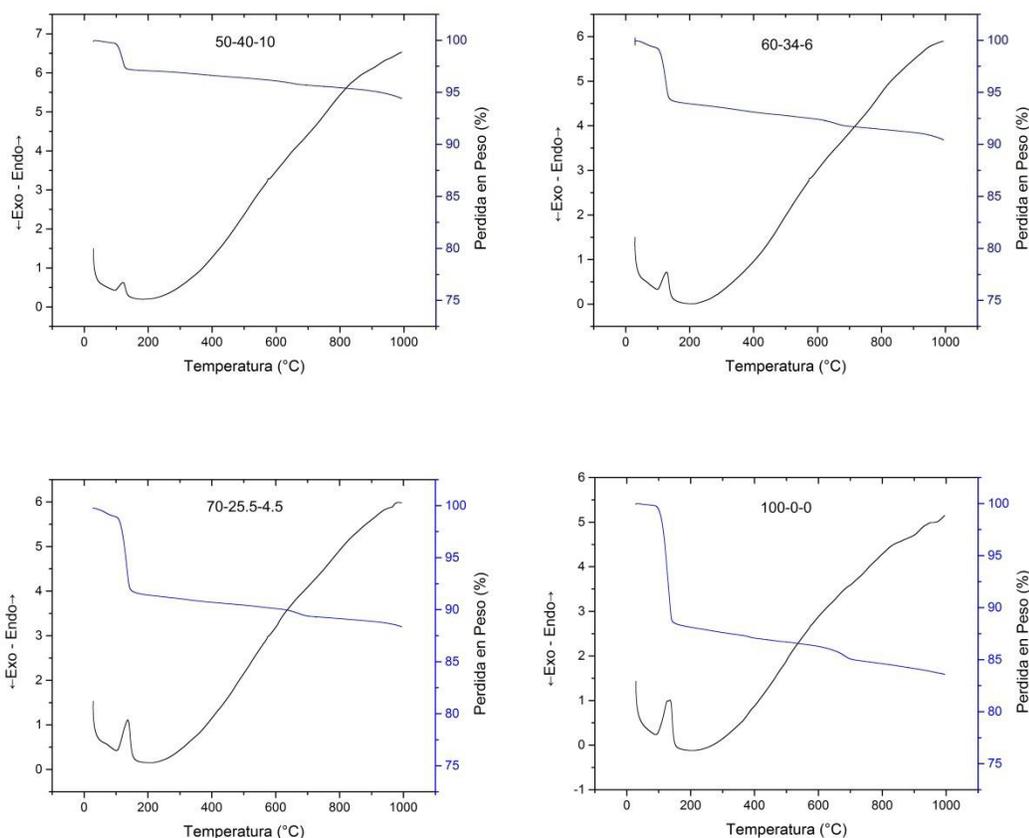


Figura 41. Comparativa de DTA/TGA entre los distintos sistemas de mortero a 28 días.

La aparición de **C-S-H** en las mezclas puede ser evidenciada, según Taylor [92], con la pérdida de masa en el intervalo entre 100 y 200°C, sin embargo en este caso, ésta pérdida de masa se traslapa con la debida a la transformación de **DH** a **HH** que está entre los 95 y los 145°C. Si se toma el intervalo restante, entre los 145 y los 200°C aún se pueden interpretar algunas cosas. La pendiente de la pérdida de masa en el intervalo entre 145 y 200°C aumenta en todos los caso de sistemas similares de 1 a 28 días, además, dicha pérdida de masa tiene una relación directa con el contenido de escoria, que es

la responsable de la aparición de **C-S-H** en los sistemas, esto es que al aumentar el contenido de escoria en los sistemas aumenta también la pérdida de masa en este intervalo, como puede ser apreciado en las Figuras 42 -44.

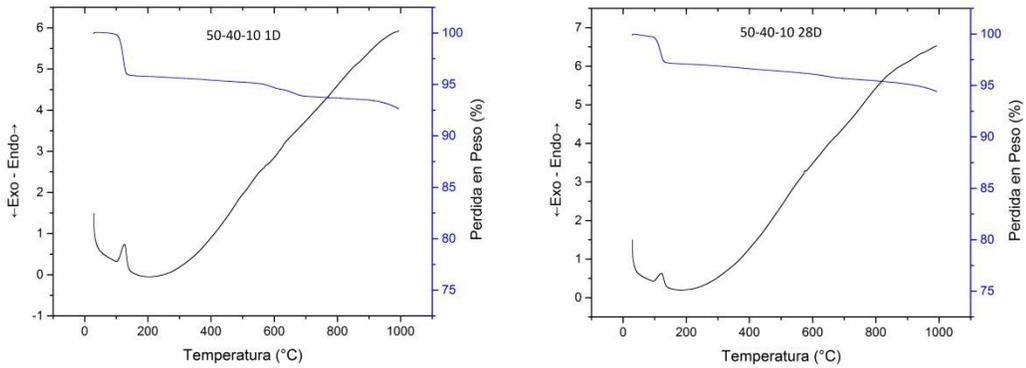


Figura 42. Comparativa de DTA/TGA entre sistemas 50-40-10 de 1 y 28 días.

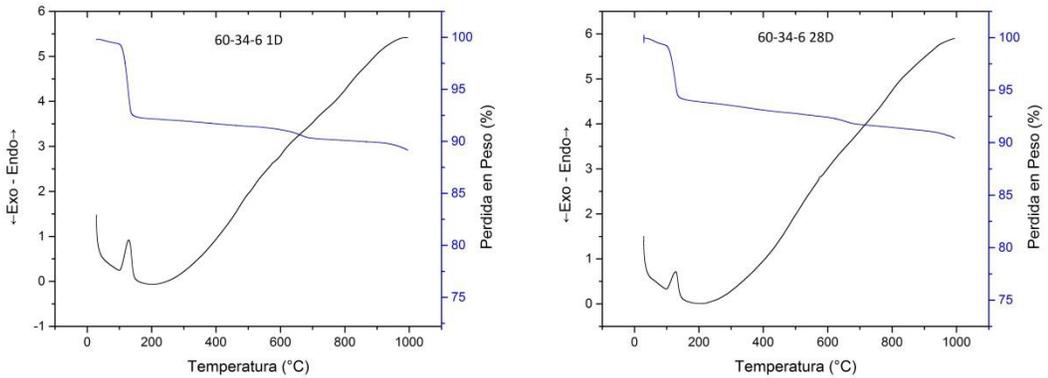


Figura 43. Comparativa de DTA/TGA entre sistemas 60-34-6 de 1 y 28 días.

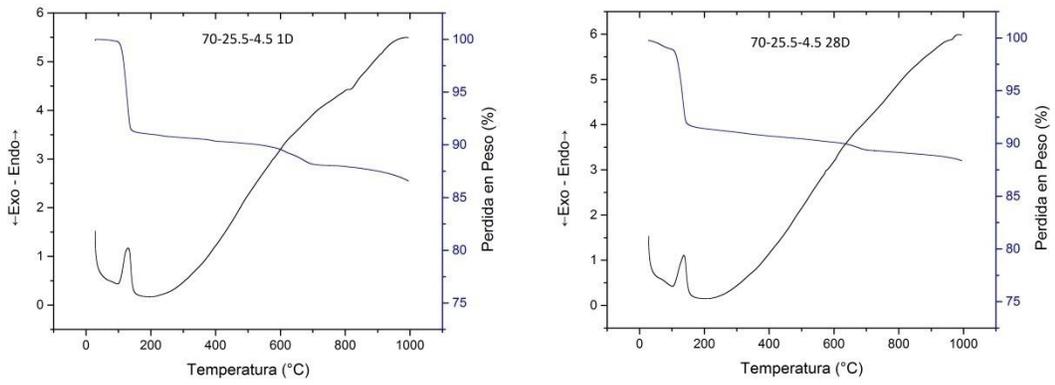


Figura 44. Comparativa de DTA/TGA entre sistemas 70-25.5-4.5 de 1 y 28 días.

Capítulo 6. Conclusiones

El aditivo activante adecuado para la reacción de la anhidrita, resultó ser el que fue adicionado al sistema A4, conteniendo un 3% de sulfato de potasio y un 4% de hidróxido de calcio. Esto fue determinado por medio del desarrollo de resistencia a compresión y la observación de la microestructura obtenida.

El aumento en la temperatura de calcinación no resultó ser benéfica para la reacción de la anhidrita de desecho, esto debido a que el yeso presenta un efecto tipo sinterizado y disminuye de forma considerable el área superficial, afectando directamente la reactividad y el desarrollo de propiedades mecánicas.

La adición de **EAH** y **MS** a los sistemas de **A** resulto benéfico tanto para el desarrollo de propiedades mecánicas como para evitar la disolución en ambientes húmedos y la consecuente pérdida de propiedades a edades avanzadas. La presencia de etringita fue corroborada por observación de fragmentos en **MEB**; sin embargo, no se apreció un considerable decremento de propiedades mecánicas después de 28 días. Con el monitoreo de barras para determinar los cambios volumétricos, se comprobó que no había una gran diferencia entre los sistemas que contenían adición de **EAH** y **MS**, y el sistema elaborado con fines de referencia (100-0-0).

Las resistencias obtenidas después de 28 días resultaron ser cercanas a los 20 MPa, con lo que se obtiene un material que pudiera ser una alternativa factible para la fabricación de elementos de mampostería o elementos con requerimientos mecánicos bajos, con un comportamiento adecuado en ambientes húmedos, comprobado por un curado en inmersión total por más de 28 días.

Referencias Bibliográficas:

- [1] L. Barcelo, J. Kline, G. Walenta, E. Gartner. Cement and carbon emissions. *Materials and Structures*, 47 (2014), pp. 1055–1065.
- [2] U.S. Geological Survey. Mineral Commodity Summaries, (Enero 2015) pp. 39.
- [3] International Energy Agency. Cement Technology Roadmap (2009) pp. 2.
- [4] Secretaría de Energía, Comisión Federal de Electricidad. Atlas de almacenamiento geológico de CO₂. México, (2012) pp. 17.
- [5] Ellis Gartner, Hiroshi Hirao. “A review of alternative approaches to the reduction of CO₂ emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete”. *Cement and Concrete Research*. Vol. 78 (2015) pp. 126-142.
- [6] E. Gartner. “Industrially interesting approaches to low-CO₂ cements”. *Cement and Concrete Research* Vol. 34 (2004) pp. 1489-1498.
- [7] Magallanes-Rivera, Ricardo. “Efecto de la formulación y las condiciones de curado sobre los productos de hidratación y desarrollo de propiedades en materiales de construcción a base de yeso”. Tesis de Doctorado, Cinvestav Saltillo (2009).
- [8] M. Singh, M. Garg. “Activation of Gypsum Anhydrite -Slag Mixtures”. *Cement and Concrete Research*, Vol. 25, No. 2 (1995), pp. 332-338.
- [9] R. X. Magallanes Rivera, J. I. Escalante García. “Hemihydrate or waste anhydrite in composite binders with blast-furnace slag: Hydration products, microstructures and dimensional stability”. *Construction and Building Materials* Vol. 71 (2014). pp. 317–326.
- [10] Extraído del sitio web de la Organization of the Petroleum Exporting Countries. http://www.opec.org/opec_web/en/about_us/24.htm
- [11] Mostafa Jalal, Alireza Pouladkhan, Omid Fasihi Harandi, Davoud Jafari. “Comparative study on effects of Class F fly ash, nano silica and silica fume on properties of high performance self-compacting concrete”. *Construction and Building Materials* Vol. 94 (2015). pp. 90-104.
- [12] Gritsada Sua-iam, Natt Makul. “Rheological and mechanical properties of cement–fly ash self-consolidating concrete incorporating high volumes of alumina-based material as fine aggregate”. *Construction and Building Materials* Vol. 95 (2015). pp. 736-747.

- [13] Apuntes de la clase de Materiales Cementantes Alternativos. Segundo semestre Maestría en Ciencias con Orientación en Materiales de Construcción. FIC-UANL, 2014. Titular: Dr. Oswaldo Burciaga Díaz.
- [14] Nailia R. Rakhimova, Ravil Z. Rakhimov. “Alkali-activated cements and mortars based on blast furnace slag and red clay brick waste”. *Materials & Design* Vol. 85 (2015). pp. 324-331.
- [15] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, J. S. J. van Deventer. “Geopolymer technology: the current state of the art”. *Journal of Materials Science* Vol. 42, Issue 9 (2007) pp 2917-2933.
- [16] I. Garcia-Lodeiro, A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo. “Hydration kinetics in hybrid binders: Early reaction stages”. *Cement and Concrete Composites* Vol. 39 (2013) pp. 82–92.
- [17] I. Garcia-Lodeiro, A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo. “Variation in hybrid cements over time. Alkaline activation of fly ash–portland cement blends”. *Cement and Concrete Research* Vol. 52 (2013) pp. 112–122.
- [18] Salaheddine Alahrache, Frank Winnefeld, Jean-Baptiste Champenois, Frank Hesselbarth, Barbara Lothenbach. “Chemical activation of hybrid binders based on siliceous fly ash and Portland cement”. *Cement and Concrete Composites* Available online 6 November 2015 In Press, Accepted Manuscript.
- [19] Franz Wirsching. “Sulfato de Calcio”. *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 5° Edición. Ed. ATEDY (1996) Cap. 2. pp. 7
- [20] Sitio web de Minerales de Colección S. L. <http://www.mineral-s.com>
- [21] Aïtcin, Pierre-Claude. “Binders for Durable and Sustainable Concrete”, Cap 2, 2008.
- [22] M^a. C. Díez Reyes. “Yeso. Normalización Básica y Directiva de Productos de Construcción”. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. Vol. 36 Núm. 6 Noviembre-Diciembre 1997
- [23] Extraído del sitio web de Eurogypsum, the Voice of the European Gypsum Industry. <http://www.eurogypsum.org/>
- [24] Richard A. Kuntze. “Gypsum: Connecting Science and Technology”. *ASTM International* (2009) pp. 17.
- [25] I. Odler. “Special inorganic cements”. *Modern Concrete Technology Series*. 8, E&FN SPON (2000)

- [26] Peter J. Jackson. "Portland Cement: Classification and Manufacture". *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Cap. 2. Peter C. Hewlett, Ed. Elsevier. Cuarta edición. Enero 2004.
- [27] Beatriz Machín Terán. "El mortero de anhidrita: un recurso sostenible". Ponencia magistral. 1st European Conference on Energy Efficiency and Sustainability in Architecture and Planning. Junio 2010.
- [28] P. Yan, Y. You. "Studies on the Binder of Fly Ash-Fluorgypsum-Cement". *Cement and Concrete Research*. Vol. 28 No. 1 (1998). pp. 135-140.
- [29] P. Yan, W. Yang, X. Qin, Y. You. "Microstructure and Properties of the Binder of Fly Ash-Fluorogypsum-Portland Cement". *Cement and Concrete Research*. Vol 29 (1999). pp. 349-354.
- [30] P. Yan, W. Yang. "The Cementitious Binder Derived with Fluorogypsum and Low Quality of Fly Ash". *Cement and Concrete Research*. Vol. 30 (2000) pp. 275-280.
- [31] M. Singh, M. Garg. "Making of Anhydrite Cement from Waste Gypsum". *Cement and Concrete Research*, Vol. 30 (2000). pp. 571-577.
- [32] Wojciech Roszczynialski, Marek Gawlicki, Wieslawa Nocud-Wczelik. "Production and use of by-product gypsum in the construction industry". *Waste Materials Used in Concrete Manufacturing*. Cap. 2. Satish Chandra. Ed. William Andrew, Elsevier (1996), pp. 53-141.
- [33] Extraído del sitio web de Estructplan. <http://www.estrucplan.com.ar/Producciones/entrega.asp?IdEntrega=3018>
- [34] Extraído del sitio web de Yesera Monterrey. <http://www.yeseramonterrey.com/producto.php?pid=6>.
- [35] Extraído del sitio web de Duravit. http://www.duravit.es/website/homepage_es/productos/materiales/ceramica.es-es.html
- [36] Extraído del sitio web de Domoterra, Superadobe y Sostenibilidad <http://www.domoterra.es/blog/2013/04/el-cemento-y-la-produccion-de-co2/>
- [37] J. I. Escalante. "Materiales alternativos al Cemento Portland". *Avance y Perspectiva*. Vol. 21 (2002) pp. 81.
- [38] S.H. Kosmatka, B. Kerkhoff, W.C. Panarese, J. Tanesi. "Diseño y Control de Mezclas de Concreto". Primera edición © 2004 Portland Cement Association

- [39] ASTM-C618-08. “Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete”. Annual book of ASTM Standards, Section 4, Construction Vol. 04.01, Cement ; Lime ; Gypsum, Philadelphia, USA (2010).
- [40] ASTM-C989-09. “Standard Specification for Slag Cement for Use in Concrete and Mortars”. Annual book of ASTM Standards, Section 4, Construction Vol. 04.01, Cement ; Lime ; Gypsum, Philadelphia, USA (2010).
- [41] “Ground Granulated Blast Furnace Slag as a Cementitious Constituent in Concrete”. ACI Comitte 233. Reaprobado en el año 2000.
- [42] Micheline Moranville-Regourd. “Cements Made From Blastfurnace Slag”. Lea's Chemistry of Cement and Concrete. Cap. 11. Peter C. Hewlett, Ed. Elsevier. Cuarta edición. Enero 2004
- [43] Rafat Siddique, Mohammad Iqbal Khan. “Supplementary Cementing Materials”. Springer. 2011.
- [44] Ruby M. de Gutiérrez, S. del Vasto, R. Talero Morales. “Una nueva puzolana para materiales cementicios de elevadas prestaciones”. MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN, Vol. 50, n° 260, octubre/noviembre/diciembre 2000.
- [45] Extraído del sitio web de Quiminet, Informacion y Negocios segundo a segundo. <http://www.quiminet.com/articulos/interesantes-datos-sobre-el-silicio-metalico-2683717.htm>
- [46] Satish Chandra, Leif Berntsson. “Use of Silica Fume in Concrete”. Waste Materials Used in Concrete Manufacturing, Cap. 9, Ed. William Andrew Inc., 1996, pp. 554-623.
- [47] Per Fidjestøl, Magne Dastøl. “The History of Silica Fume in Concrete – from Novelty to Key Ingredient in High Performance Concrete”. Elkem Materials. 2008.
- [48] Aaron Richard Sakulich. “Reinforced geopolymer composites for enhanced material greenness and durability”. Sustainable Cities and Society Vol. 1 (2011) pp. 195–210.
- [49] C David Lawrence. “The Production of Low-Energy Cements”. Lea's Chemistry of Cement and Concrete. Cap. 9. Peter C. Hewlett, Ed. Elsevier. Cuarta edición. Enero 2004.

- [50] A. Bentur, K. Kovler, A. Goldman. "Gypsum of improved performance using blends with Portland cement and silica fume". *Advances in Cement Research* Vol. 6 (1994) pp. 109-116.
- [51] K. Kovler. "Strength and water absorption for gypsum-cement-silica fume blends of improved performance". *Advances in Cement Research* Vol. 10 (1994) pp. 81-92.
- [52] M. Singh, M. Garg. "Phosphogypsum- Fly Ash Cementitious Binders, Its Hydration and Strength Development". *Cement and Concrete Research*, Vol. 25, No. 4 (1995), pp. 752-758.
- [53] J. I. Escalante Garcia, R. X. Magallanes Rivera, A. Gorokhovskiy. "Waste gypsum–blast furnace slag cement in mortars with granulated slag and silica sand as aggregates". *Construction and Building Materials* Vol. 23 (2009). pp. 2851–2855.
- [54] NBR-5735. "Cimento Portland de alto-forno". Rio de Janeiro, Brasil (1991). ABNT-Associação Brasileira de Normas Tecnicas.
- [55] Extraído de sitio web de CCABrasil, Soluciones Sostenibles http://www.ccabrasil.org.br/espanol/Coproducto_Cimento.asp
- [56] G. Camarini, J. A. de Milito. "Gypsum hemihydrate–cement blends to improve renderings durability". *Construction and Building Materials* Vol. 25 (2011). pp. 4121–4125.
- [57] R. X. Magallanes Rivera, C.A. Juárez Alvarado, P. Valdez, J.M. Mendoza Rangel. "Modified gypsum compounds: An ecological–economical choice to improve traditional plasters". *Construction and Building Materials* Vol. 37 (2012). pp. 591–596.
- [58] R.X. Magallanes-Rivera, J.I. Escalante-García. "Anhydrite/hemihydrate-blast furnace slag cementitious composites: Strength development and reactivity". *Construction and Building Materials* Vol. 65 (2014) pp. 20–28.
- [59] R.X. Magallanes Rivera, J.I. Escalante Garcia, A. Gorokhovskiy. "Hydration reactions and microstructural characteristics of hemihydrate with citric and malic acid". *Construction and Building Materials* Vol. 23 (2009). pp. 1298–1305.
- [60] Pliego general de condiciones para la recepción de yesos y escayolas en las obras de construcción (RY-85). España (1985).
- [61] L.D. Tsantaridis, B.A.L. Oestman, J. Koenig. "Fire protection of wood by different gypsum plasterboards". *Fire Mater* Vol. 23 (1) (1999) pp. 45–48.

- [62] Dionysios I. Kolaitis, Eleni K. Asimakopoulou, Maria A. Founti. “Fire protection of light and massive timber elements using gypsum plasterboards and wood based panels: A large-scale compartment fire test”. *Construction and Building Materials* Vol. 73 (2014) pp. 163–170.
- [63] D.I. Kolaitis, M.A. Founti. “Development of a solid reaction kinetics gypsum dehydration model appropriate for CFD simulation of gypsum plasterboard wall assemblies exposed to fire”. *Fire Safety J* Vol. 58 (2013) pp. 151–159.
- [64] F. Vegas, C. Mileto, F. Fratini, S. Rescic. “May a building stand upon gypsum structural walls and pillars? The use of masonry made of gypsum in traditional architecture in Spain”. 8th International Masonry Conference Dresden 2010.
- [65] Nurhayat Değirmenci. “Utilization of phosphogypsum as raw and calcined material in manufacturing of building products”. *Construction and Building Materials*. Vol. 22, Issue 8 (2008) pp. 1857–1862.
- [66] S. R. Marinkovic, S. R. Popov, A. B. Kostic-Pulek, P. D. Trifunovic and J. M. Djinovic. “The possibilities of Fly Ash and FGD gypsum Utilization in Manufacturing of Building Products”. *Tile and Brick International* Vol.19, Issue 6 (2003) pp. 398-403.
- [67] M. Singh, M. Garg. “Investigation of a durable gypsum binder for building materials”. *Construction and Building Materials* Vol. 6, Issue 1 (1992) pp. 52-56.
- [68] Bob Talling, Pavel Krivenko. “Blast Furnace Slag – The Ultimate Binder”. *Waste Materials Used in Concrete Manufacturing*, Cap. 5, Ed. William Andrew Inc., 1996, pp. 235-289.
- [69] Yeonung Jeong, Hyeoneun Park, Yubin Jun, Jae-Hong Jeong, Jae Eun Oh. “Microstructural verification of the strength performance of ternary blended cement systems with high volumes of fly ash and GGBFS”. *Construction and Building Materials* Vol. 95 (2015) pp. 96–107.
- [70] Mohamed Elchalakani, Tarek Aly, Emad Abu-Aisheh. “Sustainable concrete with high volume GGBFS to build Masdar City in the UAE”. *Case Studies in Construction Materials* Vol. 1 (2014) pp. 10–24.
- [71] P. S. Parameswaran, A. K. Chatterjee. “Alkali Activation of Indian Blast Furnace Slags”. *S. International Congress on the Chemistry of Cement*. Rio de Janeiro, Brasil. Septiembre 1986. Tema 3, Volumen IV.

- [72] C. E. S. Tango, E. Y. L. Valdegorin. "Some Studies on the Activation of Blast Furnace Slag in Cements Without Clinker". 9th International Congress on the Chemistry of Cement. New Delhi, India. 1992.
- [73] M. Daimon. "Mecanism and Kinetics of Slag Cement Hydration". 7th International Congress on the Chemistry of Cement. 1980.
- [74] F. Puertas. "Escorias de alto horno: composición y comportamiento hidráulico". Consejo Superior de Investigaciones Científicas, España. Materiales de Construcción Vol. 43 (1993).
- [75] ASTM-C1240-05. "Standard Specification for Silica Fume Used in Cementitious Mixtures". Annual book of ASTM Standards, Section 4, Construction Vol. 04.02, Concrete and Aggregates, Philadelphia, USA (2010).
- [76] ASTM-C778-06. "Standard Specification for Standard Sand". Annual book of ASTM Standards, Section 4, Construction Vol. 04.01, Cement ; Lime ; Gypsum, Philadelphia, USA (2010).
- [77] ASTM-C305-06. "Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency". Annual book of ASTM Standards, Section 4, Construction Vol. 04.01, Cement ; Lime ; Gypsum, Philadelphia, USA (2010).
- [78] ASTM-C490-09. "Use of Apparatus for the Determination of Length Change of Hardened Cement Paste, Mortar and Concrete". Annual book of ASTM Standards, Section 4, Construction Vol. 04.01, Cement ; Lime ; Gypsum, Philadelphia, USA (2010).
- [79] S. B. Singh, Pankaj Munjal, Nikesh Thammishetti. "Role of water/cement ratio on strength development of cement mortar". Journal of Building Engineering. In Press, Accepted Manuscript (2015).
- [80] Xudong Chen, Shenxin Wu. "Influence of water-to-cement ratio and curing period on pore structure of cement mortar". Construction and Building Materials Vol. 38 (2013). pp. 804-812.
- [81] ASTM-C109-08. "Standard test methods for compressive strength of hydraulic cement mortars (using 2-in. or [50 mm.] cube specimens)". Annual book of ASTM Standards, Section 4, Construction Vol. 04.01, Cement ; Lime ; Gypsum, Philadelphia, USA (2010)
- [82] J. I. Escalante-García, "Non evaporable water from neat OPC and replacement materials in composite cements hydrated at different temperatures". Cement and Concrete Research Vol. 33 (2003). pp.1883-1888.

- [83] Shondeep L. Sarkar, Xu Aimin, Dipayan Jana. "Scanning electron microscopy, X-Ray microanalysis of concretes". Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology. Cap. 7. Editado por V.S. Ramachandran y James J. Beaudoin, William Andrew Inc. (2001) pp. 231-274.
- [84] A. K. Chatterjee. "X-Ray Diffraction". Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology. Cap. 8. Editado por V.S. Ramachandran y James J. Beaudoin, William Andrew Inc. (2001) pp. 275-332.
- [85] Extraído de sitio web de Amptek, Products for your Imagination. <http://www.amptek.com/xrf/>
- [86] Beckhoff, B., Kanngießler, B., Langhoff, N., Wedell, R., Wolff, H., "Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis". Springer (2006).
- [87] V. S. Ramachandran. "Thermal Analysis". Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology. Cap. 4. Editado por V.S. Ramachandran y James J. Beaudoin, William Andrew Inc. (2001) pp. 127-173.
- [88] K. Ghazi Wakili, M. Koebel, T. Glaettli, M. Hofer. "Thermal conductivity of gypsum boards beyond dehydration temperature". Fire and Materials Vol. 39, Issue 1, (2015) pp. 85–94.
- [89] ASTM-C188-09. "Standard test method for density of hydraulic cement". Annual book of ASTM Standards, Section 4, Construction Vol. 04.01, Cement ; Lime ; Gypsum, Philadelphia, USA (2010)
- [90] ASTM-C204-07. "Standard test methods for fineness of hydraulic cement by air-permeability apparatus". Annual book of ASTM Standards, Section 4, Construction Vol. 04.01, Cement ; Lime ; Gypsum, Philadelphia, USA (2010).
- [91] V. Leskeviciene, I. Sarlauskaite, D. Nizeviciene, N. Kybartiene. "Influence of the Gypsum Dehydration Temperature and Alkali Additives on the Properties of Anhydrite Cement". Science of Sintering, Vol. 42 (2010) pp. 233-243.
- [92] H.W.F. Taylor, Cement Chemistry, 2nd Edition, Thomas Telford, London, 1997.