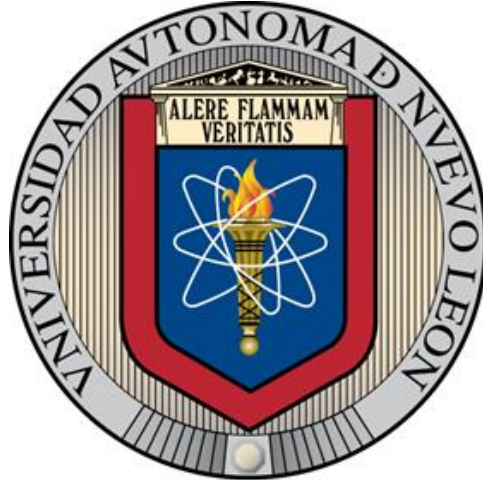


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**EFFECTO DE LA ADICIÓN DE MICROPOLVOS DE CALIZA EN LAS
PROPIEDADES DE CEMENTOS HÍBRIDOS ALCALINOS PARA SU USO
COMO MATERIAL DE CONSTRUCCIÓN SUSTENTABLE**

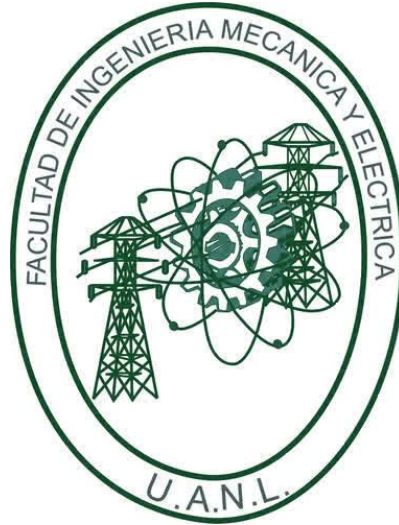
POR

FRANCISCO JAVIER VÁZQUEZ RODRÍGUEZ

**EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN
INGENIERÍA DE MATERIALES**

DICIEMBRE, 2017

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**EFFECTO DE LA ADICIÓN DE MICROPOLVOS DE CALIZA EN LAS
PROPIEDADES DE CEMENTOS HÍBRIDOS ALCALINOS PARA SU USO
COMO MATERIAL DE CONSTRUCCIÓN SUSTENTABLE**

POR

FRANCISCO JAVIER VÁZQUEZ RODRÍGUEZ

**EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN
INGENIERÍA DE MATERIALES**

DICIEMBRE, 2017

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis "EFECTO DE LA ADICIÓN DE MICROPOLVOS DE CALIZA EN LAS PROPIEDADES DE CEMENTOS HÍBRIDOS ALCALINOS PARA SU USO COMO MATERIAL DE CONSTRUCCIÓN" SUSTENTABLE realizada por el alumno(a) FRANCISCO JAVIER VÁZQUEZ RODRÍGUEZ con número de matrícula 1256102, sea aceptada para su defensa como opción al grado de DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES.


El Comité de Tesis



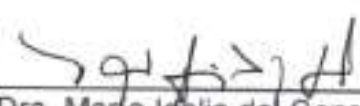
Dra. Ana María Arato Tovar
Director




Dra. Ana María Guzmán Hernández
Revisor



Dr. Eden Amara Rodríguez Castellanos
Revisor



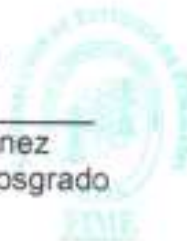
Dra. María Idalia del Consuelo
Gómez de la Fuente
Revisor



Dra. Thelma Elizabeth Serrano Quezada
Revisor

Vo. Bo.


Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado



San Nicolás de los Garza, Nuevo León, DICIEMBRE 2017

Agradecimientos:

Al consejo nacional de ciencia y tecnología (CONACYT) por la beca nacional No. 360121 y beca mixta No. 291062 otorgada para la realización de los estudios en el extranjero.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León, en especial a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica por la beca interna y los apoyos para movilidad en el extranjero.

A mi asesora la Dra. Ana María Arato Tovar por todo su apoyo incondicional para la realización de esta investigación.

A la Facultad de Ingeniería Civil por el apoyo brindado en el uso de laboratorios y equipos, al cuerpo académico de materiales avanzados de ingeniería. Especialmente al Dr. Javier Rodrigo González López y al Dr. Antonio Alberto Zaldívar Cadena.

Al departamento de tecnología del concreto por el apoyo para la realización de pruebas y al personal del laboratorio de materiales de construcción especialmente al Sr. Gumaro Tovar Arguello.

Al departamento de Ecomateriales y Energía del instituto de ingeniería civil UANL, en especial a la Dra. Leticia Myriam Torres Guerra por el apoyo para la realización de microscopia electrónica y difracción de rayos x, agradeciendo también el apoyo a la Dra. Edith Luévano Hipólito y a la MC. Alí Margot Huerta Flores por su siempre acertada ayuda.

Al personal de la biblioteca de postgrado del instituto de ingeniería civil, especialmente a Lic. María de Jesús Puente Hernández y la Srita. Victoria Helena Conde Rivera por el apoyo de literatura y acervo científico-técnico durante mi formación en la etapa del postgrado.

Al instituto ciencias de la construcción Eduardo Torroja, especialmente al departamento de cementos y reciclado de materiales, agradeciendo especialmente a la Dra. Ana Fernández Jiménez y al Dr. Ángel Palomo Sánchez por su tiempo y apoyo con comentarios enriquecedores para el mejoramiento de esta investigación, También al personal de laboratorio del departamento de cementos: Patricia Rivillo, Belén Merino, Alfredo Gil Maroto y Francisco Morales (Paco).

A mis amigos Sara Gismara Diez, Eloy Asensio de Lucas, Myriam Montes González, Lidia García Molinero, Anton Pasko, Julian Mejia, Ari de Hoyos, Roberto Toldos Yatete. Gracias por todo chavalada.

A mis compañeros del instituto de ingeniería civil de la UANL al Ing. Ángel Rojas y M.C. Guadalupe Millán Corrales por su apoyo técnico.

A los compañeros de generación del programa de postgrado en ingeniería de materiales de la FIME UANL. Muchachos gracias por todo.

A Marlen por acompañarme en este largo camino del postgrado.

CAPITULO 1 - MARCO TEÓRICO.

1.1 INTRODUCCIÓN.

Las edificaciones a nivel mundial de manera globalizada seguirán siendo construidas con concreto a base de cemento portland para satisfacer las necesidades de la infraestructura moderna por lo que la industria del cemento en todo el mundo debe enfrentar la conservación de materiales, energía y por ende tomar muy en cuenta la contaminación ambiental.

De acuerdo a la agencia internacional de energía, los principales medidores para los productores de cemento son el incremento de la eficiencia energética y el uso de materiales alternativos ya sean los combustibles o materias primas.^[1] en la figura 1 se muestra el consumo energético en la producción mundial de clinker de cemento portland.

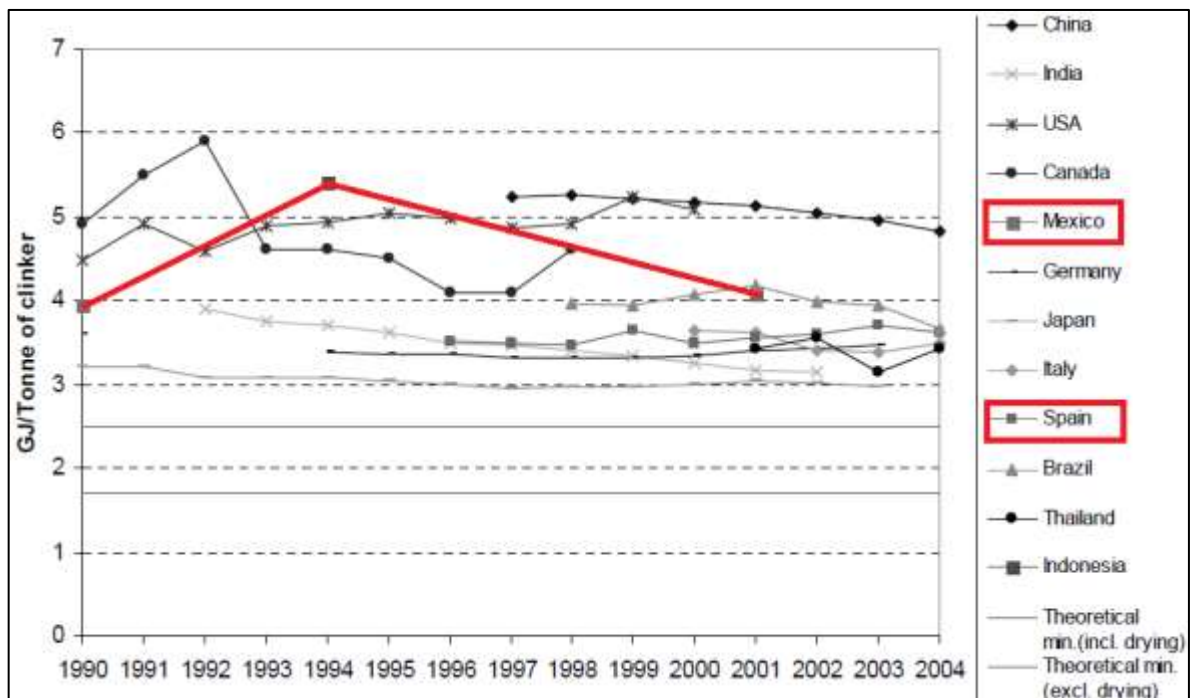


Fig.1.1. Consumo energético por cada GJ/t de clinker de cemento portland al 2004. [2]

En consecuencia el uso de combustibles alternativos se ha incrementado considerablemente en los últimos años y existen posibilidades de mayores aumentos en los próximos años, en la industria del

cemento el factor clínter sigue siendo una prioridad clave donde ya se han logrado grandes progresos, sin embargo los materiales apropiados son limitados en su disponibilidad. [1]

Diversos minerales y materias primas alternativas procedentes de residuos industriales podrán desempeñar un papel importante como componentes del cemento en un futuro, queda en duda hasta que punto podrán sustituir el clínter de cemento portland hasta un grado significativo. [1]

La producción de cemento se incrementó desde inicios de los años 2000, hoy en día la producción anual de cemento portland es de 2.8 billones de toneladas y existen expectativas que se incrementen hasta 4 billones de toneladas por año, el mayor crecimiento se puede observar (Ver figura 1.2) en países como china e india que suministran al medio oriente y el norte de áfrica. [3]

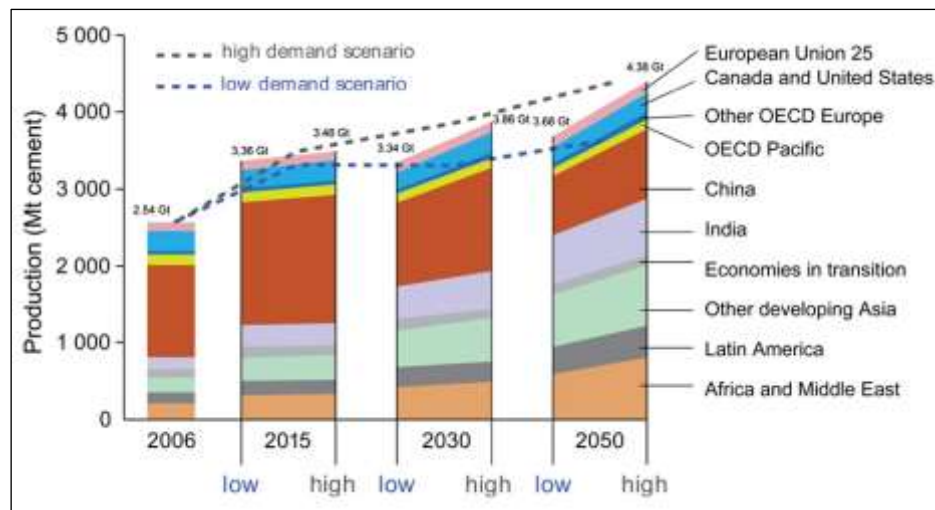


Fig.1.2. Producción Global de cemento. [3]

Según la US Geological Survey 2014, en el año 2013 se produjeron 4 Gt de cemento portland lo que equivale a 1.5 kg por persona diario a los niveles actuales de población mundial. Se prevé que la producción mundial de cemento aumentará considerablemente en las próximas décadas, debido a la industrialización continua de los países en desarrollo (ver figura 1.3) por ejemplo la India y China. [4]

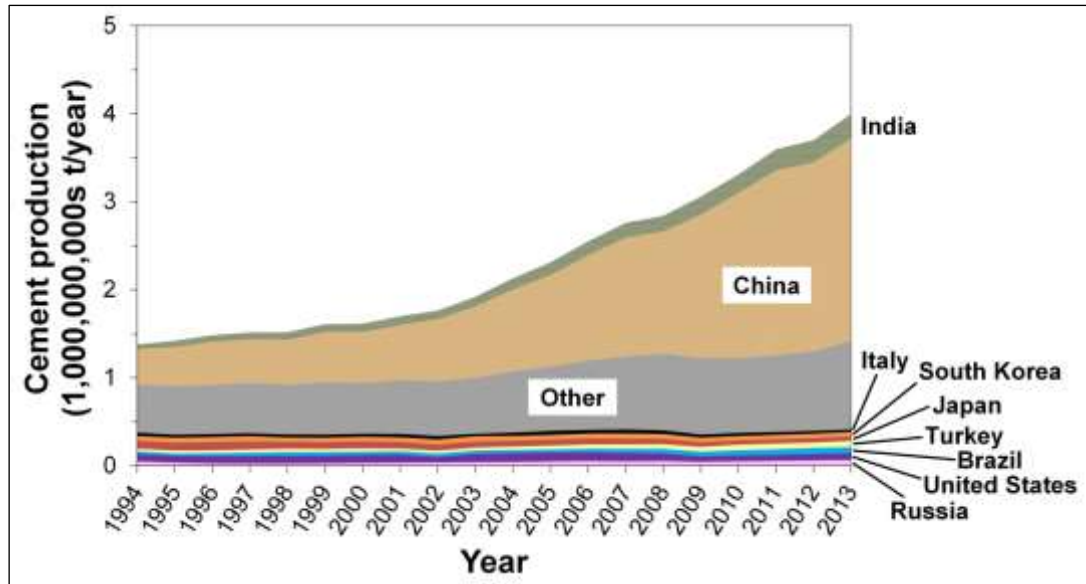


Fig.1.3. Globalización de la producción cementera desde 1994 a 2013, la grafica muestra los 9 mayores productores de cemento y el resto del mundo en otros. [4]

Al mismo tiempo, la industria del cemento se enfrenta a retos como el aumento de los costos en el suministro de energía, las necesidades para reducir las emisiones de CO₂ y el suministro de materias primas en suficientes calidades y cantidades. El consejo empresarial mundial para el desarrollo sostenible y su iniciativa para la sostenibilidad del cemento, integrada por productores de cemento de todo el mundo, han iniciado el proyecto "conseguir los números correctos", que por primera vez proporciona una buena base de datos para la mayoría de la industria cementera mundial respecto al CO₂ y al rendimiento energético [4].

En el año 2000 por cada tonelada de clínker de cemento portland se liberaron en la atmósfera 1,5 a 10 kg de NO_x por lo que la producción mundial de clínker de cemento fue de aproximadamente 1.500 millones de toneladas. Esto significa que en 2000 se produjeron entre 23 000 y 136 000 millones de kg de NO_x para producir clínker de cemento portland. [5] La producción mundial de cemento creció de 594 Mt en 1970 a 2,284 Mt en 2005, con la gran mayoría del crecimiento que ocurre en países en vías de desarrollo, especialmente China. En 2005 China produjo 1,064 millones de toneladas (47%) de la producción mundial de cemento, mientras que India, Tailandia, Brasil, Turquía, Indonesia, Irán, Egipto, Vietnam y Arabia Saudita representaron otros 394 millones de toneladas (17%). [6]

En la figura 1.4 se muestra la producción de cemento portland en el mundo en el año 2006 donde México figuró como un país productor.

	Production [Mt/yr]	Share [%]	Cumulative [%]
China	1064	46.6	46.6
India	130	5.7	52.3
United States	99	4.3	56.6
Japan	66	2.9	59.5
Korea	50	2.2	61.7
Spain	48	2.1	63.8
Russia	45	2.0	65.8
Thailand	40	1.8	67.5
Brazil	39	1.7	69.2
Italy	38	1.7	70.9
Turkey	38	1.7	72.6
Indonesia	37	1.6	74.2
Mexico	36	1.6	75.7
Germany	32	1.4	77.1
Iran	32	1.4	78.6
Egypt	27	1.2	79.7
Vietnam	27	1.2	80.9
Saudi Arabia	24	1.1	82.0
France	20	0.9	82.8
Other	392	17.2	100.0
World	2284	100.0	

Fig.1.4.Producción de cemento de México comparado a nivel mundial 2006. [6]

El impacto de la industria de la construcción en el medio ambiente es también significativo ya que contribuye del 5 al 8 % de CO₂ atribuible a la fabricación del cemento portland, aproximadamente la mitad de las emisiones de CO₂ de la fabricación de cemento portland se producen a partir de la calcinación de piedra caliza (CaCO₃) añadida como alimento crudo en el proceso de producción de clínker. Este CO₂ es intrínseco a la producción de clínker de cemento portland, el contenido de CO₂ incorporado de los materiales modernos basados en cemento portlandvaría entre 0.73 y 0.99 toneladas de CO₂ / toneladas de cemento dependiendo en gran medida de la cantidad de clínker usado en la formulación de cemento portland. [7]Se prevé que las emisiones de CO₂ aumenten en un 50% en el año 2020 respecto de los niveles mundiales actuales de la producción de cemento portland. [2]

En la figura 1.5 se muestra una representación a manera de esquema la producción de CO₂ a partir de etapas de procesamiento y distribución de materias primas.

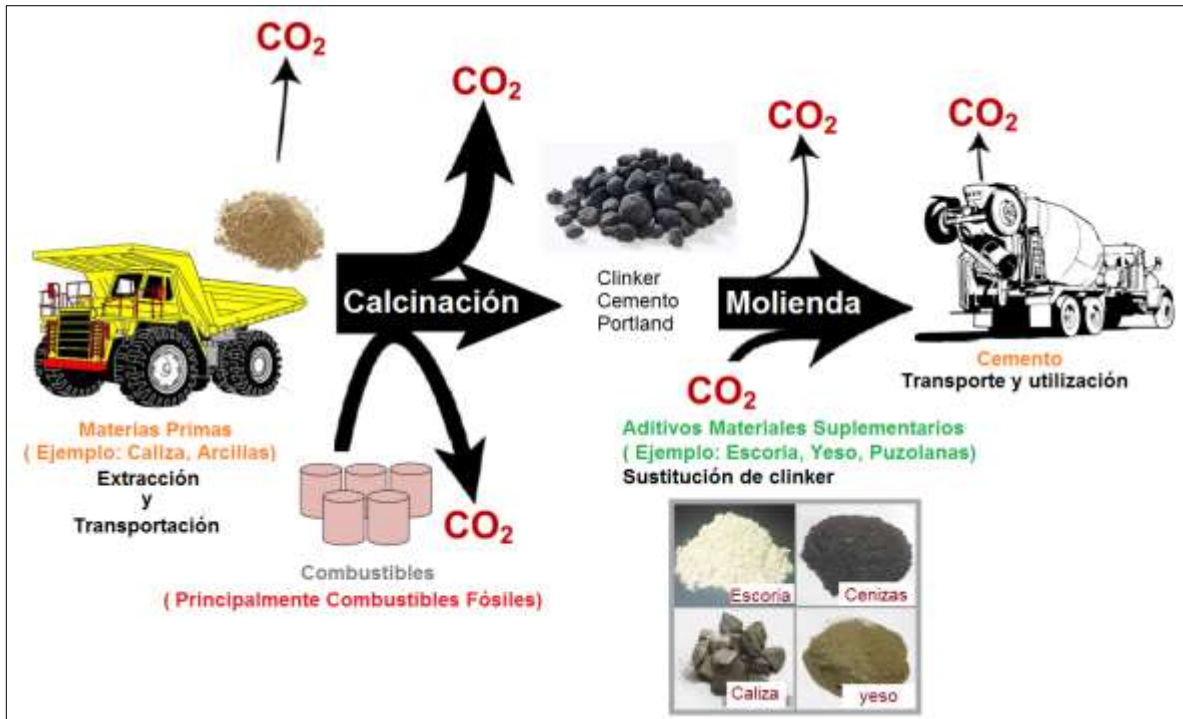


Fig.1.5. Representación esquemática del proceso de producción del cemento portland. [8]

Es por ello que mejorar la sostenibilidad en la industria de la construcción es un factor clave en el desarrollo de los materiales de construcción modernos. Por lo tanto, la huella de CO₂ de la industria de la construcción puede reducirse reemplazando el clinker de cemento portland con materiales cementantes suplementarios con CO₂ incorporado más bajo, no requieren energía adicional y procesamiento intensivo de CO₂, pero tienen cierto valor cementante. Estos materiales se denominan cementos mezclados o materiales mezclados basados en cemento portland. [8-10]

Los materiales suplementarios pueden ser las cenizas volantes de las centrales eléctricas de carbón, la escoria granulada de la producción de hierro, así como puzolanas naturales. Estos materiales se han utilizado en grandes cantidades. También la piedra caliza puede sustituir un poco el clinker de cemento portland. La sustitución del clinker en cemento es la manera más efectiva de reducir la emisión específica de CO₂ por tonelada de cemento, ya que sólo el clinker está relacionado con el consumo sustancial de combustible y la calcinación de la piedra caliza. [7]

La figura 1.6 muestra cómo las proporciones de cemento portland ordinario disminuyeron con el tiempo en relación con los cementos con otros constituyentes principales. Como referencia la compañía Holcim logró en 2010 una emisión media específica de CO₂ por tonelada de cemento, que fue un 20% inferior a la de 1990.^[7]

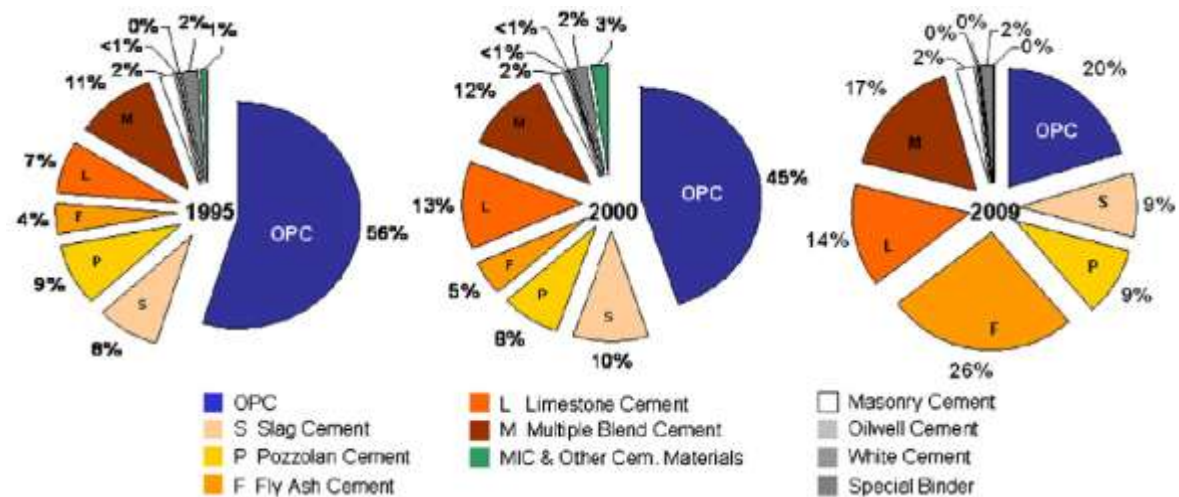


Fig.1.6 Tipos de cementos producidos por Holcim de 1995 a 2009.^[7]

Como se mencionó, los materiales suplementarios como cenizas volantes, escoria de alto horno, puzolanas naturales, el metacaolín y en menor grado el humo de sílice, estas materias primas cuando se encuentran en cementos compuestos reaccionan con el hidróxido de calcio (CaOH) del cemento portland al momento de hidratar el cemento. El remplazo de estos materiales suplementarios por clinker brinda beneficios en el rendimiento del cemento, cabe mencionar que la naturaleza de los componentes minerales de estos compuestos puede variar hasta cierto punto, la escoria como es un hidráulico latente puede usarse hasta en más de 50% en el cemento y las puzolanas naturales o artificiales hasta un 40%, la caliza no está fuertemente implicada en la hidratación del cemento pero tiene un impacto positivo en las propiedades físicas, en el caso de las cenizas volantes el tamaño de partícula y morfología son un factor a considerar en las propiedades en estado fresco del cemento portland. Otra manera de mejorar el clinker aparte de la sustitución con materiales suplementarios es mineralizarlo para obtener una saturación de la cal, otros medios para compensar la sustitución del clinker consiste en moler componentes más finos o añadir activadores químicos como NaOH o Na₂SO₄ al cemento.^[7]

El uso racional de los materiales cementantes suplementarios están especificados en normativas internacionales de cemento tales como :

- ❖ En México es la **NMX-C-414-ONNCCE-2004** *Industria de la construcción - cementos hidráulicos- especificaciones y métodos de prueba.*^[11]

En Estados Unidos son las normas de la asociación de normas para ensayo de materiales (ASTM);

- ❖ **ASTM C150** - *Especificación normalizada para el cemento portland.* ^[12]
- ❖ **ASTM C311**- *Método para el análisis de actividad puzolánica.*^[13]
- ❖ **ASTM C595** - *Especificación normalizada para cementos hidráulicos con adiciones.*^[14]
- ❖ **ASTM C618**-*Especificación normalizada para ceniza volante de carbón y puzolana natural en crudo o calcinada para uso en concreto.* ^[15]
- ❖ **ASTM C688** *Especificación normalizada para adiciones funcionales para uso en cementos hidráulicos.* ^[16]
- ❖ **ASTM C821**- *Especificación normalizada para uso de cal con puzolanas.* ^[17]
- ❖ **ASTM C989**-*Especificación normalizada para cemento de escoria para uso en concretos y morteros.* ^[18]
- ❖ **ASTM C1697** *Especificación normalizada para materiales cementicios suplementarios mezclados.* ^[19]

Las normativas del instituto americano del concreto (ACI) que también son referencia mundial especifican el uso de los cementantes alternativos.

- ❖ **ACI 225**-*Guía de selección y uso de cementantes hidráulicos.* ^[20]
- ❖ **ACI 232**- *Uso de la ceniza volante en el concreto.* ^[21]
- ❖ **ACI 233** - *Cementos de escoria en concretos y morteros.* ^[22]
- ❖ **ACI 234** - *Guía para el uso de humo de sílice en el concreto.* ^[23]
- ❖ **ACI 211**- *Diseño de mezclas de concreto.* ^[24]
- ❖ **ACI 318** - *Reglamento para concreto estructura.* ^[25]

- ❖ En Europa **UNE EN 197-1-2011** - *Norma de especificaciones de cementos comunes.* ^[26]

Cabe mencionar que aparte de los cementantes suplementarios al clinker de cemento portland se le añade caliza pulverizada hasta 5% según el CEMBUREAU (Asociación Europea del Cemento).

Se ha demostrado que gran parte de la alúmina del clinker puede reaccionar con la caliza formando carboaluminatos de cálcicos hidratados, lo que puede conllevar a una disminución significativa de la porosidad. Sin embargo la alúmina en un clinker de cemento portland ordinario es solo capaz de reaccionar cerca de 5% incluyendo si se utilizan catalizadores. [27-28]

Otra alternativa en la elaboración en los futuros cementos, es que se podrán elaborar nuevos cementos, que van partiendo desde el cemento portland hasta de aluminosilicatos puros que no contengan cal (CaO) en lo absoluto. Algunos de los sistemas aglutinantes o sus conceptos básicos químicos son conocidos desde hace décadas y han ganado más atención recientemente, mientras que otros se basan en conceptos nuevos.[7]

Los cementos activados alcalinamente o geopolímeros son un nombre usado para un gran grupo de aglutinantes que se solidifican después de la activación de un sólido reactivo en un entorno altamente alcalino, se establece que el desarrollo de la resistencia puede atribuirse principalmente a reacciones de policondensación que forman redes tridimensionales de aluminosilicatos inorgánicos amorfos. Los geopolímeros se pueden producir sobre la base de fuentes naturales de aluminosilicatos, por ejemplo el caolín o sobre la base de materiales de desecho como las cenizas volantes. Las características aglomerantes de los geopolímeros dependen fuertemente de la composición química y mineralógica de la materia prima además, de las condiciones de activación (tipo de activadores).[7]

Cabe mencionar que estos materiales suplementarios o residuos industriales base aluminosilicatos también han sido ampliamente utilizados y estudiados para ser aplicados como material de construcción tanto como para vitrocerámicos como para baldosas cerámicas tradicionales ya que en la fabricación de baldosas cerámicas se utilizan como materias primas diferentes tipos de residuos procedentes del propio proceso de fabricación así como fritas y esmaltes cerámicos , esto debido a que contienen minerales con propiedades similares a las de las pastas cerámicas; por ejemplo en la fabricación de baldosas los residuos crudos se pueden reutilizar en la etapa de preparación de pastas al igual que ocurre con los residuos cocidos, aguas y fangos residuales , Otra posibilidad es

la utilización de arcillas minerales con sustituciones de subproductos industriales para la obtención de materiales vitrocerámicos, algunos de estos subproductos son vidrios soda-cálcicos, vidrios de borosilicato, escorias metalúrgicas (alto horno - arco eléctrico), cerámicos cocidos triturados, cenizas y lodos industriales.

Se han realizado estudios del uso de subproductos tales como la ceniza volante para la fabricación de gres porcelánico, los elementos cerámicos presentan mejores propiedades en el modulo de ruptura cuando se hacen sustituciones del 25% al 30 % en masa. el uso de sustitución de ceniza volante por materia prima de origen mineralógico puede usarse y no verse modificadas las propiedades mecánicas del elemento cerámico usando hasta un 20% de sustitución en masa, también se ha utilizado la ceniza en conjunto con otros residuos como talco para la elaboración de cerámicos sinterizados con una consumo de ceniza volante de hasta un 10%, la ceniza volante también se ha utilizado como remplazo de feldespato potásico con el fin de disminuir la temperatura de cocción en los vitrocerámicos, se ha comprobado que la ceniza volante en sustitución de feldespato potásico mejora las propiedades de contracción en el proceso de cocido, también se ha estudiado el efecto sinérgico de la ceniza volante y carbonato cálcico donde se observó que se puede disminuir la porosidad y la contracción por el quemado con adiciones de 10% de carbonato cálcico y 50% de ceniza volante en masa total de materia prima. Los resultados obtenidos indican que las cenizas volantes, cuando se mezcla con materias primas tradicionales, cuenta con los requisitos necesarios para ser utilizados como materia prima para la producción de baldosas cerámicas que son utilizados como material de construcción. [29-33]

1.2 JUSTIFICACIÓN

En México existen una gran cantidad de residuos industriales [34,35] entre ellos se encuentran las escorias metalúrgicas y cenizas de la generación de energía por vía termoeléctrica, en México se produjeron escorias finas del 2004 a 2011 la cantidad de 10,000,000 de toneladas y de granulares de 2004 a 2011 cerca de 20,000,000 de toneladas. En la actualidad las escorias metalúrgicas más utilizadas en la generación de cementantes o materiales de construcción con potencial puzolanico o de relleno; son las escorias de alto horno, escorias de arco eléctrico, escorias provenientes de diversos procesos siderúrgicos como por ejemplo el alto horno y el horno básico de oxígeno.[36,37]

A su vez también en México en el estado de Coahuila en la actualidad se producen 11.2 millones de toneladas de carbón mineral, se extraen por año para su uso en la industria del hierro y el acero, pero se utiliza principalmente para producir electricidad en las dos plantas eléctricas de carbón "José López Portillo". La planta eléctrica quema 15,000 toneladas de mezclas de carbones a llama larga (80% sub-bituminoso y el 20% de carbón bituminoso) al día para producir 1,200,000 kW / h de electricidad y alrededor de 2,700 toneladas al día de residuos sólidos. [38,39]

De acuerdo a normativas vigentes en cementos (11-26) las cenizas volantes y la escoria de alto horno tienen un alto índice de reactividad, actividad hidráulica y afinidad química que al hidratarse pueden formar silicatos de calcio y aluminatos de calcio. En este contexto se propuso estudiar el efecto de las adiciones de caliza pulverizada (carbonato cálcico- CaCO_3) en cementos de escoria de horno alto y ceniza volante activados alcalinamente con hidróxido de sodio (NaOH).

Las adiciones de calizas han sido ampliamente utilizadas como adiciones en bajos porcentajes al cemento portland con ello incrementando las propiedades mecánicas y acortando los tiempos de fraguado esto debido a una reacción de nucleación entre los carbonatos y los compuestos aluminatos y silicatos [27,28,40], a su vez también se han realizado estudios de adiciones de hidróxido de calcio en geopolímeros para formar fases como los carboaluminatos [41]. Por lo tanto, se vislumbra un valor agregado en utilizar estos subproductos en una aplicación potencial dentro de los materiales de construcción activados alcalinamente.

El estudio de este trabajo está enfocado en analizar la interacción química entre el carbonato cálcico procedente de caliza mineral y los geles de hidratación en la pastas de cementos binarios (escoria-ceniza) propiciados mediante la activación alcalina con hidróxido de sodio esto con la intención de determinar los mecanismos de formación y determinar si se obtienen productos similares a los presentados en los cementos portland convencionales, esto para obtener materiales de construcción de bajo impacto ambiental con prestaciones mecánicas apegadas a las normativas internacionales ya estandarizadas.

1.3 HIPÓTESIS

La adición de caliza pulverizada y el control en las temperaturas de curado en cementos alcalinos (escoria de alto horno-ceniza volante) activados con hidróxido sódico influyen en el desarrollo de geles híbridos de hidratación (C-N-A-S-H y N-C-A-S-H) esta interacción incrementa la resistencia en estado endurecido para la obtención de cementos con propiedades similares al cemento portland convencional.

1.4 OBJETIVO GENERAL

Estudiar el efecto de las adiciones de caliza en 5% y 10% en masa en cementos alcalinos binarios (escoria de alto horno - ceniza volante) activados alcalinamente a diferentes relaciones molares con NaOH curados a diversas condiciones y temperaturas para la obtención de propiedades similares al cemento portland.

1.4.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Establecer protocolos de molienda mecánica en la materia prima de partida: escoria de horno alto y ceniza volante para la disminución de tamaños de partículas para con ello obtener una mayor reactividad y tamaños similares al cemento portland.
- ❖ Especificar las características microestructurales de la materia prima empleada.
- ❖ Precisar los proporcionamientos óptimos para mayores consumos de ceniza volante.
- ❖ Determinar las molaridades óptimas de la solución alcalina respecto a los proporcionamientos propuestos.
- ❖ Evaluarla trabajabilidad en pastas a partir del pH y molaridad de la solución activadora (NaOH).
- ❖ Evaluar el efecto de la temperatura y tipo de curado en el desarrollo de resistencia en pastas.

-
- ❖ Analizar la influencia de la caliza en las propiedades mecánicas los cementos activados alcalinamente.
 - ❖ Caracterizar mediante técnicas analíticas el comportamiento químico de la caliza en soluciones altamente alcalinas y analizar si existe disolución del Ca^{2+} y/o formación de sales alcalinas.
 - ❖ Describir el efecto de los productos disueltos de la caliza (CaCO_3) en la reacción de los geles de hidratación en las pastas elaboradas mediante técnicas instrumentales de análisis.

1.5 METAS

- I. Establecer metodologías de amasado para la preparación de las pastas.
- II. Determinar el potencial de activación puzolanico de la ceniza volante y el índice hidráulico de la escoria granulada para conocer las propiedades cementicias de la materia prima.
- III. Precisar la máxima cantidad de ceniza volante para ser utilizada como mayor cantidad de materia prima en la elaboración de pastas de activación alcalina.
- IV. Obtener información de cuáles son las relaciones liquido-sólido que incrementan las propiedades mecánicas.
- V. Determinar el tipo de curado para la obtención de productos de hidratación que mejoren el desarrollo de prestaciones mecánicas.
- VI. Establecer temperaturas óptimas de curado para mejorar la cinética en la formación de geles alcalinos híbridos de hidratación.
- VII. Determinar el comportamiento químico de la caliza en sistemas altamente alcalinos.
- VIII. Precisar relaciones molares del activador alcalino para incrementar las propiedades químicas y mecánicas.

-
- IX. Obtener un protocolo de molienda mecánica en la materia prima para con ello determinar los tamaños promedio de partícula y su efecto en la reactividad.

 - X. Caracterizar los geles híbridos de los productos de reacción que dan como resultado de la activación alcalina de cementos binarios (escoria de alto horno-ceniza volante) y el efecto de la caliza en los geles de hidratación.

1.6 APORTE CIENTÍFICO

Se comprobó que adicionar caliza en cementos binarios (escoria de alto horno -ceniza volante) activados con hidróxido de sodio conlleva a un aumento en el desarrollo de propiedades mecánicas.

Mediante técnicas analíticas se demostró que la caliza (CaCO_3) no es completamente inerte en soluciones altamente alcalinas ($\text{pH} > 14$) la caliza en NaOH logra lixiviar iones Ca^{2+} que al interactuar con los OH^- puede reaccionar en (CaOH) para modificar y formar parte estructura química en los geles de hidratación C-A-S-H y N-A-S-H respectivamente, conllevando al desarrollo de nuevos geles híbridos C-(N-A)-S-H y (N-C)-A-S-H con propiedades químicas y mecánicas similares y superiores al cementos portland convencional.

Los valores de resistencia son influenciados directamente por el tipo y temperatura de curado. Dependiendo de la temperatura es la velocidad a la que ocurren las reacciones en los productos de hidratación.

BIBLIOGRAFÍA DEL CAPITULO 1.

- 1) International Energy Agency World Business Council for Sustainable Development, Cement Technology Roadmap 2009: Carbon Emissions Reductions up to 2050, 2009.
- 2) Jacott, M., et al. (2003), Energy Use in the Cement Industry in North America: Emissions, Waste Generation and Pollution Control, 1990-2001, paper prepared for the 2nd North American Symposium on Assessing the Environmental Effects of Trade, May 30, 2003
- 3) International Energy Agency, [on-line], Cement roadmap targets, 2009. http://www.iea.org/papers/2009/Cement_Roadmap_targets_viewing.pdf, [Accessed 18 March 2011].
- 4) Taylor, M., Tam, C. and Gielen, D., Energy efficiency and CO₂ emissions from the global cement industry, 2006, International Energy Agency, Paris.
- 5) Malhotra, V M. Role of Supplementary Cementing Materials and Superplasticizers in Reducing Greenhouse Gas Emissions, Proceedings of ICFRC International Conference on Fiber Composites, High-Performance Concrete, and Smart Materials, Chennai, India, January 2004, pp. 489-499.
- 6) M. Taylor et al. (2006), Energy Efficient and CO₂ emission reduction potentials and policies in the cement industry, Paris ,2006
- 7) M.Schneider, M. Romer, M.Tschudin, H.Bolio. (2011). Sustainable cement production—present and future. Cement and concrete research, 41, 642-650.
- 8) Bernstein, L., Roy, J., Delhotal, K.C., Harnisch, J., Matsuhashi, R., Price, L., Tanaka, K., Worrell, E., Yamba, F. and Fengqi, Z., Industry, in: Climate change 2007: mitigation. Contribution of working group III to the fourth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Metz, B., Davidson, O.R., Bosch, P.R., Dave, R. and Meyer, L.A. (Eds.), 2007, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom.

9) European Cement Research Academy, [on-line], Carbon Capture Technology: Options and Potentials for the Cement Industry; Technical Report TR 044/2007, 2007. <http://www.cement.org/bookstore/download.asp?mediatypeid=1&id=15360&itemid=SN3022>, [Accessed 18 March 2011].

10) World Business Council for Sustainable Development, The cement sustainability initiative: getting the numbers right, [on-line], Cement Industry Energy and CO₂ Performance, 2008. [http://www.wbcscement.org/pdf/csi-gnr-report-with% 20label.pdf](http://www.wbcscement.org/pdf/csi-gnr-report-with%20label.pdf), [Accessed 18 March 2011].

11) NMX-C-414-ONNCCE-2004 Industria de la construcción - cementos hidráulicos- especificaciones y métodos de prueba.

12) ASTM C150 Especificación normalizada para el cemento portland. Vol. 4.01

13) ASTM C311 Método para el análisis de actividad puzolánica.

14) ASTM C595 Especificación normalizada para cementos hidráulicos con adiciones.

15) ASTM C618 Especificación normalizada para ceniza volante de carbón y puzolana natural en crudo o calcinada para uso en concreto.

16) ASTM C688 Especificación normalizada para adiciones funcionales para uso en cementos hidráulicos.

17) ASTM C821 Especificación normalizada para uso de cal con puzolanas.

18) ASTM C989 Especificación normalizada para cemento de escoria para uso en concretos y morteros.

19) ASTM C1697 Especificación normalizada para materiales cementicios suplementarios mezclados.

-
- 20) ACI 225-Guía de selección y uso de cementantes hidráulicos.
- 21) ACI 232- Uso de la ceniza volante en el concreto.
- 22) ACI 233 - Cementos de escoria en concretos y morteros.
- 23) ACI 234 - Guía para el uso de humo de sílice en el concreto.
- 24) ACI 211 Diseño de mezclas de concreto.
- 25) ACI 318 Reglamento para concreto estructura.
- 26) UNE EN 197-1-2011 - Norma de especificaciones de cementos comunes.
- 27) T. Matschei, B. Lothenbach, F.P. Glasser, The role of calcium carbonate in cement hydration, (CCR), submitted for publication.
- 28) M. Ichikawa, M. Kanaya, S. Sano, 1997. Effect of isopropanolamine on hydration and strength development of cements with different character, Paper 3005 in the Proceedings of the 10th ICCO, Gothenburg, Sweden,
- 29) S. Gabardon, S. López, J.B. Carda, (2003), Legislación y gestión medioambiental en la producción de baldosas cerámicas. Boletín de la sociedad de cerámica y vidrio, 42, , pp. 169-179.
- 30) S. Kumar, K. K. Singh, P. Ramachandrarao. (2001). Effects of fly ash additions on the mechanical and other properties of porcelainised stoneware tiles. Journal of materials science ,36, 5917-5922.
- 31) F. Andreola, L. Barbieri, A. Corradi, I. Lancellotti , T. Manfredini. (2001). The possibility to recycle solid residues of the municipal waste incineration into a ceramic tile body. Journal of materials science, 36, 4869-4873.

-
- 32) Navin Chandra, Nitin Agnihotri, Sanjeev Bhasin, A. F. Khan. (2005). Effect of addition of talc on the sintering characteristics of fly ash based ceramic tiles. *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 81-88.
- 33) A. Zimmer , C.P. Bergmann. (2007). Fly ash of mineral coal as ceramic tiles raw material. *Waste Management*, 27, 59-68.
- 34) Cámara de diputados. 2006. Recuperado el 20 de mayo de 2013, de <http://www.diputados.gob.mx/LeyesBiblio/ref/lpggir.htm>
- 35) Diario Oficial de la Federación. Recuperado el 8 de Noviembre de 2013. Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos. México.
- 36) CANACERO. Octubre de 2013. Boletín 9 Acero en Cifras.
- 37) SEMARNAT, DGEIA. 2010. SEMARNAT. Recuperado el 18 de Marzo de 2013, de http://aplicaciones.semarnat.gob.mx/estadisticas/compendio2010/10.100.13.5_8080/ibi_apps/WFServlete1ce.html
- 38) Servicio Geológico Mexicano (Ed.), Anuario estadístico de la minería mexicana (Ed.), 2006.
- 39) Adriana Medina, Prócoro Gamero, Xavier Querol, Natalia Moreno, Beatriz De León, Manuel Almanza, Gregorio Vargas, María Izquierdo, Oriol Font. (2010). Fly ash from a Mexican mineral coal I: Mineralogical and chemical characterization. *Journal of Hazardous Materials*, 181, 82-90.
- 40) Andrej Ipavec, Roman Gabrovsek, Tomaz Vuk et al. . (2011). Carboaluminate phases formation during the hydration of calcite-containing portland cement. *J.Am. Ceram. Soc.*, 94(4) , 1238-1242.
- 41) Andrzej Cwirzen, Jhon L. Provis, Vesa Penttala, Karin Habermehl-Cwirzen. (2014). The Effect of limestone on sodium hydroxide-activated. *Construction and building materials*, 66, 53-62.

CAPITULO 2 - GENERALIDADES Y CONCEPTOS.

2.1 CEMENTO PORTLAND.

La normativa europea **UNE EN 197-1:2000** define al cemento portland como un conglomerante hidráulico, es decir, *un material inorgánico* finamente dividido, que amasado convenientemente con agua, forma una pasta que fragua y endurece en función de una serie de reacciones y procesos de hidratación y que una vez endurecido, conserva su resistencia y estabilidad incluso bajo el agua.^[1] a su vez el **ACI 116** lo define como un cemento hidráulico producido por pulverización de clinker consistente esencialmente en *silicatos cálcicos hidráulicos* y que normalmente contiene una adición interna de una o más de las formas de sulfato de calcio.^[2]

En México la normativa **NMX C414-ONNCCE-2010** define cemento portland ordinario como cemento producido a base de la molienda de clinker de cemento portland que son mezclas homogéneas de cal (CaO), sílice (SiO₂), Alúmina (Al₂O₃), óxido férrico (Fe₂O₃) con cantidades minoritarios y usualmente sulfato de calcio. A su vez define cemento hidráulico como un material inorgánico finamente pulverizado que al agregarle agua ya sea solo o mezclado con arena, grava y otros materiales, tiene la propiedad de fraguar y endurecer, incluso bajo el agua, en virtud de reacciones químicas durante la hidratación y que una vez endurecido, desarrolla su resistencia y conserva su estabilidad.^[3] Según ACI 116 define el clinker como un producto parcialmente fundido de un horno que es molido para hacer cemento, también otro material vitrificado o quemado.^[3] La composición química del clinker del cemento portland se presenta en la tabla 2.1.^[1.4] En la tabla 2.2 se muestra la composición mineralógica del clinker.

Tabla.2.1. Composición química en proporción de clinker.

Óxidos	Proporción del clinker
CaO	60-69 %
SiO ₂	18-24 %
Al ₂ O ₃	4-8 %
Fe ₂ O ₃	1-8 %
MgO	1-5 %
Minoritarios (Óxidos de Ti, Zn, Na, K, Mn)	< 8,5 %

Tabla. 2.2. La composición mineralógica del clinker se presenta en la siguiente tabla.^[1,4]

Nombre	Composición	Proporción en el clinker de cemento portland
Silicato tricálcico o C ₃ S (alita)	3CaO . SiO ₂ o (Ca ₃ SiO ₅)	50-70 %
Silicato dicálcico o C ₂ S (belita)	2CaO.SiO ₂ o (Ca ₂ SiO ₄)	15-25%
Aluminato tricálcico o C ₃ A	3CaO.Al ₂ O ₃ o (Ca ₃ Al ₂ O ₆)	5-15%
Ferrito-aluminato tetracálcico o C ₄ AF	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃ o (Ca ₄ Al ₂ O ₃ Fe ₂)	5-15%

Los componentes minerales principales del clinker se encuentran formando una masa de cristales microscópicos incluidos en una masa vítrea que varía entre el 8 y el 20 %. El porcentaje de fase amorfa es variable según la composición y velocidad de enfriamiento que haya sufrido el clinker en la figura 2.1 se muestra la microestructura de los granos de clinker de cemento portland.^[4]

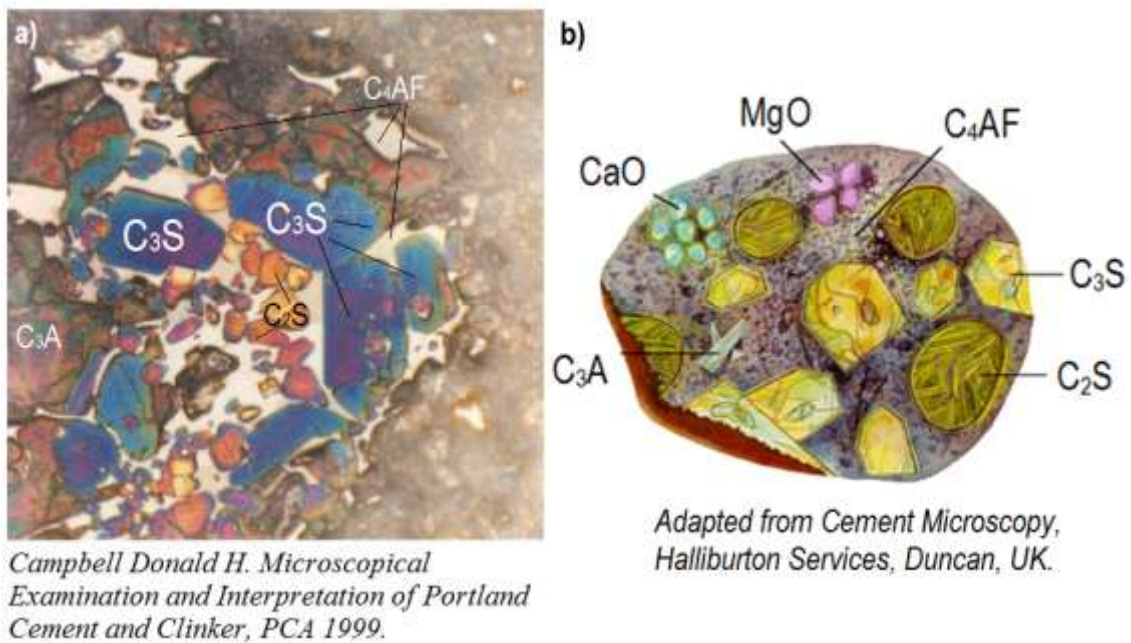


Fig. 2.1. Micrografía de clinker de cemento portland.

Los cementos comunes están formados por clinker portland, regulador de fraguado (CaSO₄) y en la mayor parte de los casos, adiciones activas, que son materiales inorgánicos con características puzolánicas (ceniza volante) o con hidraulicidad latente (escorias granuladas de alto horno). ver figura 2.2 . Además, también pueden contener adiciones como la caliza.^[4]

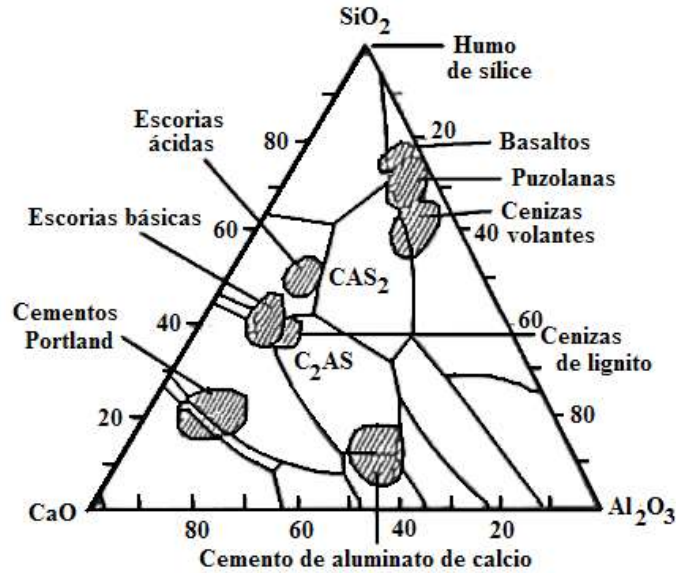


Fig.2.2. Diagrama ternario del sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃. [4]

Las adiciones se incorporan a los cementos sustituyendo parcialmente al clínker lo que contribuye positivamente a reducir las elevadas emisiones de CO₂ generadas en su producción, así como a disminuir el consumo energético que su fabricación implica, pero además, estas adiciones pueden conferir a los cementos propiedades mejoradas con respecto al cemento portland.[4]

Es por ello que en diversas normativas internacionales contemplan la compatibilidad química y mineralógica de diversos materiales suplementarios por clínker de cemento portland. Los tipos de cementos según NMX C414 se clasifican por sus componentes de acuerdo a la tabla.2.3.[3]

Tabla.2.3. Clasificación de los tipos de cementos en México.[3]

Tipo	Denominación
CPO	Cemento portland ordinario
CPP	Cemento portland puzolanico
CPEG	Cemento portland con Escoria Granulada de Alto Horno
CPC	Cemento portland Compuesto
CPS	Cemento portland con Humo de Sílice
CEG	Cemento con Escoria Granulada de Alto Horno

En la tabla 2.4 se muestran los principales componentes de los cementos y sus respectivas adiciones actualmente producidos.

Tabla 2.4. Los principales componentes de los cementos.^[3]

Tipo	Denominación	Principales Componentes (% en masa)					
		Clinker portland + sulfato de calcio	Escoria granulada de alto horno	Materiales Puzolanico	Humo de Sílice	Caliza	Minoritarios
CPO	Cemento Portland Ordinario	95 - 100	-	-	-	-	0 - 5
<u>CPP</u>	<u>Cemento Portland Puzolanico</u>	<u>50 - 94</u>	<u>:</u>	<u>6-50</u>	<u>:</u>	<u>:</u>	<u>0 - 5</u>
CPEG	Cemento Portland con Escoria de Alto Horno	40 - 94	6-60	-	-	-	0 - 5
<u>CPC</u>	<u>Cemento Portland Compuesto</u>	<u>50 - 94</u>	<u>6-35</u>	<u>6-35</u>	<u>1 - 10</u>	<u>6-35</u>	<u>0 - 5</u>
CPS	Cemento Portland con humo de sílice	90 - 99	-	-	1 - 10	-	0 - 5
<u>CEG</u>	<u>Cemento con Escoria Granulada de Alto Horno</u>	<u>20 - 39</u>	<u>61-80</u>	<u>:</u>	<u>:</u>	<u>:</u>	<u>0 - 5</u>

Se pueden identificar los tipos de cementos según el tipo y la clase resistente a la que pertenecen. Si el cemento tiene una resistencia especificada a los 3 días en (MPa) se le añade la letra R a la nomenclatura. Como por ejemplo los cementos con la especificación: 20 , 30, 30R, 40, 40R. ^[3]

2.1.1 HIDRATACIÓN DEL CEMENTO PORTLAND

La hidratación del cemento se puede definir como una secuencia de reacciones químicas entre los compuestos del clinker, los reguladores de fraguado (CaSO_4) y el agua, que primeramente conllevan al fraguado y posteriormente al endurecimiento del material. [4,5] La hidratación es un proceso de disolución precipitación en donde la disolución de las fases anhidras conduce a la formación de compuestos de menores solubilidades que la de los minerales anhidros del clinker, esto produce la precipitación de hidratos coloidales y cristalinos. La velocidad de las distintas fases del cemento que reaccionan con el agua son $\text{C}_3\text{A} > \text{C}_3\text{S} > \text{C}_4\text{AF} > \text{C}_2\text{S}$.

El período inicial se caracteriza por reacciones rápidas entre C_3S y el agua que comienza inmediatamente después del contacto, caracterizada por una gran señal exotérmica según la calorimetría isotérmica, el calor liberado por la hidratación del polvo de cemento, contribuye a la señal exotérmica temprana, pero también se libera calor significativamente por la disolución del C_3S al reaccionar el cemento con el agua se llevan a cabo un intercambio de especies iónicas entre la fase líquida y sólida (ver figura 2.3), produciéndose un **incremento rápido** en la concentración de aluminatos, sulfatos y álcalis en la fase líquida ($\text{C}_3\text{S} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + 4\text{OH}^-$).

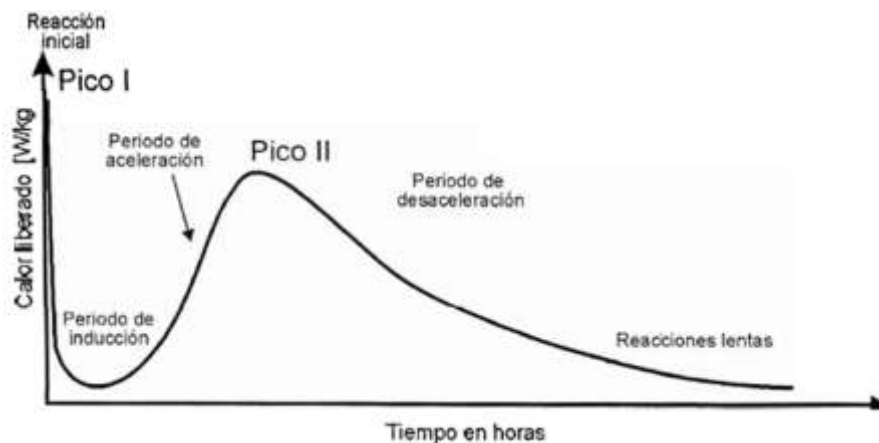
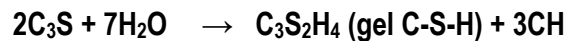


Fig.2.3. Calorimetría por isoterma de la hidratación del cemento portland.[4,5]

En el periodo de pre-inducción, se desprende una gran cantidad de calor y se forman los cristales de etringita ($6\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$). Los iones Ca^{2+} y Si^{4+} procedentes del C_3S pasan a la disolución, la concentración de sílice alcanza un máximo para después disminuir rápidamente, mientras que la concentración del calcio sigue aumentando.

En la etapa de inducción, la disolución continua, la concentración de calcio y de OH^- aumenta, aunque no de forma lineal. En esta etapa, la velocidad de evolución del calor disminuye y la concentración de los iones Ca^{2+} de la fase líquida alcanza la sobresaturación, iniciándose así la nucleación del gel C-S-H y el crecimiento de los cristales de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.



Durante este periodo, se forma una capa de gel C-S-H y de etringita alrededor de las partículas de clinker que origina la disminución de iones Ca^{2+} en la fase líquida. Como consecuencia de la baja concentración de Ca^{2+} , se incrementa la velocidad de disolución del C_3S y el calor desprendido. En esta etapa de aceleración, se produce la continua precipitación de productos de reacción, gel C-S-H y $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La etapa final del proceso de hidratación (periodo de deceleración) se caracteriza por un bajo intercambio de calor y una ralentización de las velocidades de reacción. Esta deceleración se debe a que las reacciones químicas pasan a estar controladas por procesos de difusión y por la precipitación de los productos de reacción. (ver figura 2.4)

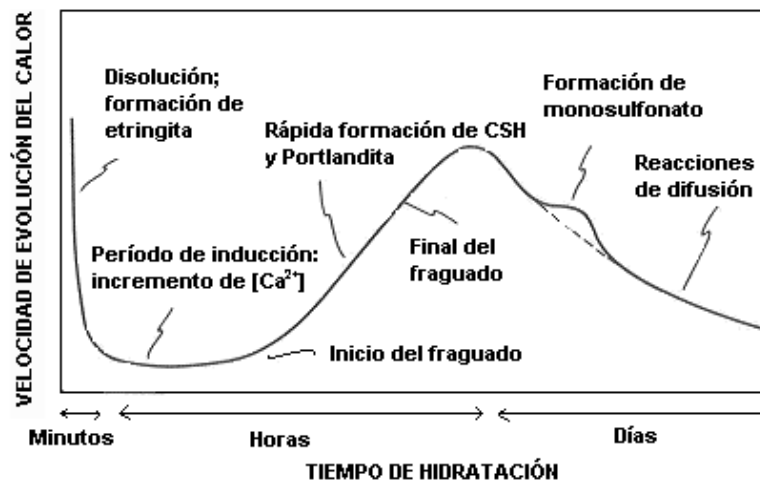
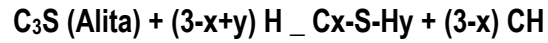
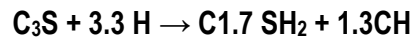


Fig.2.4. Etapas en la hidratación del cemento portland.^[4,5]

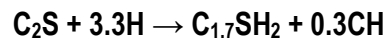
El gel C-S-H es el principal producto de reacción del cemento portland que es un silicato de calcio hidratado formada por la hidratación rápida de la alita C_3S y la formación lenta de la belita C_2S este es un gel amorfo con una relación estequiometría variable promedio de $Ca/Si = 1.7$.



Las reacciones más comunes reportadas que ocurren en la hidratación del cemento portland son: la alita el C_3S reacciona con el agua (H) para formar un silicato de calcio hidratado que es conocido como gel C-S-H y en hidróxido de calcio (CH) como se muestra en la siguiente ecuación según la nomenclatura en la química del cemento [5]:



La belita (C_2S) al hidratarse también se convierte en gel C-S-H y en hidróxido de calcio (CH) pero a diferencia de la reacción de la alita (C_3S) este se produce en menor cantidad:



En la figura 2.5 se presentan los modelos de formación del gel C-S-H y su estructura mediante microscopía electrónica.

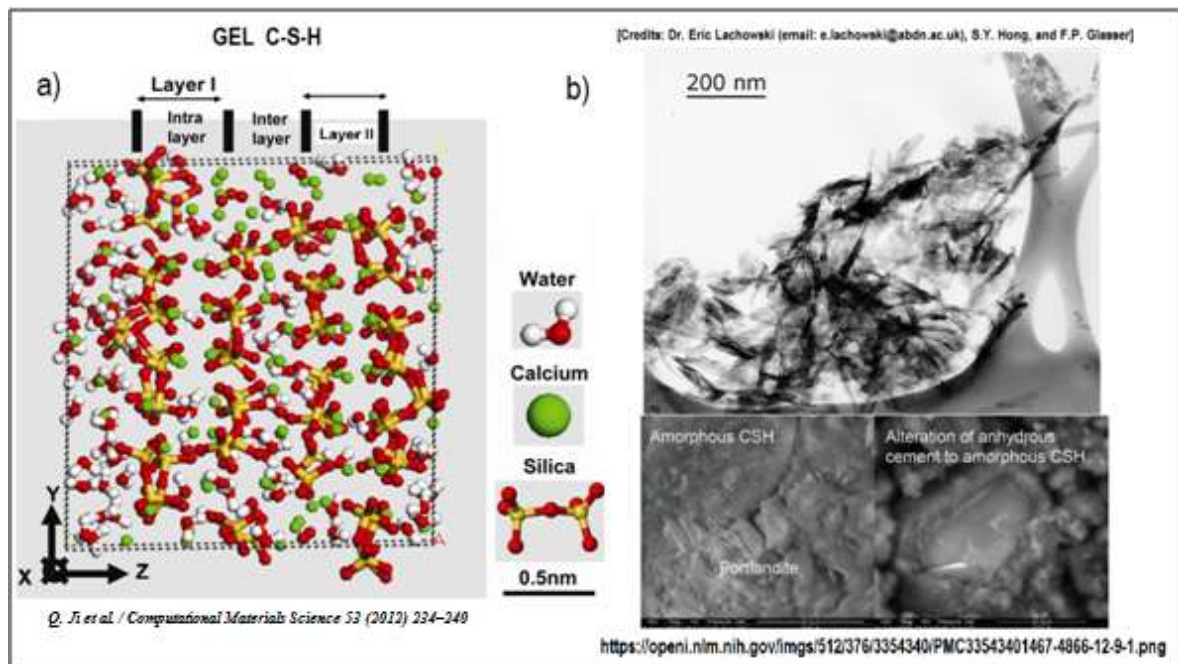


Fig.2.5. Modelo de formación de gel C-S-H y estructura de la etringita.

El hidróxido de calcio (CH) por su nomenclatura en química de cementos, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o portlandita (ver figura 2.6) es el segundo producto más abundante en las pastas de cemento hidratado, su formación se asocia a regiones de baja densidad. este compuesto puede reaccionar con materiales suplementarios como la escoria y la ceniza volante.^[4]

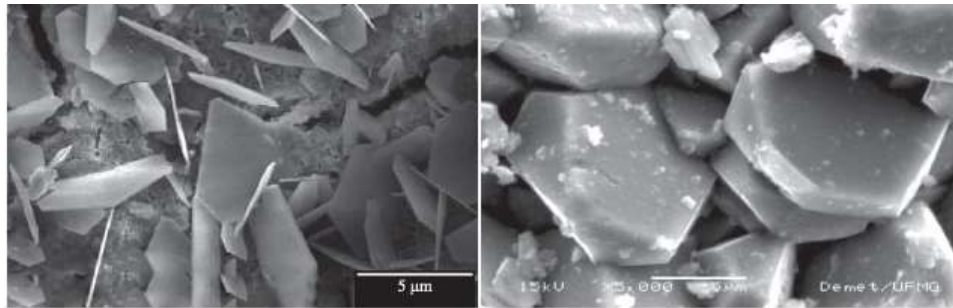


Fig.2.6 Cristales característicos de la portlandita.

Se han estudiado los mecanismos de su posible formación como lo muestran la figura 2.7 donde se muestran los posibles enlaces en la estructura del $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La morfología de los cristales de este compuesto tiene forma de prismas hexagonales.^[4] se ha comprobado su morfología mediante síntesis química que el hidróxido de calcio puede formarse en geometrías tipo octaedro truncado, romboedro o escalenoédrico tal como lo muestra la figura 2.8.

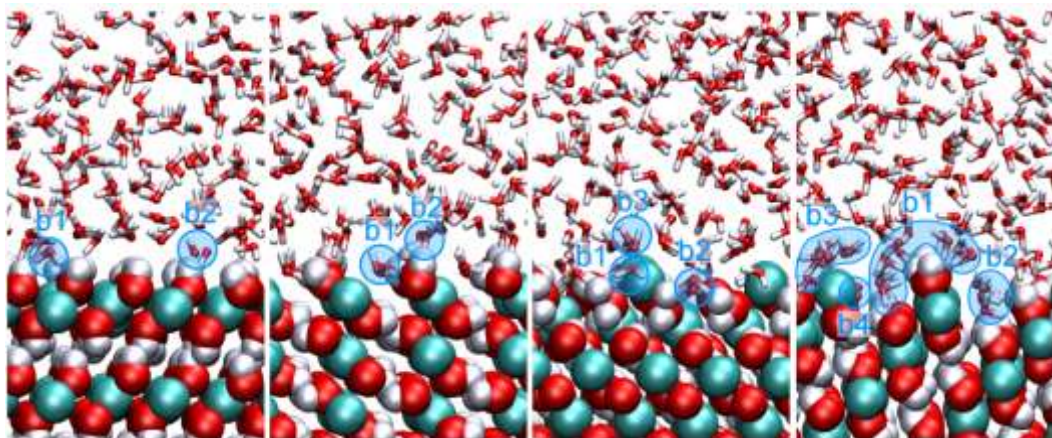
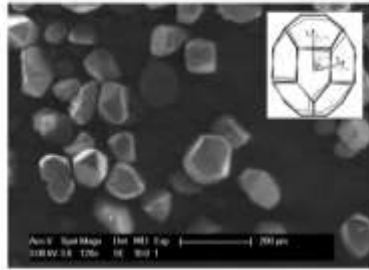


Fig.2.7 Modelo estructural y morfológico de la portlandita (H-blanco, O-rojo, Ca-Verde).

SEM image of portlandite particles produced in pure Ca-OH-water system by thermal precipitation



S. Galmarini and P. Bowen. Atomistic simulation of cementitious systems. Thesis EPFL 2013

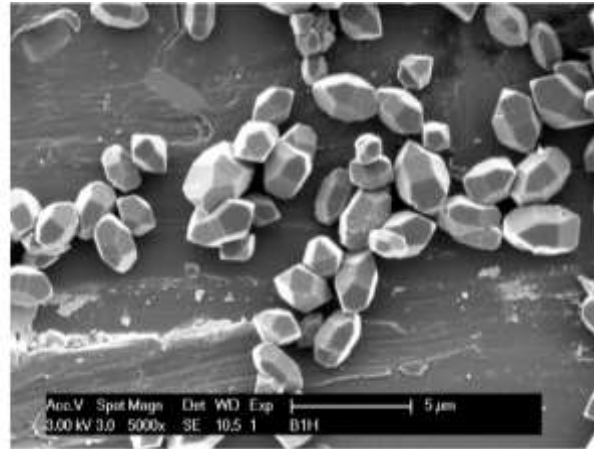


Fig.2.8 Morfología de las partículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sintetizadas vía precipitación térmica.

El aluminato tricálcico (C_3A) al combinarse con el sulfato de calcio (CaSO_4) y agua (H_2O) produce etringita:



Además, el C_3A al combinarse con el sulfato de calcio (CaSO_4) y el agua pero en menor cantidad también puede producir monosulfato:



La etringita es la fuente de sulfatos para formar monosulfatos con la fase aluminato restante.



En la figura 2.9 se muestra la posible interacción química entre dichos compuestos para la fase de etringita y una imagen mediante microscopía electrónica de la microestructura de la etringita en cemento portland.

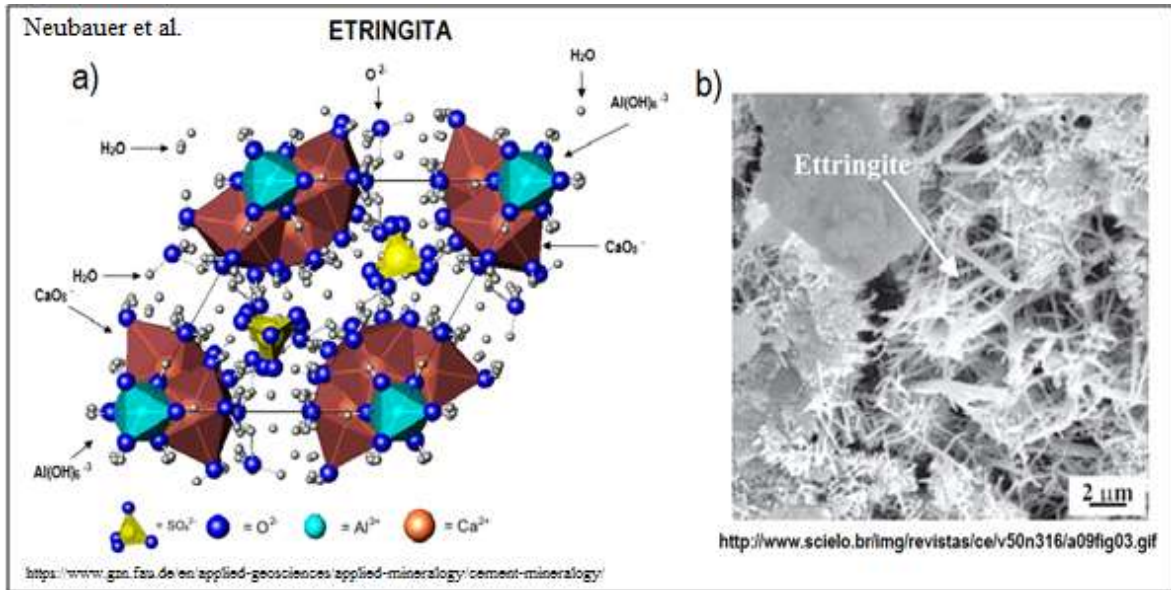
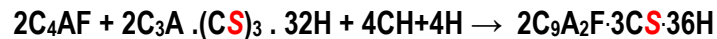


Fig.2.9. Modelo de estructural de la etringita y microestructura de la etringita mediante MEB.

La fase ferrita (C_4AF) reacciona de manera similar que el C_3A y conduce a la formación de AFt/Fe:



En la figura 2.10 se muestra un esquema de las etapas de formación de los diversos productos de hidratación formados tales como fibras de gel C-S-H, agujas de etringita, placas de monosulfatos y cristales hexagonales de hidróxido de calcio.

Se puede observar según el esquema que desde el contacto del agua con los compuestos del cemento portland (C_3S) y (C_2S), comienzan a formarse $Ca(OH)_2$, las 2 fases a las 6 horas ya comienzan a formarse el gel C-S-H, a partir de las primeras 5 horas comienza a formarse una alta cantidad de etringita, conforme avanza la edad en días comienza a formarse mayor cantidad de gel C-S-H y por ende la porosidad tiende a disminuir.

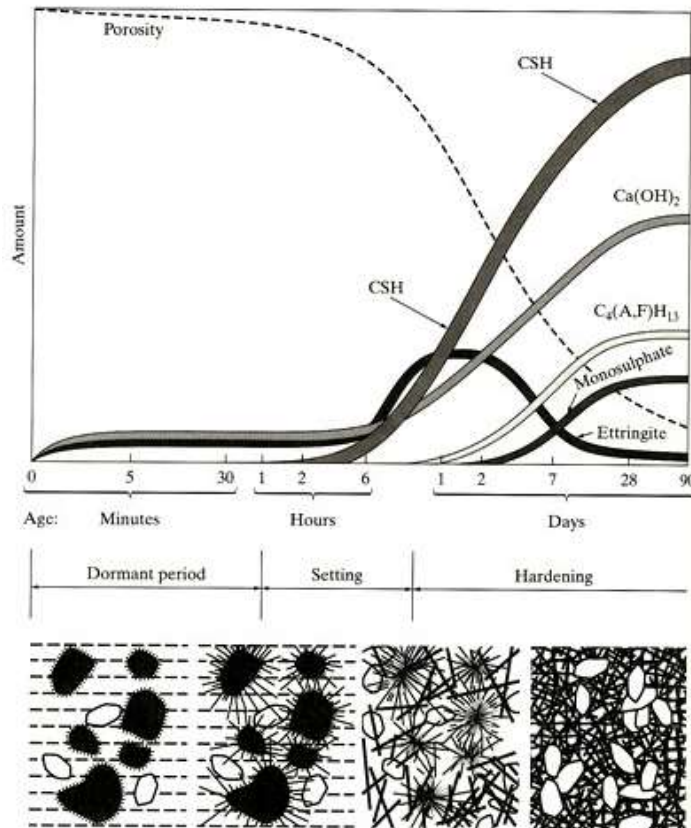


Fig.2.10. Desarrollo de la estructura y de la formación de fases durante la hidratación del cemento portland. [4]

Los principales mecanismos de reacción del cemento portland son ampliamente conocidos como se mencionó anteriormente, pero existen modelos de la predicción estequiométrica de las reacciones de hidratación de los compuestos principales del cemento portland , por ejemplo:

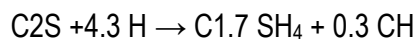
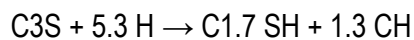
- (1) $2C_3S + 10.6 H \rightarrow C_{3.4} - S_2 - H_8 + 2.6 CH$
- (2) $2C_2S + 8.6H \rightarrow C_{3.4} - S_2 - H_8 + 0.6 CH$
- (3) $C_3A + CSH_2 + 26H \rightarrow C_6AS_3H_{32}$
- (4) $2C_3A + C_6AS_3H_{32} + 4H \rightarrow 3C_4ASH_{12}$
- (5) $C_3A + CH + 12H \rightarrow C_4AH_{13}$
- (6) $C_4AF + 2CH + 10H \rightarrow 2C_3(A,F)H_6$

Las dos primeras ecuaciones (1,2) son las más importantes ya que definen la cantidad de C-S-H formada. La composición para C-S-H está razonablemente bien establecida como válida en pastas de cemento portland puras. La ecuación (3) se utiliza para las reacciones iniciales de C₃A en presencia de sulfato para formar etringita.^[6]

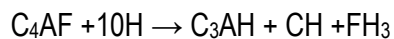
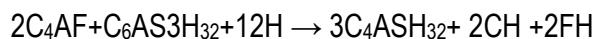
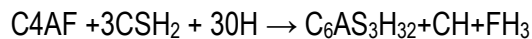
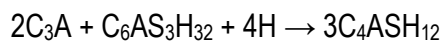
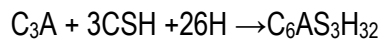
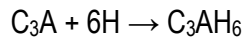
El suministro inicial de sulfato se agota debido a las reacciones como se muestra en la ecuación (4) por la hidratación adicional con el C₃A para formar monosulfoaluminatos. En la ecuación (5) se usa para la hidratación continua de C₃A después de consumir toda la etringita. En la ecuación (6), el producto de la reacción de ferrita es un hidrogante.^[6]

Según los modelos de hidratación propuestos por Bentz. D.P. et al .^[7] proponen las siguientes reacciones químicas:

Reacciones de silicatos:



Reacciones de aluminatos y ferritas:



Estas reacciones pueden variar según la morfología y el tamaño de partícula, relación agua cemento, tipo y temperatura de curado.^[7]

En lo que respecta al C₃A, la mayor parte reacciona con los sulfatos para formar etringita. Si la concentración de sulfatos no es suficiente, la etringita se descompone para formar monosulfoaluminato cálcico hidratado (4CaO.Al₂O₃.CaSO₄.12H₂O).^[6]

El gel C-S-H tiene una estructura tipo dreierketten que significa tener 2 tetraedros de silicio enlazado a un tercer tetraedro invertido es decir repetidos en intervalos de tres tetraedros.^[8]

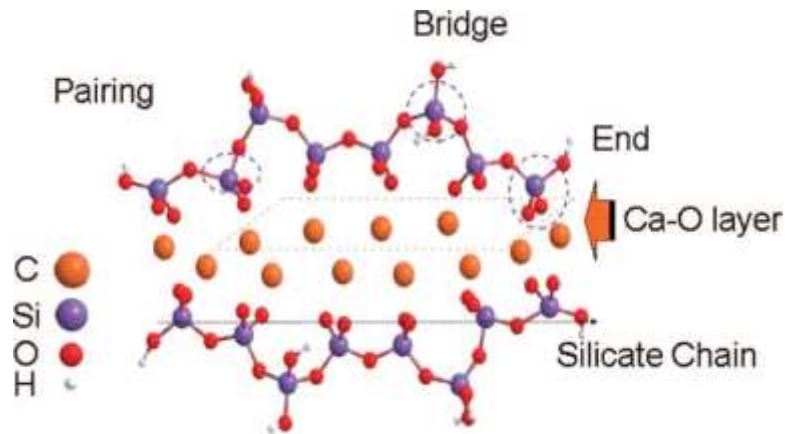


Fig.2.11. Estructura tipo dreierketten en gel C-S-H.[8]

Según el modelo de Andersen et al. [9] En la capa de la tobermorita de 1,4 nm, en cada intervalo dos de los tetraedros comparten dos átomos de oxígeno con la lámina central del Ca-O mientras que el tercer tetraedro no está unido a la lámina central. ver figura 2.12.

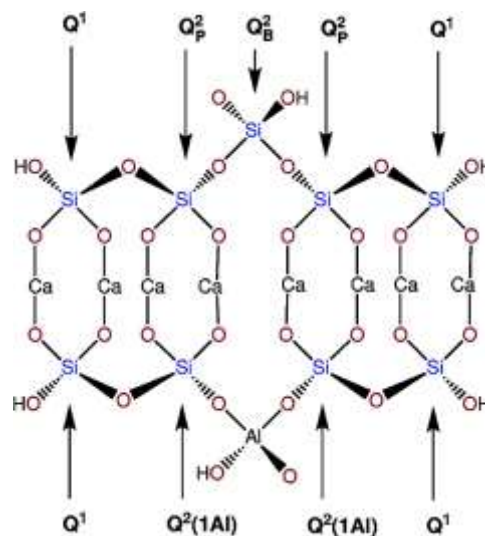


Fig.2.12 Modelo del gel C-S-H estudiado por RMN.

Es de suma importancia tener en cuenta que los eslabones de enlace del cemento portland son de 2,5 o hasta 8 cadenas, los espectros del Si^{29} del anhidro del C_2S y C_3S , ponen de manifiesto las unidades Q^0 mientras que en el Si^{29} de gel C-S-H se presentan Q^1 y Q^2 .

El Al puede entrar a la cadena del gel sustituyendo al Si en posición de puente tetraédrico dando lugar a unidades $Q^2(1Al)$ el aluminio podría sustituir al silicio en los tetraedros puentes debido a que el NMR del Si^{29} mostró una señal a -82 ppm, asignada a unidades $Q^2(1Al)$. El balance de cargas era posible por la incorporación de cationes alcalinos o de iones Ca^{2+} entre las capas, el esquema del resultado de RMN muestra que dos tetraedros de SiO_4 puente (Q^2_B) unen a tres dímeros, dando lugar a dos grupos SiO_4 final de cadena (Q^1) y cuatro grupos SiO_4 (Q^2_P), la parte inferior muestra la incorporación de aluminio en un sitio puente ($Q^2(1Al)$).^[9-10]

Conocer las reacciones de hidratación y tipos de enlaces ayudan a comprender fenómenos que ocurren en los cementos adicionados y cementos alcalinos ya que los análisis instrumentales aplicados al cemento portland se utilizan para el estudio de los cementos activados alcalinamente.

2.2 EFECTO DE LAS ADICIONES DE CALIZA EN CEMENTOS PORTLAND.

La capacidad del carbonato cálcico ($CaCO_3$) para reaccionar con cemento portland está relacionado con el contenido del aluminato tricálcico (C_3A) en el cemento. En cementos que contienen caliza se forman, durante su hidratación, carboaluminatos cálcicos ($CaCO_3 \cdot 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10,5 H_2O$). En el proceso de formación de etringita, los iones sulfatos pueden ser reemplazados por carbonatos. Cuando se añade caliza triturada al cemento portland la formación de etringita se desacelera por la adición de $CaCO_3$, la conversión de la etringita a la forma monosulfato hidratado también es acelerada por el $CaCO_3$. La etringita, el monosulfoaluminato y el monocarboaluminato pueden existir simultáneamente en el sistema de cemento portland. La calcita es reactiva y afecta la distribución de cal, alúmina y sulfato por lo tanto altera la mineralogía de pastas del cemento hidratado.

En la figura 2.13 se muestra el impacto de la calcita sobre las fases de la etringita en el cemento portland. La aparición de hemicarboaluminato y monocarboaluminato están en funciones del contenido de las fases de etringita, la calcita reacciona totalmente en las regiones I ,II,II y IV. para que pueda reaccionar en las zonas V y VI del diagrama se requiere aumentar la cantidad de calcita añadida al cemento portland, cabe mencionar que en las normativas se recomienda añadir 5% de calcita. [11,12]

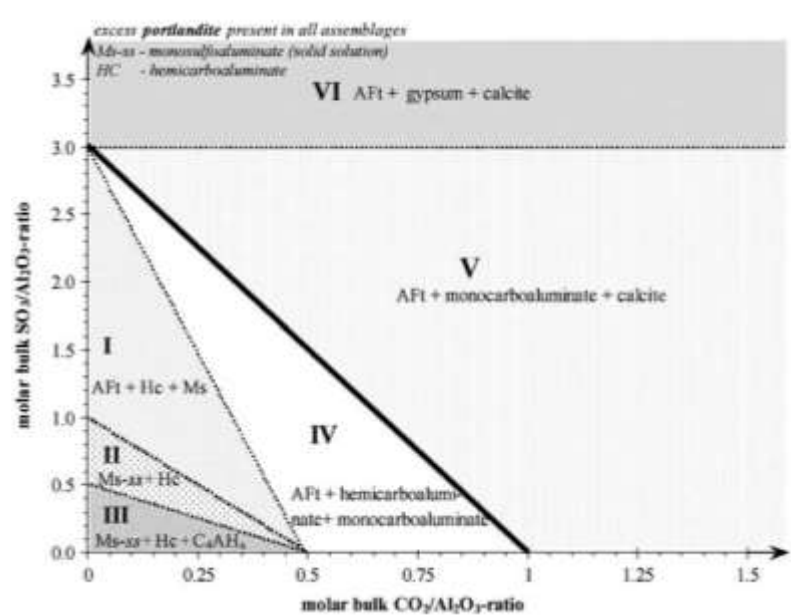


Fig. 2.13 Conjuntos de fases calculados de una mezcla hidratada con adiciones de caliza.[12]

Se han investigado el efecto de las adiciones CaCO₃ en los productos de reacción C₃A y C₃S del cemento portland, donde se ha encontrado que la reacción de etringita monosulfato se retrasa y mientras que el monocarboaluminato de calcio se forma preferentemente en monosulfato a edades tempranas, además se acelera la hidratación del C₃S y la formación de variantes de carboaluminatos.[13]

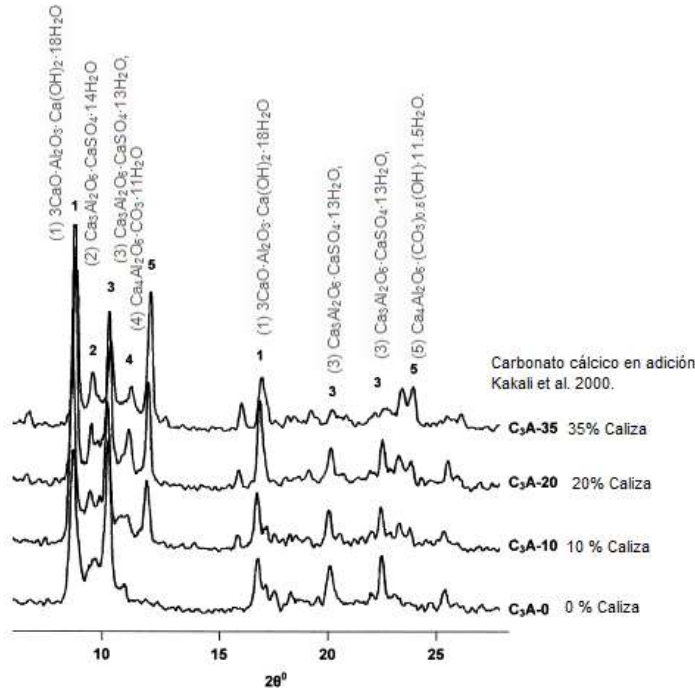


Fig. 2.14. Formación de carboaluminatos cálcicos según DRX a bajos ángulos.

El carbonato finamente molido en adiciones al cemento portland propicia la formación de monocarboaluminato de calcio también se ha reportado la formación de hemicarbonato cálcico como otro posible compuesto demostrando la transformación de hemicarbonato en monocarboaluminato. [14]

Las fases de carboaluminatos aparecen como productos de reacción entre varios hidratos de aluminatos de calcio en el cemento hidratado y en el concreto en la interfase entre agregado calizo y pasta. Estos carboaluminatos también aparecen como consecuencia de la reacción entre las fases de aluminatos en el cemento hidratado, el hemicarbonato ($\text{C}_4\text{AC}_{0.5}\text{H}_{12}$) y el monocarboaluminato ($\text{C}_4\text{ACH}_{11}$) pertenecen al grupo de fases AFm (monosulfoaluminatos) que representan varios hidratos de aluminatos de calcio en capas que se encuentran en el sistema $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ que también se forman durante la hidratación de las fases de aluminato en el cemento portland. [14]

A edades tempranas la hidratación del cemento con calcita se forma hemicarbonato convirtiéndose progresivamente al paso del tiempo de hidratación en monocarboaluminato, en el difractograma se muestra que conforme avanzaba la edad la fase de hemicarboaluminato disminuye gradualmente convirtiéndose a los 100 días de edad en monocarboaluminato (ver figura 2.15).

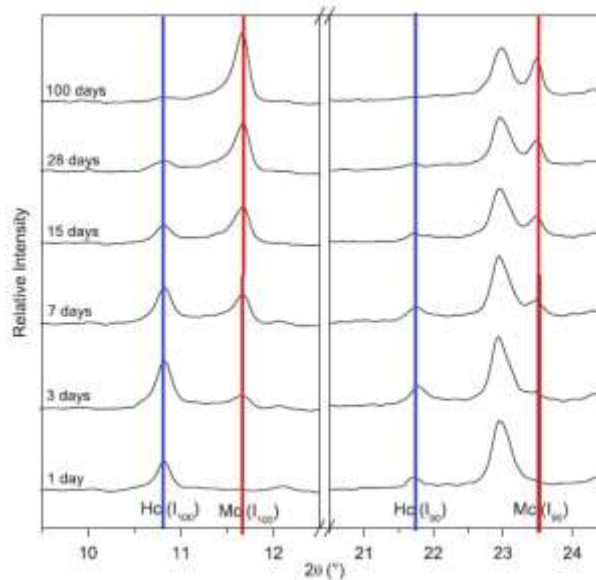


Fig.2.15 Comparación de los patrones de difracción en las fases de carboaluminatos de calcio hidratados.[14]

El efecto de la adición de carbonato cálcico procedente caliza en cementos puede formar parte de los hidratos en las fases del cemento portland ya sea en C₃A o en el C₃S (ver figura 2.16).

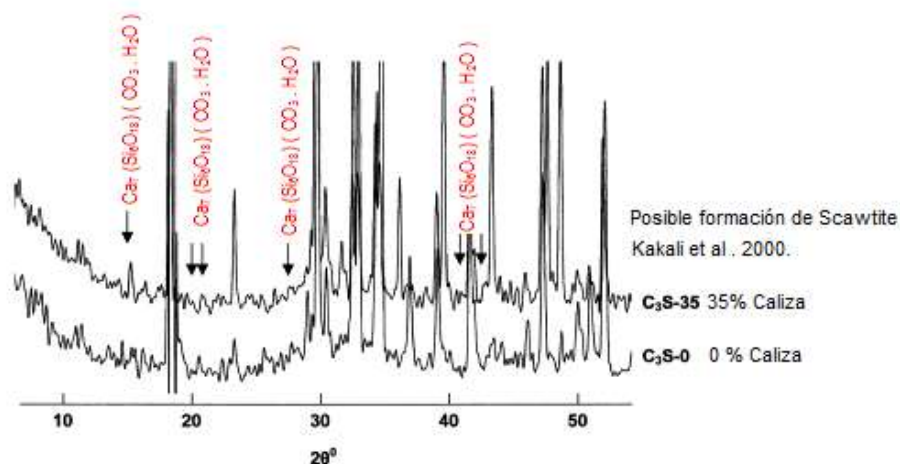


Fig.2.16 Formación de carboaluminatos de calcio hidratados. [13]

Sato et al 2010,^[15] demostró que existen interacciones químicas entre el C_3S y el carbonato cálcico ya sea en tamaño micrométrico o nanométrico, los fenómenos de nucleación y crecimiento del gel C-S-H fueron de manera distinta al igual que el calor de hidratación. (ver figura 2.17) ^[15]

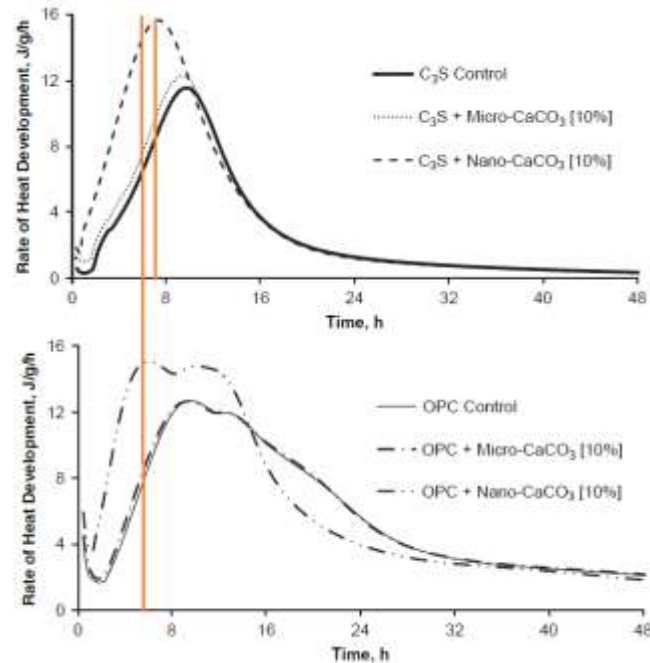


Fig.2.17 Efecto del $CaCO_3$ en el calor de hidratación de los silicatos cálcicos. ^[15]

El análisis térmico demostró que existe una interacción entre el gel C_3S y el $CaCO_3$ así como en la hidratación del cemento portland, el periodo de inducción en la hidratación del C_3S se acortó mediante la adición de nano $CaCO_3$, el nano $CaCO_3$ disminuyó el calor a medida que se hidrataba el C_3S .

Cuando se adicionó estas partículas nanométricas al cemento portland hubo detrimento en el calor respecto al tiempo, atribuyendo este fenómeno a la interacción del carbonato cálcico con los silicatos y aluminatos (ver figura 2.17 y figura 2.18). ^[15]

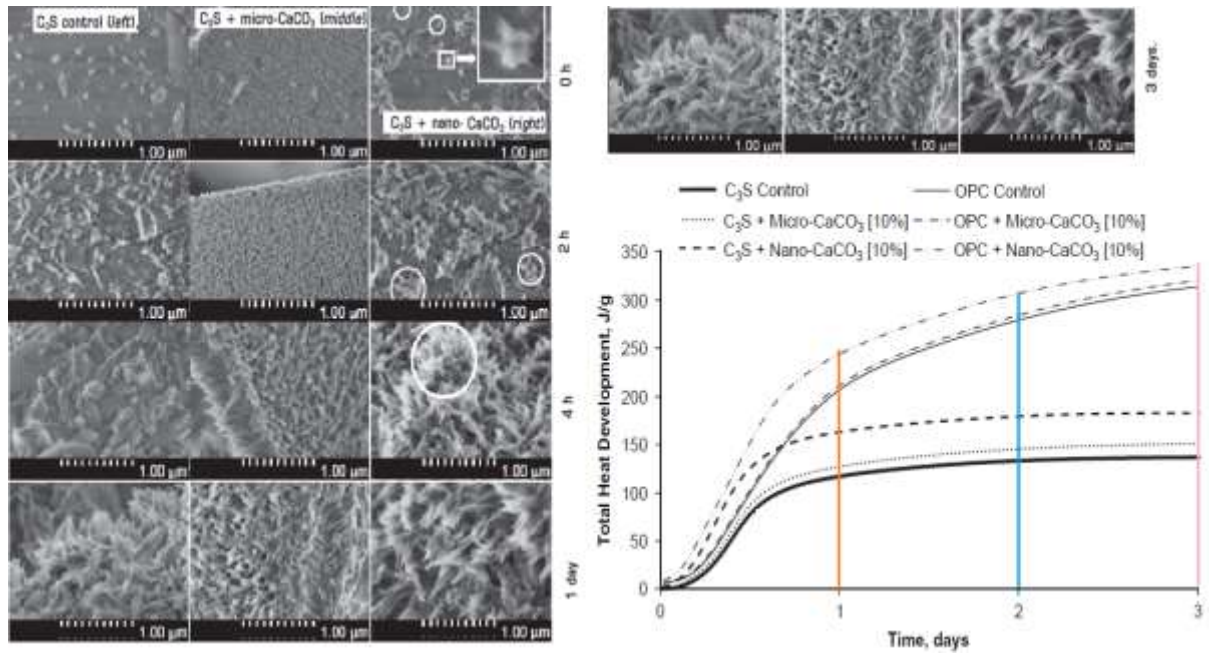


Fig.2.17 Análisis en MEB y calor de hidratación en la interacción del CaCO₃ con C₃S y CP.^[15]

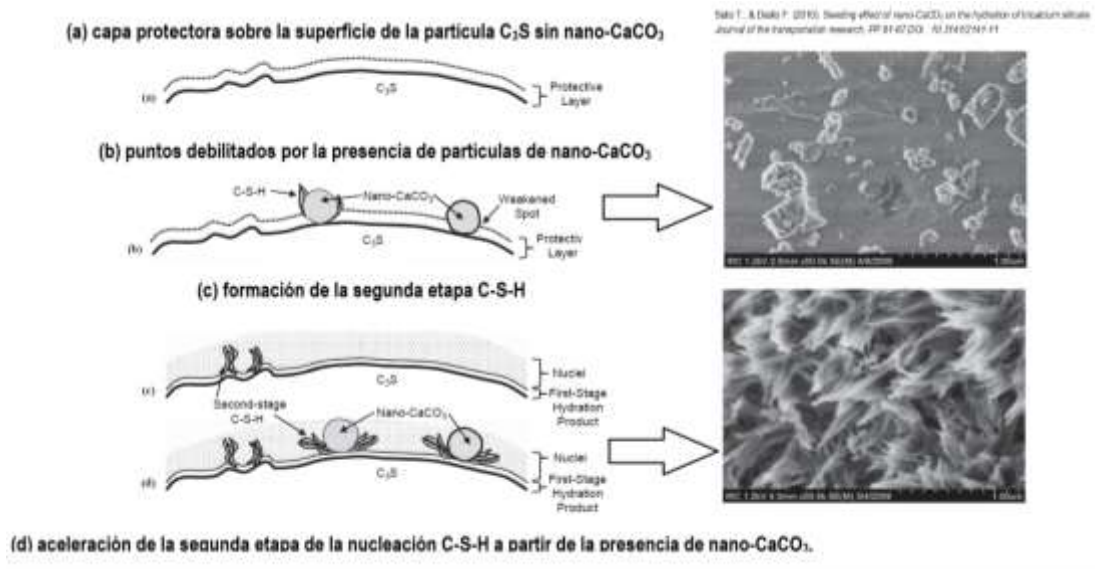


Fig.2.18 Descripción esquemática de la aceleración y reacción del C₃S y Nano CaCO₃^[15]

Sato T. (2011) [16] estudió el efecto de las adiciones de nano carbonato cálcico y micro carbonato cálcico en cemento portland encontrando según sus estudios de calorimetría que existían reacciones de hidratación a edades tempranas, con la adición de nano CaCO_3 se aceleran las reacciones, sin embargo no se lograron detectar nuevos productos, el nano carbonato cálcico y el micro carbonato cálcico tienen un efecto nucleante en la formación de gel C-S-H. La letra M indica las micro partículas de CaCO_3 y la letra N la morfología del Nano CaCO_3 (ver figura 2.19).[16]

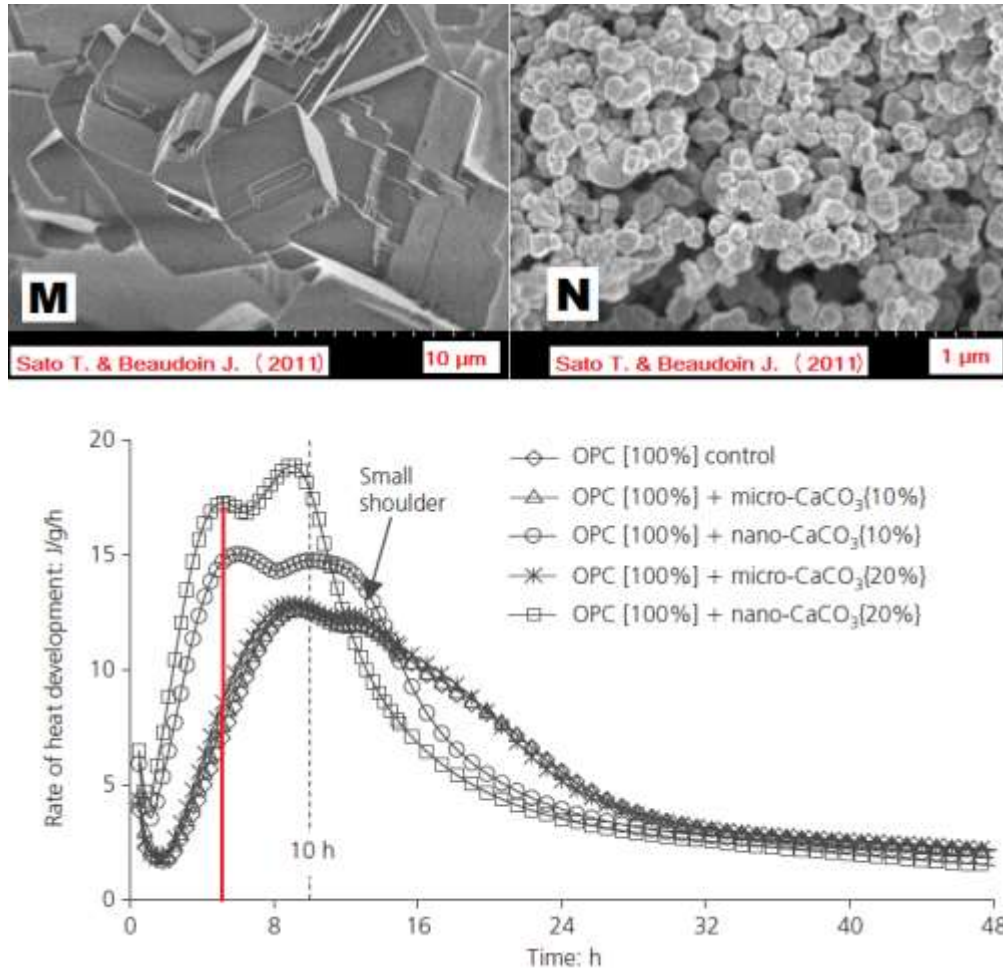


Fig.2.19 Efectos del CaCO_3 en cemento portland. [16]

Por lo que Sato et. al. (2010)[15] y Sato et. al. (2011)[16] determinaron que se modifican las velocidades de reacción en el calor de hidratación con micro y nano partículas teniendo mejores beneficios usando nanopartículas de CaCO_3 , sin embargo con las micropartículas también se puede ver un fenómeno de reacción entre los silicatos cálcicos y el carbonato cálcico lo que conlleva a poder utilizar CaCO_3 micrométrico.

Bentz D. et al. 2012.^[17] Estudió adiciones de caliza fina para regular los tiempos de fraguado en cementos con altos contenidos de ceniza volante, donde encontró que un 5% de sustitución de nano caliza en volumen, además de acelerar las reacciones a edades tempranas también redujo los tiempos de fraguado inicial y final. Los tamaños de partícula en los polvos de piedra caliza son una variable clave que influye en el rendimiento como aceleradores de la reacción y el fraguado; mientras que la nano caliza es altamente eficiente cuando se reemplaza en 10% en sistemas mezclados (cemento + ceniza volante) ver figura 2.20.^[17]

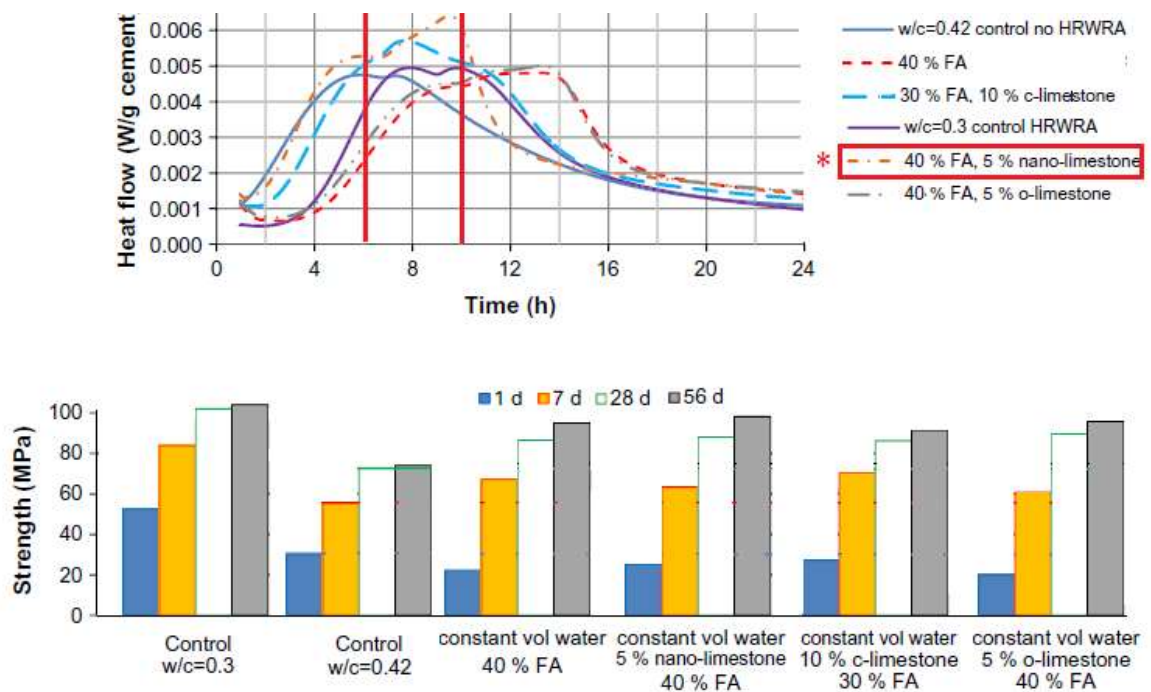


Fig.2.20. Efecto del CaCO₃ en la hidratación y propiedades de cementos adicionados.^[17]

De Weerd K. et al 2011 ^[18] estudió que la presencia de polvo de piedra caliza condujo a la formación de hemicarbonato y monocarbonato en la estabilización de la fase etringita en comparación con los cementos sin adición de caliza, donde una parte de la ettringita se convirtió en monosulfato (AFm). Así, la presencia de un 5% de la caliza llevó a un aumento del volumen de los hidratos logrando un aumento en la resistencia a la compresión. Este efecto se amplificó para los cementos mezclados con cenizas volantes con calizas debido a la reacción de la alúmina adicional proporcionada por la cenizas volante (ver figura 2.21).^[18]

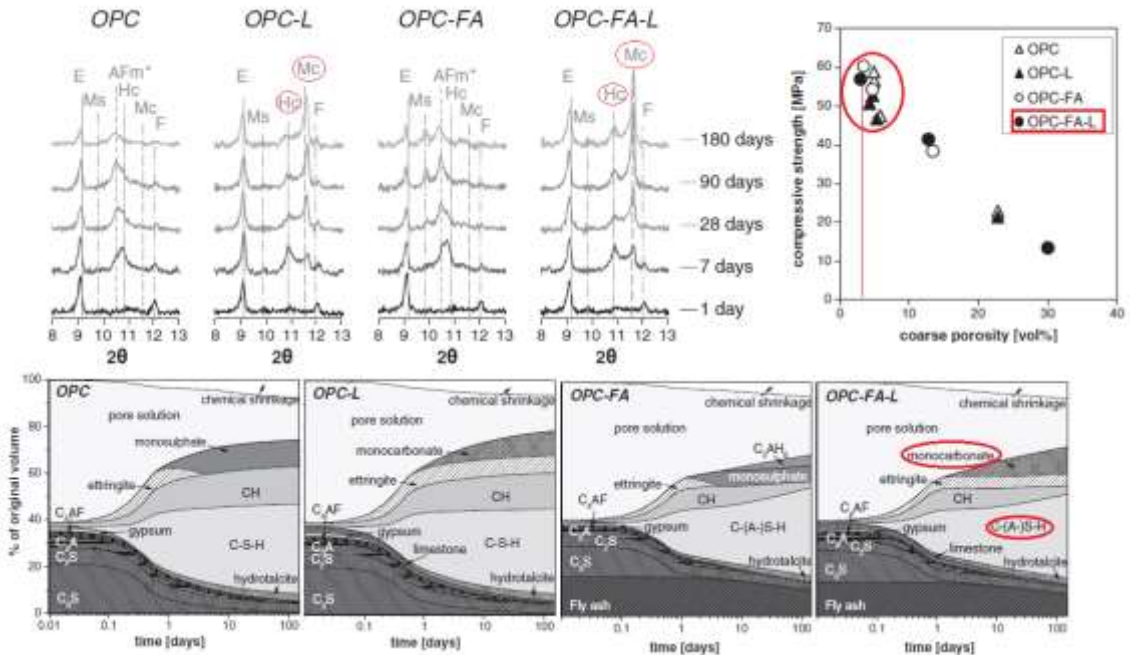


Fig.2.21. Efecto de las adiciones de caliza en las propiedades de cementos con ceniza volante.[18]

Bonavetti V. et al. (2001)[19] estudió sistemas puros y cementos mezclados con carbonato cálcico encontrando que la fase de hemicarboaluminato y monocarboaluminato se detectó desde los primeros minutos en sistemas puros y desde los primeros 3 días de edad en pastas de cemento incrementándose hasta los 90 días de edad, el exceso de iones carbonato en las pastas de cemento producen la transformación de monosulfoaluminatos a etringita en cemento mezclado con caliza debido al sulfato liberado durante la reacción por la sustitución del carbonato cálcico (Ver figura 2.22).[19]

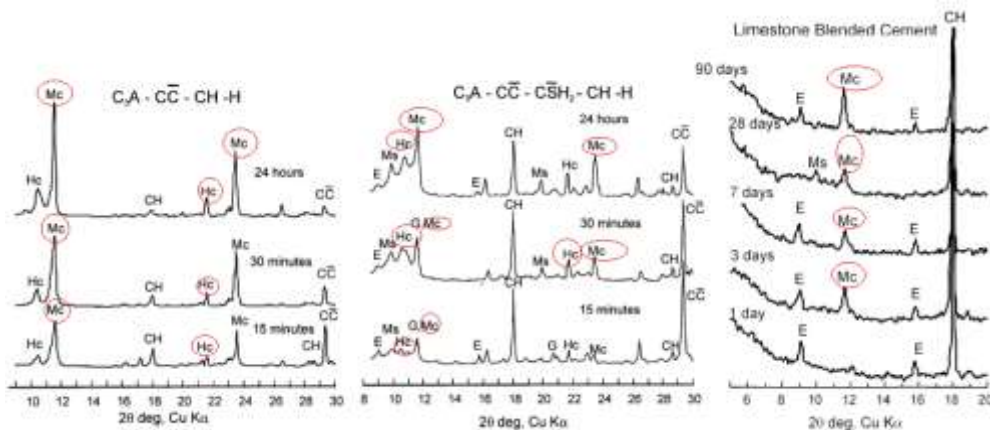


Fig.2.22. Efecto del carbonato cálcico en la reacción con el cemento portland formando hemicarboaluminatos y monocarboaluminatos a las primeras horas de hidratación.[19]

Como se ha demostrado en las investigaciones acerca de la adición de caliza en cementos portland y cementos adicionados con ceniza volante, **se comprueba mediante las calorimetría que el CaCO_3 no es completamente inerte**, si existe una interacción química a las primeras edades, esto conlleva a modificar los tiempos de fraguado, acelerar las velocidades de reacción entre los silicatos de calcio y con ello la obtención de propiedades mecánicas a edades tempranas. Las tendencias de los estudios de los tipos de cementos portland mezclados se muestran en la figura 2.23. [20]

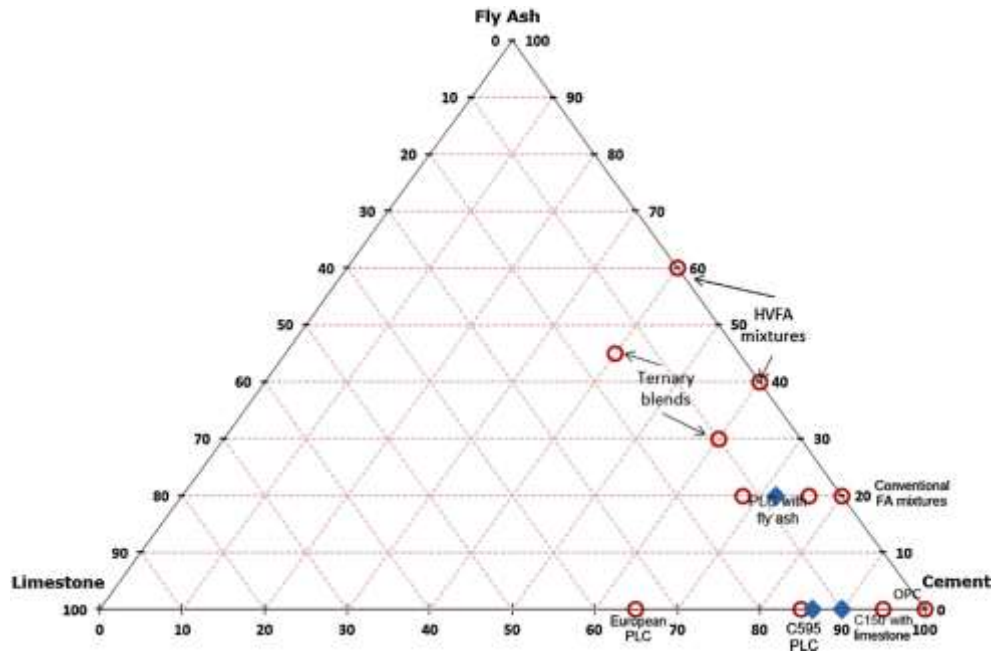


Fig.2.23. Diagrama ternario cementos mezclados con caliza y materiales suplementarios. [20]

Para poder asegurar que la adición de carbonato cálcico sea considerada como una adición activa que pueda brindar un valor agregado a la resistencia del cemento, se necesita determinar el índice de actividad resistente (I.A.R.) a cierta edad y si supera el porcentaje de resistencia al porcentaje de cemento utilizado se considera como adición activa.

2.3 CONTEXTO HISTORICO DE LOS CEMENTOS ALCALINOS .

Los cementos alcalinos son un tipo de cementos especiales en los que una sustancia alcalina actúa como un elemento formador de estructuras. Estos cementos están incluidos dentro de los denominados cementos especiales que son aquellos utilizados en aplicaciones específicas, que requieren ligantes cuyas características exceden de los límites de la normativa para un cemento portland.^[21] Esencialmente los cementos alcalinos son una clase de sustancias ligantes/ cementantes, en los cuales los compuestos alcalinos interactúan con el cementante para formar elementos estructurales (químicamente) y estos difieren de los cementos tradicionales.^[22]

La primera publicación relacionada con los aglutinantes activados con soluciones alcalinas es una patente de 1908 del químico H. Khül ^[23,24] quien describió un proceso mediante el cual una escoria básica de alto horno, podía reaccionar con CaO y Na₂SO₄, después de mezclarla con agua para producir un aglutinante útil a partir de escorias donde la hidratación ocurría lentamente^[24], sin embargo este tipo de material solo se puso realmente en práctica décadas más tarde cuando Arthur Oscar Purdon químico británico graduado de la universidad de Leeds, publicó un estudio detallado de la interacción de escorias con diferentes activadores en 1940 ^[25], y más tarde tomó estos materiales en producción comercial bajo el nombre de 'Purdocement' (o 'Le Purdociment' en francés). Varias estructuras producidas usando Purdocement en los años 50 todavía están en existencia, y se han examinado en una publicación reciente de Buchwald et al. 2013 ^[26]. Sin embargo, la producción de Purdocement nunca alcanzó la viabilidad económica completa y la compañía fue liquidada en 1957 ^[26]. Varios edificios fueron erigidos dentro del período 1952-1959 usando concreto con Purdocement. Dado que la existencia de estos edificios y la documentación de su comportamiento a largo plazo puede proporcionar un cuadro realista sobre la durabilidad del concreto activado con álcali, se realizó un estudio histórico (2011).^[26] ver figura (2.24).



Fig.2.24. Primeros cementos comerciales de escoria activados alcalinamente.[26]

Los resultados confirman la aparición de un aglomerante de escoria activado por álcali utilizado como material de cementación a finales de los años 50 en edificios erigidos en Bruselas. Sin embargo, no hay evidencia clara de si el sulfato o carbonato sódico se utilizó para la activación, pero lo más probable es que fue utilizado sulfato sódico. Este tipo de concreto de escoria activado por álcali es muy vulnerable a la carbonatación que conduce a una carbonatación parcial de las fases del gel C-S-H. Sin embargo, la resistencia del material hoy en día es aún mayor que la resistencia de diseño inicial. O.Purdon estudió la incorporación de hidróxido de sodio (NaOH) en diversos minerales con altos contenidos de Si y Al fundamentalmente, también propuso un mecanismo de endurecimiento de un residuo (escoria) con contenidos de CaO (41%), SiO₂ (30%) y Al₂O₃ (20.5%) activados alcalinamente con NaOH (5.5% a 7.5%), él menciona 2 etapas, primeramente ocurría la formación de hidróxidos de aluminio, silicio y calcio, seguido de la formación de hidratos de silicio y aluminio. Esto involucra una disolución de Al y Si precipitando en un gel C-S-H, (silicato cálcico hidratado) y aluminatos hidratados, obtuvo una resistencia de 27 MPa a 1 día de curado y 72 MPa a 5 años de edad. Concluyendo que los hidróxidos alcalinos solamente actuaban como catalizador y no formaban parte de las fases hidratadas.[25]

Durante las próximas décadas, los principales acontecimientos en esta área se centraron en Kiev, ya que el grupo soviético inicialmente dirigido por Glukhovsky [27], y más tarde por Krivenko [22], desarrolló y produjo mezclas activadas por álcali basadas en una gama muy diversa de precursores y activadores, incluyendo sistemas de aglutinantes bajos en calcio.

Investigadores que trabajaron inicialmente cementos de escorias fueron R. Feret, [28] L. Chassevent [29], P.P. Budnikov, I.L. Znachkoivorsky [22].

Investigaciones de diferentes concretos antiguos y modernos, han revelado las propiedades cementantes de los cementos antiguos que son asociados a la formación de geles de silicatos cálcicos hidratados (C-S-H) al mismo tiempo ligeras fases cristalizadas de tipo analcima fueron encontrados elementos de cementos antiguos., $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{Si}_2\text{O}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $0.1\text{Na}_2\cdot 0.1\text{K}_2\text{O}\cdot 0.45\text{CaO}\cdot 0.25\text{MgO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4.27\text{SiO}_2\cdot 2.13\text{H}_2\text{O}$. En construcciones antiguas en Italia , Grecia, Chipre, y Egipto reparadas con concretos modernos, demostraron que los concretos antiguos han estado al margen de las condiciones de deterioro ya que en reparaciones con concreto armado de cemento portland fueron dañados por condiciones climatológicas después de 10 años que fueron observados en la reparación. Morteros de cal de las pirámides de Tell ramad, Siria, Jericho, en el valle Jordán data acerca del 700 años A.C incluyen un 40% tipo de zeolita analcima, la presencia de zeolitas proveían fases estables que incrementaban la durabilidad de los bloques de cemento zeolítico. [22]



Fig.2.25. Tell ramad y pirámides de Giza, elaborados con aluminosilicatos.

Glukhovsky (1959) [27] descubrió primero la posibilidad de producir ligantes utilizando bajo calcio o (arcillas) aluminosilicatos con bajos contenidos de calcio con soluciones de metales alcalinos, el llamó a los aglutinantes geocementos y a los concretos correspondientes geosilicatos. Dependiendo de la composición de materiales, los cementantes pueden ser divididos dentro de 2 grupos, sistemas alcalinos $\text{Me}_2\text{O}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ y sistemas alcalinos $\text{Me}_2\text{O}-\text{MeO}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, en sus reportes él propuso los mecanismos que describe la activación alcalina la cual se basa en tres etapas: 1) disolución/hidrolisis; 2)reorganización/condensación y 3)policondensación / gelación. [27]

A finales de los años setentas, el investigador Francés Joseph Davidovits, desarrolló sistemas de activación alcalina de materiales basados en caolín (K) y metakaolin (MK) , La mezcla de este aluminosilicato sólido con una solución cáustica altamente alcalina constituida con hidróxidos y/o silicatos produce un material sintético, compuesto por una red de silicatos compuestos por tetraedros de sílice y alúmina enlazados alternativamente con átomos de oxígeno. Cationes, tales como el Na^+ , K^+ o Ca^{2+} , son esenciales para el balanceamiento de la carga negativa del Al (III) y se alojan en las cavidades de la estructura. La estructura en cadena y unidades repetidas (monómeros) inspiró a Davidovits J. a nombrar a estos materiales como “geopolímeros” (polímero inorgánico), término que fue aceptado internacionalmente y actualmente es empleado por diversos investigadores. Davidovits también estudió la composición química de los materiales empleados para la construcción de las ruinas de las pirámides de Giza en Egipto.[30]

En la tabla 2.5 se nombran los eventos históricos del desarrollo tecnológico de los cementos a nivel mundial por investigadores pioneros en esta línea de investigación.

Tabla.2.5. Importantes desarrollos históricos de cementos activados alcalinamente. [31]

Autor	Año	Acontecimiento
Feret	1939	Utiliza la escoria como cemento.
Purdon	1940	Combinación escoria-álcali.
Glukhovsky	1959	Base teórica y desarrollo de cementos alcalinos.
Glukhovsky	1965	Primeros nombramientos de los cementos alcalinos.
Davidovits	1979	Termino Geopolímero.
Malinowski	1979	Caracterización de acueductos antiguos.
Forss	1983	Cemento tipo F (escoria-álcali superplastificante).
Langton y Roy	1984	Caracterización de materiales de construcción antiguos.
Krivenko	1986	Tesis, $R_2O-RO-SiO_2-H_2O$.
Malolepsy y Petri	1986	Activación de una escoria de melilita sintética.
Malek	1986	Cemento de escoria con poco residuo radiactivo.
Davidovits	1987	Comparación de concretos modernos y antiguos.
Deja y Malolepsy	1989	Resistencia a cloruros.
Kaushal	1989	Desechos nucleares curados adiabáticamente para mezclas alcalinas.
Roy y Langton	1989	Concretos análogos antiguos.
Majundar	1989	Activación de una escoria- $C_{12}A_7$.
Talling y Brandstetr	1989	Escoria activada alcalinamente.
Wu	1990	Activación de un cemento de escoria.
Roy	1991	Cementos activados alcalinamente de endurecimiento rápido.
Roy y Silsbee	1992	Cementos activados alcalinamente.
Palomo y Glasser	1992	Geopolímero de Metacaolín .
Roy y Malek	1993	Cemento a base de escoria.
Glukhovsky	1994	Concreto antiguo, moderno y futuro.
Krivenko	1994	Cementos Alcalinos.
Wang y Scrivener	1995	Microestructura de la activación alcalina de escoria
Palomo	1999	Producción de materiales de cementos alcalinos endurecidos de cenizas volantes tipo F.
Shi & Krivenko & Roy	2006	Publican el primer libro de cementos activados alcalinamente.
Provis J., & van Deventer J.S.J	2014	Publican un reporte del estado del arte más actual en el comité técnico del RILEM 224 AAM.

2.4 ACTIVACIÓN ALCALINA

La activación alcalina es un proceso químico que requiere el uso de agentes químicos y materias primas con estructura predominantemente vítrea para generar sistemas cementosos. También se puede definir que los cementos alcalinos son conglomerantes resultantes de la interacción química entre disoluciones fuertemente alcalinas y silicoaluminatos (con bajos y altos contenidos de Ca) de origen natural (arcillas) ó artificial (subproductos industriales) en la figura 2.26 se muestra la clasificación. [31]

Existen dos modelos diferentes de activación alcalina, los sistemas de silicoaluminatos de calcio (modelo tipo 1) y los de aluminosilicatos (modelo tipo 2) ambos como resultado de la activación alcalina.

- **Modelo 1.** La composición de la materia prima se encuentra en una zona rica en CaO en el sistema cuaternario $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ con una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ alrededor de 3 , este modelo es referido principalmente a la activación de escoria de alto horno.
- **Modelo 2.** La materia prima tiene bajo contenido de CaO (= 1% en peso) y altos porcentajes de SiO_2 y Al_2O_3 , con una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2$, es representado por la activación alcalina de la ceniza volante , metacaolín, escoria. [32,33]

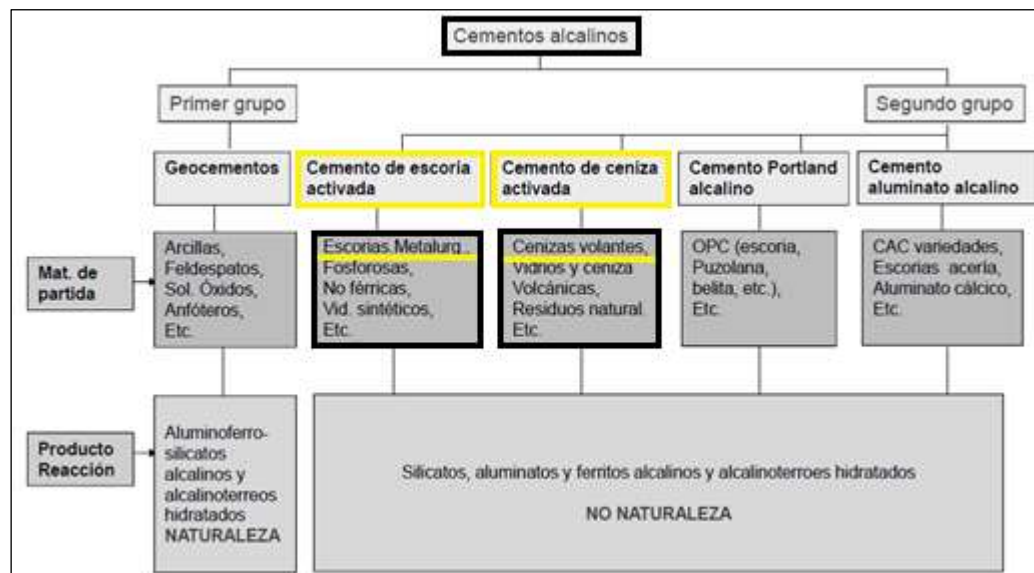


Fig.2.26. Clasificación de los cementos alcalinos.

Las 2 diferencias que caracterizan los modelos de activación alcalina son mediante la composición química del material a ser activado. Esencialmente el Si y Ca en el primer caso, mientras que el Si y el Al dominan el segundo. La concentración molar del activador de bajo a moderado para el primer modelo (escorias y caolines) y alto para el segundo. (ej. puzolanas, cenizas).^[32]

Generalmente los principales activadores son sales de metales alcalinos estos se clasifican en 6 grupos de acuerdo a la composición química.

1. Álcalis Cáusticos : MOH
2. Sales acidas débiles sin silicatos: M_2SO_3 , M_3PO_4 , etc.
3. Silicatos: $M_2O \cdot nSiO_2$
4. Aluminatos: $M_2O \cdot nAl_2O_3$
5. Aluminosilicatos: $M_2O \cdot nAl_2O_3 \cdot (2-6) SiO_2$.
6. Sales Acidas fuertes sin silicatos: M_2SO_4 .

Teóricamente los iones alcalinotérreos y alcalinos pueden ser usados como elementos alcalinos (M); sin embargo, la mayoría de las investigaciones se han enfocado en los efectos del Na y K. Los activadores base Na que son ampliamente utilizados y económicos son : NaOH, Na_2CO_3 , $NaO \cdot nSiO_2$ y Na_2SO_4 .^[34] Dependiendo que fuente mineral o que fuente de subproductos (escorias o puzolanas) refiriéndose a la composición química será el activador empleado. La figura 2.27 muestra la variación de resistencia respecto al activador alcalino en sistema de escoria granulada de alto horno.

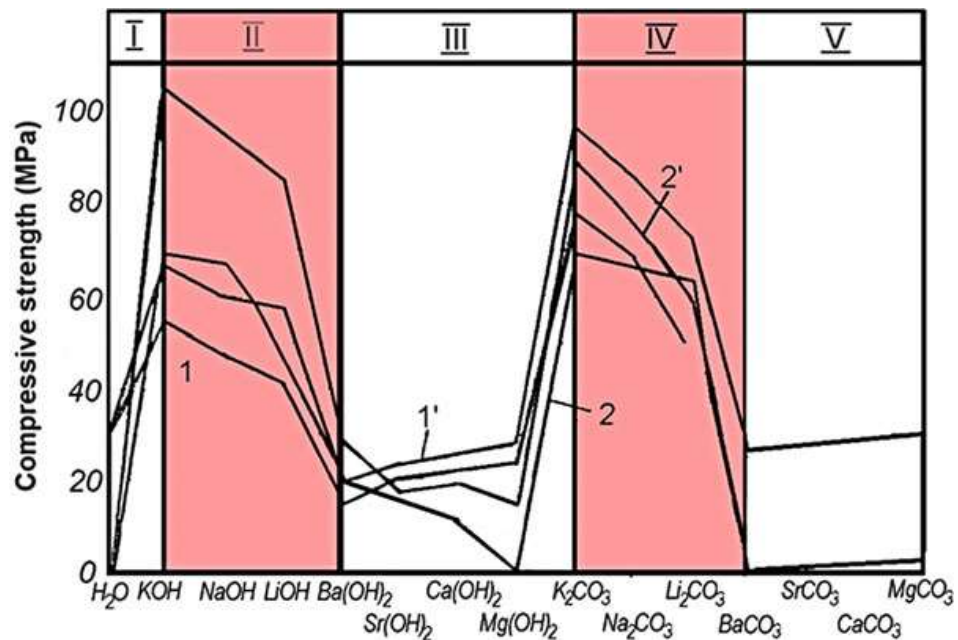


Fig. 2.27. Resistencia a compresión según tipo de activador alcalino en escorias de alto horno.^[31]

Para sistemas ricos en aluminosilicatos y bajo contenido de calcio (ejemplo puzolanas y cenizas volantes), un exceso de concentración de OH^- en el sistema puede conducir a una disminución de resistencia del cemento alcalino, es posible decir que las molaridades que utilizan rangos de 5M a 10M para la activación, el aumento en la concentración del activador más allá de cierto contenido de álcali (dependiendo del mineral, activador y condiciones de curado) puede conllevar a una pérdida de resistencia mecánica y tener efectos perjudiciales tales como eflorescencias y fragilidad que resultan de los efectos de la alta alcalinidad en los productos.^[32]

2.4.1 SOLUCIONES ACTIVADORAS COMUNMENTE UTILIZADAS.

El hidróxido de sodio (NaOH) : a temperatura ambiente es un sólido blanco, cristalino, sin olor, que absorbe la humedad del aire, se encuentra en forma líquida o sólida, (en escamas, granulada o microperlas) . Ambos tipos de NaOH presentan la misma composición química y las mismas aplicaciones, por lo que se le puede utilizar de forma indistinta. El NaOH es soluble en agua, al disolverse en agua desprende calor a bajas concentraciones, la cantidad de calor desprendido aumenta con la cantidad de NaOH hasta alcanzar aproximadamente el 15% a concentraciones mayores el calor disminuye. el NaOH puede utilizarse como agente activante en la hidratación de cementantes alternativos, La adición de NaOH incrementa la velocidad de disolución de la sílice contenida en el material, lo cual incrementa en la reactividad de la pasta. La ceniza volante desarrolla propiedades mecánicas pobres cuando solo se activa con NaOH, sin embargo, es posible obtener resistencias a compresión aceptables aplicando temperaturas de curado elevadas, comparativamente, la escoria granulada de alto horno es más reactiva que la ceniza volante con este tipo de activantes.^[32]

Silicato de sodio $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$: se usa como ligante orgánico; n representa el valor del módulo. para $n > 1$ el silicato de sodio se vuelve amorfo y la relación molar se puede ajustar dependiendo de la aplicación, el silicato de sodio líquido comercial tiene una relación de 1.6 a 3.85.

la estructura y la viscosidad del silicato de sodio también dependen de n , mientras mayor sea n se incrementará la longitud promedio del ion hidroxilo-silicato. La relación entre la concentración de Na_2O y la viscosidad se presenta de la siguiente manera : el aumento de la viscosidad es más marcado a bajas concentraciones de Na_2O , es decir, alta concentración de SiO_2 o alto módulo.

Es ventajoso utilizar silicato de sodio para la activación alcalina, debido a su cinética de endurecimiento, estos cementos pueden ser utilizados en aplicaciones donde se requiera un rápido desarrollo de resistencia, la estabilidad térmica que presentan permite que puedan emplearse a altas temperaturas, teniendo un límite máximo de temperatura alrededor de 800-900°C y su alta resistencia a los ácidos. [32]

2.5 POLIMERIZACIÓN INORGÁNICA.

Se ha definido como polímeros inorgánicos a los materiales silicoaluminosos sólidos y estables, formados por la activación alcalina con hidróxidos y/o silicatos de sodio o potasio como agente precursor, que como ya se ha mencionado estos precursores se encuentran en polvo sólido, se forman por efecto de un proceso de disolución química de una fuente de aluminosilicatos en una solución de MOH (donde M = Na y/o K), y una subsiguiente condensación de varios óxidos de aluminosilicatos (Al^{3+} en coordinación tetraédrica) y silicatos. Se ha establecido una clasificación química basada en unidades de aluminosilicatos. Así, el término poli(sialato) se sugirió indicando una abreviación de "silico-oxo-aluminato". La estructura del sialato consiste de tetraedros de SiO_4 y AlO_4 unidos alternadamente compartiendo átomos de oxígeno para compensar el exceso de carga negativa del Al en coordinación tetraédrica, se da la incorporación de cationes como Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , H_3O^+ entre otros, en las cavidades de la red.

Los tetraedros de SiO_4 y AlO_4 enlazados alternadamente forman precursores poliméricos $[-SiO_4-AlO_4-]$ (polisialatos), $[-SiO_4-AlO_4-SiO_4-]$ (polisialato-siloxo), $[-SiO_4-AlO_4-SiO_4-SiO_4-]$ (polisialato-disiloxo) para dar lugar a la formación de geopolímeros.

Los polímeros inorgánicos poli (sialatos) derivados de los aluminosilicatos presentan la siguiente fórmula empírica. $M_n\{-(Si-O)_z-Al-O\}_n \cdot wH_2O$, Donde; M = Cation alcalino (Na o K) n = Grado de policondensación z = 1, 2 y 3 w = Cantidad de agua enlazada. [32] Los geopolímeros se pueden dividir en tres diferentes tipos (ver Figura 2.28.): poli(sialato), poli(sialato-siloxo) y poli(sialato-disiloxo), los cuales se diferencian entre sí, por el tipo y la cantidad de enlaces Si-O-Al y Si-O-Si que presentan en la estructura.

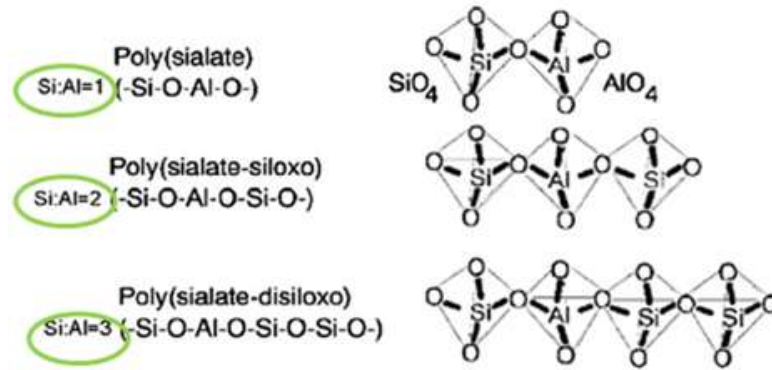


Fig. 2.28. Estructuras de polimerización inorgánica.

Los fundamentos químicos y las características estructurales de los geopolímeros derivados de metacaolín, ceniza volante y escoria granulada de alto horno se analizan en términos de los efectos de la selección de materias primas en las propiedades de los materiales compuestos, aunque el término geopolímeros se usa genéricamente para describir los productos de reacción de amorfos a cristalinos desde la síntesis alcalina de aluminosilicatos con hidróxidos y silicatos, estos materiales compuestos también se denominan comúnmente como vidrios de aluminosilicatos de baja temperatura, cementos activados alcalinamente, geocementos, cerámica de enlace alcalino o hidrocerámicos (ver figura 2.29).

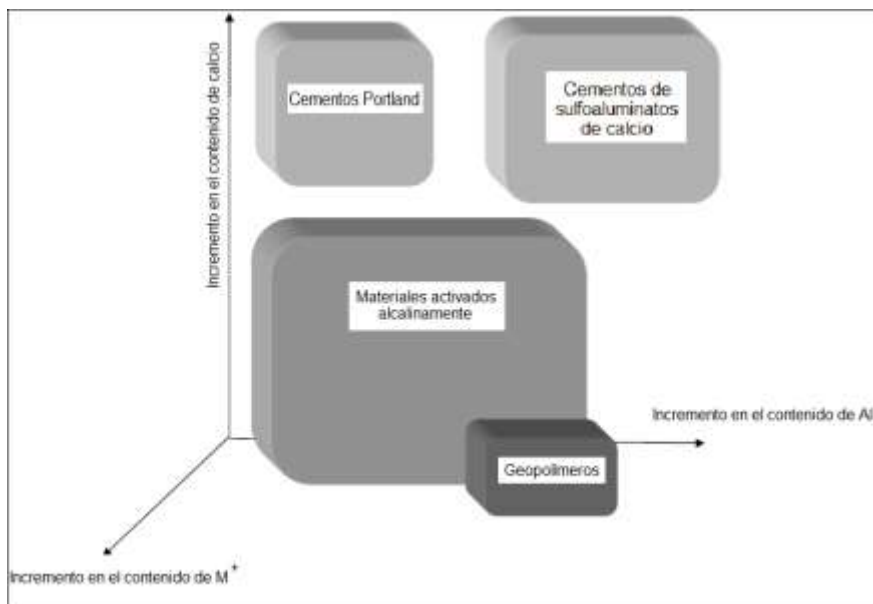


Fig.2.29. Clasificación de los tipos de cementos respecto al contenido de Ca y Al.

En general las fuentes materiales utilizadas para producir cementos mediante activación con soluciones alcalinas, pueden clasificarse en 2 grupos según sus requerimientos de pre-tratamiento: (1) materiales calcinados, como metacaolín, residuos de construcción, desechos puzolánicos etc. y (2) materiales no calcinados, como escoria granulada de alto horno y ceniza volante .

Científicos han propuesto modelos de los mecanismos de reacción de los aluminosilicatos , inicialmente se propuso el modelo de mecanismos de reacción para sistemas, *1era etapa : Destrucción-Coagulación* , *2da etapa: Coagulación-Condensación*, *3era etapa: Condensación - Cristalización*. [33] En la siguiente figura 2.30 se muestra un modelo de mecanismos donde la nucleación está muy influenciada por parámetros termodinámicos y cinéticos (disolución polimerización) y el crecimiento cuando los núcleos alcanzan un tamaño crítico precipita un “gel pre-zeolítico”. [34]

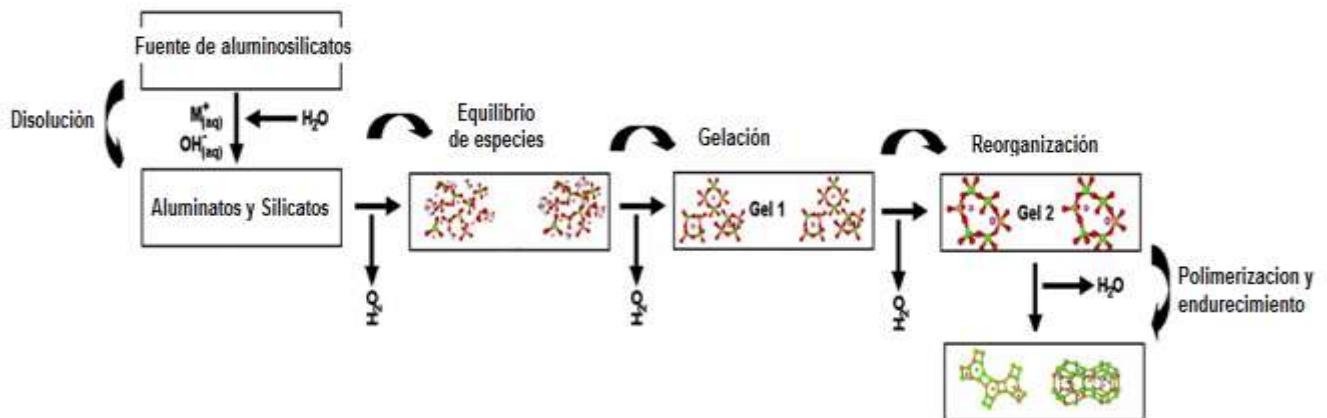


Fig.2.30. Modelo basado en la síntesis de zeolitas.[35]

Independientemente del material de partida utilizado, se ha reportado que la activación química con hidróxido de sodio de silicoaluminatos promueven la formación de un gel cementante del tipo N-A-S-H de composición química estequiométrica variable, en algunos casos se ha observado que iones como el Ca^{2+} , también pueden ser incorporados generando productos de reacción del tipo N-C-A-S-H, Sin embargo, se ha propuesto que los productos de reacción formados, no son productos hidratados, ya que el agua no se encuentra ligada químicamente, sino atrapada en las cavidades de la red del geopolímero, lo cual podría explicar la elevada estabilidad térmica observada en este tipo de cementantes. se han utilizado actualmente nuevas herramientas de caracterización para una caracterización más profunda.

Una herramienta básica es el análisis de los núcleos de ^{27}Al y ^{29}Si mediante resonancia magnética nuclear (RMN). El estudio de estos núcleos ha sido de primordial interés para definir la configuración atómica en silicoaluminatos, para este tipo de materiales, la notación básica que se utiliza fue descrita por Engelhardt alrededor de 1980 y es la siguiente:

$$Q^n(mAl) \quad \text{donde } 0 \leq m \leq n \leq 4$$

Donde:

n = Numero de coordinación de Si central

m = Numero de Al vecinos y define la conectividad de tetraedros de Si con átomos de Al a través de átomos de oxígenos.

La base tridimensional de la notación $Q^n(mAl)$ para la interpretación de estructuras de geopolímeros donde n toma el valor de 4 y corresponde a la geometría tetraédrica observada en los geopolímeros. La notación de Engelhardt es flexible y puede describir materiales aluminosilicatos independientemente del grado de ordenamiento estructural.

Por analogía con los átomos de Si, las unidades estructurales del aluminio en coordinación tetraédrica se designan como $q^n(mSi)$. El superíndice n representa el grado de polimerización de las unidades AlO_4 , y m , el número de tetraedros vecinos ocupados por Si.

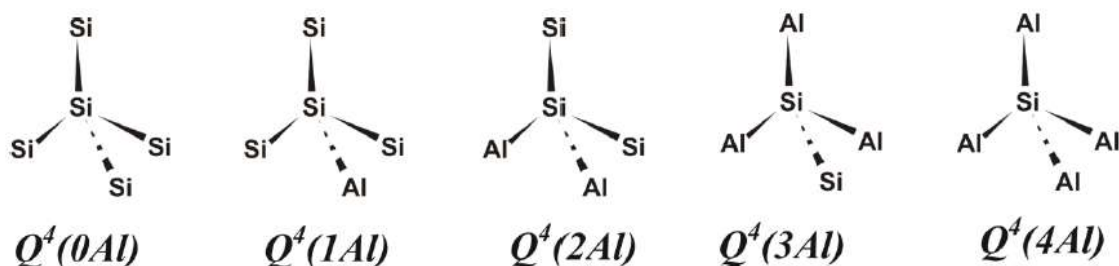


Fig.2.31. Coordinación dimensional de Si descrita por la notación de Engelhardt $Q^n(mAl)$ [36]

Existen 2 grandes grupos de materiales activados alcalinamente que actualmente se están estudiando. Por un lado se encuentran las *escorias granuladas de alto horno* con altos contenidos en calcio, silicio y aluminio, por otro lado los materiales ricos en silicio y aluminio tales como la *ceniza volante*.

Debido al alto contenido de calcio en las escorias, en la hidratación tienden a formar gel C-S-H, silicato cálcico hidratado, como producto de reacción principal, mientras que la ceniza volante y los materiales con bajo contenido de calcio forman aluminosilicatos amorfos con estructuras tridimensionales. *Para ambos casos, las características de los productos de reacción finales, dependen de la fuente de la materia prima (la naturaleza de los silicoaluminatos) de los activadores alcalinos y de las condiciones de curado.*

Para el modelo referido a la activación de las escorias metalúrgicas como la escoria de alto horno, donde los mecanismos que controlan las reacciones son procesos complejos compuestos de varias etapas, incluyendo la disolución inicial de la estructura vítrea de la escoria, reacomodo de especies, gelificación y policondensación de los productos de reacción.

En la hidratación de los silicoaluminatos con soluciones alcalinas en las escorias se presentan 2 tipos de geles C-S-H (silicatos cálcicos hidratados) (ver figura 2.32) en el tipo 1 se forma una estructura semicristalina imperfecta del tipo Tobermorita con una relación $\text{Ca/Si} < 9$ y con estructura laminar, con capas alargadas en una dirección que resultan en una estructura fibrosa similar a la Tobermorita con fórmula aproximada $\text{Ca}_4(\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2) \cdot \text{Ca} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y una relación $\text{Ca/Si} = 0.83$. En el gel tipo 2, la estructura corresponde a una estructura del tipo jenita con una relación $\text{Ca/Si} > 0.9$ con una fórmula $[\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ con relación $\text{Ca/Si} = 1.5$. Con la parte central de su estructura Ca-O corrugada.

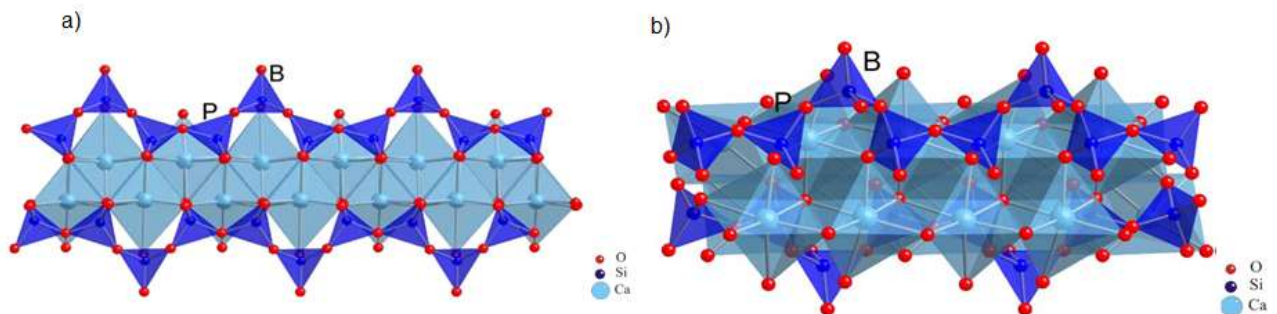


Fig.2.32. Tipos de geles hidratados a) C-S-H tipo I y b) C-S-H tipo II.

En el caso de los geles C-A-S-H de escoria activada con NaOH existe estructura "drierketten" (2 tetraedros lineales y 1 invertido) similar a la del cemento portland, parte del aluminio sustituye al silicio en los tetraedros puente la cadena, la longitud media es más larga con 8 eslabones diferente al cemento portland (3 ó 5) un alto Q^2 y Q^1 que indica cadenas largas unidas por Q^3 que unen las cadenas de tetraedros, después de la hidratación se tienen relaciones calcio/silicio más bajas que en el cemento portland. Al no tener calcio suficiente para compensar, los oxígenos de los tetraedros laminares, los oxígenos están compensados con OH para formar grupos silanoles (ver figura 2.33).^[37]

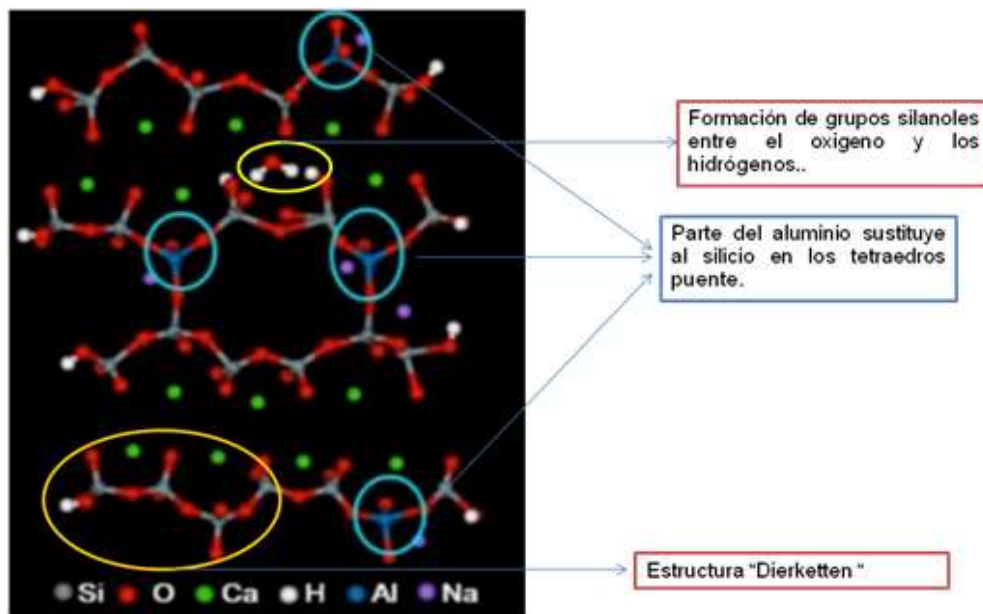


Figura. 2.33. Estructura de tetraedros de geles C-A-S-H de escoria activada.^[37]

Para el caso de la hidratación de las escorias de alto horno activadas alcalinamente se han propuesto modelos en la formación de tetraedros de los silicoaluminatos donde la estructura general de los geles C-S-H como una mezcla de estructuras cristalinas del tipo C-S-H similares a la Tobermorita de 9 Amstrongs y estructuras amorfas del tipo C-N-(A)-S-H, que admiten la incorporación de Al en sitios puente de la estructura y la incorporación de iones Na^+ para balancear la carga eléctrica de tetraedros de Al (ver figura 2.34).

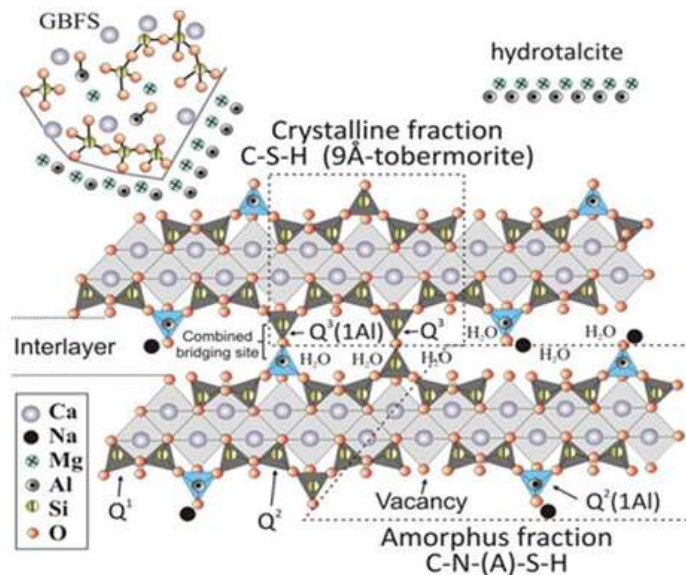


Fig.2.34. Modelo de formación de gel C-S-H y C-N(A)-S-H.[38]

2.6 MATERIAS PRIMAS DE RESIDUO PARA LA ELABORACION DE CEMENTOS ALCALINOS.

2.6.1 ESCORIA DE ALTO HORNO.

La operación de un alto horno corresponde a un proceso químico-metalúrgico que implica reacciones de reducción para obtener hierro fundido. Los materiales empleados para fabricar arrabio son mineral de hierro, coque y fundente calcáreo (CaCO_3), durante el proceso de la producción de hierro, la piedra caliza es muy recurrida como fundente para ahorrar energía durante el proceso de obtención de hierro, al formarse una masa fundida por los componentes del mineral de hierro en combinación con los fundentes. Los gases reductores se forman en la parte inferior del horno y a medida que avanzan hacia la parte superior van convirtiendo a los minerales de hierro, los cuales mantienen un movimiento descendente, hay una separación por densidades de la escoria la cual es más ligera que la parte que contiene hierro más puro así se separa en metal fundido y escoria, entonces la escoria se recupera en la superficie, cuando la mezcla se encuentra entre 1350°C y 1550°C. [33,39]

La figura 2.35 muestra dentro del proceso de producción las reacciones químicas fundamentales a la zona del horno donde se llevan a cabo. La escoria de alto horno se forma a partir de una fase líquida a temperaturas de 1350°C - 1550 °C en la producción del hierro; el CaCO₃ reacciona con materiales ricos en SiO₂ y Al₂O₃ asociados con el mineral o cenizas producidas por el coque. La escoria fundida comprende cerca de 30% de la masa de la producción del hierro. A la salida del alto horno, la escoria es enfriada rápidamente con aspersión de agua. Si esta es enfriada rápidamente por debajo de los 800 °C. [33,39]

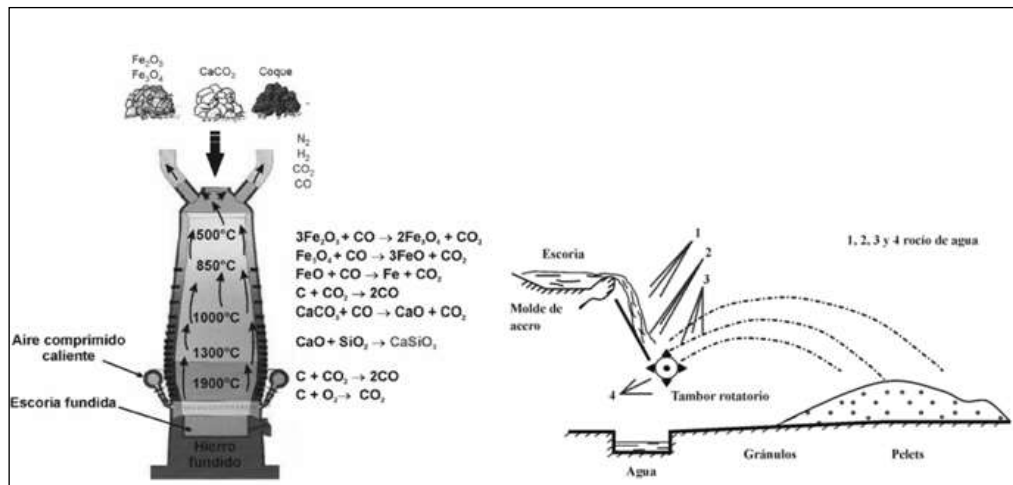


Fig.2.35. Cinética de reacciones en alto horno y granulación de la escoria.

La escoria fundida se convierte en un material vítreo adecuado para uso en aglutinantes inorgánicos tal enfriamiento se realiza generalmente mediante el vertido de la masa fundida en un gran exceso de agua o pulverización con agua a alta presión. el producto es un material de arena húmeda llamada escoria granulada de alto horno. si se seca y se muele, se llama escoria granulada de alto horno (abreviatura en ingles GGBFS). Si el enfriamiento de la escoria se lleva a cabo en forma lenta al aire como comúnmente se hace en los patios de las acerías, se llega a formar un sólido estable que contiene silicatos de calcio, silicatos de aluminio y silicatos de magnesio, especialmente melilita (cristalino), $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (silicato dicálcico) es el único compuesto que posee propiedades cementantes formado durante el tipo de enfriamiento lento. [33,39]

2.6.1.1 ORIGEN Y CLASIFICACIÓN DE LA ESCORIA DE ALTO HORNO.

El mayor subproducto de la industria metalúrgica por producción hierro mediante alto horno es la escoria, esta escoria ha sido investigada y ha demostrado ser la más eficiente para la elaboración de cementos y concretos de diversos tipos.^[39] Las primeras observaciones que consideraron útil el uso de las escorias de alto horno se le atribuye a Vicat en el año 1774, ya que determinó que las escorias tenían una propiedad hidráulica importante, a su vez, Langens reportó que las escorias con cal adquieren propiedades hidráulicas debido a factores asociados a las fases sólidas vítreas y cristalinas, composición química y mineralógica. G. Prüssing en 1882 estudió los cementos siderúrgicos o de escoria y en los años 1909 y 1917 se normalizaron los cementos siderúrgicos de menor a mayor contenido de escoria.^[40]

La mineralogía típica de una escoria de alto horno con enfriamiento lento es diferente que en el caso de enfriamiento rápido, se forma el silicato de Ca-Al-Mg (fase vítrea) que es un compuesto de menor estabilidad ya que el enfriamiento rápido se logra con agua a alta presión (cerca de 0.6 MPa) por cada tonelada de escoria granulada se consumen 3m³ de agua y la escoria se queda con 30% de agua después del tratamiento. En este proceso, el agua logra eliminar el azufre contenido en la escoria entre un 5% - 10%. El enfriamiento produce un material policristalino, el cual comúnmente contiene cerca del 95% de fase vítrea o amorfa.^[33,39] En la escoria la fase vítrea proviene del subenfriamiento que tienen algunas partículas en estado líquido, por lo que existen 2 teorías considerables que soportan la explicación de la formación de esta fase, una de las teorías es sobre las redes desordenadas y la otra de la teoría mono cristalina.

La teoría de sobre las redes desordenadas describe como los constituyentes del vidrio pueden dividirse en dos clases:

- a) Los formadores de redes que son característicamente SiO₂, Al₂O₃, B₂O₃ y P₂O₅ que proporcionan cationes que se unen entre sí por medio de oxígenos formando una red tridimensional desordenada de tetraedros.^[40]
- b) Los modificadores de redes como el Na₂O, K₂O y CaO que suministran iones que ocupan espacios en la red de tal forma que las propiedades como el volumen específico son poco afectadas por el número de espacios ocupados.^[40] Para conocer las proporción de fase vítrea de la escoria de alto horno se recomienda realizar un análisis mediante difracción de electrones para cuantificar las fases.^[40]

Las fases cristalinas que pueden formarse durante el proceso de obtención de la escoria granulada son melilita, que es una solución sólida de gellenita (C_2AS), akermanita (C_2MS_2) de composición variable ($2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$), diópsido ($CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$), Larnita ($\beta-C_2S$) o ($\beta-2CaO \cdot SiO_2$) y otras fases cristalinas que pueden estar presentes incluyen merwinita (C_3MS_2), rankinita (C_3S_2), wollastonita (CS), piroxeno (CMS_2), forsterita (M_2S) y monticelita (CMS). En la tabla 2.6 se muestran las principales fases mineralógicas de las escorias producidas en alto horno utilizadas en la industria del cemento.^[33,39]

Tabla .2.6. Mineralogía típica de escorias cristalizadas de hierro de alto horno.

Componentes principales	Formula química	Nomenclatura común en la química del cemento
Melilita (solución de akermanita con gellenita)	$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ $2CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$	C_2AS C_2MS_2
Merwinite (escorias básicas) Diopside (escorias acidas)	$3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$	C_3MS_2 CMS_2
Componentes secundarios		
Silicato dicálcico (α , β , γ) Monticellita (escorias basicas) Rankinita Pseudo Wollastonita	$2CaO \cdot SiO_2$ $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$ $3CaO_2 \cdot SiO_2$ $CaO \cdot SiO_2$	C_2S CMS_2 C_3S CS

2.6.1.2 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS ESCORIAS DE ALTO HORNO

Los factores principales en la reactividad de las escorias de alto horno son: el tipo de fases mineralógicas (química) y la finura de la escoria, el medio de adición del agente activante, el módulo de la solución activadora, la relación agua/escoria y la temperatura.^[41] La composición química de las escorias juega un papel muy importante en el potencial hidráulico que este puede desarrollar, Las normativas más utilizadas para la utilización de la escoria es la norma americana **ASTM C989**^[42] y la norma británica **BS6699:1992**^[43] normativas en las cuales se consideran propiedades físicas y químicas de las escorias de alto horno.^[40]

La composición de óxidos en las escorias de alto horno puede diferir considerablemente entre los procesos de acero, pero por lo general es poca la variación, siempre y cuando la fuente del mineral siga siendo la misma. típicamente, el contenido de los óxidos individuales puede variar.^[33,39]

Tabla.2.7. Composición típica de escoria granulada de alto horno.^[39]

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	S ²⁻	Na ₂ O+K ₂ O
30-50%	27-42%	5-33%	1-21%	>1%0	>3%	1-3%
*40%	*33%	*15%	*11%	*<1	*<3	*2%

**Composición química en óxidos de escorias producidas en México*

Las escorias pueden ser clasificadas en tres tipos de acuerdo a su índice de basicidad, el cual se obtiene mediante la relación CaO/SiO₂. Una escoria básica tiene una relación CaO/SiO₂>1, mientras que las escorias neutras o ácidas tienen una relación CaO/SiO₂≤1. A mayor basicidad, la actividad hidráulica en presencia de activantes alcalinos es mayor. Para una basicidad constante, la resistencia mecánica se incrementa con el contenido de Al₂O₃, y una deficiencia en CaO puede ser compensada por una gran cantidad de Al₂O₃ o MgO. Si la escoria contiene cantidades superiores al 10% de MgO pueden tener poco efecto sobre el desarrollo de resistencia mecánica. sin embargo contenidos muy grandes de MgO pueden tener un efecto adverso. ^[44]

Otro parámetro importante es el índice de hidraulicidad estos sirven como ya se mencionó para determinar la basicidad de la escoria, generalmente se obtienen al considerar los 4 óxidos principales (CaO, MgO, SiO₂ y Al₂O₃) que constituyen más del 90%. sin embargo existen consideraciones para obtener los valores de F (F=índice hidráulico), estos han resultado de una variedad de fórmulas que pueden involucrar los contenidos de MnO, TiO, CaS y FeO, así como fórmulas que varían en función de la concentración de Al₂O₃.^[45]

La reactividad depende de la composición química de la escoria, y tiende a incrementar la alcalinidad de la escoria, particularmente con el aumento de CaO.^[33] Las escorias pueden clasificarse en básicas y ácidas. Una escoria básica tiene una relación CaO/SiO₂>1, mientras que una ácida presenta una relación menor que 1. Estudios han reportado mayores resistencias con escorias básicas alcanzando hasta 10MPa a compresión. ^[46]

Los componentes de la fase vítrea son solubles en ácido clorhídrico son los que generalmente se consideran en formulas, a continuación, se presentan un par de formulas para calcular el índice hidráulico en la tabla 2.8 se mencionan las fórmulas y requerimientos. ^[46]

Tabla.2.8. Fórmulas para la evaluación de la hidraulicidad de la escoria. ^[47]

Numero de Serie	Fórmula	Requerimientos para un buen desempeño	Preferentemente
1	(CaO / SiO_2)	1.3 -1.4	1.0
2	$(CaO+MgO)/SiO_2$	>1.4	1.0
3	$(CaO+MgO)/(SiO_2 + Al_2O_3)$	1.0 - 1.3	1.0
4	$(CaO + (0.56) Al_2O_3 + (1.4) MgO) / SiO_2$	≥ 1.65	2.0
<u>5</u>	<u>$(CaO + MgO + Al_2O_3) / SiO_2$</u>	<u>≥ 1.0</u>	<u>3.0</u>

La actividad hidráulica de la escoria de alto horno ha sido estudiada tal como lo muestra la figura 2.38 donde F. Puertas (1994) [48] reportó el comportamiento mecánico respecto a la composición química de la escoria. La formula F3 coincide con la formula número 5 de los valores reportados por R.Tanzer et al (2015).[47]

Índice de Actividad Hidráulica	
$F_1 = 100 - S$	$F_7 = \frac{6C + 3A}{7S + 4M}$
$F_2 = \frac{100 - S}{S}$	$F_8 = \frac{C + 0,5M + A + CaS}{S + MnO}$
$F_3 = \frac{C + M + A}{S}$ *	$F_9 = \frac{C + 0,5M + A}{S + Fe + (MnO)^2}$
$F_4 = \frac{C + M + A - 10}{S + 10}$	$F_{10} = \frac{C + M + A + BaO}{S + MnO}$
$F_5 = \frac{C + 1,4M + 0,64A}{S}$	$F_{11} = \frac{C + M + 0,3A}{S + 0,7A}$
$F_6 = C + 0,5M + A - 2,05$	$F_{12} = \frac{C + M}{S + 0,5A}$

Fig.2.38. Fórmulas para determinar el índice hidráulico de la escoria de alto horno.[48]

El incremento del área superficial favorece la reactividad de la escoria granulada de alto horno, sin importar el tipo de activador alcalino, [46]Se ha reportado que el rango óptimo para la escoria en finura es de 4000 a 5500 cm²/g en caso que sea mayor a este valor , la resistencia se ve afectada debido a la porosidad producida.[49]

2.6.1.3 TEMPERATURA DE CURADO

Las temperaturas a las que se ha observado un mayor incremento en la resistencia mecánica es a temperaturas de 20°C a 25°C,[50]debido a que las reacciones de hidratación ocurren de manera lenta favoreciendo una buena consolidación estructural en los tetraedros formadores del gel C-A-S-H. [47,51] También se reporta que con adiciones puzolánicas es recomendable curar a 20°C±2 tal como se reporta en investigaciones previas. [52,53,54]

También se ha estudiado el efecto de las variaciones de temperaturas bajas hasta temperaturas promedio de curado , como lo muestra la siguiente figura según Gu Ya-Min et al (2015) donde el curado influyó en el desarrollo de propiedades físico mecánicas. [55]

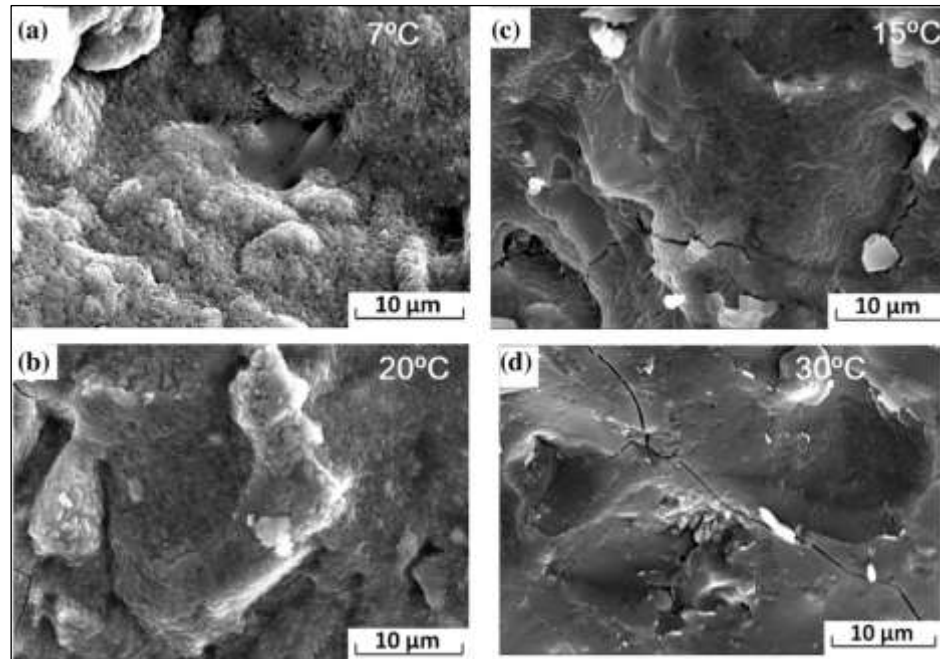


Fig.2.39. Pastas de cemento de escoria activados alcalinamente a diferentes temperaturas. [55]

2.6.1.4 pH DE LA DISOLUCIÓN ALCALINA.

Se ha reportado activación alcalina de escorias a molaridades 4M , otros estudios indican que el gel C-S-H se forma con valores superiores de pH a 9.5. en la mayoría de las soluciones se utilizan valores de pH >13 para incrementar la solubilidad de la escoria; es posible activar la escoria a valores aproximados de pH entre 11.5 y 12.5. [56] V. Zivica (2007) reportó que el pH depende del tipo y dosificación en porcentaje del activador alcalino por ejemplo para el carbonato sódico el pH equivale a 12.6, silicato sódico 13.4 e Hidróxido de sodio 14.6. [57] En la figura 2.40 se muestra el efecto que desempeña la concentración del activador alcalino en el desarrollo del calor de hidratación , estos valores están relacionados al pH de la solución alcalina. [53]

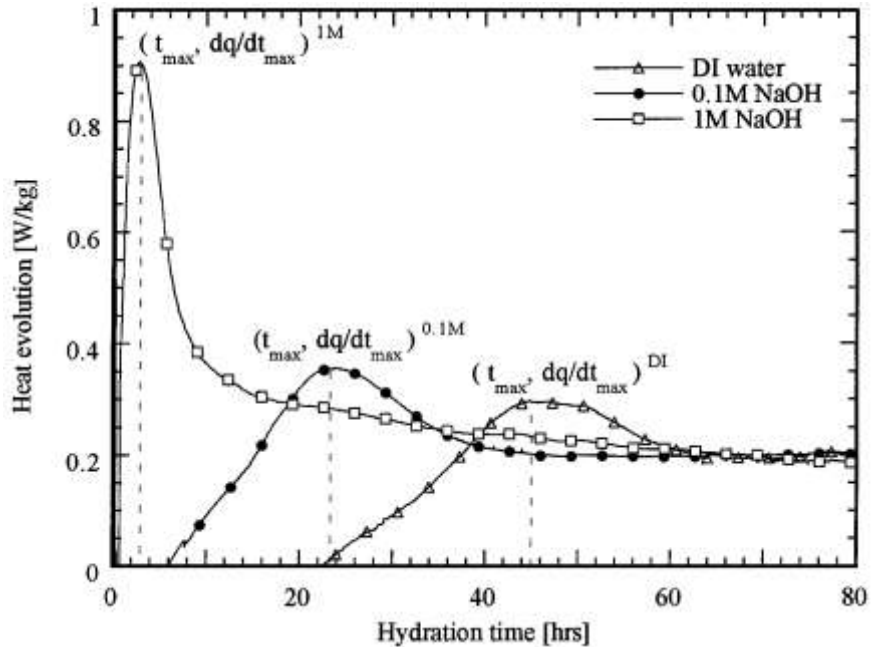
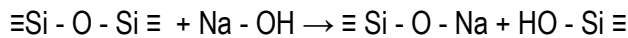
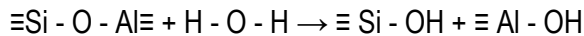
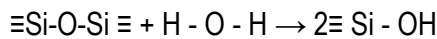


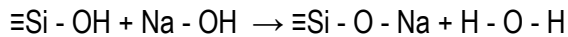
Fig.2.40. Calor de hidratación respecto a la concentración molar. [52]

2.6.1.5 MECANISMOS DE REACCIÓN Y PRODUCTOS DE HIDRATACIÓN

La activación química ocurre cuando uno o más agentes alcalinos con la escoria granulada de alto horno, producen un rompimiento de la red vítrea por iones OH⁻, disolviendo los componentes de la escoria con la posterior precipitación de los productos de reacción de carácter cementoso e insoluble en agua. El mecanismo de reacción propuesto para la escoria activada por álcalis, los activantes causan el rompimiento de los enlaces covalentes (Si-O-Si, Al-O-Al, Al-O-Si), como se observa a continuación[58]:



Los iones de aluminatos y silicatos se encuentran como fase líquida llamada hidroaluminatos e hidrosilicatos, en su respectiva forma condensada, al mismo tiempo que los iones OH^- son neutralizados en el entorno altamente alcalino formando una estructura inicial de baja basicidad, de acuerdo a la siguiente reacción :



Durante el proceso de cristalización condensación , los radicales Si-OH participan activamente con el Ca y Mg en la formación de nuevas composiciones. Los productos de reacción endurecidos son representados por la tobermorita como C-S-H de baja basicidad, hidrogante de composición variable, ácido sílico , hidroaluminosilicatos alcalinos de zeolitas y tipos micas, además de compuestos de mezclas alcalinas y alcalinotérreas.^[58] En los cementos alcalinos desarrollados a partir de materiales con alto contenido de calcio como la escoria de alto horno, la activación genera productos de reacción que se asemejan a los productos que precipitan durante la hidratación del cemento portland. El producto de reacción principal formado es un gel C-A-S-H cuya composición (relación Ca / Si menor: 1-1,2) y la estructura varían desde el típico gel C-S-H formado a partir de cemento portland. Pueden formarse una serie de productos secundarios, incluyendo hidrotalcita, calcita y bases tales como AFm , dependiendo del tipo y concentración del activador, estructura , composición de la escoria y condiciones de curado bajo las cuales la pasta endurece. ^[21,31, 59-61] La naturaleza del anión en la solución también juega un papel fundamental en la activación alcalina, especialmente. Las primeras etapas de hidratación y en particular respecto al ajuste de la pasta. Su modelo para la reacción de mecanismos (basados en un modelo propuesto por Glasser (1990)). ^[62]

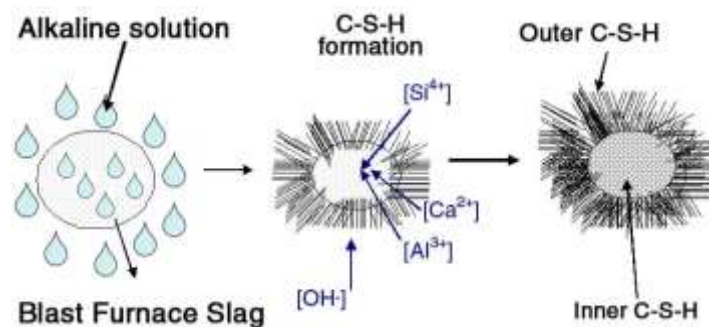


Fig.2.41. Modelo descriptivo de la activación alcalina de la escoria. ^[62]

En la siguiente figura 2.42.se muestra un análisis de TEM realizado por A. Fernández-Jiménez et al (2003)^[63] donde estudiaron los geles de hidratación encontrando que el tipo de activador alcalino influye en la formación de gel y en las relaciones estequiométricas Ca/Si, Ca/Al y Si/Al. ^[63]

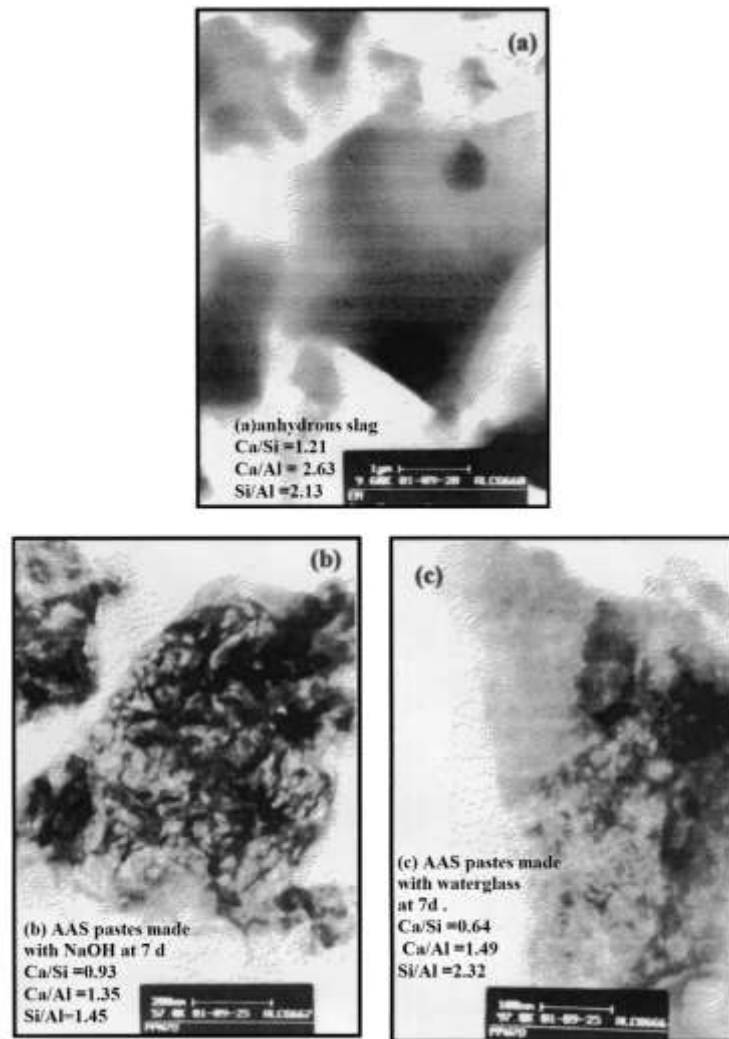


Fig.2.42 Análisis de productos de reacción en la activación de escorias.^[63]

2.7 CENIZA VOLANTE.

La ceniza volante es un subproducto de la combustión de carbón ampliamente usado como material cementante y puzolánico en el concreto, que puede ser introducido por separado como parte de un cemento compuesto (mezclados). La ceniza volante es uno de los residuos generados en la combustión y cuenta con las partículas finas que se alzan con los gases de combustión las que no sube se les conoce como cenizas de fondo. [64]

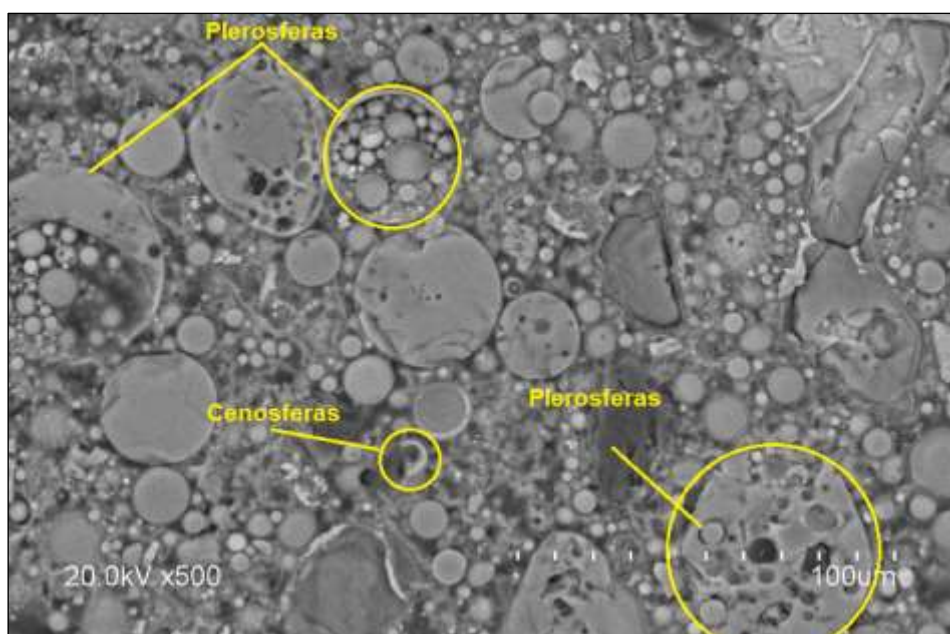


Fig.2.43. Morfología de cenizas volantes cenosferas (huecas) y plerosferas (rellenas). [65]

En un contexto industrial, las cenizas volantes se refieren generalmente a las cenizas producidas durante la combustión del carbón mineral. Generalmente las cenizas volantes son capturadas por precipitadores electrostáticos o de otros equipos de filtración de partículas antes de llegar a los gases de combustión de las chimeneas de plantas eléctricas de carbón y junto con las cenizas de fondo removido de la parte inferior del horno en este caso en forma conjunta se conoce como ceniza de carbón (ver figura 2.44). [64]

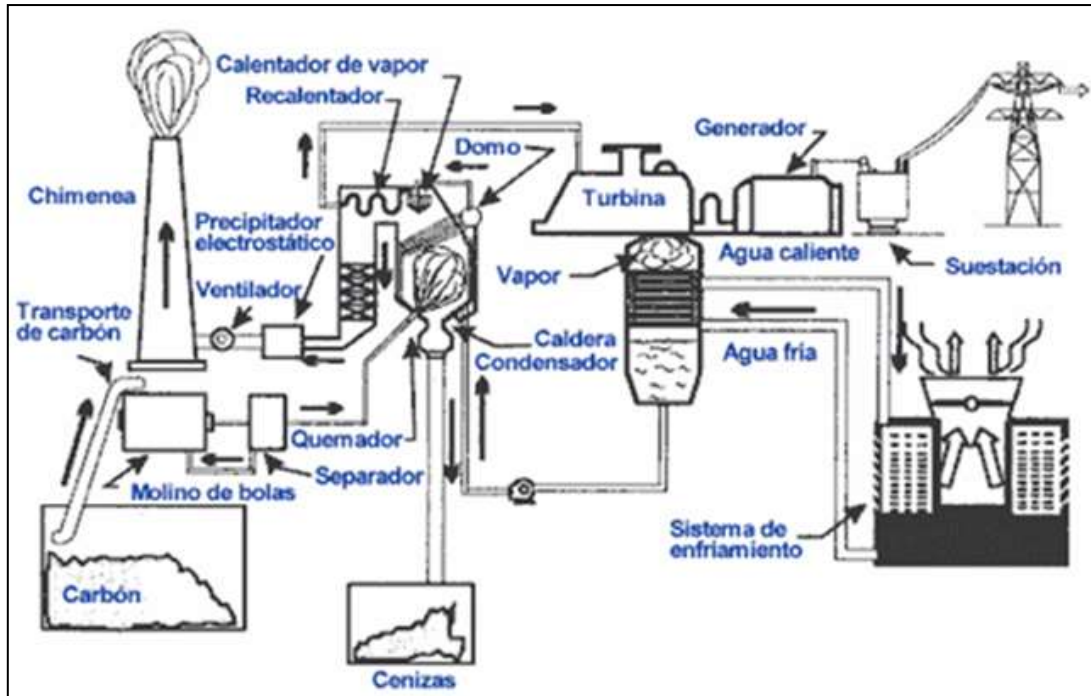


Fig.2.44. Proceso de generación de energía y residuo de ceniza volante.

La clasificación de la ceniza volante según el ACI 116R : La ceniza volante es el residuo finamente dividido que resulta de la combustión de carbón granulado en polvo y es transportado desde el quemador con la corriente de gases de salida.^[2]

2.7.1 VARIABLES QUE INFLUYEN EN LA REACTIVIDAD DE LA CENIZA VOLANTE.

Existen diversos factores que afectan el desarrollo de propiedades mecánicas en las cenizas volantes activadas alcalinamente, tales como composición química, tamaño de partícula, fracción vítrea, etc.; así como el tipo de activador y temperaturas de curado.^[66] A.Fernández-Jiménez et. al. (2003)^[67], realizaron un estudio de los diferentes factores asociados a la activación alcalina de cenizas volantes españolas, a su vez J. G. S. van Jaarsveld et al (2009)^[68] estudió el efecto del activador alcalino en diferentes tipos de ceniza volante encontrando que el tipo de activador, composición química y tipo de curado influyen en la reacciones de geopolimerización.

Por su parte Z. Xie et. al. (2001)^[69] dedujeron que los productos de reacción unen las partículas de ceniza volante debido a las temperaturas de curado y activador alcalino estas variables influyen directamente en la resistencia de la pasta (ver figura 2.45).

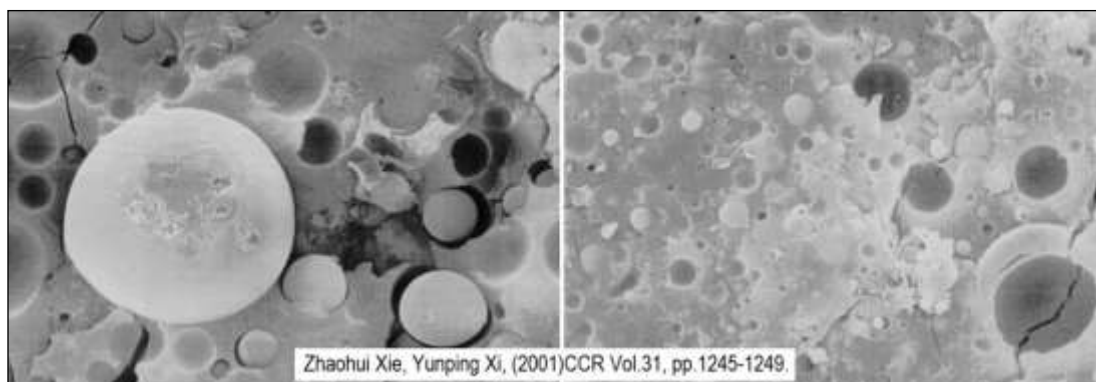


Fig. 2.45. Reacción de ceniza volante activadas alcalinamente con diversas variables. ^[69]

2.7.2 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS (COMPOSICIÓN QUÍMICA).

En la composición química de las cenizas volantes predominan los óxidos de silicio y aluminio, ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), convirtiendo a la ceniza de naturaleza silicoaluminosa, tal como lo indica la norma ASTM C618 donde la cenizas más utilizadas como material de remplazo es la ceniza tipo F con bajo contenido de CaO. En la figura 2.46 se muestra un compendio de análisis de diversas investigaciones previas donde se corrobora que efectivamente las cenizas en su mayoría contienen SiO_2 , Al_2O_3 y bajo contenido de CaO. a los cuales se hace referencia en a)^[69], b)^[70], c) ^[68]

Chemical composition of fly ash (%)							
a)	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	Na ₂ O
	2.6	49.1	30.3	13.7	0.5	1.2	0.4

Chemical composition of the fly ash (% wt)										
b)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MgO	CaO	MnO	L.O.I.*
	53.2	26.0	7.95	0.29	2.59	1.38	0.97	3.57	0.04	2.22

*Loss on ignition.

Composition of Fly Ash as Determined by Fusion and XRF Analysis (Mass %)						
c)	element as oxide	SASOL	Tarong	Port Augusta	Port Hedland	Macquarie
	SiO ₂	50.1	61.4	48.5	49.7	59.9
	Al ₂ O ₃	28.3	33.0	29.6	24.6	21.6
	CaO	8.2	0.6	6.1	4.9	2.9

Fig. 2.46. Composición químicas de cenizas reportadas por diversos investigadores. ^[68-70]

La resistencia mecánica de los geopolímeros (cenizas activadas) está fuertemente influenciada por la composición química de las mismas (ver figura 2.47), existe una variedad según fuentes de literatura de diferentes grupos de investigación, lo que significa que las muestras se formulan y se curan de manera diferente, los datos exactos de resistencia no son directamente comparables. En cualquier caso, la categorización en resistencia como alto, baja, o media, proporciona alguna información útil, según Duxson, P. and Provis, J. L. (2008).^[71]

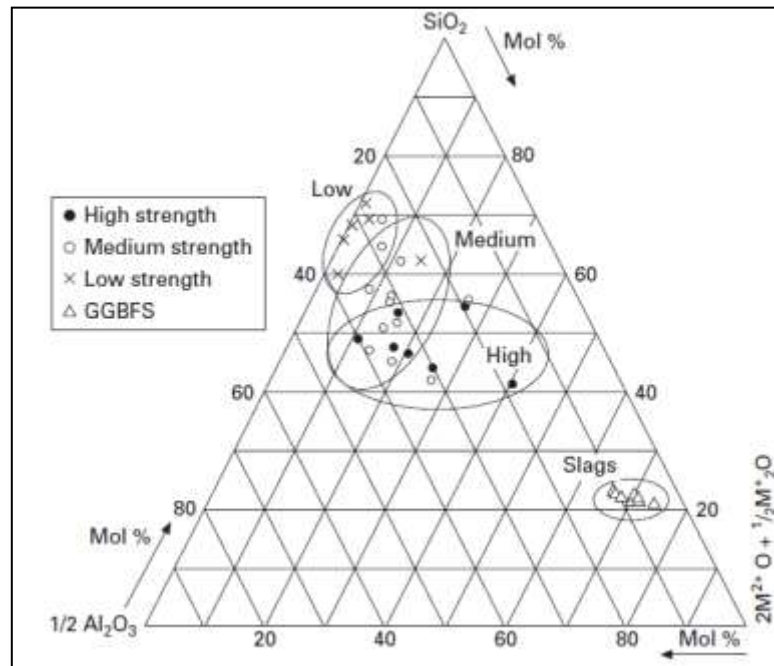


Fig.2.47 Diagrama pseudoternario compuestos silicoaluminosos (ceniza volante)^[71]

Los datos de composición de los componentes se convierten en datos pseudoternarios cuando se combinan con óxidos alcalinos (M^{+20}) y alcalinotérreos (M^{2+O}) que a estos componentes por la suma de las cargas de todos los cationes modificadores de la red. Está claro que las cenizas con bajos contenidos de modificadores de red tienden a producir geopolímeros de baja resistencia, generalmente los incrementos de resistencia están en función de contenidos de modificadores de red para la clase F, solo la ceniza C es la que presenta mayor resistencia. ^[71-72]

2.7.3 ÁREA SUPERFICIAL.

Desde un punto de vista físico, la fineza de la ceniza volante juega un papel importante en el desarrollo de resistencia en los materiales obtenidos después de la activación. cabe mencionar que mientras mayor es el contenido de carbón más baja es la densidad específica y se modifican los valores del área superficial. Se ha estudiado con la técnica de BET pero cabe mencionar que la morfología de las cenizas volantes (partículas esféricas) podría ser la razón de que las cenizas presentan algunos problemas para formar capas compactas, lo que podría afectar a la exactitud de los resultados obtenidos por este método. [67] Por otra parte la molienda puede ser un factor que homogenice los tamaños. [73]

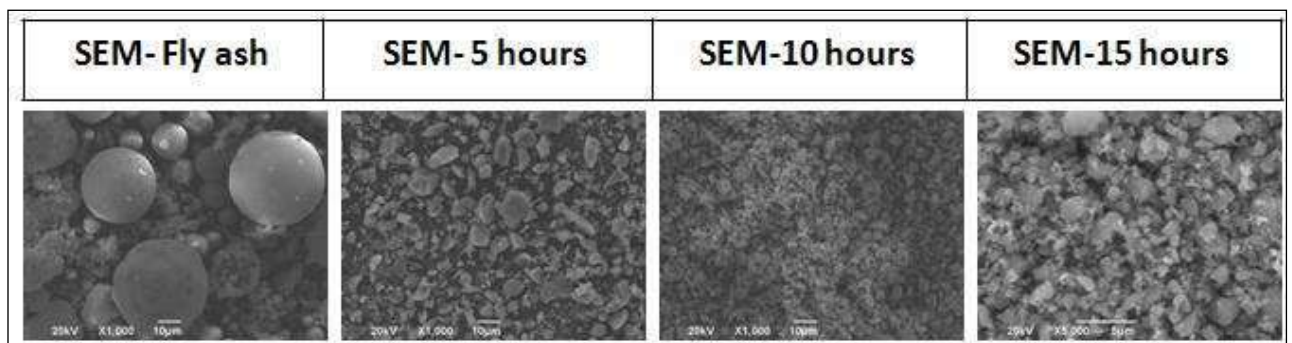


Fig. 2.48 Cenizas volantes molidas y analizadas mediante MEB. [73]

2.7.4 FASE VÍTREA.

El contenido de componentes vítreos de la ceniza volante está estrechamente relacionado con la termodinámica y cinética de los procesos de activación [74], ya que afecta la cantidad de aluminosilicatos que se disuelven en el medio alcalino así como su velocidad de disolución. [67] Cabe señalar que la ceniza volante contiene fases mineralógicas vítreas ricas en SiO_2 en forma de cuarzo y Al_2O_3 en forma de mullita.

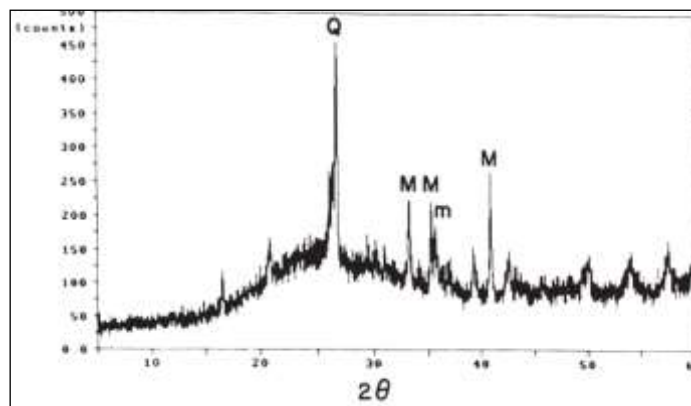


Fig.2.49. Difractograma común de ceniza volante vítrea con un halo amorfo en 20° a 35° . [70]

2.7.5 CONTENIDO DE AGUA Y EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CURADO.

Es de gran importancia considerar el papel que desempeña el contenido de agua, ya que al adicionar mayor contenido de agua permite obtener una mayor fluidez de la pasta y movilización de los iones dentro de las pastas, cabe mencionar que altos contenidos de agua afectan la resistencia mecánica final por la formación de poros en la pasta endurecida. Se ha demostrado que las reacciones de activación alcalina utilizando como materia prima ceniza volante a temperatura ambiente no logran desarrollar buenas resistencias, es por ello que se requiere usar altas temperaturas para lograr acelerar los mecanismos de síntesis química y se lleven a cabo las reacciones, las temperaturas pueden variar dependiendo del tipo de composición química de la ceniza y del activador alcalino utilizado.^[75]

2.7.6 PH DE LA DISOLUCIÓN ALCALINA.

Un punto a destacar en la activación alcalina de cenizas volantes es el pH de la solución activadora, se ha estudiado que para disolver la sílice y la alúmina contenida en la ceniza volante requiere de un pH superior a 13.2, esto se logra con agentes alcalinos como hidróxidos, silicatos o carbonatos. Con NaOH se logran pH altos, pero su uso resulta en estructuras porosas de ceniza volante, debido a la viscosidad desarrollada se alcanzan a formar poros por la velocidad de reacción en la hidratación a edades tempranas, es por ello que en algunas investigaciones se utilizan las mezclas de varios agentes alcalinos^[75], investigadores utilizaron mezclas de NaOH y silicato sódico, hidróxido potásico y silicato sódico en relaciones 85% y 15%, obteniendo buenas propiedades.^[76]

2.7.8 MECANISMOS DE REACCIÓN Y PRODUCTOS DE HIDRATACIÓN.

La solidificación de las cenizas activadas se piensa que es una consecuencia de un conjunto de procesos disolución - condensación en los que se estabiliza una estructura tridimensional de tetraedros de silicatos rodeados por tetraedros de aluminatos y distribuidos al azar, estos sistemas en los que la red está negativamente cargada debido a la incorporación de las unidades tetraédricas AlO_4 requieren de las correspondientes cargas positivas que compensen el balance de cargas y que son aportadas por los cationes alcalinos que se incorporan en la matriz. [76] También se ha observado la cristalización de pequeñas cantidades de gel zeolítico amorfo a los rayos x, estas zeolitas se forman debido a las temperaturas de curado, Esta etapa es muy lenta debido a las condiciones experimentales, el resultado final de la activación alcalina es una matriz amorfa con propiedades cementantes cuyo principal componente es un gel N-A-S-H también conocido como precursor zeolítico.[77]

La estructura de los geles formados en la activación alcalina de materiales aluminosilicatos de bajo contenido de calcio, difiere substancialmente desde la estructura de los geles formados en la activación de cementos ricos en calcio, este gel N-A-S-H es caracterizado por una estructura tridimensional en la cual el Si se encuentra en una variedad de entornos con un predominio de unidades (Q^4) y (nAl) ($n = 0, 1, 2, 3$ o 4) [77] ver figura 2.50 .

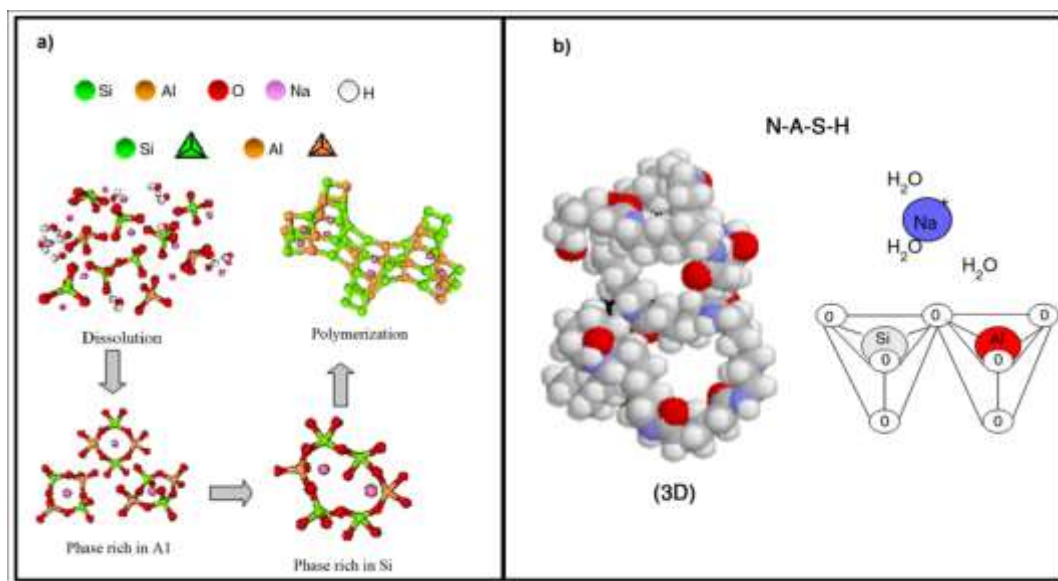


Fig. 2.50. Modelo de formación de gel N-A-S-H.[77]

El grado de reacción de ceniza volante y de la composición química y microestructura de los precipitados dependen de factores tales como el tamaño de partícula en el material anhidro, la composición de la ceniza de partida y la naturaleza y concentración del activador alcalino utilizado.

Los mecanismos que gobiernan la activación en general son independientes de las variables antes mencionadas, sin embargo las cenizas anhidras característicamente consiste en una serie de partículas esféricas de diferentes tamaños (con diámetros normalmente van desde 10 a 200 nm. Algunas de estas esferas son huecas, mientras que otras contienen esferas más pequeñas dentro. La figura 2.51 y 2.52 muestran la microestructura y formación de geles en una matriz de activación post-alcalina. [76-77]

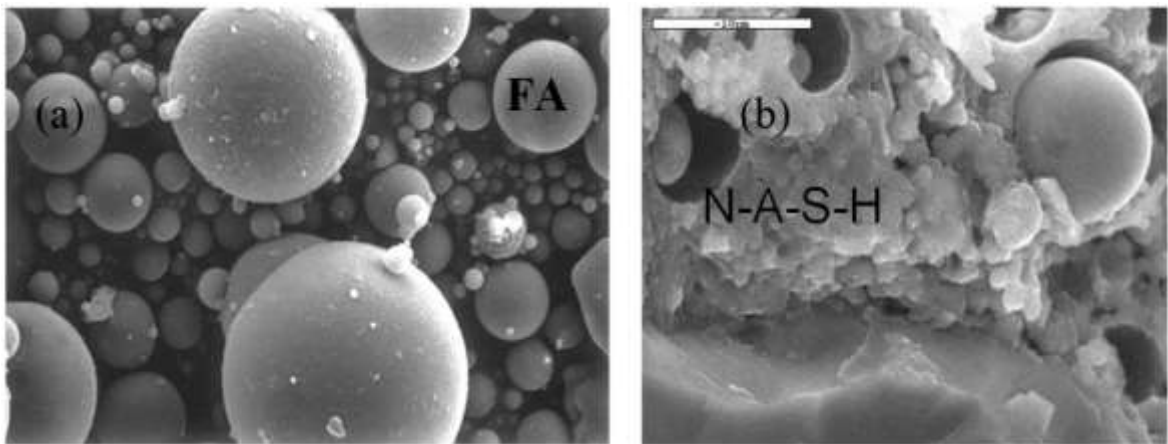


Fig.2.51. a) Morfología de la ceniza volante y (b) productos de hidratación del gel N-A-S-H.[77]

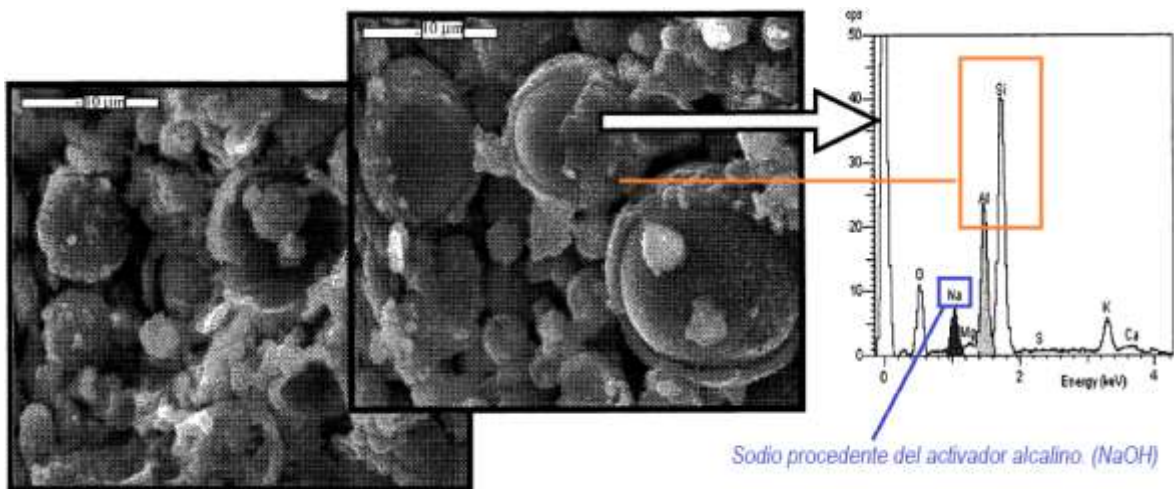


Fig.2.52. Activación alcalina de cenizas a diferentes temperaturas de curado.[76]

2.8 EFECTO DE MOLIENDA MECÁNICA EN LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LA MATERIA PRIMA.

La molienda mecánica pertenece a un grupo de métodos de procesamiento en estado sólido, el proceso de molienda produce una distribución de tamaño de partícula y desaglomeración de polvos finos, el proceso físico incluye impacto, cizalla entre 2 superficies y trituración por una fuerza entre dos superficies duras.

La molienda se puede clasificar en molienda seca y molienda húmeda. La molienda seca se usa para inhibir la formación de aglomerados, para operaciones de prensado en la consolidación de partículas, entre otras aplicaciones, en cambio, la molienda húmeda es frecuentemente utilizada en los laboratorios para obtener barbotinas o suspensiones. [78]

Los procesos de molienda han sido utilizados para disminuir el tamaño de partícula de las materias primas, en la escoria granulada de alto horno se ha utilizado para que las partículas de escoria tenga un tamaño similar a las partículas de cemento portland para los cementos compuestos, donde más se ha utilizado ampliamente el proceso de molienda mecánica severa es en la ceniza volante, el tamaño varía según el dispositivo utilizado ya sea molino vibratorio o molino de desgaste para disminuir el tamaño de las partículas [79].

Este tipo de procedimientos de molienda las hace más reactivas, la activación mecanoquímica mediante surfactantes provoca una repulsión electrostática entre las partículas y con ello tener una mejor distribución de las partículas, y esto se ve reflejado en las propiedades mecánicas de cementos con adiciones de ceniza volante molida ver figura 2.53. [80]

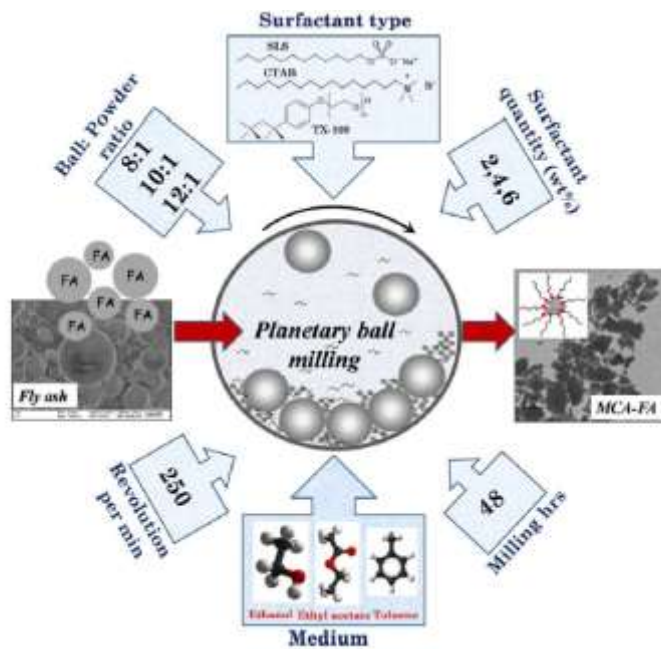


Fig.2.53. Activación mecanoquímica de la ceniza volante.[80]

Se ha estudiado la ceniza volante mecánicamente molida en geopolímeros , donde se ha encontrado que si el medio de molienda es con medio acuoso, el agua libre en la activación puede interferir en las propiedades mecánicas del geopolímero, respecto a la no molida, lo que sí es benéfico para la molienda es que conduce a una reducción del tamaño de partícula y el cambio en forma de las partículas, pero poco cambio en la composición mineralógica. Por otro lado, otras investigaciones han mostrado que las cenizas volantes molidas en molinos vibratorios son más eficaces que los molinos de fricción respecto a las propiedades mecánicas desarrolladas. En la siguiente figura se muestra el desarrollo de resistencia mecánica a compresión de geopolímeros elaborados con ceniza volante molida en diversos molinos (ver figura 2.54).[79-80]

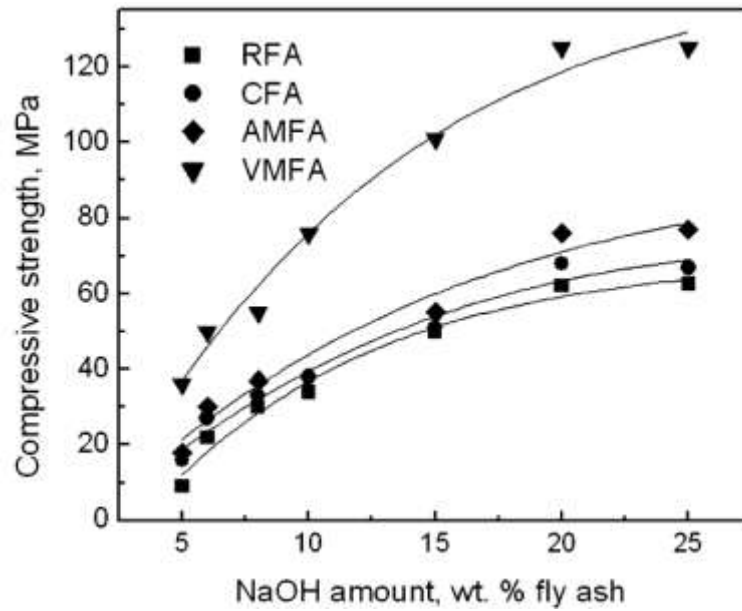


Fig.2.54. Molino vibratorioVFA, molino de fricciónAMFA, referenciasRFA-CFA. [79]

También se ha demostrado que la molienda mecánica no brinda cambios significativos en los niveles de componentes amorfos o componentes cristalinos en base a la magnitud de incertidumbres, este es un resultado imprevisto ya que se esperaba que disminuyese el orden cristalino y así aumentara el nivel amorfo. [81]

BIBLIOGRAFÍA DEL CAPITULO 2 .

- 1) UNE EN 197-1-2000, Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes. 2011.
- 2) ACI Committee 116 , SP-019: Cement and Concrete Terminology , Vol.19, pp. 1-144, 2009.
- 3) NMX-C-414-ONNCCE-2004 Industria de la construcción - cementos hidráulicos- especificaciones y métodos de prueba.
- 4) A. M. Neville “*Properties of concrete*”, Ed. Longman, Essex, England, (1995).
- 5) I. Jawed, J. Skalny, J. F. Young “*Structure and performance of cements. Hydration of Portland cement*”, Ed. P. Barnes, 6, London, England, (1983).
- 6) Jeffrey W. Bullard et al.(2011). *Mechanism of cement hydration*.Cement and concrete research, 41, pp.1208-1223.
- 7) Dale P. Bentz. (1997). *Three dimensional computer simulation of portland cement hydration and microstructure development*.J.Am.Ceram. Soc., 80 (1), pp.3-21.
- 8)Manzano, H. , Dolado, J., Ayuela A. .(2009). *Aluminum incorporation to dreierketten silicate chains*.Physical chemistry B, 113 (9), pp. 2832-2839.
- 9)Andersen, M., Jakobsen,H., Skibsted,J.(2003). *Incorporation of aluminium in the calcium silicate hydrated portland cement : a high field ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR Investigation*. Inorganic Chemistry , vol.42, pp.2280-2287.
- 10)Richardson, I., Brough A., Brydson, R., Groves,G., Dobson C. M. (1993). *Location of aluminium in substituted calcium silicate hydrate (C-S-H) gels as determined by ²⁹Si and ²⁷Al NMR and EELS*, J. Am. Ceram. Soc., vol.76, pp.2285-2288.
- 11)Ingram K. & Daugherty K.. (1991). *A review of limestone additions to portland cement and concrete*. Cement and concrete composites, vol. 13, pp.165-170.
- 12)Matschei, T., Lothebach, B., Glasser, F.P.. (2007). *The role of calcium carbonate in cement hydration*. Cement and concrete research, Vol.37, pp.551-558.

-
- 13)Kakali,G., Tsivis,S., Aggeli E.,Bati, M.. (2000). Hydration products of C₃A, C₃S and Portland cement in the presence of CaCO₃.cement and concrete research, vol.30, pp.1073-1077.
- 14)Ipavec A., Gabrovgek R., Vuk T., Kaucic V., Macek J.,Meden A. (2011). *Carboaluminate phases formation during the hydration of calcite-containing portland cement*. J.Am. Ceram. Soc., vol.94, pp.1238-1242.
- 15)Sato T., & Diallo F. (2010). *Seeding effect of nano-CaCO₃ on the hydration of tricalcium silicate*. *Journal of the transportation research*, PP.61-67.DOI : 10.3141/2141-11
- 16)Sato T., & Beaudoin J.(2011). *Effect of nano-CaCO₃ on hydration of cement containing supplementary cementitious materials*. *Advanced in cement research*, vol.23 issue 1, pp.33-43. DOI:10.1680/adcr.9.00016
- 17)Bentz P.D., Sato T., De la varga I., Weiss J. (2012). *Fine limestone additions to regulate setting in high volume fly ash mixtures*.Cement & concrete composites, vol.34, pp.11-17.
- 18)De Weerd K., Ben Haha M., Le Saout G., Kjellsen K.O., Justnes H., Lothenbach B. (2011). *Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash*.Cement and Concrete Research, vol.41, pp.279-291.
- 19)Bonavetti V.L., Rahhal V.F., Irassar E.F. (2001). *Studies on the carboaluminate formation in limestone filler-blended cements*, Cement and Concrete Research,vol.31,pp.853-859.
- 20)Bentz D.P. et al.(2015). *Multi-scale investigation of the performance of limestone in concrete*.*Construction and Building Materials*, vol.75, 1-10.
- 21)Fernández -Jiménez , A. (2000),*cementos de escorias activadas alcalinamente: influencia de las variables y modelización del proceso* (tesis doctorado),Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España.
- 22)P.Krivenko (1986),*DSc thesis R₂O–RO–SiO₂–H₂O*,Glukhovskiy VD Institute, Kiev Ukraine.
- 23)Kühl, H, *Slag cement and process of making the same*. U.S. Patent 900,939 (1908).
- 24)Kühl, H. (1930) *Zementchemie..Verlag Technik, Band III; 1958 or Zement 19*. Berlin, Germany

-
- 25) Purdon, O. (1940). *The action of alkalis on blast-furnace slag*, J. Soc. Chem. Ind. Trans. Commun.59,191–202.
- 26) A. Buchwald, M. Vanooteghem, E. Gruyaert, H. Hilbig, N. De Belie, (2015), *Purdocement: application of alkali-activated slag cement in Belgium in the 1950s*. Materials and Structures, vol.48, pp.501-511.
- 27) Glukhovskiy V.D. (1959). *Soil silicates*. Kiev, USSR: Gostroiizdat Publish;
- 28) Feret, R. (1939) Slags for the manufacture of cement. Rev. Mater. Constr. Tr. Publications. pp.1–145.
- 29) Chassevent, L. (1937) 17. Cong. Chem. Ind. 147 (Paris).
- 30) Davidovits J. (2002). *30 years of successes and failures in geopolymers applications. market trends and potential breakthroughs*. Proceedings Geopolymer 2002 Conference. Melbourne, Australia.
- 31) Shi C., Krivenko P., Roy D. (2006); *Alkali-Activated Cements and Concretes*; Ed. Taylor and Francis.
- 32) Palomo, A., Grutzeck M.W, Blanco M.T. (1999). Alkali-activated fly ashes, a cement. Cement and concrete research, vol.29, pp. 1323-1329.
- 33) Odler, I., (2000) Cements containing ground granulated blast furnace slag, special inorganic cements, Taylor & Francis, pp.114-130.
- 34) P. Duxson, A. Fernandez-Jimenez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, J. S. J. van Deventer. (2007). Geopolymer technology: the current state of the art. J Mater Sci, vol.42, pp.2917–2933.
- 35) Caijun Shi, A. Fernandez Jimenez, Angel Palomo. (2011). New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. cement and concrete research, vol.41, pp.750-763.
- 36) A.E. Bartolome. Resonancia magnética nuclear aplicada al estado sólido. Anales de la Real Soc. Española de Química. 2 (2002) pp 27-36.
- 37) Apuntes curso química de cementos alcalinos, Instituto Eduardo Torroja, Madrid, España 2014.
-

38) Burciaga-Díaz, R.X. Magallanes-Rivera & J.I. Escalante-García*. (2013). Alkali-activated slag-metakaolin pastes: strength, structural, and microstructural characterization. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, vol. 2, pp.111-127.

39) R.X. Magallanes. 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 en Ing. Metalúrgica y Cerámica. Cinvestav Saltillo, Mayo 2009.

40) 6-7 Ma Luisa

41) Song S., Jennings H.M.,(1999) Pore chemistry of alkali- activated ground granulated furnace slag, cement and concrete research,vol.29, pp.159-170.

42) ASTM C989

43) BS 6699:1992

44) S.C. Pal. A. Mukherjee And S.R. Pathak.(2003) Investigation of hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete. *Cement and Concrete Research*.vol.33 ,pp. 1481 – 1486.

45) Lang E, Blast Furnace Slag cements, Structure and performance cements, Spon Press, New York,pp. 310-325, 2002.

46) Wang S.D. Scriverener, K.L, Pratt P.L,(1994), Factors affecting the strength of alkali activated slags, cement and concrete research, vol.24,pp.1033-1043.

47) Ricarda Tanzer , Anja Buchwald, Dietmar Stephan. (2015). Effect of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag. *Materials and Structures*, vol.48, pp.629-641.

48) F.Puertas. (1993). Escorias de alto horno composición y comportamiento hidráulico. *Materiales de Construcción*, vol.43, pp.37-48.

49) Wang S.D .(1991). Review of recent research on alkali-activated concrete in china, mag. concr. res. , vol.43 , pp.29-31.

50) S. Song, D. Sohn, H.M Jennings, T.O. Mason,(2000) Hydration of alkali activated ground granulated blast furnace slag, *Journal of Materials Science*,Vol.35, pp.249-257.

-
- 51) J.I., Mendez J. Gorokhovskiy A., Fraire L.P.E., Mancha M.H., Mendoza S.G.,(2002), Reactividad propiedades mecánicas de escoria de alto horno activada por alcalis, Bol.Soc.Esp. Ceram. Vidrio., 41,451-458.
- 52)Zhi-jun ZHOU, Hui LI,Qiang SONG, Bao-jing SHEN, (2012), Factors Influencing the Strength of Alkali-activated Slag Cement, Advanced Materials Research,Vol.368-373, pp.3240-3245.
- 53)J.S. Alcaide, E.G. Alcocel, F. Puertas, R. Lapuente, P. Garces,(2007) Comportamiento de morteros de escoria activada alcalinamente con adición de fibras de carbon, Materiales de construcción, Vol. 57,288,pp.33-48.
- 54)F. Puertas, M. Palacios, H. Manzano , J.S.Dolado, A.Rico, J. Rodriguez, (2011) A model for the C-A-S-H gel formed in alkali activated slag cements, Journal of the european ceramic society, Vol.31,pp.2043-2056.
- 55) Gu Ya-min, Fang Yong-hao, You Duo, Gong Yong-fan, Zhu Chen-hui (2015), Properties and microstructure of alkali-activated slag cement cured at below-and about-normal temperature, Construction and Building Materials, vol.79, pp.1-8.
- 56) Bellman F., Stark J.,(2009). Activation of blast furnace slag by new method, cement and concrete research, 39,644-650.
- 57) V.Zivica (2007), Effects of type and dosage of alkaline activator and temperature on the properties of alkali activated slag mixtures, Construction and Building Materials, Vol.21,pp.1463-1469.
- 58) Talling , B Krivenko, P, Blast furnace slag - the ultimate binder, waste materials used in concrete manufacturing, chandra S, Noves Publications, E.U. 235-289,1996.
- 59) Wu, X.; Roy, D.M.; Langton, C.A. (1983) Early stage hydration of slag-cement. Cem.Concr. Res. Vol.13, pp. 277–286.
- 60) Wang, S.D; Pu, X.C.; Scrivener, K.L.; Pratt, P.L. (1995) Alkali-Activated Slag: a Review of Properties and Problems. Cem. Concr. Res. vol.17 [27], pp.93–102.

61) Puertas, F. (1995) Cementos de escorias activadas alcalinamente: Situación actual y perspectivas de futuro. Mater.Construcc. vol. 45 [239], pp. 53–64.

62)Glasser, F.P. (1990) Cements from micro to macrostructure.Br. Ceram. Trans. J. vol. 89 [6], pp.192–202.

63)A. Fernandez-Jimenez, F. Puertas, I. Sobrados, J. Sanz, (2003,) Structure of Calcium Silicate Hydrates formed in Alkaline Activated Slag: Influence of the type of Alkaline Activator, J. Am. Ceram. Soc..Vol.86 [8], pp.1389-1394.

64)Steven H. Kosmatka, Beatrix Kerkhoff, an William C. Panarese, Diseño y control de Mezclas de Concreto. S.I.: Portland Cement, Association, 2004.

65)Ana Maria Criado Tesis.

66) Chandra S., (1992), Fly ash in concrete, waste materials used in concrete manufacturing, Noyes publications, U.S.A .pp.142-174.

67)A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo,(2003),Characterization of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements, Fuel, Vol.82, pp.2259-2265.

68) J. G. S. van Jaarsveld and J. S. J. van Deventer,(1999),Effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash based geopolymers , Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 38.pp.3932-3941.

69) Zhaohui Xie, Yunping Xib,(2001) Hardening mechanism of an alkaline-activated class F fly ash, Cement and Concrete Research, Vol.31.pp.1245-1249.

70) A. Palomo, M.W. Grutzeckb, M.T. Blanco(1999) Alkali-activated fly ashes A cement for the future, Cement and Concrete Research, Vol.29.pp.1323-1329.

71) Duxson, P. and Provis, J. L. (2008) Designing precursors for geopolymer cements. Journal of the American Ceramic Society, vol. 91, pp.3864–3869.

72) Keyte, L. M., Lukey, G. C. and van Deventer, J. S. J. (2005) The effect of coal ash glass chemistry on the tailored design of waste-based geopolymeric products. Waste Eng , Albi, France, Nzihou, A. (Ed.), CD-ROM proceedings

73) Zaldívar-Cadena, A.A., Díaz-Peña I., González-López, J.R., Vázquez-Acosta F., Cruz-López A., Vázquez-Cuchillo O., Vázquez-Rodríguez F.,Serrato-Arias L.M.,(2013),Effect of Milling Time on Mechanical Properties of Fly Ash Incorporated Cement Mortar, Advanced Materials Research, Vol.787.pp.286-290.

-
- 74) Hardijito, D, Wallah, S.E., Sumajow, M.J. and Rangan B.V., (2006) Factors influencing the compressive strength of fly ash based geopolymer concrete, *dim tek*, vol.6, pp.88-93.
- 75) Bakharev T., (2005), GeopolimERIC materials prepared using class f fly ash and elevated temperature curing, *cem.concr.res.*, vol.35, pp.1224-1232.
- 76) A. Palomo, A. Fernández- Jiménez, M. Criado. (2004). Geopolímeros una única base química : diferentes microestructuras.. *Materiales de Construcción*, vol.54, pp.77-91.
- 77) A. Palomo, P. Krivenko , I. Garcia-Lodeiro , E. Kavalerova , O. Maltseva , A. Fernández-Jiménez. (July–September 2014). A review on alkaline activation: new analytical perspectives . *Materiales de Construcción*, vol.64, Issue 315.
- 78) King G.A., . (2002). *Ceramic Technology and Processing*. U.S.A.: Noyes publications.
- 79) Rakesh Kumar, Sanjay Kumar, S.P. Mehrotra. (2007). Towards sustainable solutions for fly ash through mechanical activation. *Resources, Conservation and Recycling*, vol.52, pp.157-179.
- 80) Akshata G. Patil, S. Anandhan. (2015). Influence of planetary ball milling parameters on the mechano-chemical activation of fly ash.. *Powder Technology*, vol.281, pp.151-158.
- 81) J. Temuujin, R.P. Williams, A. van Riessen. (2009). Effect of mechanical activation of fly ash on the properties of geopolymer cured at ambient temperature. *Journal of Materials Processing Technology*, vol.209, pp. 5276-5280.

CAPITULO 3- ANTECEDENTES DE ACTIVACIÓN ALCALINA.

3.1 ACTIVACIÓN ALCALINA DE ESCORIAS DE ALTO HORNO.

La activación alcalina de escorias de alto horno se ha llevado a cabo desde pasadas décadas como anteriormente se mencionó en el capítulo 2, existen algunas investigaciones que han contribuido en gran medida a comprender los mecanismos de reacción de la escoria hidratada y sus respectivos productos de reacción y propiedades físicas y químicas dependiendo de variables tales como proporción - dosificación , activadores y temperaturas de curado. Wang, Scrivener & Pratt (1994)^[1] encontraron que los factores que afectan la resistencia de escorias activadas alcalinamente, son el tipo de activador alcalino que para su investigación el que mejor desempeño mostró fue el silicato sódico, la adición en solución fue el mejor método de adición, la mejor relación de Na₂O por peso de escoria es de 3 a 6%, el tipo de escoria que mejor desempeño obtuvo fueron las escorias básicas, la fineza óptima de la escoria es de 4000 - 5000 cm²/g y los rangos de relación liquido/sólido fueron entre 0.38 y 0.45. ^[1] Wang & Scrivener (1995)^[2] Encontraron que los principales mecanismos de reacción son de disolución - precipitación durante las etapas de reacción, independientemente del activador utilizado ya sea silicato sódico o hidróxido de sodio el principal producto de reacción es un silicato cálcico hidratado tipo I con una relación Ca/Si baja, en las pastas activadas con hidróxido de sodio también se encontró la fase de hidrotalcita en la figura 3.1 se muestran las fases encontradas.^[2]

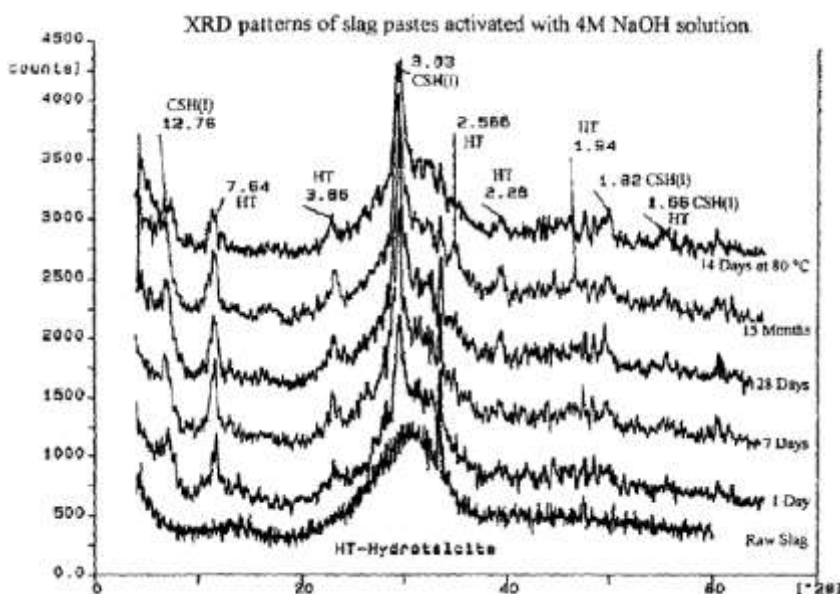


Fig. 3.1 Principales fases minerales encontradas después de la activación de escorias con NaOH.^[2]

T. Bakharev et. al. (1999)^[3] investigaron la activación alcalina de escorias de alto horno utilizando diversos activadores y variando las temperaturas de curado, obteniendo valores de 20 a 40 MPa respectivamente, en su investigación realizaron remplazos del 30% de ceniza volante encontrando que la ceniza propiciaba una pérdida de resistencia.^[3] Por su parte A. Fernández et al (1999)^[4] desarrollaron morteros de escoria activada alcalinamente, encontrando que el efecto del incremento de la superficie específica de la escoria tiene un efecto positivo cuando los activadores utilizados son NaOH y Na₂CO₃, mientras que este efecto es negativo cuando se utilizan de activador el Na₂SiO₃, además el aumento en la temperatura de curado no favorece el incremento de resistencia mecánica.^[4] Se ha encontrado que al aumentar la cantidad de activador alcalino en la solución activadora de las escorias pueden prolongarse los tiempos de fraguado, así como también se pueden mejorarse las propiedades físicas tales como resistencia a la compresión y resistencia al fuego.^[5]

Estas propiedades están influenciadas por la composición química de la escoria y los mecanismos de hidratación F. Puertas(1993)^[6] en lo que respecta al comportamiento hidráulico en la fase inicial, cuando no se han producido aún las primeras precipitaciones de C-S-H los elementos estructurales más básicos del vidrio son los que pasan preferentemente a la solución; es decir, las entidades (SiO_{3.5})³⁻ ó 1/2 (Si₂O₇)⁶⁻ y AlO₂⁻. Esta disolución es hidrolítica y no hidroxílica esto explica la reacción básica de la escoria (hay que indicar que estas mismas entidades se encuentran en los retículos cristalinos de la rankinita, C₃S₂, y CA)^[6]. Glasser propuso un mecanismo de hidratación de las escorias donde inicialmente estos granos de escoria sufren un ataque químico debido al elevado pH de la fase líquida en contacto con ellos^[7].

Como consecuencia de dicho ataque se forman productos de hidratación muy insolubles en la superficie del grano, creando una capa semiprotectora que actúa como barrera impidiendo que las reacciones prosigan a una velocidad conveniente. Esta situación es inestable ya que se desarrollan diferentes potenciales químicos entre las partículas de escoria y la matriz de pasta de cemento, que conducen a que la reacción de hidratación prosiga.^[6]

La presencia de altas concentraciones de grupos OH⁻ provoca el ataque hidroxílico a los grupos o enlaces siloxanos de la red macro - aniónica de la escoria, destruyendo dichos enlaces por policondensación. Los grupos SiO₄ así formados son capaces de unirse a los iones Ca²⁺ para dar lugar unos compuestos hidrosilicatos de calcio (ver fig. 3.2).^[6]

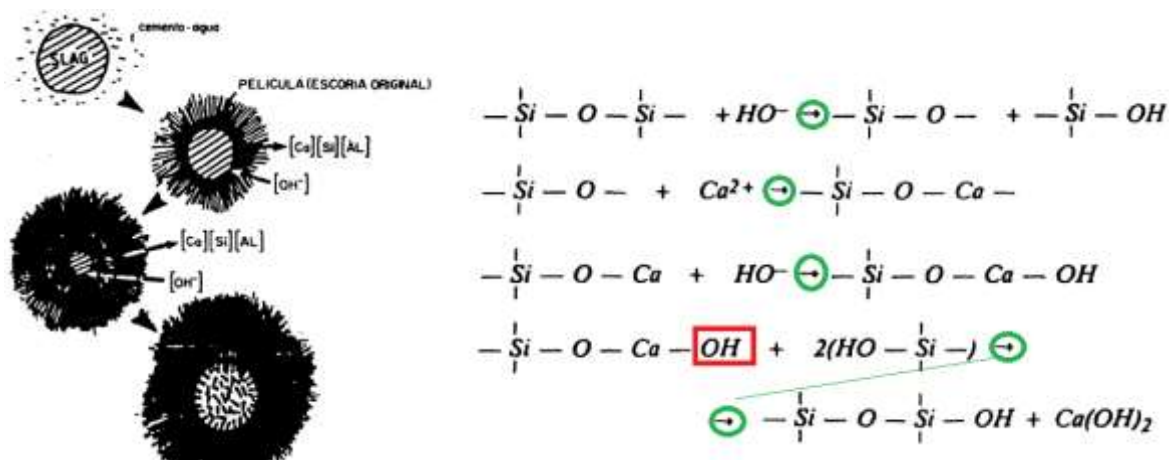


Fig.3.2 Modelo propuesto por Glasser^[7] y el rol que desempeñan los OH en la formación de hidrosilicatos de calcio.^[6]

A su vez se han tomado en cuenta el rol desempeñado por el Al₂O₃ y MgO es objeto de discusión para diversos autores la presencia de Al₂O₃ en contenidos hasta un 21 % es muy positiva; para otros con porcentajes muy superiores al 10 % produce una disminución de resistencias a 7 y 28 días. Respecto al MgO, se dice que hasta un 11 % juega un papel comparable al del CaO, también se atribuyen un mal desempeño al MgO; también se correlacionan los contenidos de MgO con los de Al₂O₃ para una reactividad óptima.^[6]

M. Ben Haha et al (2011)^[8] estudió el rol que desempeña el MgO y Al₂O₃ en la hidratación de la escoria, la hidratación y microestructura de escorias activadas alcalinamente, con contenidos entre 8 y 13% en peso, las escorias se hidrataron con dos diferentes activadores alcalinos, NaOH y NaSiO₃·5H₂O, Un contenido más alto de MgO de la escoria produjo una reacción más rápida y una mayor compresión. (ver fig. 3.3 y 3.4)^[8]

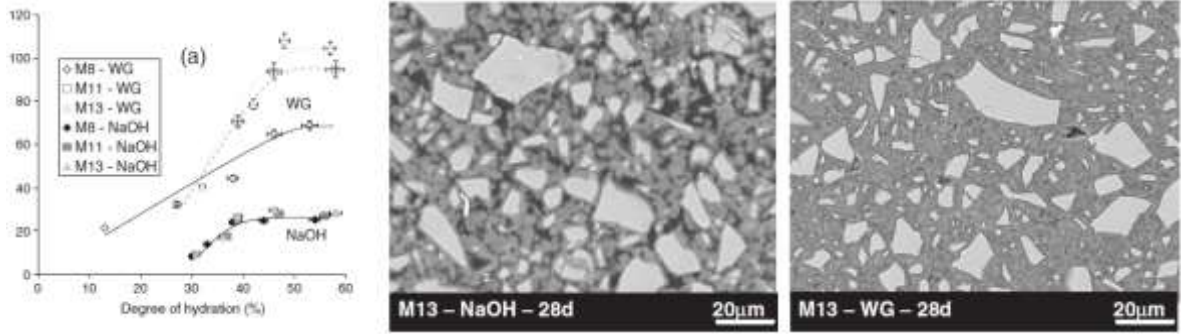


Fig.3.3 Resistencia de la escoria activada e hidratación a los 28 días con diferentes activadores. [8]

Durante los primeros días la formación de gel C-(A)-S-H y de una fase similar a hidrotalcita fue analizada mediante técnicas analíticas encontrando que el aumento del contenido de MgO de la escoria del 8 al 13% propició un incremento en la cantidad de hidrotalcita y redujo la absorción de Al por C-S-H (fig. 3.5), aumentó el volumen el 9% de los hidratos e incremento de 50 a 80% la resistencia a la compresión después de 28 días para pastas de escoria activadas por silicato de sódico. Para las escorias activadas con NaOH sólo se midió un ligero aumento de la resistencia a la compresión. [8]

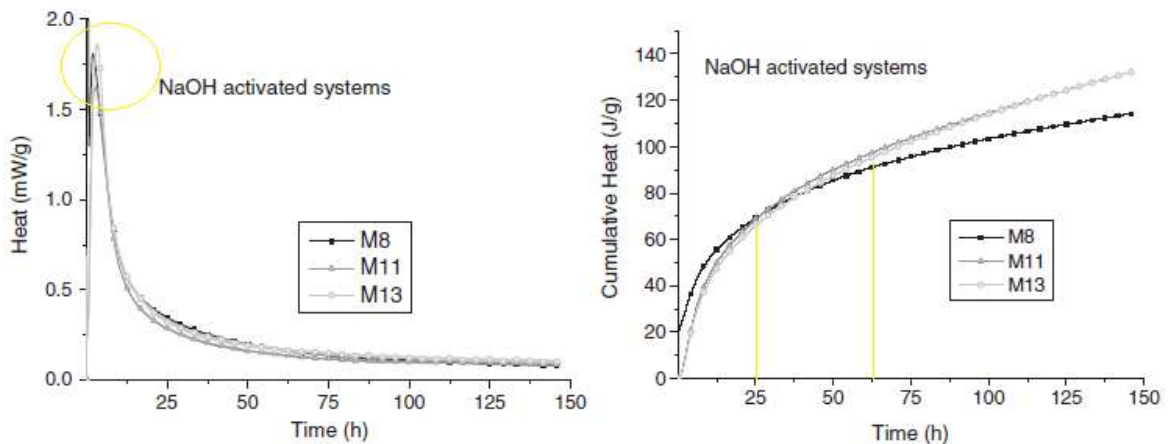


Fig. 3.4 Influencia del MgO contenido en la escoria en el calor acumulado y cinética de hidratación. [8]

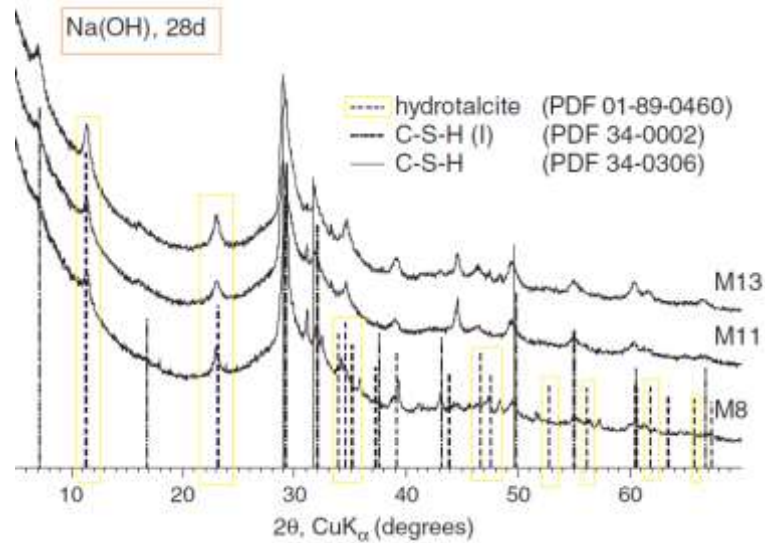


Fig. 3.5 Formación de hidrotalcita en escoria activada con NaOH. [8]

M. Ben Haha et al. (2012) [9] demostró que un contenido más alto de Al_2O_3 de la escoria disminuyó la relación Mg/Al de hidrotalcita, aumentó la incorporación de Al en el gel C-(A)-S-H y condujo a la formación de strätlingite. El aumento del contenido de Al_2O_3 de la escoria ralentizó la hidratación temprana y la resistencia a la compresión a los primeros días de edad, después de los 28 días no se observaron cambios significativos (ver fig. 3.6). [9]

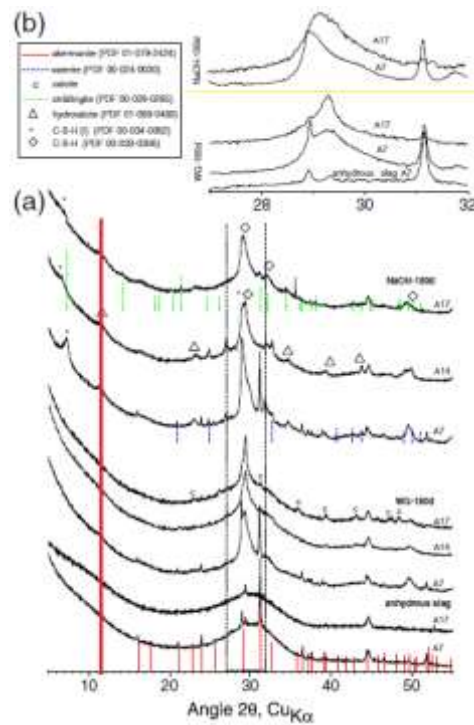


Fig.3.6 Efecto de las adiciones de Al_2O_3 en las fases mineralógicas de escorias activadas.

El calor de hidratación y el calor acumulado de las escorias activadas en función del tiempo. Las tendencias generales están de acuerdo con estudios anteriores [8,10]. La hidratación de la escoria activada con NaOH da como resultado un pico inicial durante los primeros minutos y un pico principal entre 1 y 24 h. (ver fig. 3.7)

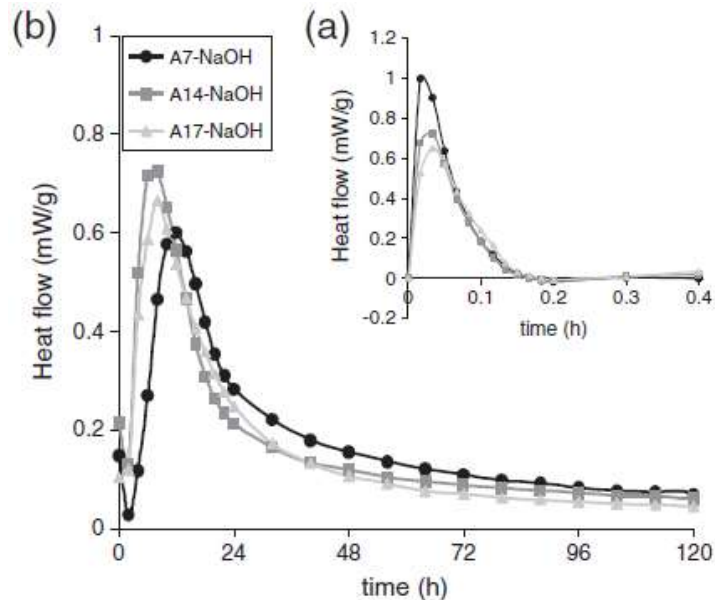


Fig.3.7 Calorimetría de escoria activada con NaOH.[9]

Las escorias activadas por silicato sódico exhiben un período latente relativamente largo de más de 60 h y el pico de reacción principal se observa sólo después de 3 días. En la escoria activada con NaOH, el contenido más alto de Al_2O_3 de la escoria acelera el pico principal entre 1 y 24 h , como también se registra en el calor acumulado durante los primeros 2 días. Sin embargo, después de 2 días la escoria Al_2O_3 al 7% muestra un pico más alto que el calor acumulativo de Al_2O_3 al 17%. [9]

Tanzer et. al. 2015^[11] Estudiaron la activación alcalina de escorias de alto horno cuya composición química fue modificada debido a la activación con hidróxido de sodio y silicatos de potasio como activadores alcalinos. La relación Ca/Si , la variación de Al_2O_3 condujo a resultados diferentes , cuando activaron con NaOH la resistencia a la compresión aumentó, pero cuando se activó con silicato potásico las resistencias disminuyeron, los resultados de espectroscopia RMN ^{29}Si comprobaron una disminución en el grado de reacción con el aumento de Al_2O_3 , esto se asoció con el aumento de la longitud de la cadena de las fases C-(A)-S-H mediante la incorporación de tetraedros de Al-O dando como resultado una relación Si/Al más baja.

El aumento de la relación Ca/Si, conlleva a una menor concentración de escoria vítrea, por lo tanto mejora el grado de reacción por una disminución simultánea de la longitud de cadena de silicato, observada mediante RMN ^{29}Si . [11] Tal como se ha investigado las reacciones de hidratación dependen de la alcalinidad (pH) de la solución activadora, las pastas activadas con NaOH tiene una mayor porosidad capilar, a mayor concentración de la solución activadora se pueden encontrar pastas mas densificadas, por lo que la microestructura se presenta de manera similar a pesar del grado de molaridad de la solución activadora. [12] por otra parte (H. Hilbig, A. Buchwald. 2006) [13] estudiaron el efecto de la concentración del activador en el grado de reacción y formación estructural de escoria activada alcalinamente, usando diferentes concentraciones de NaOH (entre 3,4% y 13,6% en peso de escoria) en la activación de álcali, siendo la relación de agua a sólido siempre 0,33 y se encontró la solubilidad alcalina debe ser similar para las fases de Al y Si, los productos de reacción serán los mismos, la reacción de la activación alcalina es comparable a una reacción clásica de polimerización una mayor activación conduce a una mayor cantidad de monómeros en solución, esto debido a mayores unidades de polimerización. Al final de la reacción se consumen los productos disueltos que tienen una misma longitud de cadena media. (ver fig.3.8) [13]

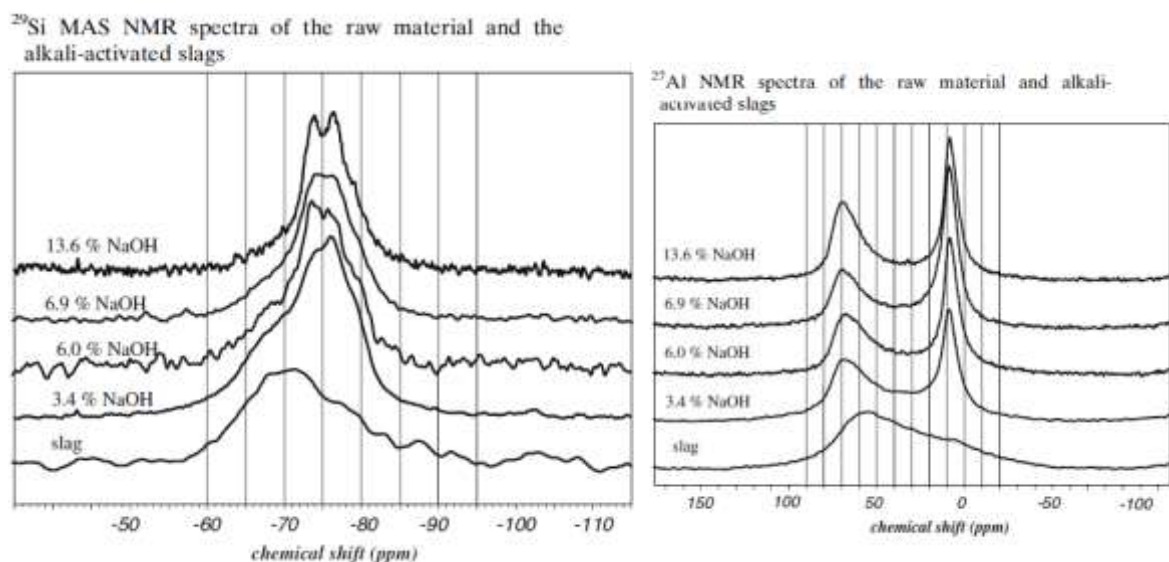


Fig. 3.8 Espectro de NMR del ^{29}Si y ^{27}Al en la escoria activada con NaOH. [13]

Se ha estudiado también el efecto de utilizar diferentes activadores alcalinos para activar escoria tal como lo muestra el trabajo de (José I. Escalante -García et al 2003)^[14] donde activaron escoria granulada de alto horno con silicato sódico, hidróxido de sodio, y mezclas de carbonatos sulfatos e hidróxidos tal como lo muestra la figura 3.9 obtuvieron resultados que dependiendo del activador depende el porcentaje de escoria de reacción y a su vez el difractograma muestra las diferentes fases cristalinas que se forman después de la hidratación por la activación en las diferentes tipos de activaciones con soluciones diferentes, con silicato sódico se puede apreciar que puede existir escoria sin reaccionar, mientras que con hidróxido de sodio se encuentran más fases cristalinas encontrándose inclusive mayor cantidad de hidrotalcita y silicatos cálcicos hidratados respecto a las pastas que fueron activadas con silicato sódico, lo que respecta a la activación de sales alcalinas se observa un comportamiento mezclado entre diversas fases cristalinas. En todos los difractogramas se encontró que la hidrotalcita estaba mezclada con el gel C-S-H.(ver fig. 3.9)^[14]

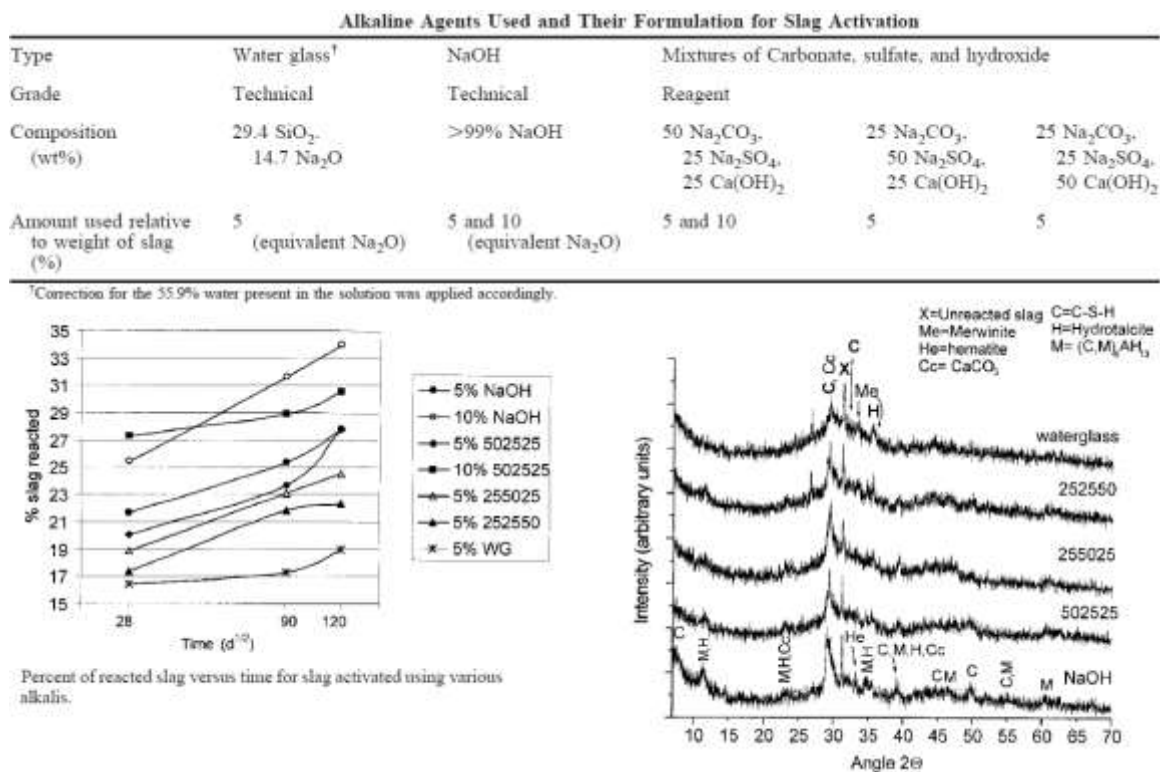


Fig.3.9 Influencia del tipo de activador en los productos de reacción. ^[14]

(Vladimír Zivica 2007)^[15] Estudió la influencia de los activadores alcalinos hidróxido de sodio, carbonato sódico y silicato sódico con temperaturas de 20-31°C sobre las propiedades en estado fresco tiempos de fraguado y la trabajabilidad del cemento de escoria (AAS), los resultados mostraron una aceleración significativa en el proceso de hidratación. Una alta aceleración se observó en las mezclas activadas con silicato sódico mientras que con hidróxido de sodio y bicarbonato de sodio se hidrataron de manera más moderada. La figura 3.10 muestra el efecto de la temperatura en los tiempos de fraguado y el coeficiente de trabajabilidad ambos parámetros respecto a la temperatura, donde se puede apreciar que el hidróxido de sodio requiere mayor tiempo para fraguar y a su vez las pastas activadas con dicho activador son mas trabajables en los intervalos de temperatura medidos. En lo que respecta al bicarbonato sódico muestra un comportamiento más moderado similar al presentado por las pastas activadas con hidróxido de sodio. Por otra parte, las pastas activadas con silicato sódico mostraron un fraguado inmediato inclusive antes de los 30 minutos en estado fresco y conforme se aumentaba la temperatura en la trabajabilidad esta propiedad se veía disminuida. (ver fig. 3.10) ^[15]

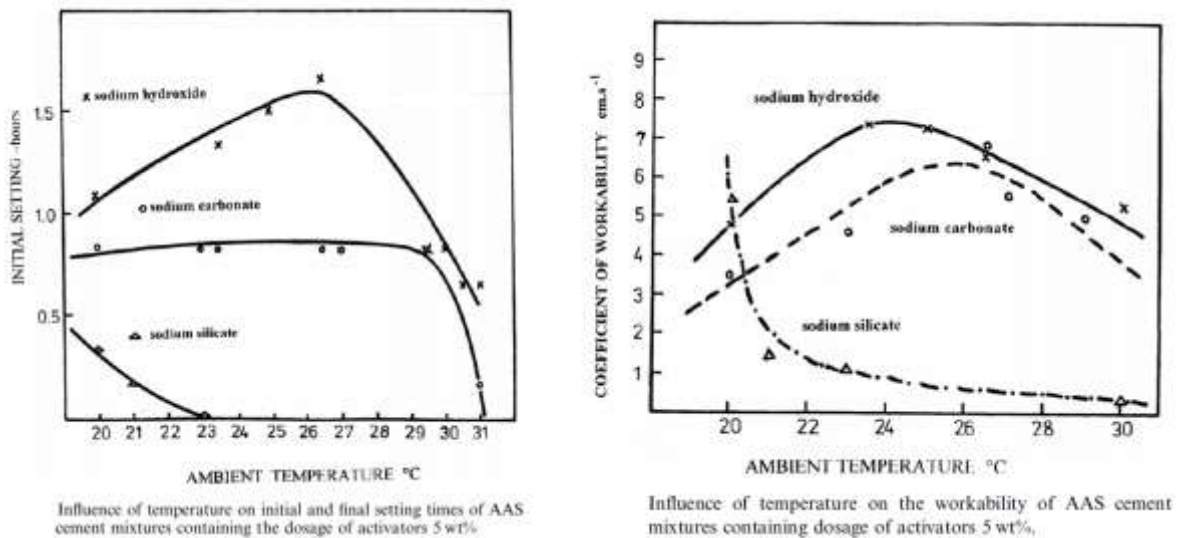


Fig.3.10 Propiedades en estado fresco en AAS con activadores variados. ^[15]

(F. Bellmann , J. Stark. 2009)^[16] Estudió la activación alcalina con nuevo métodos a compuestos con calcio tales como: hidróxido de calcio y sales de calcio solubles entre las que se encuentran cloruro de calcio, bromuro de calcio, nitrato de calcio, formiato de calcio y acetato de calcio para moderar el pH en la soluciones de poro encontrando mejores resultados a edades tempranas tal como se muestra en la figura 3.11 ^[16]

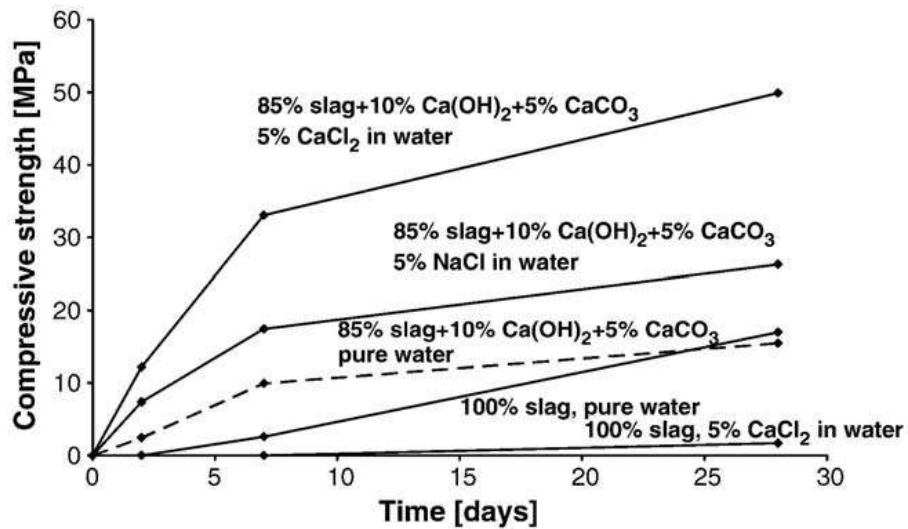


Fig.3.11 Efecto de la adición de aditivos a base de sales de calcio en las propiedades mecánicas de escorias. [16]

En la figura 3.12 se muestran los resultados del calor de hidratación de las pastas de escoria activadas con sales de calcio, para demostrar la aplicación de dicho concepto, los resultados muestran que dicha activación es capaz de aumentar la liberación de calor y el grado de consumo de escoria. [16]

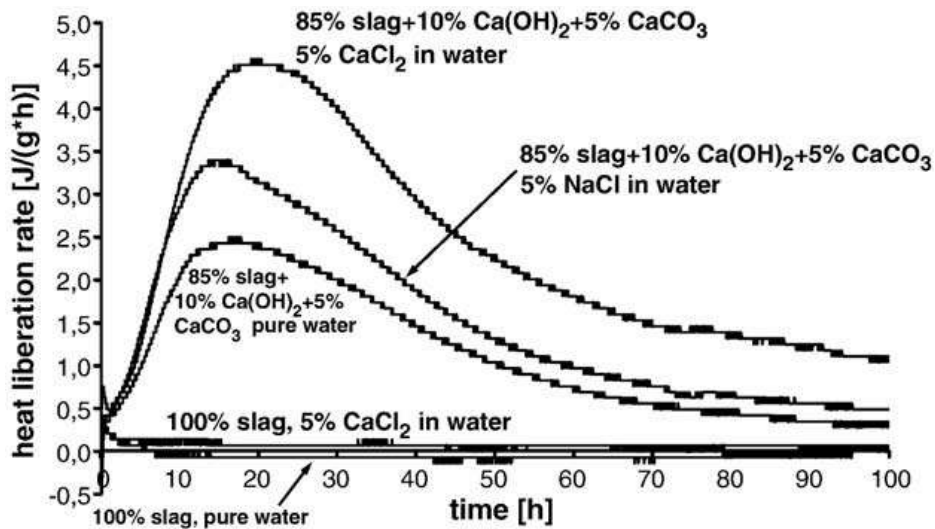


Fig.3.12 Efecto del calor de hidratación en pastas activadas con sales de calcio. [16]

Existen diversos métodos y mezclas de soluciones alcalinas para la activación de escorias, por lo que las propiedades de los cementos alcalinos base escoria dependerán en gran medida de la composición química de las soluciones activadoras. [17]

A través de los años se han realizado activación alcalina de escorias con diversos soluciones alcalinas, algunas de ellas son mezclas como ya se mencionó anteriormente, algunas de estas mezclas muestran un mejor desempeño en la activación y cinética de la formación de compuestos de hidratación en escorias activadas con álcalis. (ver fig. 3.13) [17]

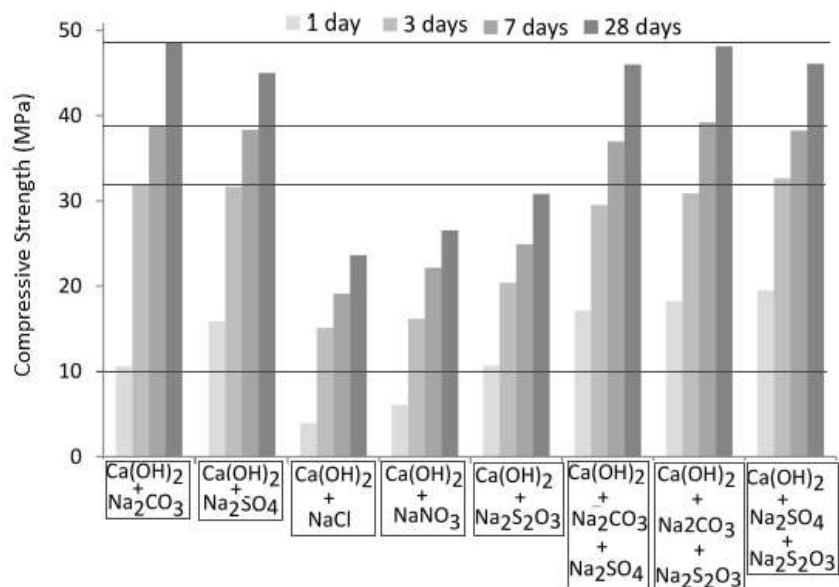


Fig. 3.13 Efecto en las propiedades mecánicas de escorias activadas con diferentes precursores alcalinos. [17]

3.2 ACTIVACIÓN ALCALINA DE CENIZAS Y SISTEMAS BINARIOS.

La activación alcalina de aluminosilicatos ha sido ampliamente estudiada, cabe mencionar que existen modelos de predicción de la cinética de reacción de los aluminosilicatos con las soluciones alcalinas, uno de ellos es el modelo presentado por el científico francés Joseph Davidovits quien muestra que el sodio puede ser un buen precursor para la síntesis de geopolímeros en la siguiente figura 3.14 se presentan 2 especies, no son de ninguna manera los únicos oligómeros de aluminosilicato que se forman en solución acuosa, pero son los más simples y los más predominantes bajo las condiciones que prevalecen durante la mayoría de los procesos de síntesis de geopolímeros. [17]

La especie de la izquierda lleva una sola carga negativa que es equilibrada por Na^+ , La especie de la derecha lleva dos cargas negativas, equilibrada por dos cationes Na^+ , uno de los cuales está relativamente hidratado. Las líneas discontinuas muestran enlaces intermoleculares e intermoleculares de hidrógeno.

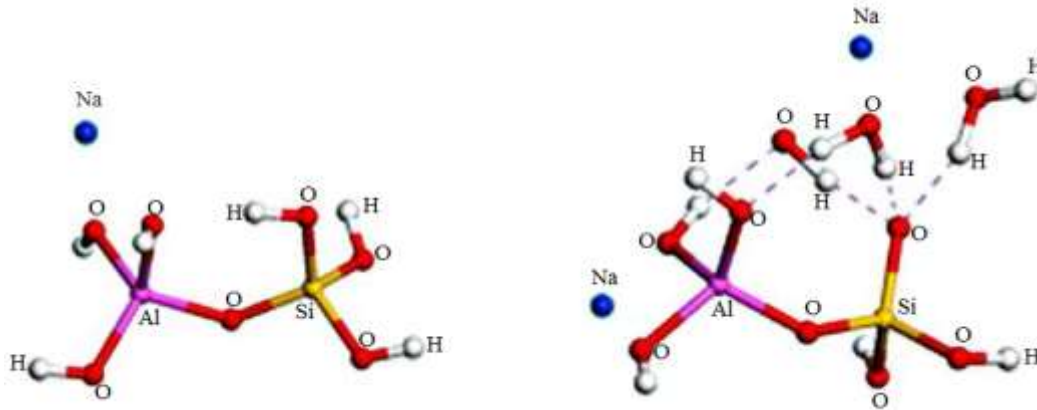
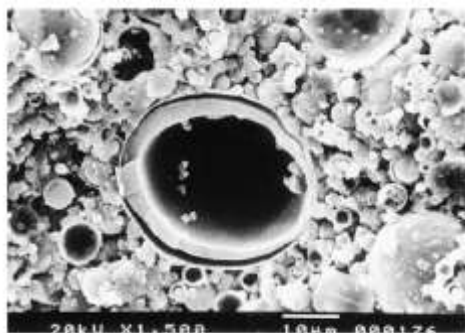
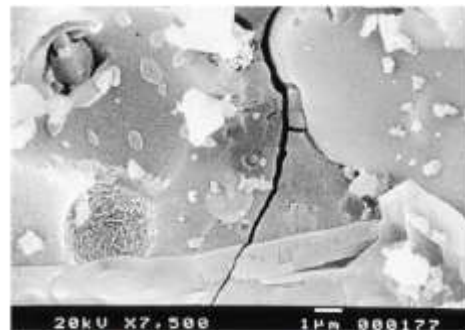


Fig.3.14 Modelo descrito en la formación de oligómeros. [17]

M.W. Grutzecket al 1999. [18]Estudiaron la activación alcalina de cenizas volantes utilizando diferentes precursores alcalinos tales como NaOH , KOH y Na_2SiO_3 , como característica común altas concentraciones de OH^- . El producto de reacción es un gel de aluminosilicato que tiene una estructura similar a un gel zeolítico, las temperaturas y tiempos de curado fueron parámetros estudiados encontrando como resistencia final 60 MPa de compresión curando la ceniza volante a 85°C durante las primeras 5 horas. En la figura 3.15 se muestra la microestructura de las pastas sintetizadas. [18]



Activation with solution 1 for 24 h at 85°C . General morphology: reaction products layer around the sphere. The composition of the layer is (molar ratio): $\text{Si}/\text{Al} = 1.5$ and $\text{Na}/\text{Al} = 0.48$.



Activation with solution 3 for 24 h at 85°C . The reaction product, with mullite crystals from a sphere, have the molar ratios: $\text{Si}/\text{Al} = 2.8$ and $\text{Na}/\text{Al} = 0.46$.

Fig. 3.15 Microestructura de pastas de ceniza activadas con NaOH . [18]

J. G. S. van Jaarsveld, J. S. J. van Deventer 1999. [19] Estudiaron el efecto del Na^+ y el K^+ sobre las propiedades físicas y químicas de los aglomerantes de geopolímeros basados en cenizas volantes tanto como antes y después del fraguado. se estudiaron mediciones físicas y analíticas encontrando que los cationes de los metales alcalinos controlan y afectan casi todas las etapas de geopolimerización desde el ordenamiento de iones y especies solubles durante el proceso de disolución hasta desempeñar un papel en la estructura durante el endurecimiento del gel y eventual formación de cristales. [19] Por otra parte Ubolluk Rattanasak et. al. 2009 [20] estudiaron el efecto de la lixiviación de cenizas volantes mezcladas con solución de NaOH para preparar geopolímeros (ver fig. 3.16). La lixiviación de SiO_2 y Al_2O_3 , analizaron la mezcla de ceniza y la solución de NaOH a diferentes intervalos de tiempo utilizaron activadores de NaOH y silicato sódico en 2 tipos de mezclado uno normal y otro añadiendo activadores en el proceso de mezcla. Los morteros que se elaboraron fueron curados a 65°C durante 48 horas, estudiaron a su vez la microestructura de la pasta y las resistencias a compresión de los morteros. Los resultados revelaron que la solubilidad de las cenizas volantes dependía de la concentración de NaOH y de la duración del mezclado con NaOH, se obtuvieron resistencias de hasta 70 MPa cuando se formuló NaOH a 10M y una relación de silicato sódico - NaOH de 1. [20]

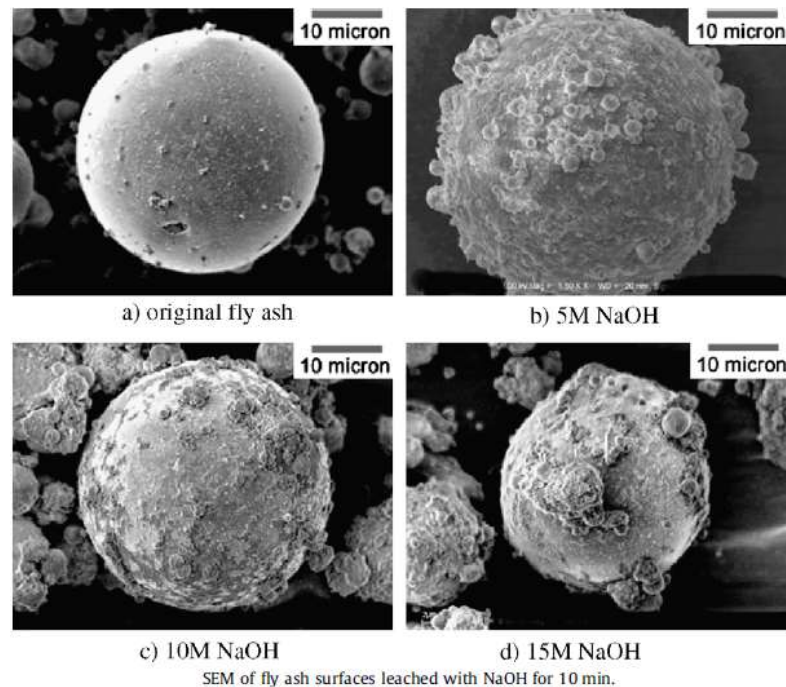


Fig.3.16 Reacción de las ceniza volante con NaOH a diferentes relaciones molares. [20]

Cuando la ceniza volante entró en contacto con NaOH comenzó la lixiviación de Si, Al y otros iones secundarios. La cantidad de lixiviación dependía de la concentración de NaOH y del tiempo de lixiviación. Los resultados indicaron que el tiempo de lixiviación de 5-10 minutos era suficiente ya que un aumento en el tiempo de lixiviación a 20 y 30 min no aumentaba significativamente la concentración de iones Si^{4+} y Al^{3+} . La mezcla de cenizas volantes con NaOH 10 M durante 10 minutos fue por lo tanto, apropiada para la síntesis de geopolímero. [20]

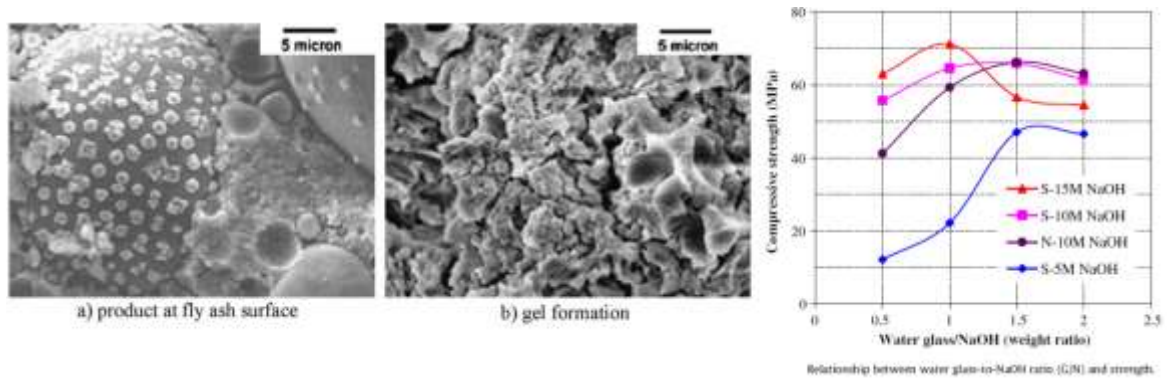
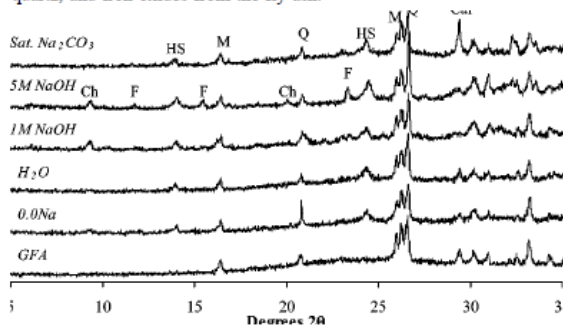


Fig.3.17 Efecto de la molaridad de la solución activadora en las propiedades mecánicas. [20]

En la figura 3.17 se muestra los productos de reacción de la ceniza activada y la formación de geles de reacción, la grafica muestra que dependiendo de la relación silicato sódico-NaOH y molaridad conlleva al desarrollo de resistencia mecánica a compresión. [20] Por su parte Jannie S. J. van Deventer et al 2008 [21] Investigaron los efectos de las soluciones alcalinas sobre la estructura del gel y la red de poros de los geopolímeros basados en cenizas volantes. [21] Encontrando que la inmersión en disoluciones de carbonato o hidróxido de hasta pH 14 da lugar a muy poca lixiviación de los componentes del (Si o Al) a partir del gel geopolímeros y una estructura de gel mesoporoso gran parte sin cambios. Concentraciones de hasta 8 M de NaOH causan más daño a la estructura de gel ya que las especies se lixivian en solución y la red de poros colapsa. También se observa la cristalización de pequeñas cantidades de zeolitas del gel amorfo de rayos X inicialmente (ver fig.3.18). La formación de tamaños de poro depende del activador alcalino y de la concentración molar, como mencionan estos autores, existe la posibilidad de encontrar fases zeolíticas en los geles de hidratación en la activación de escorias, en la siguiente figura 3.18 se muestra la difracción de rayos x de las fases cristalinas en los geles sintetizados por los autores. [21]

X-ray diffractograms of Gladstone fly ash, nonimmersed geopolymer 0.0Na, and 0.0Na immersed for 90 days in solutions as marked. F, faujasite; Ch, chabazite-Na (herschelite); HS, hydroxysodalite; M, mullite; Q, quartz; Cal, calcite. Unlabeled peaks are due to residual mullite, quartz, and iron oxides from the fly ash.



X-ray diffractograms of geopolymers (as marked) immersed for 90 days in 5 M hydroxide solutions: NaOH for Na-geopolymers, KOH for K-geopolymers. F, faujasite; Ch, chabazite-Na (herschelite); HS, hydroxysodalite; L, zeolite L; K, potassium carbonate sesquihydrate; M, mullite; Q, quartz; Cal, calcite.

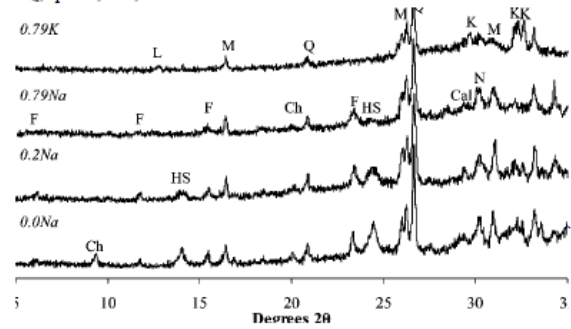


Fig.3.18 Efecto de los activadores en la formación de fases cristalinas en la activación de cenizas volantes. [21]

Otros grupos de investigación han logrado caracterizar el potencial de activación en los tipos de cenizas y escorias con diferentes activadores alcalinos los cuales son hidróxido de sodio, carbonato sódico, hidróxido de potasio, silicato sódico y la mezcla de estos conlleva a la formación de diferentes estructuras de gel, fases cristalinas y con ellos el desempeño en las propiedades mecánicas, por lo tanto ya se tienen modelos de descripción de la cinética de reacción de estos cementos activados alcalinamente que son alternativos en algunos casos con mejores propiedades al cemento portland convencional. [22] También se ha estudiado el efecto sinérgico de compuestos binarios ceniza volante - escoria encontrándose que estos cementos binarios pueden tener buenas propiedades. F. Puertas et al 2000 [23] estudió la activación de pastas de ceniza/escoria con soluciones de NaOH. Los parámetros del proceso estudiado fueron la relación molar del NaOH de 2M a 10M a 2 temperaturas de curado a 25°C y 65°C y la relación de ceniza/escoria (100/0, 70/30,50/50,30/70,0/100) desarrollando modelos de ecuaciones que describen el comportamiento mecánico encontrando que las mezclas 50/50 activadas con NaOH curada a 25°C desarrollan resistencias de aproximadamente 50 MPa (ver fig. 3.19).[23] También F.Puertas et. al. 2003[24] estudiaron la caracterización mecánica, mineralógica y microestructural de las pastas de ceniza/escoria activadas alcalinamente curadas a diferentes temperaturas, los resultados obtenidos por éstos investigadores han demostrado la existencia de 2 productos de reacción diferentes, las relaciones atómicas medias en los productos de reacción principales fueron $Ca/Si = 0.8$, $Al/Ca = 0.6$, $Si/Al = 2.3$. Este análisis corresponde a silicato de calcio hidratado rico en Al y Na que influye en su estructura.

Otro producto de reacción detectado fue un hidróxido de aluminosilicato alcalino con una estructura tridimensional. En el análisis de NMR se observa un corrimiento en las bandas producto de la coordinación de tetraedros de Si y Al. (Ver fig.3.20) [24]

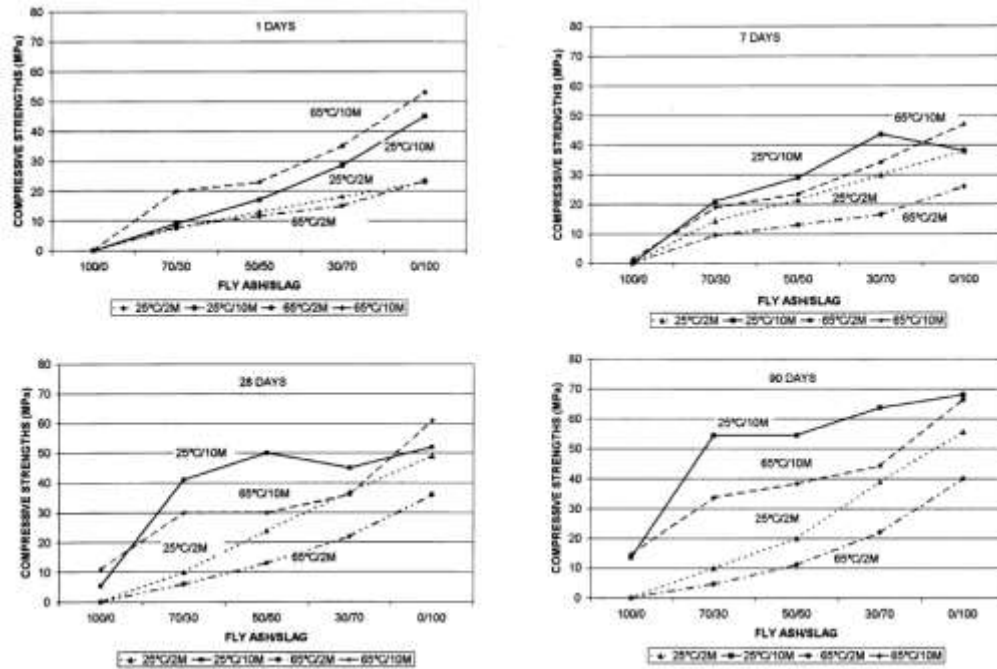
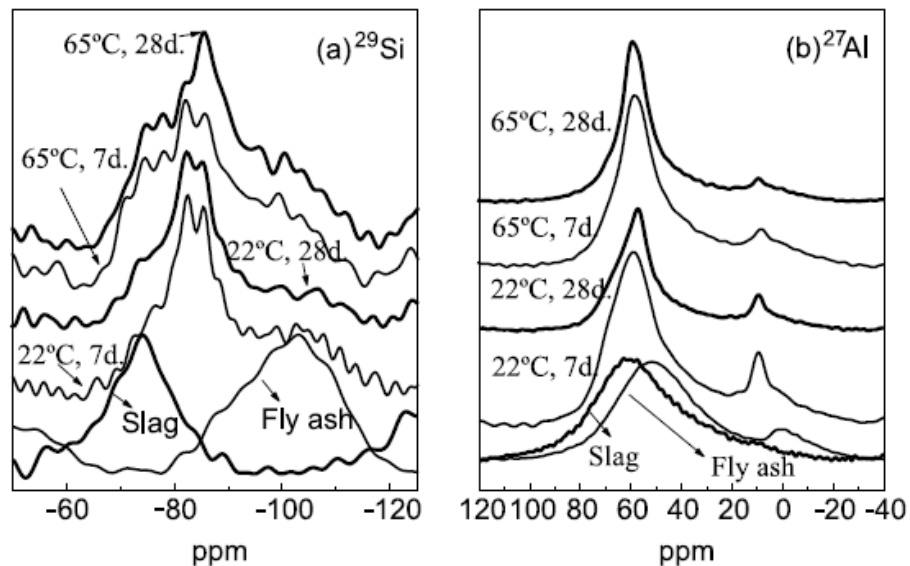


Fig. 3.19 Efecto de la relación molar en sistemas binarios escoria-ceniza. [23]



MAS NMR (a) ^{29}Si and (b) ^{27}Al spectra of 50% fly ash/50% slag.

Fig. 3.20 NMR MAS del ^{29}Si y ^{27}Al de la activación de sistemas binarios escoria-ceniza. [24]

J.M. Monteiro et al 2010.^[25]Estudiaron la evolución de la resistencia y de las fases cristalinas de la escoria de alto horno y de geopolímeros base ceniza volante, con el fin de aumentar la cristalinidad de los productos llevaron a cabo el curado a 80°C , encontraron que la hidrotalcita se formaba en los cementos de escoria activados con álcalis, mientras que en la ceniza se encontró la formación de zeolitas y la formación de hidrocancrinita que es un aluminosilicato sódico. La estructura del gel zeolítico sintetizada puede considerarse como una forma desordenada del grupo de zeolitas que incluyen diferentes tipos tales como la hidroxicodeanita, hidroxisodalita y chabazita para el caso de su estudio encontraron que a pesar de un alto contenido de calcio, sólo se encontraron picos muy débiles de C-S-H (I) y ninguna fase de Ca (OH)₂ en la pasta de ceniza activada con solución de NaOH. Esto implica que el Ca no se disuelve en la solución activadora en pastas de ceniza tan fácilmente como el Ca en las pastas de escoria. El alto contenido de calcio en la ceniza parece reducir la resistencia mecánica final del material curado. El calcio en la escoria parece aumentar la resistencia mecánica final. Esto se debe a que el Ca en la escoria está disponible para formar C-S-H tipo (I) mientras que no está disponible en las pastas de ceniza. Esta diferencia puede deberse a las diferentes formas químicas del calcio en estas materias primas.^[25]N.K. Lee, J.G. Jang, H.K. Lee et al 2014. ^[26] Estudiaron las características de contracción en pastas de cenizas/escorias activadas alcalinamente y los factores que lo afectan, llevaron a cabo una serie de ensayos para determinar la contracción química, contracción autógena y la contracción por secado, la microestructura y los productos de reacción, el aumento en el contenido de escoria de 10% a 30% dió lugar a una matriz más densa y mostró una mayor relación Ca/Si de gel híbrido C-N-A-S-H en la microestructura. Un mayor contenido de escoria causó más contracción química y autógena y de secado, pero condujo a una mayor resistencia a la compresión. ^[26]Las pastas elaboradas con escoria de alto horno activadas con silicato de sódico mostraron una estructura dominada por un gel de tipo C-A-S-H, mientras que las cenizas volantes activadas con silicato de sódico están dominadas por un gel tipo N-A-S-H. Los compuestos mezclados de escoria/ceniza han demostrado la coexistencia de la formación de geles C-A-S-H y N-A-S-H que son claramente distinguibles en edades tempranas, la separación química entre las diferentes regiones se vuelve menos distinta conforme avanza la edad del cementante, generalmente las reacciones son de velocidad más lenta, en los sistemas de relación 1:1 de escoria y ceniza volante se comparten más características microestructurales solo con escoria más que con ceniza volante, indicando la fuerte influencia del calcio en el gel químico, particularmente con respecto a los entornos de agua químicamente ligada dentro de la gel.

No obstante, en los sistemas con contenido de escoria similar o menor, también se identifica un gel híbrido descrito como N-C-A-S-H, como parte del Ca liberado por la disolución de la escoria se incorpora en el gel tipo N-A-S-H resultante de la activación de ceniza volante. (ver fig.3.21) [26]

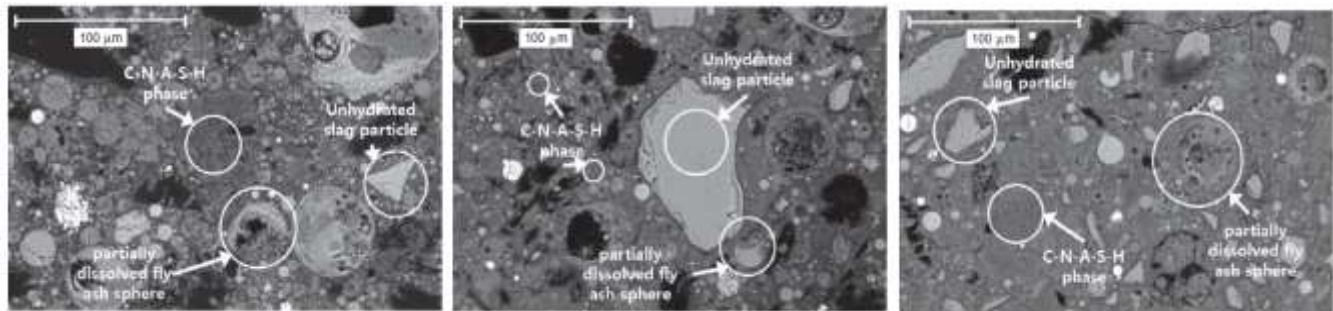


Fig. 3.21 Geles híbridos C-N-A-S-H resultado de la activación de cementos alcalinos (ceniza - escoria). [26]

En cuanto al calcio, el contenido de CaO de la materia prima parece fortalecer el geopolímero formando un gel Ca-Al-Si estructurado amorfo según (Yip y Daventer, 2001) [27]. Varios estudios han encontrado que el calcio tiene un efecto positivo sobre la resistencia a la compresión en ligantes geopoliméricos. Xu y Van Deventer 2000 [28], Yip et al 2005 [29]. Cuando el contenido de CaO es alto la porosidad estructural disminuye y la formación resultante del Ca-Al-Si de estructura amorfa refuerza el producto final según Van Jaarveld et al 1998 [30] Xu y Van Deventer 2002 [31]. Por su parte Phair y Van Deventer (2001) [32] apoyan que el desarrollo de la resistencia por el calcio es más probable que se logre a través de la mejora en la formación de redes de silicato-polisilatos y el endurecimiento de la matriz. Por su parte Marikova y Skvara (2005) [33] también han demostrado que la presencia de iones calcio en la matriz de geopolímero mejora la resistencia de los geopolímeros basados en cenizas volantes durante la lixiviación. Dombrowski et al 2007 [34] evaluaron la influencia del calcio y su dosificación sobre la formación de estructuras y el desarrollo de propiedades con un tiempo de reacción prolongado y un aumento del contenido de calcio, los geopolímeros basados en cenizas volantes mostraron un mayor grado de reacción y adquirieron mayor resistencia según Lee (2002) [35] la cantidad de calcio presente en un sistema de reacción geopolimérica independientemente de su fuente inicial, es importante para determinar la naturaleza del gel de aluminosilicato formado que se intuye controla la resistencia macroscópica de un producto geopolimérico. Existen algunos resúmenes de la activación alcalina de minerales con información muy valiosa sobre los resultados de investigaciones. [36]

J. Temuujin, A. van Riessen, R. Williams. (2009)^[37]. Encontraron que la adición de compuestos de calcio CaO y CaOH₂ mejora las propiedades mecánicas de los geopolímeros a base de cenizas volates activadas con silicato sódico curadas a temperatura ambiente y curadas a 70°C, el hidróxido de calcio se considera que es un aditivo más beneficioso que el óxido de calcio, la adición del compuesto de calcio es probable que resulte en la precipitación de silicato de calcio hidratado o fases de aluminosilicatos de calcio hidratados al mismo tiempo mejora la disolución de la ceniza volante en el medio alcalino y posteriormente la reacción de geopolimerización. (ver fig. 3.22)^[37]

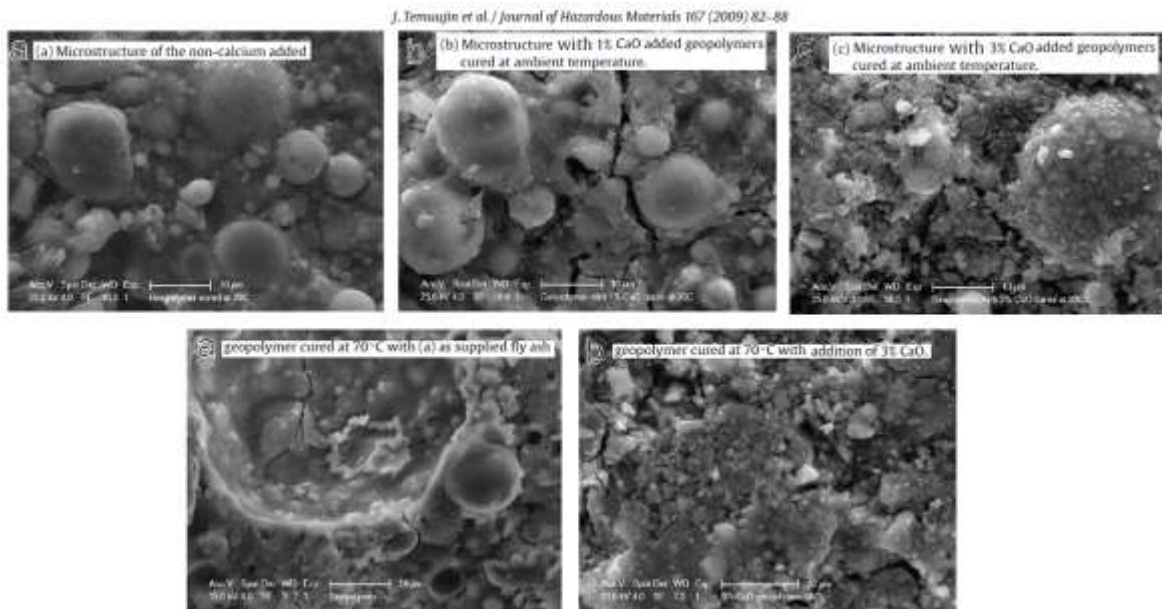


Fig.3.22 Efecto de la adición de CaO en geopolímeros de ceniza volante. ^[37]

La adición de los compuestos de calcio reduce las propiedades mecánicas del geopolímero curado a temperaturas elevadas (ver fig 3.23). Esto puede explicarse por el desarrollo insuficiente de una red tridimensional de aluminosilicatos geopoliméricos causada por la presencia de calcio en la red de aluminosilicatos. Las muestras curadas a temperatura ambiente presentan eflorescencia debido a la presencia del exceso de solución alcalina provocada por la disolución incompleta de las esferas de cenizas volantes y baja velocidad de disolución. La eflorescencia formada en el geopolímero basado en cenizas volantes es fosfato de sodio hidratado y la composición de la eflorescencia depende de la composición química y mineralógica de la ceniza volante. ^[37]

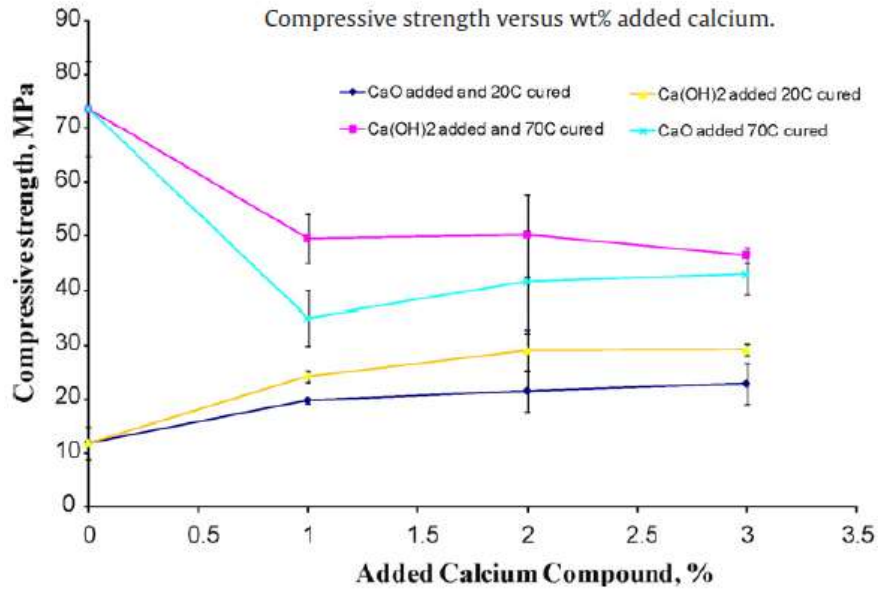


Fig. 3.23 Efecto en la resistencia según el % de adición de compuestos de calcio. [37]

También J. Temuujin, R.P.Williams, A. van Riessen (2009)[38] estudiaron el efecto de la activación mecánica de cenizas volantes sobre las propiedades del geopolímero curado a temperatura ambiente. La pasta de geopolímero hecha con cenizas volantes activadas mecánicamente curadas a temperatura ambiente conduce a un aumento del 80% en la resistencia a la compresión cuando se compara con el geopolímero hecho de ceniza volante sin moler. La principal contribución al aumento de la resistencia a la compresión del geopolímero se atribuye a la reducción del tamaño de partícula y al cambio en la morfología que permite una mayor velocidad de disolución de las partículas de cenizas volantes. La activación mecánica de las cenizas volantes puede considerarse seriamente como un método viable para lograr el curado a temperatura ambiente de geopolímeros.[38]

Siguiendo con las adiciones de compuestos de calcio, Andrzej Cwirzen et. al. 2014[39] estudió el efecto de caliza en geopolímeros basados en metacaolín activados con hidróxido de sodio encontrando que la activación alcalina de mezclas de metacaolín y calcio con NaOH da lugar a la formación de productos aglutinantes endurecidos que consisten en fases de aluminosilicato alcalino, así como carboaluminatos de calcio en capas, además se puede suponer la presencia de fases de silicato de calcio, pero no fue confirmada directamente. La disolución de caliza se incrementó ligeramente cuando se usó una concentración más baja de activador de hidróxido sódico, el aumento de la temperatura de curado conllevó a la formación de zeolitas.[39]

Por su parte X Gao et al (2015)^[40] estudió las propiedades de cementos binarios escoria-ceniza con adiciones de caliza y encontraron que se puede conseguir una trabajabilidad ideal en mezclas de cenizas y calizas con escoria activada con álcalis. La fluidez mejoró con el aumento de cenizas volantes y con adición de caliza. Un mayor contenido de escoria conduce a un menor tiempo de fraguado, mientras que la ceniza volante como la caliza muestra una influencia despreciable en el fraguado. Los sitios de nucleación adicionales proporcionados por el polvo de piedra caliza en la prueba de calorimetría aceleran ligeramente la etapa de inducción y aceleración/desaceleración de la reacción y también aumentan la evolución total del calor dentro de las 72 horas del análisis. El contenido de escoria juega un papel dominante en la determinación de las características de reacción de edad temprana, tales como la intensidad y la localización de las etapas de reacción típicas. Los análisis característicos de los geles fueron realizados por FTIR, XRD y TG / DSC estos dieron como resultado que los productos de reacción de mezclas de escoria/cenizas con adición de caliza están gobernados por los geles tipo C-(A)-S-H con estructuras en cadena. La presencia de caliza no conduce a la formación de nuevas fases, pero aumenta ligeramente el contenido de agua física y químicamente ligada. Para un reemplazo de caliza constante se observó una mayor resistencia a la compresión en muestras con un mayor contenido de escoria. También es posible que el aluminato disuelto de las cenizas volantes puede participar en la formación de geles de tipo N-(C)-A-S-H de baja polimerización en lugar de reaccionar con la caliza para formar fases cristalinas. Por lo tanto, los productos de reacción de las mezclas de cenizas y calizas activadas con silicato sódico permanecen amorfos sin fases cristalinas. Pero todavía es posible la formación de monocarboaluminato en otros sistemas alcalinos donde existen simultáneamente grupos Ca y Al adicionales, tales como sistemas con altos contenidos de hidróxido de calcio y metacaolín / cenizas volantes. Se ha investigado sobre el mecanismo de formación de fases de monocarboaluminato en sistemas activados alcalinamente, se confirmó realmente la disolución de Ca^{2+} a partir de los carbonatos de calcio proveniente de la caliza.^[40] Por su parte Jhon L. Provis et al 2014.^[41] Estudio la modificación en la evolución de fases de escorias activadas alcalinamente con la incorporación de ceniza volante (fig.3.24), el calcio suministrado por la escoria en sistemas híbridos de pastas escoria-ceniza volante en lo que respecta a la naturaleza del gel de los aglomerantes mezclados está fuertemente influenciada por la relación escoria/ceniza volante, las diferencias en la química y mineralogía de estos precursores promueven la formación de diferentes productos aglutinantes.^[41]

Se identificó un gel de silicato de calcio hidratados con sustitución de Al y Na (C-N-A-S-H) como principal producto de unión en aglomerantes geopolímeros con contenido de escoria al 50% en peso del aglutinante total. Con un contenido mayor de cenizas volantes, los sistemas parecen estar compuestos principalmente por una fase de unión híbrida con una composición que podría describirse como un gel de tipo N-C-A-S-H (fig.3.25), con agua más estrechamente unida por poros y un mayor grado de reticulación que el identificado en el gel C-A-S-H formando en aglutinantes de escoria activados. [41]

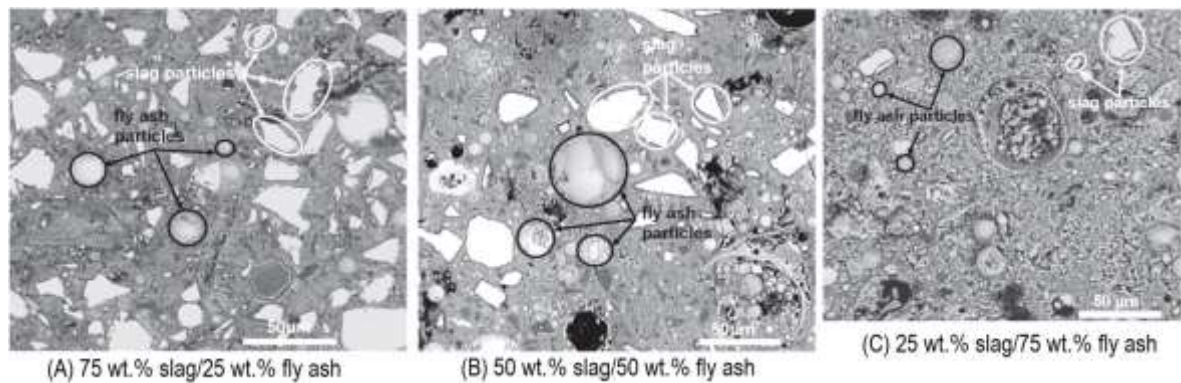
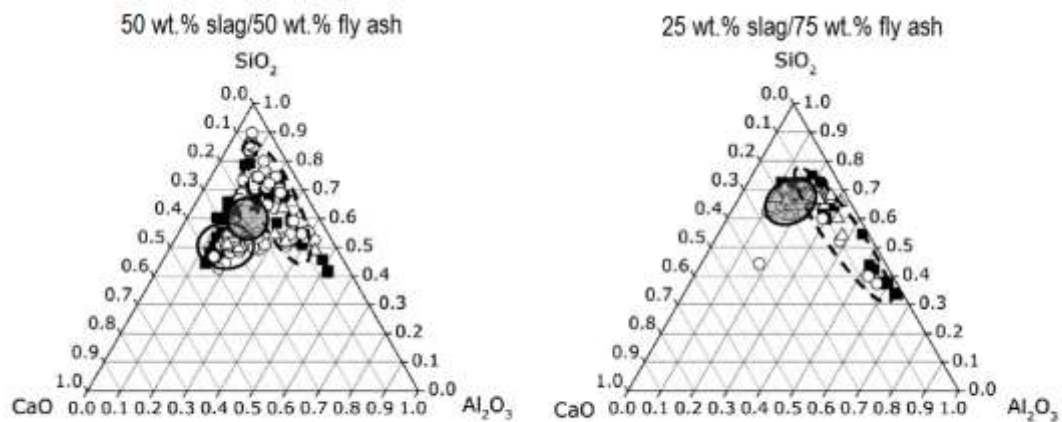


Fig.3.24 Microestructura de pastas binarias escoria ceniza. [41]



Las composiciones incluidas en los círculos negros corresponden a un gel tipo C-A-S-H, los círculos negros con rayas en un gel de tipo N-A-S-H y los círculos negros llenos de gris oscuro corresponden a un gel tipo N(C)-A-S-H.

Fig.3.25 Efecto del calcio de la escoria en los gels híbridos de la síntesis escoria-ceniza volante. [41]

La activación en presencia de una fuente de calcio promueve la formación de silicatos cálcicos hidratados (CSH), silicoaluminatos cálcicos hidratados (C_2ASH_8) y tetraaluminatos cálcicos hidratados (C_4AH_{13}). Los átomos de calcio entran en la estructura de Si-O-Al, compensando la carga de los átomos de aluminio, donde estas cargas son usualmente compensadas por los iones alcalinos. No obstante, estos iones junto con el Ca pueden interconectarse en la cadena individual de Si-O-Al y hacer la estructura más fuerte y resistente.

BIBLIOGRAFÍA DEL CAPITULO 3.

- 1) S.D. Wang, K.L. Scrivener, P.L.Pratt (1994), Factors affecting the strength of alkali activated slag, Cement and Concrete Research, Vol.24, No.6, pp.1033-1043.
- 2) S.D. Wang, K.L. Scrivener (1995), Hydration products of alkali activated slag cement, Cement and Concrete Research, vol.25. No.3, pp.561-571.
- 3)T. Bakharev, J.G. Sanjayan,Y.B.Cheng (1999), Alkali activation of Australian slag cements, Cement and Concrete Research, Vol.29, pp.113-120.
- 4)A. Fernandez-Jimenez, J.G. Palomo, F. Puertas(1999), Alkali-activated slag mortars mechanical strenght behaviuor, Cement and Concrete Research, Vol.29, pp.1313-1321.
- 5)T.W.Cheng,J.P. Chiu, (2003) Fire resistant geopolymers produced by granulated blast furnace slag, Minerals Engineering, Vol.16, pp.205-210.
- 6) F.Puertas. (1993). Escorias de alto horno composición y comportamiento hidráulico. Materiales de Construcción, vol.43, pp.37-48.
- 7) Glasser, F.P. (1990) Cements from micro to macrostructure.Br. Ceram. Trans. J. 89 [6], 192–202.
- 8)M.Ben Haha, B. Lotenbach, G.Le Saout, F.Winnfeld, (2011) Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag- Part I: Effect of MgO, Cement and Concrete Research,Vol.41, pp.955-963.
- 9) M. Ben Haha, B. Lothenbach, G.Le Saout, F. Winnefeld (2012) Influencia of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast furnace slag - Part II: Effect of Al₂O₃, Cement and concrete research, vol.42. pp.74-83.
- 10)C. Shi, R.L. Day, (1995), A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements, Cement and Concrete Research, Vol.25 No.(6) pp.1333–1346.

-
- 11) R. Tänzler, A. Buchwald, D. Stephan, (2015). Effect of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag. *Materials and Structures*, Vol.48, pp.629–641.
 - 12) S. Song, D. Sohn, H. M. Jennings, T. O. Mason. (2000). Hydration of alkali-activated ground granulated blast furnace slag. *Journal of Materials Science*, 35, 249– 257.
 - 13) H. Hilbig, A. Buchwald. (2006). The effect of activator concentration on reaction degree and structure formation of alkali-activated ground granulated blast furnace slag. *J Mater Sci*, Vol.41, 6488-6491.
 - 14) José I. Escalante-García, Antonio F. Fuentes, Alexander Gorokhovskiy, Pedro E. Fraire-Luna, and Guillermo Mendoza-Suarez. (2003). Hydration Products and Reactivity of Blast-Furnace Slag Activated by Various Alkalis. *Journal American Ceramic Society*, Vol.86[12], 2148–2153.
 - 15) Vladimir Zivic. (2007). Effects of type and dosage of alkaline activator and temperature on the properties of alkali-activated slag mixtures. *Construction and Building Materials*, Vol.21, pp.1463-1469.
 - 16) F. Bellmann, J. Stark. (2009). Activation of blast furnace slag by a new method. *Cement and Concrete Research*, Vol.39, pp.644–650
 - 17) Provis, J.L and Bernal, S.A. (2014) Milestones in the analysis of alkali-activated binders. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, Vol.4 (2).pp. 74-84
 - 18) A. Palomo, M.W. Grutzeck, M.T. Blanco. (1999). Alkali-activated fly ashes A cement for the future. *Cement and Concrete Research*, Vol.29, pp.1323–1329.
 - 19) J. G. S. van Jaarsveld and J. S. J. van Deventer. (1999). Effect of the Alkali Metal Activator on the Properties of Fly Ash-Based Geopolymers. *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38, pp.3932-3941.
 - 20) Ubolluk Rattanasak, Prinya Chindaprasirt. (2009). Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer. *Minerals Engineering*, vol.22, pp.1073–1078.
 - 21) Sindhunata, John L. Provis, Grant C. Lukey, Hua Xu, and Jannie S. J. van Deventer. (2008). Structural Evolution of Fly Ash Based Geopolymers in Alkaline Environments. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol.47, pp. 2991-2999.

-
- 22) Caijun Shi, A. Fernandez-Jimenez, Angel Palomo. (2011). New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to portland cement. *Cement and Concrete Research*, Vol.41, pp. 750-763.
- 23) F. Puertas, S. Martinez-Ramirez, S. Alonso, T. Vazquez. (1999). Alkali-activated fly ash/slag cement Strength behaviour and hydration products. *Cement and Concrete Research*, 30, 1625-1632.
- 24) F. Puertas, A. Fernandez-Jimenez. (2003). Mineralogical and microstructural characterization of alkali-activated fly ash/slag pastes. *Cement and concrete composites*, Vol.25, pp.287-292 .
- 25) Jae Eun Oh, Paulo J.M. Monteiro, Ssang Sun Jun, Sejin Choi, Simon M. Clark. (2010). The evolution of strength and crystalline phases for alkali-activated ground blast furnace slag and fly ash-based geopolymers. *Cement and Concrete Research*, Vol. 40, pp.189-196.
- 26) N.K. Lee, J.G. Jang, H.K. Lee. (2014). Shrinkage characteristics of alkali-activated fly ash/slag paste and mortar at early ages. *Cement and Concrete Research*, Vol.53, pp.239-248.
- 27) Yip, C.K., Van Deventer, J.S.J., (2001). Effect of granulated blast furnace slag on geopolymerisation. In: CD-ROM Proceedings 6th World Congress of Chemical Engineering Melbourne, pp. 23–27.
- 28) Xu, H., Van Deventer, J.S.J., (2000a). The geopolymerisation of aluminosilicate minerals. *International Journal of Mineral Processing*. Vol. 59 (3), pp. 247–266.
- 29) Yip, C.K., Lukey, G.C., Van Deventer, J.S.J., (2005). The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation. *Cement and Concrete Research* Vol.35 (9), pp.1688–1697.
- 30) Van Jaarsveld, J.G.S., Van Deventer, J.S.J., Lorenzen, L., (1998). Factors affecting the immobilisation of metals in geopolymerised fly ash. *Metallurgical and Materials Transactions B – Process Metallurgy and Materials Processing Science* Vol. 29, pp. 283–291.
- 31) Xu, H., Van Deventer, J.S.J., (2002b). Geopolymerisation of multiple minerals. *Minerals Engineering* Vol.15, pp. 1131–1139.
- 32) Phair, J.W., Van Deventer, J.S.J., (2001). Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers. *Minerals Engineering* 14 (3), 289–304.

-
- 33) Minarikova M., Skvara F., (2005). Fixation of heavy metals in geopolymeric materials based on brown coal fly ash. In: Davidovits, J. (Ed.), Proceedings of the World Congress Geopolymer, Saint Quentin, France, 28 June–1 July, pp. 45–49.
- 34) Dombrowski, K., Buchwald, A., Weil, M., (2007). The influence of calcium content on the structure and thermal performance of fly ash based geopolymers. *Journal of Materials Science* 42, 3033–3043
- 35) Lee, W.K., (2002). Solid–gel interactions in geopolymers. PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Australia.
- 36) Kostas Komnitsas , Dimitra Zaharaki. (2007). Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry. *Minerals Engineering*, Vol.20, pp. 1261–1277.
- 37) J. Temuujin, A. van Riessen, R.Williams. (2009). Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 167, pp.82-88.
- 38) J. Temuujin, R.P.Williams, A. van Riessen. (2009). Effect of mechanical activation of fly ash on the properties of geopolymer cured at ambient temperature. *Journal of Materials Processing Technology*, Vol.209 , pp. 5276-5280.
- 39) Andrzej Cwirzen, John L. Provis, Vesa Penttala, Karin Habermehl-Cwirzen. (2014). The effect of limestone on sodium hydroxide-activated metakaolin-based geopolymers. *Construction and Building Materials*, Vol. 66, pp. 53–62.
- 40) X. Gao, Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers. (2015). Properties of alkali activated slag–fly ash blends with limestone addition. *Cement & Concrete Composites* , Vol.59, pp. 119-128.
- 41) Idawati Ismail, Susan A. Bernal, John L. Provis , Rackel San Nicolas, Sinin Hamdan, Jannie S.J. van Deventer. (2014). Modification of phase evolution in alkali-activated blast furnace slag by the incorporation of fly ash. *Cement & Concrete Composites*, Vol. 45 , pp. 125-135.

42) Erich David Rodriguez Martinez (2009) Eficiencia de activadores alcalinos basados en diferentes fuentes de silice para la produccion de sistemas geopolimericos de ceniza volante, Tesis Doctoral. pp.77.

CAPITULO 4 - METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

La experimentación se desarrolló con la finalidad de estudiar las variables que pueden influir en las propiedades cementantes de los materiales suplementarios en los cementos activados alcalinamente , tales como: la alcalinidad de la solución activadora, tipo de solución activadora, el tamaño y efecto reactivo de las de partículas, dosificación en proporciones, las adiciones de caliza pulverizada , tipos y temperaturas de curado, para con ello determinar mediante estudios analíticos cuales son las variables que propician un mejor desempeño mecánico y cuales presentan buenas propiedades físicas y químicas.(ver fig.4.1)Se establecieron protocolos de trabajo divididas en 2 etapas.

Fig. 4.1 Metodología experimental.

4.1 ETAPA 1: SÍNTESIS DE CEMENTOS ALCALINOS CURADOS A DIFERENTES CONDICIONES (CURADO EN AGUA 25°C - CURADO CONTROLADO A 25°C CAMARA DE CURADO Y CURADO A VAPOR DE AGUA A 80°C).

A continuación se describen las técnicas de caracterización de las materias primas utilizadas.

4.1.1 ACONDICIONAMIENTO DE MATERIA PRIMA Y CARACTERIZACIÓN ANALÍTICA:

- a. Molienda mecánica.
- b. Análisis de tamaños de partículas.(DTP)
- c. Área superficial (blaine).
- d. Fluorescencia de rayos x. (FRX)
- e. Perdida por ignición.(L.O.I)
- f. Difracción de rayos x. (DRX)

-
- g. Análisis microestructural de las partículas mediante microscopía electrónica de barrido.(SEM).
 - h. Absorción atómica.
 - i. Proporción dosificación de pastas.
 - j. Preparación de soluciones de NaOH a diferentes molaridades.
 - k. Síntesis de cementos (amasado, pruebas en estado fresco, tipos de curado y pruebas en estado endurecido).

4.1.1 a) MOLIENDA MECÁNICA

Se utilizaron como principales materias primas escorias granuladas de alto horno , ceniza volante pulverizada tipo F (**según ASTM C 618**) , así como piedra caliza pulverizada, la escoria granulada de alto horno (Slag - S) son proveniente de una fábrica siderúrgica de la ciudad de Lázaro Cárdenas, Michoacán, México, ceniza volante tipo F (FA-MFA) proveniente de la central termoeléctrica de la ciudad de Nava, Coahuila, México y piedra caliza pulverizada (C) proveniente de bancos calizos del estado de Nuevo León, México (carbonato cálcico mineral). En la figura 4.2 se muestra los materiales empleados.



Fig.4.2 Materiales empleados : a) Escoria; b) Ceniza volante; c) Caliza pulverizada (CaCO_3). El acondicionamiento de la escoria se llevó a cabo mediante un proceso de molienda primaria para la disminución de tamaño de partícula en un molino de abrasión mecánica que cumple con los parámetros marcados en **ASTM C 131-14**(*Método de prueba estándar para la resistencia a la degradación del agregado grueso de tamaño por la abrasión y el impacto en la máquina de Los Ángeles*), como material de abrasión se utilizaron bolas de acero inoxidable de 10 cm de diámetro, esto con el fin de disminuir el tamaño de partícula y obtener una homogenización de los polvos más uniforme para una posterior molienda mecánica secundaria. Se estableció un tiempo de molienda primaria de 15 minutos con cargas de material en el molino de 7kg para el acondicionamiento de la escoria, en la figura 4.3 se muestra el molino y el principio de funcionamiento.

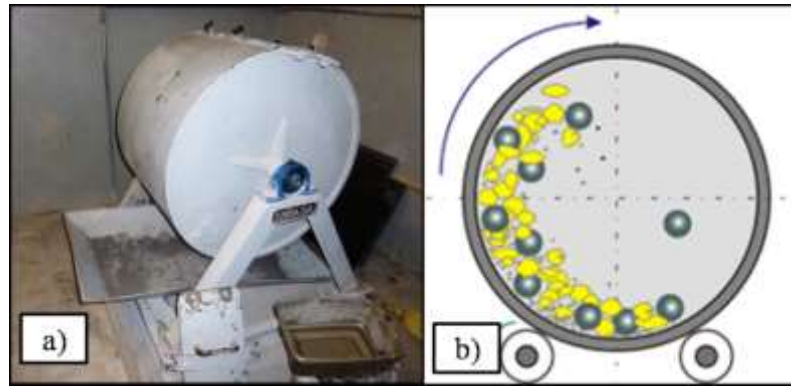


Fig. 4.3 a) Molino de abrasión b) principio de funcionamiento del molino.

La escoria se encontraba en tamaños de 2 cm a 4 cm tal como proviene de banco, en la figura 4.4 se muestra en la escoria sin moler y la escoria después de la molienda primaria.

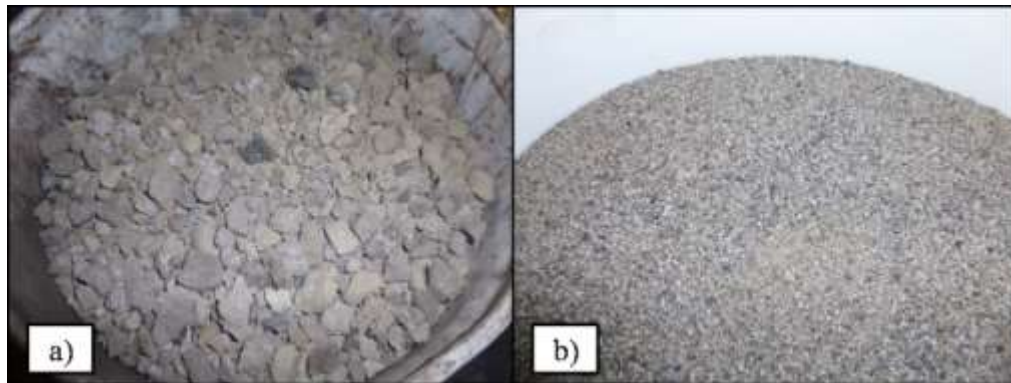


Fig.4.4 Escoria antes y después del proceso de molienda mecánica.

La escoria pre-molida se sometió a un proceso de molienda secundaria a diferentes tiempos y cantidades de carga para optimizar la energía, para este proceso se utilizó un molino de vibroenergía marca *SWECO DM1- ½ Hp y 1200 RPM* y con ello determinar los tamaños de partícula según el tiempo de molienda para la obtención de polvos reactivos.

A su vez también se llevó a cabo la molienda por separado de la ceniza volante y la caliza a diferentes tiempos y cargas de molino, Como medio de molienda se utilizaron 75 kg de bolas de acero inoxidable de diferentes diámetros 19 mm y 25mm. En la figura 4.5 se muestra el molino y la forma en que fue cargado el material para el proceso de molienda y los tamaños y formas de las bolas del molino utilizadas para el proceso de molienda.

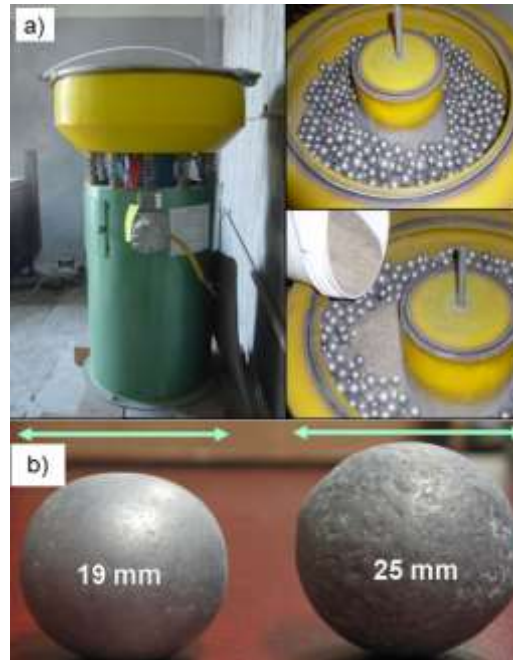


Fig.4.5 a) Molino de Vibroenergía DM1 y b) Bolas de acero utilizadas.

En la figura 4.6. Se muestran los protocolos de molienda, en el inciso (a) se muestra la distribución promedio de la escoria, esta se sometió a tiempos de 60, 90 y 180 minutos con una carga del molino de 5 kg, en el inciso (b) se muestra el análisis tiempo y tamaños de la ceniza volante (FA) que solamente se sometió a un proceso de molienda de 1 hora con una carga de 5 kg teniendo como producto final ceniza volante molida (MFA) debido a que las cenizas volantes son esféricas y algunas son huecas esto hace más fácil su molienda.

En el inciso (c) se muestra el proceso de molienda de la caliza este material se sometió a 60, 75 y 90 minutos de molienda con cargas al molino de 7kg y 3kg de arena del No.4. *Cabe mencionar que para un mejor aprovechamiento de la caliza se deben considerar variables tales como tiempo de molienda y carga del molino para lograr obtener tamaños similares a la escoria y ceniza volante.

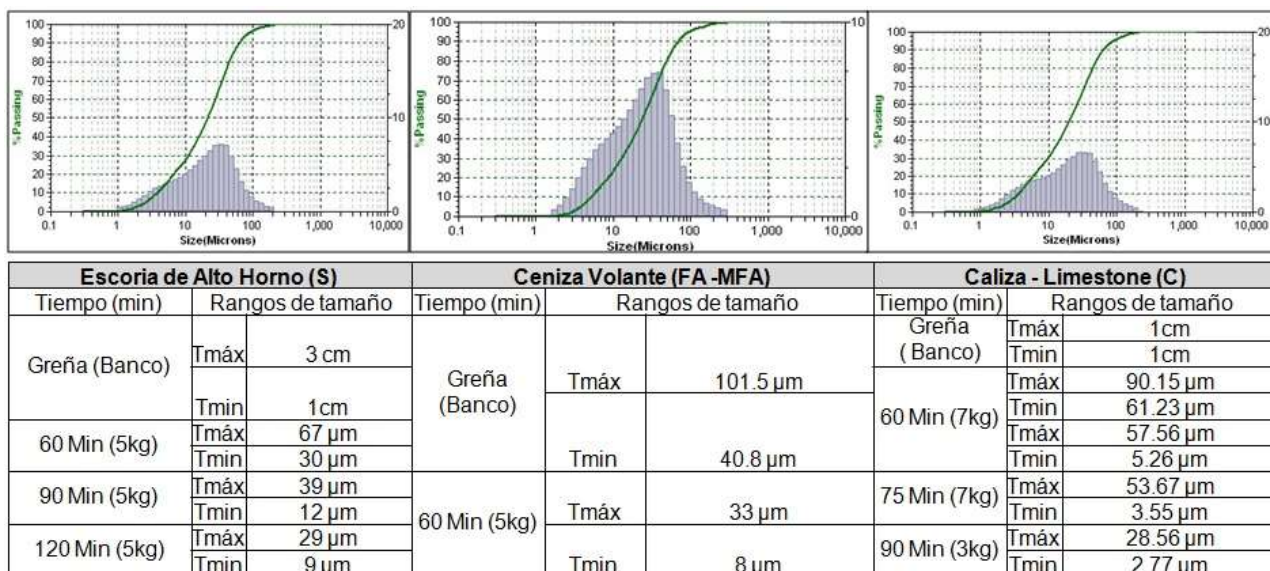


Fig. 4.6 Protocolos de molienda y cargas en kilogramos de material.

Paralelamente se analizaron mediante técnicas de caracterización el tamaño promedio de partículas (DTP) , se realizó el análisis químico por fluorescencia de rayos x (FRX) para determinar el porcentaje de óxidos metálicos, las propiedades cristalográficas de los sólidos mediante difracción de rayos x (DRX) y la morfología de las partículas mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) esto con tal de determinar si el proceso de molienda mecánica influía en la composición química y en las propiedades amorfas o cristalinas de la materia prima.

4.1.1 b) ANÁLISIS DEL TAMAÑO PROMEDIO DE PARTÍCULA.

La distribución del tamaño de partícula se determinó mediante un analizador de partículas marca *Microtrac modelo 3500*, este equipo permite medir el tamaño de partículas en seco y húmedo desde

0.243 μm hasta 1408 μm (ver figura 4.7). Para el análisis se añade 1 gramo en alcohol etílico dentro del analizador y mediante ultrasonido el equipo dispersa las partículas para el análisis.



Fig.4.7 Analizador de tamaño de partícula (Microtrac 3500).

Dicho análisis se llevó a cabo en el laboratorio de investigación de materiales de construcción de la Facultad de Ingeniería Civil-UANL. En la figura 4.8 se muestran los tiempos de molienda , carga y tamaño en (μm) de las partículas de escoria granulada, se muestra que una menor carga y mayor tiempo de molienda se obtienen menores tamaños de partículas.

En la figura 4.9 se muestra una comparativa en el análisis de tamaño de partícula de la ceniza volante antes y después de ser procesada mediante molienda de 60 minutos con una carga de este material al molino de 7kg.

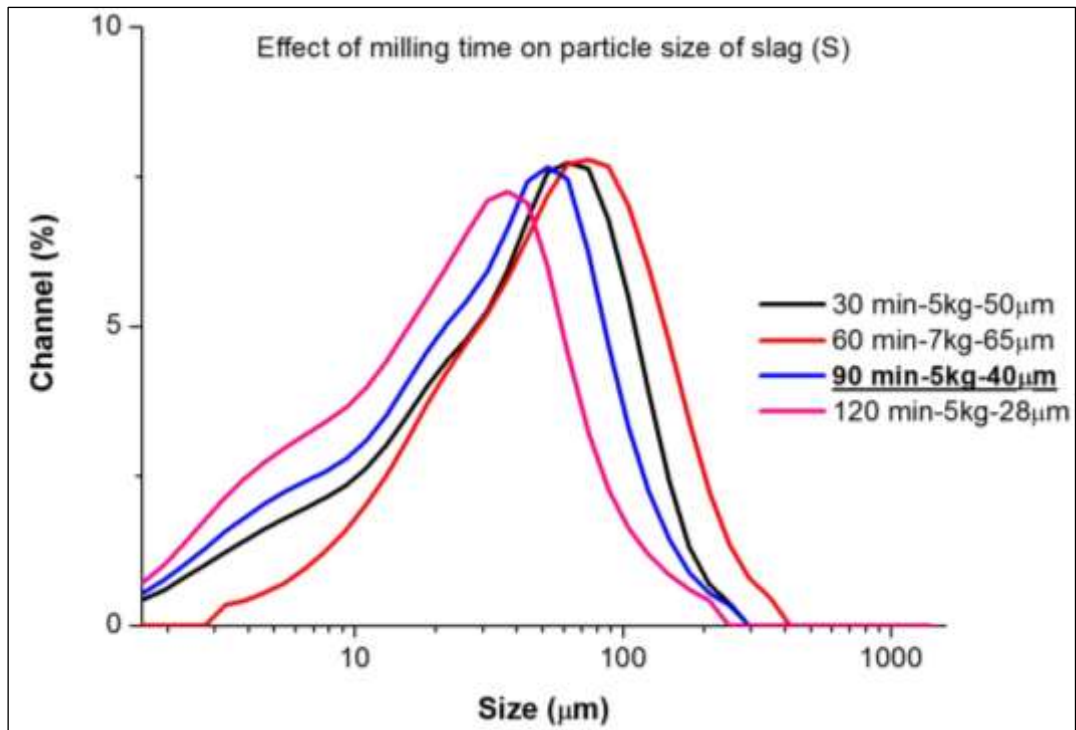


Fig.4.8 Distribución del tamaño de partícula de la escoria a diferentes tiempos de molienda.

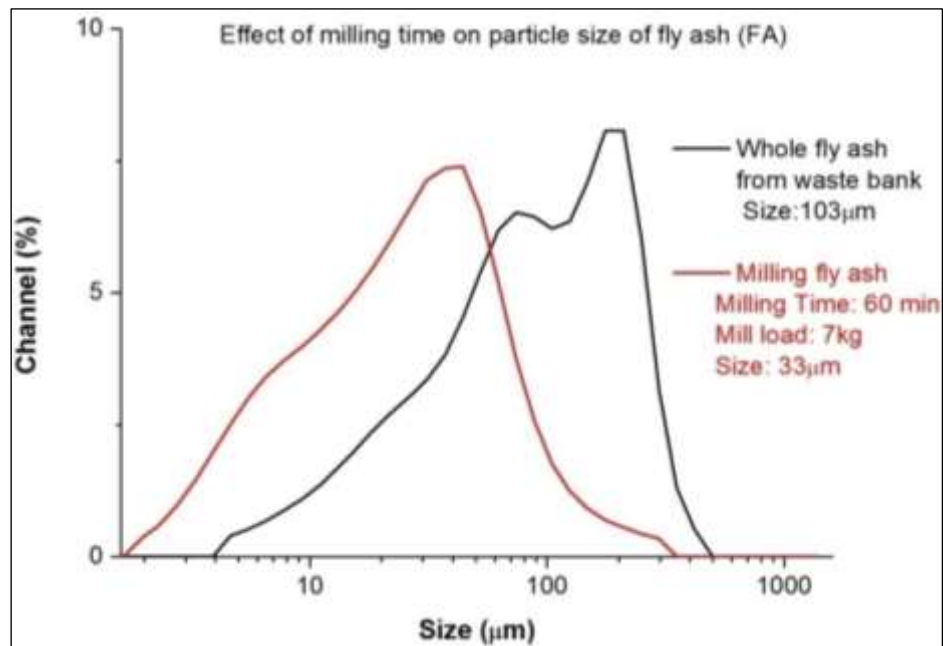


Fig. 4.9. Ceniza volante antes y después de proceso de molienda mecánica durante 1 hora.

En la figura 4.10 se muestra la comparativa de los tamaños de partícula de los materiales empleados para la síntesis de cementos alcalinos.

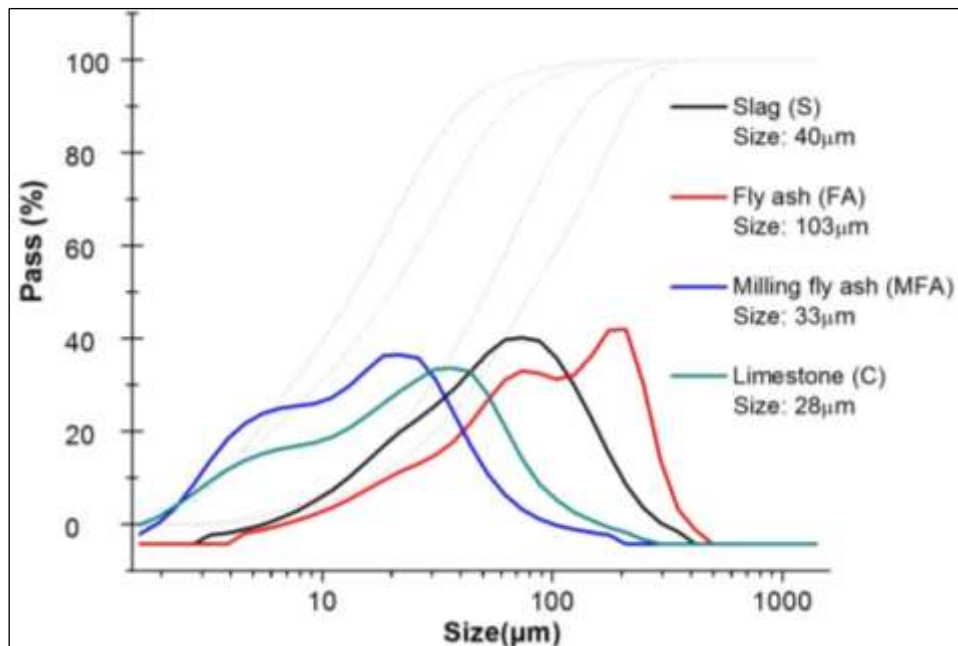


Fig. 4.10 Distribución de tamaño de partícula de los materiales empleados.

4.1.1 c) ÁREA SUPERFICIAL (BLAINE).

Se realizó la prueba de área superficial en la escoria granulada de alto horno, ceniza volante y de la caliza. Debido a la finura de las partículas, no pueden caracterizarse por medio de tamices; de este modo, se necesitan otros métodos para medir el tamaño de partícula, el método más común es el de permeabilidad al aire de blaine de acuerdo a la norma. **ASTM C204-14** (*Métodos de ensayo estándar para la finura del cemento hidráulico por medio de un aparato de permeabilidad al aire*). El ensayo consiste en medir el tiempo en que una columna de agua desciende una altura dada, este método depende del flujo de aire a través de un lecho de cementante preparado en la celda del aparato (permeabilímetro de Blaine).

El flujo de aire es función del tamaño y número de poros, lo cual es función del tamaño de partícula. Para determinar la superficie específica, se considera a las partículas como esferas. El área superficial se expresa en m^2/kg o cm^2/gr . En la figura 4.11 se muestra el equipo y la tabla 4.1 muestra los resultados obtenidos de la prueba del blaine de los materiales sometidos al proceso de molienda mecánica.



Fig.4.11. Permeabilímetro de blaine utilizado según ASTM C204-14.

Tabla.4.1 Valores obtenidos según ASTM C204-14.

	Blaine (m^2/kg) según tiempo de molienda			
	30 minutos	60 minutos	90 minutos	120 minutos
Escoria de alto horno	400	450	490	535
Ceniza Volante	373	380	-	-
Caliza	-	688	710	-
*Cemento portland	500 a 530 m^2/kg			

*La información del cemento portland se coloca solo como referencia parámetro.

4.1.1 d) FLUORESCENCIA DE RAYOS X. (FRX)

El análisis químico se llevó a cabo mediante la técnica de fluorescencia de rayos x, en un espectrómetro de fluorescencia de rayos x por dispersión de energía de la marca PANalytical - Épsilon 3, perteneciente al laboratorio de investigación en materiales de construcción de la FIC-UANL. Se elaboraron pastillas compactadas para colocarlas en el equipo con capacidad de 10 muestras para su análisis cualitativo y semi-cuantitativo, en la figura 4.12 se muestra el equipo y forma de las pastillas con el material.

En la tabla 4.2 se muestran los resultados de los análisis químicos obtenidos mediante la técnica de fluorescencia de rayos x .



Fig.4.12 Preparación de pastillas para el análisis de FRX.

Tabla.4.2 Análisis químico de la materia prima (% en óxidos).

Material	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	LOI
Escoria (Slag)	9.57	9.71	32.57	3.24	0.42	42.24	1.70	0.14	0.41	2.5
Ceniza Volante (Fly Ash)	0.63	26.72	61.94	1.03	2.67	2.80	0.90	0.01	3.30	2.7
Caliza (Limestone)	1.0	0.40	1.6	0.0	0.01	97.0	0.0	0.0	0.00	-

En la tabla 4.3 se muestra un análisis comparativo de las composiciones químicas para la escoria y ceniza volante recomendadas para un buen control de calidad en la utilización de cementantes alternativos. En lo que respecta a los resultados del análisis químico en comparativa a los valores establecidos en normativas.

Tabla. 4.3 Comparativa de análisis químicos en porcentaje en óxidos respecto a normativas establecidas para en escoria y ceniza volante.

Composiciones reportados en óxidos (%).				
Resultado de fluorescencia de rayos x vs requerimientos de normativas internacionales				
Óxidos Metálicos	Escoria granulada de alto horno		Ceniza volante tipo F	
	FRX	ASTM C 595 ACI e701 ACI 233	FRX	ASTM C 618
CaO	42.24	36 a 45	2.8	6
Al ₂ O ₃	9.71	8 a 16	26.72	$\sum \text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 > 70$
SiO ₂	32.57	33 a 42	61.94	
Fe ₂ O ₃	0.41	3 a 2	3.3	1
MgO	9.57	2 a 16	0.63	

4.1.1 e) PERDIDA POR IGNICIÓN. (L.O.I)

Es importante mencionar que se analizó la prueba de pérdida por ignición para determinar el porcentaje de inquemados y remanentes orgánicos en la materia prima, se empleo el método según **ASTM C 114-15**(*Métodos de ensayo estándar para el análisis químico del cemento hidráulico*), colocando 2gr de la muestra en un crisol de alúmina como se muestra en la figura 4.13.y colocándola dentro de una mufla a temperatura de 900°C y 1000°C durante 45 minutos.

La materia prima analizada (escoria, ceniza y caliza) después de ser sometida a estas temperaturas se dejaron enfriar en desecador y se pesaron para determinar la pérdida en masa de los remanentes orgánicos, los resultados de esta prueba también se muestran en la tabla 4.3, como resultado final se indica la media aritmética de los resultados redondeados a dos cifras significativas.

Cabe mencionar que la mufla cuenta con un controlador de temperatura, las temperaturas en las rampas de calentamiento para este análisis fue de 10°C por minuto para evitar daños en el equipo.



Fig. 4.13 Muestra de 2gr en crisol para el análisis de pérdida por calcinación.

La figura 4.14 muestra la mufla utilizada para el tratamiento térmico y la elaboración de la prueba de perdidas por ignición (L.O.I).



Fig.4.14 Mufla utilizada para la prueba de pérdida por ignición a 900°C y 1000°C.

4.1.1 f) DIFRACCIÓN DE RAYOS X. (DRX)

La materia prima se analizó utilizando la técnica de difracción de rayos X (XRD) por el método de polvos, para la determinación de la composición mineralógica y determinar la existencia de fases amorfas y cristalinas. Se analizó en un difractómetro de rayos X modelo Bruker D8 advance con detector Vantec siguiendo las condiciones de voltaje de excitación de 40 kV, corriente de 40 mA, velocidad de barrido 0,05 (2θ / seg), 2θ ángulo entre 10° a 60° , el difractograma fue analizado con los programas computacionales Eva drx de Bruker y Xpert de Panalytical encontrando las fases mineralógicas en la materia prima de partida antes del proceso de molienda. En la figura 4.15 se muestra el difractograma de la materia prima utilizada.

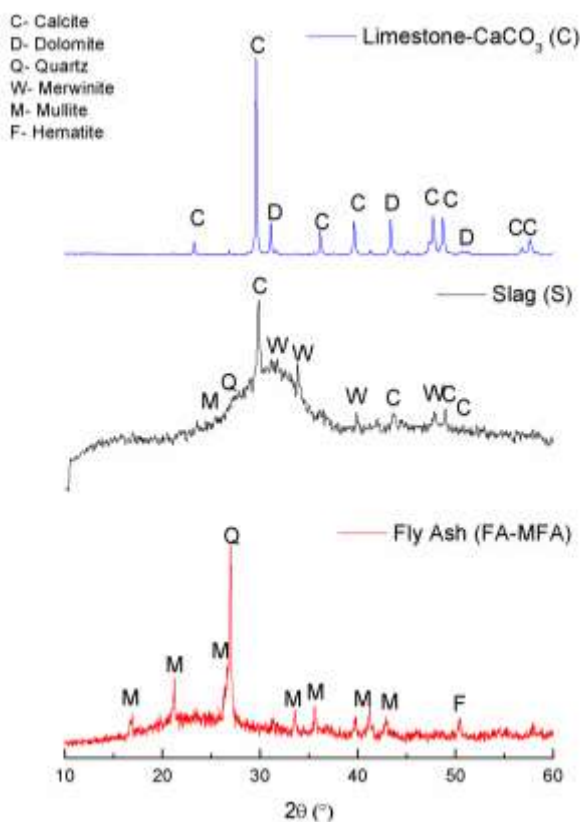


Fig.4.15 Difractogramas de la materia prima utilizada.

El difractograma muestra las fases mineralógicas presentes en los subproductos, estas fases son comúnmente encontradas en dichos materiales en la ceniza volante tales como la mullita, el cuarzo y la hematita. En la escoria la fase de la calcita y merwinita. En la caliza pulverizada (CaCO_3) la fase de calcita.

4.1.1 g) MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO. (SEM)

Para el análisis microestructural se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca *JEOL JSM-6490LV*, las muestras se recubrieron con una fina capa de oro para hacer la muestra más conductora y para obtener una mejor resolución (ver fig. 4.16), el análisis fue realizado junto con un espectrómetro (EDS) INCA-Sight de los instrumentos de Oxford de energía dispersiva de rayos X.



Fig.4.16 Recubrimiento con oro de los materiales analizados en MEB.

La figura 4.17 muestra la morfología de la materia prima empleada en el inciso a) una morfología típica de la escoria de alto horno sin moler, b) escoria molida, en el inciso c) la ceniza volante sin moler muestra tener una morfología de cenosferas y plerosferas y en el inciso d) se muestra como el proceso de molienda influye en la morfología, se logra romper con la forma típica de esferas característica en la ceniza volante.

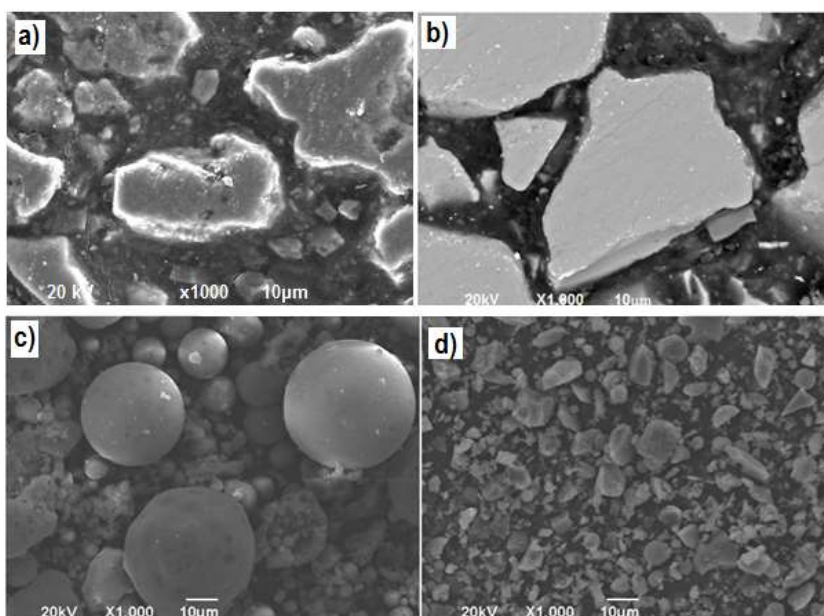


Fig. 4.17. Morfología materia prima utilizada.

4.1.1 h) ABSORCIÓN ATÓMICA EN CALIZA EXPUESTA EN SOLUCIÓN ALCALINA.

Se determinó mediante la técnica de absorción atómica la disolución de la caliza en soluciones altamente alcalinas , para la prueba se utilizó como materia prima, los polvos de caliza en tamaño promedio de 28 μm respectivamente se agitaron las muestras y se mantuvieron durante 24 horas en inmersión y agitación constante, para posteriormente determinar la cantidad de calcio disuelto en la solución alcalina , la tabla. 4.4 muestra el porcentaje de calcio disuelto.

Tabla.4.4. Porcentaje de calcio disuelto en soluciones de hidróxido de sodio.

Solución	NaOH a 4M	NaOH a 8M
CaCO ₃ disuelto en Ca ⁺	Ca ²⁺ disuelto al 0.2%	Ca ²⁺ disuelto al 0.0 %

4.1.1 i) PROPORCIONAMIENTO Y DOSIFICACIÓN DE MEZCLAS.

Se realizaron proporciones y dosificaciones de mezclas basadas en cantidades de material de subproducto disponible, escoria, escoria-ceniza, escoria- ceniza molida, escoria-ceniza molida-caliza en algunas pastas se utilizaron relaciones líquido-sólido de 0.30, 0.25 y 0.22, Utilizando como solución alcalina activadora hidróxido de sodio (NaOH) en concentraciones molares 4M, 6M, 8M y 12M. Tal como lo muestra la tabla 4.5. Los especímenes de pastas elaborados fueron curados a una humedad relativa al 100% (bajo agua) con la finalidad de determinar que mezcla puede desarrollar mejores propiedades mecánicas similares a cementantes tradicionales.

Tabla. 4.5. Dosificación-proporción de mezclas realizadas a diferentes relaciones en curado saturado.

EXPERIMENTACIÓN ETAPA I - CURADO SATURADO 25°C													
Descripción (% en masa)	Mezcla	NaOH-4M			NaOH-6M			NaOH-8M			NaOH-12M		
		Relación L/s											
100% Escoria	100S	0.30	0.25	0.22	0.30	0.25	0.22	0.30	0.25	NM	0.30	0.25	NM
80% Escoria + 20% Ceniza Volante	80S20FA	0.30	0.25	NM	0.30	0.25	0.22	0.30	0.25	0.22	NM	NM	NM
60% Escoria + 40% Ceniza Volante	60S40FA	0.30	NM	NM	NM	NM	NM	0.30	NM	NM	NM	NM	NM
80% Escoria + 20% Ceniza Volante Molida	80S20MFA	0.30	0.25	0.22	0.30	0.25	NM	0.30	0.25	NM	0.30	0.25	NM
60% Escoria + 40% Ceniza Volante Molida	60S40MFA	0.30	0.25	NM	0.30	0.25	NM	0.30	0.25	NM	0.30	0.25	NM
100% Escoria + 5% Caliza pulverizada	100S5C	NM	0.25	0.22	NM	0.25	0.22	0.30	0.25	NM	0.30	0.25	NM
80% Escoria + 20% Ceniza Volante Molida + 5% Caliza pulverizada	80S20MFA5C	NM	0.25	NM	NM	0.25	NM	0.30	0.25	NM	0.30	0.25	NM
60% Escoria + 40% Ceniza Volante Molida + 5% Caliza pulverizada	60S40MFA5C	0.30	0.25	NM	0.30	0.25	NM	0.30	0.25	NM	NM	0.25	NM

Para el estudio de las pastas mediante curado controlado se proporcionaron y dosificaron mezclas para elaborar pastas de cemento binarias (escoria-ceniza) y pastas de cemento ternarias (escoria-ceniza-caliza) partiendo de los resultados de los ensayos de compresión de las pastas en curado saturado. Las mezclas con mayor cantidad de escoria se activaron con una solución activadora 4M de NaOH curadas a una temperatura de 25°C con humedad saturada al 100%, para las mezclas con mayor cantidad de ceniza volante se controló la molaridad de la solución activadora 8M de NaOH curadas a vapor de agua a una temperatura de 80°C. En esta etapa la ceniza volante utilizada como FA fue tamizada y se utilizó lo que pasa por la malla 100 ósea lo retenido en malla 200 y la caliza pulverizada se tamizó y se utilizó lo retenido en malla 200. Cabe mencionar que en estado anhidro las mezclas se sometieron a un proceso de homogenización de 80 minutos para obtener una buena distribución de partículas y con ello lograr una mejor activación. En la tabla 4.6 se muestran las proporciones de dichas mezclas para la elaboración de pastas que se curaron mediante temperaturas controladas.

Tabla 4.6 Dosificación-proporción de mezclas para activarlas con NaOH 4M y 8M en temperatura de curado controlada.

EXPERIMENTACIÓN ETAPA I - CURADO CONTROLADO					
Descripción	Mezcla	NaOH-4M/25°C		NaOH-8M/80°C	
		Relación l/s		Relación l/s	
100% Escoria	100S	0.30	0.25	No se realizaron mezclas a esta molaridad.	
100% Escoria + 5% Caliza pulverizada	100S5C	0.30	0.25		
60% Escoria +40% Ceniza Volante	60S40FA	0.40	0.35		
60% Escoria +40% Ceniza Volante Molida	60S40MFA	0.30	NM		
60% Escoria + 40% Ceniza Volante Molida + 5% Caliza pulverizada	60S40MFA5C	0.30	NM		
100% Ceniza volante + 5% Caliza pulverizada	100FA5C	No se realizaron mezclas a esta molaridad.		0.40	NM
100% Ceniza volante molida + 5% Caliza pulverizada	100MFA5C			0.40	0.35
40% Escoria + 60% Ceniza volante	40S60FA			0.40	NM
40% Escoria + 60% Ceniza volante + 5% Caliza pulverizada	40S60FA5C			0.40	NM
40% Escoria + 60% Ceniza volante molida	40S60MFA			NM	0.35
40% Escoria + 60% Ceniza volante molida + 5% Caliza pulverizada	40S60MFA5C			0.35	NM
40% Escoria + 60% Ceniza volante molida + 5% Caliza pulverizada	40S60MFA5C			NM	0.30
40% Escoria + 60% Ceniza volante molida + 5% Caliza pulverizada	40S60MFA5C			NM	0.30

4.1.1 j) PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN ACTIVADORA.

Para la preparación de la solución activadora de hidróxido de sodio (NaOH), para la activación de pastas de cementos sintetizados en las etapas de curado saturado (4M,6M,8M,12M/25°C HR 100%) y curado controlado (4M-25°C y 8M-80°C) se utilizaron concentraciones molares desde 4M hasta 12M, se utilizó hidróxido de sodio (NaOH) grado reactivo en forma de grano diluidas en agua destilada. Para la activación del curado controlado, se utilizó hidróxido de sodio (NaOH) grado industrial comercial para preparar la solución alcalina activadora.

El grado reactivo contiene una mayor cantidad de Na_2CO_3 , pero no contiene NaO en cambio el grado industrial contiene menor cantidad de Na_2CO_3 y mayor cantidad de NaO ambos reactivos contienen poca cantidad de Fe y Ni a su vez contienen el 98% de NaOH . La composición química fue suministrada por los proveedores tal como se muestra en la tabla. 4.7.

Tabla.4.7. Composición química del NaOH utilizado para preparar la solución activadora.

Hidróxido de Sodio (NaOH)	NaOH	Na_2CO_3	Na_2O	Fe	Ni
Grado Reactivo (%)	98	1	-	0.001	0.1
Grado Industrial (%)	98.54	0.2494	76.37	0.00041	0.00013

En la figura 4.18 se muestra la manera de preparación a grosso modo de la solución activadora. El NaOH fue vaciado en 1Lt de agua destilada con un tiempo de agitación de 30 minutos para disolver las partículas de NaOH en el agua destilada, cabe mencionar que debido a las altas concentraciones molares la solución libera una gran cantidad de calor, por lo que el NaOH era suministrado en pequeñas cantidades para poco a poco mejorar la disolución y evitar evaporación del agua de reacción.



Fig.4.18 Preparación de la solución activadora a base de hidróxido de sodio.

4.1.1 k) SINTESIS DE CEMENTOS (AMASADO, PRUEBAS EN ESTADO FRESCO, TIPO DE CURADO Y PRUEBAS EN ESTADO ENDURECIDO).

Después de realizar la homogenización de 80 minutos se llevó a cabo el proceso de amasado a diferentes tiempos respecto a las normativas que rigen el procedimiento de amasado en pastas de cemento portland según ASTM C305 (*Práctica estándar para la mezcla mecánica de cementos hidráulicos y morteros de consistencia plástica*). Esto debido a la diferencia de trabajabilidad de las pastas activadas alcalinamente. La mezcladora utilizada fue una mezcladora de 3 velocidades a 25 watts para pastas y morteros. La figura. 4.19 muestra diferentes tipos de pastas, en el inciso (a) amasado, el inciso (b) pasta cohesiva de alta consistencia y el inciso (c) muestra una menor consistencia debido a la baja relación líquido/sólido y la variación en los tamaños de partícula.



Fig.4.19 Procedimiento de amasado y consistencia de pastas.

Se determinó mediante el ensayo de fluidez la trabajabilidad de las pastas elaboradas mediante la norma europea UNE EN 1015-3(Determinación de la consistencia del mortero fresco (por la mesa de sacudidas) y la norma americana ASTM C 230-14(Especificación estándar para la tabla de flujo para su uso en ensayos de cemento hidráulico) en la figura 4.20 se muestra la mesa de sacudidas donde se mide en centímetros la masa desplazada sobre el plato redondo del equipo, tal como lo marcan las normativas mencionadas. La fluidez es el aumento del diámetro de la muestra, expresado como un porcentaje del diámetro de la base mayor del molde. El uso de éste ensayo ayuda a determinar la trabajabilidad en las pastas elaboradas.

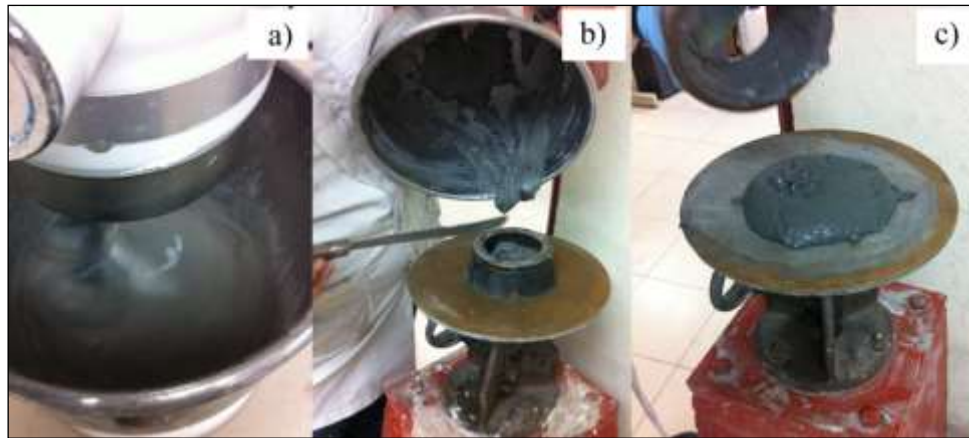


Fig.4.20 Mesa de sacudidas utilizada para la medición de la fluidez.

Las pastas fueron vaciadas en moldes de policloruro de vinilo (PVC) de medidas de 2.54cm x 5.08 cm (inciso a), teniendo como resultado especímenes con las medidas mencionadas (inciso b) tal como lo muestra la figura.4.21.



Fig.4.21 a) Moldes de PVC utilizados y b) especímenes elaborados.

Para el curado saturado se curó a una humedad relativa al 100% a una temperatura de 25°C sumergidas en recipiente de plástico con agua tal como lo muestra la figura 4.22.



Fig.4.22 Esquema del curado sumergido a 28 días.

En la etapa del curado controlado se realizó un curado a temperaturas controladas a 25°C y 80°C por 24 horas, después de las 24 horas se llevó a una cámara de curado a una temperatura de 25°C a una humedad relativa del 90% hasta los 28 días. Esto con la finalidad de analizar el efecto de la reactividad de la molienda mecánica en la ceniza volante y de las adiciones de caliza pulverizada. En la figura.4.23 se muestra en el inciso a), el tipo de curado para las mezclas con altos contenidos de escoria activadas con NaOH a 4M, se sometieron a un curado controlado de laboratorio a una temperatura de 25°C a una humedad relativa del 90%, por otra parte las pastas con altos contenidos de ceniza volante y ceniza volante molida activadas con NaOH-8M se curaron a una temperatura a vapor de agua a 80°C en las primeras 24 horas para una aceleración en las reacciones durante las primeras horas posteriormente se curaron a 25°C hasta los 28 días.

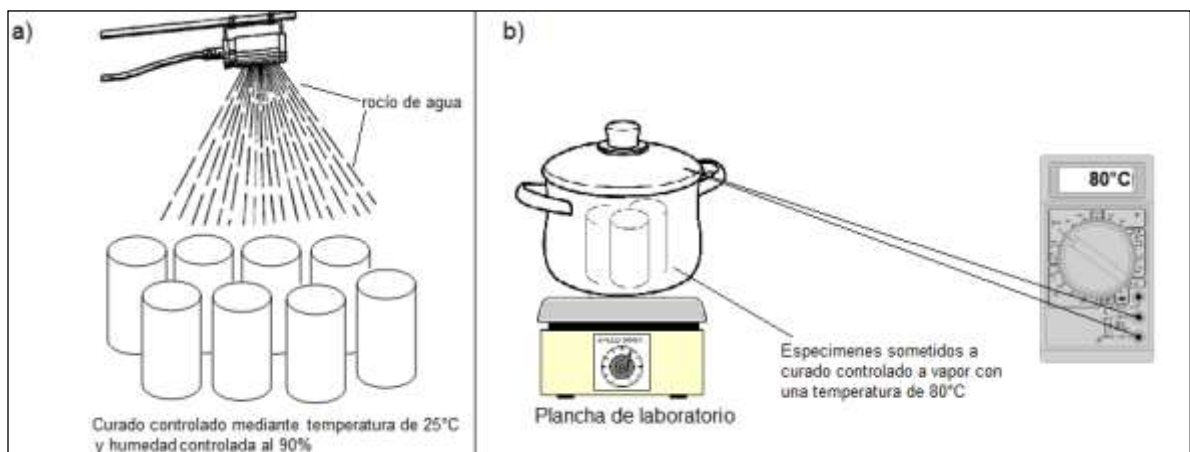


Fig.4.23 Descripción gráfica de los tipos de curado que se realizaron los diferentes especímenes en la etapa de curado controlado.

En estado endurecido se realizaron los ensayos mecánicos a compresión en la prensa hidráulica modelo *Dx series M47-14276-EN*, marca Instron controlando la velocidad de carga a 200 kg por minuto para evitar una falla abrupta en los cilindros de dimensiones de 2.54 cm x 5.08 cm.

La máquina de ensayos cuenta con un software al que se le introducen los datos de la geometría del espécimen y la velocidad de carga con la que debe trabajar, de esta manera se controlan los parámetros (velocidad de carga y tamaño del espécimen). En la figura 4.24 se muestra la colocación del espécimen al centro del dispositivo de la máquina de ensaye para su análisis mecánico a compresión, cabe mencionar que los especímenes se deben limar en la parte superior e inferior del espécimen para una tener una mejor superficie de contacto con los cabezales de la máquina universal y evitar mediciones erróneas. En el ensaye de compresión también se recomienda limpiar todas los remanentes de ensayos de probetas ya que esto también puede interferir en los resultados.



Fig. 4.24 Acoplamiento del espécimen en la máquina de ensayos mecánicos.

En la figura 4.25 se muestran los especímenes elaborados, el tipo de falla en el ensaye por compresión y la máquina utilizada para los ensayos mecánicos.

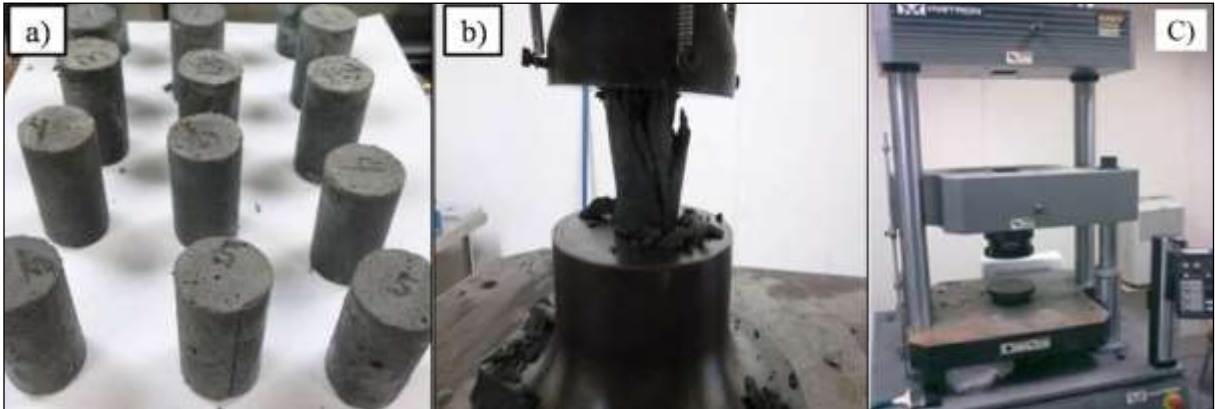


Fig. 4.25a) Probetas elaboradas, b) Ensaye y c) Equipo Instron.

4.2 ETAPA 2: SÍNTESIS DE CEMENTOS ALCALINOS CURADOS A TEMPERATURA CONTROLADA 25°C Y 65°C.

4.2.1 ACONDICIONAMIENTO DE LA MATERIA PRIMA Y ANALISIS QUÍMICO.

La síntesis de cementos alcalinos en la etapa 1 mostró mediante los resultados de compresión y caracterización en microscopia electrónica que ciertas pastas presentaron un mejor desempeño respecto a otras dependiendo de la molaridad de la solución activadora y dosificación de las mezclas. Para la elaboración de pastas esta etapa se utilizó escoria, ceniza volante molida y caliza pulverizada, por lo que fue necesario preparar el material para la elaboración de las mismas.

En la figura 4.26 se muestra el acondicionamiento mediante molienda mecánica con el mismo método descrito en la etapa 1.



Fig.4.26 Acondicionamiento de materia prima para elaboración de pastas de la etapa 2.

La materia prima acondicionada de la etapa 2 fue analizada mediante la técnica de fluorescencia de rayos x obteniendo los resultados que se muestran en la tabla 4.8.

Tabla. 4.8 Composición química de la materia prima utilizada para la etapa 2.

Materia prima	Na₂O	MgO	Al₂O₃	SiO₂	P₂O₅	SO₃	K₂O	CaO	TiO₂	MnO	Fe₂O₃	BaO
Escoria	0,29	8,11	7,87	25,65	0,03	2,19	0,32	39,71	0,61	0,15	1,06	0,04
Ceniza volante (MFA)	1,68	1,75	20,34	47,20	0,81	1,69	1,49	8,36	1,10	0,03	6,80	0,22
Caliza pulverizada (C)	0,00	1,10	0,50	1,15	0,00	0,00	0,00	97,00	0,25	0,00	0,00	0,00

4.2.2 DOSIFICACIÓN-PROPORCIÓN DE LAS MEZCLAS PARA ELABORACIÓN DE PASTAS.

Para la experimentación de la etapa 2, las pastas con mayor contenido de escoria fueron activadas con NaOH-4M curadas a una temperatura de 25°C a una humedad controlada (80% HR) y para pastas elaboradas con mayor contenido de ceniza volante curadas a una temperatura de 65°C por 20 horas después de ese tiempo se llevaron a cuarto de curado a una temperatura de 25°C hasta la edad de 28 días. Se realizaron las proporciones y dosificación de las mezclas como se muestra en la tabla 4.9.

Tabla. 4.9 Dosificación proporción de mezclas para pastas curadas en ambientes controlados.

EXPERIMENTACIÓN ETAPA 2 - CURADO CONTROLADO			
Descripción	Mezcla	NaOH-4M/25°C	NaOH-8M/65°C
		Relación l/s	Relación l/s
100% Escoria	100S	0.30	Estas mezclas no se estudiaron a estas condiciones
100% Escoria + 5% Caliza pulverizada	100S5C		
100% Escoria + 10% Caliza pulverizada	100S10C		
60% Escoria + 40% Ceniza volante molida	60S40MFA	0.35	
60% Escoria + 40% Ceniza volante molida + 5% Caliza pulverizada	60S40MFA5C		
60% Escoria + 40% Ceniza volante molida + 10% Caliza pulverizada	60S40MFA10C		
40% Escoria + 60% Ceniza volante molida	40S60MFA	Estas mezclas no se estudiaron a estas condiciones	0.35
40% Escoria + 60% Ceniza volante molida + 5% Caliza pulverizada	40S60MFA5C		
40% Escoria + 60% Ceniza volante molida + 10% Caliza pulverizada	40S60MFA10C		
100% Ceniza volante molida	100MFA	0.40	
100% Ceniza volante molida + 5% Caliza pulverizada	100MFA5C		
100% Ceniza volante molida + 10% Caliza pulverizada	100MFA10C		

4.2.2 a) HOMOGENIZACIÓN DE LAS MEZCLAS ANHIDRAS Y GRANULOMETRIA.

Se prepararon cargas de 500 gr de material de cada tipo de mezcla mencionadas en la tabla 4.9 para ser depositados en un tambor rotatorio de homogenizado para obtener una distribución uniforme de partículas y con ello una mejor activación alcalina. En la figura 4.27 se muestra el proceso de homogenizado llevado a cabo en el laboratorio de cementos del instituto de ciencias de la construcción Eduardo Torroja del consejo superior de investigaciones científicas de España.

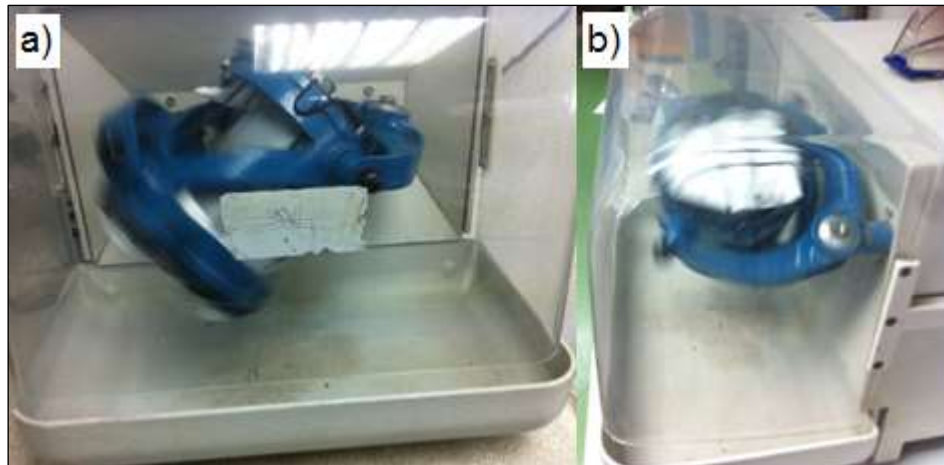


Fig.4.27 Proceso de homogenizado de los materiales para la obtención de mezclas binarias.

Después del proceso de dosificación y mezclado por homogenización por tiempo de 1 hora en el tambor homogenizador, se prosiguió a analizar mediante análisis granulométrico la escoria, la ceniza volante molida y la mezcla 60S40MFA que se muestra la figura 4.28, cabe mencionar que la caliza pulverizada no aparece en esta grafica ya que se utilizó el tamaño de $28\mu\text{m}$ de la etapa 1.

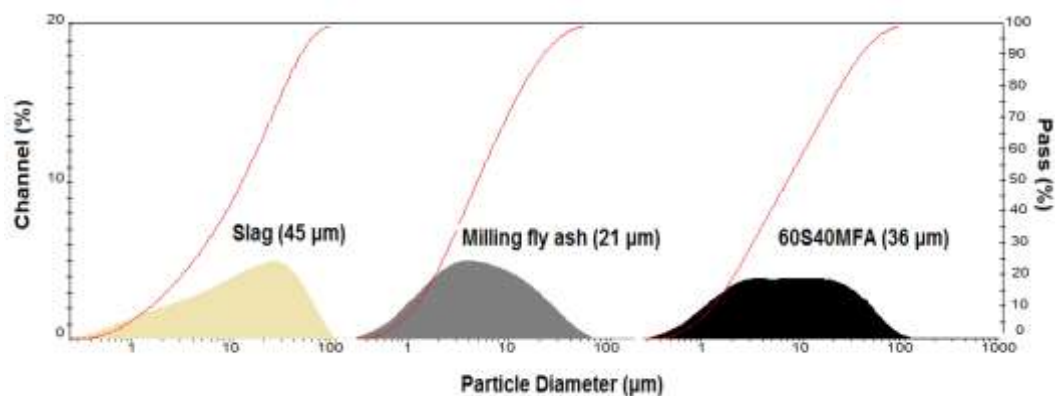


Fig. 4.28 Análisis granulométrico y tamaño de partícula de los materiales utilizados en la etapa 2.

4.2.2 b) AMASADO Y ELABORACIÓN DE PASTAS DE CEMENTO.

Para la obtención de los especímenes de pastas se llevo a cabo el proceso de amasado. El amasado se llevó a cabo por un tiempo de 3 minutos contando desde que se añade la solución alcalina activadora. El equipo utilizado fue un taladro de banco con adaptación de paleta de mezclado para la manipulación y homogenizado en el amasado de las pastas (ver figura 4.29).



Fig.4.29 Procedimiento de amasado en las pastas de la etapa 2.

Después del amasado se prosiguió a vaciar las pastas en moldes metálicos de 1cm x 1cm x 5cm, tal como se muestra en la figura 4.30. El molde es para capacidad de 6 muestras por colada.



Fig. 4.30 Molde metálico utilizado para la elaboración de probetas en la etapa 2.

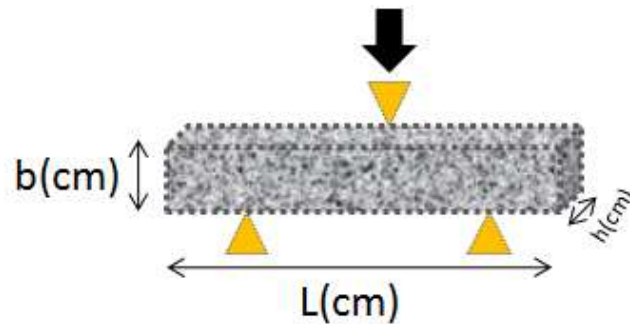
4.2.2 c) FABRICACIÓN DE PROBETAS Y ENSAYOS MECÁNICOS.

Las pastas elaboradas fueron vaciadas en los moldes para la obtención de probetas en forma de barras rectangulares de 1cm x 1cm x 5cm. En la figura 4.31 se muestra en el inciso (a) las pastas recién vaciadas aun en estado fresco y en el inciso (b) se muestran las probetas en el cuarto de curado a una temperatura de 25°C.



Fig. 4.31 Pastas elaboradas en moldes de barras.

Los especímenes elaborados en forma de barra se ensayaron a flexión y compresión para determinar sus propiedades físico-mecánicas. Las probetas fueron ensayadas en una máquina de ensayos de flexión y una máquina universal de pruebas mecánicas del departamento de cementos del instituto ciencias de la construcción Eduardo Torroja (ver fig.4.32). A continuación se muestra el principio físico de funcionamiento del ensayo de flexión.



$$\sigma = \frac{3.F.L}{2.b.h^2} \quad (1)$$

Donde: F = Fuerza (N), L= Distancia entre puntos (cm), b= Anchura (cm), h= Altura (cm)



Fig. 4.32 Ensayo mecánico de probetas de pastas de cementos alcalinos.

De las muestras fracturadas en los ensayos mecánicos de flexión y compresión, se colectaron muestras para los análisis de difracción de rayos x (DRX) y con ello determinar las fases cristalinas o amorfas de reacción según los espectros resultantes, a su vez también se colectaron muestras para el análisis de espectroscopia de infrarrojo (FTIR) para determinar los cambios químicos estructurales en los geles de hidratación. En la figura 4.33 se muestra el procedimiento en la preparación de polvos, dichos polvos se lavaron con acetona y etanol, deteniendo así la hidratación a diversas edades para realizar los análisis de DRX y FTIR.



Fig. 4.33 Procedimiento para detener la hidratación y analizar mediante DRX y FTIR.

4.3 TÉCNICAS INSTRUMENTALES.

4.3.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).

La técnica de espectroscopia infrarroja se utilizó en este trabajo en la caracterización de los materiales de partida, así como en el seguimiento de la hidratación de las pastas a las edades analizadas. Los espectrofotómetros utilizados fueron un ATTI MATTSON Génesis y un Nicolet 6700 de Thermo Scientific.

En todos los ensayos se empleó el método del comprimido de KBr (Bromuro potásico). Para ello, se mezcló 1 mg de muestra sólida (polvos de la pasta de cemento seca) con 300 mg de Bromuro de Potasio (KBr) en mortero de ágata y posteriormente se compactó a vacío en una prensa hidráulica especial hasta obtener una pastilla transparente que se coloca en la trayectoria del haz infrarrojo. Los espectros se obtuvieron a partir de 64 barridos en el rango de 4,000 a 400 cm^{-1} .

En la figura 4.34 se muestra como se homogeniza y muele en un mortero de ágata los materiales mencionados para después colocarlos en prensa hidráulica y generar la pastilla a analizar.



Fig. 4.34 Preparación de pastilla para el análisis mediante FTIR.

4.3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Se utilizó la técnica de difracción de rayos x para determinar cualitativamente la composición mineralógica de las mezclas anhidras y para dar seguimiento a la composición mineralógica de las pastas hidratadas, fundamentalmente estudiar el efecto de las adiciones de caliza pulverizada utilizadas en algunas pastas de la etapa 2 del trabajo. Se utilizó un difractómetro D8 advance, de BRUKER AXS, con un detector ultra rápido de RX “Lynxeye”, ánodo de Cu de 2,2 kW, sin monocromador. Las medidas se realizaron de 5 a 60° (2θ) durante 24 minutos. El generador de tensión (tubo de rayos X) trabajó a 40 kV y 30 mA (ver fig. 4.35), la muestra no se giró durante la medida y se utilizó para la caracterización de los cementos anhidros empleados y de las fases sintetizadas.



Fig.4.35 Modelo de difractómetro D8 advance BRUKER AXS modelo similar al utilizado.

4.3.3 CALORIMETRÍA DE CONDUCCIÓN ISOTERMA.

El estudio de la hidratación de las pastas se monitorizó en un calorímetro de conducción isoterma TAM Air de Thermometric perteneciente al laboratorio de cementos del Instituto Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (se muestra en la figura 4.36) , que consta de un bloque único con ocho canales para ocho medidas simultáneas. Cada canal es doble, uno para la muestra y otro para la referencia que debe tener la misma capacidad calorífica que la muestra a analizar.

El bloque calorimétrico está termostatzado por una corriente de aire forzado a través de un módulo Peltier. Cuando se produce el calor en la muestra la temperatura del módulo cambia y se genera un voltaje proporcional al flujo de calor a través del módulo Peltier. Tanto las muestras como las referencias se introducen en una ampolla de vidrio que posteriormente se sella para evitar pérdidas de calor.



Fig.4.36 Calorímetro TAM Air de Thermometric.

Para el cálculo se establecieron los coeficiente patrón del cemento portland y del agua para el posterior calculo de la relación de coeficientes, cabe mencionar que la relación liquido solido juega un papel importante en el cálculo de dichos coeficientes.

4.3.4 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TG) Y TÉRMICO DIFERENCIAL (ATD)

El equipo utilizado fue un TGA-DCS-DTA Q600 de TA Instruments con doble brazo, uno para muestra y otro para referencia, el equipo utilizado se muestra en la figura 4.37.

El programa de evolución de la temperatura utilizado fue el siguiente: se incrementó la temperatura a 10 °C/min desde 25 hasta 100 °C y se mantuvo a esta temperatura durante una hora, para asegurar la pérdida de agua libre. Se pesaron aproximadamente 20 mg de muestra y la cantidad equivalente de Al₂O₃ como referencia. La sensibilidad de la balanza es de 0,1 µg.



Fig. 4.37 Equipo para análisis térmico.

Las pastas de cemento alcalino analizadas fueron 100S , 100S10C, 100MFA , 100MFA10C, 60S40MFA, 60S40MFA10C, con su respectivo proporcionamiento y relación líquido/sólido, paralelamente también se analizó el estudio de caliza en H₂O y caliza en NaOH-4M para determinar si existían cambios en la caliza debido a la interacción con la soluciones acuosas.

4.3.5 ANÁLISIS DE DISOLUCIÓN DE CALIZA.

Para determinar si las adiciones de caliza influyen en las reacciones de hidratación y en la formación de geles se realizó un estudio colocando las partículas y polvos de piedra caliza pulverizada en 2 soluciones: agua destilada e hidróxido de sodio (NaOH) para determinar químicamente si se lograba atacar la superficie de la partícula de caliza y con ello determinar si los productos de reacción lograban interferir en las propiedades de los cementos alcalinos. En la figura 4.38 se muestra como se obtuvieron las partículas de caliza tamizadas por una malla No.18 (1 mm - ibertest) para lograr obtener muestras que pudieran ser manipulables para su análisis posterior en microscopia electrónica de barrido.



Fig. 4.38 Preparación y tamizado de la caliza para el análisis en solución alcalina.

En la figura 4.39 se muestra la preparación de la solución, las partículas y polvos fueron secados al horno por 24 horas a una temperatura de 100°C para después ser depositados dentro de las soluciones por 28 días.

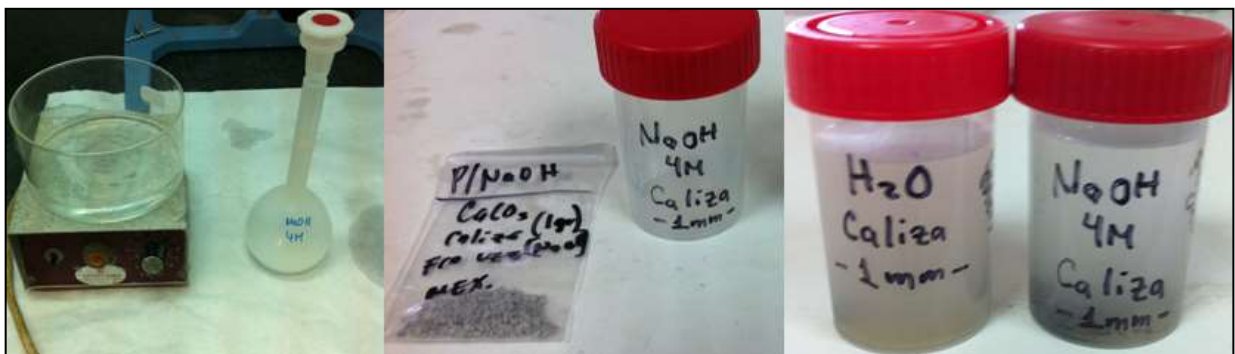


Fig.4.39 Preparación de NaOH-4M y ataque de polvos de caliza en solución alcalina.

CAPITULO 5 - RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 RESULTADOS ETAPA 1.

En relación al procedimiento experimental se presentan los resultados de análisis y ensayos en las diferentes etapas evaluadas.

5.1.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA.

En el presente estudio dentro del análisis se generaron resultados de acuerdo al procedimiento experimental mencionado y detallado en el capítulo 4 de metodología experimental. En el análisis de la caracterización se utilizó la difracción de rayos x para determinar las fases mineralógicas cristalinas y amorfas. Conforme a dicho análisis en la figura 5.1 se muestran los difractogramas de la escoria, caliza, ceniza volante molida y ceniza volante sin moler en rangos de 10° a 60° con respecto al ángulo 2θ , la fase de la calcita en la escoria se encuentra en 25° y 29° (PDF #01-083-1762), la fase de merwinita en 33° , 45° , 47° y 49° (PDF# 088-0778, PDF#00-035-0591). En la caliza los picos característicos de la calcita coinciden en los ángulos 25° , 29° , 36° , 39° , 42° , 47° , 49° y 57° . (calcita PDF# 083-0577; dolomita PDF#083-0578; PDF#01-84-2065). Cabe indicar que el análisis químico por fluorescencia de rayos en la caliza muestra un traslape en las fase de calcita y dolomita que también pudiera encontrarse debido a que la caliza proviene de fuente de mineral natural y puede contener otros óxidos metálicos tales como Si y Ti. Dentro del análisis la ceniza volante muestra las fases de mullita, 17° , 21° , 35° , 41° y 59° (PDF#015-0776; PDF#084-1205), cuarzo en 28° (PDF#078-2315; PDF#078-1253) y hematita en 51° (PDF#00-033-0664) típicamente presentes en estos materiales suplementarios.

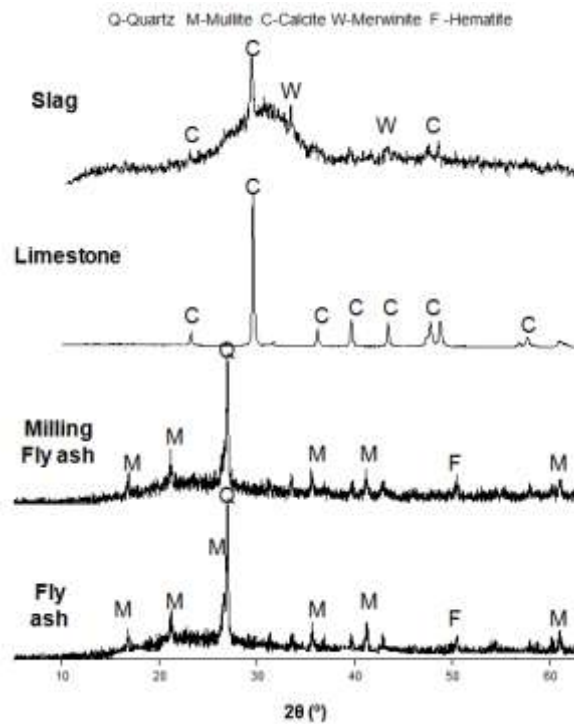


Figura 5.1 Fases mineralógicas de la materia prima empleada en la etapa 1.

En relación a la caracterización en la figura 5.2 se muestra la microestructura de la ceniza volante sin moler y la ceniza volante molida con su respectivo SEM/EDX donde se pueden observar cenizas volantes cenosferas y plerosferas que al momento procesarlas mediante molienda mecánica la molienda provoca el rompimiento de las esferas huecas y se obtiene una morfología angulosa. Esto indica que la ceniza volante molida muestra mayor área superficial que la ceniza volante sin moler.

Por otra parte el análisis muestra que Las líneas punteadas color rojo son las esferas completas, mientras que las línea punteada amarilla muestra las esferas huecas y los líneas en forma de cuadros muestran la morfología típica de partículas de cuarzo presentes en la materia prima. En relación a las imágenes estas fueron tomadas a 20 kV en aumento de x1,000 en ceniza volante sin moler y 20 kV en aumento de x6000 en ceniza volante molida.

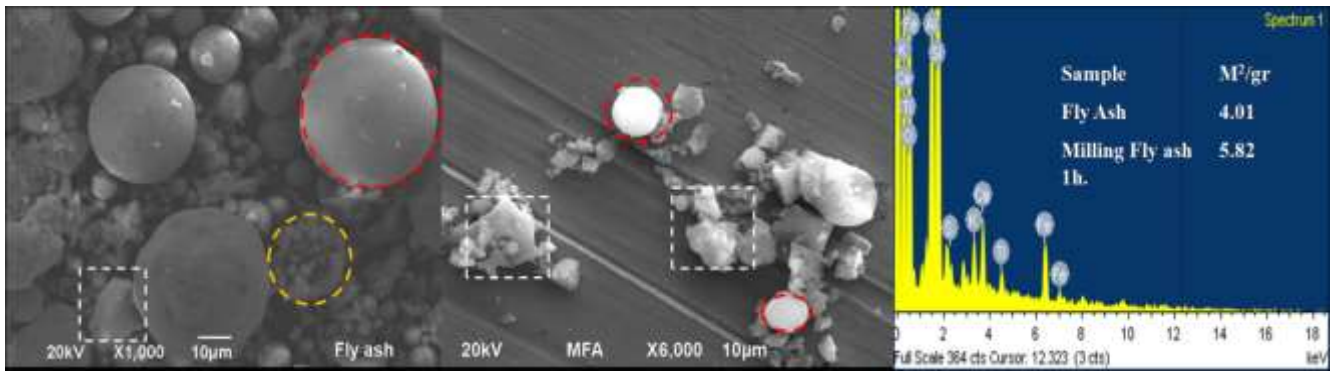


Fig.5.2 Microestructura y morfología de la ceniza volante antes y después de moler.

Dentro de los análisis químicos de la ceniza volante determinados mediante SEM/EDX en la tabla 5.1 se muestran los porcentajes en peso, en atómico y compuesto, los resultados de los análisis indican mayores proporciones de Al, Si y bajos contenidos de Ca. De esta manera se comprueba que la ceniza volante utilizada cumple con los requerimientos según ASTM 618 se clasifica como tipo F.

Tabla 5.1. Análisis químico por EDX de la ceniza volante molida (MFA).

CENIZA (MFA) Elemento	Peso (%)			Atómico (%)			Compuesto (%)		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c
C	16.81	18.16	15.42	23.05	24.60	21.56	61.58	66.55	56.51
Al	5.58	4.63	6.00	3.41	2.79	3.73	10.55	8.76	11.34
Si	12.06	10.30	13.61	7.08	5.96	8.13	25.81	22.03	29.11
Ca	0.74	0.66	0.94	0.30	0.27	0.39	1.04	0.93	1.32
Fe	0.80	1.35	1.33	0.24	0.39	0.40	1.03	1.74	1.72
O	64.01	64.89	62.69	65.92	65.98	65.78	-	-	-
Totals	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Por otra parte los resultados del análisis SEM/EDX de la ceniza volante molida se indican en la figura 5.3 en los incisos a, b y c se muestran las imágenes de la ceniza volante molida con su respectivo EDX donde los picos muestran los elementos característicos de la ceniza volante en mayor proporción Al, Si, Ca y Fe. De este modo la ampliación de la imagen en aumentos muestra que a pesar de moler durante 1 hora aun pueden existir partículas de ceniza sin moler, según el SEM/EDX muestra que la composición química correspondiente a la ceniza volante cumple con los requerimientos descritos en la normativas para uso de ceniza volante en cementos portland y como material suplementario alternativa (ASTM C618 y ASTM C535).

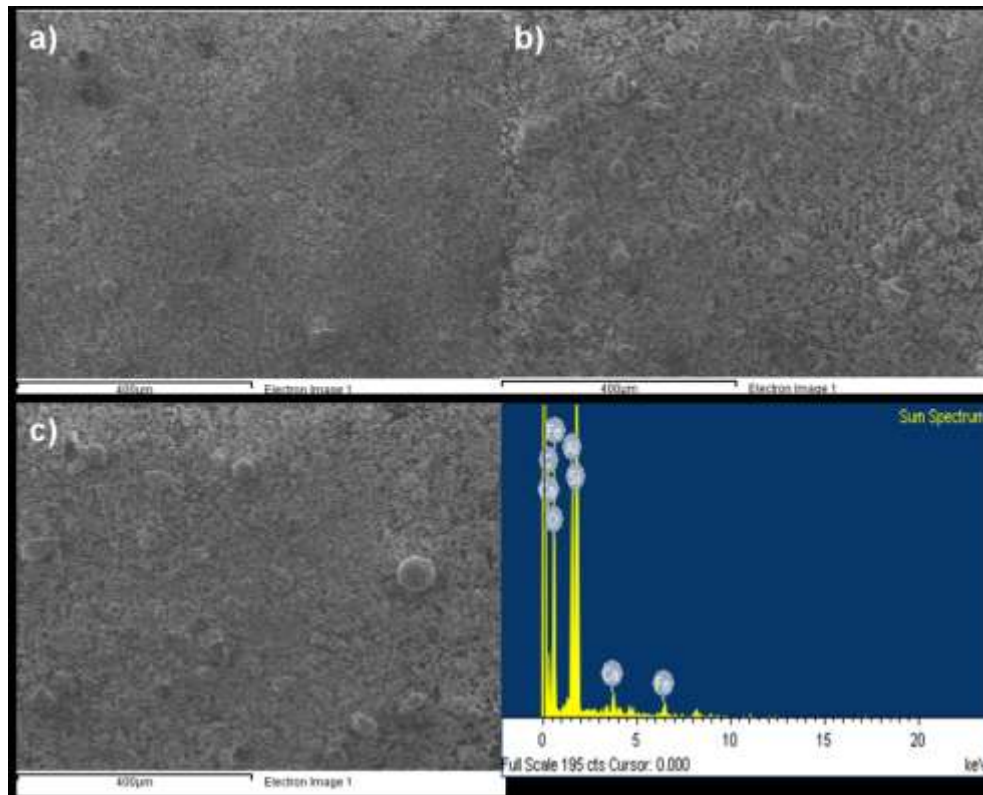


Fig.5.3 a Análisis químico por SEM/EDX de la ceniza volante molida x400µm.

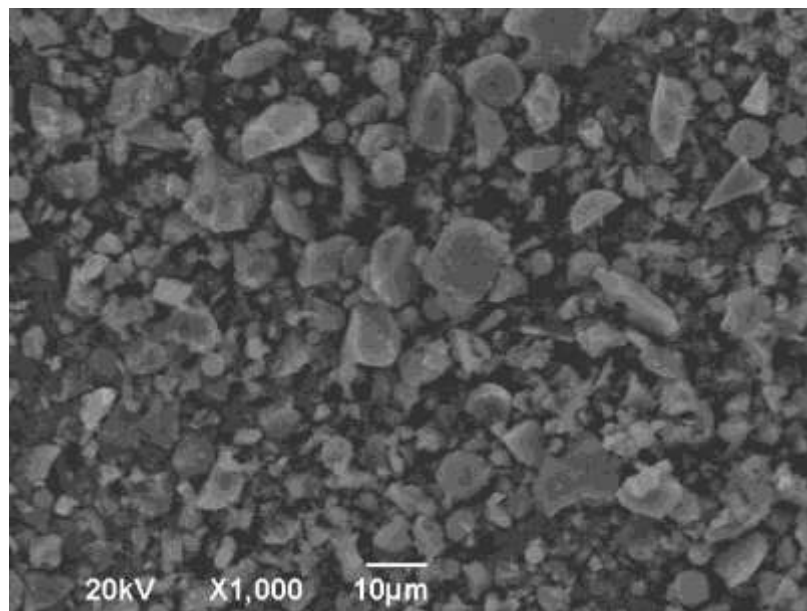


Fig. 5.3 d, Morfología de la MFA molida durante 1 hora de procesamiento.

En relación al análisis microestructural de la escoria de alto horno sin moler, en la figura 5.4 muestra el análisis SEM/EDX que indica los picos más intensos en Si y Ca con cantidades similares de Mg y Al. La imagen aporta que la escoria contiene micro poros debido al proceso de obtención.

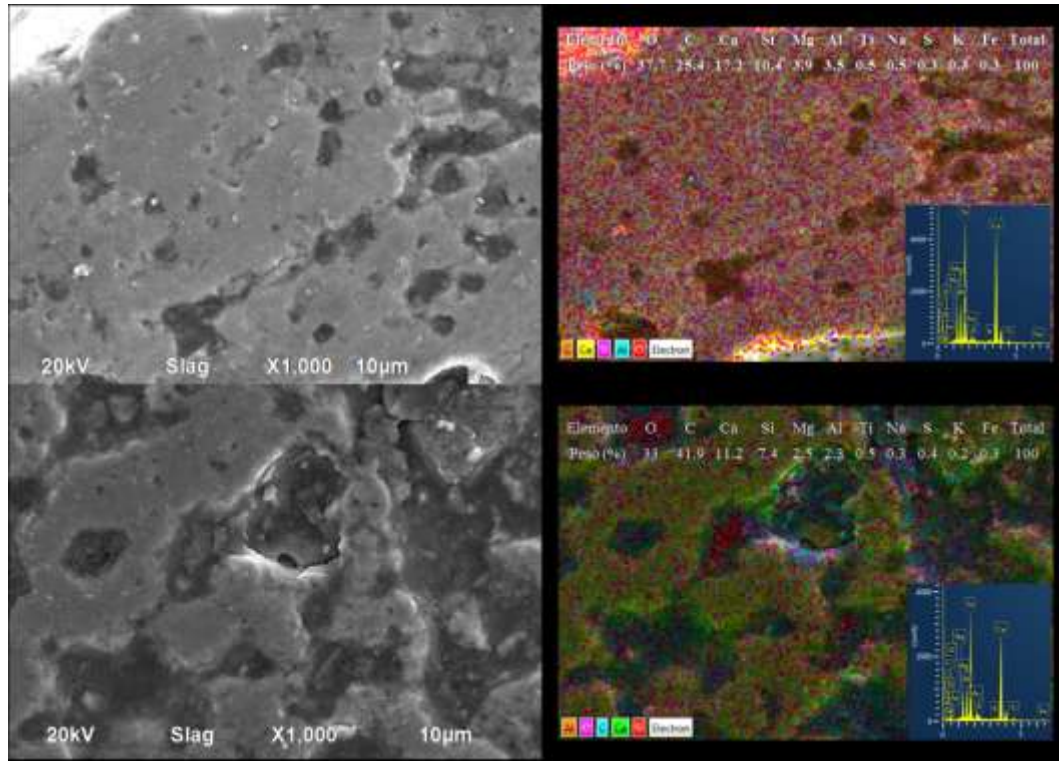


Fig. 5.4. Análisis microestructural de la escoria mediante SEM/EDX.

Por otra parte en el análisis SEM/EDX en la figura 5.5 se muestran en los incisos a, b y c , la morfología y distribución de las partículas de escoria de alto horno y su respectivo análisis mediante EDX donde el análisis químico muestra los picos característicos de Ca, Al y Si.

Los resultados aportan que la escoria contiene proporciones en menor cantidad de Mg y S. Las imágenes fueron tomadas a una escala de 400 µm en todos los incisos para identificar y evaluar la composición. Es importante destacar que a pesar de que la materia prima se llevó a un proceso de molienda de 1 hora , y se determinó que este tiempo de molienda no es suficiente para obtener un control y una mayor homogeneidad en los tamaños de partículas. Los resultados de las imágenes identificadas indican que las partículas con mayor área superficial son las que lograron una mejor distribución y homogeneización durante el proceso de molienda mecánica.

A modo de conclusión los espectros de los picos muestran la composición química característica de las escorias granuladas utilizadas como material suplementario, siendo este un material con buenas propiedades para ser evaluado como cementante para su activación alcalina con NaOH.

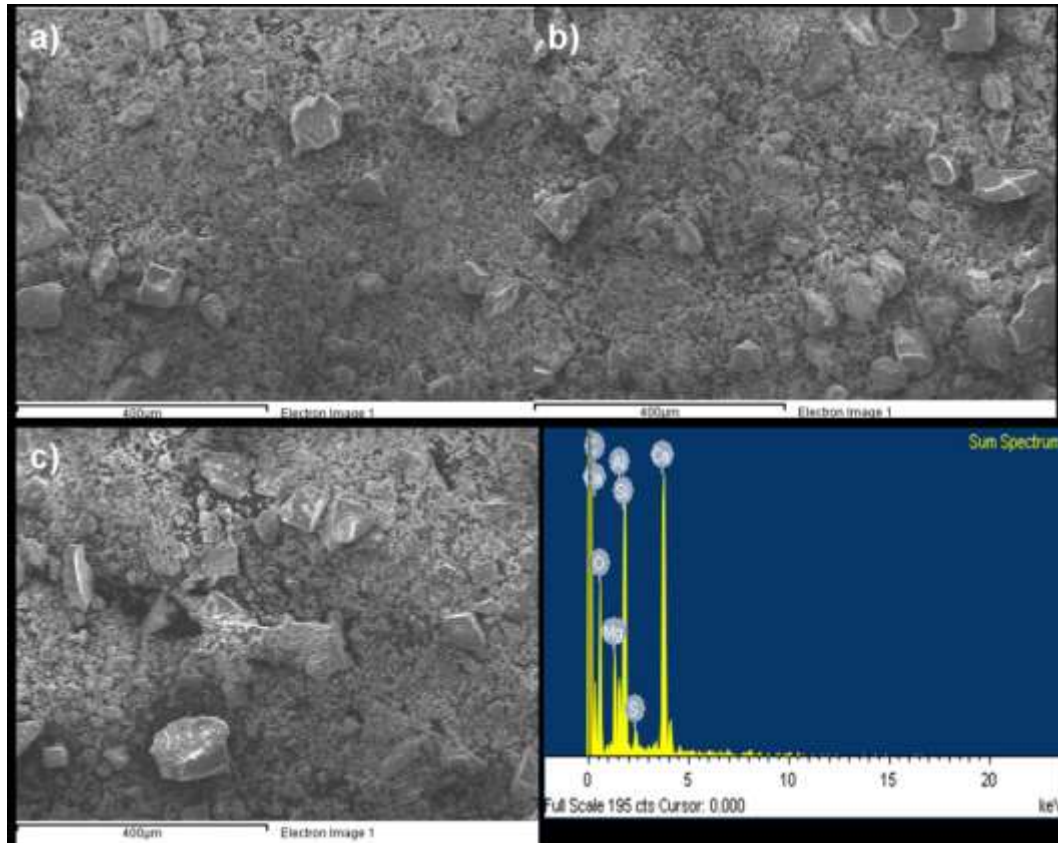


Fig.5.5 Análisis químico de la escoria mediante SEM/EDX x400μm.

En relación al análisis de la escoria los resultados que fueron obtenidos mediante el análisis de SEM/EDX indican en la tabla 5.2 los valores de la composición química en peso, atómico y compuesto. En cuanto a los compuestos el espectro muestra que existe una mayor proporción por parte de los elementos de Ca y Si seguido de Al y Mg.

De esta manera a modo de descripción el microanálisis de la caliza pulverizada mediante SEM/EDX de la figura 5.6 indica una mejor distribución de tamaños de partícula esto apoya lo comprobado con el análisis de distribución promedio de partícula que muestra una mayor homogeneidad, dicho análisis fue referido en la parte experimental de esta tesis. Dentro del análisis mediante SEM/EDX se muestra una mayor intensidad en los picos de los elementos de Ca y C.

Tabla 5.2. Análisis químicos por EDX de la escoria.

ESCORIA (S) Elemento	Peso (%)			Atómico (%)			Compuesto (%)		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c
C	-	10.00	14.79	-	15.78	21.56	-	36.63	54.20
Mg	6.14	3.92	3.22	5.75	3.06	2.32	10.19	6.50	5.35
Al	4.80	3.33	1.93	4.05	2.34	1.25	9.08	6.29	3.65
Si	16.71	10.07	7.91	13.53	6.79	4.93	35.75	21.54	16.91
S	1.59	1.04	0.57	1.13	0.61	0.31	3.98	2.60	1.43
Ca	29.31	18.90	13.20	16.63	8.94	5.77	41.01	26.44	18.47
O	41.44	52.75	58.38	58.91	62.48	63.87	-	-	-
Totals	100	100	100	100	100	100	100	100	100

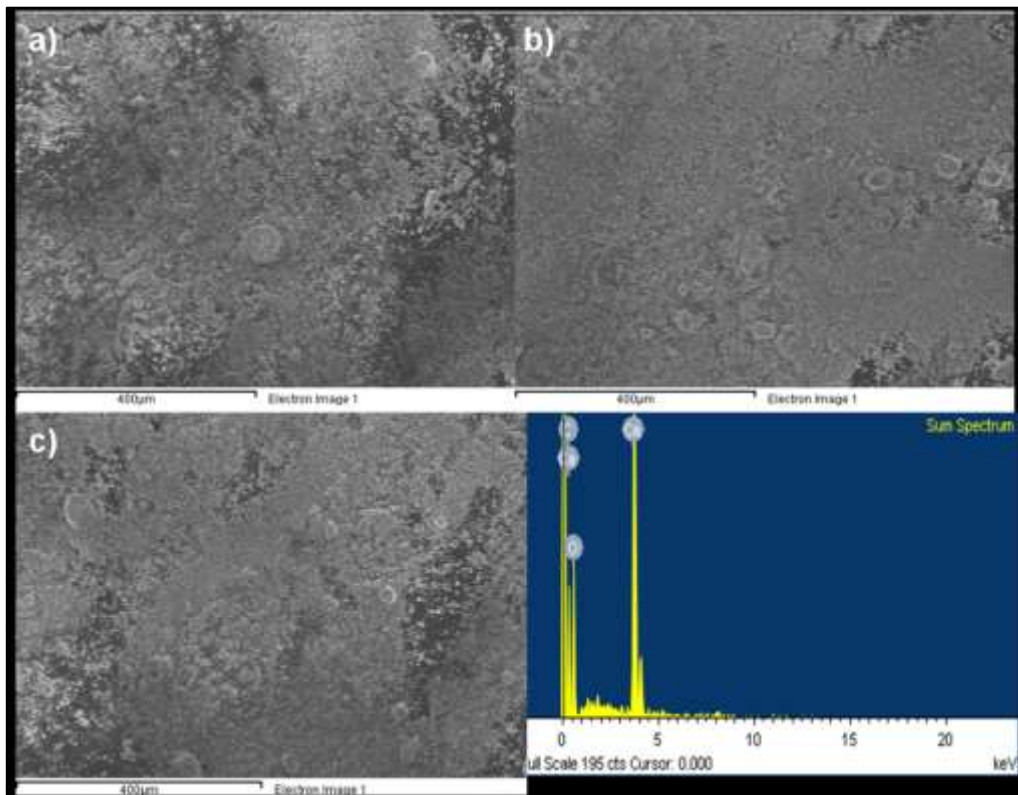


Fig. 5.6 Análisis químico de la caliza mediante SEM/EDX a 400µm.

Es importante destacar que la caliza proviene de yacimiento mineral es por ello que en su composición no es de extrañarse encontrar pocas cantidades de óxidos de titanio u óxidos de silicio, el análisis químico mediante SEM/EDX es indicado en la tabla 5.3 y se muestran los resultados de la caliza pulverizada en porcentaje en peso , en atómico y en compuesto , es evidente un mayor porcentaje del elemento de Ca presente en la caliza, La caliza pulverizada en compuesto mayoritario contiene carbonato cálcico y otros óxidos metálicos más comúnmente reportados en minerales de fuente natural y normativas.

Tabla 5.3 Análisis químico por EDX de la caliza.

Caliza (Limestone) (C)	Peso (%)			Atómico (%)			Compuesto (%)			
	Elemento	a	b	c	a	b	c	a	b	c
C	23.2	17.8	22.2	30.5	26.1	29.8	84.9	65	81.7	
Ca	10.8	24.8	13.1	4.24	10.9	5.2	15	35	18.3	
O	66.1	57.4	64.6	65.3	63	64.9	-	-	-	
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

5.1.2 RESISTENCIA A COMPRESIÓN (ESTADO ENDURECIDO) - PASTAS CURADAS BAJO AGUA A TEMPERATURA DE 25°C.

5.1.2.1 RESISTENCIA EN LAS PASTAS ACTIVADAS CON NaOH a 4M.

A continuación se muestran los resultados del desarrollo de resistencia a compresión de las pastas de cementos activados alcalinamente con NaOH-4M, elaborados los especímenes fueron sumergidos en agua para un curado saturado a 25°C. La tabla 5.4 muestra los resultados de los ensayos a 1, 7 y 28 días de edad respectivamente.

Tabla.5.4 Desarrollo de resistencia a compresión en pastas activadas con NaOH-4M.

Mezcla	Edad		
	1d	7d	28d
100S/4M-0.30-25°C	3.8	6.5	14
100S/4M-0.25-25°C	6.5	11.8	18.5
100S/4M-0.22-25°C	8	16	21
80S20FA/4M-0.30-25°C	4.2	9.2	16
80S20FA/4M-0.25-25°C	6.1	11	16.5
60S40FA/4M-0.30-25°C	4	8	11
80S20MFA/4M-0.30-25°C	4.3	11	13
80S20MFA/4M-0.25-25°C	10.2	18.7	24
80S20MFA/4M-0.22-25°C	10.2	21	22
60S40MFA/4M-0.30-25°C	6.7	18.3	22
60S40MFA/4M-0.25-25°C	6.1	21	23
100S5C/4M-0.25-25°C	7	12	18
100S5C/4M-0.22-25°C	13	20	20
80S20MFA5C/4M-0.25-25°C	13	20	34
60S40MFA5C/4M-0.30-25°C	6	15.5	21
60S40MFA5C/4M-0.25-25°C	9	18.1	27

En relación al desarrollo de resistencia se muestra en la figura 5.7 que solo algunas pastas alcanzaron valores superiores a los 20 MPa de resistencia a los 28 días. La tabla 5.5, indica que algunas de estas pastas tales como 80S20MFA/4M-0.25-25°C y 80S20MFA/4M-0.22-25°C mostraron desde el 1er día de edad valores superiores a los 10 MPa un 50% del valor mostrado a los 28 días.

Tabla 5.5 Pastas que alcanzaron valores superiores a los 20 MPa en curado bajo agua.

Pastas	Resistencia
100S/4M-0.22-25°C	21
80S20MFA/4M-0.25-25°C	24
80S20MFA/4M-0.22-25°C,	22
60S40MFA/4M-0.30-25°C	22
60S40MFA/4M-0.25-25°C	23
100S5C/4M-0.22-25°C	20
80S20MFA5C/4M-0.25-25°C	34
60S40MFA5C/4M-0.30-25°C	21
60S40MFA5C/4M-0.25-25°C.	27

Es importante destacar que en la pasta 80S20MFA/4M-0.25-25°C al 1er día las pastas desarrollaron 10.2 MPa un 42% de su resistencia final que fue de 24 MPa un 58% mayor a los 28 días. Mientras que en el análisis de resistencia la pasta 80S20MFA5C/4M-0.25-25°C con adición de caliza desarrolló un 38% (13MPa) de resistencia final a los 28 días incrementándose un 62% del valor final (34MPa). A modo de conclusión la adición de caliza mejoró el desarrollo de resistencia a los 28 días con un aumento del 71% en la mezcla binaria (80S20MFA).

Por otra parte el análisis de resistencia en la pasta 60S40MFA/4M-0.25-25°C mostró que al 1er día las pastas desarrollaron 6.1 MPa un 27% de la resistencia final a los 28 días donde dichas pastas desarrollaron una resistencia de 23MPa, un 73% mayor respecto a la edad inicial. Esto indica que la adición del 5% de caliza en la mezcla 60S40MFA5C/4M-0.25-25°C desarrolló al 1er día de edad 9 MPa un 34% del valor de resistencia final que fue de 27 MPa incrementándose un 66% a los 28 días.

En cuanto a la adición de caliza en la pasta 60S40MFA5C/4M-0.25-25°C, mejoró el desarrollo de resistencia a los 28 días con un aumento del 17% respecto a la pasta sin adición de caliza (60S40MFA/4M-0.25-25°C).

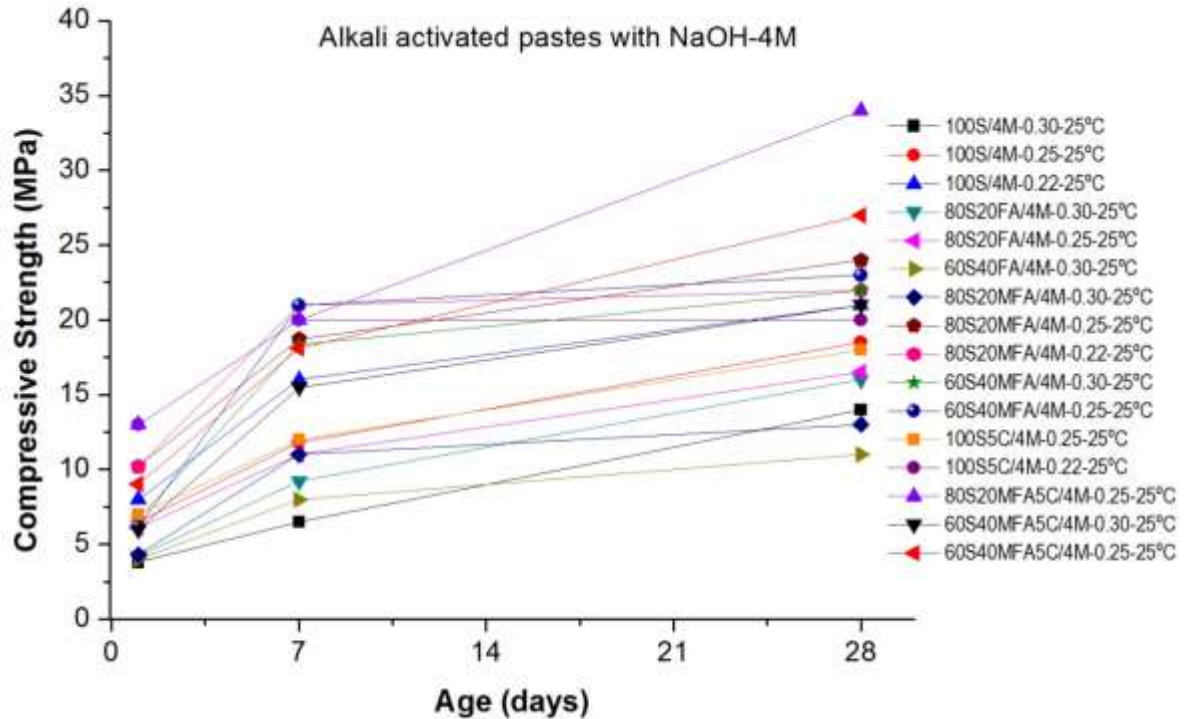


Fig. 5.7 Desarrollo de resistencia de pastas activadas con NaOH - 4M curados en agua a 25°C.

5.1.2.2 RESISTENCIA EN LAS PASTAS ACTIVADAS CON NaOH a 6M.

En relación a los valores de resistencia de las pastas activadas con NaOH-6M. En la tabla 5.6 se muestran los resultados de pastas activadas con esta molaridad de NaOH, solo las pastas con valores superiores a los 20MPa fueron las pastas con 100% escoria 100S/6M-0.25-25°C, 100S/6M-0.22-25°C, y en las pastas binarias con escoria-ceniza, 80S20MFA/6M-0.25-25°C, 60S40MFA/6M-0.25-25°C. En las pastas con adición de caliza 80S20FA5C/6M-0.25-25°C y 60S40MFA5C/6M-0.25-25°C. no se observaron variaciones de resistencia respecto a la activación con NaOH-4M.

Tabla.5.6 Desarrollo de resistencia a compresión en pastas activadas con NaOH-6M.

Mezcla	Edad		
	1d	7d	28d
100S/6M-0.30-25°C	4	5	11
100S/6M-0.25-25°C	11	13	20
100S/6M-0.22-25°C	12	14.5	25
80S20FA/6M-0.30-25°C	4	6.9	9
80S20FA/6M-0.25-25°C	5	7.1	14
80S20FA/6M-0.22-25°C	4.4	8.4	15
80S20MFA/6M-0.30-25°C	6.4	14.4	16
80S20MFA/6M-0.25-25°C	9.9	19.3	24
60S40MFA/6M-0.30-25°C	7.1	11.7	18
60S40MFA/6M-0.25-25°C	6.6	21.3	23
100S5C/6M-0.25-25°C	7.2	12.5	19
100S5C/6M-0.22-25°C	7.3	12	17
80S20FA5C/6M-0.25-25°C	9	17	21
60S40MFA5C/6M-0.30-25°C	5.1	14.5	18
60S40MFA5C/6M-0.25-25°C	7.1	23.5	24

En el análisis de resistencias en la figura 5.8 se muestra el desarrollo de resistencia a la compresión de las pastas activadas con NaOH-6M donde se puede observar que en las pastas con sustitución en masa de ceniza volante molida (MFA) en un 20% y 40% (80S20MFA/6M-0.25-25°C y 60S40MFA5C/6M-0.25-25°C) con mayor contenido de escoria mostraron mejores resultados que en las pastas con 100% de escoria con la sustitución del 20% alcanzaron los 21 MPa y en las pastas con sustitución del 40% desarrollaron hasta 24 MPa a los 28 días. Cabe indicar que en comparativa a las mismas condiciones de curado, las pastas 100S/6M-0.25-25°C (20MPa) y 60S40MFA5C/6M-0.25-25°C (24MPa) muestran buen comportamiento de resistencia a compresión con una variación mínima del $\pm 5\%$.

En la evaluación del comportamiento mecánico se observó que las pastas 100S/6M con relación l/s = 0.22 desarrolló un 20% más de resistencia que las pastas con relación l/s= 0.25 , Por otra parte el añadir caliza a estas pastas a las relaciones liquido solido mencionadas, los resultados mostraron un decremento en la resistencia con perdidas promedio del 25%. El mejor comportamiento sin adición de caliza fue en la pasta 80S20MFA/6M-0.25-25°C (24 MPa) y la pasta 60S40MFA/6M-0.25-25°C (23 MPa) con una variación del 5%.

La adición de caliza en las pastas 60S40MFA/6M-0.25-25°C mostró incrementos del 10% a las edades de 7 y 28 días respecto a la pastas sin adición de caliza.

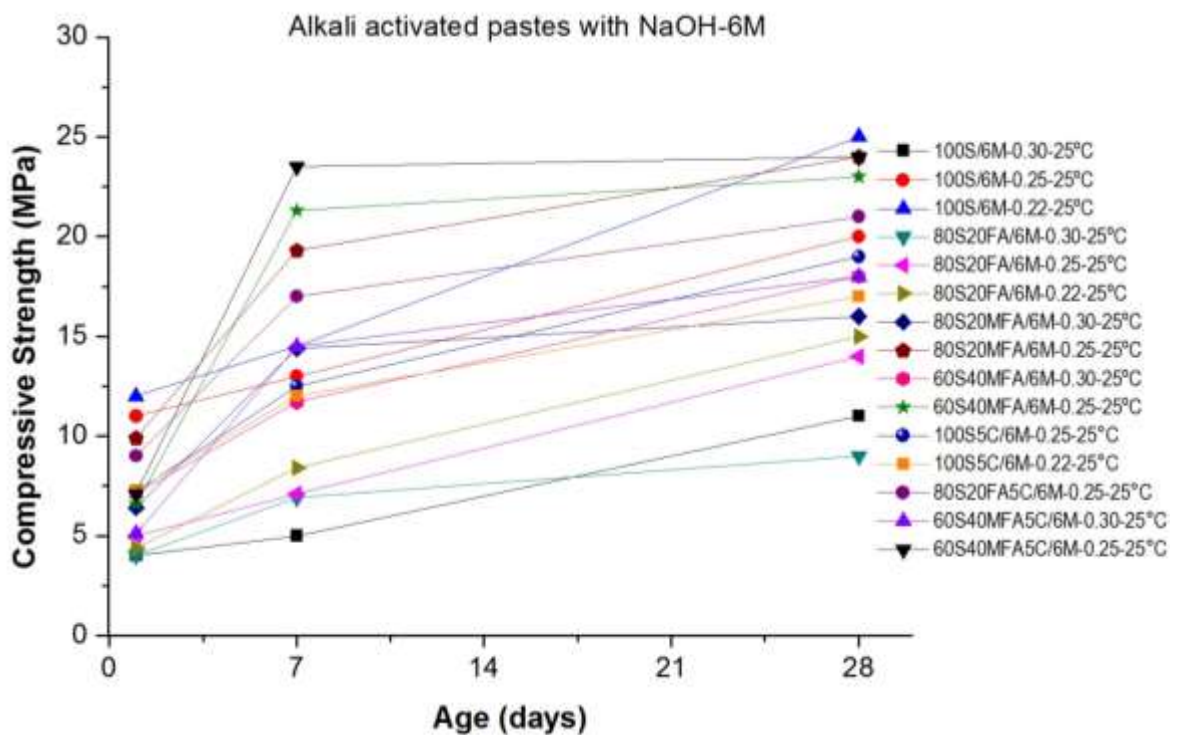


Fig. 5.8 Desarrollo de resistencia en pastas activadas con NaOH-6M curados en agua a 25°C.

En el análisis del comportamiento mecánico de la pasta 80S20FA/6M-0.25-25°C se observó que al 1er día de edad las pastas desarrollaron 5 MPa un 36% respecto a su resistencia a los 28 días que fue de 14MPa incrementándose un 64% respecto a la resistencia inicial. Los resultados de la pasta 80S20FA5C/6M-0.25-25°C indicaron que al 1er día de edad las pastas desarrollaron 9 MPa un 38% respecto a su resistencia a los 28 días que fue de 21 MPa un aumento del 62% mayor respecto a la resistencia inicial.

De esta manera la adición de caliza logró influir de manera significativa en el desarrollo de resistencia ya que se obtuvo un incremento del 67% de resistencia a los 28 días en comparativa con las pastas donde no se adicionó caliza. Es notable indicar que en estas pastas se utilizó ceniza volante sin moler. En las pastas 60S40MFA/6M-0.25-25°C hidratadas al 1er día de edad desarrollaron 6.6MPa un 29% respecto a su resistencia a los 28 días que fue de 23MPa un incremento del 71% respecto a la resistencia inicial.

En las pastas 60S40MFA5C/6M-0.30-25°C al 1er día de edad las pastas desarrollaron 7.1 MPa un 30% respecto a su resistencia a los 28 días fue de 24Mpa un incremento del 70% respecto a la resistencia inicial. De esta manera la adición de caliza solo logró incrementar un 5% a los 28 días respecto a la pastas sin adición de caliza.

5.1.1.3 PARA LAS PASTAS ACTIVADAS CON NaOH a 8M.

En cuanto a las pastas 100S/8M-0.30-25°C y 100S5C/8M-0.30-25°C , se observó un menor incremento en las resistencias que en las pastas de mezclas binarias tales como 80S20FA/8M-0.25-25°C, 80S20MFA/8M-0.30-25°C y 80S20MFA/8M-0.25-25°C. Estas pastas mostraron un aumento del 35% al 40% más de resistencia a compresión a los 28 días. En la figura 5.9 se muestran las graficas del comportamiento de las pastas activadas con NaOH-8M y en la tabla 5.7 se muestran los valores de resistencia obtenidos en los ensayos a 1,7 y 28 días de edad.

En términos generales la pasta **80S20MFA/8M-0.25-25°C** al 1er día de edad desarrollaron 10 MPa de resistencia un 50% de incremento respecto a los 28 días que fue de 20 MPa incrementándose un 50% respecto a la resistencia inicial. En la pasta **80S20MFA5C/8M-0.25** al 1er día de edad las pastas desarrollaron 11 MPa un 70% respecto a su resistencia a los 28 días que fue de 16MPa un incremento del 31% respecto a la resistencia inicial.

La adición de caliza a los 28 días influyó en la perdida de resistencia a los 28 días se obtuvieron valores menores en un 25% de la resistencia, un 25% menor que las pastas donde no se adicionó caliza.

Por otra parte en el estudio de la pasta **60S40MFA/8M-0.25/8M-0.25** hidratada al 1er día de edad las pastas desarrollaron 8 MPa, un 44% respecto a su resistencia a los 28 días que fue de 18 MPa incrementándose un 56% respecto a la resistencia inicial.

De la misma manera se llevo a cabo el estudio de la pasta **60S40MFA5C/8M-0.25** al 1er día de edad las pastas desarrollaron 8.2 MPa un 34% respecto a su resistencia a los 28 días que fue de 11MPa un incremento del 66% respecto a la resistencia inicial. En estas pastas la adición de caliza no logró desarrollar resistencia ya que se obtuvieron pérdidas del 63% respecto las pastas donde no se adicionaron porcentajes de caliza. Se observó en las pastas un mejor comportamiento mecánico donde se utilizaron remplazos de ceniza volante molida por escoria.

Tabla 5.7 Desarrollo de resistencia a compresión en pastas activadas con NaOH-8M.

Mezcla	Edad		
	1d	7d	28d
100S/8M-0.30-25°C	5.5	10	13
100S/8M-0.25-25°C	9.6	12	18
80S20FA/8M-0.30-25°C	8.2	12	16
80S20FA/8M-0.25-25°C	12	15	17
80S20FA/8M-0.22-25°C	7.3	9.6	12
60S40FA/8M-0.30-25°C	4.9	7.6	13
80S20MFA/8M-0.30-25°C	8	13	18
80S20MFA/8M-0.25-25°C	10	15	20
60S40MFA/8M-0.30-25°C	9	13	17
60S40MFA/8M-0.25-25°C	8	16	18
100S5C/8M-0.30-25°C	11	11	11
100S5C/8M-0.25-25°C	6	17	17
80S20MFA5C/8M-0.30-25°C	6.4	8	12
80S20MFA5C/8M-0.25-25°C	11	16	16
60S40MFA5C/8M-0.30-25°C	6.4	11	13
60S40MFA5C/8M-0.25-25°C	8.2	10	11

Posteriormente se analizaron los valores de resistencia de las pastas activadas con NaOH-8M, en la tabla 5.7 se muestran los valores de resistencia de las pastas a las edades de 1,7 y 28 días los resultados indican que solo la pasta 80S20MFA/8M-0.25-25°C apenas logró desarrollar 20MPa de resistencia a los 28 días.

La adición de caliza no mejoró en gran medida el desarrollo de resistencia, esto se puede atribuir a la alta alcalinidad de la solución activadora NaOH, el sodio satura los geles de hidratación provocando la nula hidratación de la escoria y una muy poca hidratación o activación de la ceniza volante.

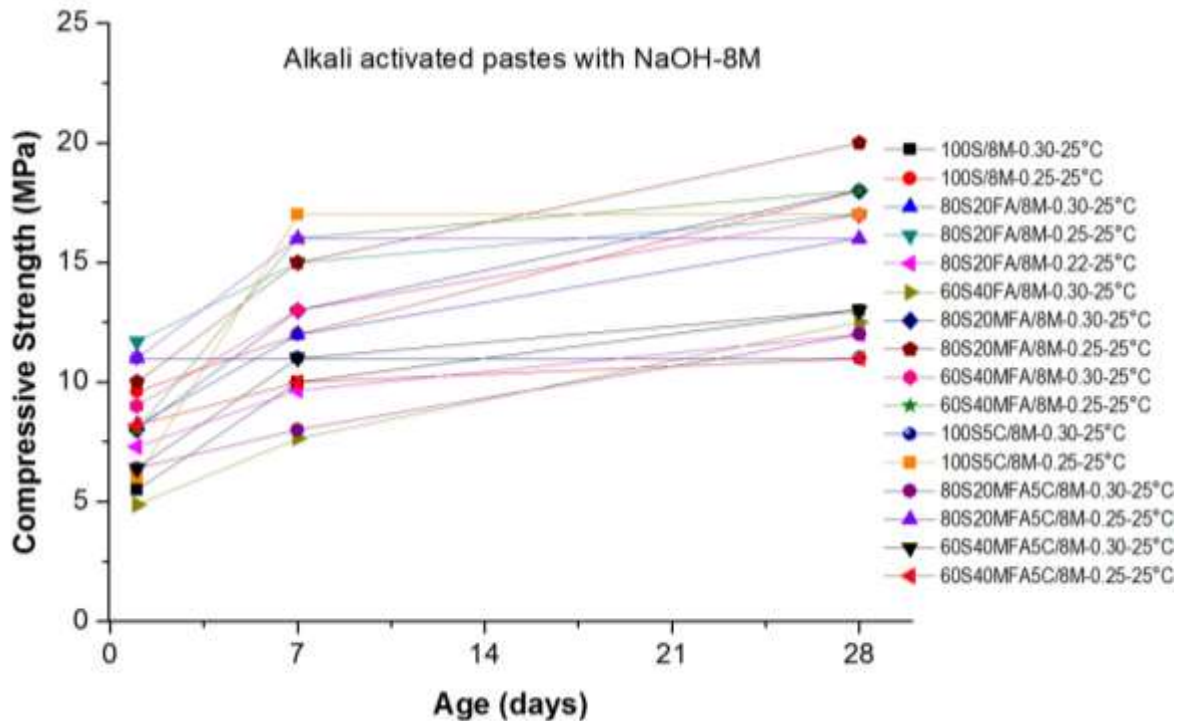


Fig. 5.9 Desarrollo de resistencia en pastas activadas con NaOH-8M curados en agua a 25°C.

5.1.1.4 RESISTENCIA EN LAS PASTAS ACTIVADAS CON NaOH a 12M.

Posteriormente se llevó a cabo el análisis del comportamiento mecánico de las pastas activadas con NaOH-12M (Ver figura 5.10). En la tabla 5.8 se muestran los valores de resistencia de pastas activadas con NaOH-12M. Cabe señalar que fue considerable la pérdida de resistencia mecánica con resultados inferiores a los 20 MPa , manteniéndose por encima de los 10 MPa a 1 día de edad y por debajo de los 18MPa a 28 días. Se determinó que las altas concentraciones molares no benefician el desarrollo de resistencia en sistemas binarios con mayores porcentajes de escoria. Esto indica que la pasta 100S/12M-0.30-25°C desarrolló al 1er día 5 MPa un 39% respecto al 60% de resistencia final a los 28 días (13 MPa) .

Por otra parte el comportamiento mecánico de la pasta 100S/12M-0.25 desarrolló 10 MPa al 1er día un 63% respecto de la resistencia final de 16 MPa a los 28 días incrementado la resistencia un 37%.

Tabla. 5.8 Desarrollo de resistencia a compresión en pastas activadas con NaOH-12M

Mezcla	Edad		
	1d	7d	28d
100S/12M-0.30-25°C	5	10	13
100S/12M-0.25-25°C	10	12	16
80S20MFA/12M-0.30-25°C	7	9	10
80S20MFA/12M-0.25-25°C	14	16	18
60S40MFA/12M-0.30-25°C	6	9	16
60S40MFA/12M-0.25-25°C	5	10	12
100S5C/12M-0.30-25°C	10	12	13
100S5C/12M-0.25-25°C	14	19	14
80S20MFA5C/12M-0.30-25°C	10	12.5	13.5
80S20MFA5C/12M-0.25-25°C	12	17.2	14
60S40MFA5C/12M-0.25-25°C	5	7	18

En la pasta **100S5C/12M-0.30-25°C** el desarrollo de resistencia fue de 10MPa un 77% al 1er día respecto de la resistencia final a los 28 días que fue de 13 MPa ósea incrementó un 23%, para la pasta **100S5C/12M-0.25-25°C** el desarrollo de resistencia fue de 14 MPa un 100% al 1er día respecto de la resistencia final a los 28 días que fue de 14MPa, cabe mencionar que esta pasta desarrolló 19MPa un 35% mayor a los 7 días de edad, la alta alcalinidad pudo haber influido en la pérdida de resistencia. La adición de caliza en las pastas **100S/12M-0.30** no mostró un incremento a los 28 días, en cambio para las pastas **100S/12M-0.25** con adición de caliza las pastas perdieron un 14% respecto a las pastas sin adición de caliza.

Las pastas 80S20MFA/12M-0.25-25°C desarrollaron 14 MPa al 1er día de edad un 78% de la resistencia final a los 28 días que fue de 18 MPa un incremento del 22%. Las pastas sin adición de caliza mostraron mejores resultados de resistencia , con la adición de caliza la pasta 80S20MFA5C/12M-0.30-25°C mostraron menores resistencias 10MPa al 1er día y 13.5MPa a los 28 días.

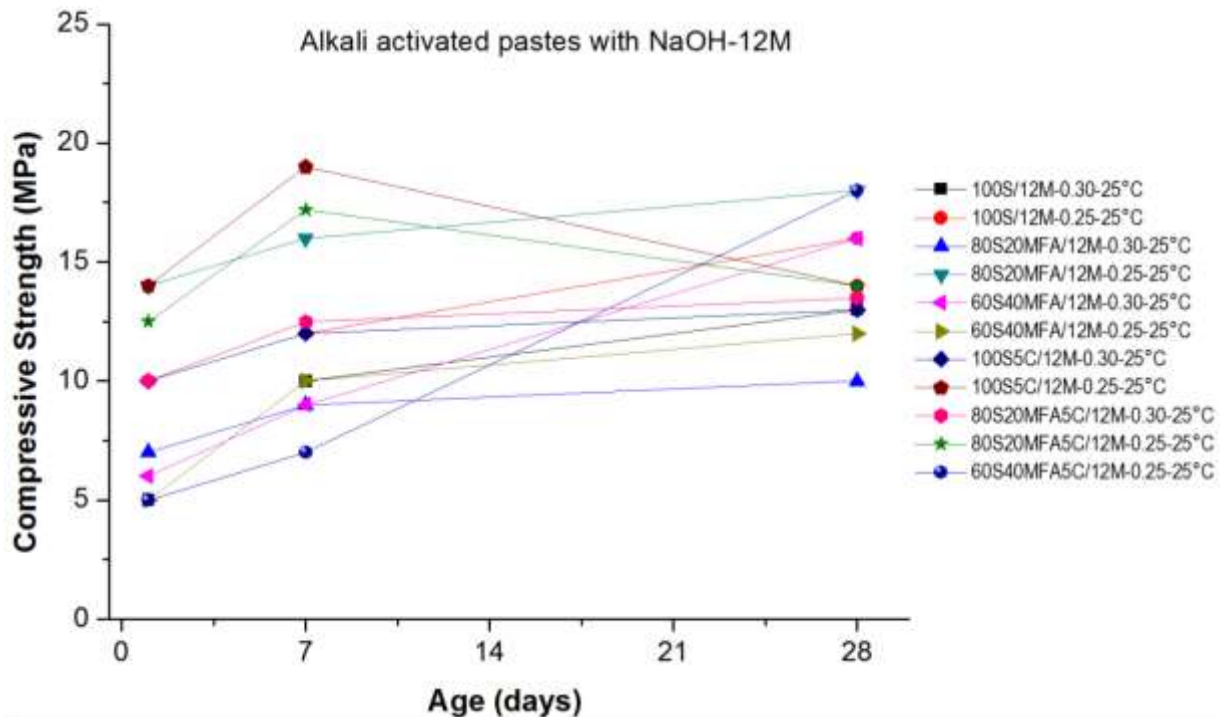


Fig. 5.10 Desarrollo de resistencia en pastas activadas con NaOH-12M curado en agua a 25°C.

No obstante las pastas al 1er día de edad las pastas 60S40MFA/12M-0.25-25°C desarrollaron 5 MPa un 42% de su resistencia a los 28 días que fue de 12MPa un incremento del 62%. Las pastas con adición de caliza 60S40MFA5C/12M-0.25-25°C mostraron 5MPa al 1er día de edad respecto a su resistencia final a los 28 días que incremento a 18MPa un 72% más que a la edad inicial.

Los resultados muestran que la activación altamente alcalina con NaOH-12M no ayuda en el incremento de resistencia mecánica, por lo contrario perjudica y en la mayoría de las pastas se obtienen menores resultados respecto a la activación de los mismos sistemas con la misma solución activadora (NaOH) pero a menores relaciones molares.

A manera de conclusión, los mejores resultados se presentaron en las pastas binarias 60S40MFA5C-0.25-25°C, con la adición de caliza se mejoraron las propiedades mecánicas posiblemente a la disolución de Ca^{2+} para formar parte de los geles híbridos de hidratación.

5.1.2 COMPARATIVA DE PASTAS CON MEJOR COMPORTAMIENTO MECÁNICO.

A continuación se describen las comparativas del desarrollo de resistencia mecánica en pastas binarias sin adición de caliza con respecto a las pastas binarias con adición de caliza a la edad de 28 días según las molaridades, se observó un mayor incremento en la resistencia a compresión en las pastas activadas con NaOH a 4M,6M,8M a relación liquido/sólido 0.25, mencionando que a 12M se observó una pérdida considerable de resistencias, por lo que esta serie de resultados de las pastas activadas a la molaridad mencionada no es incluida para esta comparativa debido a que los resultados mostraron una pérdida considerable de resistencia.

Comparativa de resistencia en pastas activadas con NaOH-4M y NaOH-6M.

A continuación se muestran los valores de la resistencia a compresión a las edades de 1, 7 y 28 días de edad en la tabla 5.9. Las pastas con adición de caliza 80S20MFA5C/4M-0.25-25°C mostraron un incremento del 71% respecto a las mismas pastas sin adición y cabe indicar que desarrollaron mayores resistencias que las pastas 80S20MFA/6M-0.25-25°C en un incremento del 70%. En las pastas con adición de caliza donde se utilizó ceniza volante sin moler activadas con NaOH-6M incrementaron su resistencia un 67% respecto a las pastas sin adición. En las pastas 60S40MFA activadas a 4M y 6M ambas pastas activadas con diferente relación molar incrementaron 23MPa a los 28 días. Las pastas 60S40MFA5C/4M-0.25-25°C desarrollaron un incremento del 11% respecto a las pastas 60S40MFA5C/6M-0.25-25°C. Cabe mencionar que los mejores resultados se obtuvieron en las pastas activadas con NaOH-4M con adiciones de caliza. ya que desde edades iniciales mostraron un buen comportamiento con valores superiores a los 10 MPa.

Los resultados son representados en la figura 5.11 muestran una mejor comparativa en el desarrollo de resistencias a compresión en pastas activadas a las 2 relaciones molares mencionadas anteriormente 4M y 6M curadas bajo agua a temperatura ambiente (25°C).

Tabla.5.9 Comparativa de resistencias a compresión en pastas activadas NaOH-4M y NaOH-6M.

Comparativa de resistencias (MPa)			
Mezcla	1d	7d	28d
80S20MFA/4M-0.25-25°C	10.2	18.7	24
80S20MFA5C/4M-0.25-25°C	13	20	34
80S20MFA/6M-0.25-25°C	9.9	19.3	24
80S20FA/4M-0.25-25°C	6.1	11	16.5
80S20FA/6M-0.25-25°C	5	7.1	14
80S20FA5C/6M-0.25-25°C	9	17	21
60S40MFA/4M-0.25-25°C	6.16	21	23
60S40MFA/6M-0.25-25°C	6.6	21.3	23
60S40MFA5C/4M-0.25-25°C	9	18.1	27
60S40MFA5C/6M-0.25-25°C	7.1	23.5	24

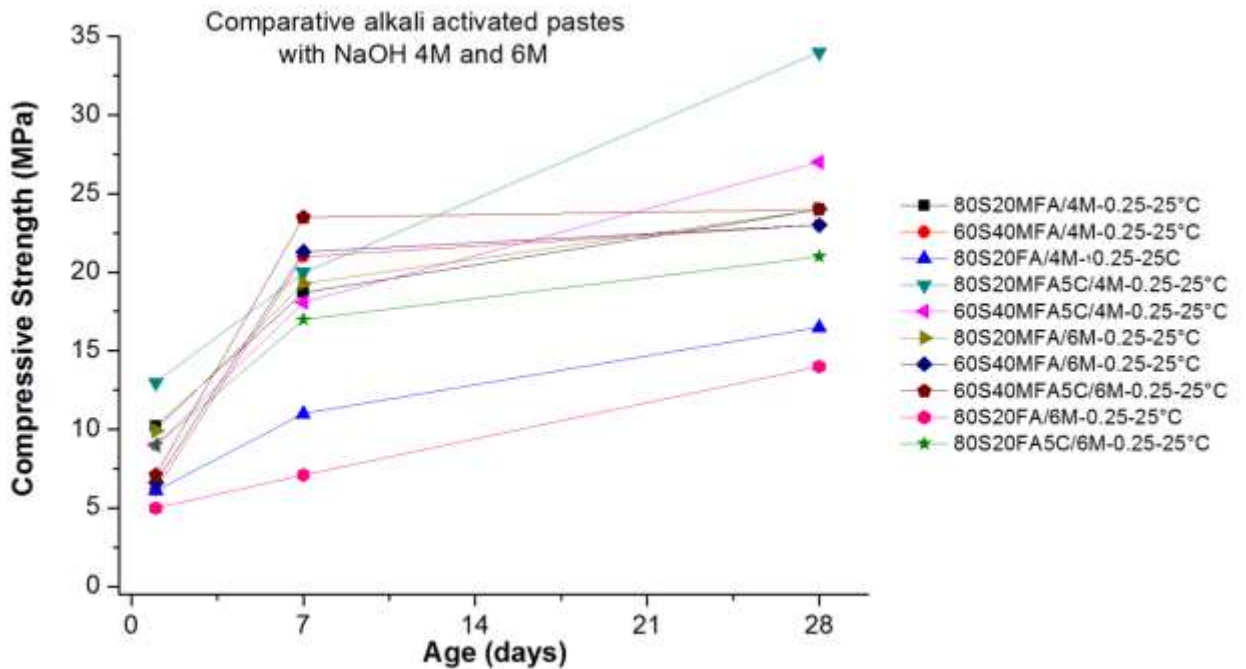


Fig. 5.11 Comparativa de resistencias en pastas activadas con NaOH-4M y NaOH-6M.

Comparativa de resistencia en pastas activadas con NaOH-4M y NaOH-8M.

Es importante destacar la comparativa de las pastas activadas con NaOH-4M y NaOH-8M , la pasta 80S20MFA/4M-0.25-25°C desarrolló 4 MPa mas que la pasta 80S20MFA/8M-0.25-25°C, mientras que en las pastas con adición de caliza en 80S20MFA5C/4M-0.25-25°C se incrementó hasta 34 MPa mientras que la pasta 80S20MFA/8M-0.25-25°C se incrementó solo un 53% (20 MPa) respecto a la activación a NaOH-4M.

Las pastas 60S40MFA/4M-0.25-25°C desarrollaron 23 MPa un 18% mayor que la pasta 60S40MFA/8M-0.25-25°C que desarrolló 18MPa. La adición de caliza en las pastas 60S40MFA5C/4M-0.25-25°C influyó en el incrementó de resistencia a 27MPa mientras que las pastas60S40MFA5C/8M-0.25-25°Cactivadas con NaOH-8M solo desarrollaron un 40% respecto a la activación con NaOH- 4M.

En relación a la activación con NaOH-4M mostró ser la mejor solución activadora para pastas de cementos binarios con mayor contenido de escoria, cabe destacar que la ceniza volante molida ayudó al desarrollo de resistencias mecánicas a compresión , esto se puede observar desde las primeras edades respecto a las pastas patrón que son 100% escoria, la alta alcalinidad de la solución activadora conlleva a una pérdida de resistencias debido a la solubilidad de la escoria en ambientes altamente alcalinos. En la tabla 5.10 se muestran los valores de las comparativas mencionadas.

Tabla 5.10 Comparativa de resistencias a compresión en pastas activadas NaOH-4M y NaOH-8M.

Comparativa de resistencias (MPa)			
Mezcla	1d	7d	28d
80S20MFA/4M-0.25-25°C	10	18	24
80S20MFA5C/4M-0.25-25°C	13	20	34
80S20MFA/8M-0.25-25°C	10	15	20
80S20MFA5C/8M-0.25-25°C	11	16	16
60S40MFA/4M-0.25-25°C	6	21	23
60S40MFA/8M-0.25-25°C	8	16	18
60S40MFA5C/4M-0.25-25°C	9	18	27
60S40MFA5C/8M-0.25-25°C	8	10	11

Las pastas activadas con NaOH-4M con adición de caliza mostraron un mejor comportamiento mecánico, por ejemplo la pasta 80S20MFA5C/4M-0.25-25°C desarrolló un 53% más de resistencia a los 28 días que la pasta activada con NaOH-8M. La pasta 60S40MFA5C desarrolló un 60% más de resistencia que la misma pasta pero activada a 8M.

La figura 5.12 muestra de manera grafica como se desarrolló la resistencia respecto a las edades de ensayo de las pastas activadas con NaOH-4M y NaOH-8M, se comprueba que los mejores resultados fueron observados en las pastas activadas con NaOH-4M.

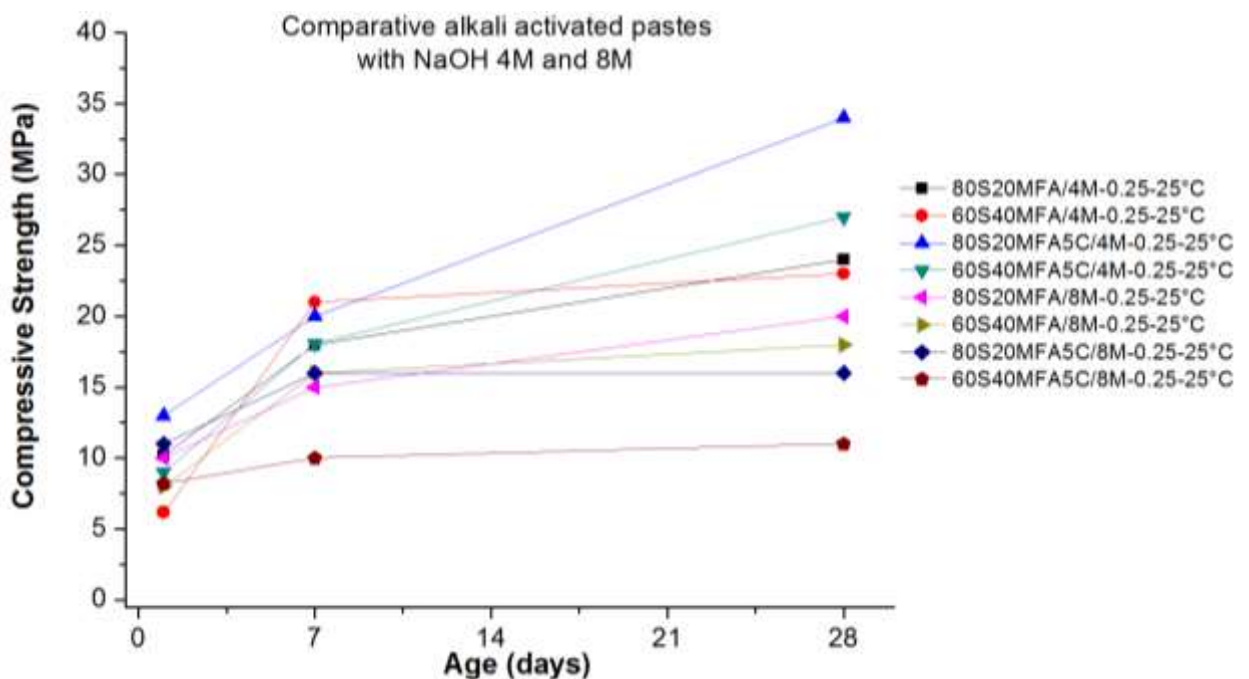


Fig.5.12 Comparativa de resistencias de pastas activadas a NaOH-4M y NaOH-8M.

Dentro del análisis de resistencia la grafica muestra es que a los 7 días de edad las pastas binarias activadas con NaOH-4M mostraban una tendencia al aumento de resistencia, por ejemplo 80S20MFA/4M-0.25-25°C, 60S40MFA/4M-0.25-25°C, seguido de las pastas con adición de caliza que fueron las pastas que desarrollaron mayor resistencia mecánica 80S20MFA5C/4M-0.25-25°C y 60S40MFA5C/4M-0.25-25°C.

Cabe mencionar que las pastas 60S40MFA/4M-0.25-25°C a los 7 días ya superaban los 20 MPa de resistencia, mientras que la pasta 80S20MFA5C/4M-0.25-25°C alcanzaba los 18 MPa tan solo un 10% por debajo de los resultados mostrados en la pasta 60S40MFA/4M-0.25-25°C.

5.1.3 RESISTENCIA A COMPRESIÓN EN PASTAS CURADAS EN CONDICIONES CONTROLADAS.

5.1.3.1 PARA LAS PASTAS ACTIVADAS CON NaOH-4M a 25°C.

Cabe destacar que las pastas que presentaron un mejor desarrollo de resistencia a compresión se replicaron con el fin de valorar si el tipo de curado y temperatura influyen en el desarrollo de propiedades mecánicas. Desde el primer día de resistencia se observó un mejor comportamiento mecánico respecto a las pastas curadas bajo agua, esto debido a que posiblemente los álcalis de sodio no lixiviaron.

Tabla. 5.11 Desarrollo de resistencias a compresión en MPa en pastas activadas NaOH-4M a 25°C.

Mezcla	1d	7d	28d
100S/4M-0.30-25°C	18	22	35
100S5C/4M-0.30-25°C	19	25	40
100S/4M-0.25-25°C	16	23	33
100S5C/4M-0.25-25°C	14	24	30
60S40MFA/4M-0.30-25°C	11	22	42
60S40MFA5C/4M-0.30-25°C	13	19.5	22
60S40FA/4M-0.40-25°C	7.53	12	24
60S40FA5C/4M-0.35-25°C	6.53	12.57	24

De acuerdo a los datos aportados por los análisis , las pastas 100S5C/4M-0.30-25°C a 1 día de edad incrementaron un 5% de resistencia respecto a las pastas sin adición de caliza, a su vez la pasta 100S5C/4M-0.30-25°C a los 7 días de edad la resistencia se incrementó un 11% respecto a las pastas sin adición y a los 28 días se incrementó un 13% desarrollando 40 MPa respecto a los 35MPa desarrollados por las pastas 100S/4M-0.30-25°C sin adición de caliza.

Siguiendo con el análisis las pastas 100S/5C-0.25-25°C al 1er día de edad mostraron una pérdida del 6% de resistencia 14 MPa respecto a la pasta sin adición de caliza 16 MPa de 100S/4M-0.25-25°C, a los 7 días las pastas 100S/5C-0.25-25°C mostraron un incremento del 5% (24 MPa) respecto a la pasta sin adición de caliza (23 MPa), a los 28 días de edad la pasta con adición de caliza 100S5C/4M-0.25-25°C mostró una pérdida del 9% (30MPa) respecto a la pasta sin adición 100S/4M-0.25-25°C que presentó una resistencia de 33MPa. Se puede decir que la variación de resistencia para una relación liquido/solido de 0.25 en pastas de 100S y 100S5C, la variación se encuentra en valores de ± 3 MPa desde el 1er día de edad hasta los 28 días. En la figura 5.13 se muestra el desarrollo de resistencias de todas las pastas estudiadas a las condiciones mencionadas y cabe citar que las pastas con 40% de ceniza volante molida mostraron un incremento de resistencia significativa después de los 7 días de edad.

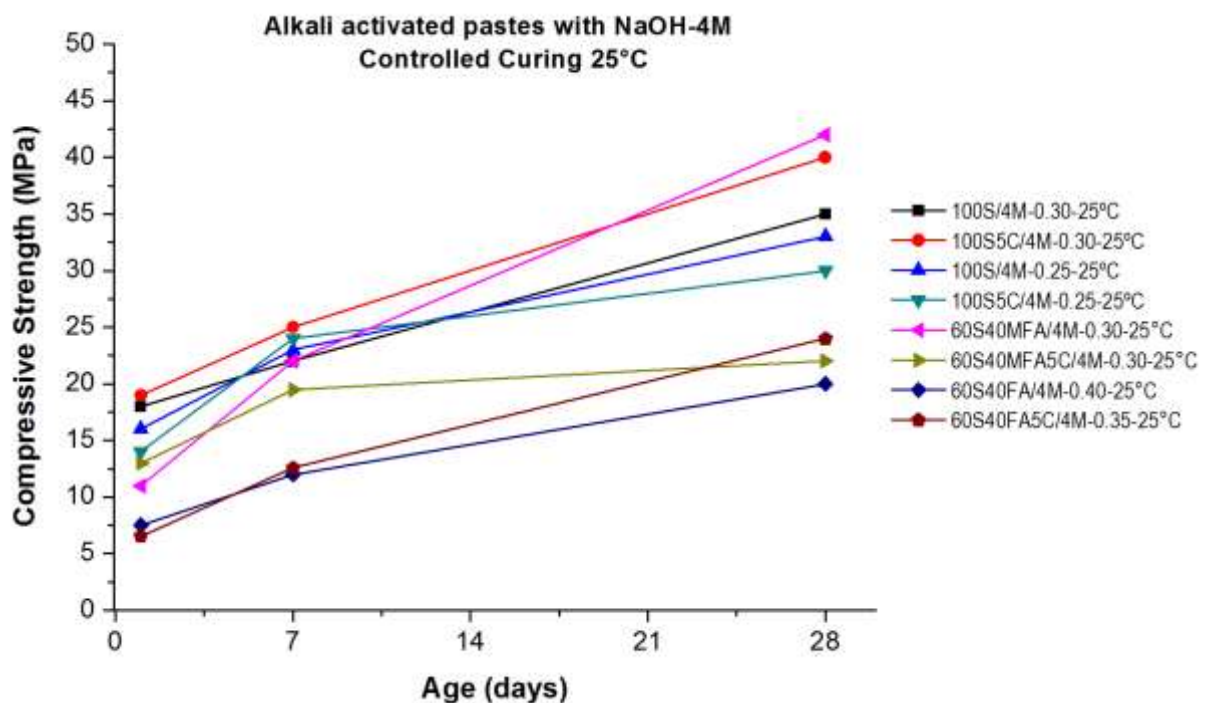


Fig.5.13 Desarrollo de resistencia en pastas curadas a temperatura controlada 25°C.

Posteriormente se analizaron las pastas 60S40MFA/4M-0.30-25°C los resultados mostraron que al 1er día de edad dichas pastas tenían una pérdida del 15% respecto a los 13MPa presentados por las pastas donde se adicionó caliza, a los 7 días de edad mostraron un incremento del 11% respecto a las pastas con adición de caliza 60S40MFA5C/4M-0.30-25°C , a los 28 días se pudo observar un

incremento considerable de resistencia 42MPa con respecto a los 22MPa un 53% menos que los mostrados por las pastas con adición de caliza.

El análisis de resistencia aportó que las pastas 60S40FA/4M-0.40-25°C al 1er día desarrollaron un incremento del 13% comparadas que las pastas 60S40FA/4M-0.35-25°C a los 7 días, la variación de 60S40FA/4M-0.40-25°C fue menor en un 4% respecto a las pastas 60S40FA/4M-0.35-25°C, a los 28 días se observaron incrementos del 16% (24MPa) en las pastas con relación l/s de 0.35 (60S40FA/4M-0.35-25°C) con respecto a las pastas activadas en 60S40FA/4M-0.40-25°C que desarrollaron 20MPa.

A modo de conclusión las pastas 100S/4M-0.30-25°C,100S5C/4M-0.30-25°C,100S/4M-0.25-25°C,100S5C/4M-0.25-25°C, 60S40MFA/4M-0.30-25°C,60S40MFA5C/4M-0.30-25°C, a los 7 días de edad pueden desarrollar resistencias superiores a los 20MPa. Esto conlleva a poder determinar que estas pastas pueden ser utilizadas como material de construcción de bajo costo ya que no se requiere temperatura para su activación. La adición de caliza no influyó directamente en el aumento de resistencia en las pastas binarias escoria-ceniza, los mejores resultados se presentaron en las pastas de escoria con adición de caliza 100S5C esto pudiéndose atribuir a que la baja molaridad de la solución activadora logró activar solamente la escoria y en las pastas binarias debido a la baja molaridad conllevó al detrimento en la pérdida de resistencia no se logró activar la ceniza volante.

5.1.3.2 PASTAS ACTIVADAS CON NaOH a 8M a 80°C.

También se estudió el comportamiento de las pastas con altos contenidos de ceniza volante , ceniza volante molida, adiciones de escoria y caliza respectivamente. Las variaciones en los tamaños de partícula conllevó a utilizar diferentes relaciones liquido/solido por lo que los resultados variaron en el comportamiento mecánico, en la tabla 5.12 se muestran los valores. En Las pastas 100MFA5C/8M-0.40-80°C muestran que la ceniza molida mecánicamente influye en la resistencia respecto a la pasta donde se utilizó ceniza volante sin moler 100FA5C/8M-0.40-80°C con incrementos de 3 MPa a 1 día, 6 MPa a los 7 días y de 9 MPa a los 28 días con un incremento de resistencia del 66%.En la figura 5.14 la grafica del desarrollo y comportamiento de las pastas estudiadas.

Tabla. 5.12 Desarrollo de resistencias a compresión en MPa en pastas activadas NaOH-8M a 80°C.

Mezcla	1d	7d	28d
100FA5C/8M-0.40-80°C	6.4	6.9	7
100MFA5C/8M-0.40-80°C	9	13	16
100MFA5C/8M-0.35-80°C	14	16	22
40S60FA/8M-0.40-80°C	7	8	11
40S60FA5C/8M-0.40-80°C	15	15	15
40S60MFA/8M-0.35-80°C	9	11	12
40S60MFA5C/8M-0.35-80°C	20	20	20
40S60MFA5C/8M-0.30-80°C	25	30	30

Por otra parte la disminución de la relación líquido/sólido 0.35 en la pasta 100MFA5C/8M-0.35-80°C influyó también de manera significativa en el desarrollo de resistencia respecto a 100MFA5C/8M-0.40-80°C que obtuvieron al 1er día de edad un aumento de 14 MPa incrementándose un 35%. A los 7 días de edad un incremento un 18% ó sea 16 MPa y en los 28 días desarrollaron 22MPa un incremento del 27% respecto a la pasta 100MFA5C/8M-0.40-80°C.

Las pastas binarias con adición de caliza 40S60FA5C/8M-0.40-80°C mostraron un comportamiento distinto a los analizados anteriormente en la mayoría de las pastas siempre se obtuvo un incremento paulatino según la edad. En la pasta 40S60FA5C/8M-0.40-80°C al 1er día se obtuvieron 15MPa un 53% más que sin adición de caliza, a los 7 días incrementó un 46% y a los 28 días un 26% respecto a la pasta sin adición. Destacando que en la pasta 40S60FA5C/8M-0.40-80°C desde el 1er día se obtuvieron 15 MPa, a los 7 días una resistencia de 15 MPa y 28 días una resistencia de 15MPa, la temperatura de curado influye como un acelerador de las reacciones que conducen al pronto desarrollo de resistencias desde edades tempranas.

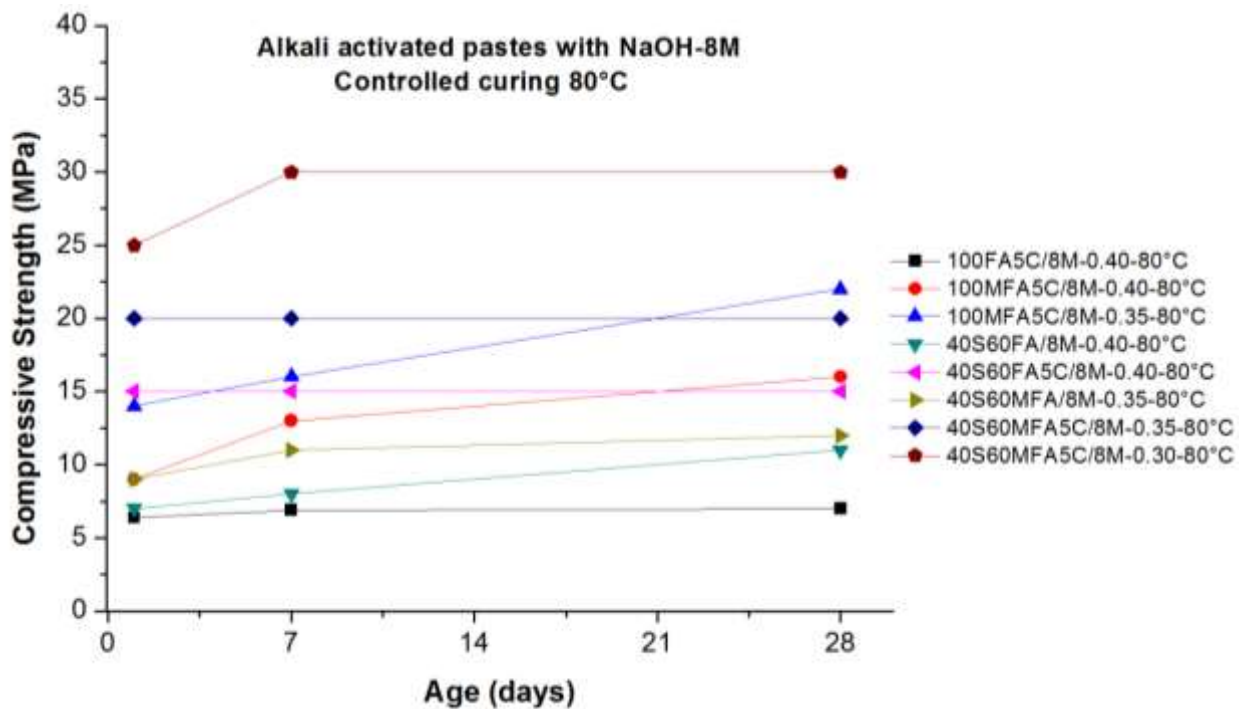


Fig. 5.14 Desarrollo de resistencia en pastas de cementos curadas a temperatura controlada 80°C.

A manera de conclusión las pastas que presentaron el mismo fenómeno de la aceleración de las reacciones debido al desarrollo de resistencias desde edades tempranas fueron las pastas con adición de caliza 40S60MFA5C/8M-0.35-80°C que mostraron desde el 1er día de edad 20MPa de resistencia al igual a la edad de 7 días y 28 días.

Por su parte las pastas 40S60MFA5C/8M-0.30-80°C mostraron un aumento del 20% al 1er día y un aumento del 33% a los 28 días respecto a la pasta 40S60MFA5C/8M-0.35-80°C, con esto se comprueba que la pasta 40S60MFA5C/8M0.30-80°C mostró el mejor comportamiento mecánico a compresión, donde posiblemente la caliza pudo haber interactuado químicamente con los productos de reacción, el calcio y los geles N-A-S-H dando como resultado el buen desempeño mecánico.

En términos generales queda evidenciado que existe un efecto de la relación líquido/sólido en la resistencia mecánica debido a la activación de las pastas y que la caliza ayuda a mejorar las propiedades de resistencia a compresión.

5.1.4 ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL DE LAS PASTAS QUE PRESENTARON MEJOR COMPORTAMIENTO MECÁNICO.

Microestructura de pastas curadas bajo agua a 25°C .

Dentro del análisis microestructural de las pastas 60S40MFA/4M-0.25-25°C, hidratadas y curadas bajo agua, la figura 5.15 muestra la microestructura y la formación de los geles de hidratación característicos después de la activación alcalina para los compuestos de escoria geles (C-A-S-H) y para los pastas de ceniza volante geles (N-A-S-H). La hidratación conjunta de estos compuestos da como resultado la formación de geles híbridos tales como: C-S-H, C-(N-A)-S-H, N(C-A)-S-H, N-A-S-H, C-A-S-H y según sea el tipo de activación será el tipo de mezcla de geles híbridos. La figura 5.15 muestra en la interfase de las partículas de ceniza volante la formación de geles N-A-S-H mientras que en la interfase de la escoria formación de geles C-A-S-H. Cuando el calcio se encuentra en altas cantidades se puede decir que es un gel (C)-N-A-S-H ya que el Ca no forma parte de la cadena estructural de polimerización.

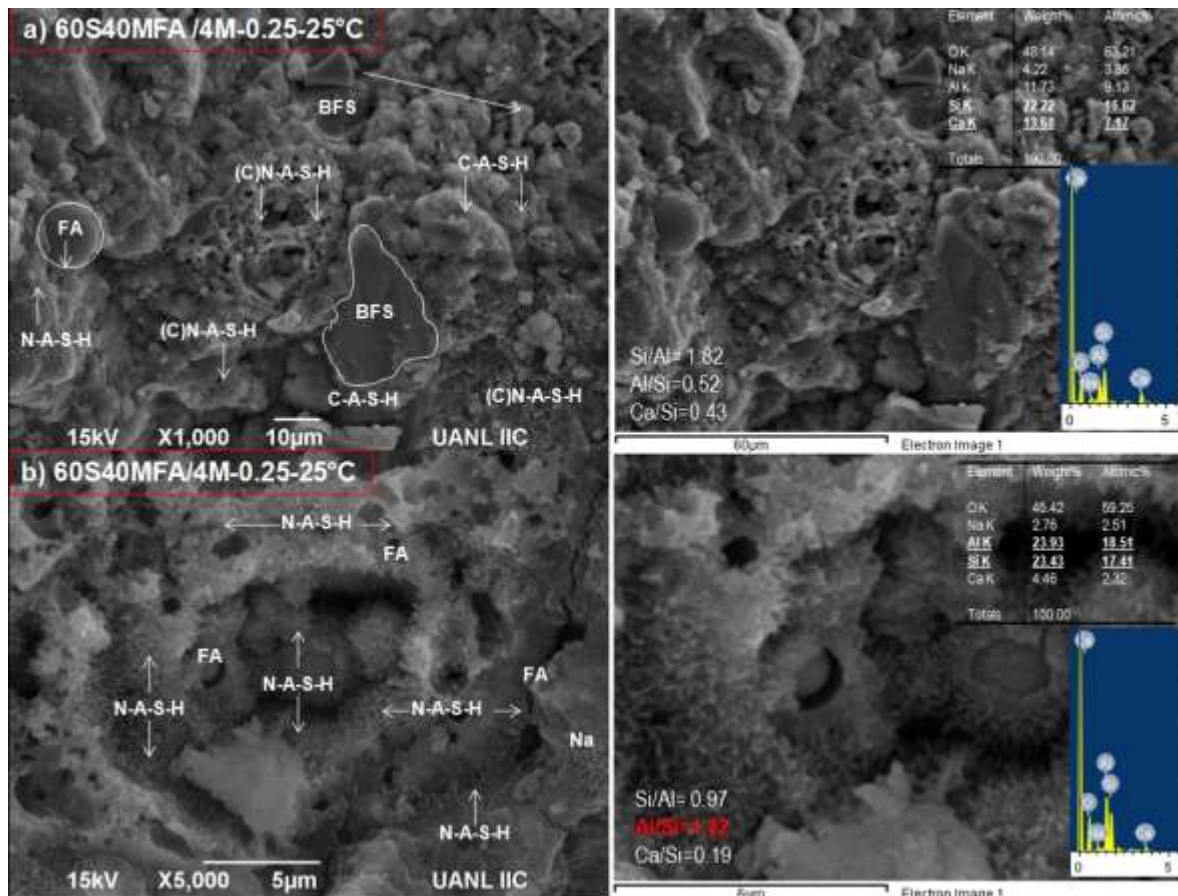


Fig.5.15 Formación de geles de hidratación en las pastas 60S40MFA/4M-0.25-25°C.

Si la relación $Si/Al \geq 2$ existe un gel con mayor polimerización de SiO_2 por la alta concentración de Si en el gel N-A-S-H. Cuando la relación $Al/Si = 1$, se puede encontrar un gel zeolítico y si la relación $Ca/Si = 1.2- 1.9$ se puede decir que existen geles de hidratación C-S-H.

En el análisis microestructural de la pasta hidratada 60S40MFA/6M-0.25-25°C curadas a 28 días la figura 5.16 muestra la formación de geles N-A-S-H según los resultados de los microanálisis , la alta concentración molar de la solución activadora condujo al acumulación excesivo de sodio (Na) en la superficie de las partículas de ceniza. En las imágenes se observan partículas de ceniza aun sin reaccionar, se deduce que las pastas siguen hidratándose propiciando la formación de geles de hidratación que da como resultado el incremento en la resistencia mecánica.

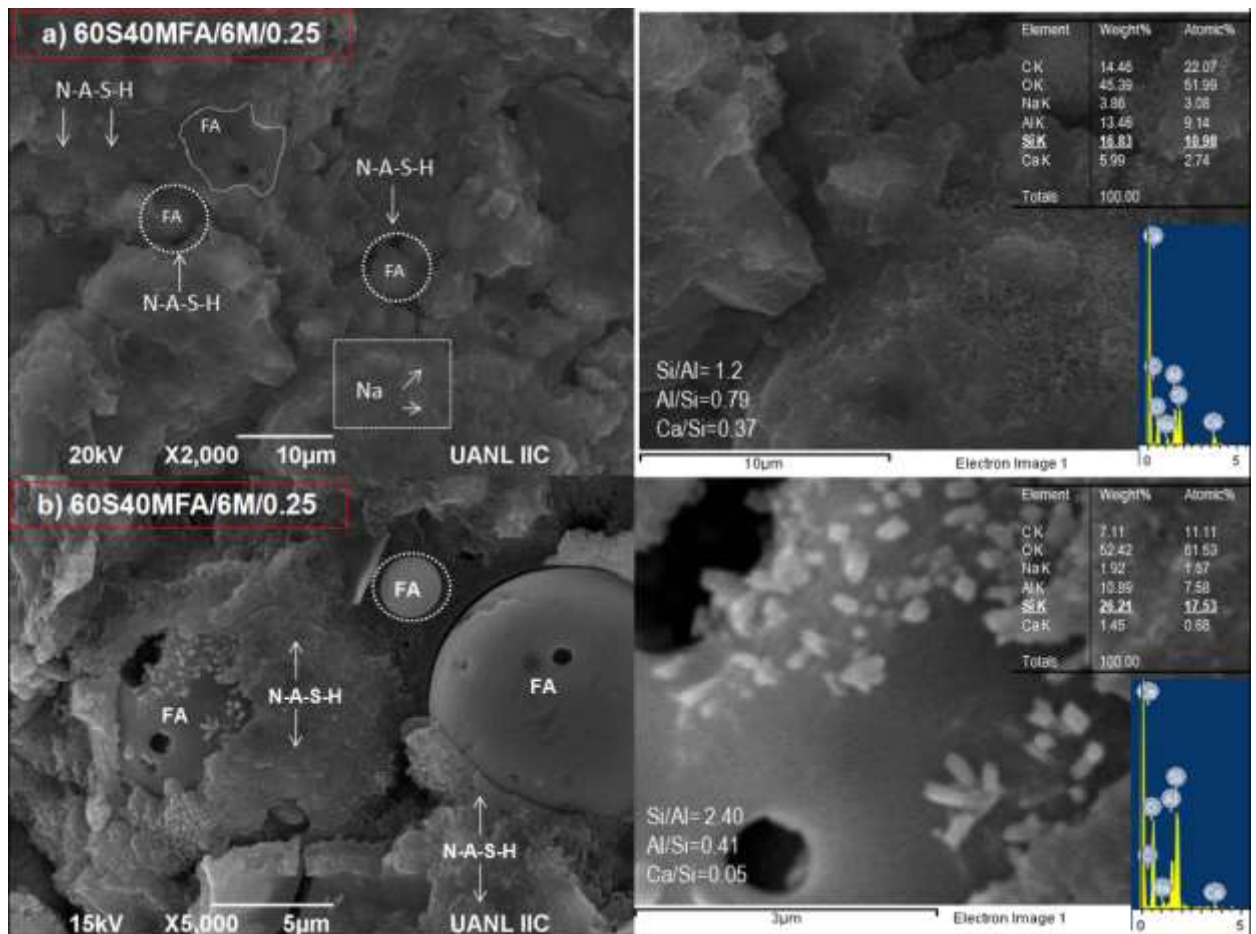


Fig.5.16 Formación de geles de hidratación en las pastas 60S40MFA/6M-0.25-25°C.

En ambos incisos a y b se puede observar un exceso de Na, también se observa la formación de geles N-A-S-H, los microanálisis muestran la alta concentración de SiO₂ respecto a los demás óxidos presentes. En el inciso b se muestra una relación Si/Al=2.40 que indica una posible reacción de geopolimerización y arreglos estructurales en las cadenas de silicatos. Posteriormente se analizó la microestructura de la pasta hidratada 60S40MFA5C/4M-0.25-25°C, en la figura 5.17 se observan partículas de la caliza, escoria y ceniza volante aun sin reaccionar se observa un gel de hidratación que rodea la superficie de dichas partículas, este gel de hidratación según los cálculos estequiométricos mostrados en los microanálisis puede ser un gel N-A-S-H por las altas cantidades de SiO₂ y una relación Si/Al≥2.

Cabe indicar que también se observa la formación de geles híbridos C(N-A)-S-H, C-A-S-H, (C)N-A-S-H debido a los altos porcentajes de Al₂O₃ aportados por la ceniza volante de los resultados obtenidos a través de los microanálisis. Destacando que los geles C-S-H y C-A-S-H pueden estar presentes en las zonas de interfase de la disolución de las partículas de escoria activada. En la imagen no se observa que exista una interacción química entre la caliza y los geles de hidratación, pero es bueno mencionar que la adición de caliza puede aportar Ca²⁺ como sustitución por Al propiciando la formación de geles N-(C-A)-S-H que pueden inducir al incremento de resistencias mecánicas.

Posteriormente después de dichos análisis, la pastas que mostraron los mejores propiedades, fueron elaboradas nuevamente, es importante destacar que para esta parte de la experimentación se controló el tipo de curado y temperatura utilizando solo las molaridades de la solución activadora NaOH-4M para pastas con mayor cantidad de escoria y NaOH -8M para pastas con mayor cantidad de ceniza volante.

También cabe destacar que en la figura 5.17 inciso b , se muestran los valores promedio de las relaciones Si/Al y Ca/Si. Los espectros del EDX ayudan a la interpretación en la formación de geles según la intensidad mostrada como resultado del análisis.

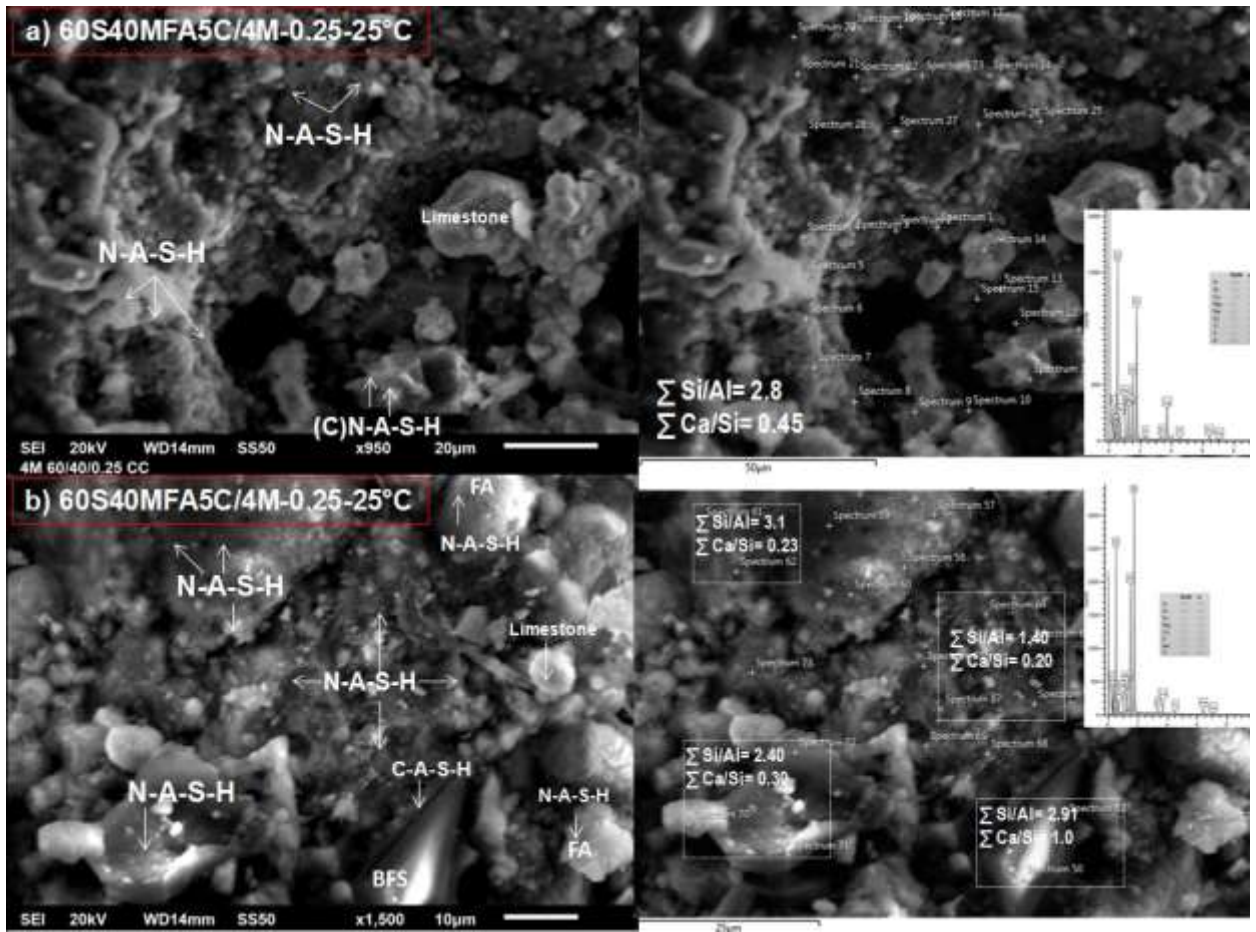


Fig. 5.17 Formación de geles de hidratación en las pastas 60S40MFA5C/4M-0.25-25°C.

Microestructura de pastas curadas a temperaturas controladas 25°C y 80°C.

Después de analizar las pastas binarias que fueron curadas saturadas en agua a 25°C, se prosiguió a analizar las pastas que fueron curadas mediante temperatura controlada, las pastas con mayor contenido de escoria fueron curadas a 25°C y las pastas con mayor contenido de ceniza volante fueron curadas a 80°C.

En la figura 5.18 se muestra la microestructura de las pastas 100S/4M-0.25-25°C a los 28 días de edad, en el inciso (a) se muestra una imagen a x600 a 20µm, el microanálisis muestra información de las relaciones Ca/Si para determinar si existe la formación de geles de hidratación tales como los silicatos de calcio ó gel CSH y la relación Mg/Al que sirve para indicar la existencia de la formación de hidrotalcita debido al proceso de hidratación de la escoria.

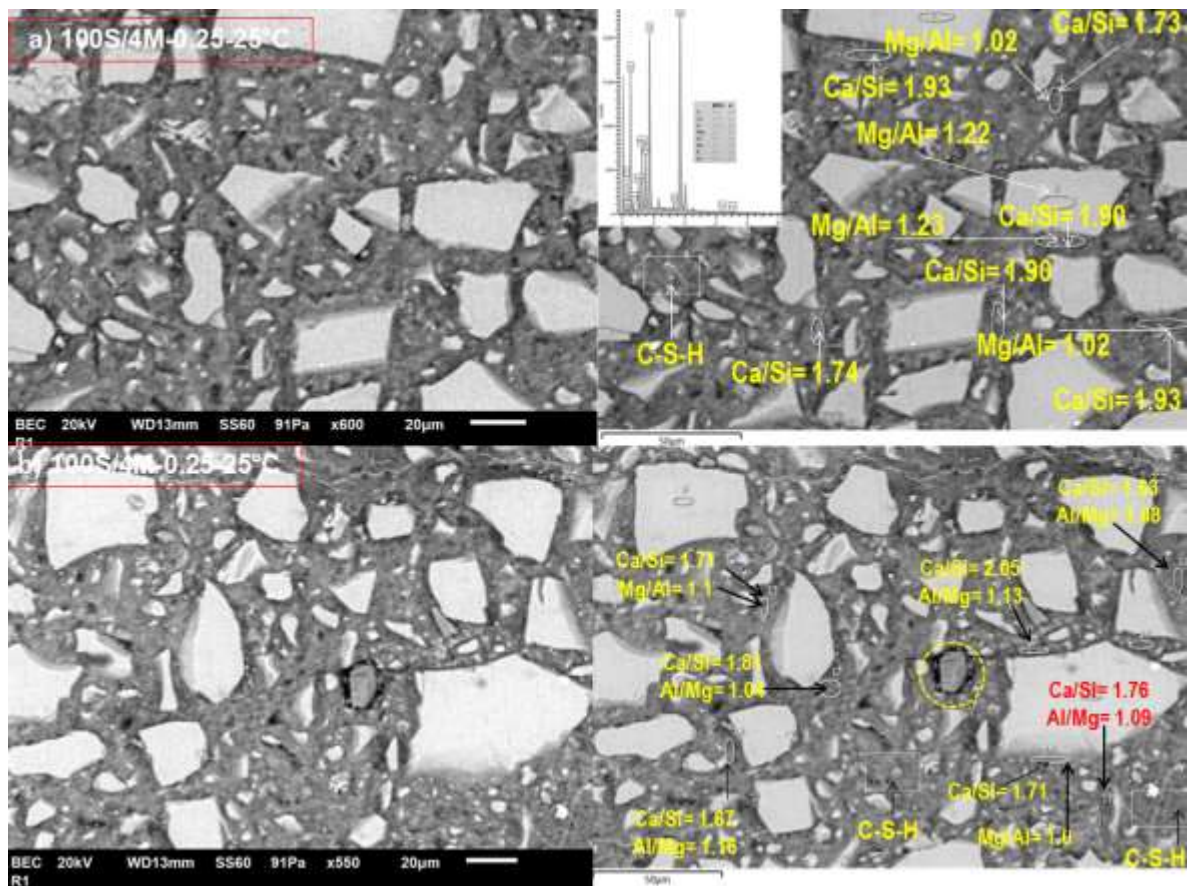


Fig.5.18 Microestructura de las pastas 100S/4M-0.25-25°C.

El análisis mostró una relación Ca/Si donde se puede encontrar un gel CSH es una relación de 1.2 a 1.9 para poder determinar la formación de este gel. En el inciso (b) se muestra una imagen a x550 a 20µm donde también se pueden observar partículas de escoria aun sin reaccionar, el microanálisis muestra relaciones entre valores Ca/Si = 1.2-1.9 que indican la formación de geles C-S-H, C-A-S-H y relaciones Mg/Al > 1.0 que indica la formación de hidrotalcita.

Después de analizar la pasta 100S/4M se prosiguió a analizar las pastas con adición de caliza 100S5C/4M para con ello determinar si existía alguna interacción física o química con el gel de hidratación de la pasta.

En la figura 5.19 inciso a, se muestra una imagen donde se muestra que no existe una disolución completa de las partículas de escoria que tienen forma angulosa, los puntos negros se relacionan a los poros por la falta de hidratación, las partículas de caliza se pueden distinguir porque presentan una coloración más oscura. En el microanálisis de esta imagen se marcaron y analizaron ciertas zonas de la muestra donde se obtuvo una relación promedio Ca/Si = 1.5 y para determinar si existía formación de hidrotalcita se determinó la relación promedio Mg/Al = 1.1. El microanálisis destaca un incremento en la relación Ca/Si = 1.78 entre la interfase de la partícula de caliza y el gel de la pasta proveniente de la disolución de la partícula de escoria, se observó en el inciso b) muestra una imagen con mayor contenido de partículas de caliza para con ello demostrar si existe una buena distribución e interacción de las partículas, en el inciso c) se muestran relaciones Ca/Si que indican la formación de gel C-S-H y la formación de hidrotalcita de tal manera que no se observaron formaciones o morfologías de partículas diferentes en la pasta analizada.

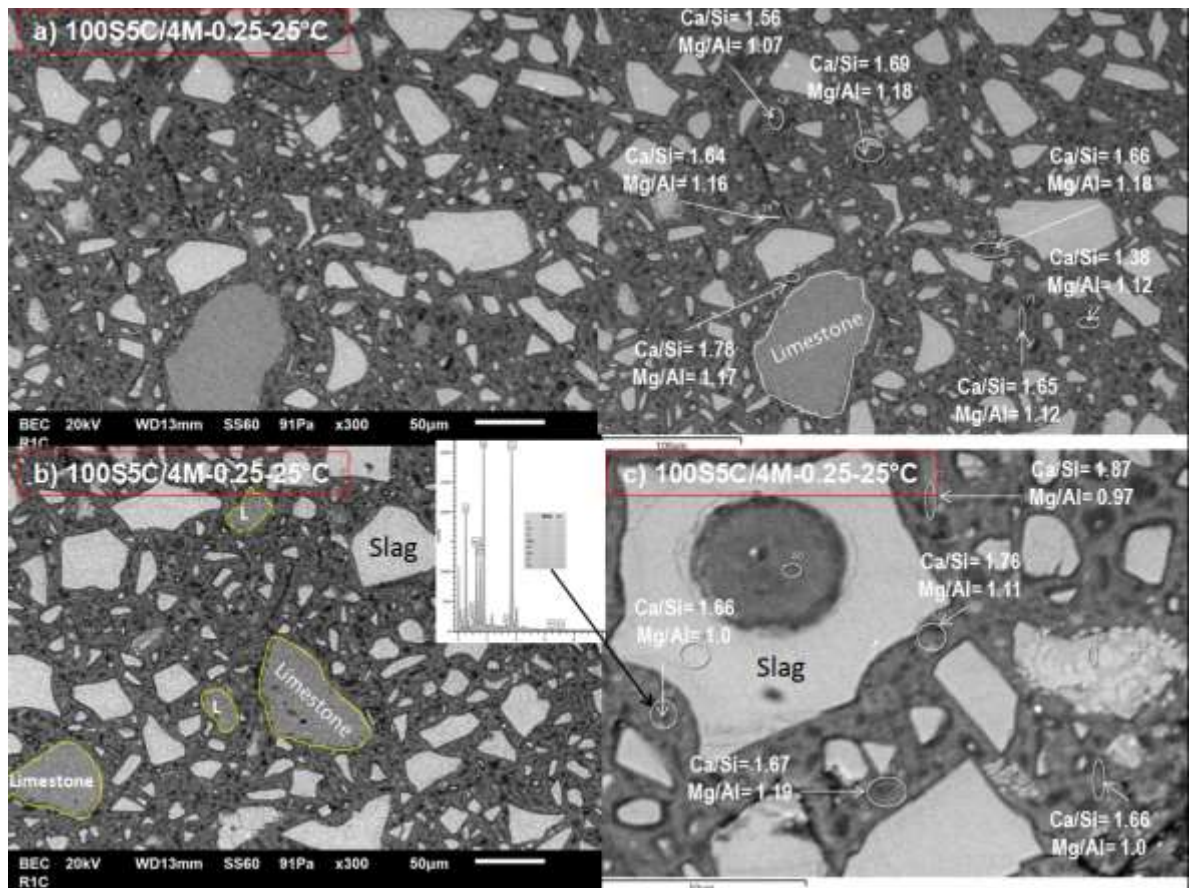


Fig.5.19 Microestructura de las pastas 100S5C activadas con NaOH-4M.

La figura 5.20 muestra en el inciso a) la pasta 60S40MFA5C/4M se observa una buena homogenización de partículas tanto de escoria como de ceniza volante, también se muestra un ataque de la partícula de caliza tal vez ocasionado por la alcalinidad de la solución activadora. Debido al ataque sobre la partícula se observó que ésta liberaba ciertas micro partículas, por análisis químico pertenecen a partículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que posiblemente interactuaron químicamente con los geles de hidratación C-A-S-H y N-A-S-H. En el inciso b) de la misma imagen, se calcularon puntualmente las relaciones Ca/Si y Si/Al que ayudan a comprender la formación y relación de los geles de hidratación, de igual manera que la figura anterior mientras el microanálisis puntual estuviera más cercano a la zona de interfase agregado/pasta, la relación Ca/Si aumentaba debido a la alta cantidad de Ca^{2+} posiblemente liberada por el ataque alcalino, la relación para determinar la formación de gel N-A-S-H, se encontró en un rango promedio de Si/Al= 2.8.

El inciso c) muestra las relaciones Ca/Si y Si/Al calculadas para este microanálisis, cabe mencionar que de igual manera se observó que el análisis puntual que se encontraba más cercano a la partícula de caliza la relación de calcio aumentaba, por lo que se llegó a deducir que posiblemente exista un gel tipo C-(N-A)-S-H en la zona de la interfase, donde también pueda consistir en un gel tipo N-(C-A)-S-H, por estas relaciones y análisis se puede concluir que pueden coexistir ambos geles después del proceso de hidratación por soluciones alcalinas.

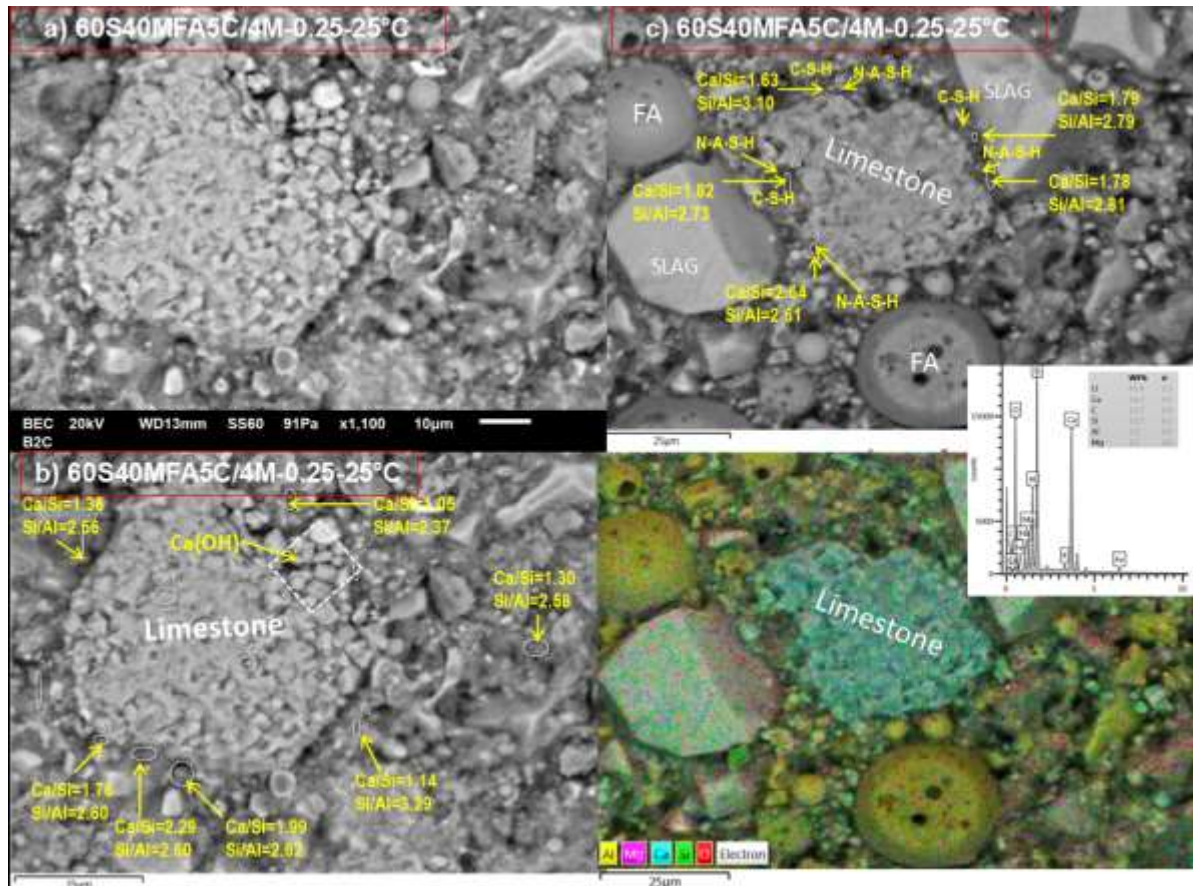


Fig.5.20 Microestructura de la pasta 60S40MFA5C y análisis de formación de geles.

En la figura 5.21 se muestran las pastas binarias 60S40MFA5C y se puede observar una homogenización de geles híbridos, por la disolución de la escoria y la ceniza volante, En los microanálisis se observó una mayor polimerización debido a que se encontraron relaciones $Si/Al \geq 2$, y como se ha mencionado anteriormente, en las zonas de interfase entre la partícula de escoria y pasta relaciones $Ca/Si=1.2$, también se observó la formación de geles N-A-S-H en las partículas de ceniza volante disueltas, cabe indicar que la adición de caliza propició la formación de geles híbridos tipo (C)N-A-S-H.

En el inciso b) se muestra en la parte del microanálisis pequeñas partículas lixiviadas desde la partícula grande de caliza, esto posiblemente debido al ataque químico de solución de NaOH.

También se indican en los puntos analizados las formaciones de los geles de hidratación con su respectivo análisis de relaciones Ca/Si , Si/Al y Mg/Al para determinar si existe la formación de hidrotalcita.

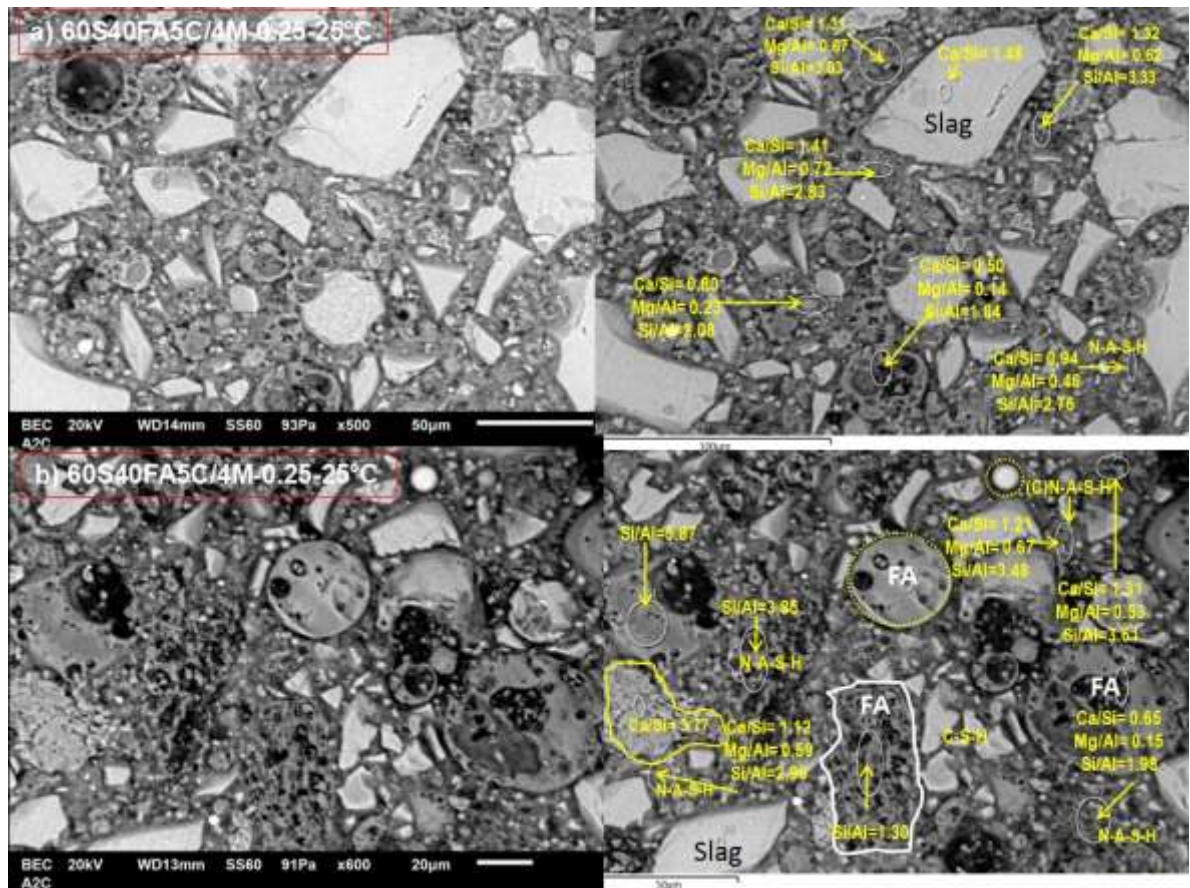


Fig.5.21 Pastas 60S40MFA5C activadas con NaOH-4M.

En el análisis microestructural de la pasta 100MFA5C mostrada en la figura 5.22, se puede observar en el inciso a) partículas que se pueden atribuir a la lixiviación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disuelto por el ataque de la solución de NaOH en la caliza, también se observó que el gel se encontraba muy homogéneo y disperso en toda la superficie donde posiblemente interaccionen los geles N-A-S-H y los iones Ca^{2+} , la relación Na/Al se encuentra en valores de 0.7 y 0.9 pudiéndose encontrar zeolitas debido al proceso de curado y este influyendo directamente en los geles de hidratación. Se muestra una partícula de escoria, siendo ésta una contaminación del proceso de pulido.

En el inciso b se muestra una imagen donde se observa una partícula de caliza embebida en la matriz cementante donde en la superficie de la partícula de caliza se observan micropartículas con morfología definida. En el inciso c se muestran los análisis puntuales donde se determinaron las relaciones para precisar qué tipo de gel se formó por el proceso de curado, a su vez en el inciso d se muestra la disolución de las partículas y la formación e interacción de geles.

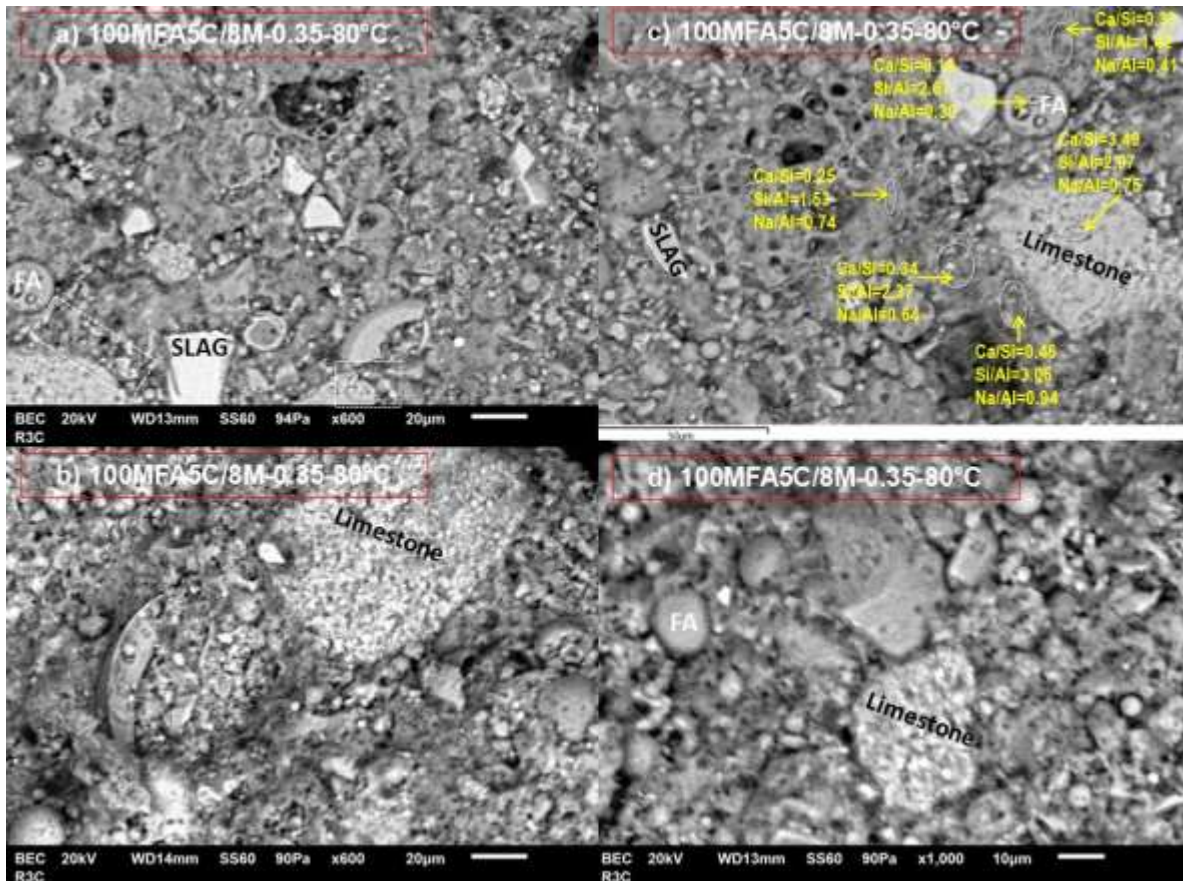


Fig.5.22 Microestructura de las pastas 100MFA5C/8M hidratadas y curadas a 80°C.

5.1.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LAS PASTAS HIDRATADAS CURADAS BAJO AGUA A 25°C

Con lo que respecta al análisis de las fases cristalinas y amorfas, en la figura 5.23 se muestra el difractograma de las pastas 60S40MFA/4M-0.25-25°C y 60S40MFA/6M-0.25-25°C hidratadas y curadas bajo agua a 25°C durante 28 días. El difractograma muestra un halo amorfo entre 25° y 35° 2θ derivados de la fase amorfa de la escoria, no se observan nuevas fases por la reacción del proceso de hidratación, salvo los picos de gel C-S-H en 30° y 50° 2θ e hidrotalcita en 12° 2θ . Donde también se pueden observar las fases presentes de los minerales proveídos por la ceniza volante tales como la mullita y el cuarzo en diferentes picos.

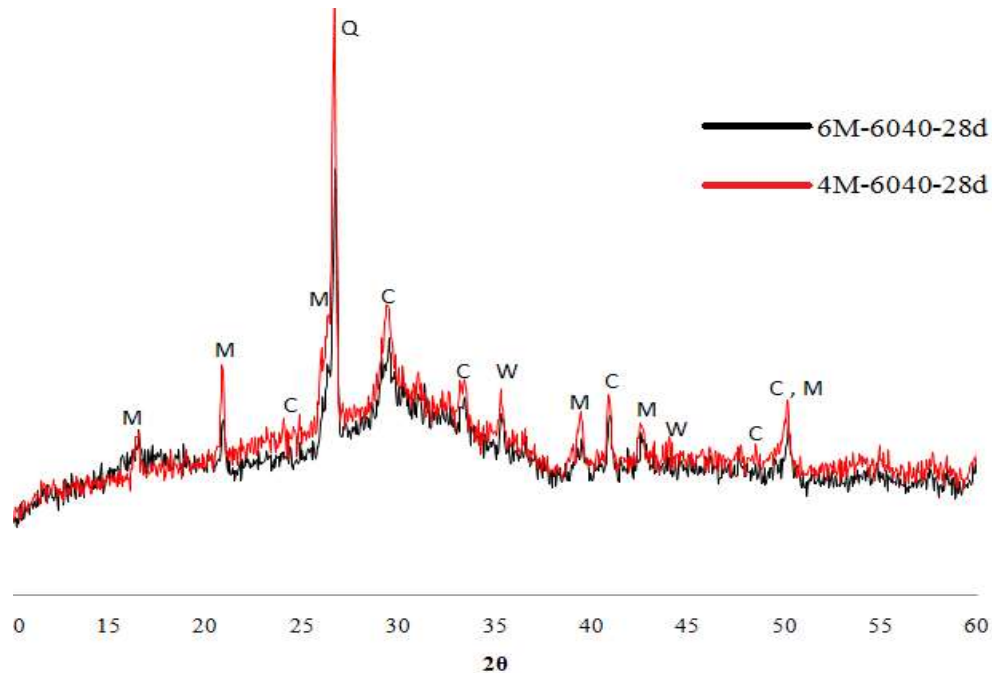


Fig.5.23 Difractograma de la mezcla 60S40MFA a 4M y 6M.

En este difractograma no se observa la formación de hidrotalcita, se colocó traslapada para observar si existía alguna diferencia entre los picos de la hidratación debido a la activación a diversas relaciones molares 4M y 6M. Se puede complicar la identificación de la formación del gel CSH y la caliza (Cc) ya que puede existir una sobreposición en las reflexiones de los picos, por lo que se se tienen que analizar detalladamente las tarjetas que coincidan con los picos de difracción.

En la figura 5.24 se muestran los difractogramas de las mezclas 60S40MFA5C y 60S40MFA para determinar si la adición de caliza inflúa en la formación de geles de hidratación.

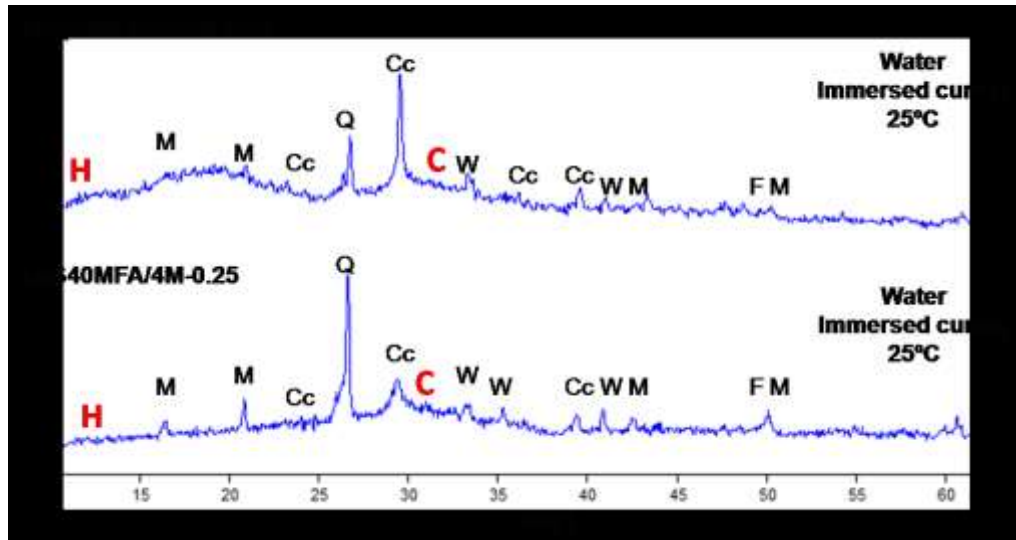


Fig.5.24 Adición de caliza en pastas 60S40MFA5C y 60S40MFA.

Existe la formación de hidrotalcita (H) se muestra un pico entre 11 y $13^\circ 2\theta$, la formación de gel CSH(C) también se hace presente en estas pastas curadas sumergidas se presente en los picos de 30° a $32^\circ 2\theta$, apareciendo también en estos picos fases de escoria y ceniza volante aun sin hidratar o sin reaccionar, en la pasta hidratada 60S40MFA50C/4M-0.25-25°C de 15° a $25^\circ 2\theta$ se observa un halo amorfo que puede ser el resultado de la reacción de la caliza con la alúmina de la mullita para la posible formación de carboaluminatos de calcio ya que esta fase se puede presentar a bajos ángulos (10° y 15°). Es importante mencionar que la pasta 60S40MFA50C/4M-0.25-25°C mostró un 20% más de resistencia mecánica respecto a 60S40MFA/4M-0.25-25°C posiblemente propiedad asociada a la formación de fases cristalinas de los silicatos cálcicos hidratados presentes.

Debido a que en la etapa del curado sumergido no se encontraron suficientes resultados con información que pudiera mostrar si existió algún cambio en la formación de geles de hidratación, se prosiguió a analizar los difractogramas de las pastas que mostraron mejores resultados, estas pastas fueron las que se sometieron al proceso de curado controlado a 25°C y 80°C . Las pastas a analizadas fueron 100S, 100S5C, 100MFA5C, 60S40MFA5C, 40S60MFA5C a las molaridades y relaciones liquido/solido que presentaron mejores propiedades.

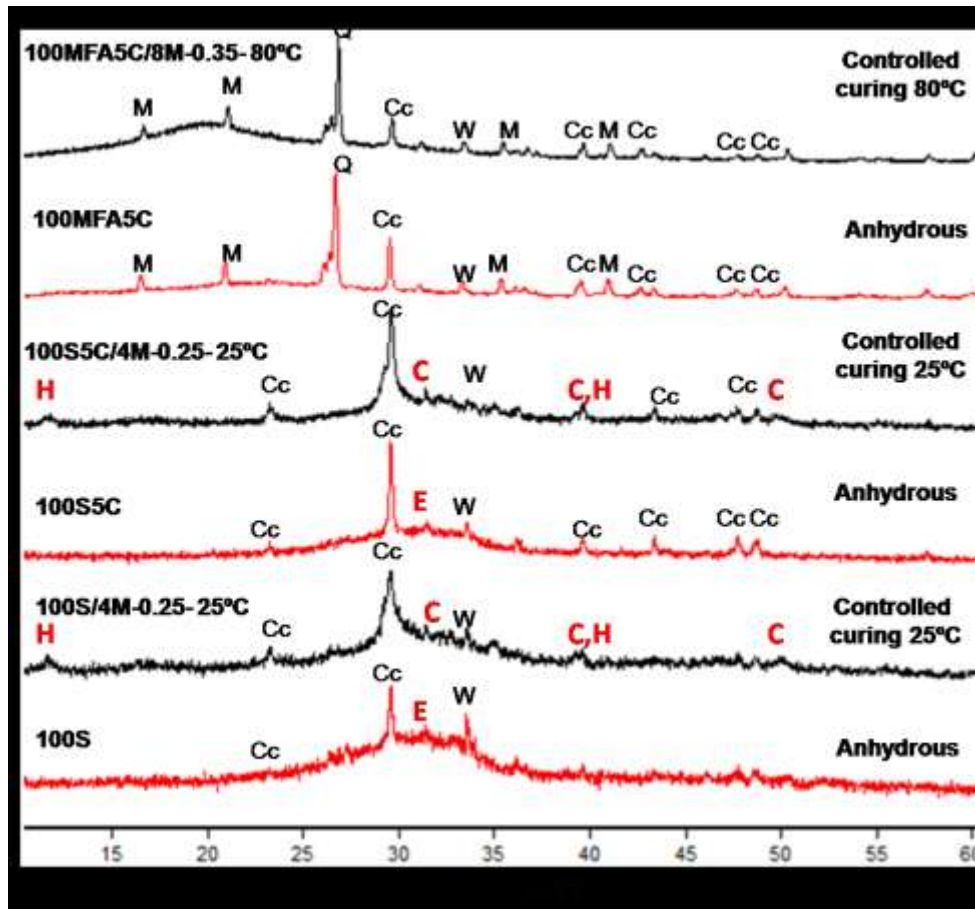


Fig.5.25 Difractogramas de pastas 100S, 100S5C, 100MFA5C anhidras e hidratadas.

La figura 5.25 muestra los resultados obtenidos de las pastas de escoria activadas a NaOH-4M se observó que en los patrones persiste un halo amorfo entre 25° y 35° 2θ , derivado de la fase amorfa de la escoria, se muestra la aparición de un pico de CSH(C) a 31° 2θ en los sistemas con presencia de escoria. La sobreposición de la reflexión en 30° 2θ con la caliza (Cc) con el CSH(C) dificulta un poco la identificación del patrón de difracción. En las pastas hidratadas a 100S/4M-0.25-25°C, se muestran como nuevos compuestos la formación de hidrotalcita (H) entre 11 y 13° 2θ y el gel CSH(C), a su vez también tienen gran intensidad entre 50° y 52° 2θ . La letra E muestra la escoria sin reaccionar. También esta figura muestra el difractograma de la pasta 100MFA5C anhidra e hidratada, donde también se observó un halo amorfo de 15° a 25° 2θ pudiendo atribuir este fenómeno a alguna reacción entre la caliza (Cc) de adición y la alúmina presente en la mullita de la ceniza volante. Esta pasta 100S5C mostró un 78% de aumento de resistencia respecto a las pastas sin adición de caliza. En la figura 5.26 y la figura 5.27 muestran la formación de las fases de gel CSH con menor intensidad e hidrotalcita de entre los picos 40° a 42° 2θ .

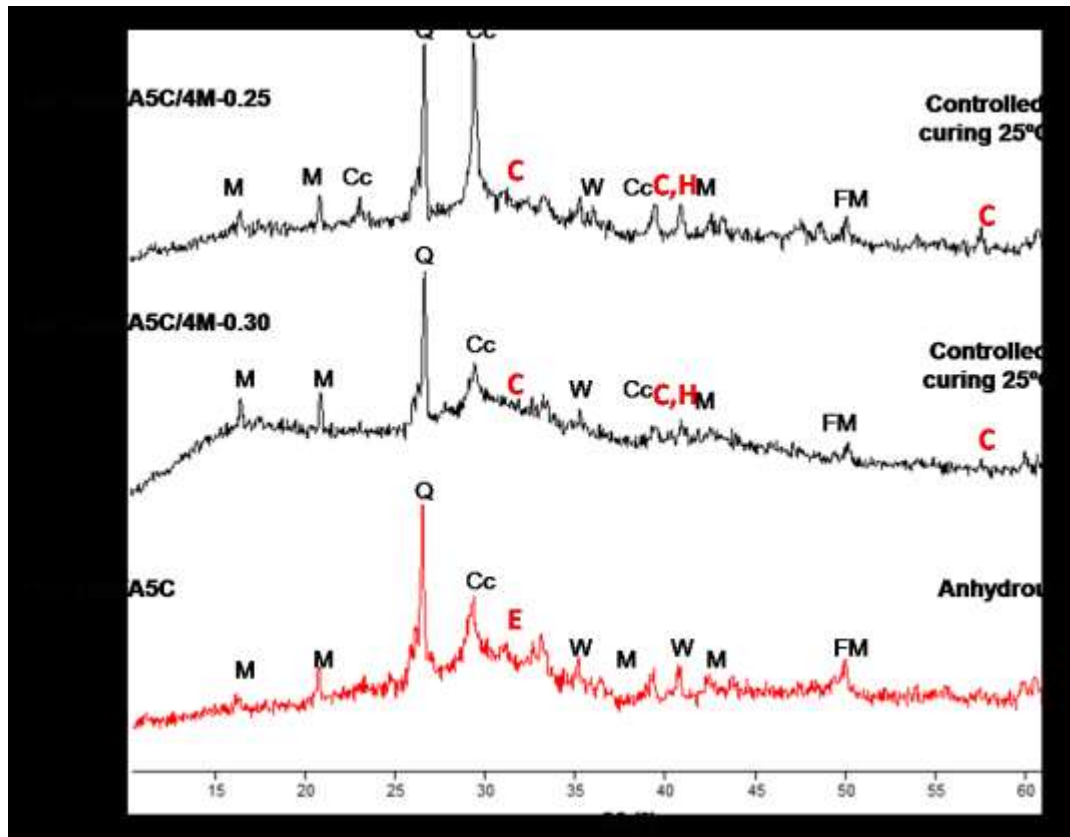


Fig.5.26 Variación de la relación L/S en la hidratación de las pastas 60S40MFA5C curadas a 25°C.

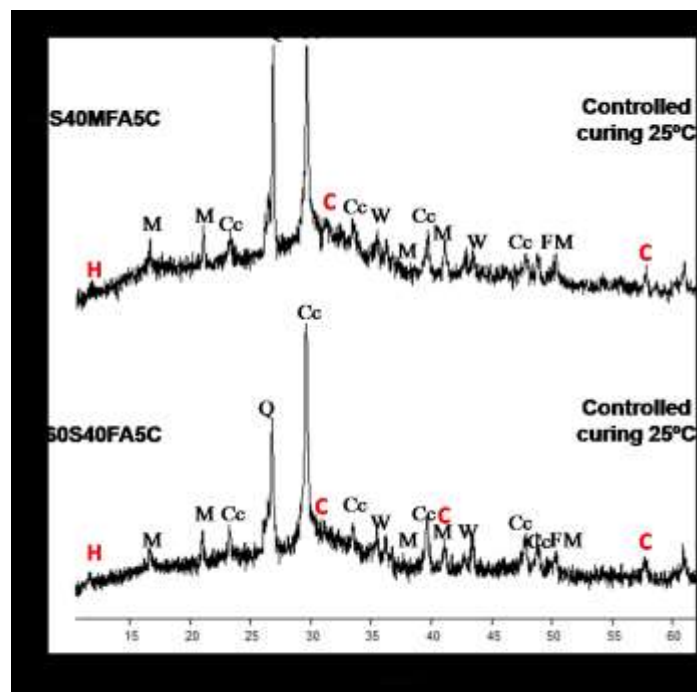


Fig.5.27 La molienda de la ceniza no influyó en la pasta 60S40MFA5C respecto a 60S40FA5C.

La figura 5.28 muestra el difractograma de la pasta 40S60FA y 40S60MFA anhidras e hidratadas para determinar si el proceso de molienda inflúa en la reactividad y formación de compuestos, no se observaron picos diferentes a 30° a 32° y 50° a 52° 2θ , se observaron picos correspondiente al gel C-S-H correspondiente a la hidratación de la escoria, se observa también un halo amorfo entre 20° y 30° debido a la amorficidad de la ceniza volante. Se muestran también los picos característicos de las reflexiones comunes de los minerales presentes en la ceniza volante, mediante esta técnica analítica no se puede determinar si la molienda de la ceniza volante influye directamente en la formación de compuestos. Aunque en las pastas con ceniza volante molida presentaron un 50% más de resistencia a compresión a los 28 días respecto a las pastas con ceniza volante sin moler.

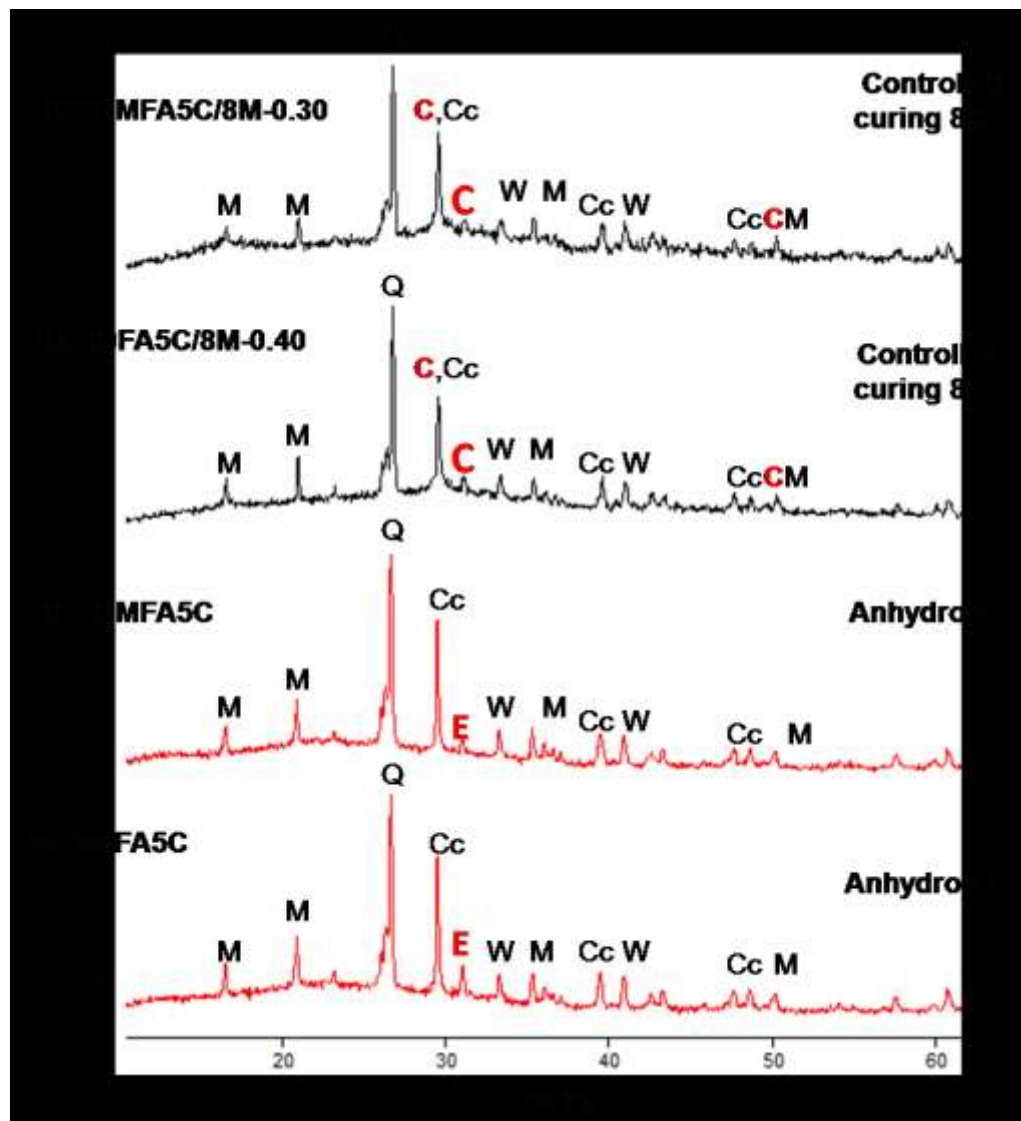


Fig.5.28 Difractograma de Pastas 40S60FA y 40S60MFA anhidras e hidratadas.

5.1.6 ANÁLISIS TÉRMICO DE PASTAS ANHIDAS E HIDRATADAS CURADO CONTROLADO A TEMPERATURAS 25°C y 80°C.

Posteriormente se realizó el análisis térmico de las pastas que presentaron mejores propiedades. En los análisis térmicos realizados en las pastas que mostraron mejores propiedades. En la figura 5.29 se muestra el análisis térmico de la pasta 100S/4M-0.25-25°C, a su vez muestra la pasta anhidra a partir de los 680°C hasta los 800°C la mezcla mostraba una pérdida en peso.

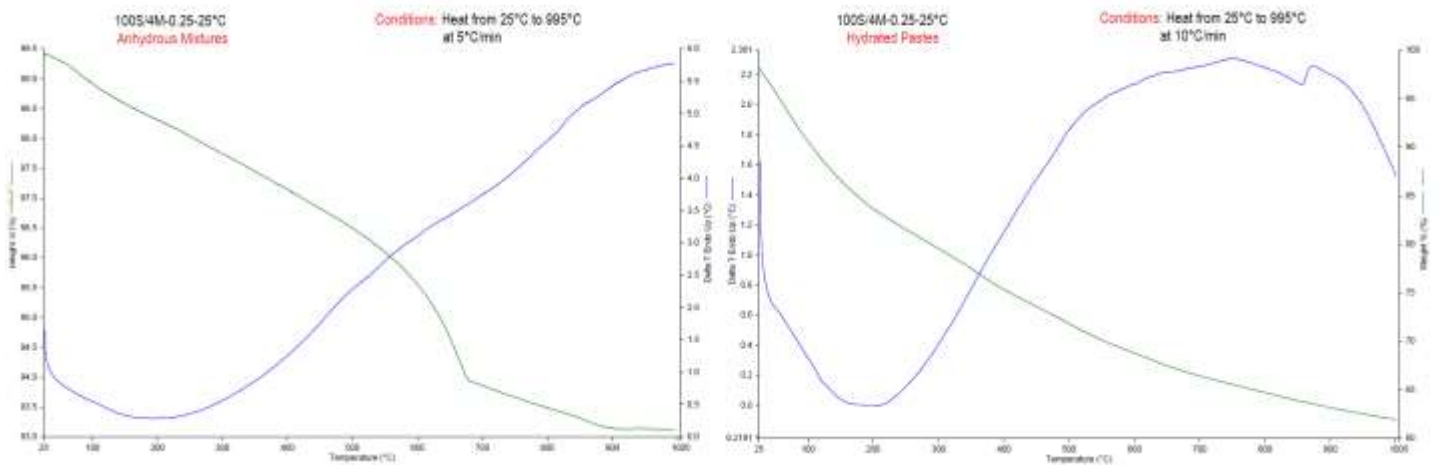


Fig.5.29 Análisis térmico de la pasta 100S/4M-0.25-25°C.

La figura 5.29 también muestra la pasta hidratada y no muestra una pérdida significativa respecto a las temperaturas de 680°C esto pudiéndose atribuir a las reacciones de hidratación.

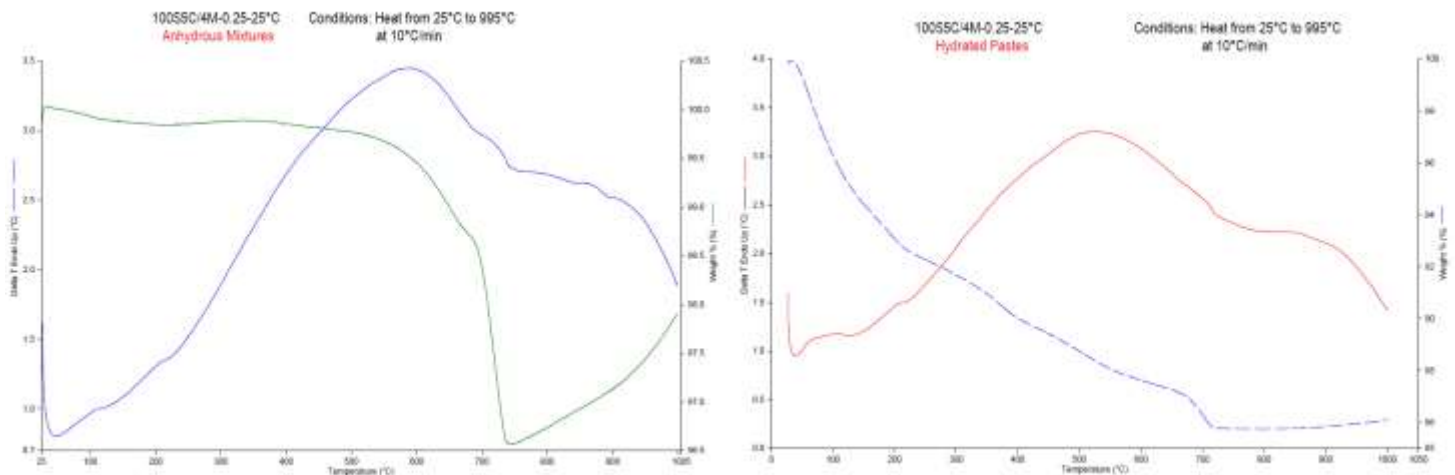


Fig.5.30 Análisis térmico de la pasta 100S5C/4M-0.25-25°C.

En la figura 5.30 se muestra la mezcla anhidra e hidratada, se observa en el ATG que hay una pérdida considerable de masa comenzando en los 580°C hasta los 830°C, siendo este un gran pico endotérmico, por su parte la figura de la pasta hidratada muestra una pérdida gradual observando un pico endotérmico en 710°C comenzando desde los 650°C.

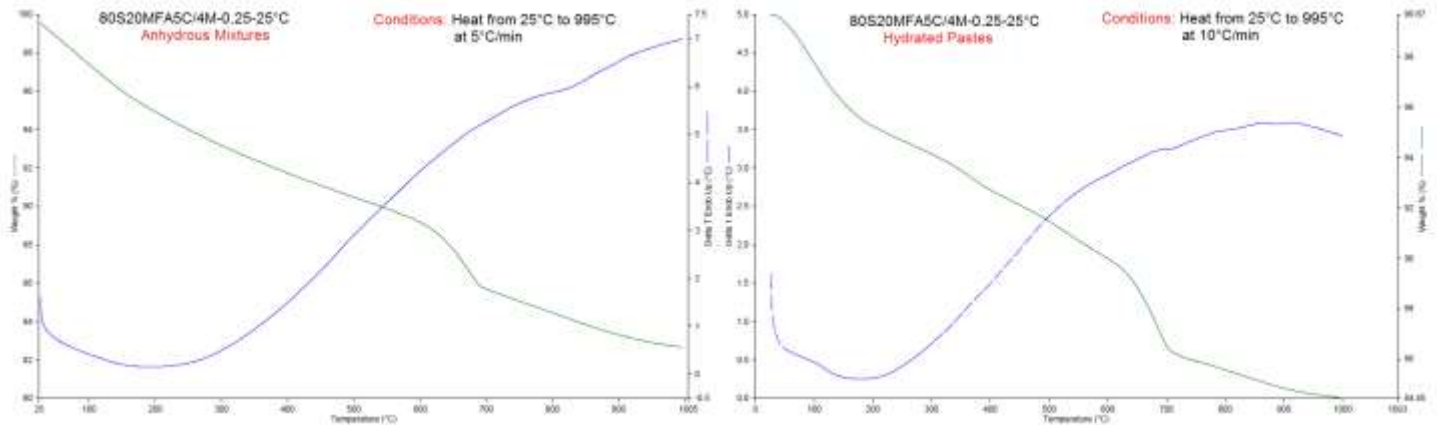


Fig. 5.31 Análisis térmico de la pasta 80S20MFA5C/4M-0.25-25°C.

Por su parte en el análisis termogravimétrico la mezcla anhidra muestra a 680°C un pico endotérmico comenzando en ese punto la temperatura la pérdida de masa gradual hasta los 1000°C se mantuvo constante. A su vez a pasta hidratada en la figura 5.31 muestra una ligera pérdida, entre 100°C y 200°C, posiblemente al agua aún presente, mostrando una pérdida de peso gradual se observa un pico endotérmico posiblemente debido a que la mezcla se pudo haber encontrado carbonatada.

En el análisis térmico la pasta 60S40MFA5C, se observa una pérdida gradual desde 600°C a 800°C atribuyéndose a la pérdida de peso del carbonato de la caliza. En la pasta hidratada también se observó un cambio de 100°C a 200°C, posiblemente la humedad del espécimen, desde 200°C se mostró una pérdida de peso gradual hasta los 1000°C, sin encontrar variaciones respecto a las pastas analizadas.

Cabe mencionar que el ATG muestra de igual manera en las figura 5.32 una pérdida gradual de masa , observando una pérdida de masa considerable en la mezcla anhidra a partir de 680°C hasta los 900°C y se mantiene hasta los 995°C.

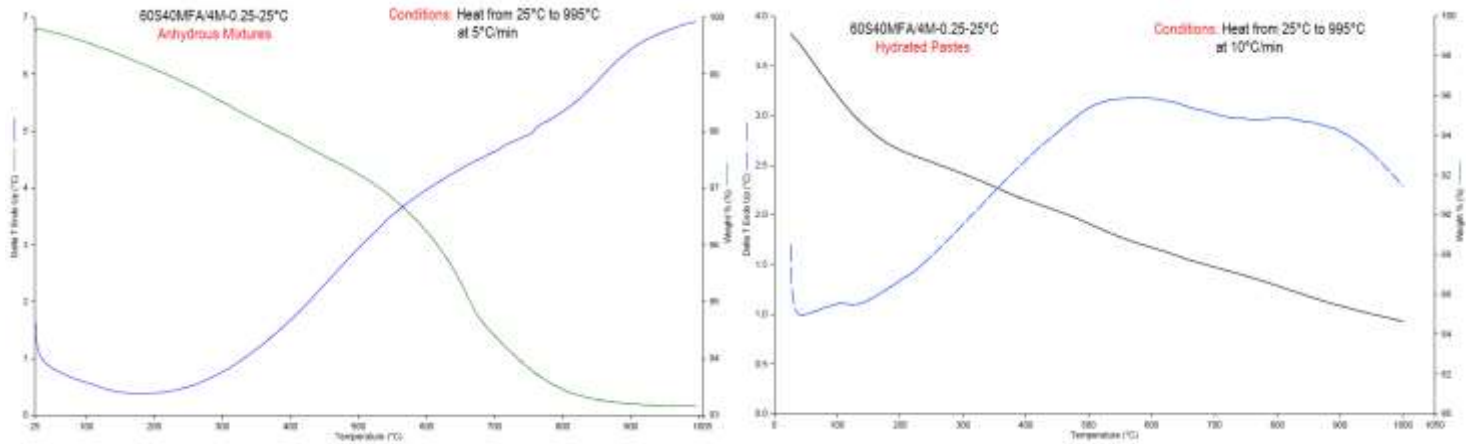


Fig.5.32 Análisis térmico de la pasta 60S40MFA5C/4M-0.25--25°C

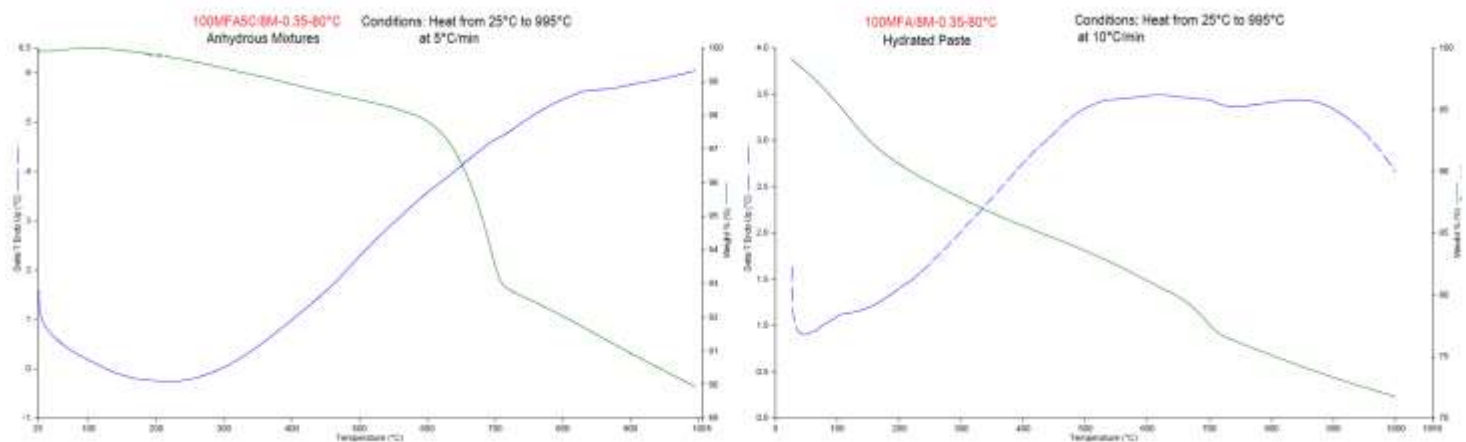


Fig.5.33 Análisis térmico de la pasta 100MFA5C/8M-0.35-80°C.

Es importante destacar que en las pastas hidratadas 100S5C (Fig.5.30), 60S40MFA5C (Fig.5.32) en el análisis de ATD muestran a 100°C la hidrotalcita a 450°C la fase de C-S-H e Hidrotalcita, a 700°C se observa la fase del carbonato cálcico proveniente de la calcita y la pasta100MFA5C(Fig.5.33) en el análisis ATD muestra C-S-H a 450°C de igual manera a 700°C se observa el CaCO_3 de la caliza.

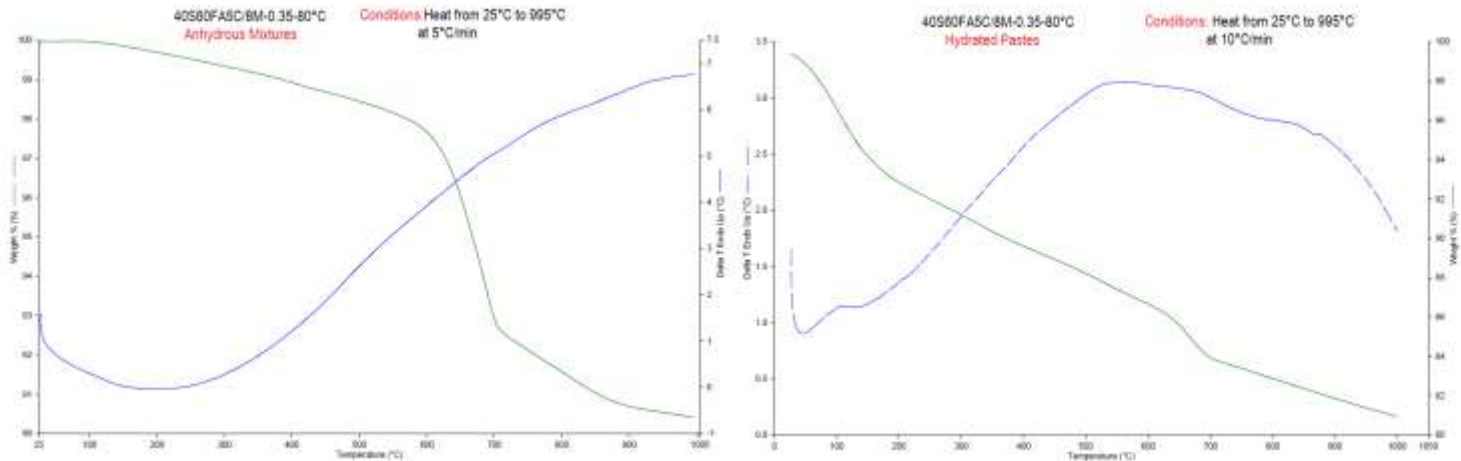


Fig. 5.34 Análisis térmico de la pasta 40S60FA5C/8M-0.35-80°C.

De la misma manera al igual que las figuras anteriores, la figura 5.34 muestra el análisis ATG donde se observa un disminución gradual de pérdida en masa hasta aproximadamente 600°C, a partir de esta temperatura comienza una pérdida mostrada por una caída endotérmica hasta aproximadamente 710°C y desde esta temperatura hasta 900°C perdió peso de manera gradual, hasta mantenerse de 900° a 995°C. La grafica que muestra la pasta hidratada muestra que el ATG mostro una pérdida gradual de hasta aproximadamente 680°C desde esta temperatura la grafica presentó un pico endotérmico hasta 710°C, posteriormente se mantuvo hasta los 995°C. El análisis de ATD mostró un pico asociado a la fase de gel C-S-H en 110°C y en 450° C, comprobando que para esta mezcla también existe una formación de gel de silicatos cálcicos hidratados, a los 700°C se muestra una curva asociada al carbonato cálcico proveniente de la caliza de adición.

Cabe indicar que la adición de caliza ayudó a mejorar las propiedades y a su vez esta técnica sirve para corroborar la existencia de geles de hidratación, donde se muestra en las pastas de 100MFA5C una ligera curva en el ATD que indica la posible formación de gel C-S-H y por ende esta pasta presentó buenas propiedades mecánicas respecto a las pastas donde no se adicionó caliza pulverizada a la pasta.

*Los gráficos de ATD son mostrados desfasados debido a un problema de escalas debido al software utilizado. para corroborar la formación de fases y si se requiere mas información se puede correlacionar con mas información publicada al respecto de sistemas de pastas binarias con adición de caliza.

5.2 RESULTADOS ETAPA 2.

5.2.1 ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL

En lo que respecta a la caracterización de la materia prima de la etapa 2 la figura 5.35 muestra la microestructura de la ceniza volante molida con aumento de x1,000 a 10µm, donde se observa que no todas las partículas de la ceniza volante están totalmente molidas, también se observan partículas de morfologías distintas a las partículas esféricas.

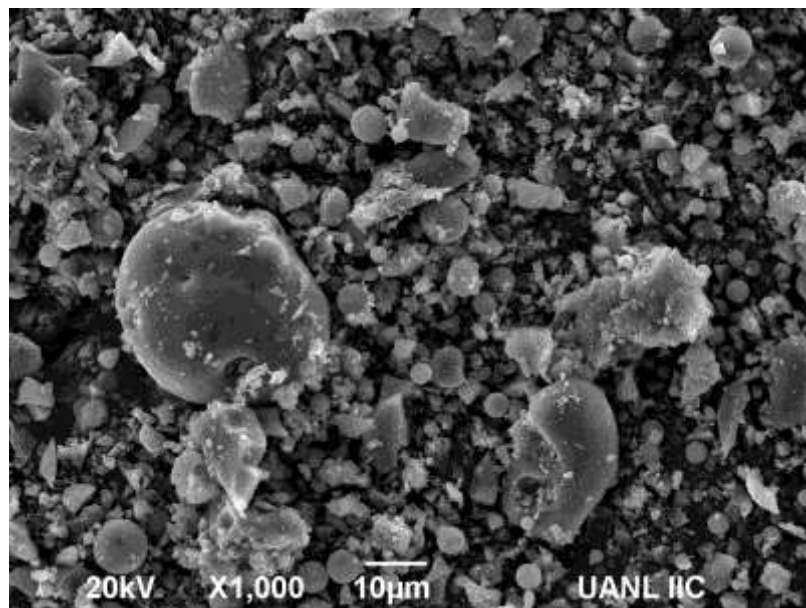


Fig. 5.35. Ceniza volante molida utilizada en la etapa 2.

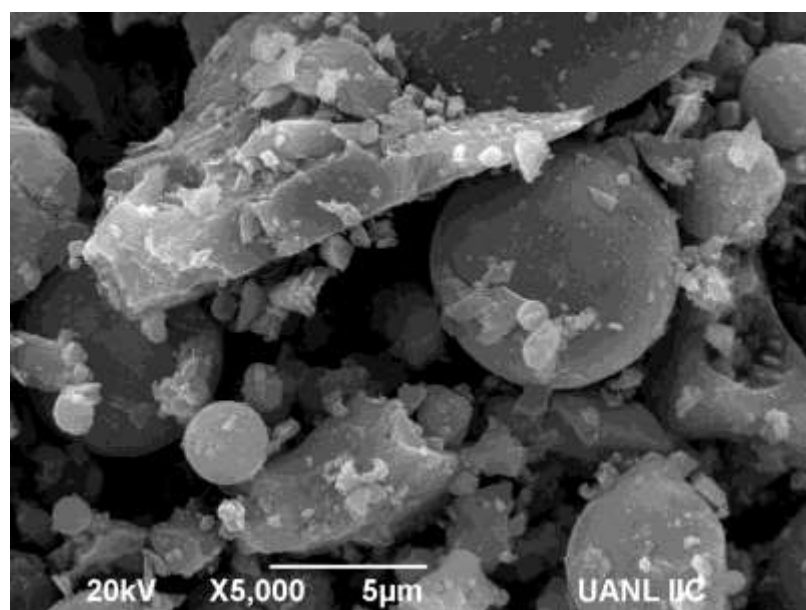


Fig. 5.36 Cenizas esféricas y cenizas fracturadas por el proceso de molienda.

El análisis de las partículas de escoria que se muestra en la figura 5.37 la molienda conlleva a la obtención de partículas angulosas de menor tamaño y mayor área superficial por tanto una mejor reactividad.

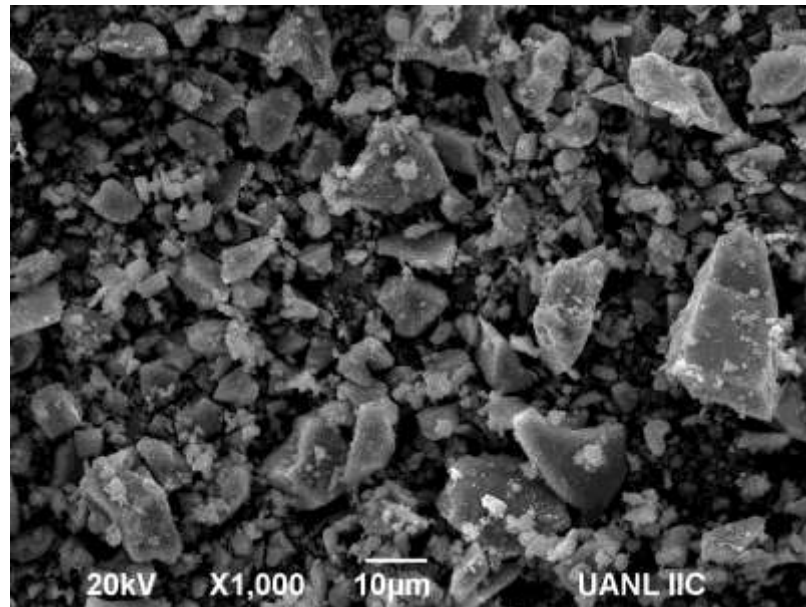


Fig.5.37 Partículas de escoria molida utilizadas en la etapa 2.

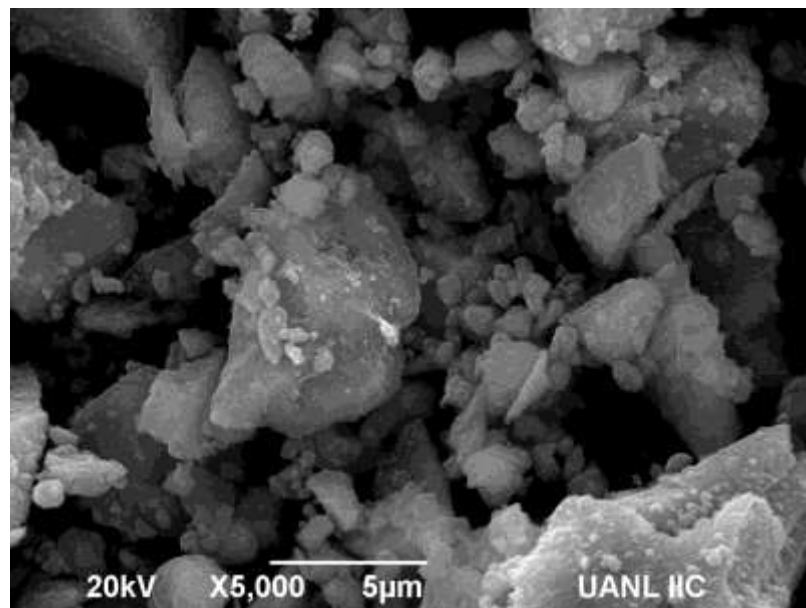


Fig.5.38 Partículas de escoria menores a 1 μ m.

En la figura 5.38 se muestran partículas menores a 1 μ m , siendo este un parámetro importante para poder determinar el grado de reacción y solubilidad de la escoria en medios alcalinos, observando los resultados de estas variables (tamaño y reactividad) en la formación de geles de hidratación.

En el análisis de la materia prima de la caliza se observa que las partículas se encuentran aglomeradas, debido posiblemente al tamaño, también se puede observar la diversidad de morfologías, existe una variación en tamaños sobre todo en las partículas de mayor tamaño.

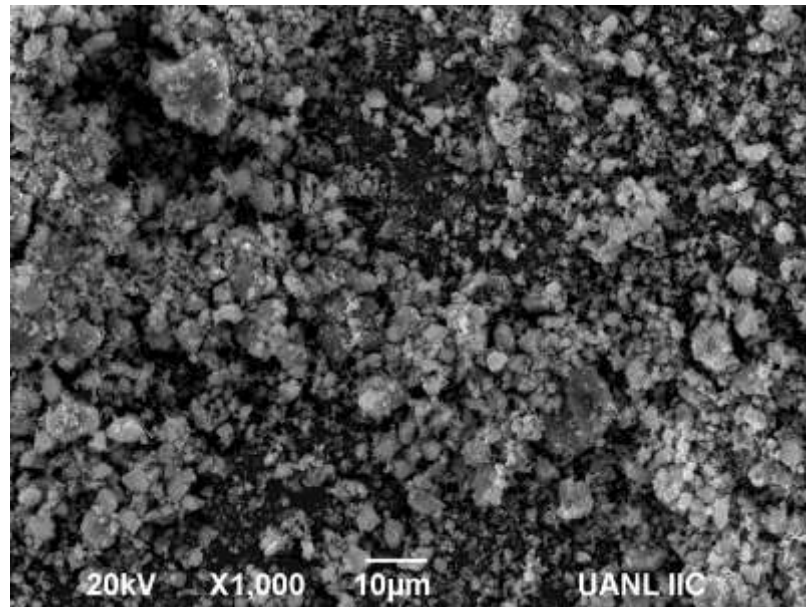


Fig.5.39 Partículas de caliza molida 10 µm.

La figura 5.40 muestra que se pueden encontrar partículas del tamaño de 1µm, este tamaño posiblemente ayude a que se puedan lixiviar iones Ca^{2+} al contacto con la solución alcalina para su interacción con los geles de hidratación de las pastas binarias (escoria - ceniza).

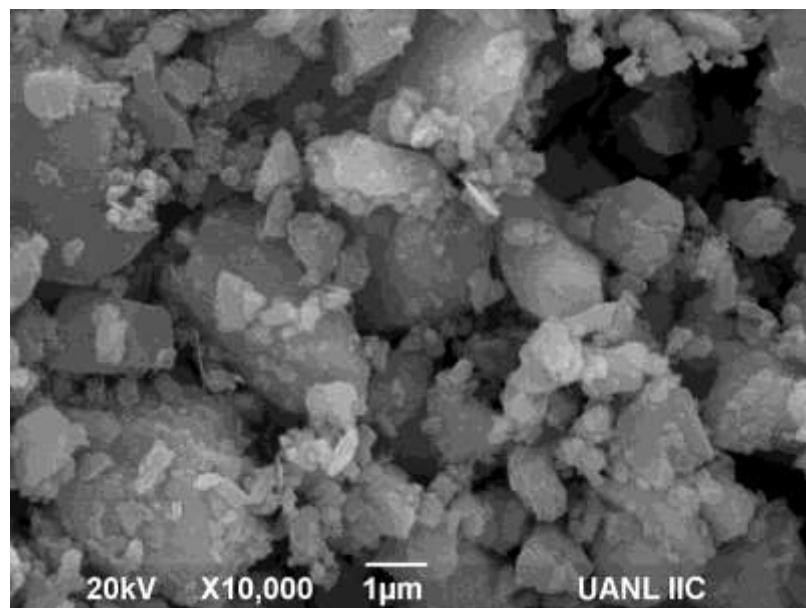


Fig. 5.40 Partículas de caliza molida a 1µm.

5.2.2 ETAPA 2- RESISTENCIA A COMPRESIÓN - PASTAS CURADAS A 25°C.

El análisis microestructural indicó que las pastas desarrollaron geles híbridos de hidratación con respecto a las relaciones Ca/Si, Si/Al, Mg/Al, Na/Al que conllevó al desempeño en propiedades mecánicas en las pastas de la etapa 1. En lo que respecta a la **etapa 2** en la experimentación se analizó y estudió el efecto sinérgico de la adición de diferentes porcentajes de caliza 5% y 10%, se controlaron las temperaturas de curado a 25°C en las pastas con mayor contenido de escoria y 65°C las pastas con mayor contenido de ceniza volante. Es importante mencionar que en la etapa 2 la escoria se utilizó en tamaños promedio de 45µm un 10% más grande que las partículas utilizadas en la etapa 1. En el caso de la ceniza volante utilizada en la etapa 2 las partículas se utilizaron en tamaños promedio de 21 µm un 35% de menor tamaño que las utilizadas en la etapa 1. Estos materiales fueron suministrados por el Instituto ciencias de la construcción Eduardo Torroja, se utilizó la caliza con las mismas características de la etapa 1 con un tamaño promedio de 28 µm.

Tabla 5.13 Desarrollo de resistencia a compresión en pastas activadas con NaOH-4M.

Mezclas	Edad			
	1d	3d	7d	28d
100S/4M-0.30-25°C	22	33	37	48
100S5C/4M-0.30-25°C	21	31	40	47
100S10C/4M-0.30-25°C	20	30	38	43
60S40MFA/4M-0.35-25°C	17	23	33	42
60S40MFA5C/4M-0.35-25°C	16	25	31	40
60S40MFA10C/4M-0.35-25°C	16	23	30	37

En relación al desarrollo de resistencia las pastas 100S/4M fueron las que presentaron mejores resistencias en las edades ensayadas, respecto a las pastas donde se sustituyó el 5% y 10% de caliza. Las pastas con adición de caliza al 1er día de edad mostraron una variación menor solo del 10% a la edad de 3 días de igual manera las pastas con adición mostraron disminución del 10% de resistencia respecto a la pasta sin adición de caliza. Es importante destacar que a la edad de 7 días la pasta 100S5C presentó un incremento del 5% respecto a la pasta 100S y un 5% mayor que la pasta 100S10C. A la edad de 28 días las pastas 100S y 100S5C mostraron una diferencia mínima del 5% .

Por otra parte, la pasta 100S10C presentó menores resistencias a los 28 días con un 10% menos (43MPa) respecto a las pastas 100S y 100S5C. En la tabla 5.13 se muestran los valores de resistencia a las edades de ensaye estudiadas. En el análisis de las pastas binarias se estudió el desarrollo de resistencias y el efecto de la caliza en las pastas binarias (escoria-ceniza). Las pastas 60S40MFA y 60S40MFA5C mostraron valores de resistencia muy similares con una variación del 5% siendo las pastas con adición de caliza las de menores resistencias solo por debajo 2 MPa. En la figura 5.41 se puede observar de mejor manera el desarrollo de dichas resistencias. En el análisis de las pastas con adición del 10% de caliza 60S40MFA10C mostró una variación menor de resistencia promedio del 5% a las edades de 1d , 3d, 7d. A los 28 días estas pastas mostraron una pérdida del 11% respecto a las pastas sin adición de caliza. A manera de conclusión en las pastas binarias 60S40MFA existe una variación menor promedio del 10% en valores de resistencia. Esto en general se puede concluir que en las pastas binarias 60S40MFA5C con adición del 40% de ceniza y 5% de caliza respecto a las pastas 100S5C presentaron una variación menor de resistencia a los 28 días en un 22% (10 MPa).

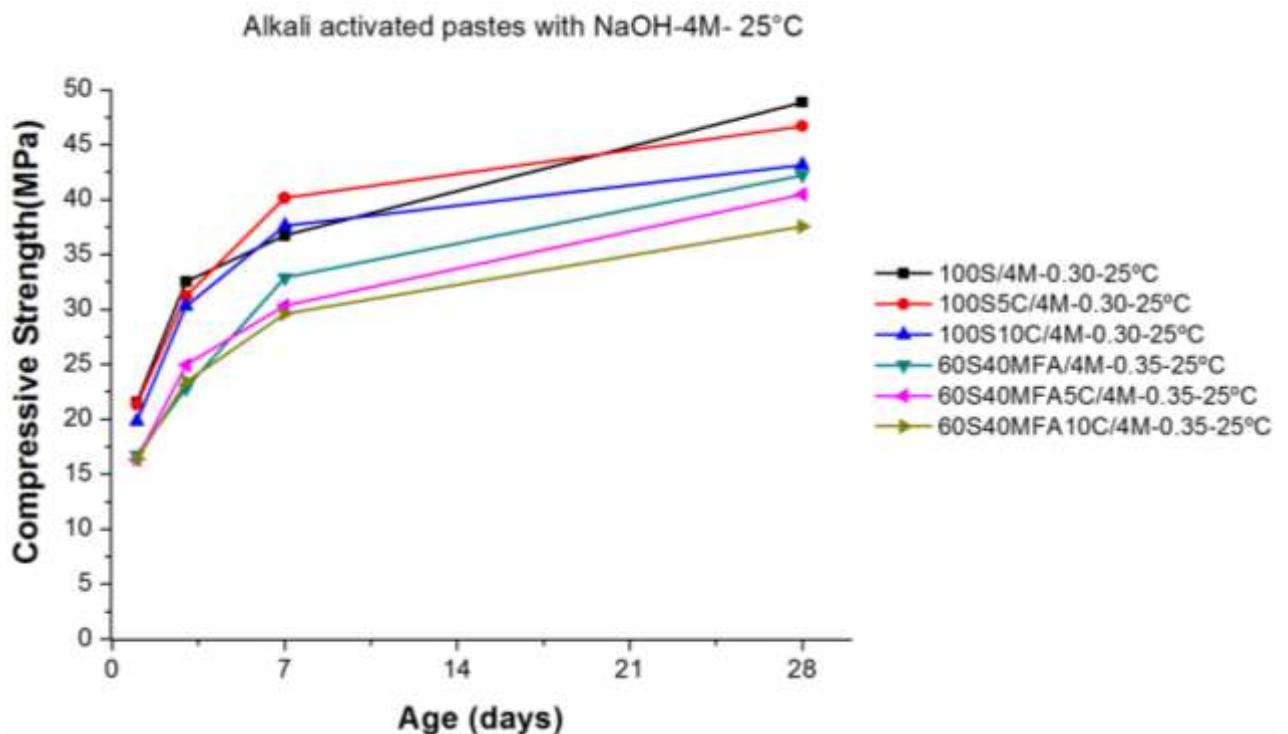


Fig.5.41 Desarrollo de resistencia a compresión en pastas activadas con NaOH-4M curadas a 25°C.

En las pastas 60S40MFA10C con adición del 10% de caliza a los 28 días mostraron una resistencia 13% menor (6 MPa) respecto a la pasta 100S10C. Siendo estos buenos resultados en sistemas de pastas con mayores consumos de ceniza volante. Como se mencionó anteriormente la figura 5.41 muestra el desarrollo de resistencias de pastas activadas con NaOH-4M curadas a 25°C con mayores consumos de escoria y con sustituciones parciales de ceniza volante molida y adiciones del 5% y 10% de caliza. Se muestra el grafico para una mejor demostración del comportamiento mecánico de las pastas analizadas.

En tabla 5.14 se muestran los valores de resistencia del ensaye a flexión de las pastas activadas con NaOH-4M. En las pastas 100S los valores de resistencia a flexión mostraron solo un incremento del 5% respecto a las pastas con adiciones de caliza, a las edades de 1d ,3d, 7d las pastas 100S5C y 100S10C mostraron un incremento del 16% respecto a la pasta 100S5C a los 28 días, la pasta que presentó mejores propiedades fue la pasta 100S10C con incrementos del 4% respecto a la pasta 100S y del 18% respecto a las pastas 100S5C (2 MPa). A modo de conclusión para este sistema de pastas en el ensaye a flexión las pastas 100S y 100S10C presentaron mejores resultados que la pasta 100S5C.

Tabla. 5.14 Desarrollo de resistencia a flexión en pastas activadas con NaOH-4M.

Mezclas	Edad			
	1d	3d	7d	28d
100S/4M-0.30-25°C	4.81	6.28	7.54	8.03
100S5C/4M-0.30-25°C	4.40	6.32	6.45	6.88
100S10C/4M-0.30-25°C	4.42	5.87	7.97	8.35
60S40MFA/4M-0.35-25°C	2.65	2.71	3.61	4.06
60S40MFA5C/4M-0.35-25°C	3.14	3.55	4.20	4.79
60S40MFA10C/4M-0.35-25°C	2.76	2.96	3.88	5.44

Es importante mencionar que para las pastas 60S40MFA10C la adición de caliza mejoró las propiedades de flexión respecto a las pastas 60S40MFA y 60S40MFA5C. La pasta que presentó mejores propiedades de flexión a edades tempranas fue la pasta 60S40MFA5C la variación en los valores de resistencia fue menor a los 2MPa a las diferentes edades de ensaye.

La figura 5.42 muestra la grafica a detalle del desarrollo de resistencia a flexión respecto a la edad de ensaye de las pastas analizadas.

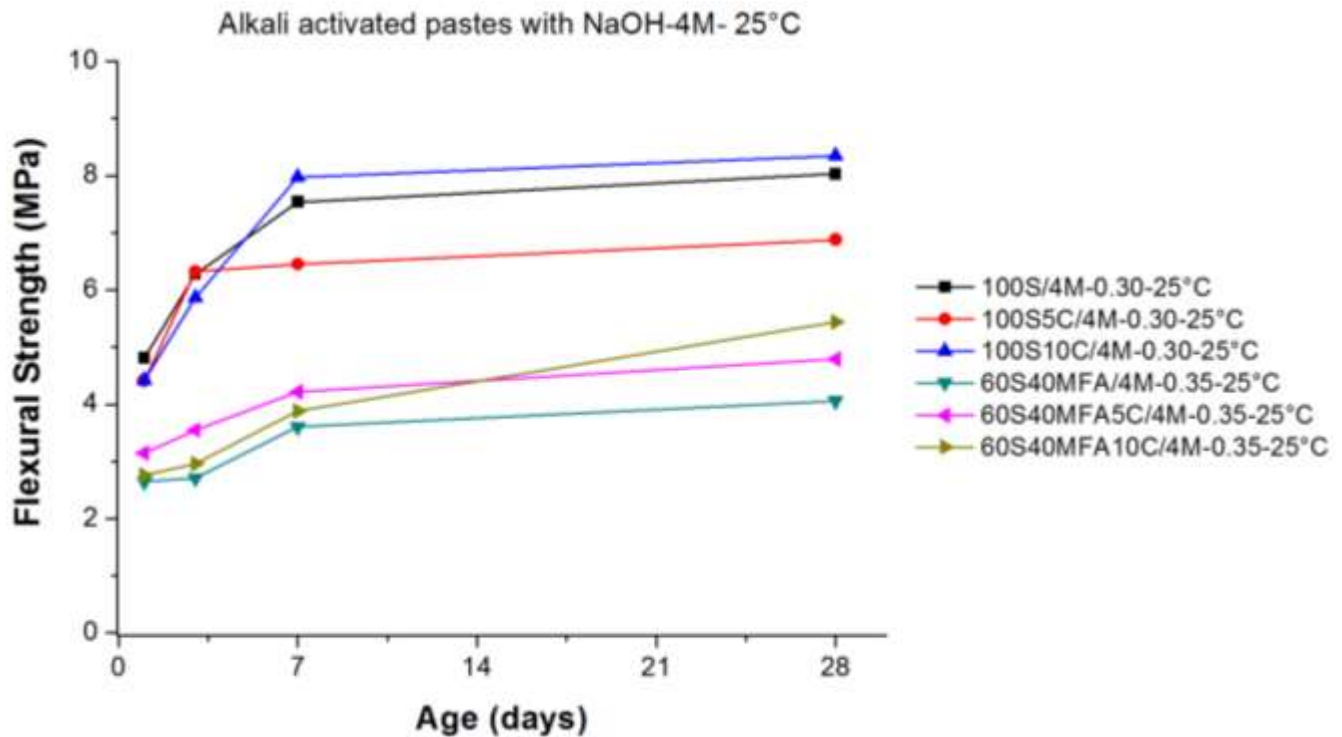


Fig.5.42 Desarrollo de resistencia a flexión en pastas activadas con NaOH-4M curadas a 25°C.

Se llevó a cabo el análisis de resistencia mecánica de las pastas activadas con NaOH-8M los valores se muestran en la tabla 5.15, para las pastas 100MFA se obtuvieron valores de resistencia menores en un 20% a las edades de 1,3,7 días respecto a las pastas 100MFA5C y 100MFA10C. A los 28 días las pastas 100MFA mostraron valores de resistencia un 24% menor respecto a las pastas con adición de caliza. Las pastas 100MFA5C y 10MFA10C mostraron un comportamiento similar solo con una variación del 5% entre dichas pastas con un desarrollo de resistencia a los 28 días de 38 MPa. Es importante mencionar que la temperatura influye en el desarrollo de las propiedades mecánicas en pastas con adición de caliza a la edad de 1 día desarrollaron un 88% del valor final a los 28 días (38 MPa).

Por otra parte en las pastas 100MFA desde el 1er día de edad desarrollaron 26 MPa un 90% del valor final a los 2 días (29 MPa).

Tabla 5.15 Desarrollo de resistencia a compresión en pastas activadas con NaOH-8M.

Mezclas	Edad			
	1d	3d	7d	28d
100MFA/8M-0.40-65°C	26	26	28	29
100MFA5C/8M-0.40-65°C	33	32	36	38
100MFA10C/8M-0.40-65°C	32	33	33	38
40S60MFA/8M-0.35-65°C	44	42	44	43
40S60MFA5C/8M-0.35-65°C	40	43	41	43
40S60MFA10C/8M-0.35-65°C	37	37	39	44

La figura 5.43 muestra de manera grafica el desarrollo de las resistencias en cada una de las pastas a las edades de ensaye , se puede observar la aceleración en la cinética de hidratación donde las mayoría de las pastas alcanzaron un 85% desde el 1er día de edad. En el análisis de las pastas 40S60MFA mostraron un comportamiento similar de desarrollo acelerado desde el 1er día alcanzando un 95% del desarrollo de resistencia final.

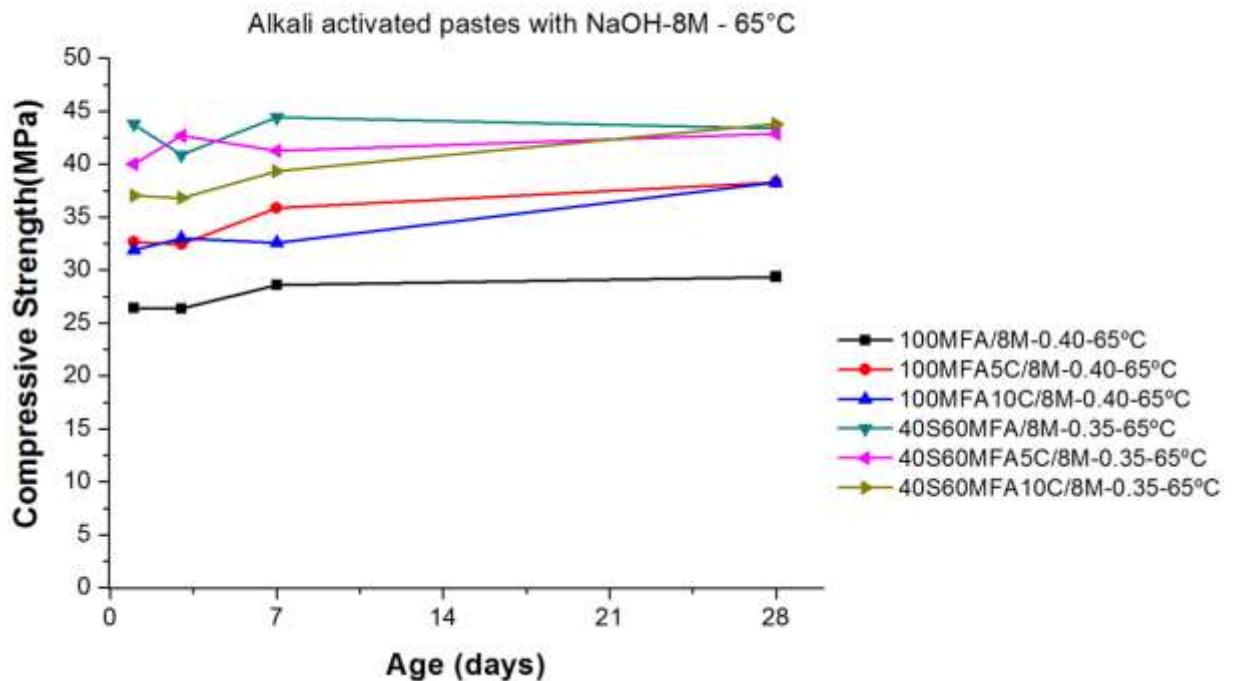


Fig.5.43 Desarrollo de resistencia a compresión pastas activadas NaOH-8M a 65°C.

Cabe señalar que la adición de caliza en las pastas 40S60MFA5C mostró una variación promedio menor del 5% a las edades de 1,3,7 días y a los 28 días un desarrollo de 43 MPa de resistencia, el mismo valor que la 40S60MFA. La pasta 40S60MFA10C desarrolló desde el 1er día de edad incrementó 37 MPa un 85% de su resistencia final a los 28 días (44 MPa), en 27 días de curado se incrementó un 15% de resistencia. A modo de conclusión se puede mencionar que la adición de caliza si influye en el desarrollo de propiedades a compresión en las pastas 100MFA5C y 100MFA10C esto se observa en el aumento de resistencia de (38 MPa) un 25% respecto a las pastas sin adición 100MFA. La temperatura influye en la cinética como un parámetro que acelera las reacciones de hidratación de dichas pastas.

De la misma manera que se presentó el comportamiento desde edades iniciales, las pastas sin adición y las pastas con adición de caliza mostraron un comportamiento similar con una variación del 5% al 10% de resistencia a las edades de 1,3,7 días y variaciones del 7% a los 28 días. La pasta que presentó un mejor desempeño en la flexión fue la pasta 100MFA5C (8 MPa). A los 28 días en el análisis de las pastas 40S60MFA el valor máximo alcanzado a flexión a los 28 días fue de 6.8 MPa, mientras que las pastas con adiciones de caliza 40S60MFA5C y 40S60MFA10C mostraron desde los 7 días una resistencia de 9 MPa mencionando que no mostraron variación a los 28 días. A modo de conclusión en las pastas binarias 40S60MFA con adiciones de caliza mostraron un incremento del 20% respecto a las pastas de ceniza con caliza 100MFA5C y 100MFA10C en el ensayo a flexión.

Tabla. 5.16 Valores de resistencia a flexión en pastas activadas con NaOH-8M

Mezclas	Edad			
	1d	3d	7d	28d
100MFA/8M-0.40-65°C	5	6.5	6.5	7
100MFA5C/8M-0.40-65°C	6	6	6.5	8
100MFA10C/8M-0.40-65°C	6	6	6	6.5
40S60MFA/8M-0.35-65°C	5.5	6.7	6.8	6.8
40S60MFA5C/8M-0.35-65°C	4	8.7	8.8	9
40S60MFA10C/8M-0.35-65°C	5	8	9	9

En la figura 5.44 se muestra en la grafica el desarrollo de las resistencia a la flexión en las pastas 100MFA y con adiciones de caliza 100MFA5C,100MFA10C y pastas binarias 40S60MFA con sus respectivas adiciones de caliza en 5% y 10%. La grafica muestra el desarrollo de resistencia a la flexión con respecto al avance en la edad y tiempo de curado. Desde el 1er al 3er día de edad las pastas tienden a desarrollar mayores propiedades de resistencia. En la mayoría de las pastas a los 7 días de edad desarrollan un 80% de la resistencia final a los 28 días.

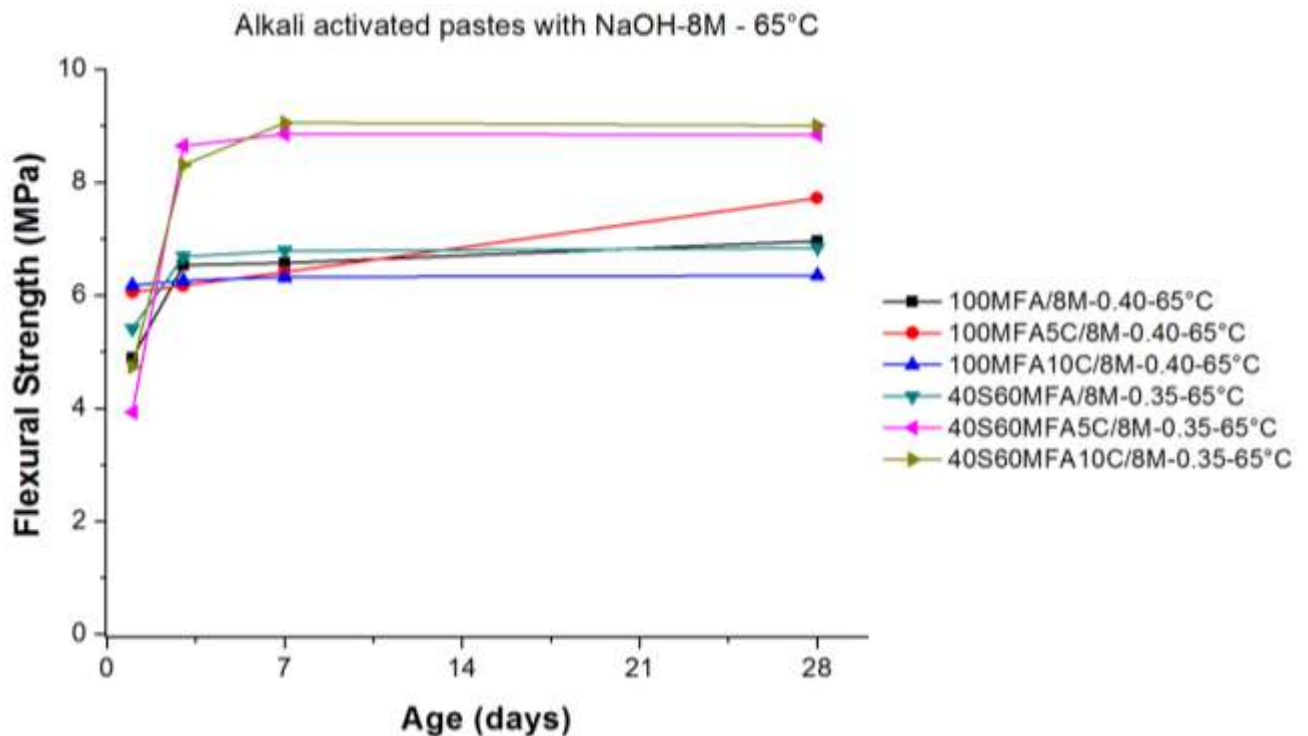


Fig. 5.44 Desarrollo de resistencia a flexión en pastas activadas NaOH-8M a 65°C.

5.2.3ANALISIS MICROESTRUCTURAL DE LAS PASTAS.

5.2.3.1 Pastas curadas a 25°C.

A continuación se muestra en la figura 5.45 el análisis microestructural de las pastas 100S10C , posteriormente se llevo a cabo un detallado estudio de las relaciones según los resultados mostrados por los microanálisis.

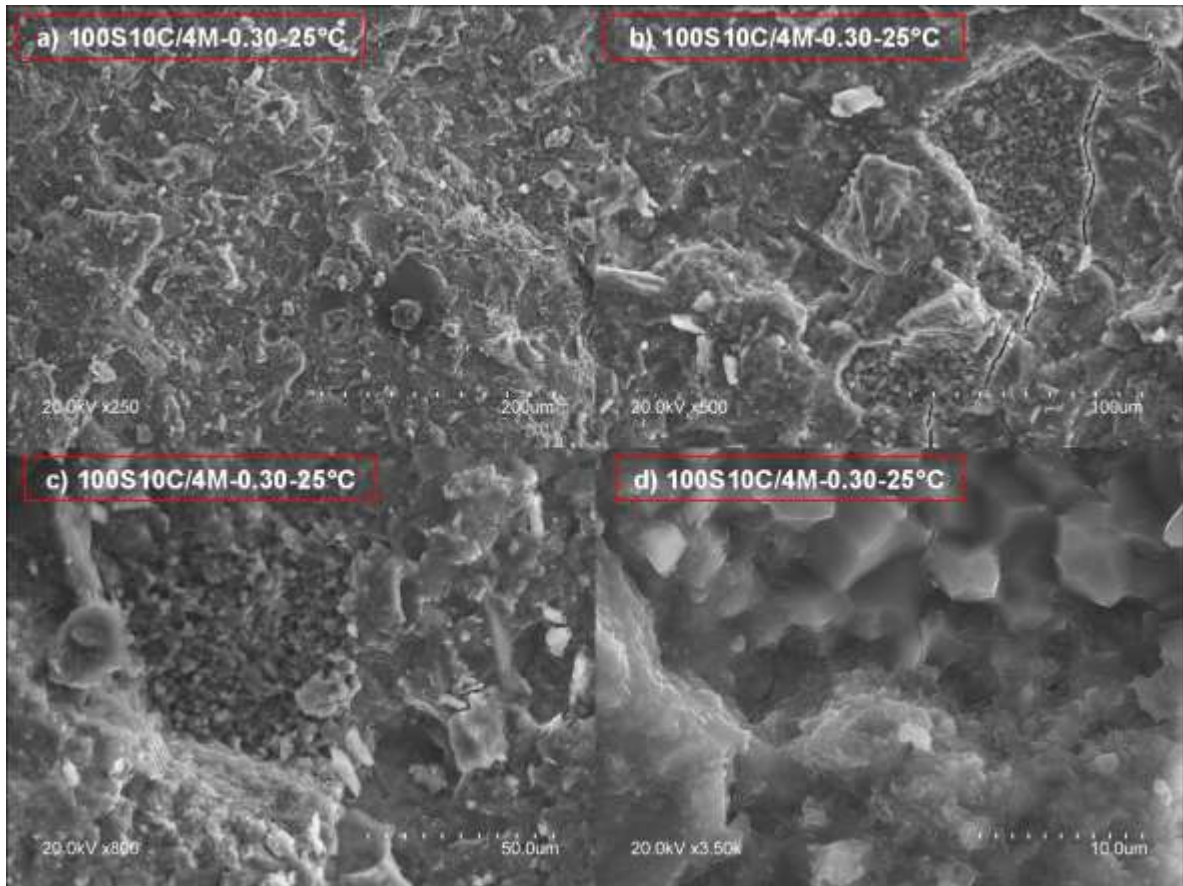


Fig.5.45 Microestructura de las Pastas 100S10C.

En la figura 5.45 en el inciso a), se muestra una imagen de amplia magnificación para observar la microestructura y acomodamiento de las partículas, en el inciso b) se muestra la interacción de la caliza con la pasta de escoria, en el inciso c) se muestra la partícula de caliza mezclada en la pasta se observa una buena adherencia e interacción con la pasta en el inciso d) se muestra la zona de interfase entre la caliza y el gel C-A-S-H, donde posiblemente exista una interacción química con los geles de hidratación.

En la tabla 5.17 se muestran las relaciones químicas de los puntos analizados mediante microanálisis de la figura 5.46, dichos resultados de la tabla se correlacionan con la formación de los geles híbridos de las reacciones de hidratación

Tabla 5.17 Relaciones químicas según microanálisis.

Micro análisis	Ca/Si	Ca/Al	Mg/Al	Si/Al	Na/Al	Al/Ca	Al/Si
1	1.83	4.15	0.27	2.25	2.70	0.24	0.44
2	1.57	6.31	0.58	4.01	4.60	0.15	0.24
3	1.54	2.76	1.03	1.78	1.53	0.36	0.55
4	1.47	2.77	1.14	1.88	2.72	0.36	0.53
5	1.54	7.36	2.81	4.77	2.35	0.13	0.20
6	5.37	61.19	0.43	3.30	8.03	0.05	0.30
7	3.10	10.5	0.26	3.37	5.01	0.09	0.29
8	16.59	93.43	0.00	5.62	12.10	0.01	0.17
9	4.24	10.78	0.24	2.53	4.85	0.09	0.39
10	99.29	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
11	14.50	0	0.00	51.45	88.00	0.00	0.01
12	2.82	9.93	0.02	3.51	3.82	0.10	0.28
13	2.72	8.26	0.36	3.03	5.31	0.12	0.28
14	4.74	16.38	0.40	3.45	8.19	0.06	0.28

En el análisis de la figura 5.46 se muestran la interacción química entre la caliza y los geles de hidratación y como influyó la adición de caliza en la formación de geles híbridos. Cabe mencionar que los espectros ayudan a interpretar la formación de geles dependiendo de las intensidades de los picos de los elementos de reacción en los geles de hidratación. En la figura 5.46 se muestra también que existen zonas que muestran la formación de hidrotalcita, ya que la relación Mg/Al se encontró en valores ≥ 1 .

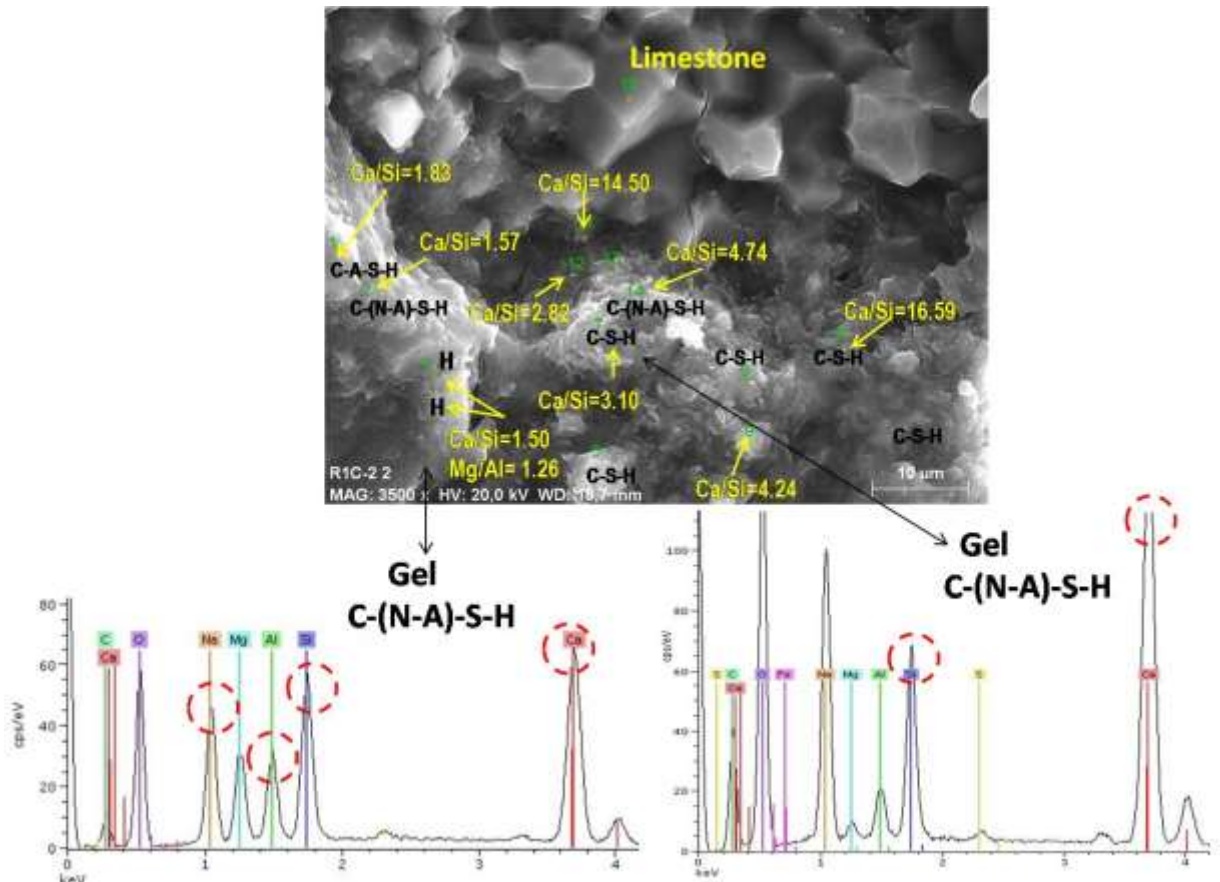


Fig.5.46 Formación de geles híbridos según relaciones estequiométricas en pasta 100S10C.

En la tabla 5.18 se muestran las relaciones químicas entre los compuestos detectados mediante el microanálisis. La figura 5.47 muestra las relaciones de los puntos analizados y la formación de geles hidratación que son en mayoría geles C-A-S-H , C-S-H y C(N-A)-S-H e hidrotalcita.

Tabla 5.18 Relaciones químicas según microanálisis de la figura 5.47.

Micro análisis	Ca/Si	Ca/Al	Mg/Al	Si/Al	Na/Al	Al/Ca	Al/Si
15	4.74	16.43	0.40	3.46	8.21	0.06	0.28
16	1.20	2.94	1.01	2.44	2.65	0.33	1.08
17	1.25	1.97	1.38	1.56	0.61	0.50	0.63
18	1.32	3.01	1.15	2.26	0.24	0.33	0.44
19	1.37	2.74	0.71	1.99	1.37	0.36	0.50
20	1.49	2.73	1.19	1.83	1.43	0.36	0.54
21	1.70	5.71	0.78	3.35	1.37	0.17	0.29

Como se mencionó anteriormente, los espectros ayudan a interpretar la formación de geles. La figura 5.47 muestra en ciertas zonas las intensidades de los picos que muestran una alta concentración de Si, Ca y Na. Debido a las altas concentraciones de sodio, el Na puede pasar a formar parte de la estructura de las cadenas de polimerización.

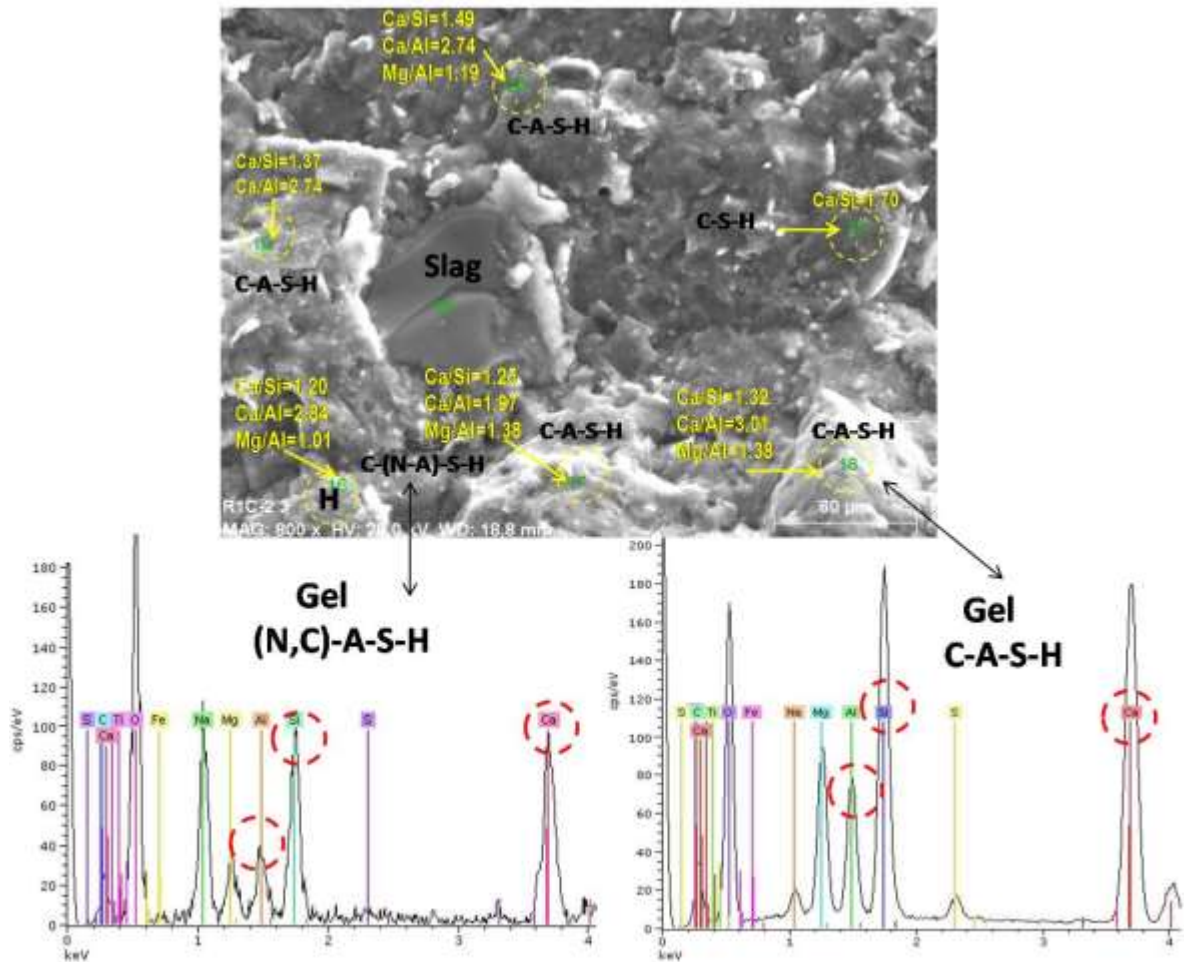


Fig.5.47 Formación de geles híbridos e influencia del sodio en pasta 100S10C.

La formación de geles híbridos en la figura 5.47 se muestran que debido a la interacción según de las relaciones Ca/Si y Si/Al. Estas relaciones conllevan a la formación de geles C-A-S-H, C-S-H y N-A-S-H. Como se mencionó anteriormente, el sodio interactúa con los geles formando geles (N,C)-A-S-H y C(N-A-S-H).

Posteriormente se analizó la pasta 60S40MFA10C para determinar el efecto que tiene en la microestructura, la adición de caliza en la figura 5.48 se muestra en diversas imágenes divididas en incisos .

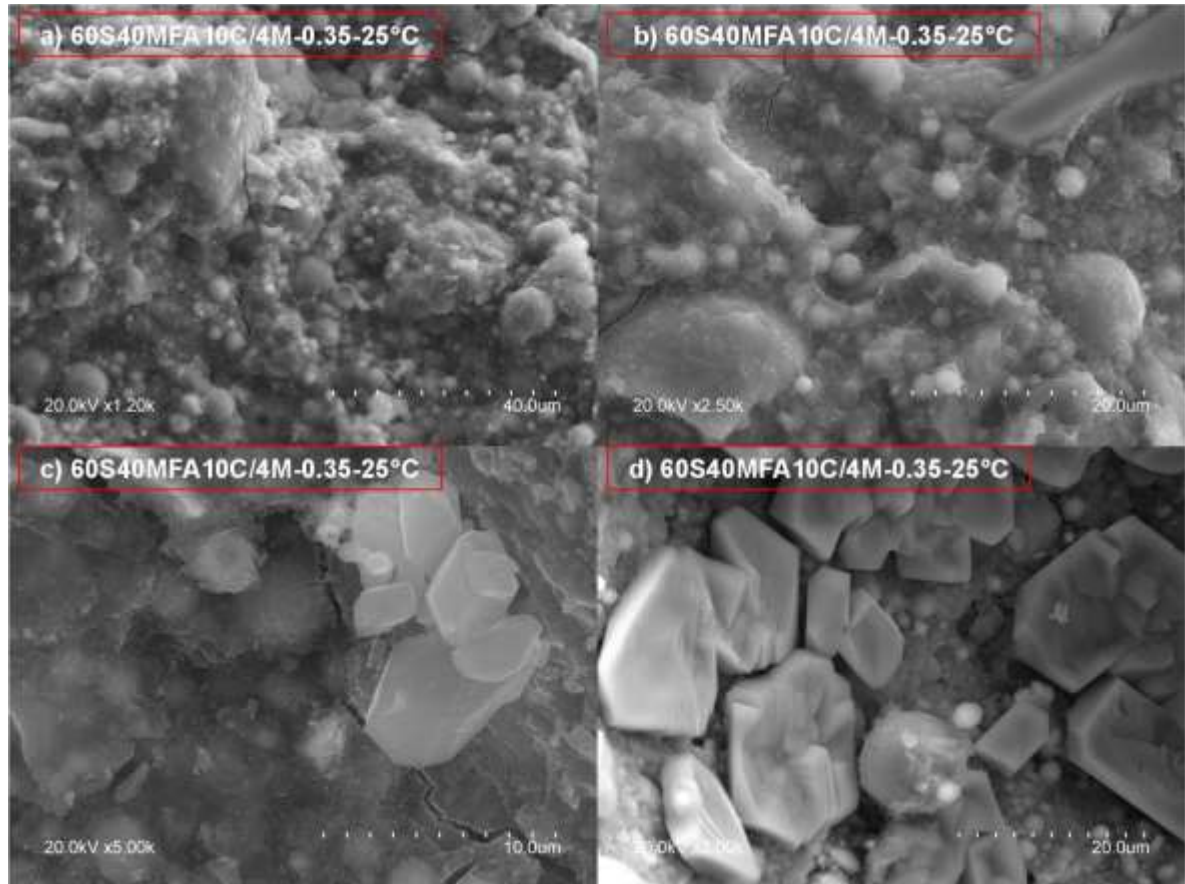


Fig.5.48 Microestructura de las pastas 60S40MFA10C activadas con NaOH-4M curadas a 25°C.

En el análisis de la figura 5.48 del inciso a) se muestra una ampliación del gel híbrido de la reacción de la escoria y la ceniza volante junto con la caliza. En el inciso b) se muestra la interacción de las partículas en la formación de geles, se observó una homogenización de geles y partículas que se encontraban aun reaccionando. En el inciso c) se muestran las partículas que son asociadas posiblemente a las portlandita proveniente de la reacción entre el NaOH y la caliza. En el inciso d) se muestran las partículas de lo que pudiera ser la formación de hexágonos de portlandita dentro de un poro de la pasta analizada, cabe destacar que la morfología de las partículas es muy definida y posiblemente estas partículas están interactuando con los geles de hidratación.

En la tabla.5.19 se muestran las relaciones estequiométricas en la microestructura de la pasta 60S40MFA10C , la figura 5.49 muestra la formación de geles híbridos con sus respectivos espectros que ayudan a la interpretación en la formación de los geles. En ciertas zonas de la microestructura existen relaciones de valores entre $Ca/Si=1.2-1.9$ y $Si/Al \geq 2$, también existen relaciones que pueden conducir a la formación de aluminatos de calcio.

Tabla. 5.19 Relación de compuestos según microanálisis de la figura 5.49.

Micro análisis	Ca/Si	Ca/Al	Mg/Al	Si/Al	Na/Al	Al/Ca	Al/Si
1	5.51	9.42	0.00	1.70	6.59	0.10	0.58
2	3.38	7.03	0.18	2.07	1.85	0.14	0.48
3	4.64	9.52	0.20	2.05	1.60	0.10	0.48
4	2.61	5.85	0.38	2.24	0.18	0.17	0.44
5	0.27	0.37	0.05	1.36	0.15	2.67	0.73
6	1.73	4.75	0.64	2.73	0.31	0.21	0.36
7	1.61	3.52	0.58	2.18	0.30	0.28	0.45
8	1.01	1.97	0.50	1.94	0.41	0.50	0.51
9	6.34	14.37	0.10	2.26	2.77	0.06	0.44

Como se mencionó en la figura 5.49 se muestra la formación de geles híbridos C-(N-A)-S-H , (N,C)-A-S-H y en algunas regiones de la muestra en el microanálisis la formación de gel C-S-H encontrado en la mayoría de los puntos la zona de interfase de la partícula de escoria y los geles de hidratación alcalina. También cabe mencionar que en ciertos puntos las existe una relación $Na/Al > 1$, esto indica una alta concentración del sodio en ciertas zonas de la muestra, esto condujo a que el sodio puede formar parte de las cadenas de polimerización inorgánica.

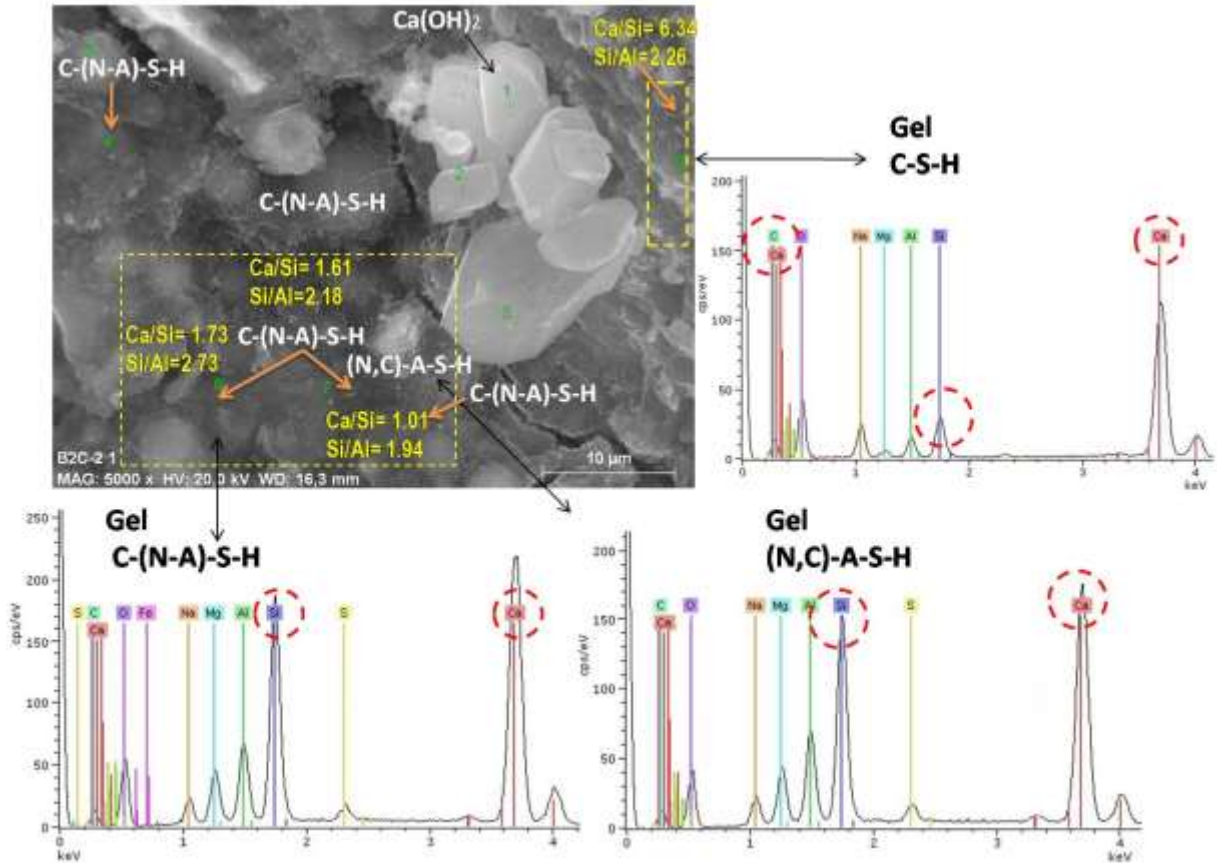


Fig.5.49 Análisis de formación de geles híbridos en la pasta 60S40MFA10C.

Seguindo con el análisis de la pasta 60S40MFA10C en la tabla 5.20 se muestran los valores de las relaciones estequiométricas de los análisis puntuales del microanálisis mediante SEM/EDX. Las relaciones que son mostradas en la figura 5.50 son asociadas con la formación de geles híbridos alcalinos C-(N-A)-S-H y (N,C)-A-S-H y en zonas de la muestra la relación Ca/Si indica la formación de silicatos de calcio hidratados C-S-H.

A su vez también en la figura 5.50 se muestran las relaciones Ca/Si, Si/Al y Ca/Al que indican que existe una mezcla de geles donde el Al tiene una gran influencia en el desarrollo de compuestos. El aluminio procedente de la mullita es aportado por la ceniza volante de la sustitución parcial de las mezclas.

Cabe mencionar que en las pastas con mayor cantidad de escoria se formó en su mayoría geles asociados a la activación alcalina de la escoria C-A-S-H y en algunos sitios de la imagen del microanálisis la fase de hidrotalcita.

Tabla.5.20 Relación de compuestos según microanálisis de la figura 5.50

Micro análisis	Ca/Si	Ca/Al	Mg/Al	Si/Al	Na/Al	Al/Ca	Al/Si
10	0.35	1.02	0.21	2.89	0.43	0.97	0.34
11	1.27	2.34	0.89	1.84	0.59	0.42	0.54
12	0.18	0.17	0.03	0.94	0.10	5.72	1.06
13	1.25	3.26	1.09	2.60	0.10	0.30	0.38
14	2.35	5.44	0.12	2.30	0.13	0.18	0.18
15	0.13	0.07	0.05	0.54	0.08	13.45	0.43
16	0.66	1.37	0.17	2.07	0.46	0.72	0.48
17	0.61	0.91	0.28	1.47	0.60	1.09	0.67
18	1.27	2.34	0.89	1.84	0.59	0.42	0.54
19	0.60	1.03	0.13	1.70	0.46	0.96	0.58
20	0.11	0.23	0.26	1.99	0.09	4.32	0.50
21	0.65	1.84	0.00	2.82	0.16	0.54	0.35
22	1.09	2.30	0.93	2.10	0.54	0.43	0.47

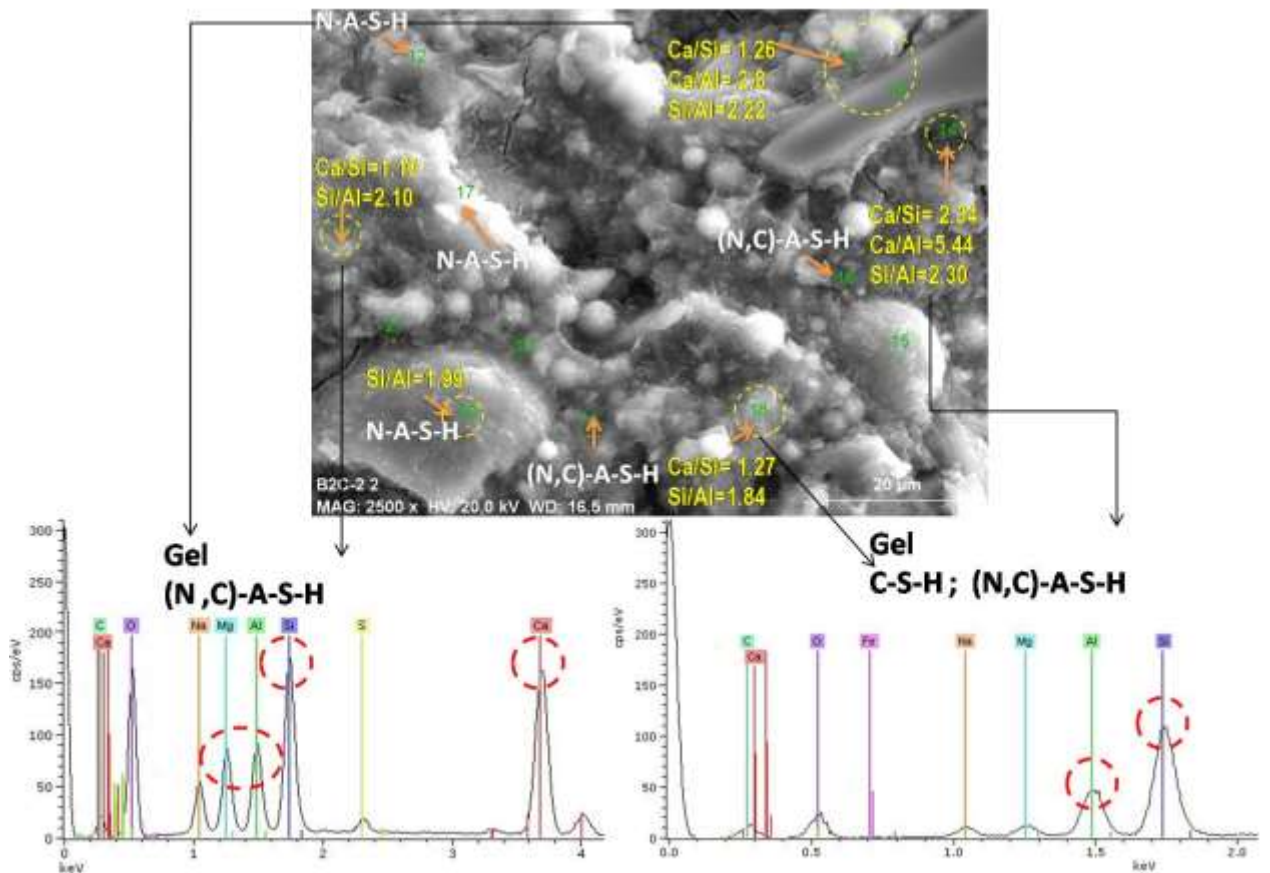


Fig.5.50 Estudio de la relación y formación de geles híbridos en las pastas 60S40MFA10C

A modo de conclusión existen zonas en la muestra donde el análisis microestructural de las pastas 60S40MFA10C contiene geles N-A-S-H y C-A-S-H, sobre todo en las zonas de interfase de las partículas precursoras de este gel. En las zonas de los geles mezclados existe interacción química entre los iones Ca^{2+} y los geles híbridos procedentes de la activación conjunta de escorias y cenizas.

5.2.4.2 Pastas curadas a 65°C

Se estudiaron las pastas curadas a 65°C estas pastas fueron 100MFA10C y 40S60MFA10C. En la figura 5.51 se muestra en el inciso a) la formación de portlandita en un poro de la pasta, las partículas hexagonales presentan morfología definida posiblemente interactúen con los geles N-A-S-H en el inciso b) se muestra un gel homogéneo se observó la disolución de partículas de escoria en el inciso c) se muestra la formación de zeolitas tipo chabacita, en el inciso d) se muestra la morfología de las zeolitas encontradas. La temperatura de curado influyó en la cinética de las reacciones para la formación dichas zeolitas.

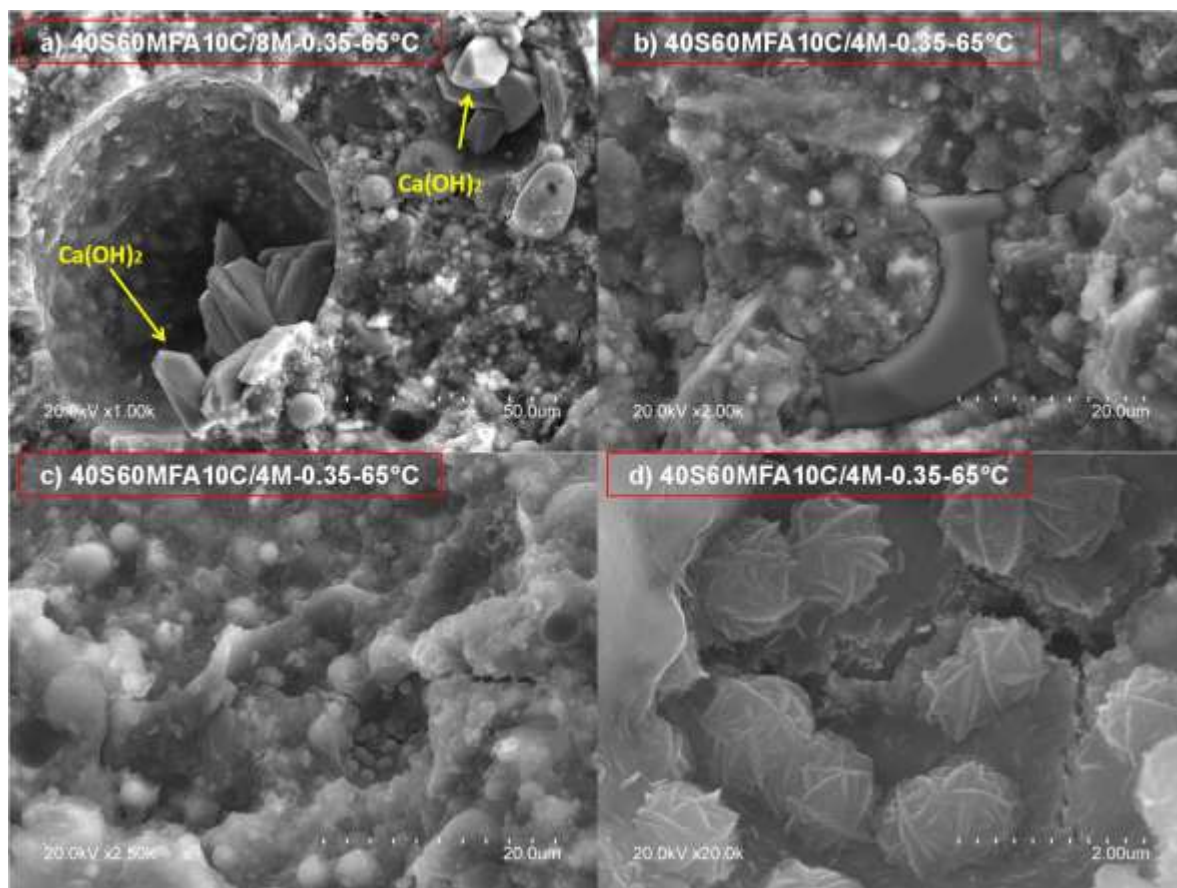


Fig.5.51 Microestructura de pastas 40S60MFA10C curadas a 65°C.

Posteriormente se analizó la figura 5.52 se describen las relaciones de los compuestos obtenidos mediante SEM/EDX estas indican las relaciones Si/Al forman geles N-A-S-H y las relaciones Na/Al que indican la formación de zeolitas.

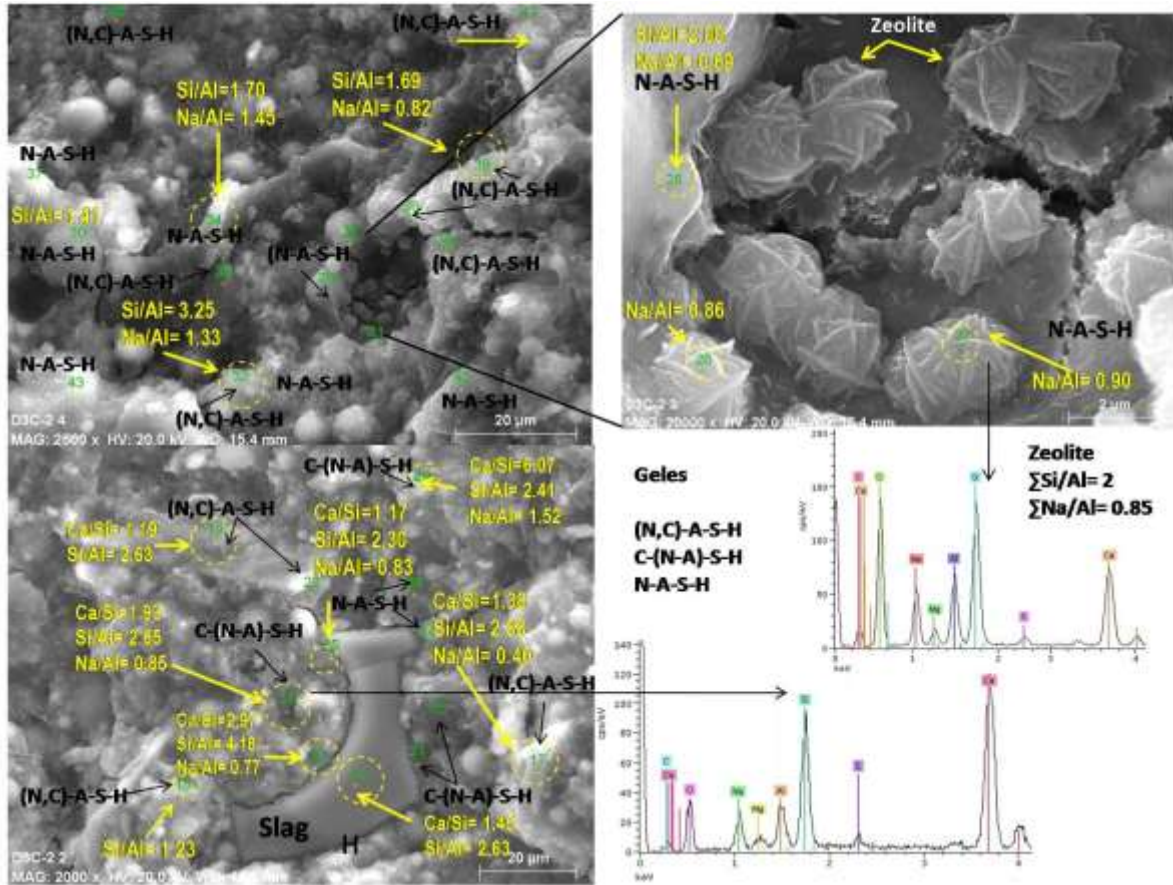


Fig.5.52 Efecto de la caliza en la formación de geles híbridos

Los geles híbridos alcalinos encontrados según los espectros y relaciones de los compuestos la adición de calcio puede contribuir a la formación de geles (N,C)-A-S-H y C-(N-A)-S-H, Es bueno mencionar que la formación de zeolitas se puede atribuir a la relación Na/Al = 0.85, se calcularon y especificaron los geles formados según las relaciones Ca/Si, Si/Al y Na/Al.

En la figura 5.53 se muestra la pasta 40S60MFA10C, se estudió la interfase caliza/gel híbrido, realizando un análisis puntual desde la partícula de caliza hasta la matriz del gel híbrido, en esta imagen se muestran los espectros de los geles híbridos C-(N-A)-S-H, la imagen muestra el mapeo que indica la existencia de iones Ca^{2+} (color rojo) procedente de la caliza y su interacción con los geles híbridos para formar una pasta más densa.

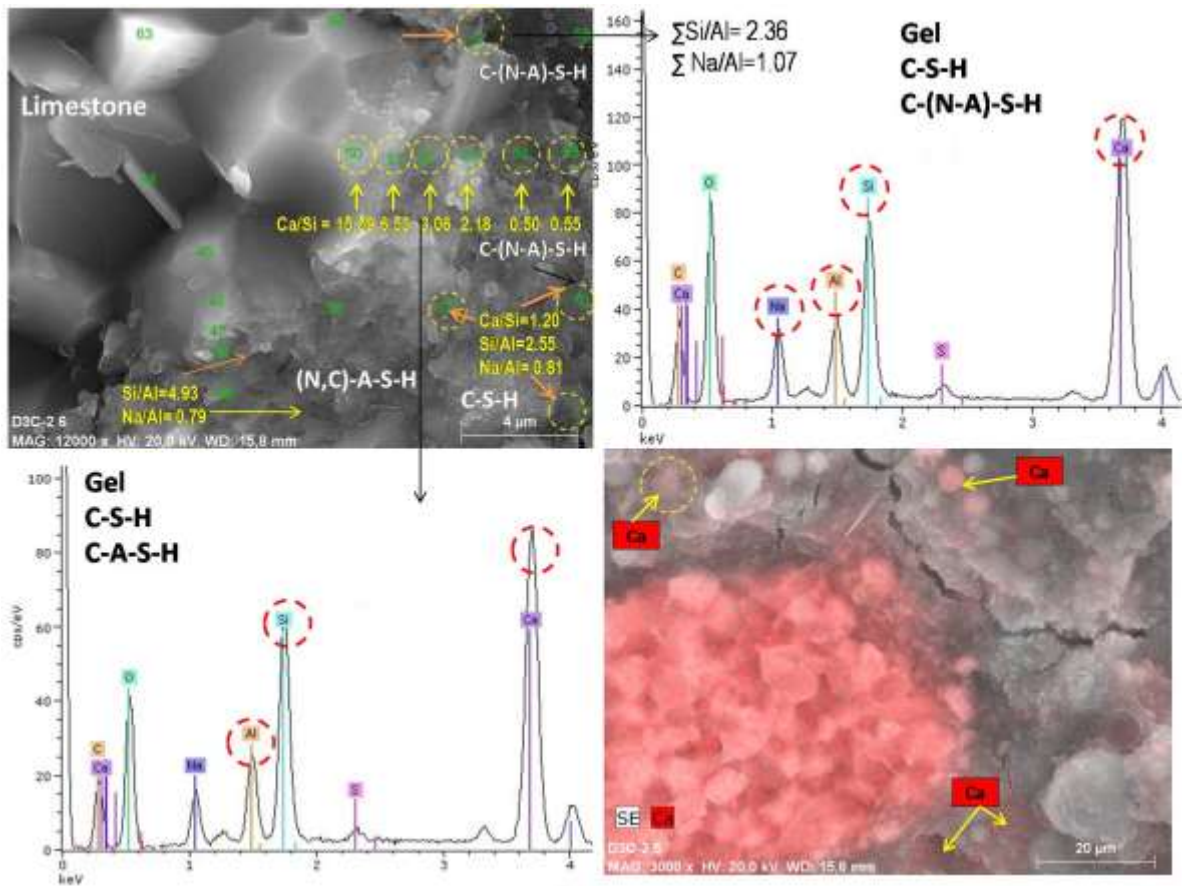


Fig.5.53 Análisis mediante EDX de la caliza en la pasta.

En esta misma imagen muestra que en la interfase caliza/gel, en las zonas más cercanas a la partícula de caliza se observa una formación de geles C-A-S-H y C-S-H, mientras que los microanálisis se realizaban más cercanos al gel y más alejados a la partícula de caliza se observó un cambio en los geles de formación tales como C(N-A)-S-H, las imágenes muestran la interacción química y la posible lixiviación y dispersión del Ca^{2+} en toda la interfase de los geles hidratados.

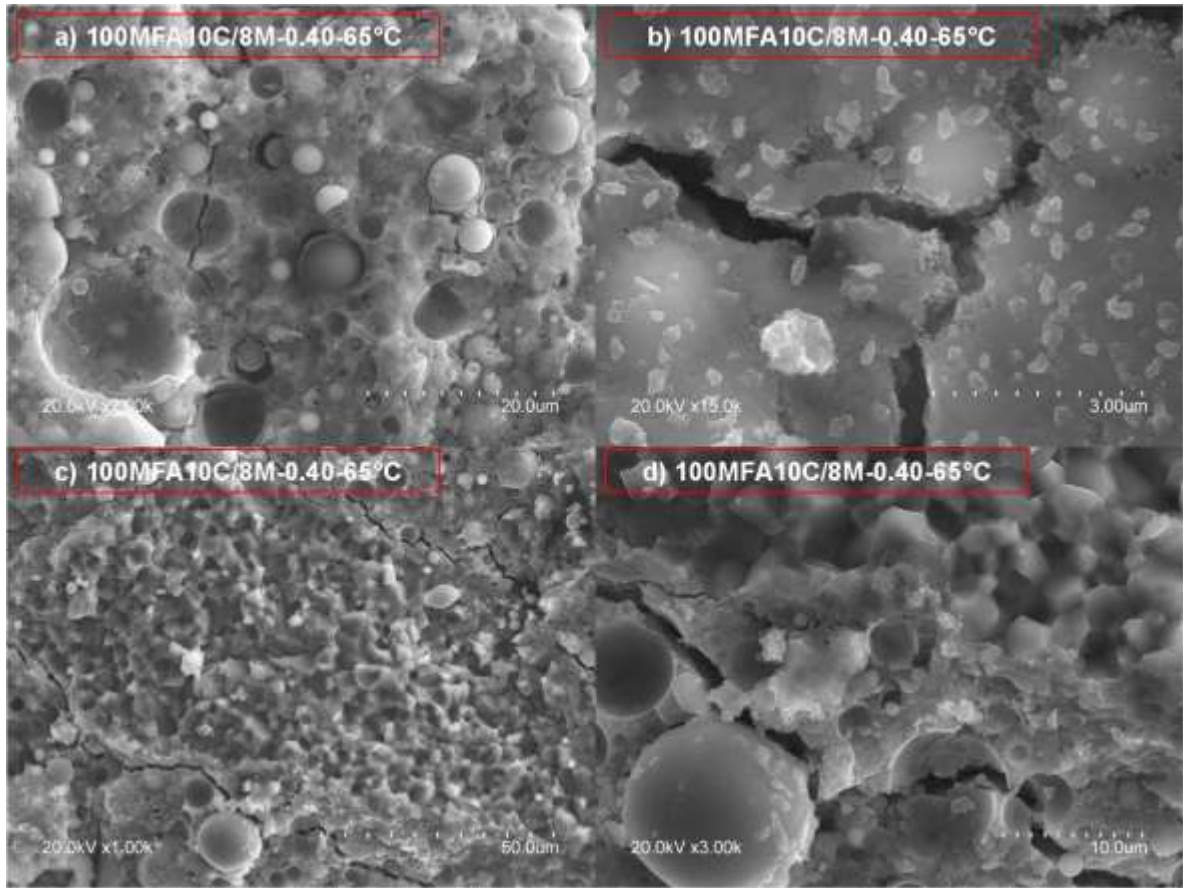


Fig.5.54 Microestructura de pastas 100MFA10C activadas con NaOH-8M a 65°C

Posteriormente se analizaron las pastas 100MFA10C, en el inciso a) se muestra un gel N-A-S-H muy homogéneo donde se observan partículas aun sin reaccionar en el inciso b) se pueden observar pequeñas partículas de diferentes geles formados (N-A-S-H con "islas" de gel C-S-H), en el inciso c) se muestra una partícula de caliza embebida en una matriz de gel N-A-S-H se muestra la zona de interfase delineada en el inciso d) se muestra una amplificación de la zona de interfase de la caliza y la matriz de geopolímero.

Las relaciones Ca/Si muestran que existe una formación de gel C-S-H, esto también posiblemente es dado por la formación de la portlandita proveniente de lixiviación del calcio proveniente de la caliza, en definitiva la caliza ayudó en estas pastas al incremento en el desarrollo de las resistencias tanto a compresión como a flexión.

Respecto con el análisis de la pasta 100MFA10C en la figura 5.55 se muestra la formación de geles híbridos alcalinos los especímenes que mostraron mejores resistencias en el análisis de resultados mostraron relaciones estequiométricas Ca/Si, Ca/Al, Si/Al y se encontraron geles C-S-H, C-(N-A)-S-H con mayores proporciones de gel (N,C)-A-S-H.

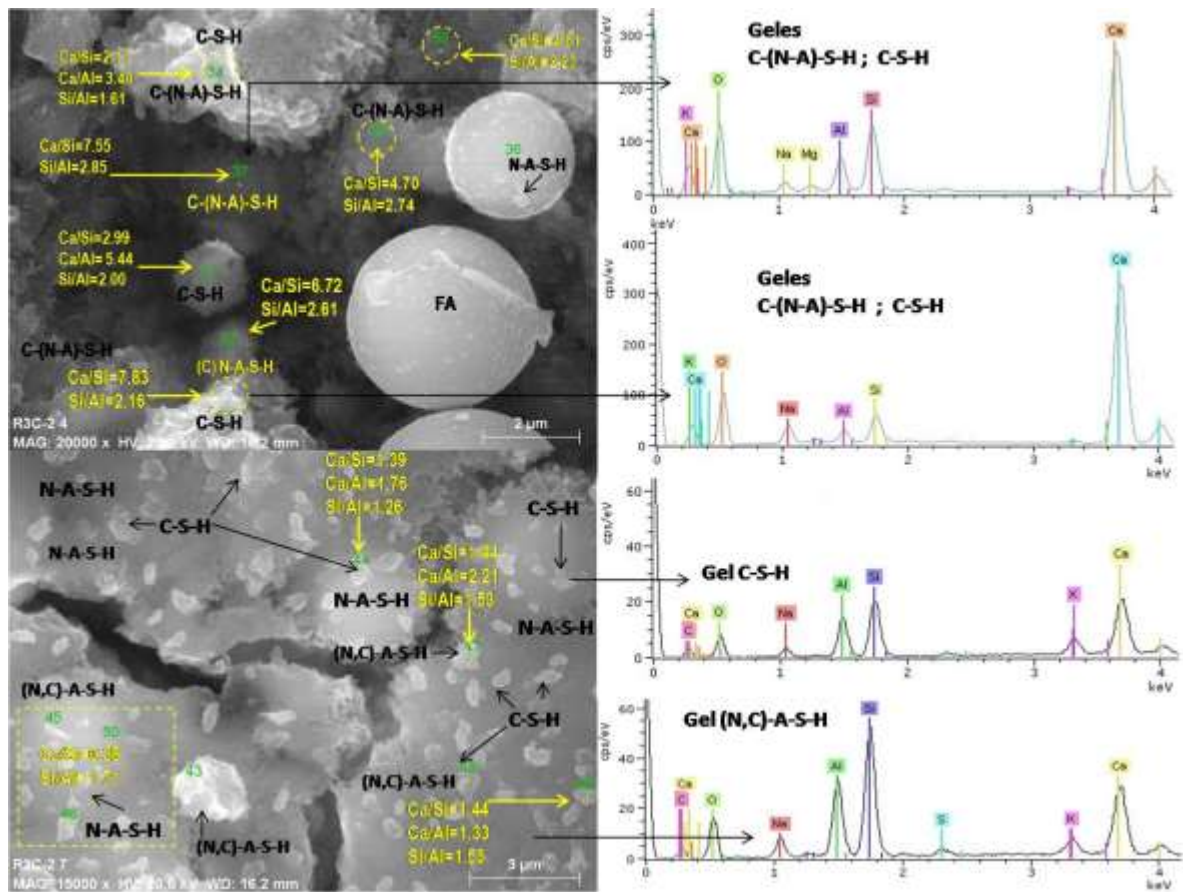


Fig.5.55 Análisis en la formación de geles híbridos de hidratación.

Como ya se mencionó, la adición de caliza influyó en la formación de gel C-S-H , este gel se formó como pequeños precipitados dentro del gel N-A-S-H formando un gel tipo (N,C)-A-S-H tal como lo muestra la figura 5.55, Cabe mencionar también que por la alta alcalinidad de la solución activadora NaOH-8M la formación de gel formado por el alto remplazo de ceniza es un gel tipo (N,C)-A-S-H obviamente siendo la ceniza volante el mayor precursor del geopolímero.

5.2.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

A continuación se presentan los análisis de difracción de rayos x de las pastas analizadas en la etapa 2. En la figura 5.56 se presentan los difractogramas de las pastas, en el inciso a) se muestra la pasta 100S y en el inciso b) la pasta 100S10C activadas con NaOH-4M a una relación l/s de 0.30 curadas a 25°C.

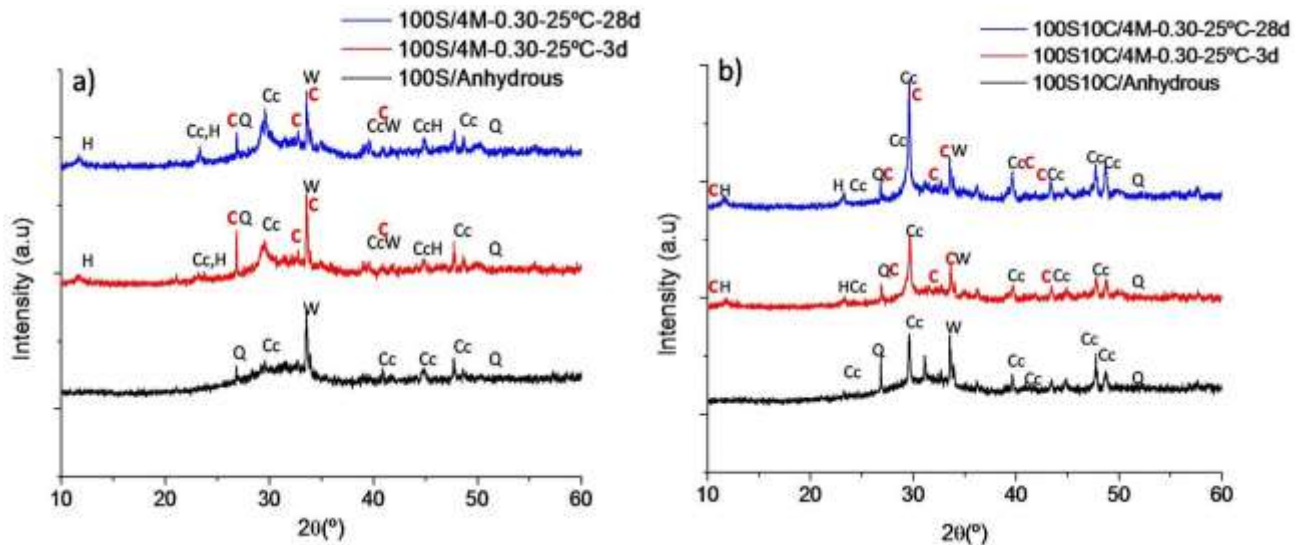


Fig. 5.56 Difractogramas de mezclas anhidras y pastas hidratadas 100S/4M y 100S10C/4M.

Los difractogramas muestran las mezclas anhidras (color negro), se muestran las fases cristalinas características de la escoria (Cc-Calcite-PDF# 0830577; 0862335), (Q-Quartz-0781253), (M-Mullite-PDF# 0841205), (W-Merwinite- PDF# 0350591). En las pastas 100S hidratadas a la edad de 3 días (color rojo) y a los 28 días (color azul) como nuevos compuestos cristalinos resultados de la reacción de hidratación, los resultados muestran una formación de C-tobermorite (PDF# 010896458, PDF#0290373) e hidrotalcita (PDF # 411428). También se muestran las pastas 100S10C con las mismas fases encontrándose los picos de mayor intensidad en la fase de calcita (Cc-PDF# 0862335) y en el ángulo 31° respecto a 2θ la fase del gel C-S-H, (C-Tobermorite-PDF# 0290373).

En la figura 5.57 se muestran los difractogramas de las pastas binarias con y sin adición de caliza 60S40MFA y 60S40MFA10C, presentan las mismas fases cristalinas con los compuestos de reacción de hidratación a los 3 y 28 días estudiados.

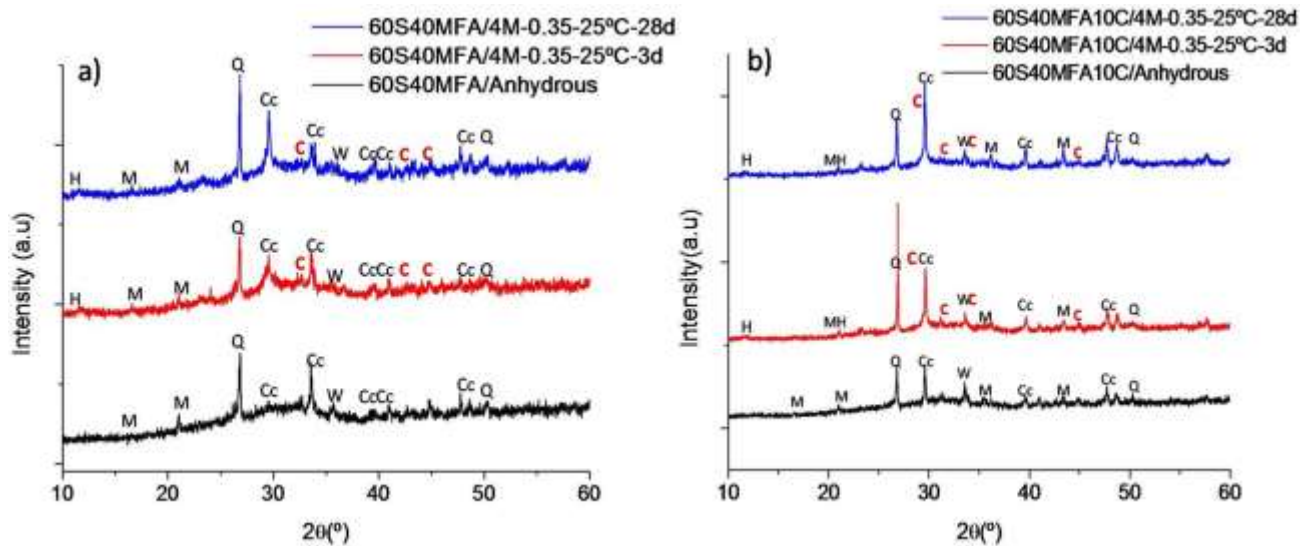


Fig. 5.57 Difractogramas de mezclas anhidras y pastas hidratadas 60S40MFA/4M y 60S40MFA10C/4M.

Es importante destacar que en las pastas 100MFA y 100MFA10C anhidras mostradas en la figura 5.58 se observaron las fases cristalinas correspondientes a los minerales presentes en la materia prima, para la mezcla anhidra en el inciso a) 100MFA se identificó mediante las tarjetas tales como Q-Quartz (PDF# 0782315), que coincide con los ángulos 26° , 39° , 41° y 50° respecto a 2θ . La fase mullita se observó en 16° , 21° y 33° identificadas con la tarjeta M-Mullite (PDF#0841205). A los 3 días de edad y 28 días se observó una formación de una fase zeolítica correspondiente a una zeolita tipo chabacita (PDF# 46-1427) que coincide con los ángulos 13° , 26° y 43° respecto a 2θ . En el inciso b) se muestra la pasta 100MFA10C donde se observan las mismas fases correspondientes a las encontradas en la ceniza volante y con la diferencia de que también aparece un pico asociado a la calcita identificada con la tarjeta PDF#083-0577 en los ángulos 31° , 41° , 45° y 52° respecto al ángulo 2θ . Mencionando que esta pasta presentó una fase que coincide a 31° respecto a 2θ con la tarjeta tobermorite en (PDF# 029-0373 , PDF#01-089-6458).

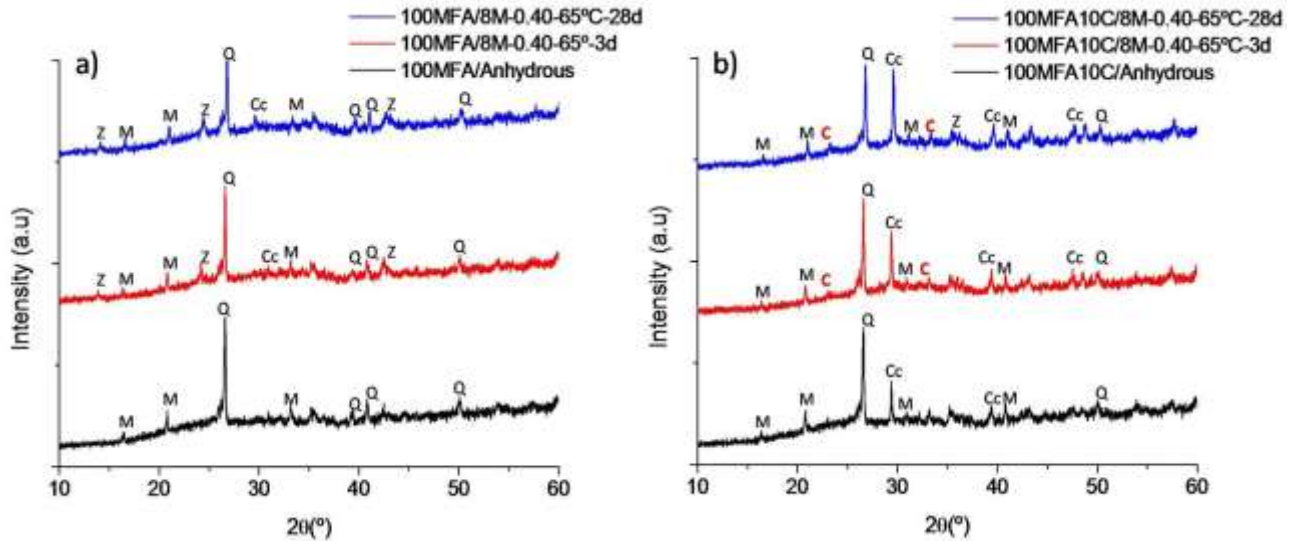


Fig. 5.58 Difractogramas de mezclas anhidras y pastas hidratadas 100MFA/8M y 100MFA10C/8M.

A su vez la pasta 40S60MFA sin adición de caliza muestra una mezcla de las fases encontradas tanto en escoria y ceniza, destacando que en las pastas de escoria, se identifico la fase de hidrotalcita a 13° respecto a 2θ y la fase de gel C-S-H a los 33° mostrando un pequeño corrimiento en el difractograma, también se identificó una fase de yeso (G) identificada con la tarjeta (PDF#00-033-0311). Para la pasta 40S60MFA10C también se presentan las mismas fases de reacción de los compuestos de hidratación, mencionando que al añadir la caliza esta fase aparece en 28° respecto a 2θ y también se identificaron fases relacionadas al gel C-S-H. En la figura 5.59 se muestran los difractogramas estudiados e identificados con el programa EVA y X-pert para difracción de rayos x.

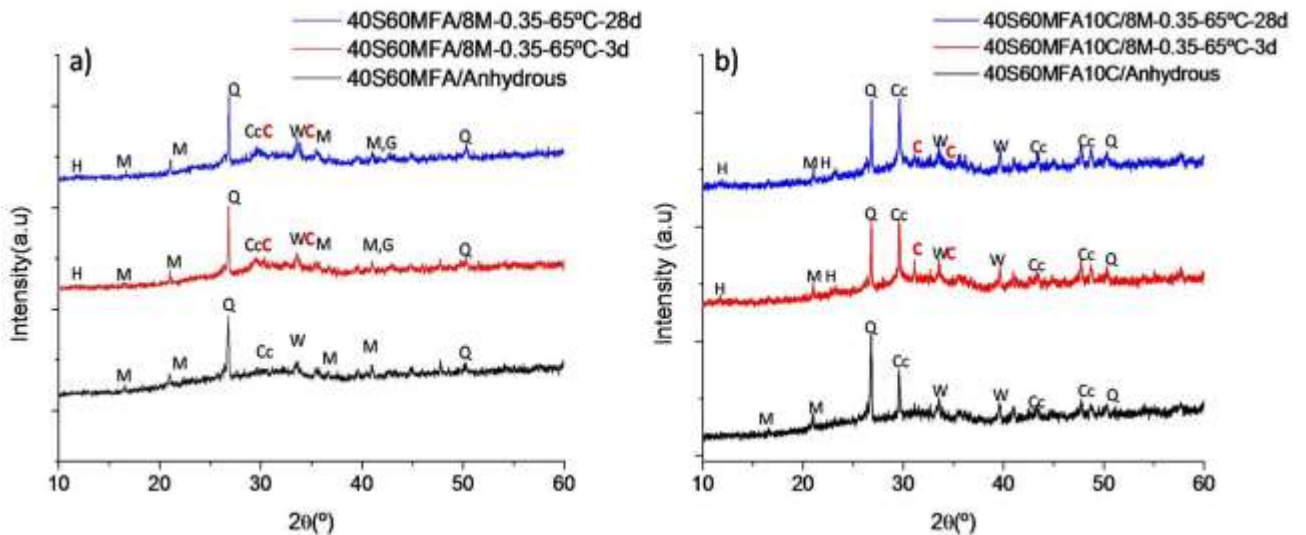


Fig.5.59 Difractogramas de mezclas anhidras y pastas hidratadas 40S60MFA/8M y 40S60MFA10C/8M.

5.2.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER.

Escoria de alto horno anhidra.

El estudio por espectroscopia de infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) de la escoria anhidra muestra una banda ancha que aparece en $950-1100\text{ cm}^{-1}$ que corresponde con las vibraciones de tensión asimétrica de los enlaces Si-O-T, (Si-O) de los tetraedros de silicio donde T puede ser Si ó Al, la anchura de la banda indica un gran desorden estructural para esta pasta la banda se situó exactamente en 980 cm^{-1} , mientras que la banda que aparece entre 510 y 515 cm^{-1} corresponde con las vibraciones de deformación de los tetraedros SiO_4 , (Si-O-Si). Entre $600-800\text{ cm}^{-1}$ aparece una banda debida a las vibraciones de los enlaces Al-O de los grupos AlO_4 presentes en la escoria, pero a 600 cm^{-1} , también aparecen las bandas debidas a las vibraciones de flexión de los enlaces Si-O-Si. La banda que aparece en los rangos de 1140 a 1480 cm^{-1} corresponde con la tensión asimétrica de los carbonatos CO_3^{2-} , a 875 cm^{-1} aparece un pequeño "hombro" debido a las flexiones fuera del plano de los CO_3^{2-} . Las bandas de tensión y deformación de los OH de agua aparecen a 3400 cm^{-1} y 1650 cm^{-1} respectivamente.

Ceniza volante molida anhidra

Por otra parte el estudio de la ceniza por espectroscopia de infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) muestra una banda principal intensa muy ancha que aparece hacia los 1046 cm^{-1} típica de las vibraciones de tensión asimétrica T-O (T: Si ó Al), así como de otra banda intensa a 468 cm^{-1} asociada a vibraciones de deformación de los enlaces T-O (vibraciones internas de los tetraedros). Además se observa la presencia de otras bandas que se asocian al cuarzo, así como la banda que aparece a 556 cm^{-1} , que se asocia al aluminio octaédrico de la mullita. La banda principal de la mullita aparece solapada con la banda ancha correspondiente a las vibraciones de tensión asimétrica Si-O de la ceniza. La banda que aparece en 1630 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones de deformación O-H-O del agua, también puede asociarse a la preparación del comprimido de KBr (bromuro potásico) usado para la prueba de (FTIR).

Cabe mencionar que se estudiaron las mezclas anhidras e hidratadas a los 3 y 28 días de curado para determinar el progreso de los compuestos de reacción de hidratación y el efecto de la adición de caliza sobre las pastas hidratadas.

En la figura 5.60 inciso a) y b) se presentan los espectros FTIR correspondientes a las pastas de escoria de alto horno (100S) y escoria de alto horno con 10% de adición de caliza (100S10C) se presentan los valores de frecuencia y la asignación de las diferentes bandas observadas en los espectros. Para la pasta 100S inciso a) aparece una banda hacia 1440 cm^{-1} que se relaciona a la banda $(\text{CO}_3)^{2-}$ que indica la presencia de carbonatos $(\text{CO}_3)^{2-}$, esta banda aparece tanto en la escoria anhidra como en las escorias activadas alcalinamente y con mayor intensidad en las pastas con adición de caliza a 1470 a 1480 cm^{-1} . En los espectros de las pastas de escoria activadas con NaOH-4M las bandas aparecen en 876 y 712 cm^{-1} se asocian a las vibraciones de los carbonatos en forma de calcita. En la zona de 700-650 cm^{-1} aparecen las bandas asociadas a las vibraciones de los enlaces Al-O en los vidrios silicoaluminatos. En el inciso b) se muestra una banda a 875 cm^{-1} que corresponde a escoria sin reaccionar, la absorción a 670 cm^{-1} corresponde a las vibraciones del yeso a los 3 días y 28 días de hidratación, se puede observar una banda asociada característica del gel C-S-H a 599 y 940 cm^{-1} .

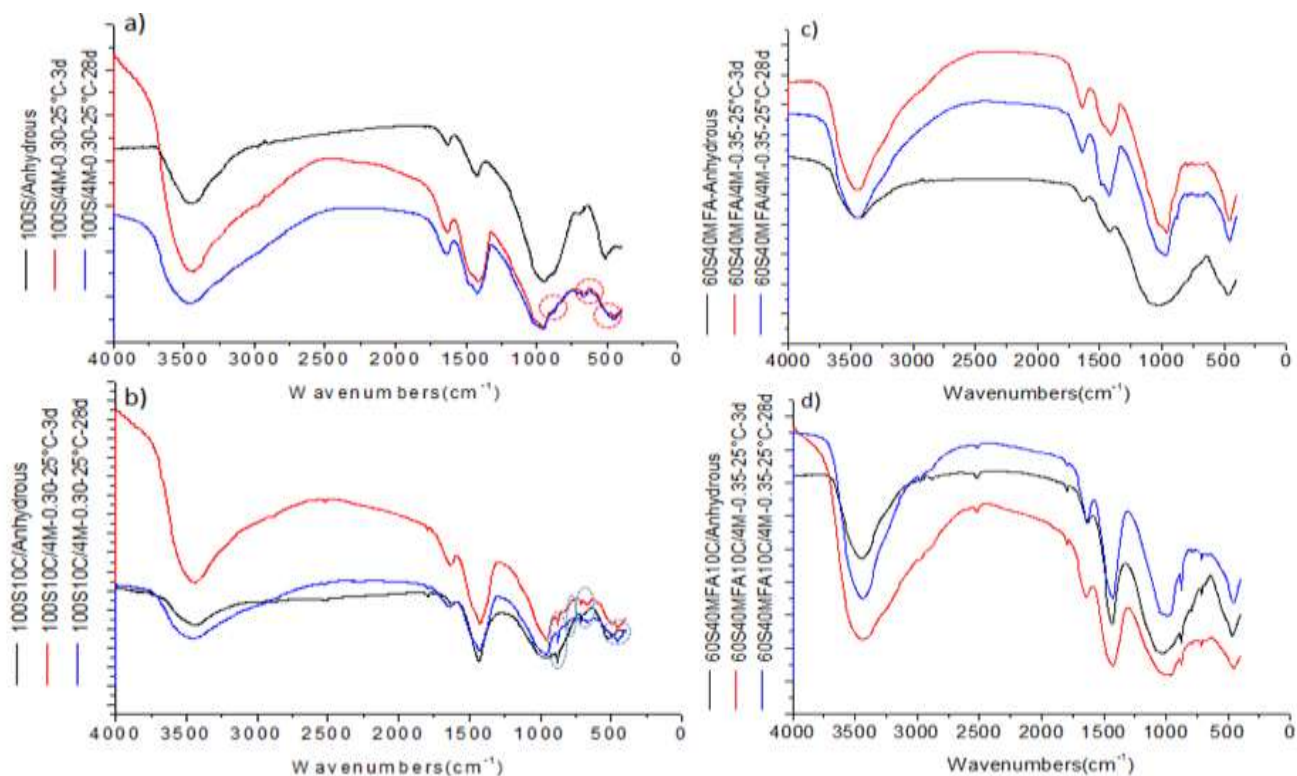


Fig. 5.60 Espectros de infrarrojo de pastas estudiadas (100S - 60S40MFA) con y sin adición de caliza.

En el inciso b) son muy parecidas las bandas la diferencia es que en las bandas 412, 555 y 650 cm^{-1} corresponden al modo vibracional de la hidrotalcita. La adición de caliza hace más notoria que a 1480 cm^{-1} es más pronunciada la banda asociada al modo vibracional de los enlaces O-C-O (CO_3^{2-}) de los carbonatos. Finalmente mencionar que hacia 3500 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} aparecen las bandas de tensión (O-H) y deformación (H-OH) del agua, respectivamente. Las bandas que no aparecen en el espectro de la escoria anhidra, en los espectros de las pastas de escoria activada estas bandas indican la presencia de moléculas de agua de cristalización o de adsorción en los productos de reacción formados. Las variaciones significativas ocurren en presencia de carbonato cálcico, se muestra como los espectros de FTIR de las diferentes muestras estudiadas son bastante similares. En todos los casos se observa la presencia de una banda muy ancha entre 950-100 cm^{-1} asociada a las vibraciones de tensión, (Si-O), de los tetraedros de SiO_4 hacia 450-500 cm^{-1} aparece otra banda ancha asociada a las vibraciones de deformación (O-Si-O) de los mismos grupos.

Tabla .5.21 Frecuencias de bandas características de los tipos de enlaces según FTIR.

Escoria de alto horno (S)		Ceniza volante molida (MFA)	
Frecuencia (cm^{-1})	Asignación	Frecuencia (cm^{-1})	Asignación
3443 cm^{-1}	(O-H)	1621 cm^{-1}	O-H-O (H_2O)
1634 cm^{-1}	(H-OH)		
1470 cm^{-1}	$[\text{CO}_3]^{2-}$		
1446 cm^{-1}	$[\text{CO}_3]^{2-}$	1046 cm^{-1}	T-O (T:Si ó Al)
875 cm^{-1}	$[\text{CO}_3]^{2-}$	789 cm^{-1}	Si-O cuarzo(Tensión asimétrica)
712 cm^{-1}	$[\text{CO}_3]^{2-}$	764 cm^{-1}	Si-O cuarzo(Tensión asimétrica)
972 cm^{-1}	(Si-O)	696 cm^{-1}	Si-O
482 cm^{-1}	(O-Si-O)		
457 cm^{-1}		556 cm^{-1}	T-O (Mullita)
673 cm^{-1}	Al-O	468 cm^{-1}	O-Si-O (TO_4 tetraedros)

Siguiendo con el análisis en la figura 5.60 en los incisos c) 60S40MFA y d) 60SMFA10C muestran los espectros de las pastas. En el inciso c), el espectro muestra una banda a 482cm^{-1} correspondiente al Si-O característico de la escoria y esta banda se presenta en la mezcla anhidra y en las pastas hidratadas a 3 y 28 días, mientras que entre 1200cm^{-1} y 950cm^{-1} se asocia la banda a la tensión asimétrica de los enlaces Si-O-T (T: Si ó Al) a 650cm^{-1} coincide la banda con la hidrotalcita producto de reacción de la escoria y posiblemente también se traslapa con la banda del yeso, en la banda 795cm^{-1} está asociada a la tensión asimétrica del cuarzo. Se puede asociar una ligera banda a 875cm^{-1} a la escoria sin reaccionar, a 940cm^{-1} se puede asociar al carbonato cálcico y al gel C-S-H en la banda 1435cm^{-1} de los enlaces a 1480cm^{-1} (O-C-O) y se puede asociar a la banda característica del carbonato cálcico y la banda 1460cm^{-1} se asocia a los O-H. La banda ancha de 3640cm^{-1} es asociada con los enlaces H-OH del agua de reacción. En el inciso d) de las pastas 60S40MFA10C se observan las mismas bandas excepto a la banda asociada en 696cm^{-1} que se relaciona con los enlaces de Si-O de la ceniza anhidra, a 873cm^{-1} se observa una banda muy marcada relacionada a la escoria sin hidratar por la tensión asimétrica de AlO_4 , entre 1200cm^{-1} y 950cm^{-1} éstas bandas se asocia a la tensión asimétrica de los enlaces Si-O-T, a una frecuencia de 2530cm^{-1} se asocia al carbonato cálcico de la caliza y en 3640cm^{-1} también es asociado con los enlaces H-O.

La figura 5.61, muestra los espectros de las mezclas anhidras y pastas hidratadas 40S60MFA, 40S60MFA10C, 100MFA Y 100MFA10C.

Para el inciso a) de la figura 5.61 mezcla 40S60MFA, la banda asociada a 465cm^{-1} es relacionada al modo vibracional de los enlaces Si-O-Si, la banda asociada a 670 y 720cm^{-1} corresponde a una fase de yeso, existe un corrimiento de la banda en las edades de 3 a 28 días. La banda asociada de 950 a 1200cm^{-1} es asociada a los enlaces de tensión asimétrica Si-O-T, por lo que las bandas de absorción debido a la reacción de los productos de hidratación son los enlaces de vibración O-H en 1630cm^{-1} , 1640cm^{-1} y 3640cm^{-1} sigue presentándose la banda asociada a los enlaces H-OH.

En el inciso b) de la figura 5.61 la pasta 40S60MFA10C, muestra bandas de absorción muy similares excepto la banda del carbonato cálcico que es más pronunciada en esta mezcla a 1435cm^{-1} debido a la adición del 10% de caliza. La banda de absorción que se observa en el espectro a 468cm^{-1} , corresponde a los tetraedros de O-Si-O característicos de la ceniza volante, los productos de hidratación se observan a diferentes bandas tal es el caso de la mullita octaédrica a 560cm^{-1} , la

banda asociada al gel C-S-H se puede observar en 600cm^{-1} y la portlandita a 650cm^{-1} , se observa otra banda a 875cm^{-1} que coincide con la tensión asimétrica de AlO_4 perteneciente a la escoria sin reaccionar, las otras bandas pertenecen a las bandas asociadas con la tensión asimétrica de Si-O-T entre 950 cm^{-1} y 1200 cm^{-1} , siguen presentándose en 1640cm^{-1} la banda de los O-H y la banda H-OH a 3460 cm^{-1} .

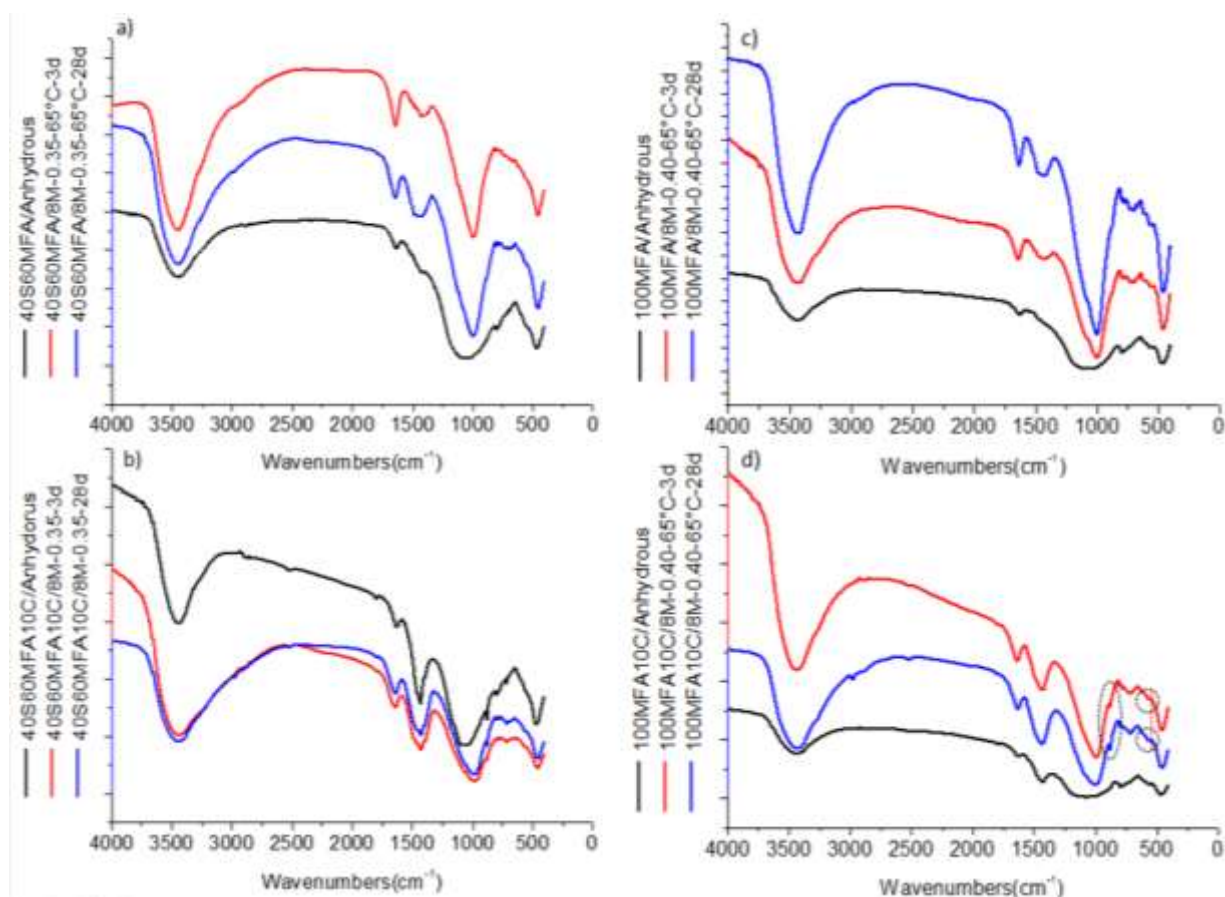


Fig.5.61 Espectros de FTIR de las pastas curadas a 65°C .

En el inciso c) de la figura 5.61 muestra el espectro de la pasta 100MFA de la cual se pueden observar ciertas bandas características de la activación alcalina de cenizas volantes, tales como la banda de deformación a 460cm^{-1} O-Si-O correspondiente a los tetraedros TO_4 , a la frecuencia de 547 cm^{-1} se encuentra la banda de tensión asimétrica de la mullita T-O, a 617cm^{-1} se encuentra la banda de deformación O-Si-O / O-Al-O, a 796 cm^{-1} se encuentran la banda de tensión asimétrica Si-O / O-C-O (CO_3^{2-}), La bandas asociada a las frecuencias 777cm^{-1} y 1100cm^{-1} se presentan debido a la tensión asimétrica de Si-O del cuarzo.

De igual manera coincide con la banda de tensión asimétrica Si-O a 1164 cm^{-1} , a 1632 cm^{-1} se encuentra el agua de los productos de hidratación H-OH (H_2O) y 3434 cm^{-1} de los enlaces O-H (H_2O).

Para el estudio del espectro del inciso d) en la pasta 100MFA10C se encontraron las mismas bandas y frecuencias características de la activación alcalina de cenizas, excepto a la banda a 450 cm^{-1} que corresponde al $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a 600 cm^{-1} se asocia con el compuesto de CSH, a 850 cm^{-1} y en 1435 cm^{-1} los enlaces O-C-O de los carbonatos cálcicos (CO_3^{2-}).

Este análisis ayudó a corroborar la existencia de compuestos y tipos de enlaces de los silicatos, aluminatos y carbonatos característicos de los geles binarios C-A-S-H para sistemas de pastas con altos contenidos de escoria y ceniza. Para sistemas de pastas de ceniza volante activada alcalinamente la presencia de geles N-A-S-H debido a la presencia de los silicatos. También se corroboró que mientras mayor sea el contenido de ceniza disminuye la formación de la fase hidrotalcita como producto de reacción en la activación de la escoria.

5.2.6 CALORIMETRIA

5.2.5.1 FLUJO DE CALOR

En el análisis del flujo de calor de las pastas activadas con NaOH-4M curadas a 25°C, En lo que respecta a los resultados en la figura 5.62 se muestra el flujo de calor en la hidratación, en la grafica ampliada en los primeros 30 minutos (0.5h) se observa que el periodo de reacción inicial y el periodo de inducción son acelerados en las pastas 100S, 100S5C y 100S10C solo el equipo de medición logró detectar el periodo de aceleración de las pastas que mostraron un mayor flujo de calor. Las pastas 60S40MFA10C desarrollaron en los primeros 5 minutos 48mW/g, la pasta 60S40MFA5C 39mW/g y la pasta 60S40MFA 27mW/g , con mayor flujo de calor a los primeros minutos de reacción., la línea azul muestra la pasta 100S10C, la línea roja 100S5C y la línea negra la pasta 100S que desarrollaron su periodo de reacción inicial y su periodo de aceleración durante los primeros segundos de las reacciones exotérmicas de hidratación alcalina. En la misma figura 5.62 pero en la escala de tiempo a 2 horas, se observó que las pastas 60S40MFA, 60S40MFA5C y 60S40MFA10C desarrollaron el periodo de desaceleración durante los minutos siguientes hasta llegar a las 2 horas siguiendo con el proceso de las reacciones lentas.

En las pastas 100S5C y 100S10C desarrollaron reacciones de flujo de calor desde los 25 minutos hasta los 90 minutos de aproximadamente 10mW/g de calor. Esto posiblemente se asocia a las reacciones de la escoria con la caliza de adición. En la figura 5.63 se muestra la grafica del calor generado, donde se midió hasta la edad de 100 horas a partir de las 20 horas, la pasta 100S desarrolló 20J/g mostrando un mayor calor de hidratación respecto al resto de las pastas (85J/g).

La adición de caliza ayudó a disminuir el calor, las pastas con mayor contenido de escoria 100S, 100S5C y 100S10C fueron las pastas que desarrollaron mayor calor de hidratación, mientras que las pastas 60S40MFA mostraron un comportamiento gradual de poca variación durante el análisis de 20h (100J/g) hasta las 100h (110 J/g).

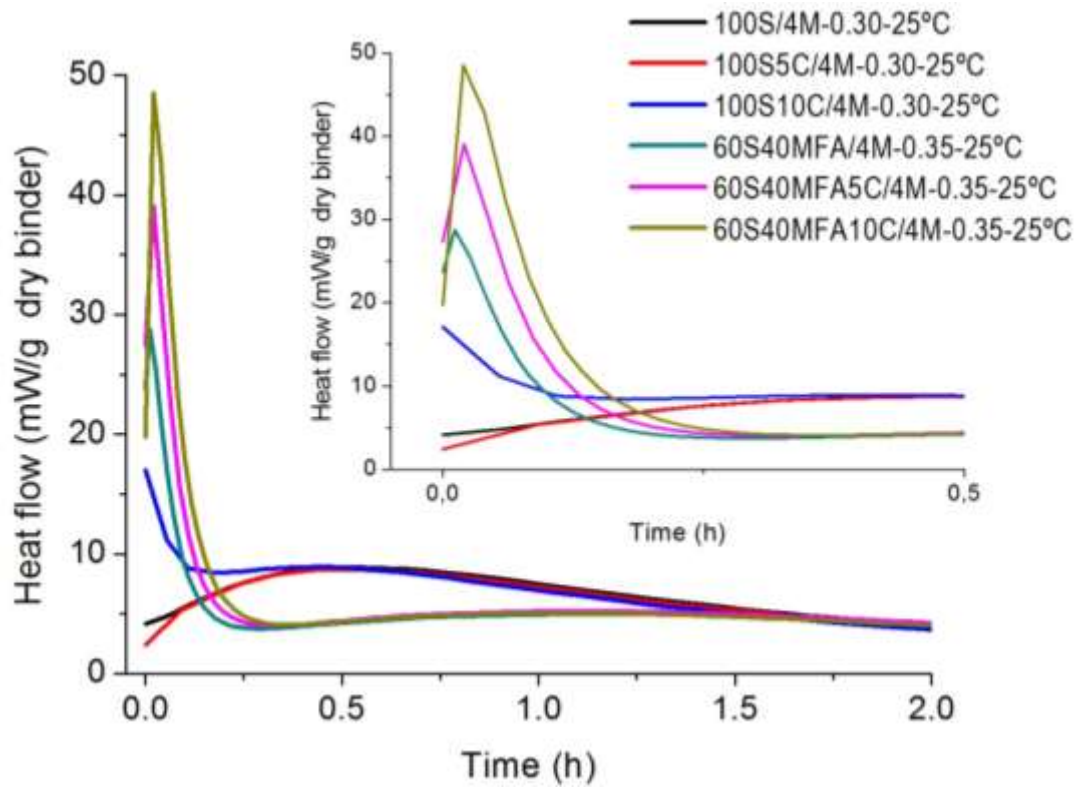


Fig.5.62 Evolución del flujo de calor en pastas curadas a 25°C con mayor cantidad de escoria.

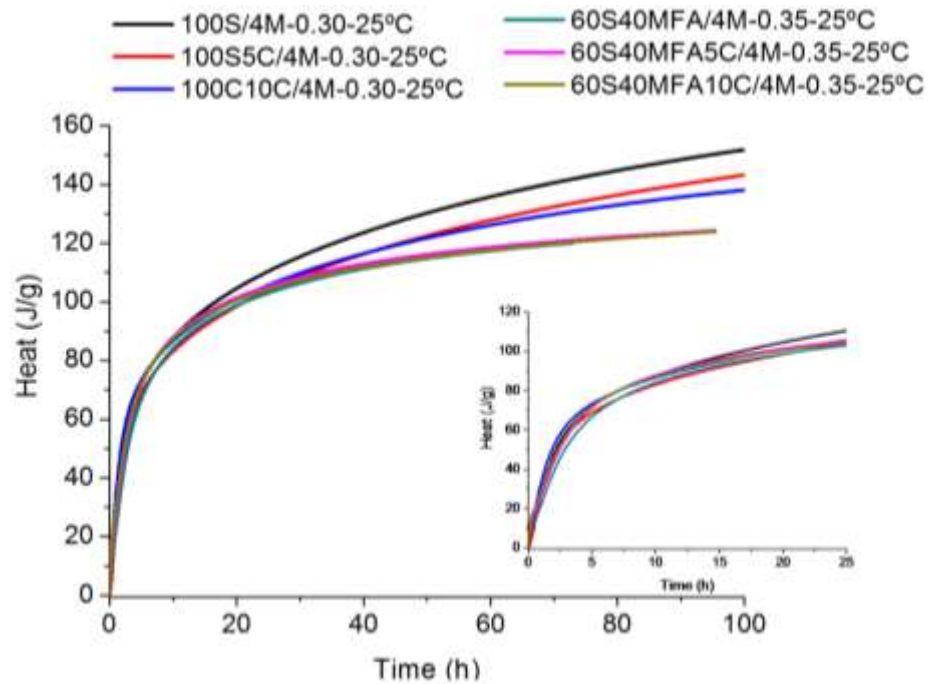


Fig. 5.63 Calor de hidratación de las pastas curadas a 25°C.

En lo que respecta al análisis del flujo de calor (ver fig.5.64) en las pastas curadas a 65°C activadas con NaOH-8M, a los 25 minutos las pastas 40S60MFA (línea negra) mostraron un periodo de inducción-aceleración hasta su valor más alto de 23 mW/J seguido de la pasta 40S60MFA5C (línea roja) con un periodo inducción - aceleración con un flujo máximo de calor de 17 mW/J, luego la pasta 40S60MFA10C con un periodo de inducción - aceleración de 15 mW/J. A partir de los 30 minutos el calor disminuyó la aceleración en estas pastas, presentándose el periodo de desaceleración a partir de 1 hora las reacciones de hidratación estas se ralentizaron mostrando en el periodo de desaceleración de las reacciones lentas hasta las 100 horas del análisis. De igual manera la adición de escoria conlleva a obtener altos flujos de calor aunque la temperatura de curado, adición de ceniza y caliza influyeron en disminuir las reacciones exotérmicas y con ello disminuir el flujo de calor. Cabe destacar que en las pastas de 100% ceniza se observó un comportamiento muy diferente respecto a las pastas de 100% ceniza con adición de caliza 100MFA5C y 100MFA10C. La pasta 100MFA desde los primeros minutos de reacción mostró un comportamiento isotérmico en el periodo de inducción desde los 30 a 60 minutos, a partir de los 60 minutos tuvo un periodo de aceleración desde 5 mW/g hasta llegar a los 19 mW/g posterior a este tiempo comenzó el periodo de desaceleración, a las 4 horas de reacción comenzó el proceso de reacciones lentas hasta las 100 horas del análisis. En lo que respecta a las pastas con adición de caliza en 100MFA5C y 100MFA10C se observó que a partir de los 22 minutos desarrolló un periodo de aceleración hasta los 30 minutos alcanzando valores de flujo de calor de 10 mW/g. A partir de los 30 minutos comenzó el periodo de desaceleración para desarrollar las reacciones lentas hasta llegar a las 100 horas del análisis. A modo de conclusión de este análisis para las pastas de ceniza y caliza se observa un mayor flujo de calor en las pastas 100MFA5C y 100MFA10C. Esto conduce a que posiblemente existen reacciones químicas que liberan calor debido a la adición de caliza. En la figura 5.65 se muestra el calor (J/g) generado por las reacciones de hidratación las pastas de 100MFA generaron más calor que las pastas 40S60MFA. En las pastas 40S60MFA se observó que mientras mayor es la adición de caliza el calor de hidratación disminuía se puede concluir que según los análisis de la adición de caliza tiene más influencia en las reacciones de hidratación en los geles correspondientes a la hidratación de ceniza volante.

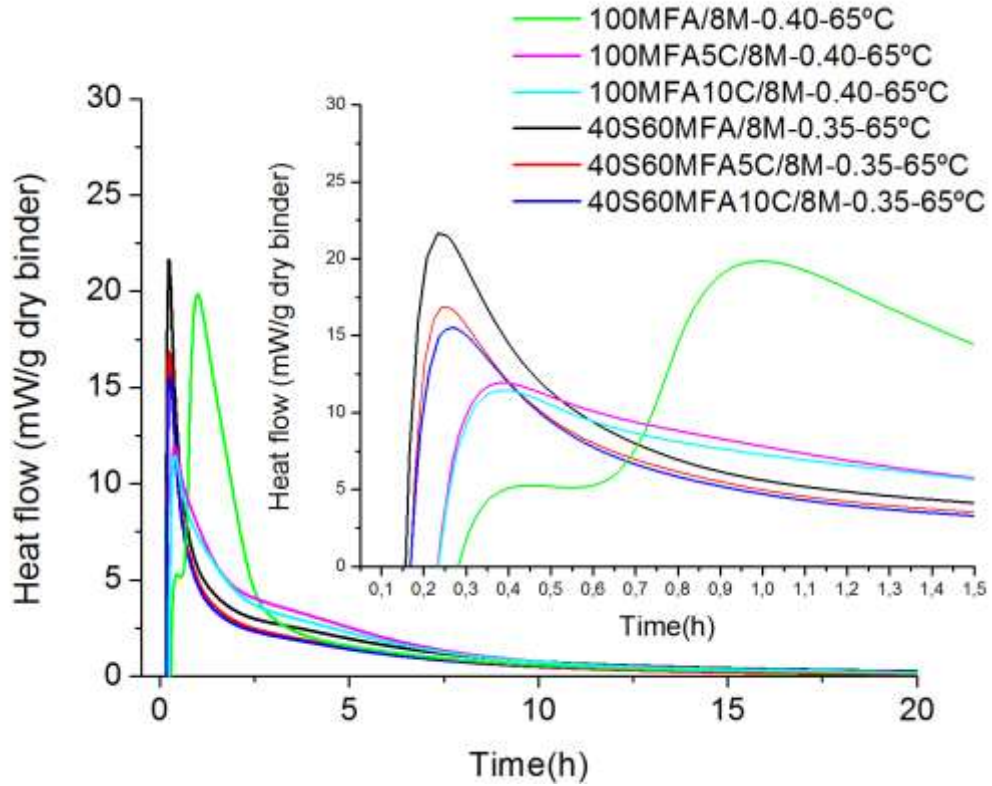


Fig. 5.64 Evolución del flujo de calor en pastas curadas a 65°C con mayor cantidad de ceniza volante.

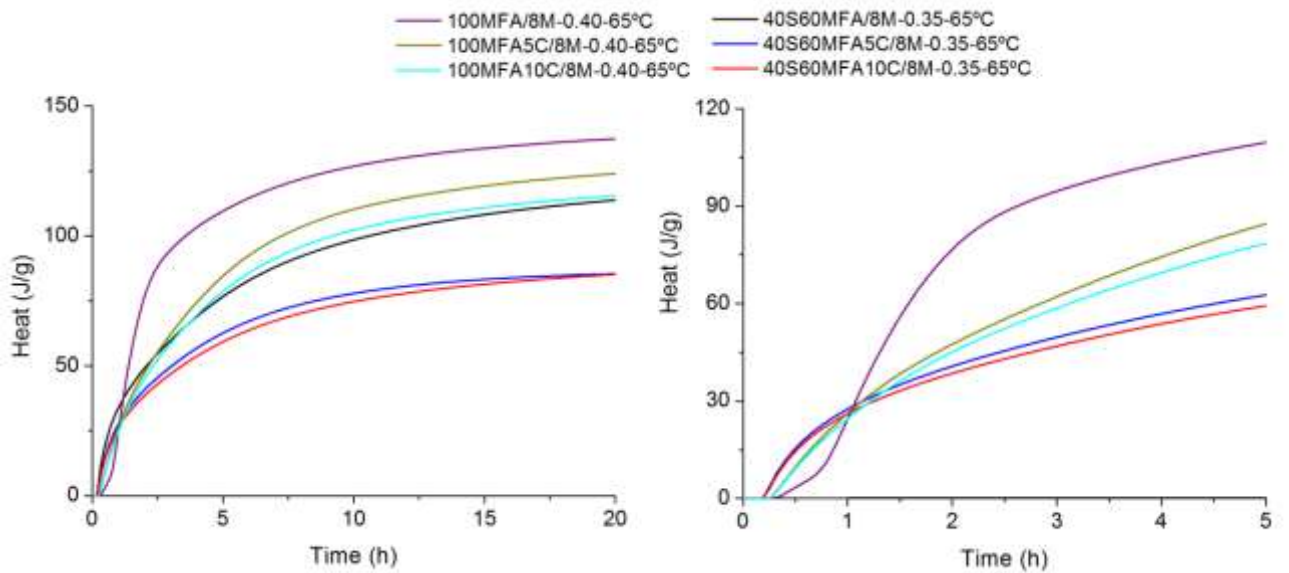


Fig. 5.65 Calor de hidratación de las pastas curadas a 65°C.

5.2.4 ANALISIS TÉRMICO

5.2.4.1 PASTAS CURADAS A 25°C Y 65°C.

A continuación se muestran los análisis de termogravimetría de las pastas estudiadas, las graficas de la figura 5.66 muestra que las líneas punteadas son las pastas con adición de caliza al 10% y las líneas continuas son las pastas sin adición, se puede observar que hasta los 120°C se pierde el agua físicamente ligada, en la mayoría de las pastas sin adición de caliza, la grafica se mantiene casi sin pérdida de masa, excepto en las pastas con mayor cantidad escoria presente donde se observa que desde 105 °C a 650°C una pérdida gradual de masa atribuida a la descomposición de los geles C-A-S-H, por otra parte las pastas con adición de caliza en la grafica se muestra una notable pérdida de masa a partir aproximadamente de los 680°C hasta 750°C a atribuida a la descomposición de la caliza de adición y la liberación del CO₂ presente. A partir de los 800°C las pastas no mostraron pérdida de masa.

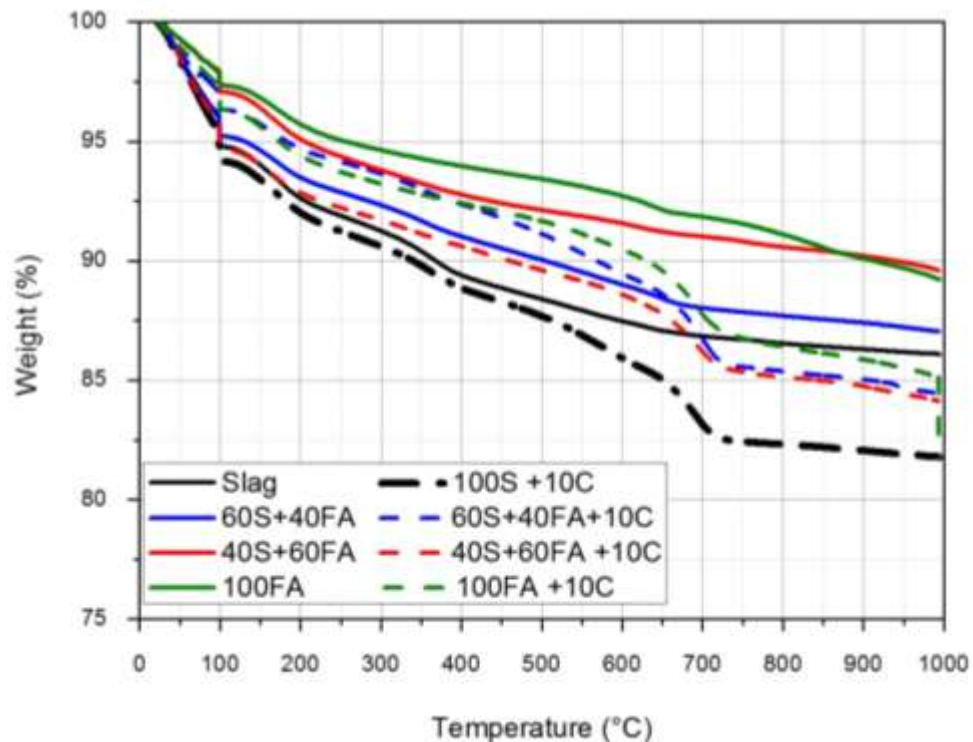


Fig. 5.66 Análisis termogravimétrico de las pastas, (ceniza utilizada fue MFA)

En lo que respecta a la calorimetría diferencial de barrido se muestra el análisis en la grafica 5.67 donde a la temperatura aproximada de 110°C existe un pico de absorción asociado al agua físicamente ligada, el pico absorbido entre 170°C y 190°C indica la descomposición en los productos de reacción al igual que en las pastas de escoria (100S) línea negra y la pasta 60S40MFA línea azul que entre 300°C y 350°C posiblemente se asocie a la pérdida en masa de una fase llamada *hydrogarnet* que es un nesosilicato ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}$) donde los OH pueden remplazar a los SiO_4 . En las demás pastas sin adición de caliza presentó pérdida gradual en masa hasta los 900°C a partir de los 900°C se observó un pico exotérmico, éste puede ser atribuido a compuestos cristalinos. Cabe destacar que las pastas con adición de caliza a partir de 650°C hasta 720°C muestran un pico endotérmico posiblemente asociado a la descomposición del carbonato cálcico de la caliza. Cabe destacar que la adición de caliza en las pastas 100S10C , 60S40MFA10C entre 600°C y 650°C mostraron un pico exotérmico posiblemente asociado a las nuevas fases cristalinas de hidratación después de la activación alcalina, considerando que los iones Ca^{2+} lixiviados por la caliza promovieron la formación de geles de reacción y el incremento del agua químicamente ligada que forma parte de los productos de reacción.

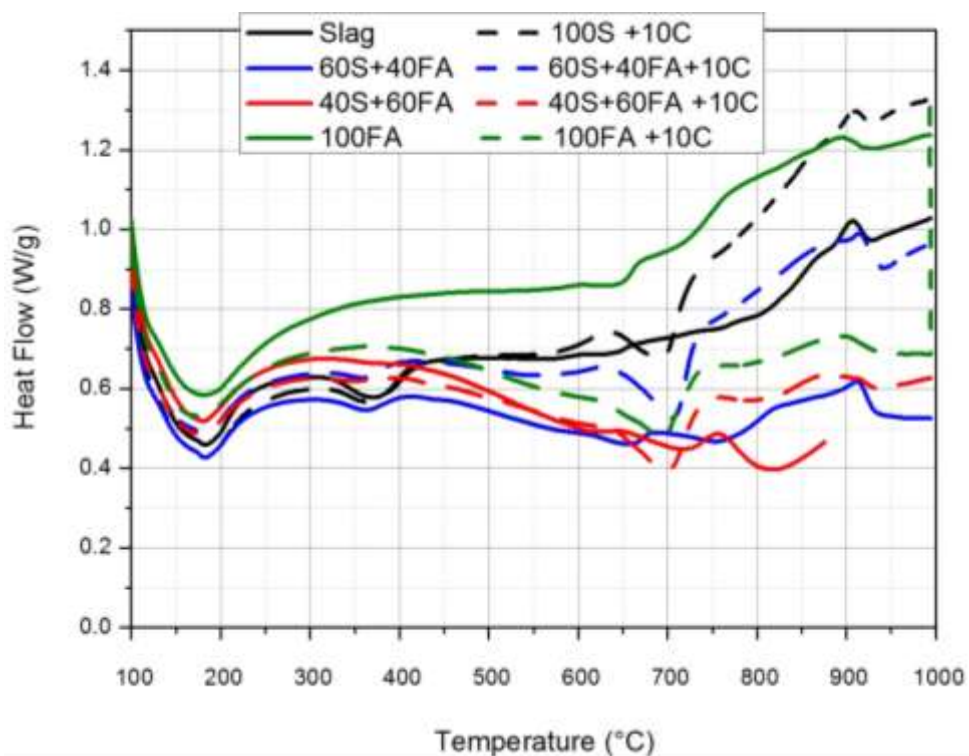


Fig. 5.67 Análisis de calorimetría diferencial de barrido de las muestras analizadas.

5.3 ANÁLISIS DE LA CALIZA EN SOLUCIONES ALCALINAS

A continuación se muestran los análisis correspondientes a la caliza sin tratar en soluciones y sumergidas en soluciones tanto en agua destilada e hidróxido de sodio a 4M, se detallan los análisis de microscopía electrónica de barrido con su respectivos microanálisis, la difracción de rayos x y el análisis de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier para determinar y comprobar los resultados de la etapa 1 obtenidos mediante la absorción atómica y si existe alguna reacción del carbonato cálcico con el agua destilada o en el análisis de la caliza en las soluciones alcalinas NaOH-4M. En la figura 5.68 se muestra la imagen de los polvos de caliza y el microanálisis de la caliza en agua en la figura 5.69 se muestra la imagen de caliza sumergida en agua.

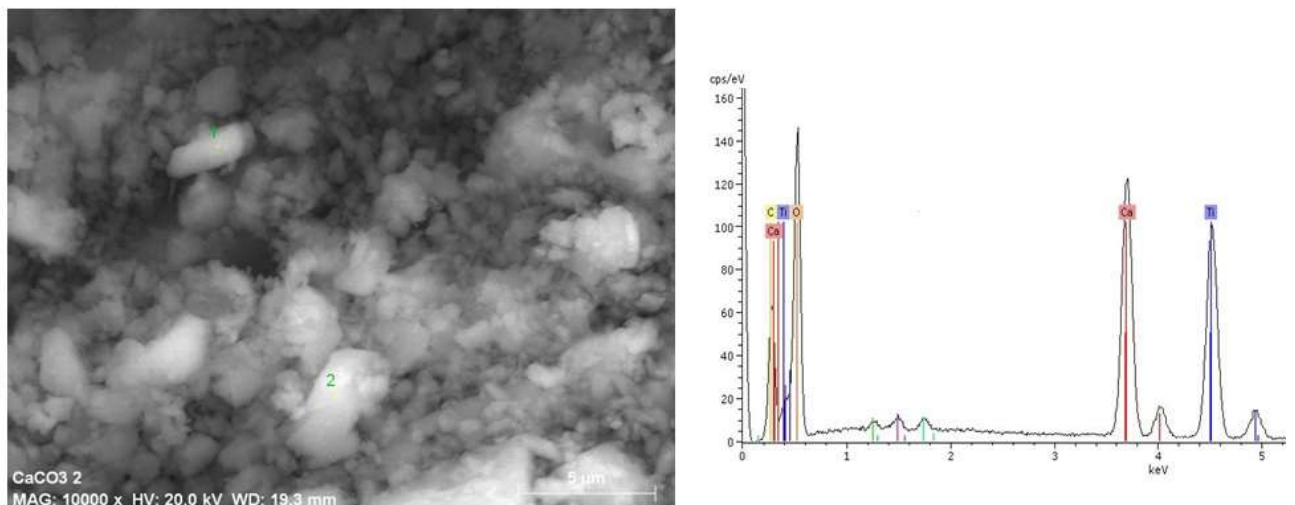


Fig. 5.68 Caliza molida a 28 días sin tratar.

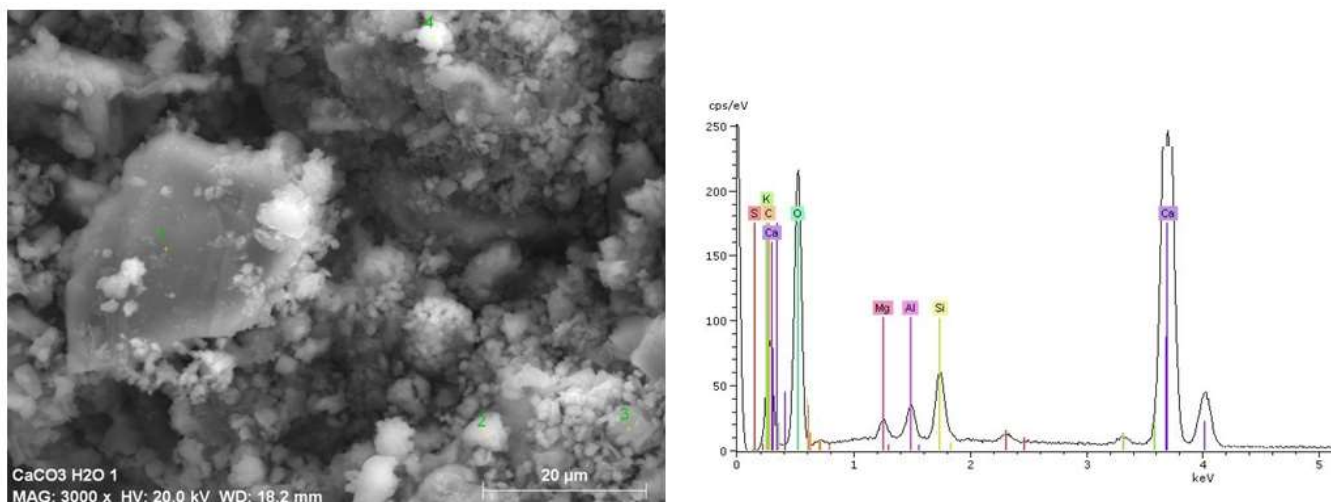


Fig. 5.69 Caliza sumergida en agua destilada durante a 28 días.

En la figura 5.69 se pueden observar pequeños hexágonos que pueden ser partículas de hidróxido de calcio, después de mantenerse en contacto por 28 días en el agua de tratamiento. En su mayoría se mantiene inerte pero cabe mencionar que se observan algunos cambios microestructurales. En la figura 5.70 se muestra las partículas de caliza sumergidas en hidróxido de sodio, se observa en las imágenes la reacción de la caliza con el NaOH en partículas forma de hexágonos, las imágenes también muestran ligeras agujas de sodio. El microanálisis (EDX) se presenta en la figura 5.71 también son registrados los componentes menores de la caliza natural en algunas partículas de calizas se observa la composición tipo feldespato, la composición varían dependiendo de los bancos naturales de caliza.

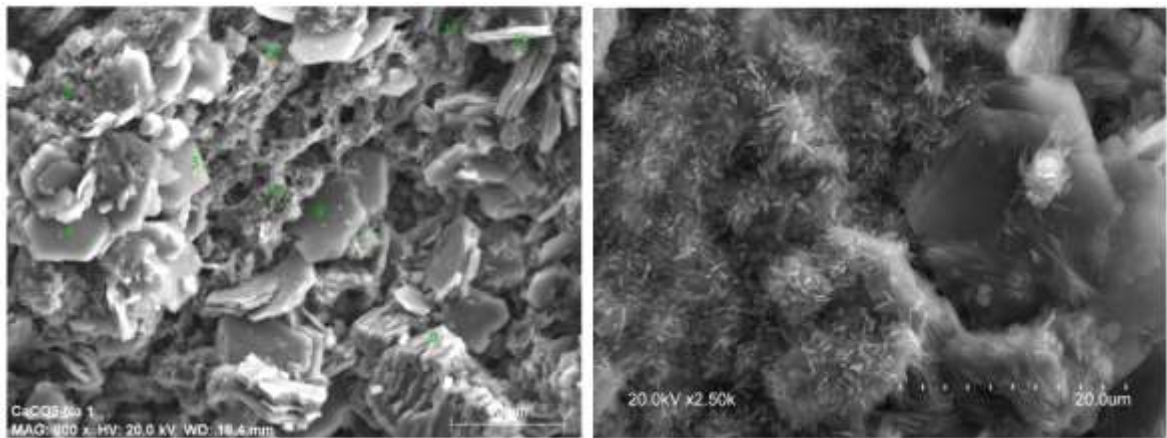


Fig. 5.70 Microestructura de la caliza en NaOH a 28 días.

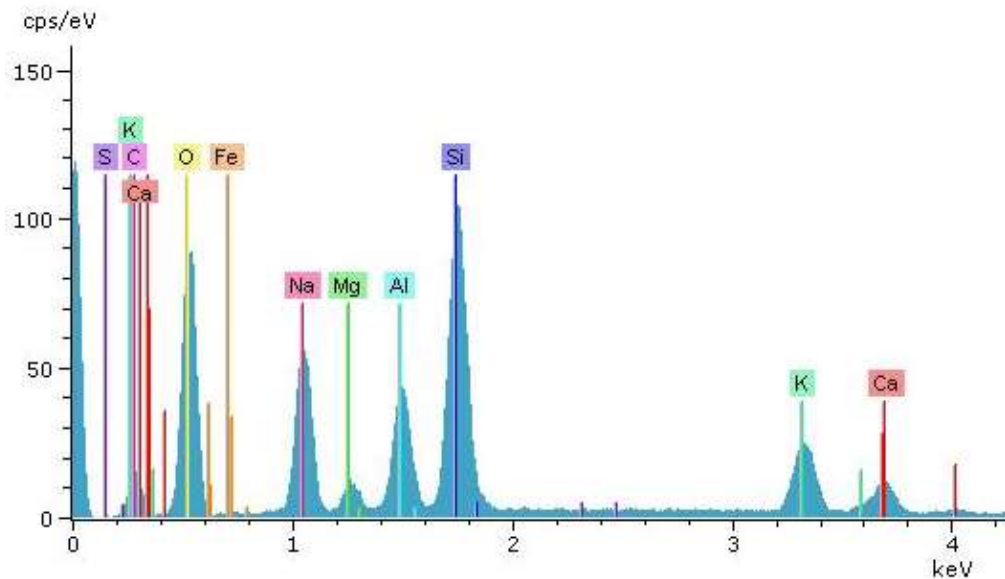


Fig. 5.71 Microanálisis en la caliza en NaOH a 28 días.

En la figura 5.72 se muestra un microanálisis perteneciente a la imagen de la figura 5.70, se demuestra que existe una variación de composición química dependiente la naturaleza mineralógica de las calizas naturales.

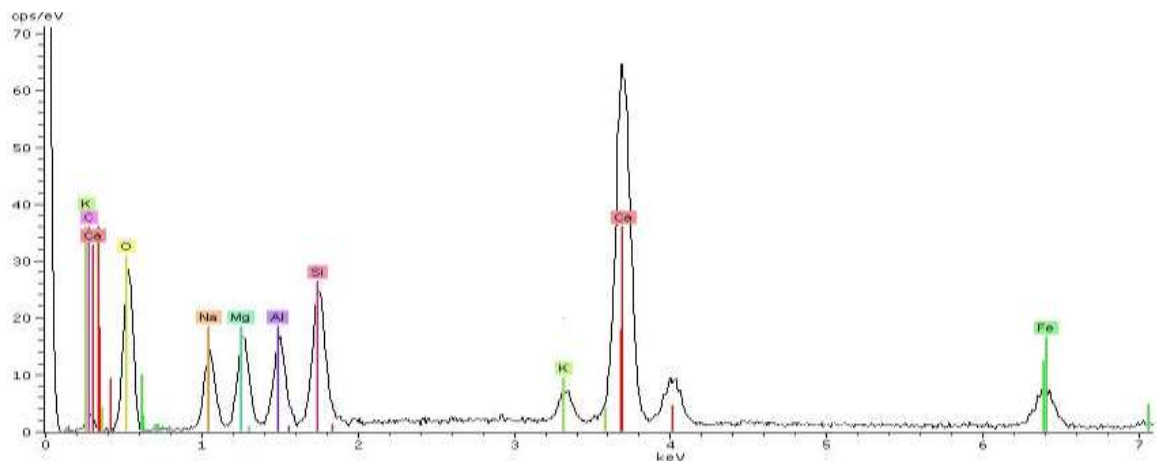


Fig. 5.72 Microanálisis puntual en calizas expuestas a solución de NaOH-4M.

Por otra parte en la figura 5.73 y en la figura 5.74 se observan los difractogramas de la caliza analizada en diferentes ambientes, en línea negra (caliza de referencia), en línea roja (caliza sin tratar), línea azul (caliza en agua destilada), en línea verde (caliza en NaOH-4M), destacando que solo se observaron cambios en la caliza sumergida en NaOH donde se encontró la fase de portlandita identificada con la tarjeta PDF#044-1481. Se comprobó que existe una reacción y que la caliza no es inerte en ambientes alcalinos. Lo que respecta a la fase de portlandita, el pico de la tarjeta coincide con el ángulo 16° respecto a 2θ a su vez se analizó con el software de difracción de rayos Xpert para determinar las fases mineralógicas de la caliza en NaOH.

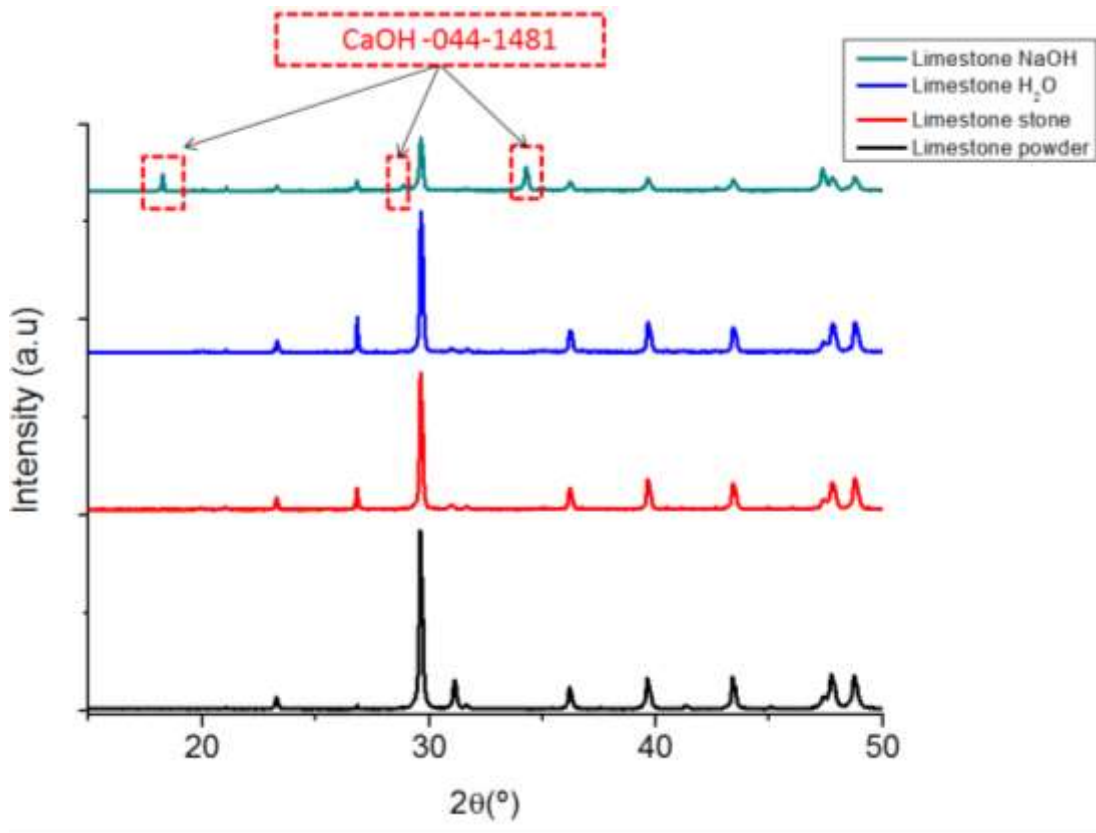


Fig. 5.73 Difracción de rayos x de la caliza estudiada a diferentes ambientes.

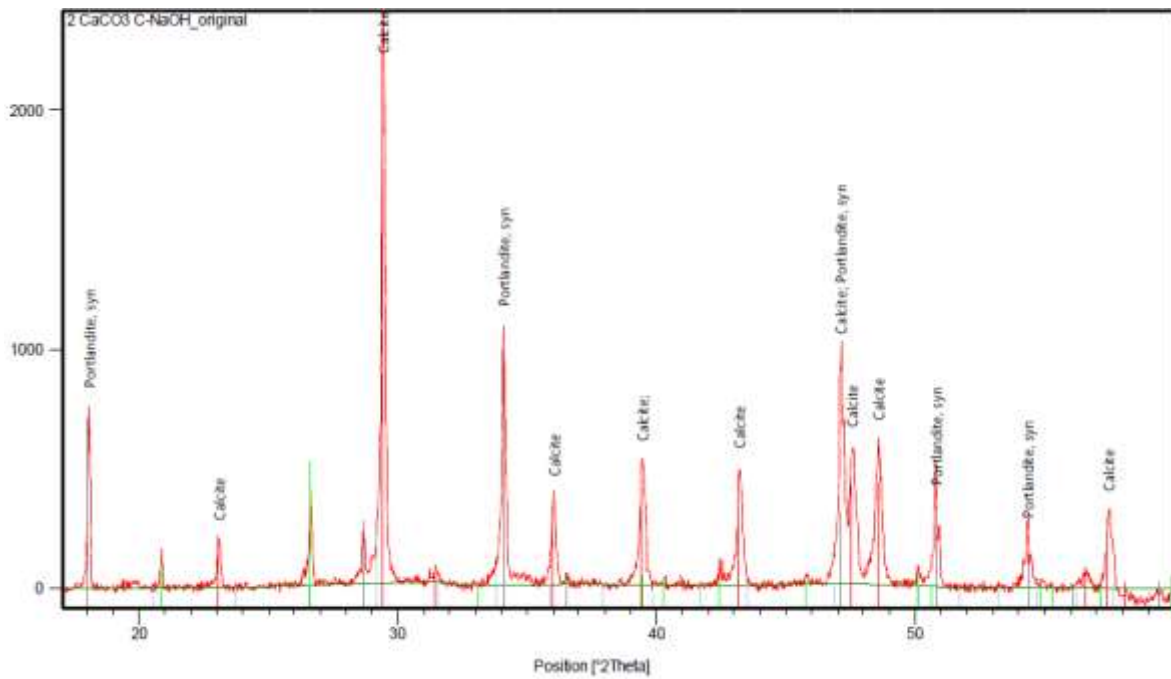


Fig.5.74 Identificación de fases mineralógicas calcita y portlandita presentes debido a la reacción con NaOH.

También se llevó a cabo el análisis de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier de la caliza analizada a diferentes condiciones (ver figura 5.75), se representan en la línea negra (caliza referencia), en la línea roja (caliza sin tratar), en la línea azul (caliza en agua destilada) y en la línea rosa (caliza en NaOH-4M), las bandas características de la calcita se encontraron en 713cm^{-1} , 881cm^{-1} , 1435cm^{-1} , 1812cm^{-1} , 2530cm^{-1} y la fase de portlandita coincidió solamente donde la caliza fue estudiada en hidróxido de sodio tal como se explicó en la metodología experimental, la portlandita se encontró en la banda de 3640cm^{-1} . Con este análisis de espectroscopia se comprueba efectivamente que la caliza no es inerte en sistemas altamente alcalinos.

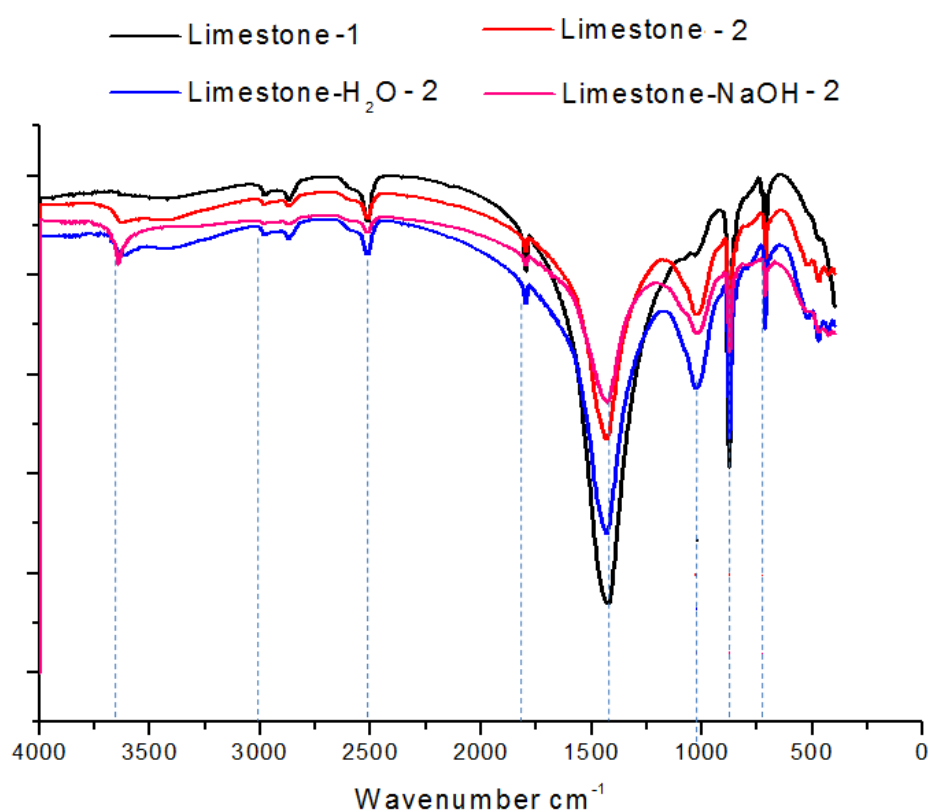


Fig.5.75 FTIR de la caliza analizada sin y con tratamiento en soluciones.

A manera de conclusión se puede deducir que los análisis realizados a la caliza, es notable un mayor grado de reacción en soluciones de baja alcalinidad. Con agua se mostró una ligera reacción, con hidróxido a 4M se encontró una reacción en portlandita según los análisis de DRX y FTIR, tal como se mencionó en la etapa 1 la caliza no se ataca en soluciones de 8M, posiblemente la interacción que tiene la caliza es con los iones OH presentes en las soluciones de baja alcalinidad o pH controlados.

6. CONCLUSIONES.

Esta investigación enfatizó el estudio de en la adición de caliza en pastas de escoria, pastas binarias (escoria-ceniza volante) y pastas de ceniza volante activadas alcalinamente con hidróxido de sodio, encontrando que dicha adición influye en la formación de geles híbridos de hidratación.

En la etapa 1:

- El proceso de molienda mecánica en los subproductos mejoró los tamaños de partícula.
- Se optimizaron los tiempos de molienda para obtener tamaños similares al cemento portland.
- El curado sumergido influyó en el detrimento de resistencias mecánicas a compresión.
- El curado con temperaturas controladas influyo en los resultados a la compresión superando los 30 MPa de resistencia en las pastas curadas a 25°C y las pastas de ceniza volante con caliza desarrollando valores superiores a los 20 MPa curados a 80°C.
- La utilización de ceniza volante molida ayudó a incrementar los valores de resistencia a la compresión.
- Las mezclas 60S40MFA son una alternativa para el uso de cementos binarios para ser activados alcalinamente.
- La utilización de microscopia electrónica de barrido corroboró que existe una interacción química entre las partículas de escoria de alto horno y ceniza volante en las pastas 60S40MFA.
- El análisis EDS logró mostrar los compuestos de gel C-S-H según las relaciones Ca/Si y la disolución e interacción de las partículas en los geles de hidratación.

-
- La utilización de la técnica de absorción atómica en la caliza dio como resultado porcentajes que corroboran la disolución de la caliza en soluciones altamente alcalinas pH=13.6-14.
 - La adición de caliza en las pastas binarias influyó en el desarrollo de resistencia mecánica a compresión debido posiblemente a la interacción física como relleno (filler) en las pastas de escoria e interacción química con los geles N-A-S-H de hidratación en las pastas con contenidos de ceniza volante.

En la etapa 2.

- La influencia del tipo de curado en las pastas elaboradas en la etapa 2 se vio reflejado en los valores de resistencia mecánica, ya que en las pastas de escoria con caliza al 1er día de edad se obtuvieron valores superiores a los 20MPa y a los 28 días valores superiores a los 45MPa.
- Los pastas binarias desarrollaron buenas propiedades mecánicas con valores superiores a los 15MPa al 1er día de edad y alcanzando los 40MPa de resistencia a los 28 días.
- Los valores de resistencia a la flexión de las pastas con 100% escoria fueron las que mostraron mejores comportamientos mecánicos un incremento del 50% respecto a las mezclas binarias con adición de caliza.
- Para las pastas de 100% ceniza volante con adición de caliza desde el 1er día de edad se alcanzaron valores superiores a los 25MPa y a los 28 días valores de 40MPa.
- Las pastas con 40% de adición de escoria lograron un incremento del 5% respecto a los 100% ceniza. Mientras que para la resistencia a la flexión las pastas que mostraron mejor comportamiento fueron las que contenían adición de escoria y caliza logrando obtener hasta 9MPa a los 28 días.

-
- En la parte microestructural se logró observar mediante el análisis SEM-EDS la interacción de los geles y la formación de compuestos como los geles C-S-H y los geles híbridos alcalinos C-(N-A)-S-H, (N,C)-A-S-H. También dicha técnica ayudo a observar compuestos lixiviados por el carbonato cálcico tales como la portlandita formada en poros de las pastas.
 - En las pastas binarias la formación de geles N-A-S-H y el efecto de la caliza en la formación de geles (N,C)-A-S-H. El efecto de la temperatura influyó en la formación de zeolitas y estas pudieron observarse y corroborar dicha formación de fases mediante las relaciones Na/Al. Se pudo observar también la interacción de compuestos de calcio con el gel N-A-S-H de la ceniza activada alcalinamente.
 - En las pastas 100% ceniza con adición de caliza se pudo observar la formación de pequeñas "islas" de gel C-S-H proveniente posiblemente de la caliza lixiviada con la interacción del CaOH_2 con los compuestos de aluminosilicatos de la ceniza volante.
 - La utilización de rayos x y la espectroscopia de infrarrojo ayudaron a corroborar la formación de nuevas fases en los compuestos sintetizados. Sin duda alguna el estudio del mediante SEM, DRX y FTIR ayudan a comprobar que si existe una disolución de la caliza en soluciones altamente alcalinas lo que ya se había estudiado en la etapa 1 con la técnica de absorción atómica.
 - La adición de caliza si tiene influye en la formación de geles híbridos alcalinos hidratados conllevando al incremento en el desarrollo de resistencia mecánica siendo estos materiales una nueva alternativa para nuevos materiales de construcción de bajo impacto ambiental.