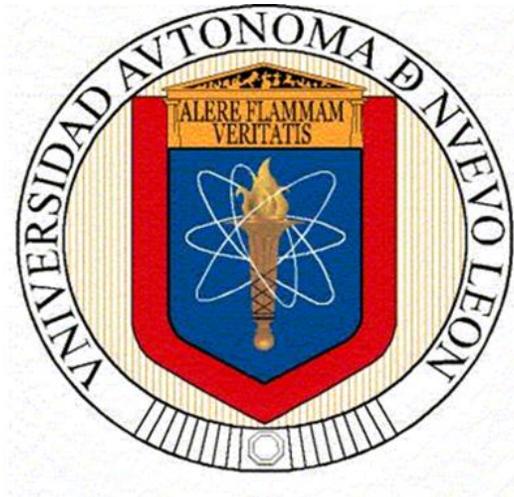


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



EFFECTO DE LA ADICIÓN DE METACAOLIN ACTIVADO ALCALINAMENTE EN
EL INCREMENTO DE LA ESTABILIDAD MECÁNICA EN HÚMEDO EN UN
MATERIAL COMPUESTO BASE ANHIDRITA

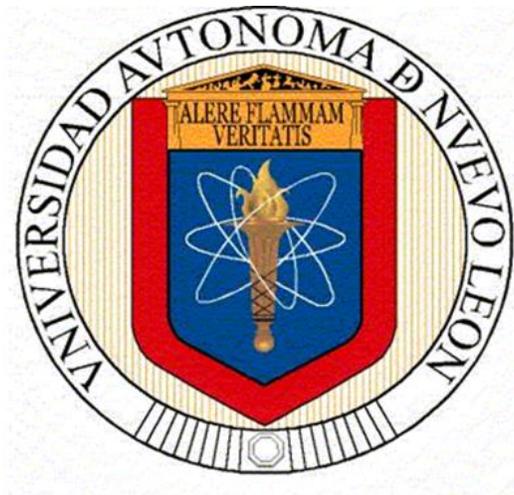
POR

KARLAS CAROLINA GUTIÉRREZ GONZÁLEZ

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

NOVIEMBRE, 2019

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



TESIS

EFFECTO DE LA ADICIÓN DE METACAOLIN ACTIVADO ALCALINAMENTE EN
EL INCREMENTO DE LA ESTABILIDAD MECÁNICA EN HÚMEDO EN UN
MATERIAL COMPUESTO BASE ANHIDRITA

POR

KARLAS CAROLINA GUTIÉRREZ GONZÁLEZ

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

DIRECTOR DE TESIS

DR. JAVIER RODRIGO GONZÁLEZ LÓPEZ

CODIRECTOR DE TESIS

DRA. MAYRA ZYZLLILA FIGUEROA TORRES



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FIC

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL DE LA UANL
DR. CÉSAR ANTONIO JUÁREZ ALVARADO
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

Presente:

Estimado Dr. Juárez Alvarado:

Por medio de la presente hago de su conocimiento que finalicé la revisión de (Tesis) con título **"Efecto de la adición de metacaolín activado alcalinamente en el incremento de la estabilidad mecánica en húmedo en un material compuesto base anhidrita"**, que presenta la **ING. KARLAS CAROLINA GUTIÉRREZ GONZÁLEZ**, como requisito parcial para obtener el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Materiales de Construcción, me permito informar a Usted que después de haber leído y evaluado la calidad del documento, dictamino que el mismo es **APROBADO** y la fecha del examen de grado será el 9 de agosto de 2019.

Sin otro particular por el momento, estoy a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que consideren pertinente.

Atentamente

"ALERE FLAMMAM VERITATIS"

Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L. a 9 de julio de 2019

DR. JAVIER RODRIGO GONZÁLEZ LÓPEZ

Asesor





UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL DE LA UANL
DR. CÉSAR ANTONIO JUÁREZ ALVARADO
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Presente:

Estimado Dr. Juárez Alvarado:

Por medio de la presente hago de su conocimiento que finalicé la revisión de (Tesis) con título **"Efecto de la adición de metacaolín activado alcalinamente en el incremento de la estabilidad mecánica en húmedo en un material compuesto base anhidrita"**, que presenta la **ING. KARLAS CAROLINA GUTIÉRREZ GONZÁLEZ**, como requisito parcial para obtener el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Materiales de Construcción, me permito informar a Usted que después de haber leído y evaluado la calidad del documento, dictamino que el mismo es **APROBADO** y la fecha del examen de grado será el 9 de agosto de 2019.

Sin otro particular por el momento, estoy a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que consideren pertinente.

Atentamente
"ALERE FLAMMAM VERITATIS"
Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L. a 9 de julio de 2019

DRA. MAYRA ZYZLILA FIGUEROA TORRES
Evaluador





UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FIC



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL DE LA UANL
DR. CÉSAR ANTONIO JUÁREZ ALVARADO
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

Presente:

Estimado Dr. Juárez Alvarado:

Por medio de la presente hago de su conocimiento que finalicé la revisión de (Tesis) con título **“Efecto de la adición de metacaolín activado alcalinamente en el incremento de la estabilidad mecánica en húmedo en un material compuesto base anhidrita”**, que presenta la **ING. KARLAS CAROLINA GUTIÉRREZ GONZÁLEZ**, como requisito parcial para obtener el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Materiales de Construcción, me permito informar a Usted que después de haber leído y evaluado la calidad del documento, dictamino que el mismo es **APROBADO**.

Sin otro particular por el momento, estoy a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que consideren pertinente.

Atentamente

“ALERE FLAMMAM VERITATIS”

Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L. a 19 de julio de 2019

DRA. ANA MARÍA GUZMÁN HERNÁNDEZ
Evaluador

DEDICATORIA

A mis padres, Carlos A. Gutiérrez y Josefa R. de Gutiérrez que siempre han sido los pilares de mi vida por su ayuda y amor incondicional, por su carácter y esfuerzos en mi educación moral y profesional, Los amo.

A mis hermanos, cuñadas y sobrinos que son mi soporte espiritual de quienes he recibido incondicionalmente su cariño y compañía en los buenos y malos momentos, gracias por ser ejemplo de constancia y motivación en los objetivos que me planteo.

AGRADECIMIENTOS

- A Dios, por darme la fuerza, la esperanza y el valor para emprender un nuevo camino y vida.
- A Los Estados Unidos de México, por abrirme sus puertas como país y brindarme una nueva oportunidad tanto profesional, como de vida.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT, por haberme otorgado la beca y apoyo financiado para la ejecución del proyecto.
- A La UANL Universidad Autónoma de Nuevo León, por brindarme la oportunidad de pertenecer como extranjero a una de las Instituciones públicas de educación superior más Importante de México contribuyendo con mi formación científica y tecnológica.
- A La UANL Universidad Autónoma de Nuevo León, Subdirección de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Civil-FIC, por permitirme realizar mis estudios de maestría, por la formación recibida y el préstamo de sus instalaciones.
- A La UANL Universidad Autónoma de Nuevo León. Secretaria de Estudios Internacionales, por las gestiones y servicios prestados para la gestión de mis documentos ante El Instituto Nacional de Extranjería.
- Al Dr. Javier Rodrigo González López, por aceptarme como su asesora y compartir sus conocimientos durante la ejecución y culminación del proyecto.
- A los Profesores, Dr. Cesar Juárez, Dr. José Manuel Mendoza, Dr. Ismael Flores y Dr. Antonio Zaldívar y Dr. Gerardo Fajardo por Impartirnos sus conocimientos.
- A los Laboratorios de Investigación de Materiales de Construcción del Instituto de Ingeniería, por permitirme el uso de sus equipos y área para realizar las pruebas experimentales.
- Al Departamento de Tecnología del Concreto del Instituto de Ingeniería Civil, por permitir el uso de sus equipos y acceso.

- A la Biblioteca del Instituto de Ingeniería Civil, especialmente a la Lic. María de Jesús Puente Hernández por su ayuda y colaboración.
- Al Personal administrativo de la Subdirección de Estudios de Postgrado de la Facultad de Ingeniería Civil.
- A mis compañeros de estudios, Gabriela Huerta y Adán Medina.

RESUMEN

El cemento es el material de mayor uso primario para la industria de la construcción; sin embargo, durante su fabricación se emiten grandes cantidades de dióxido de carbono debido a la descarbonatación de la caliza, materia prima para la fabricación del Clinker. Este dióxido de carbono en conjunto con otros gases son los principales causantes del efecto invernadero que provoca el cambio climático, resultando en desastres naturales cada vez más comunes que afectan la economía mundial.

A continuación, se describe la evaluación de un material compuesto base sulfato de calcio y una puzolana activada libre de cemento Portland. El Sulfato de calcio en sus diferentes fases (yeso, hemidrato y anhidrita) es de gran uso en la construcción por ser un aglomerante de gran adherencia, rápido fraguado, fácil extracción y de bajo costo, pero poco resistente a la humedad y resistencia mecánica. Dicha desventaja fue el motivo de este trabajo, el cual estudia el diseño de un cementante base sulfato de calcio que, al ser combinado con una puzolana como el metacaolín activado alcalinamente, puede mejorar sus propiedades mecánicas para ampliar su uso en la construcción, sustituyendo en parte el uso del cemento Portland.

Esta investigación se dividió en tres etapas. En la primera etapa se caracterizaron los materiales de partida mediante técnica de caracterización, MEB, DRX, TGA y DTP. En la segunda etapa se evaluaron distintas relaciones molares Si/Na en pastas compuestas por anhidrita y metacaolín en diferentes proporciones, tiempos de curado, diferentes temperaturas de curado, relación agua/cemento y resistencia mecánicas. Por último, durante la tercera etapa se evaluaron morteros de los diseños de mayor resistencia a la compresión obtenida en la segunda etapa, curados a temperatura ambiente y dos relaciones agua /cemento de 0.5 y 0.6. Adicional a esto, se elaboraron barras para la verificación de cambios dimensionales de estos sistemas. Los sistemas evaluados como morteros en la tercera etapa alcanzaron resistencias mecánicas de 20 MPa superiores a la resistencia de motero de yeso comercial de aproximadamente 4MPa.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Composición química de distintos tipos de cementantes alternativos [23].	27
Figura 2. Resumen del ciclo de las fases del sulfato de calcio [23].....	32
Figura 3. Modelo conceptual para la geopolimerización [45].....	37
Figura 4. Clasificación de los cementantes alcalinos [42]	47
Figura 5. Representación Gráfica de la ley de Bragg [52]	60
Figura 6. Picnómetro: (Pentpyc. Instrumentos de 3 celdas)[53].	62
Figura 7. Ensayo de compresión de cilindros de 15x30 cm [7].....	65
Figura 8. Patrón de difracción de rayos x (DRX): anhidrita, metacaolín y cal hidratada.	67
Figura 9. Resistencia a la compresión (MPa). Pasta P-01	71
Figura 10.: Cubos de Pastas P-01. Diseños: a) 46ANH-50MK-4HC-0.7-Si/Na=2, b)46ANH-50MK-4HC-0.7-Si/Na=2,5, c) 46ANH-50MK-4HC-0.7-Si/Na=3	72
Figura 11: Resistencia a la compresión (MPa). Pastas P-02.....	73
Figura 12: Resistencia a la compresión (MPa). Pastas P-03.	74
Figura 13. Resistencia a la compresión (MPa). Pastas P-04.....	77
Figura 14. Resistencia a la compresión (MPa). Pastas P-05a.....	78
Figura 15. Resistencia a la compresión (MPa). Pastas P-05b.....	79
Figura 16. Resistencia a la compresión (MPa). Morteros M-01	80
Figura 17. Diseño 70ANH-30MK-8.29CH-Si/Na=4, a/c= 0.6 a 91 días de curado.	81
Figura 18. Resistencia a la compresión (MPa). Morteros M-02 a/c=4.....	82

Figura 19. Diseño 70ANH-30MK-8.29CH-Si/Na=4, a/c= 0.5 a 91 días de curado.	83
Figura 20. Porcentaje de expansión en barras de morteros M-01 y M-02.....	84
Figura 21. Barras elaboradas para la determinación de la expansión en barras de morteros, Morteros M-01 y M-02.	84
Figura 22. Micrografías del diseño 70-30-8.29-0.6, a edades a) 3 días, b) 28 días y c) 56 días.....	85
Figura 23. Micrografías del diseño 70-30-8.29-RM4-0.6, a edades: d) 3 días, e) 28 días y f) 56 días.....	85
Figura 24. Micrografías del diseño 70-30-RM4-0.6, a edades: g) 3 días, h) 28 días e i) 56 días.....	86
Figura 25. Micrografía de diseño 70-30-8.29CH-0.5, a edades j) 3 días, k) 28 días y L) 56 días.....	87
Figura 26. Micrografía de diseño 70-30-8.29-RM4-0.5, m) 3 días, n) 28 días y o) 56 días.	87
Figura 27. Micrografía de diseño 70-30-RM4-0.5, a edades p) 3 días, q) 28 días y r) 56 días.	87
Figura 28. Fases presentes en los morteros M-01 a 3días determinadas por EDS, Si/Ca-Al/Ca y S/Ca-Al/Ca.	88
Figura 29. Fases presentes en los morteros M-01 a28 días determinadas por EDS, Si/Ca-Al/Ca y S/Ca-Al/Ca.....	89
Figura 30. Fases presentes en los morteros M-01 a 56 días determinadas por EDS, Si/Ca-Al/Ca y S/Ca-Al/Ca.....	89
Figura 31. Fases presentes en los morteros M-02/3 días determinadas por EDS, Si/Ca-Al/Ca y S/Ca-Al/Ca.	91
Figura 33. Fases presentes en los morteros M-02 a 56 días determinadas por EDS, Si/Ca-Al/Ca y S/Ca-Al/Ca.....	92

Figura 34. Diagrama ternario de sistema 70-30-8.29-0.6: 1) 3 días, 2) 28 días y 3) 56 días.	94
Figura 35. Diagrama ternario de sistema 70-30-8.29-RM4-0.6, 4) 3 días, 5) 28 días y 6) 56 días.....	94
Figura 36. Diagrama ternario de sistema 70-30-8.29-0.6, 7) 3 días, 8) 28 días y 9) 56 días.	95
Figura 37. Diagrama ternario de sistema 70-30-8.29-0.5, 10) 3 días, 11) 28 días e 12) 56 días.	95
Figura 38. Diagrama ternario de sistema 70-30-8.29-RM4-0.5, p) 13días, 14) 28 días e 15) 56 días.....	96
Figura 39. Diagrama ternario de sistema 70-30-8.29-0.5, 16) 3 días, 17) 28 días e 18) 56 días.	96
Figura 40. Difracción de rayos X de sistema 70-30-8.29-0.6 a 3,28 y 56 días.	97
Figura 41. Difracción de rayos X de sistema 70-30-8.29-RM4-0.6 3,28 y 56 días.	97
Figura 42. Difracción de rayos X de sistema 70-30-8.29-RM4-0.6 3,28 y 56 días.11.598	
Figura 43. Difracción de rayos X de sistema 70-30-8.29-0.5 a 3,28 y 56 días.	99
Figura 44. Difracción de rayos X de sistema 70-30-8.29-RM4-0.5 a 3,28 y 56 días.	99
Figura 45. Difracción de rayos X de sistema 70-30-8.29-RM4-0.5 a 3,28 y 56 días.	100
Figura 46. Análisis termo gravimétrico 70-30-8.29-0.6 de 3 días y 28 días de curado.	100
Figura 47. Análisis termo gravimétrico 70-30-8.29-0.6-RM4 de 3 días y 28 días de curado.	101

Figura 48. Análisis termo gravimétrico 70-30-8.29-0.5 de 3 días y 28 días de curado. 102

Figura 49. Análisis termo gravimétrico 70-30-8.29-0.5 de 3 días y 28 días de curado. 102

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Tabla resumen de desarrollo experimental etapa 2a	52
Tabla 2.: Tabla resumen de desarrollo experimental etapa 2b	55
Tabla 3.: Tabla resumen de desarrollo experimental etapa 3	58
Tabla 4.: Fluorescencia de rayos X.....	66
Tabla 5: Distribución de Tamaño promedio de Partículas (D50) del hidróxido de calcio	68
Tabla 6: Distribución de Tamaño promedio de Partículas (D50) de la anhidrita. .	68
Tabla 7: Distribución de Tamaño promedio de Partículas (D50) Metacaolín.	68
Tabla 8.: Densidad de los materiales (picnómetro), densidades de la Anhidrita, Metacaolín e Hidróxido de calcio. (ASTM D 1475).....	69
Tabla 9. Proporcionamiento de las pastas etapa 2,	70
Tabla 10. Proporcionamiento de las pastas etapa 2b (g)	75
Tabla 11. Proporcionamiento de morteros M-01 etapa 3 (g).....	80
Tabla 12. Proporcionamiento de morteros M-02 etapa 3 (g).....	81
Tabla 13. Promedios de relaciones Ca/Si, Si/Ca, Al/Ca y S/Ca Diseño M-01:70-30-8.29-06 a 3,28,56 días de curado	90
curado Tabla 14. Promedios de relaciones Ca/Si, Si/Ca, Al/Ca y S/Ca Diseño M-01:70-30-8.29-RM4-0.6 a 3,28 Y 56 días de	90
Tabla 15. Promedios de relaciones Ca/Si, Si/Ca, Al/Ca y S/Ca Diseño M-01: 70-30--RM4-0.6 a 3,28 Y 56 días de curado.	90
Tabla 16.Promedios de relaciones Ca/Si, Si/Ca, Al/Ca y S/Ca Diseño M-02:70-30-8.29-0.5 a 3,28 y 56días de curado.....	92
Tabla 17. Promedios de relaciones Ca/Si, Si/Ca, Al/Ca y S/Ca Diseño M-02: 70-30-8.29-RM4-0.5 a 3,28 Y 56 días de curado.	93
Tabla 18. Promedios de relaciones Ca/Si, Si/Ca, Al/Ca y S/Ca Diseño M-02:70-30-RM4-0.5 a 3,28 y 56 días de curado.	93

TABLA DE CONTENIDO

Dedicatoria	3
Agradecimientos.....	4
Resumen.....	6
LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABLAS.....	11
CAPITULO 1: Introducción.....	15
1.1 Planteamiento del problema	17
1.2 Hipótesis.....	20
1.3 Objetivos	20
1.3.1 Objetivo General.....	20
1.3.2 Objetivos Específicos	21
1.4 Justificación	21
CAPITULO 2: Marco Teórico	22
2.1 Cementantes alternativos.....	22
2.2 Composición química de distintos tipos de cementantes alternativos.....	26
2.3 Mezclas de Sulfato de Calcio-Anhidrita	29
2.3.1 Producción de yeso en México	33
2.4 Metacaolín: generalidades.....	34
2.5 Mecanismo de activación del metacaolín.....	35
CAPITULO 3: Antecedentes	38
3.1 Propiedades de cementantes compuestos por sulfato de calcio.....	38
3.2 Propiedades de cementantes de compuestos yeso, cemento y puzolanas.....	39
3.3 Propiedades de cementantes compuestos por fluoryeso, escoria de altos hornos y Microsílice	40
3.4 Propiedades de cementantes compuestos por sulfato de calcio, cal y Metacaolín.	41

3.5 Propiedades de cementantes compuestos por sulfato de calcio, puzolanas con humo de sílice y polvos metalúrgicos	43
3.6 Propiedades de cementantes compuestos por sulfato de calcio, puzolanas con humo de sílice y nanotubos de carbono	43
3.7 Propiedades de cementantes compuestos por sulfato de calcio reciclado	44
3.8 Cementantes puzolánicos y alcalinos	44
3.8 Mecanismo de activación de la anhidrita:	48
CAPITULO 4: Desarrollo experimental:.....	49
4.1 Detalles experimentales:	50
4.1.1 Etapa 1: Caracterización de los materiales de partida. MEB, DRX, TGA, DTP.....	50
4.2 Etapa 2: Evaluación de distintas relaciones molares Si/Na en pastas compuestas por anhidrita y metacaolín.	51
4.2.1 Etapa 2a):	51
4.2.2 Etapa 2b):.....	54
4.3 Etapa 3: Elaboración de Morteros de sistemas anhidrita-metacaolín.....	57
4.3.1 Equipos y Técnicas de Caracterización:	59
4.3.1.1 Difracción de Rayos X (DRX):	59
4.3.1.2 Fluorescencia de rayos x (FRX):	59
4.3.1.3 Distribución de tamaño de partículas (DTP):	59
4.3.1.4 Densidad de los Materiales (Picnómetro):	59
4.3.1.5 Análisis Termogravimétrico (TGA):	59
4.3.1.6 Maquina Universal Instaron (RC):.....	59
4.3.2 Técnicas de Caracterización:	59
4.3.2.1 Difracción de Rayos X (DRX):	59
4.3.2.2 La fluorescencia de rayos x (FRX):.....	61
4.3.2.4 Distribución de tamaño de partículas (DTP):	61
4.3.2.5 Densidad de los Materiales (Picnómetro):	61
4.3.2.6 Análisis Termogravimétrico/Análisis Térmico Diferencial (TGA/DTA):	62
4.3.2.7 Microscopia Electrónica de Barrido /Espectroscopia por dispersión de energía:	62
4.3.2.8 Resistencia a la compresión (RC):	63

CAPITULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN:.....	66
5.1 Etapa 1:	66
5.1.1 Fluorescencia de rayos X (FRX):	66
5.1.2 Resultados de la difracción de rayos X (DRX):	67
5.1.3 Distribución de Tamaño promedio de Partículas (D50):	67
.....	69
5.2 Etapa 2:	69
5.2.1 Etapa 2a:.....	70
5.2.2 Etapa 2b:.....	74
5.3 Etapa 3: Resultado de resistencia a la compresión, expansión y caracterización de morteros por SEM-EDS, DRX y TGA.	79
5.3.1 Porcentaje de expansión en barras de Morteros M-01 y M-02:.....	83
5.3.2 Micrografías SEM-EDS:	85
5.3.3 Diagramas Binarios- fases presentes en los morteros M-01 determinadas por (EDS), Si/Ca-Al/Ca y S/Ca-Al/Ca.....	88
5.3.4 Diagrama Ternarios:	93
5.3.4 Difracción de rayos X (DRX):	96
CAPITULO 6: CONCLUSIONES.....	104
RECOMENDACIONES:	107
ANEXOS	108
REFERENCIAS.....	112

CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN

Esta investigación describe la evaluación y análisis de un material alternativo compuesto con características cementantes para su posible aplicación como material de construcción. Los materiales alternativos son materiales que pueden reemplazar total o parcialmente a materiales convencionales a partir de un uso innovador del conocimiento. Estos materiales pueden ser naturales o artificiales, y su uso puede generar una baja emisión de carbono o bien, su extracción o fabricación puede implicar un ahorro de energía, generando un beneficio económico, social, técnico y ecológico.

En este sentido, una de las opciones más viables es el uso del sulfato de calcio en su fase anhidrita, el cual provee la capacidad de desarrollar resistencias mecánicas superiores a la del yeso y con un bajo consumo de energía durante el proceso de deshidratación, de amplia disponibilidad en la mayoría de los países y se puede obtener como subproducto secundario en procesos industriales; además de su capacidad de reutilización que es una característica de gran importancia, ya que contribuye con la disminución de la huella de carbono. Una de las características de este material es su baja reactividad, por lo cual, en este trabajo se plantea el desarrollo de un cementante a base de sulfato de calcio en su fase anhidrita junto con metacaolín activado alcalinamente. Lo cual que resulta en resistencias mecánicas superiores, reutilizable y de estabilidad en ambientes húmedos superior a las pastas de solo anhidrita o yeso. El desarrollo de un material de construcción con propiedades similares a las del cemento Portland, permitirán ampliar las opciones que puedan ser alternativas al cemento Portland.

Las emisiones de CO₂ que se producen en la manufacturación del cemento Portland se deben principalmente a la descomposición de los carbonatos en el proceso de fabricación del Clinker, materia prima del cemento Portland; y también debido a los combustibles utilizados en el proceso. Dichas emisiones constituyeron un 4% del total de las emisiones globales en 2015. Otro 4% es

aportado por emisiones de combustión de combustibles de CO₂. En total, la producción del cemento representa un 8% de emisiones de CO₂ a nivel global[1].

Las emisiones de CO₂ por parte de la industria cementera conjuntamente con otros gases contribuyen con el calentamiento global y cambio climático que representa una amenaza para la economía mundial y el aumento de la huella de carbono[2]

Para lograr la disminución de esas emisiones de CO₂, la industria de la construcción con cemento Portland tiene las siguientes opciones [3]:

1. Utilizar combustibles alternativos y/o materias primas alternativas para la fabricación de cementos basados en cemento Portland.
2. Reemplazar el Clinker de Portland en la mayor medida posible con materiales cementicios suplementarios de bajo contenido de carbono.
3. Desarrollar aglutinantes alternativos de baja emisión de carbono que no estén basados en Clinker de cemento Portland.
4. Captura del CO₂.

A partir de estas condiciones a nivel mundial el uso convencional de los materiales alternativos se centra en la sustitución parcial o eficientizarían del uso del Clinker del Portland, siempre que estos sean materiales de baja emisión de carbono. Se pueden demostrar, a partir de experiencias sobre el uso de estos materiales en algunos países de Europa, que la tasa de sustitución promedio alcanzó el 60% para el sector industrial y hasta un 95% como promedio anual por planta de cemento, contribuyendo con la reducción de la huella de carbono[4].

Se estima que, en regiones en desarrollo, la tasa de sustitución de materiales alternativos al cemento Portland pudiera aumentar hasta un 20% en 2030, si ocurre un cambio significativo en la ley para el manejo de residuos y de recolección de desechos, junto con el aseguramiento de la cantidad de material para que esté disponible en la industria del cemento[4]. Este estudio se centró en la modificación artificial del sulfato de calcio, siendo éste de uso limitado en la construcción debido a su alta solubilidad y poca resistencia mecánica, con el fin de

lograr su aprovechamiento como material cementante en el campo constructivo[5], utilizando materias primas de bajo consumo de energía en su extracción y de baja emisión de contaminantes ambientales.

1.1 Planteamiento del problema

La necesidad de lograr construcciones más sustentables recae en la posibilidad de utilizar materiales alternativos al cemento Portland, esto debido a que se puede reducir hasta en un 100% de CO₂, proveniente de la descarbonatación del CaCO₃ producido durante la fabricación del mismo[6]. Desde la década de 1970, el uso de materiales alternativos se ha incrementado por parte de la industria del cemento. Materiales como la ceniza volante, la escoria granulada de alto horno, humo de sílice, así como las puzolanas naturales, tales como esquistos y arcillas calcinados son materiales cementantes suplementarios. Se les denomina así debido a que sustituyen o se adicionan al cemento Portland, mejorando las propiedades del concreto endurecido debido a sus propiedades hidráulicas y puzolánicas. Las arcillas calcinadas, por ejemplo, son empleadas en construcciones para la elaboración de concreto para aumentar la resistencia al ataque de sulfatos, controlando la reactividad álcali- agregado y reduciendo la permeabilidad[7].

En países en constante crecimiento industrial y desarrollo en su infraestructura, como México, el lograr una construcción sustentable depende del aprovechamiento y disponibilidad de materiales provenientes de la industria que son considerados como desecho o subproductos. Para esto, se debe evaluar la capacidad de los distintos materiales de construcción para reducir la cantidad de energía necesaria para alcanzar los 1450°C que requiere el proceso de clinkerización y para desarrollar alternativas de baja emisión de dióxido de carbono.

Para lograr este reto, es de gran importancia generar nuevo conocimiento sobre los materiales de construcción disponibles a través de la investigación científica. Según datos registrados en U.S. Geological Survey donde se describe la disponibilidad de las materias primas para la elaboración de cemento (caliza,

arcilla, minerales de hierro y yeso) que se extrae de canteras o minas, se sugiere que los siguientes materiales son alternativas razonables para cementantes hidráulicos[8]: las arcillas como una fuente de aluminosilicatos, sulfato de calcio (yeso-anhidrita): una fuente de S y Ca, óxidos de hierro (como una fuente de Fe), sílice como una fuente de Si, y cenizas de carbón como una fuente de Al, Si y S, carbonato sódico o cloruro sódico también podría ser una fuente de Na para cementos activados alcalinamente[1].

El sulfato de calcio es uno de los minerales más comunes en superficies sedimentarias, producto de la precipitación de aguas altamente salinas. El yeso es elaborado al calentarlo cerca de 120-160°C, expulsando el 75% del agua del mineral. Al aplicar calor adicional mayor a 300°C, expulsa el agua restante y se convierte en anhidrita[9]. El sulfato de calcio es una opción como cementante de gran abundancia a nivel mundial; además, en la actualidad se producen grandes volúmenes de subproductos de sulfato de calcio mediante el proceso de desulfuración de gases, haciendo probable el aumento de este recurso a medida que las sociedades aumenten su demanda de electricidad[3]. Actualmente, la gama de aplicaciones de materiales de construcción basados en sulfato de calcio es significativamente inferior a los materiales base cemento Portland, debido a su baja resistencia mecánicas y alta solubilidad[10]. Investigaciones recientes se han enfocado en modificar artificialmente las propiedades del sulfato de calcio en combinaciones de dos, tres o más compuestos con materiales como polvos metalúrgicos, nanotubos de carbono, fibras de polipropileno, adiciones de polvo de grafito isostático, cemento portland y puzolanas naturales a fin de ampliar el uso de este cementante. En este trabajo se contempla el uso de una puzolana junto a una fase del sulfato de calcio como una alternativa de fabricación de las mezclas mencionadas.

Las puzolanas naturales son materiales procesados que incluyen, entre otros, arcillas calcinadas, esquistos y metacaolín. Estas puzolanas han sido utilizadas en la construcción de presas, donde se requiere el control de la temperatura en concretos masivos, mejorando la resistencia al ataque a sulfatos y reduciendo la

permeabilidad [7]. Entre las arcillas calcinadas está el metacaolín, que se produce por la calcinación a baja temperatura de la arcilla caolín de alta pureza. Por otra parte, la activación alcalina de metacaolín con soluciones de NaOH concentrado produce un material amorfo con excelentes propiedades de cementación en términos de resistencias mecánicas[11]. En los siguientes párrafos se presenta un resumen de dos investigaciones en donde se han desarrollado temáticas similares al problema en cuestión.

En un estudio realizado por Magallanes y Escalante se adicionaron pastas de hemihidrato comercial con el 10-25% de escoria granulada de alto horno y una puzolana como el humo de sílice o ceniza volante. Los materiales se curaron bajo agua a 20°C y se demostró que era posible triplicar la resistencia a la compresión del yeso normal. También, se observó una excelente estabilidad dimensional y baja densidad. Además, se describe el mecanismo de reacción como la reacción del hemidrato durante las primeras 24 horas, seguido de la reacción de la escoria y puzolana de hidratación junto a la interacción de los sulfatos de aluminio para formar etringita. Los resultados indican que la absorción de agua se redujo con el aumento de la escoria, lo que representa una notable reducción de porosidad después de 180 días[12].

En otro estudio, se mezcló anhidrita obtenida de yeso de desecho y yeso comercial junto con escoria de alto horno y microsílíce en proporciones 50%, 60% y 70% de anhidrita; posteriormente se curaron en inmersión total en agua a 20°C con relaciones agua/cementantes de 0.45; y se obtuvieron resultados de resistencia de hasta 20 MPa. En el mismo estudio se comparó la resistencia a la compresión con el sistema de 100% anhidrita sin adiciones, el cual presentó resistencias mecánicas apenas de 5 MPa a 56 días[13]. También, se evidenció que el yeso de desecho puede ser reutilizado como cementante, ya que los resultados obtenidos de la resistencia a la compresión entre las mezclas de yeso calcinado a 500°C fueron similares a los de los yesos comerciales calcinados a 500°[14].

Estos dos estudios dejan en evidencia que es posible modificar y mejorar las propiedades de los cementantes base sulfato de calcio utilizando materiales alternativos. Es por ello que la presente investigación se basa en el estudio de cementante de sulfato de calcio en su fase anhidrita, con un cementante como el metacaolín activado alcalinamente con diferentes relaciones molares Si/Na en diferentes proporciones. Esto para formar un material compuesto de resistencias mecánicas y estabilidad dimensional superiores en ambientes húmedos al sulfato de calcio convencional y como alternativa a la utilización del cemento Portland. La finalidad de incorporar al metacaolín activado alcalinamente en matrices del sulfato de calcio con materiales de mayor disponibilidad, es la de buscar sistemas simples a partir de materiales de mayor disponibilidad y bajo costo que mejoren la resistencia mecánica en húmedo de los cementantes base sulfato de calcio y sus productos de desecho. Esto permitirá ampliar el uso del sulfato de calcio en la industria de la construcción y el uso de las arcillas calcinadas que pudiera sustituir al cemento Portland.

1.2 Hipótesis

La adición de metacaolín activado alcalinamente en pastas de sulfato de calcio en su fase anhidrita a diferentes relaciones molares Si/Na, incrementará su estabilidad mecánica en húmedo hasta edades de 91 días. Para ello, es necesario utilizar distintas proporciones de sólidos, temperaturas de curado, tiempos de curado, relaciones agua/cementante (a/c), relación líquido/sólido y evaluación de resistencia a la compresión a distintas edades.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General

Analizar el efecto de mezcla de metacaolín activado alcalinamente con diferentes relaciones molares Si/Na con anhidrita, en el incremento de la estabilidad de las propiedades mecánicas en húmedo a diferentes edades 1,7,28,56 y 91 días, en comparación en pastas base tipo anhidrita sin adición.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Evaluar los materiales a utilizar mediante las técnicas de caracterización, para conocer sus características, estructura, propiedades y justificar su comportamiento.
- Determinar el efecto en la activación alcalina del metacaolín en el incremento de las propiedades mecánicas con distintas relaciones molares Si/Na en pastas con anhidrita, ajustando las siguientes características: proporciones de sólidos, temperatura de curado, tiempo de curado, relaciones agua/cementante (a/c) y evaluación de resistencia a la compresión (RC) a 1, 7; y 28, 56 y 91 días.
- Analizar la estabilidad mecánica en húmedo y la relación con la microestructura de morteros los sistemas con mayor resistencia a la compresión en condiciones de curado a temperatura ambiente, tanto de los sistemas de prueba como los sistemas de solo anhidrita. Los ensayos a realizar serán: resistencia a la compresión a 1, 7, 28, 56 y 91 días; flexión; expansión; SEM-EDS; DRX; y TGA.

1.4 Justificación

El uso del sulfato de calcio en su fase anhidrita requiere de alrededor de 500°C para la obtención de su fase reactiva. Esto marca una gran diferencia en consumo de energía al ser comparado con los 1450°C que se requieren para producir Clinker, ingrediente principal del cemento Portland. Por otro lado, la importancia de probar un nuevo material alternativo o crear tecnologías con base sulfato de calcio, cuyo aprovechamiento puede ser proveniente del reciclaje, radica en que permite ampliar el uso del sulfato de calcio en la construcción. De esta manera compite en parte con el uso del cemento Portland y contribuye con el desarrollo sostenible, disminuyendo el impacto ambiental generado por la industria cementera.

CAPITULO 2: MARCO TEÓRICO

2.1 Cementantes alternativos

Los cementantes alternativos son materiales cementosos o materias primas con propiedades que pueden ofrecer un reemplazo total o parcial del cemento Portland. Estas materias primas pueden minimizar o disminuir la generación de CO_2 producto de la descarbonatación del CaCO_3 que representa el 80% de la materia prima (Clinker). Estos cementantes se clasifican según su origen en sintéticos y naturales, aunque su mejor clasificación depende de su composición química[6]. Según su composición química se clasifican en puzolánicos e hidráulicos.

Los materiales puzolánicos son compuestos ricos en SiO_2 , como por ejemplo las cenizas volantes, caolín, cenizas de cáscara de arroz, escoria y desechos geotermales, llamados así por su interacción química con los productos de hidratación del cemento principalmente CaOH_2 [6]. Lo importante de la reacción puzolánica es la generación C-S-H debido al consumo de CH producido por el cemento. Esto podría implicar el incremento de las propiedades mecánicas de los cementos reemplazados y la disminución del pH. Los Materiales hidráulicos, interaccionan con los productos de hidratación del cemento, pero su reacción es diferente que, en los puzolánicos, ya que los materiales hidráulicos calcio, y la reacción que produce es C-S-H. Estos pueden considerarse como materiales sintéticos, dado que son subproductos industriales que requieren molienda antes de ser empleados como reemplazo del Cemento Portland[6]. Las puzolanas, en cambio, dependen de la reacción de la matriz cementante, al igual que la sílice condensada y la escoria que inducen propiedades de alta resistencia de aproximadamente 120 MPa, debido a la activación con agentes alcalinos [14]. Por otra parte, en la actualidad la industria del cemento ha implementado cotidianamente el uso de materiales suplementarios[7].

Los materiales suplementarios se adicionan al concreto como parte del sistema cementante, se pueden utilizar como adición o como sustitución parcial del

cemento Portland, dependiendo de las propiedades de los materiales y de los efectos esperados en el concreto. También, se utilizan para mejorar propiedades particulares del concreto en estado fresco y endurecido. Usualmente el efecto de estos materiales suplementarios en las propiedades concreto en estado fresco y endurecido, se comparan en función de una referencia que solo contiene concreto Portland, debido a que el efecto de usar materiales suplementarios varía considerablemente.

Las propiedades afectadas por los materiales suplementarios en concretos frescos regularmente son la trabajabilidad, demanda de agua, sangrado y segregación, tiempos de fraguado contenido de aire, acabado bombeabilidad fisuración por contracción plástica y curado. Por ejemplo: las cenizas volantes disminuyen la demanda de agua de la misma manera que los químicos reductores de agua[15]. Por su parte, las arcillas calcinadas generalmente tienen poco efecto sobre la demanda de agua. Las arcillas calcinadas, cenizas volante escoria y esquistos calcinados mejoran la calidad del concreto con el mismo revenimiento. El humo de sílice reduce el sangrado, permitiendo usar concretos con revenimiento mayor; de manera similar, la escoria más fina disminuye el sangrado. Al utilizar cenizas volantes se necesita utilizar mayor aditivo incorporador de aire, pero al utilizar cenizas tipo C según ASTM-618 se necesita menos aditivo[15].

En el caso de la escoria molida como cementante suplementario, sus efectos son variables sobre las dosis necesarias de aditivo inductor de aire ya que afecta también su finura. Por otro lado, el contenido de carbón, álcalis, materia orgánica, pérdidas por ignición e impurezas, son otros aspectos que influyen en el contenido de aire del diseño de mezcla. El tiempo de fraguado también se ve afectado al utilizar cenizas volantes y escorias debido a factores como la cantidad de cemento, demanda de agua, la reactividad de la escoria o puzolana y la temperatura del concreto[15]. En cuanto a los acabados, los concretos que contienen materiales suplementarios se pueden acabar de manera igual al concreto con solo cemento Portland, pero si contienen gran cantidad de humo de sílice pueden ser pegajosos y difíciles de acabar. Respecto a la bombeabilidad, se

recomienda el humo de sílice al ser el material más eficiente para concretos con esta característica, debido a que los concretos bombeables son posibles con el uso de materiales suplementarios.

Los efectos como la temperatura y la humedad afectan las propiedades de fraguado en los concretos con materiales suplementarios de la misma forma que afecta a los concretos con cemento Portland; sin embargo, el tiempo de fraguado en los concretos con ciertos materiales suplementarios debe ser mayor en concretos con resistencia temprana lenta. La ausencia de sangrado en estos concretos puede desarrollar la fisuración plástica durante el curado especialmente en climas calurosos donde se deben tomar precauciones especiales. En el caso del concreto endurecido, los materiales suplementarios contribuyen al aumento de resistencia de concreto. En algunos casos la resistencia de estos cementantes por sí solos puede ser mayor o menor que la resistencia del concreto que contiene solo cemento Portland[16].

La resistencia a la tracción, torsión, flexión y adherencia se afecta de la misma manera que la resistencia a la compresión. Por ejemplo, el desarrollo de resistencia del concreto con microsílice es similar al concreto normal. Los concretos que contienen cenizas clase C (ASTM C-618) regularmente desarrollan resistencias tempranas y mayor que los concretos con ceniza clase F (ASTM C-618). Las cenizas volantes se utilizan para la producción de cementos de alta resistencia hasta de 1000 kg/cm^2 o 100 MPa. En la actualidad los productores de concreto premezclados pueden producir concretos de hasta 1400 kg/cm^2 o 140 MPa con el empleo de humo de sílice, reductores de agua y agregados adecuados[16]. La resistencia a la abrasión se puede mejorar en los concretos con el uso de cenizas volante. También, éstas contribuyen a la resistencia a sales descongelantes de manera conjunta con inclusores de aire, los cuales evitan el descascaramiento provocado por la aplicación de sales descongelantes.

Entre las ventajas que ofrecen los materiales suplementarios se encuentran la reducción de la permeabilidad del concreto al agua, aire y a iones cloruros. Las cenizas volantes reducen considerablemente la entrada al ion cloruro. Por otra

parte, el metacaolín y el humo de sílice se usan normalmente en revestimientos y losas de puertos, ya que estas estructuras son susceptibles a la entrada del ion cloruro[17]. Otro factor importante en el concreto es la alcalinidad, la cual es necesaria para proteger la armadura de la corrosión. Por ello es importante impedir la carbonatación del concreto que ocurre cuando el CO_2 penetra en el concreto reaccionando con los hidróxidos, tales como el hidróxido de calcio para formar carbonatos que baja la alcalinidad del concreto.

En cuanto a la resistencia química, los cementantes suplementarios reducen el ataque químico por la reducción de la permeabilidad en el concreto. Finalmente, el color es otro factor que se ve afectado por el uso de materiales suplementarios que varían según el tipo de adición que se aplique, por ejemplo, el humo de sílice algunas veces tiene un color azulado o verdoso que puede alterar el color del concreto[17]. No obstante, los suministros de tales productos son limitados o generan un problema debido a la devastación por la sobreexplotación de las materias primas para fabricación del cemento, esto genera una opción para la búsqueda de cementantes alternativos al cemento Portland a mediano y largo plazo como una solución al suministro de materias primas para la construcción y de menor impacto ambiental[8].

Otros materiales alternativos son los materiales llamados compuestos, estos son los que están formados por la combinación de dos o más materiales de manera que se obtienen propiedades que no tiene el material de partida. También se definen como materiales multifase en general obtenido artificialmente, existiendo fases químicas diferentes constituido por una matriz(fase continua) y otra de refuerzo (fase dispersa)[18]. Los materiales compuestos, se clasifican en cuatro categorías: los reforzados con fibra, de partículas, laminares e híbridos. Los compuestos reforzados con fibra rodean a las fibras fuertes con un material matriz típicamente amorfo que protege y orienta a las fibras[19]. Los compuestos de partícula, son los conformados por grandes partículas dispersas en una matriz, mientras que los compuestos laminares están conformados por capas alternantes de materiales enlazados uno con el otro y finalmente los compuesto híbridos son

productos que involucran a los compuestos hechos de otros materiales compuestos[19]. Las propiedades que generalmente se mejoran con los materiales compuestos son la rigidez, resistencias mecánicas, resistencia a alta temperatura, disminución de peso, resistencia a la corrosión, aumento de la dureza y conductividad[20].

2.2 Composición química de distintos tipos de cementantes alternativos

El dióxido de carbono CO_2 es uno de los principales gases que produce el efecto invernadero y la principal fuente de emisiones es la actividad industrial que incluye la generación de energía, producción de hierro y acero, la fabricación de cemento, la producción de petróleo y gas. La industria del cemento, por su parte, ha tomado medidas para la reducción de emisiones de gases, ya que contribuye en un 7 % con la emisión global total del dióxido de carbono producto de la fabricación del cemento que además de la emisión de gases y consumo de energía térmica y eléctrica explota recursos minerales[21]. Es por ello que la industria, ha creado conciencia sobre un ambiente con menos demanda de dióxido de carbono CO_2 , impulsando la búsqueda y uso de materiales alternativos.

Este enfoque, es principalmente en el uso eficiente de combustibles alternativos, optimizando el cemento en el concreto, reciclaje, mejorando las propiedades de aislamiento térmico del concreto y el uso de materiales cementicios suplementarios como escoria y cenizas volantes[22]. Un impulso en el uso de estos materiales suplementarios se dio en la década de 1970 con el aumento del costo de forma aguda de la energía. Las razones originales para el uso de estos materiales fueron usualmente económicas, ya que estos eran más baratos que el cemento Portland [16]. Entre esta gama de materiales alternativos están los cementos y concretos alcalinos que se caracterizan por su bajo calor de hidratación, alta resistencias mecánicas y buena durabilidad en diferentes procesos de ataque químico. Provis et.al. [23], describen en la figura 1, una forma esquemática de la composición química de distintos tipos de cementantes alcalinos. Muestra la clasificación de los materiales activados alcalinamente y su

posición respecto a la del CPO y a los sistemas cementantes basados en sulfoaluminatos. Por otra parte, los geopolímeros se muestran aquí como un subconjunto de los materiales activados alcalinamente con concentraciones elevadas de aluminio silicio y álcalis.

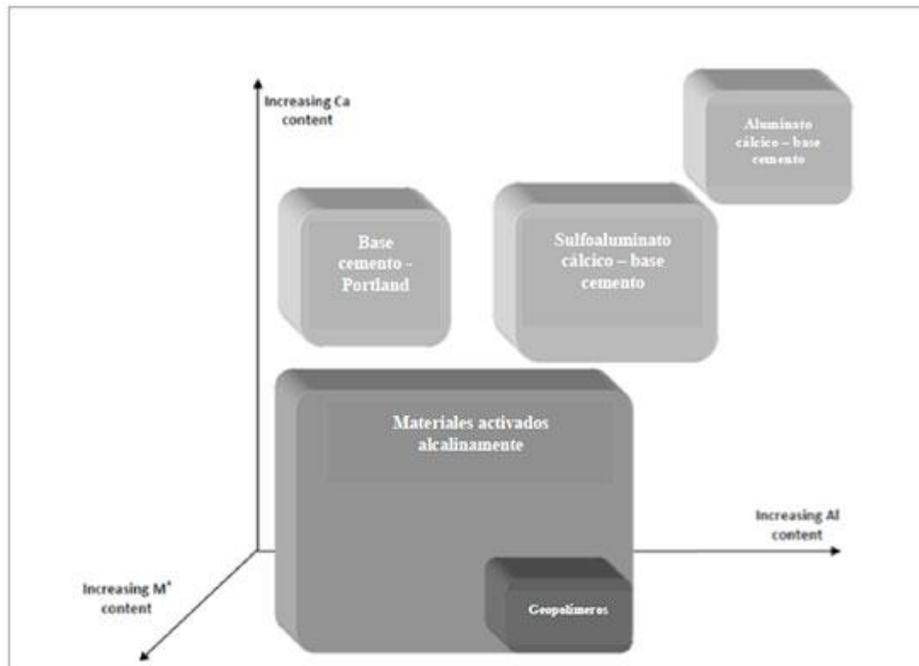


Figura 1. Composición química de distintos tipos de cementantes alternativos [23].

Los cementos activados alcalinamente abarcan la clasificación más amplia de cualquier sistema aglutinante de aluminosilicatos, ricos o pobres en calcio obtenido por la reacción de una fuente de metal alcalina (sólida o disuelta) con un sólido en polvo de silicato. Por ejemplo, las escorias de altos hornos o las cenizas volantes. Las fuentes alcalinas pueden incluir hidróxidos alcalinos, silicatos, carbonatos, sulfatos aluminato u óxidos. Es decir, cualquier sustancia soluble que pueda suministrar cationes de metales alcalinos elevar el pH de la mezcla y acelerar la disolución del precursor.

Estos sistemas han sido de gran interés debido a que desarrollan resistencias mecánicas comparables a las del concreto del cemento Portland después de los 28 días de curado, son de baja producción de dióxido de carbono, de bajo

consumo de energía en su proceso de producción, estimándose ésta entre un 60-70%; además, ofrecen la posibilidad de ser conformados a partir de un material reutilizado en el caso de la materia prima proveniente de ambientes industriales. Por ejemplo, los concretos fabricados con escoria y cenizas volantes presentan muy buenas resistencias mecánicas, alcanzando hasta 60 MPa de resistencia a la compresión en un día de curado al ser activados por álcalis y solución de silicato de sodio y hasta 96 MPa en 3 días. En la mayoría de los casos, estos materiales ofrecen comportamientos similares o mayores que los cementantes tradicionales[17]. Otras características importantes son que brindan buenas resistencias al ataque de sulfatos, son resistentes a ambientes ácidos, presentan menos problemas de expansión y buenas propiedades a altas temperaturas. Estos materiales han demostrado un comportamiento óptimo; sin embargo, debido a su composición química entre los sistemas básicos, las normas no se ajustan al estudio y caracterización de los materiales alcalinos.

Otros cementantes alternativos son los cementos de sulfoaluminato de calcio, los cuales presentan una baja emisión de CO₂, además de desarrollar buenas propiedades mecánicas. Por otro lado, existen gran cantidades de desechos como la escorias, yeso, cenizas y otros que presentan en su composición química cantidades considerables de Al₂O₃, CaO, CaSO₄, entre otros, siendo éstos los componentes principales para la producción de Clinker[24]. Los cementos de sulfoaluminato de calcio, son formulados para aplicaciones especiales, como es el caso de la estabilización de materiales de desecho. La etringita es el principal producto de hidratación donde todo ocurre de manera natural. De la combinación del cementante, agua y sulfato de calcio también se emplean en aplicaciones de fraguado rápido[7].

Los geopolímeros, por su parte, son un subconjunto de materiales activados alcalinamente con bajo contenido de calcio. El término geopolímeros fue designado en 1970 por el científico e ingeniero Joseph Davidovit [23]. Estos muestran estructuras de gel de aluminosilicatos en 3D y se forman a través de la activación alcalina de precursores sólidos que contienen aluminosilicatos. Su

reacción inicia con la disolución de Al y Si, derivado de las partículas precursoras en la solución alcalina, seguido por la polimerización rica en aluminio; luego se forma el gel que más tarde se convierte en un geopolímeros gel final más rico en sílice Si que en aluminio[25].

La formación de los geopolímeros se define como una formación de sólidos cristalinos de estructuras bien definidas de contenido de silicio, aluminio y oxígeno; la mayoría se forma naturalmente y otros son sintéticos[21]. De acuerdo con la selección del material y las condiciones del proceso, pueden presentar una amplia variedad de propiedades como: baja retracción, alta resistencia a la compresión, resistencia a los ácidos, estabilidad térmica y durabilidad química, lo que indica que es un material factible como potencial cementante[21]. Sin embargo, al ser materiales obtenidos de fuentes naturales o artificiales con diferente condición alcalina estas características inciden sobre la formación del cementante geopolimérico. Los precursores más comunes son las cenizas volantes y las arcillas calcinadas. También, se describe el término más específicamente como cementos aluminosilicatos activados por álcalis, también llamados cemento zeolíticos o polisialato. Estos se han usado para la construcción en general en aplicaciones de alta resistencia y estabilización de desechos [7]. Por otra parte, el alto precio de los activadores y la poca disponibilidad de la materia prima ha limitado en parte su implementación como remplazo al cemento Portland, existiendo también un vacío en los estudios de los mecanismos de la formación de los geopolímeros y la naturaleza química exacta que juega un papel fundamental en materiales de altas resistencias mecánicas. Es por ello, que son necesarias más investigaciones sobre este tema para que pueda ser cada vez más aceptado como material sustituto al cemento Portland.

2.3 Mezclas de Sulfato de Calcio-Anhidrita

El uso del sulfato de calcio tiene sus orígenes en Turquía, específicamente en Catal-Huyuk entre el año 7000 y 4000 a.C. Los egipcios lo utilizaron mezclándolo con piedra caliza, en revoques para las tumbas y templos [10]. Una muestra de su

uso se refleja en los revestimientos de suelos y paredes del palacio de Knossos (Creta). Los griegos, por su parte, utilizaron el sulfato de calcio (yeso) como material de revestimiento y estucos. La palabra griega Gypsos, que significa tierra más agua, se debe a Teofrasto (372-287 a.C.) quien describió el proceso de cocción y la existencia de yesería en Chipre fenicia y Siria [7]. Los Romanos utilizaron el Sulfato de Calcio en aquellas provincias en el que este mineral abundaba, adquirieron la tecnología del yeso de los babilonios y griegos, reconociendo que existían diferencias entre el yeso de cal y el yeso-yeso. La tecnología del yeso supuestamente se perdió completamente con la disolución del imperio romano en el 476 d.C. Por esta razón, no se sabe mucho del uso del yeso durante la edad media [10].

Durante los incendios de Basilea (1457) y Londres (1212, 1666 y 1794), el rey Luis XIV decretó que las estructuras de madera debían ser cubiertas tanto por dentro como por fuera con sulfato de calcio, esto por sus propiedades resistivas al fuego, haciendo del sulfato de calcio el material más utilizado para la época. Con los descubrimientos de Antoine Lavoisier (entre 1743 y 1794) se revoluciona la ciencia moderna del yeso, al presentar sus trabajos de tecnología del yeso a la academia de ciencias en Francia en 1765 y 1766. Explicó que el tratamiento daba como resultado la pérdida de aproximadamente de un quinto de su peso como vapor de agua para dejar un material anhidro [28].

Le Chatelier (1850-1936) describió una explicación científica de la hidratación del sulfato de calcio, proporcionada por J.H. Van Hoff (1852-1913) y corregido por Davis (1907); sus trabajos fueron fundamentales para el proceso de industrialización donde se mecanizaron los sistemas de extracción, mecanización la trituración, calcinación, refinado, ensacado y expedición [29]. Con la industrialización del yeso, apareció la tipificación de los productos de manera de producir yesos con características constantes dentro de unos límites. El sulfato de calcio es un mineral natural de composición variable, conglomerante, no estable en presencia de humedad, constituido por sulfato de calcio con dos moléculas de agua. Regularmente es blanco e incoloro, pero puede ser gris, marrón, rojo o rosa.

Esto se debe a que contiene gran cantidad de arcillas, pizarras, anhidrita, tiza, dolomita sílice y compuestos de hierro; su color depende de las impurezas presentes[26]. Las propiedades del sulfato de calcio dependen directamente de la pureza de la composición de la materia prima, el grado de selección, el método de cocción, el tiempo de cocción y la temperatura a la que se somete[6]. En su estado natural, se encuentra como sulfato de calcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), y al ser sometido a una temperatura de 90°C a 130°C forma hemidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$). A temperaturas superiores a 130°C , el sulfato de calcio sigue perdiendo agua hasta llegar a un estado de anhidrita (CaSO_4). Mientras que cuando es sometido a temperaturas superiores a 300°C , esta anhidrita fragua rápidamente y reacciona con el agua formando nuevamente el hemidrato y cumpliéndose el ciclo de las fases del sulfato de calcio descritas en la figura 2.

Entre sus características y propiedades, el sulfato de calcio posee un bajo coeficiente de conductividad calórica, considerándose térmicamente aislante y reduciendo la transferencia de calor por radiación entre un cuerpo de mayor temperatura a uno de menor temperatura. Los revestimientos de sulfato de calcio regulan la temperatura en ambientes internos asegurando una humedad relativa equilibrada y absorbiendo rápidamente la humedad. El sulfato de calcio prolonga la resistencia al fuego, no despiden vapores tóxicos ni humo, por el cual es de gran protección para incendio. El sulfato de calcio tiene una buena absorción acústica ya que tiene cierta elasticidad de naturaleza porosa como los buenos absorbentes acústicos[9]. Otra de las características del sulfato de calcio es su capacidad de aislamiento térmico que posee debido a su estructura porosa. Esta resistencia al fuego deriva principalmente de su contenido de agua de cristalización; cuando se calienta o se calina a temperatura relativamente baja, su agua de cristalización se libera gradualmente y el calor consumido en esta reacción, reduce la tasa de aumento de temperatura [10].

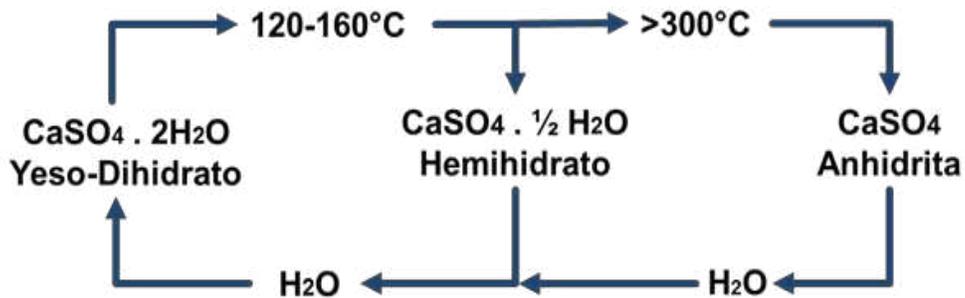


Figura 2. Resumen del ciclo de las fases del sulfato de calcio [23]

Otro tipo de sulfato de calcio son los denominados como subproductos de la industria química de fertilizantes y cítricos, obteniendo por la desulfuración de los gases de chimeneas para la elaboración de yesos de calidad. La resistencia mecánica del sulfato de calcio endurecido deriva directamente de su cristalización, que consiste en el crecimiento y paso del contacto de los cristales de yeso en la pasta[14]. El sulfato de calcio deshidratado, o anhidrita CaSO_4 , es un mineral formado por 41,2% de CaO y un 58% de SO_3 . Su nombre proviene del griego que significa sin agua y su descubrimiento se debe al geólogo alemán A Werner en 1804. La anhidrita, en su forma natural, es de origen sedimentario y evaporativo que se depositan a partir de la disolución acuosa del sulfato de calcio con un exceso de sodio y de clorato de potasio si la temperatura supera los 40°C . Por consiguiente, si está por debajo de este valor, se depositan cristales de yeso. Otra forma de obtención es a partir del yeso cuando es sometido a temperaturas superiores a 300°C . También puede obtenerse como subproductos en muchos procesos industriales, como el yeso de sulfatación de gases de combustión (FGD) generados a partir de centrales hidroeléctricas. Las características generales de la anhidrita son las siguientes[10]:

Formula química: CaSO_4

Sistema Cristalino: Ortorrómico

Color: Incoloro a azulado, violeta a blanco o rosado.

Dureza: 3-4 en la escala de Mohs

Densidad: 3-2.96 (calculada) g/cm^3

La formación de la anhidrita soluble e insoluble marca una gran diferencia porque, aunque ambas anhidritas presentan diferentes características, la anhidrita soluble es simplemente el estado anhidro del hemidrato que se caracteriza porque reacciona muy rápido con el vapor de agua, siendo muy inestable y pasando muy rápidamente a hemidrato. Por otra parte, la anhidrita insoluble solo se obtiene por calcinación. De todas las formas del sulfato de calcio, ésta es la más lenta al ser sometida a alta temperatura. En los últimos años el sulfato de calcio fase anhidrita, ha adquirido una importancia considerable siendo usada en morteros de tracción inmediata, suelos autonivelantes y losas de doble suelo. Cuando se agrega agua a la anhidrita se forma $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. En el caso de la anhidrita, esta reacción es lenta, con un bajo desarrollo de fuerza sin poder ser utilizada; sin embargo, se ha reportado que, al agregarle algunos activadores, el desarrollo de la hidratación y las resistencias mejoran considerablemente. En su mayoría estos activadores son sulfatos de metal e hidróxido de calcio, que aceleran la hidratación y aumentan la resistencia[14].

2.3.1 Producción de yeso en México

En México, las empresas yeseras se desarrollan donde existen los consumidores a nivel regional y cercanos a industria de la construcción en donde se producen materiales prefabricados o localidades donde existe actividad de fabricación cerámica. Además, enfocan el mercado de este producto de consumo a las propiedades y características de bajo coeficiente de conductividad calorífica, considerándolo como térmicamente aislante, el cual absorbe la humedad en exceso y la restituye al ambiente cuando el aire está más seco. También, gracias al agua de cristalización y porosidad de su estructura, contribuye a la resistencia al fuego y a amortiguar las ondas acústicas [9].

La distribución de yeso en México se localiza en las principales zonas geológicas de Baja California Sur, Morelos, Nuevo León, San Luis de Potosí y Coahuila de Zaragoza, de donde se extrae y es destinado principalmente a la industria de la construcción. Además de estas zonas, también Puebla, Jalisco y Chihuahua son

zonas con yacimientos de yeso. El yeso es consumido en su totalidad por la industria cementera, que lo utiliza como componente del cemento Portland; y por la industria agrícola, que lo utiliza para neutralizar la tierra cuando tiene un pH alcalino, para mejorar la permeabilidad arcilloso, aportando azufre. El mercado mexicano de la construcción lo utiliza para lo siguiente[9]:

- Se utiliza en recubrimientos interiores en arquitectura y para la fabricación de paneles de yeso.
- Como aditivo en la fabricación de cemento para retardar el fraguado.
- Para la fabricación de moldes cerámicos y odontológicos.
- Para usos quirúrgicos y tratamientos médicos como la rehabilitación de huesos.
- En la agricultura se utiliza para neutralizar el suelo alcalino y salinos, mejorando la permeabilidad de materiales arcillosos, aportando azufre para la mejora de los cultivos.
- En la remediación de ambientes de suelos contaminados con metales pesados.
- Para la fabricación de moldes de la industria metal mecánica.

2.4 Metacaolín: generalidades

El metacaolín es un material cementante que se obtiene mediante el tratamiento térmico del caolín. El caolín es un tipo de arcilla que consta de capas alternativas de sílice y alúmina[27]. Los minerales arcillosos comúnmente están constituidos por estructuras cristalinas laminares eléctricamente neutras, que dan lugar a partículas muy finas que se desplazan fácilmente una sobre la otra. Esta estructura define las características del material como: la suavidad, el tacto jabonoso y la facilidad de exfoliación[27]. El caolín, está conformado por 40-70% de silicato de aluminio hidratado denominado caolinita mineralógicamente. En condiciones ambientales normales, el caolín es bastante estable. Sin embargo, la activación térmica en una atmosfera de aire a 650-900°C da lugar, mediante la deshidroxilación, a la descomposición total o parcial de la estructura cristalina. De esta manera, se crea una fase de transición (fase amorfa) de elevada reactividad,

que, mediante la calcinación, descompone la estructura del caolín. Consecuentemente, las capas de alúmina y sílice pierden su orden estructural de largo alcance, conduciendo a la formación del metacaolín. La reacción de hidratación depende del nivel de reactividad del metacaolín, que a su vez depende de las condiciones de procesamiento y pureza de arcillas de extracción.

La activación alcalina del Metacaolín es una forma de producir materiales de cemento de alta resistencia. La activación alcalina con soluciones de NaOH concentrado produce un material amorfo, con excelentes propiedades de cementación en términos de resistencias mecánicas[11]. La ventaja de usar metacaolín es que su uso incrementa la resistencia mecánica a la compresión, flexión y la resistencia al ataque químico; además, brinda mayor durabilidad, disminuye los efectos de la reactividad sílice alcalina, densifica al concreto, mejora la trabajabilidad y acabado en concretos, permite la reducción potencial de la eflorescencia y mejora el acabado, color y apariencia. El metacaolín tiene gran utilidad en la fabricación de concretos, se usa en fibrocemento y productos de ferrocemento, en concreto reforzado con vidrio, en mortero, estuco, materiales de reparación, piscinas de permeabilidad reducida, en concretos de alto rendimiento, concretos ligeros, en concretos prefabricados para fines arquitectónicos, civiles, industriales y estructurales, en el aumento en la resistencia al ataque químico, en la trabajabilidad mejorada y en concretos de contracción reducida debido al empaquetamiento de las partículas, haciendo más denso el concreto[11].

2.5 Mecanismo de activación del metacaolín

Monzo et.al. [36], describen la activación alcalina como un proceso químico en el cual un material pulverulento (silicoaluminato) como el metacaolín, genera una pasta que es capaz de fraguar y endurecer en un corto periodo al ser mezclados con un activador alcalino. También se describe como un proceso químico en el que el material rico en aluminio y sílice en polvo se mezcla con un activador alcalino para producir una pasta que se pueda asentar y endurecer en un control periódico. El primer modelo fue propuesto por Glukhovsky en los años 50, quien

describe un modelo dividido en tres etapas: destrucción-coagulación, coagulación – condensación, coagulación-condensación [28]. Su descripción se resume en los dos primeros pasos de la figura 3, en la cual se observa el modelo propuesto por Duxson [29], quien describió un modelo donde los procesos son de manera lineal y simultánea.

Durante el proceso de disolución, la alta concentración de OH⁻ en el sistema, rompe los enlaces de Si-O-Si, Si-Al y Al-O-Al lo cual forma fases de vidrio vítreo de la fuente de aluminio silicato. Este proceso se llama hidrolisis alcalina. Sin embargo, cabe señalar que este proceso nunca ha sido confirmado en los sistemas altamente alcalinos y poco diluidos que son el caso de la síntesis de geopolímeros [29].

La activación alcalina del metacaolín, se inicia con la disolución del aluminosilicatos en monómeros, luego se inicia la formación de dímeros, trímeros, tetraedros, hasta llegar a la precipitación de un gel de aluminosilicatos, al cual se le denomina Gel 1 rico en aluminio (Al). Estos enlaces de O-Al son débiles y se rompen fácilmente y el Al se disuelve rápidamente en la solución formando el gel1, compuesto por a aluminios enlazados con SiO₄. En la siguiente etapa se realiza la formación del gel-2 en donde el silicio comienza a disolverse y a incorporarse al gel ya formado. Durante esta incorporación de geles ocurre la reincorporación del silicio, siendo esta la última etapa, la cual define las propiedades mecánicas del material. Las reacciones que ocurren durante estas disoluciones y formación de geles son complejas y aún se desconocen los detalles de la influencia de las impurezas en estos mecanismos. Durante el proceso de reorganización, el sistema continúa reorganizándose y la conectividad de la red del gel aumenta. Esto da lugar a la formación de una red de aluminosilicatos en 3D.

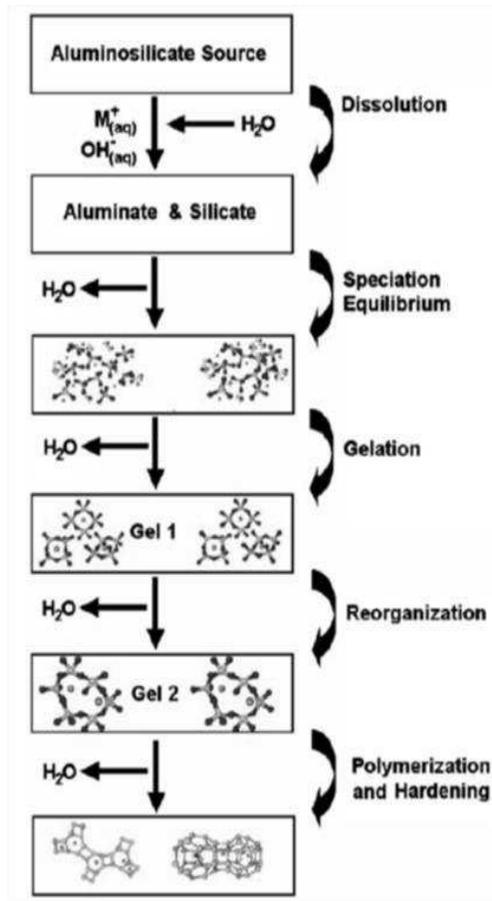


Figura 3. Modelo conceptual para la geopolimerización [45].

CAPITULO 3: ANTECEDENTES

El proceso de industrialización del yeso implicó la posibilidad de manufacturar los productos a manera de garantizar que las características del sulfato de calcio utilizado en la industria mantengan sus características, regulando su composición química, finura de molido, agua de amasado, tiempos de fraguado y dureza [30]. La búsqueda de la industria por lograr un yeso resistente a ambientes exteriores fue un fracaso en los años 70, cuando se intentó fabricar un yeso para restaurar las fachadas de París sin tener éxito, se siguió limitando el uso del yeso en ambientes exteriores y dando aplicación a los yesos llamados de tercera generación utilizados solo en interiores.

Después de la segunda guerra mundial se empezaron a estudiar científicamente las modificaciones al yeso mediante el empleo de aditivos y adiciones. En Gran Bretaña, por ejemplo, para la reconstrucción de los edificios durante el conflicto bélico, se utilizaron la perlita y la vermiculita en yesos usados para revestimiento, la adición de estos materiales densificaban y mejoraban el aislamiento térmico, dando inicio a las investigaciones y uso de aditivos para la mejora las propiedades mecánicas del sulfato de calcio[31].

3.1 Propiedades de cementantes compuestos por sulfato de calcio

Singh y Mridul [32] describieron una interpretación del desarrollo resistencia mecánica a partir del estudio de la estructura de los poros utilizando un porosímetro de mercurio, encontrando que la porosidad influye en el desarrollo de la estructura y resistencia del aglutinante de yeso mezclado.

La distribución del tamaño de poro se caracterizó por una reducción en el volumen de los poros cuyo diámetro es más grande que 500 Å. y reflejando un aumento en el volumen de esos diámetros.

Karni et.al. [33]estudiaron cómo resolver los efectos negativos de la humedad en las propiedades mecánicas del yeso, y determinaron la pérdida de fuerza de este

cuando está completamente saturado con agua hasta un 50%, describiendo que, para revertir el efecto de la humedad en las propiedades mecánicas del yeso, es necesaria la formación de mezclas ternarias conformadas por yeso, puzolanas y otras carpetas. Por su parte, Kuechler y Noack [34], estudiaron la disolución de yeso en condiciones saturadas e insaturadas, utilizando las pruebas de las columnas asistidas por modelos matemáticos para su comparación. Los cálculos mostraron que solo una pequeña porción de la superficie del grano actúa químicamente en la zona insaturada. Esta parte de la reacción de la superficie generalmente depende de la saturación. Los cálculos también mostraron que la disolución de yeso está determinada principalmente por la velocidad del flujo, que al ser alta conduce a una rápida saturación de la solución.

Aberle y Emmenegger[5] analizaron enfoques nuevos y existentes para aumentar la resistencia al agua de los morteros secos a base de yeso. En su estudio describieron que cuando las mezclas de yeso se modifican con aditivos hidrofóbizantes, la resistencia al agua y la durabilidad de los productos de construcción a base de yeso mejoran considerablemente. Por otro lado, Kondratieva et.al. [35], estudiaron la influencia de aditivos químicos en yesos en sus diversas fases, demostrando que el contenido de un aditivo complejo contribuye a la mejora de la resistencia a la compresión y al agua en muestras modificadas con 1% de aditivo en comparación con la referencia. Explicaron que estos aditivos aceleran la velocidad de hidratación y conducen a la formación de una textura densa y bien compactada de cristales, lo cual logra aumentar el área de contacto entre las nuevas formaciones cristalinas. Esto da como resultado una mejora en la durabilidad de la matriz del yeso, y una mayor resistencia a la matriz de yeso, además de mejorar su resistencia al agua.

3.2 Propiedades de cementantes de compuestos yeso, cemento y puzolanas

Entre los trabajos en donde se contemplan mezclas base yeso se encuentran los de Bentur y Kovler [36], quienes realizaron combinaciones de yeso y cemento

Portland en proporciones de 75% de yeso con una mezcla del 25% de cemento Portland y microsílíce en adición obtenida como subproducto industrial y con características cementante. En su estudio demostraron que los sistemas con proporciones óptimas de microsílíce, superaron por el doble a los sistemas de yeso puro; además se observó que estos sistemas tenían una alta relación de resistencia en húmedo/seco de 60% después de 200 días de inmersión en agua. Esta mejora se explica por la reducción de la formación de etringita y el desarrollo de una microestructura en la que los cristales de yeso se recubrieron por los productos de hidratación del cemento C-S-H. Las mezclas sin microsílíce se desintegraron a los 200 días.

Por otro lado, Kovler [37] evaluó mezclas de yeso en combinaciones de cemento Portland en proporciones de 50:50. Los resultados demuestran que dichas composiciones pueden ser fuertes y duraderas en agua cuando se evita la formación de taumasita (causada por la carbonatación). En su estudio, Kovler supone que la etringita se expande libremente en los poros del material y contribuye con su resistencia formando C-S-H. Parte de las muestras se curaron en agua a 20°C hasta 28 días, y se mantuvieron expuestas a ciclos húmedos/secos para estimular la estimación de la taumasita mediante la carbonatación. Después de 4 meses, los últimos ejemplares se desintegraron, y este material desintegrado contenía taumasitas y monocarbonatos relacionados con la desintegración de la etringita.

Finalmente, Butakova [38], determinó el rendimiento operativo de las pastas yeso-cemento-puzolanas, donde el cemento Portland y el humo de sílice se utilizaron como aditivos minerales activos, obteniendo posibles aglutinantes con un bajo coeficiente de ablandamiento y alta resistencia al hielo y deshielo.

3.3 Propiedades de cementantes compuestos por fluoryeso, escoria de altos hornos y Microsílíce

Fraire et.al.[39], investigaron la hidratación y las propiedades de las pastas cementosas compuestas con 75% de anhidrita, 15% de escoria de altos hornos y

10% de metacaolín. Las pastas se curaron bajo agua a 20°C durante 360 días. Todas las pastas desarrolladas mantuvieron su estabilidad bajo agua, excepto las de yeso comercial. Al adicionar metacaolín, se generó un efecto positivo en todas las pastas y luego de 360 días, la resistencia a la compresión fue de 13.4, 13.8 y 14.6 MPa para sistemas con 0%, 5% y 10% de metacaolín. La microestructura formada fue una especie de armazón de cristales de yeso en etapas iniciales, luego se densificó la matriz mediante la formación del C-S-H y etringita como resultado de las reacciones de escoria metacaolín. La anhidrita reaccionó los primeros días y seguía reaccionando después de un año; mientras que la escoria reaccionó más lentamente. Por su parte el metacaolín fue muy reactivo, lo cual contribuyó a la formación de etringita y la resistencia.

Magallanes R.X. et.al. [12], mostraron que es posible triplicar la resistencia a la compresión de yeso comercial al adicionar estos cementantes suplementarios. También observaron una excelente estabilidad dimensional y baja densidad. En su estudio describen el mecanismo de reacción como la reacción del hemidrato durante las primeras 24 horas, seguido de la reacción lenta de la escoria y puzolana de hidratación y la interacción de los sulfatos de aluminio para formar etringita. Además, se describe que la absorción se redujo con el aumento de la escoria, lo que representa una notable reducción de porosidad después de 180 días. Las cenizas volantes o el humo de sílice fueron beneficiosos durante el curado a 60°C mejorando la impermeabilización. Los resultados mostraron que la resistencia se mantuvo estable después de 600 días.

3.4 Propiedades de cementantes compuestos por sulfato de calcio, cal y Metacaolín.

Vimmrova A. et.al. [40], describen un estudio introductorio sobre la aplicación y propiedades de pastas de yeso-cal-metacaolín. Los componentes del sistema yeso-metacaolín-agua interactúan de manera sinérgica. Para realizar su estudio, se utilizó el método secuencial simple para la optimización de los diseños de las pastas, que condujo a una mejora significativa en las propiedades mecánicas en

comparación con las pastas yeso-cal de referencia. Se logró una mejora significativa debido a la adición del metacaolín al sistema yeso-cal, en comparación con la pasta yeso-cal de referencia. Después de la primera prueba, se pudo evidenciar que la resistencia a la compresión de las pastas yeso-cal-metacaolín fue de casi dos veces mayor que las mezclas iniciales más altas, diseñadas de manera común sin optimización y tres veces más alta que para pastas yeso-cal calcinada de referencia. El método de optimización simple secuencial es ventajoso para sistemas de pastas que trabajan de manera sinérgica.

Morsy [41] describió las propiedades de morteros sin cemento, clasificado como material de construcción ecológico sin emisión de dióxido de carbono y con varios efectos beneficiosos. Su estudio consistió en un aglutinante conformado por ceniza volante (FA), cal(L) y metacaolín (MK) activado y obtenido por activación térmica de la arcilla caolín durante 3 horas a 750°C. La relación FA: MK: L fue de 30:40:30% en masa. Se añadió yeso anhidro en activador químico en proporciones 0, 2.5, 5, 7.5 y 10% en peso del aglutinante, con una relación agua/aglutinante de 0,50 y se curaron las muestras a 20°C por 24 horas en su molde y luego se desmoldó curándose a temperatura ambiente hasta 28 días. Sus conclusiones indican que la absorción de hidratos formados (28 días) disminuye a medida que la adición de anhidro aumenta en un 10%; y por último, los valores mínimos obtenidos de la resistencia a compresión y la flexión satisfacen los valores mínimos de resistencia a la compresión y flexión requeridos en forma para unidades de mampostería de carga.

Dolezova y Scheinherrova [40] estudiaron el comportamiento ante la humedad de las pastas de yeso-cal-metacaolín, concluyendo que pueden usarse en ambientes exteriores. Las pastas con Metacaolín tienen menor porosidad y mayor resistencia que el yeso-cal aglutinante sin metacaolín en el análisis de DSC/TG. La porosidad y la distribución de tamaño de grano confirman la presencia de la fase C-S-H y presencia de etringita en los aglutinantes ternarios, concluyendo que las mezclas de yeso cal con metacaolín se pudieran usar en ambientes húmedos y exteriores.

3.5 Propiedades de cementantes compuestos por sulfato de calcio, puzolanas con humo de sílice y polvos metalúrgicos

Guerra et.al. [13] en 2016 estudiaron pastas de sulfato de calcio de desecho y yeso comercial fase anhidrita- escoria y de alto- horno microsílíce, con proporciones de 50%, 60% y 70 % de contenido de anhidrita, curados en inmersión total en agua a 23°C y relación agua cementante de 0,45. En sus conclusiones obtuvieron resultados favorables de 20MPa evaluados bajo resistencia a la compresión, en comparación con sistemas de 100% anhidrita sin adiciones que presentaron resistencias mecánicas de 5 Mpa. Durante este estudio, también se determinó la temperatura de calcinación del sulfato de calcio de desecho para la obtención de la fase reactiva tipo anhidrita, definiendo por medio de la resistencia a la compresión entre mezclas de yeso de desecho calcinado a 500°C. También, se evidenció que el yeso de desecho puede ser reutilizado como cementante, ya que los resultados obtenidos de la resistencia a la compresión entre mezclas de yeso calcinado a 500°C fueron similares a la de los yesos comerciales calcinados a 500°C, pero siempre permaneciendo inferiores.

3.6 Propiedades de cementantes compuestos por sulfato de calcio, puzolanas con humo de sílice y nanotubos de carbono

Izryadnova et.al. [42] en su estudio de 2015 sobre adiciones de nanotubos de carbono y humo de sílice en matrices de puzolanas de cemento de yeso, determinaron que estas adiciones mejoran las propiedades físicas y mecánicas debido a los cambios de la composición mineralógicas de los hidratos cristalinos que se forman en la matriz puzolánica. También, observaron que los hidratos cristalinos de yeso son cubiertos con nuevas formaciones que impiden que el agua afecte a la matriz de unión. Sus conclusiones indican que la nanoestructura de carbono actúa como centro de cristalización en la superficie formando paquetes de cristales densos.

3.7 Propiedades de cementantes compuestos por sulfato de calcio reciclado

Araujo en 2017 [43] examinó la microestructura y las propiedades mecánicas de un material compuesto de yeso reforzado con fibras de la bolsa de cemento Kraft desechado. Para ello, utilizó dos tipos diferentes de yeso: yeso natural (NG) y yeso reciclado (RG), ambos con una adición de 10% en masa de piedra caliza, determinando que todas las cantidades de residuos estudiados (yeso reforzado con fibras de celulosa) mejoraron el rendimiento mecánico de los materiales compuestos. Los mejores resultados se obtuvieron con el 12,5% en masa de pastas de celulosa. Los especímenes con 12,5 % de pulpa, presentaron los más altos valores de módulo de ruptura (MOR) alrededor de 13 MPa, que representan un aumento de la resistencia del 160% aproximadamente en comparación con sus homólogos sin fibras.

En 2017 Pervyshin [44] estudió la composición del yeso modificado artificialmente con polvos metalúrgicos y nanotubos de carbonos de pared múltiple, los cuales influyen en la tasa de formación de cristales de yeso primario, formando un compuesto ligeramente soluble en bases de hidrosilicato de calcio y aluminio que unen los cristales de yeso en grandes bloques de agregado y los protege de agua. Esta estructura densa de yeso sólido genera un aumento en la fuerza de los contactos, mejorando las propiedades físicas y propiedades mecánicas de las pastas de yeso.

3.8 Cementantes puzolánicos y alcalinos

Los cementantes puzolánicos son cementantes que contienen menos del 60% de Clinker de Portland en masa. En materiales como la ceniza volante y otros materiales puzolánicos pueden llegar a sumar un 40% y con un 5% de otros constituyentes[45]. Las puzolanas son aquellos materiales ricos en SiO_2 , similares a las cenizas volcánicas utilizada por los romanos[6]. Las puzolanas naturales son principalmente rocas volcánicas vítreas y de naturaleza alcalina o pumítica, que contienen constituyentes (sílice y alúmina), capaces de fijar cal a temperatura ambiente en presencia de agua. El término puzolana se aplica en otros productos

artificiales o naturales de origen no volcánico, que tiene propiedades análogas a las arcillas activas[45]. Los efectos de las puzolanas con cal fue lo que dio origen al advenimiento del cemento Portland, al probar la combinación con de clínker y puzolanas en condiciones adecuadas.

Los materiales puzolánicos son llamados así por la interacción con los productos de hidratación del cemento principalmente el hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$, La reacción que describe tal proceso se llama reacción puzolánica. Los antiguos cementos romanos mezclaban cal con materiales volcánicos y obtenían silicato de calcio hidratado (S-C-H). La generación del S-C-H y la eliminación de CH producido por el cemento explica el incremento de las propiedades mecánicas de cementos remplazados[6]. Actualmente los niveles de remplazo de estos materiales puzolánicos pueden llegar hasta un 30%. algunos ejemplos de estos materiales puzolánicos son: la ceniza volcánica, la sílice condensada, algunos caolines, ceniza de cascara de arroz y desechos geotermales[6].

Si bien las Puzolanas naturales y las artificiales como las cenizas volantes contribuyen a la mejora del Cemento Portland, no todas las fábricas de cemento pueden hacer cementos puzolánicos, ya que la producción depende de su proximidad con los yacimientos de puzolanas naturales y de la existencia de centrales térmicas y siderúrgicas. Es por ello por lo que para amplificar su uso de deberá planificar en función de la disponibilidad de estos materiales en cada país[46]. La fabricación del cemento Portland, implica un alto consumo de energía y altas emisiones de CO_2 , por parte de la industria cementera, provocado por la descarbonatación de la caliza para la fabricación del Clinker. A nivel mundial, el consumo de energía en estos procesos está entre el 3% del consumo global de energía y de 5 a 7% de emisiones de CO_2 . Es por ello que surge la necesidad de desarrollar nuevos materiales cementantes cuya fabricación emitan menos gases contaminantes y se obtenga un apreciable ahorro energético. Dentro de estos materiales alternativos se encuentran aquellos que proceden de la activación alcalina de aluminosilicatos, tales como la escoria vítrea de horno alto y/o las cenizas volantes[23].

La actividad alcalina fue descrita por primera vez por Purdon en 1949, luego para los años 60, Glukchovsky desarrolló los primeros cementos y morteros de escoria activada alcalinamente [36]. Después, a partir de los años 90 se inicia el interés por los cementos activados alcalinamente en Europa Occidental, China, Japón y Estados Unidos con el objetivo de generar nuevos materiales cementantes. Montes en 2014[21] describe que los cementos alcalinos usualmente consisten en componentes cementantes (fuente de aluminosilicatos) y un activador con una alta concentración alcalina. Los activadores usados son álcalis cáusticos o sales alcalinas, el resultado es una pasta que se puede fraguar y endurecer como el cemento Portland ordinario. También, define los cementantes activados alcalinamente como cementantes verdes debido a sus propiedades y bajo impacto ambiental.

Montes en 2014[35] afirmó que el desarrollo de estos materiales es ambientalmente sostenible ya que la materia prima son subproductos industriales que requieren de poco consumo de energía que el Cemento Portland Ordinario (CPO). Una tonelada de CPO durante su fabricación emite aproximadamente 1 Tonelada de CO_2 a la atmósfera, mientras que una tonelada de un cementante activado alcalinamente genera una sexta parte (0.184 tonelada de CO_2). Deventer, Provis P. Duxson y Bricen en 2010 [22] describieron que los materiales activados alcalinamente son la clasificación más amplia que abarca cualquier sistema aglutinante obtenido por reacción de una fuente de metal alcalino con un polvo de silicato sólido que pueden ser aluminosilicatos ricos o pobres en calcio. Las fuentes alcalinas pueden ser como los hidróxidos alcalinos, silicatos, carbonatos, sulfatos, aluminatos u óxidos, esencialmente cualquier sustancia soluble que pueda generar cationes de metal alcalinos, que eleve el pH de la mezcla de reacción y acelerar la disolución del precursor sólido (ver Figura 1).

Durante las últimas décadas el estudio de estos cementantes alcalinos ha sido de gran interés en la comunidad científica, debido a que poseen buenas prestaciones mecánicas a muy corta edad. Las emisiones de dióxido de carbono y el gasto energético durante su producción son inferiores a los requeridos en la fabricación

del CPO, Se ha demostrado en estudios recientes que estos materiales mantienen sus propiedades a altas temperaturas [23]. Puertas F. et. al. en 2007[47], describieron los cementos alcalinos como los cementos obtenidos por la mezcla íntima de una disolución que puede ser de origen natural (arcillas) o artificial (escorias de altos hornos y cenizas volantes silicoaluminosas que varían dependiendo del material de partida y de las condiciones de activación). Una clasificación de estos cementantes alcalinos se describe por Krivenko en 1997 y por F. Puertas en 2007 en la Figura 4[47]:

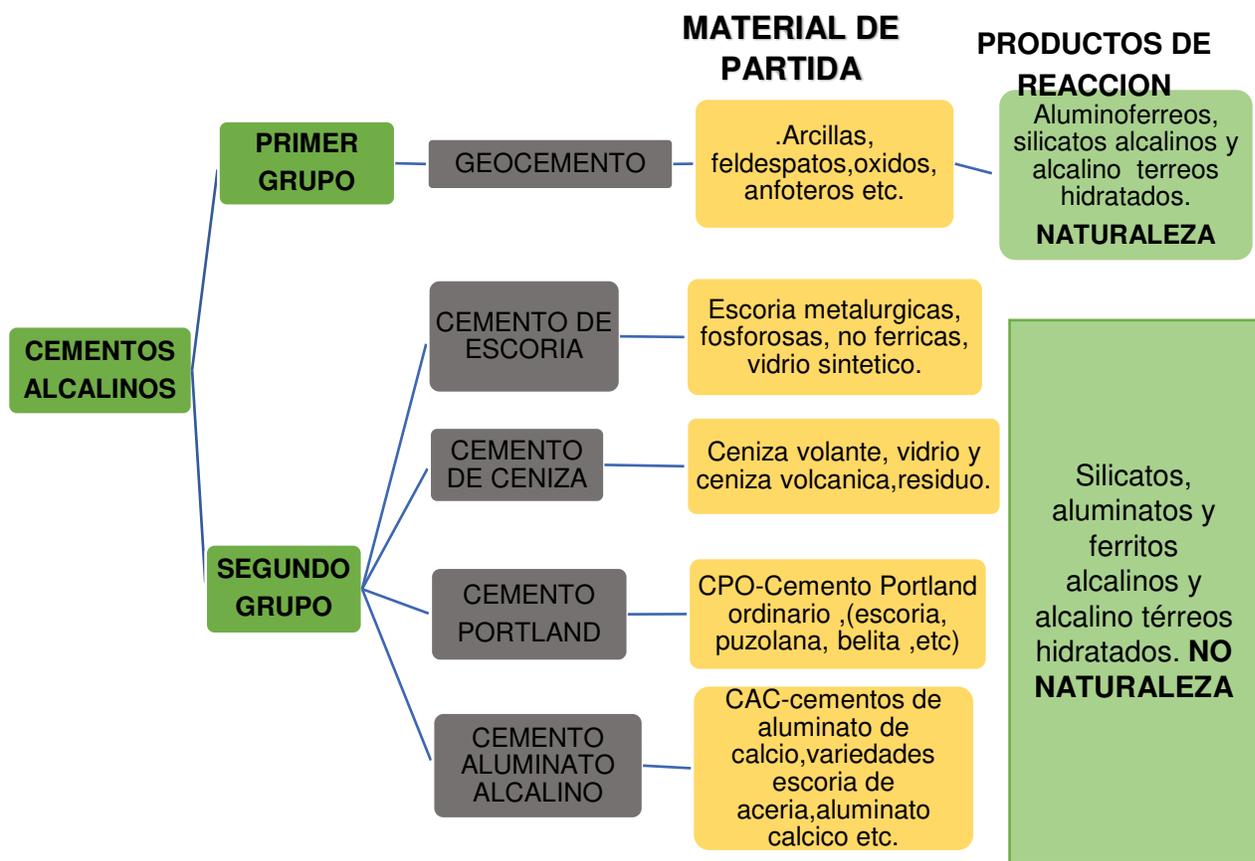


Figura 4. Clasificación de los cementantes alcalinos [42]

Por otra parte, Deventer, Provis P. Duxson y Bricen en 2010 [22] afirmaron que no existe una certeza de que los cementantes activados alcalinamente sustituirán al

OPC, pues la industria no ha realizado un trabajo comercial como para establecer las cadenas de suministro necesarias, activadores y materias primas. Además, hay poca apreciación en la industria por el efecto multiplicador para el impulso en el mercado de materiales verdes. Para el uso de estas nuevas fuentes no convencionales como ceniza volante y puzolanas naturales activados alcalinamente se requiere de mucha tecnología. Es por ello que estos cementantes alternativos al cemento Portland, a pesar de haber demostrado su óptimo rendimiento, carecen de normas específicas y poseen composiciones químicas complejas; el poco control en su obtención, hace que se dificulte su optimización y su uso[23].

3.8 Mecanismo de activación de la anhidrita:

Cuando se agrega agua a la anhidrita se forma $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en el caso de la anhidrita esta reacción es lenta con un bajo desarrollo de fuerza sin poder ser utilizada. Sin embargo, al agregarle algunos activadores el desarrollo de la hidratación y resistencia mejora considerablemente. En su mayoría estos activadores son sulfatos de metal que aceleran la hidratación y aumentan la resistencia. El mecanismo de hidratación aumenta la solubilidad del CaSO_4 al formar doble sales que a su vez aceleran la formación de cristales de dihidrato. Esto involucra un proceso de disolución, nucleación, crecimiento y los activadores químicos cumplen la tarea de aumentar la tasa de hidratación modificando esencialmente la nucleación.

El mecanismo de hidratación no se conoce claramente y requiere de una investigación detallada. Un activador efectivo recomendado es de 1,8% en peso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y 1.1% en peso de K_2SO_4 [48]. Sin embargo, el mecanismo de activación de la anhidrita se describe como una formación de sales inestables de transición durante la hidratación, conformando un conjunto de partículas coloidales del activador en la molécula de la anhidrita, que da como resultado centros de nucleación estables y alrededor de ellos la cristalización se inicia en cuanto la solución se vuelve sobresaturada[13].

CAPITULO 4: DESARROLLO EXPERIMENTAL:

A continuación, se presenta la metodología experimental llevada a cabo durante el desarrollo del proyecto. En primera instancia se debe mencionar que el estudio de los sistemas de anhidrita y metacaolín se basaron en tres etapas principales. En la primera etapa, se evaluó mediante técnicas de caracterización los materiales de partida, esto con la finalidad de conocer sus propiedades, estructura y características para entender su comportamiento, aplicando las siguientes técnicas: microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX), análisis termogravimétrico (TGA), distribución de tamaño de partícula (DTP) y densidad de los materiales (Picnómetro).

En la segunda etapa, se realizaron diseños de mezcla preliminares con el objetivo de determinar el efecto de activar alcalinamente el metacaolín y evaluar el incremento de las propiedades mecánicas con distintas relaciones molares de Si/Na. Esta etapa se realizó en pastas, para la definición de las características se utilizaron: proporciones de sólidos, tiempo de curado y relaciones agua/cementante. Posterior a esta etapa preliminar, se definieron nuevos proporcionamientos aumentando la cantidad. en sustitución de los activantes base hidróxido de calcio, para evaluar diseños de pastas a tres diferentes relaciones molares Si/Na, distintas proporciones de sólidos, temperaturas de curado, tiempos de curado, relaciones agua/cementante (a/c) y evaluación de resistencia a la compresión (RC) a 1, 7, 14, 28, 56 y 91 días.

Finalmente, en la tercera etapa, a partir de los resultados de resistencia a la compresión obtenidos en la segunda etapa, se seleccionaron tres diseños, para realizar morteros en moldes de 2 pulgadas por lado, variando la relación agua/cemento de 0.6 y 0.5. De estos diseños se realizaron barras para determinar el porcentaje de expansión y se realizaron los ensayos de: resistencia a la compresión a 1, 7, 28, 56 y 91 días, luego se tomaron muestras de estos diseños para ser evaluadas con las técnicas de SEM-EDS, DRX, TGA y expansión para

analizar qué productos finales se forman en el material compuesto base anhidrita y su relación con las prestaciones mecánicas y estabilidad dimensional.

4.1 Detalles experimentales:

Para esta investigación se plantearon tres etapas, el estudio se basó en una primera etapa que consistió en la caracterización de materiales de partida con el fin conocer sus particularidades como estructura amorfa o vítrea, densidades, morfología, tamaño de partículas, para sus posibles aplicaciones. La segunda etapa consistió en el estudio de los sistemas base anhidrita compuesto por metacaolín basándose en la variación de parámetros como: la relación molar Si/Na, proporcionamiento, relación agua cemento (a/c), cantidad de activante utilizado, temperaturas de curado y tiempos de curado evaluando su desempeño a partir de la resistencia a la compresión en pastas y una tercera etapa, en el que se definieron los parámetros de diseño en la etapa dos para fabricar morteros definitivos, evaluados a partir de la resistencia a la compresión y que se caracterizaron para entender las fases que se forman y que contribuyen con resistencia y estabilidad del material propuesto.

4.1.1 Etapa 1: Caracterización de los materiales de partida. MEB, DRX, TGA, DTP.

En esta etapa se realizó la calcinación del hemidrato comercial (HD) a 500°C por 6 horas con el objetivo de obtener la fase anhidra (ANH) del sulfato de calcio, material base de las pastas y morteros [13]. Además, se caracterizaron los materiales de partida mediante las siguientes técnicas de caracterización. Microscopia electrónica de Barrido (MEB), Difracción de rayos X (DRX), Fluorescencia de rayos X (FRX), El Análisis Termogravimétrico (TGA), Distribución de Tamaño de partícula determina (DTP) y Densidad de los materiales (Picnómetro). Los materiales de partida fueron los siguientes:

El Sulfato de Calcio (HD) se obtuvo del hemidrato (HD) comercial de yesera Monterrey (Máximo) ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$). Este yeso (HD) fue calcinado a una temperatura de 500°C por 6 horas para la obtención de su fase anhidrita (ANH),

matriz base para la elaboración de pastas y morteros propuestos. El metacaolín (MK) se obtuvo de nombre comercial Glomax LL, el cual es un silicato de aluminio deshidroxilado producido por un calentamiento controlado a alta temperatura de un caolín fraccionado con agua. Mientras que, el agregado de arena sílica (AS) utilizado se compone de arena sílica 20-40R, pasante tamiz N-20(850 μ m) y retenido en el tamiz N-40(425 μ). Por otro lado, como activadores alcalinos se utilizaron el hidróxido de calcio (HC) y el hidróxido de sodio (HNa).

El hidróxido de calcio fue marca Piracal, de un 86% de CaOH₂, de acuerdo con la especificación del fabricante. Este activador se utilizó para activar la anhidrita en proporciones de 4% con base en el peso de la anhidrita y 4.28% para la reacción del metacaolín. Finalmente, el (HNa) empleado fue un granular industrial Na₂O: 77.5% y H₂O:22.5% para la activación alcalina del metacaolín con base en el contenido de óxido de silicio relación Si/Na de 1 a 4.

4.2 Etapa 2: Evaluación de distintas relaciones molares Si/Na en pastas compuestas por anhidrita y metacaolín.

En esta etapa se evaluaron distintas relaciones molares Si/Na en pastas compuestas por anhidrita (ANH) y metacaolín (MK) en diferentes proporciones, tiempos de curado, diferentes temperaturas de curado relación agua/cemento(a/c) y evaluación de resistencias mecánicas (Rc).

Para ello la etapa 2 se subdividió en dos etapas:

4.2.1 Etapa 2a): Consistió en la evaluación de diseños preliminares en pastas anhidrita-metacaolín con diferentes relaciones molares Si/Na, proporciones de sólidos, tiempo de curado, relaciones agua/cementante y evaluación de resistencias mecánicas (Rc).

Tabla 1. Tabla resumen de desarrollo experimental etapa 2a

Desarrollo Experimental:							
Etapa 2a	Evaluación de diseños preliminares en pastas anhidrita metacaolín con diferentes relaciones molares Si/Na, proporciones de sólidos, tiempo de curado, relaciones agua/cementante, relaciones solución/sólido y evaluación de resistencias mecánicas (Rc)						
Variab	a/c	Activante Si/Na (RM)	Proporciones (ANH-MK-HC) (%)	Tiempos de curado (días)	Temperatura de curado	Rc Kg/cm² (días)	Fluidez (cm) Medida
P-01	0.70	1	46-50 -4	1 y 7	23°C	1 y 7	N/A
	0.70	2	46-50 -4	1 y 7	23°C		
	0.70	2.5	46-50 -4	1 y 7	23°C		
	0.70	3	46-50 -4	1 y 7	23°C		
P-02	0.7	3.5	66-30-4	7	23°C	7	13
	0.7	4	66-30-4	7	23°C	7	9.6
P-03	0.7	0	46-50-4	3, 28	23°C	3,28	6
	0.7	4	46-50-4	3, 28	23°C	3, 28	8
	0.7	0	26-70-4	3, 28	23°C	3,28	6
	0.6	0	66-30-4	3, 28	23°C	3, 28	6
	0.6	4	66-30-4	3, 28	23°C	3,28	13

Para los diseños P-01, se realizaron ensayos de resistencia a la compresión (RC) de especímenes cúbicos de 2 pulgadas de lado, compuestos por el 46% anhidrita, 50% Metacaolín y 4% de hidróxido de calcio por sustitución en peso de la anhidrita [14]. El metacaolín se activó alcalinamente con hidróxido de sodio, utilizando relaciones molares Si/Na: 1, 2, 2.5 y 3[49]. La relación agua/cementante (a/c) de 0.70[37], para los diseños P-02, se realizaron ensayos de resistencia a la compresión (RC) de especímenes cúbicos de 2 pulgadas de lado, compuestos por 66% Anhidrita, 30% Metacaolín y 4% de hidróxido de calcio por sustitución en peso de la anhidrita. Posteriormente, se activó alcalinamente uno de los diseños con hidróxido de sodio de relación molar de Si/Na: 3.5, se ajustó la relación de Si/Na=3.5 a 4, para facilitar el pesaje del ONa_2 para la preparación de la solución hidróxido de sodio y luego evaluar los especímenes por resistencia a la compresión.

La fluidez se midió como referencia con la norma NMX-C-061, para determinar la facilidad de colocación de las pastas al momento de fabricar los cubos y evaluar a resistencia a la compresión con el activador alcalino en relación con las pastas de mismo proporcionamiento sin el activador. El curado en los diseños P-01 y P-02, se realizaron a temperatura ambiente de $23^{\circ}\text{C} \pm 3$ con humedad relativa de $98\% \pm 2\%$ a edades de 1 y 7 días.

En los diseños P-03 se realizaron especímenes cúbicos de 2 pulgadas, usando estas pastas como ajuste para el proporcionamiento, tiempo de curado y relación agua cemento. Las proporciones de Anhidrita fueron de 66%, 46% y 26%; Metacaolín en un 30%, 50% y 70%, se mantuvo el 4% de hidróxido de calcio por sustitución en peso de la anhidrita y evaluados por resistencia a la compresión como parámetro mecánico de selección. El curado en los diseños P-03, se realizó a temperatura ambiente de $23^{\circ}\text{C} \pm 3$ con humedad relativa de $98\% \pm 2\%$ a edades de 3 y 28 días. La edad de curado se prolongó para observar la diferencia en la resistencia a la compresión a edades diferente a 7 días evaluados en P-01 y P-02. Se midió la fluidez como referencia y observar el comportamiento de la pasta con el activador alcalino en relación con las pastas de mismo proporcionamiento sin el activador.

Los sistemas ensayados en la etapa preliminar P-01, P-02 y P-03, son sistemas compuesto por anhidrita y metacaolín activado de características hidráulica y alcalina. Los sistemas hidráulicos reaccionan con el agua formando productos de hidratación que endurecen bajo agua, mientras que los alcalinos son aluminosilicatos que reaccionan en un medio muy alcalino para formar productos que son silicoaluminatos alcalinos con propiedades cementantes.

En la etapa P-01, se presentaron 4 sistemas con el mismo proporcionamiento, tiempo de curado y relación agua/cemento donde se varió la relación molar Si/Na de 1 a 3 con la finalidad de ver la influencia del activante alcalino en estos proporcionamientos medido en base a la resistencia a la compresión a 7 días. Luego, para la etapa P-02, se varió la cantidad del material base anhidrita y se aumentó la relación Si/Na de 3.5 a 4 para ver el efecto del activador alcalino en el

nuevo proporcionamiento, se midió la fluidez como referencia para observar la trabajabilidad de las pastas y la demanda de agua.

En la etapa P-03, se fijó la relación molar Si/Na a 4 utilizándose en tres tipos de proporcionamiento, se prolongó la edad de curado para observar y evaluar la resistencia a 28 días, con la finalidad de ver el comportamiento de la resistencia a la compresión a un mayor periodo de tiempo, adicionalmente se midió la fluidez como referencia y observar el cambio debido a la disminución de la relación agua/cemento y así ver los efectos finales en los ensayos de resistencia a la compresión. La combinación de materiales en estos sistemas preliminares permitió observar el comportamiento reactivo que estos poseen, la demanda de agua y trabajabilidad ya que ambos componentes son de partículas muy finas y pequeñas, para así asegurar las actividades previas para el mezclado, proporcionamiento, cantidad de agua, colocación y curado.

4.2.2 Etapa 2b): En esta etapa se evaluaron diseños de pastas anhidrita-metacaolín a partir de los resultados obtenidos en las pruebas preliminares P-01, P-02 y P-03 con diferentes relaciones molares Si/Na, tiempos de curado, diferentes temperaturas de curado relación agua/cemento(a/c) y evaluación de resistencias mecánicas (Rc). Se definieron nuevos proporcionamiento aumentando la cantidad de anhidrita y de los activantes base hidróxido de calcio por adición para finalmente evaluar diseños de pastas tres diferentes relaciones molares Si/Na, proporciones de sólidos, temperatura de curado, tiempo de curado, relaciones agua/cementante (a/c) y evaluación de resistencia a la compresión (RC) a 1, 7,14,28, 56 y 91 días.

Tabla 2.: Tabla resumen de desarrollo experimental etapa 2b

Etapa 2b: Evaluación de diseños de pastas metacaolín a partir de los resultados obtenidos en las pruebas preliminares de la etapa 1 con diferentes relaciones molares Si/Na, tiempos de curado, diferentes temperaturas de curado relación agua/cemento(a/c) y evaluación de resistencias mecánicas (Rc).							
Pastas	a/c	Activante Si/Na	Proporciones (ANH-MK-HC) (%)	Tiempos de curado (días)	Temperatura de curado	Rc Kg/cm² (días)	Fluidez (cm) Medida
P-04	0.6	0	100-0-4	1,7,28,56,91	23°C	*	N/A
	0.6	0	70-30-8.29	1,7,28,56,91	23°C	*	N/A
	0.6	4	70-30-8.29	1,7,28,56,91	23°C	*	N/A
	0.6	0	50-50-11	1,7,28,56,91	23°C	*	N/A
	0.6	4	50-50-11	1,7,28,56,91	23°C	*	N/A
P-05 a	0.6	0	70-30-8.29	3,7,14,28,56,91	40°C	**	N/A
	0.6	2	70-30	3,7,14,28,56,91	40°C	**	N/A
	0.6	3	70-30	3,7,14,28,56,91	40°C	**	N/A
	0.6	4	70-30	3,7,14,28,56,91	40°C	**	N/A
	0.6	2	70-30-8.29	3,7,14,28,56,91	40°C	**	N/A
	0.6	3	70-30-8.29	3,7,14,28,56,91	40°C	**	N/A
	0.6	4	70-30-8.29	3,7,14,28,56,91	40°C	**	N/A
P-05 b	0.6	0	70-30-8.29	3,7,14,28,56,91	60°C	**	N/A
	0.6	2	70-30	3,7,14,28,56,91	60°C	**	N/A
	0.6	3	70-30	3,7,14,28,56,91	60°C	**	N/A
	0.6	4	70-30	3,7,14,28,56,91	60°C	**	N/A
	0.6	2	70-30-8.29	3,7,14,28,56,91	60°C	**	N/A
	0.6	3	70-30-8.29	3,7,14,28,56,91	60°C	**	N/A
	0.6	4	70-30-8.29	3,7,14,28,56,91	60°C	**	N/A

Para los diseños P-04, se realizaron especímenes cúbicos de 1 pulgada con proporciones de Anhidrita de 70% y 50%; Metacaolín en un 30% y 50%. Se decidió agregar 1/7 parte de hidróxido de calcio en base a el peso del metacaolín con la finalidad de alcalinizar el sistema y mejorar las resistencias mecánicas, además del 4 % en peso del hidróxido de calcio como parámetro fijo para la activación de

la anhidrita[14][50]. La activación alcalina del metacaolín con hidróxido de sodio fue de una relación molar de Si/Na=4, esta solución se preparó con 24 horas de anticipación.

Se decidió utilizar especímenes de 1 pulgada de lado para realizar mayor número de combinaciones y ahorrar el material disponible para este estudio[51], teniendo en cuenta que la principal característica a evaluar en las pastas es la resistencia a la compresión y la estabilidad mecánica. Se pesaron los polvos de anhidrita, metacaolín e hidróxido de calcio y la solución de hidróxido de sodio. Los polvos se almacenaron en bolsas de plástico, el método de mezclado se realizó de acuerdo con la normativa NMX-C-085-ONNCCE/ ASTM-C305. Las pastas se colocaron en moldes de acrílico de 1 pulgada de lado

La relación agua cemento fue de 0.6, el curado se realizó a temperatura ambiente de $23^{\circ}\text{C} \pm 3$ y una con humedad relativa del $98\% \pm 2\%$ a 1, 7, 28, 56 y 91 días. Posteriormente, se evaluó la resistencia a la compresión en especímenes de 1" a 1, 7, 28, 56 y 91 días de curado.

En esta etapa buscaba mejorar la resistencia a la compresión a partir de la modificación de los activantes alcalinos en polvo como el hidróxido de calcio manteniendo la relación molar mayor Si/Na= 4. Finalmente, en las pastas P-05 se fijaron los proporcionamientos de 70% anhidrita y 30% metacaolín. La diferencia en resistencia a la compresión con otros sistemas no fue significativa y una de las finalidades es reforzar al material de partida y no sustituirlo en cantidades tan grandes como el 50% en peso. La relación utilizada de agua cemento fue de 0.6 y una relación molar de Si/Na=4.

Una vez establecidos estos parámetros, se fabricaron cubos de 1 pulgada de lado con tres diferentes relaciones molares Si/Na: 2, 3 y 4. Posteriormente, se sometieron a temperaturas de curado de 40°C y 60°C por 24 horas, para luego iniciar el curado a temperatura ambiente de $23^{\circ}\text{C} \pm 3$ a 1, 7, 28, 56 y 91 días.. La temperatura de curado inicial no fue mayor a 60°C , debido a que estudios realizados en pastas con base anhidrita, describen que a partir de 50°C la estructura de la anhidrita se altera[12]. La activación alcalina del metacaolín con

hidróxido de sodio para estos diseños fue de Si/Na: 2, 3 y 4. Mientras que, la relación agua cemento fue de 0.6. La temperatura de curado fue de $23^{\circ}\text{C} \pm 3$ con humedad relativa de $98\% \pm 2\%$. Posteriormente, se evaluó la resistencia a la compresión en especímenes de 1 pulgada a 1, 7, 28, 56 y 91 días de curado. El método de mezclado se realizó de acuerdo con la normativa NMX-C-085-ONNCCE/ ASTM-C305.

4.3 Etapa 3: Elaboración de Morteros de sistemas anhidrita-metacaolín

A partir de los resultados obtenidos en la etapa 2 se seleccionaron tres diseños de mayor resistencia a la compresión para la elaboración de cubos de morteros de 2 pulgadas de lado identificados como diseños M-01. El mezclado de los morteros se ejecutó de acuerdo con NMX-C-085-ONNCCE/ ASTM-C305. La norma NMX-C-061-ONNCCE recomienda que la cantidad de agua de mezclado en cementantes diferentes al CPO, debe ser la que produzca una fluidez de $110 \pm 5\%$, y para mortero estándar de CPO la relación agua/cemento de 0.485 para lograr la misma fluidez. El curado se realizó a temperatura ambiente de $23^{\circ}\text{C} \pm 3$, los especímenes fueron colocados en un ambiente con una con humedad relativa de 100%.

Para sistemas compuestos base yeso no existe una normativa y en este caso es una combinación de un cementante hidráulico y un cementante activado alcalinamente, por tanto, se optó por utilizar la normativa NMX-C-085-ONNCCE como referencia, para la elaboración de los morteros M-01 se determinó la trabajabilidad ajustando los diseños a una fluidez de $110 \pm 5\%$. Para los diseños Anhidrita -Metacaolín la demanda en cantidad de agua de mezclado a diferencia de los morteros de CPO, es mayor debido a la cantidad de fino provenientes del metacaolín, pudiendo verse afectada la resistencia a la compresión ya que la relación agua/cemento y la trabajabilidad son los parámetros que definen la resistencia mecánica de los morteros de cementos. Para los morteros M-02 se disminuyó la relación agua/cemento de manera de llevarla a una relación parecida a la del mortero estándar de CPO de 0.485, , con la finalidad de ver como es el comportamiento en la resistencia a la compresión de estos morteros, la trabajabilidad fue la medida. Los resultados en ambos diseños no pueden ser

comparados entre si ya que poseen características de relación a/c diferente y lo que se busco es observar el comportamiento de la resistencia a la compresión al tener relación a/c parecidas a la de un CPO estándar comparando en primer caso la fluidez de $110 \pm 5\%$. y en segundo caso una trabajabilidad de 0.5. Además, se elaboraron barras para verificar la longitud como parámetro de la estabilidad dimensional, según ASTM- C157/C157M. Se extrajeron muestras de los ensayos a compresión y se colocaron en metanol para posteriormente realizar pruebas de análisis de DRX, SEM-EDS y TGA:

Tabla 3.: Tabla resumen de desarrollo experimental etapa 3

Etapa 3:							
Elaboración de morteros de sistemas anhidrita-metacaolín con mayor resistencia mecánica, para analizar la estabilidad mecánica y la relación con la microestructura de morteros los sistemas con mayor resistencia a la compresión en condiciones de curado a temperatura ambiente. Los ensayos realizados serán: resistencia a la compresión 1,7, 28,56 y 91 días, flexión, expansión, SEM-EDS, DRX y TGA:							
Diseños	a/c	Activante Si/Na (RM)	Proporciones (ANH, MK, HC)	Tiempos de curado (días)	Temperatur a de curado	Rc Kg/cm² (días)	Fluidez (cm) Medida
M-01	0.6	0	70-30-8.29	3,7,14,28,56,91	23°C	**	10.5
	0.6	4	70-30	3,7,14,28,56,91	23°C	**	10
	0.6	4	70-30-8.29	3,7,14,28,56,91	23°C	**	11
M-02	0.5	0	70-30-8.29	3,7,14,28,56,91	23°C	**	6
	0.5	4	70-30	3,7,14,28,56,91	23°C	**	6
	0.5	4	70-30-8.29	3,7,14,28,56,91	23°C	**	7

4.3.1 Equipos y Técnicas de Caracterización:

Los equipos y técnicas de caracterización más importantes utilizados durante el estudio, se describen a continuación, no se describen las técnicas de caracterización de las pastas y morteros en estado fresco:

4.3.1.1 Difracción de Rayos X (DRX): Marca PANalytical JEOL Modelo JSM-LV y el software para visualizar las micrográficas es SEM Main Jeol JSM-6510 LV.

4.3.1.2 Fluorescencia de rayos x (FRX): Marca Panalityca modelo EPSILON 3-XL Software EPSILON.

4.3.1.3 Distribución de tamaño de partículas (DTP): Microtac3000-Flex Software Operación Manual.

4.3.1.4 Densidad de los Materiales (Picnómetro): Marca Quatachrome Instrumentes de 3 celdas, modelo Multi Pycnometer Pentpyc 5200ex.

4.3.1.5 Análisis Termogravimétrico (TGA): Análisis Técnico Simultaneo, STA 6000 Perkin Elmer.

4.3.1.6 Maquina Universal Instaron (RC): Pruebas Mecánicas de los materiales.

4.3.2 Técnicas de Caracterización:

A continuación, se describen brevemente las técnicas de caracterización más utilizadas durante el estudio, usadas tanto en los materiales de partidas como en los morteros finales.

4.3.2.1 Difracción de Rayos X (DRX):

Esta técnica se basa en los principios de la óptica, por la interacción de la radiación electromagnéticas que viaja en ondas, donde cada tipo de onda tiene una longitud de onda característica. Cuando una onda golpea un objeto sólido esta incide con un ángulo entre el haz incidente y la normal al plano de la red de

reflexión igual al ángulo de incidencia, cumpliéndose una interferencia constructiva neta que cumple con la ecuación de Bragg:

$$N\lambda = 2d \text{ Sen}\Theta \quad (1)$$

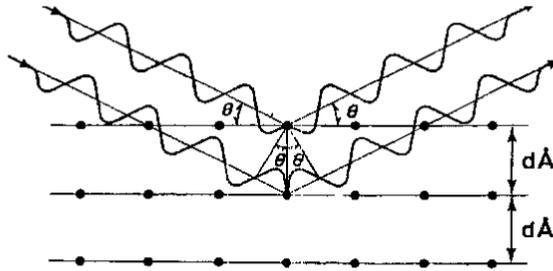


Figura 5. Representación Gráfica de la ley de Bragg [52]

En donde:

N: Orden de las Reflexiones.

λ : Longitud de onda del haz de rayos X.

d: Espacio interpelaran.

Sen Θ : ángulo de incidencia.

En un equipo de difracción de rayos X, una fuente dispara rayos X a una muestra, donde la fuente y el detector se mueven junto a través de varios ángulos de incidencia manteniendo la misma relación ángulo de incidencia igual al ángulo de reflexión, generando una medición de las lecturas de intensidad en el detector como una función del ángulo de incidencia con el que se construye un difractograma donde cada pico corresponde a un plano diferente en el cristal. La difracción de rayos X para un determinado material describe un patrón que consiste en un pico de intensidad variable en ángulo de difracción o la posición de los picos determinados por simetría y el tamaño de la celda unitaria a través de la ley de Bragg antes descrita. La intensidad relativa que caracteriza las diferentes estructuras cristalinas produce un patrón de posición máxima que permite identificar la presencia de estructura cristalinas en muestras desconocidas.

4.3.2.2 La fluorescencia de rayos x (FRX):

Esta técnica permite determinar el análisis químico elemental en óxidos, tanto cualitativo como cuantitativo en los materiales y algunos líquidos. El término de fluorescencia se utiliza para denominar al fenómeno por el cual la absorción de radiación de una energía específica genera reemisión de radiación de una energía generalmente menor. También, se define como una técnica de espectroscopia que utiliza emisiones o fluorescentes de radiación X a partir de la excitación de una muestra con fuentes de radiación X [52]. Esta radiación incide expulsando los electrones de las capas internas del átomo, los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes y el exceso energético resultante de esa transición se disipa en forma de fotones, tradición fluorescente o secundaria con una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos y una intensidad relacionada con la concentración de elementos de la muestra.

4.3.2.4 Distribución de tamaño de partículas (DTP):

El análisis de tamaño de partículas mediante difracción láser permite determinar con gran precisión de $0.001\mu\text{m}$ la distribución de la muestra a analizar, utilizando diodos láser, las mediciones pueden realizarse por vía húmeda utilizando alcohol isopropílico dispersados o bien se puede realizar por vía seca.

4.3.2.5 Densidad de los Materiales (Picnómetro):

Se determina mediante la detección de cambio de presión colocando una muestra de peso conocido en una cámara de volumen conocido y presurizado a una presión con desplazamiento de gas en este caso, es nitrógeno. La muestra se estabiliza, abriendo una válvula que permite que el gas se expanda a una cámara de referencia cuyo volumen se conoce. Se estabiliza, y se registra esta presión. Esta diferencia de presiones combinado con el volumen conocido de la cámara de muestra varia permitiendo que volumen de la muestra se determine por medio de la ley de gases[53]. Una vez determinado el volumen de la muestra se puede calcular la densidad.



Figura 6. Pícnómetro: (Pentpyc. Instrumentos de 3 celdas)[53].

4.3.2.6 Análisis Termogravimétrico/Análisis Térmico Diferencial (TGA/DTA):

Al aplicar un tratamiento térmico a un material este puede experimentar desde cambios físicos y químicos que se reflejan en el peso, propiedades mecánicas y cristalinidad. El análisis Termogravimétrico (TGA), determina el cambio de peso que experimenta una muestra al ser calentada a una velocidad uniforme[52]. Se utiliza generalmente para identificar las fases de hidratación para confirmar las fases cristalinas y amorfas encontradas en el (DRX). El análisis térmico diferencial (DTA), mide la diferencia de temperatura entre una muestra y un material de referencia cuando es sometido al mismo proceso de calentamiento.

4.3.2.7 Microscopia Electrónica de Barrido /Espectroscopia por dispersión de energía:

La microscopia es un recurso utilizado en el estudio de materiales, para determinar características que no son visibles al ojo humano. La microscopia electrónica consiste en un haz de luz de electrones de alta energía (radiación

electromagnética) enfocado como fuente para la imagen, con una longitud de onda efectiva de un haz de electrones de 0.003 nm que permite la resolución de detalles más finos.

Consiste en una micrografía para analizar la morfología de un objeto y su composición elemental a partir de la emisión de rayos X o radiación electromagnética sobre la muestra. Los rayos dispersados incidentes de los electrones son utilizados para proyectar una imagen mostrada en un monitor de alta resolución y detalle, utilizando un sistema de captura de imagen digital para impresión y análisis de alto costo. Adicionalmente, las preparaciones de las muestras deben ser películas muy delgadas de material que permita que una cantidad suficiente del haz de electrones pase.

La espectroscopia por dispersión de energía (EDS), utiliza software para el análisis cuantitativo que permite saber el número atómico, absorción y fluorescencia realizado sobre una superficie plana. El (EDS) se limita a volúmenes pequeños, las contribuciones del área alrededor y por debajo del objeto analizado puede errar los análisis, en caso de los cementos compuestos la matriz de los productos de hidratación será una mezcla de fases repetida en cada materia prima usada.

4.3.2.8 Resistencia a la compresión (RC):

La resistencia a la compresión es un análogo directo para ensayo de tracción, se realiza en casos en donde se necesita o se espera que el material soporte grandes fuerzas a compresión[19]. Es también definida como la carga máxima de aplastamiento a la que está sometido un material, esta se calcula dividiendo la carga máxima aplicada por el área transversal del espécimen ensayado.

Es uno de los parámetros más utilizados y de principal interés en la construcción del cual se deriva la aplicación y uso de los materiales. Para los especímenes de concreto, la resistencia a la compresión (RC) es la medida máxima de resistencia a carga axial de especímenes de concreto expresada en kilogramos por centímetros cuadrados (Kg/cm^2) o mega pascal (MPa) a una edad de 28 días. Se

puede utilizar otras edades de ensayo de resistencia a la compresión en concretos, pero es importante saber la resistencia a los 28 días y la resistencia a otras edades[7]. La resistencia a los 7 días se estima que es un 75% de la resistencia a los 28 días y a 56 y 91 días serian un 10% y 15% mayores a los 28 días.

La determinación de la resistencia a la compresión se obtiene a través de ensayos en probetas cilíndricas para concreto y en probetas cubicas generalmente para morteros. La resistencia a la compresión es una propiedad principalmente física y usada en cálculo para diseños de puentes, edificios y otras estructuras[7]. La resistencia a la compresión se ve afectada directamente por la relación agua /cemento, así como otros factores como el tamaño de partícula del cementante, condiciones de curado y método de ensaye. La resistencia a la compresión se calculó con la formula (2):

$$RC(MPa): P/A * 0.098 \quad (2)$$

Donde:

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

A=a*b lados de cubo (cm)



Figura 7. Ensayo de compresión de cilindros de 15x30 cm [7].

CAPITULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

5.1 Etapa 1: A continuación, se presenta la caracterización de los materiales de partida según las pruebas descritas a continuación: Difracción de rayos X (DRX), Fluorescencia de rayos X (FRX), El Análisis Distribución de Tamaño de partícula determina (DTP) y Densidad de los materiales (Picnómetro).

5.1.1 Fluorescencia de rayos X (FRX): Se muestran los resultados de las composiciones químicas de la cal, el metacaolín y la anhidrita:

Tabla 4.: Fluorescencia de rayos X

Material	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	FeO ₃	SnO ₂
Cal	0.0 %	2.612 %	0.218 %	2.786 %	588.2 ppm	0.292 %	93.80 %	60.6 ppm	998.4 ppm	596.9 ppm
Anhidrita	0.0	0.124 %	0.366 %	1.879 %	66.4 %	0.142 %	30.82	98.3 ppm	940.5 ppm	845.4 ppm
Metacaolín	0.177 %	0.187 %	25.860 %	72.690 %	0.0	830.9 ppm	177.8 ppm	0.645 %	0.321 %	0.0 ppm

La tabla 4, describe los componentes presentes y principales para las reacciones en los cementantes:

La cal viva compuesta por el 93.80% de óxido de calcio CaO y 2.18% MgO, que al reaccionar con el agua forma el hidróxido de calcio. Este hidróxido es el encargado de acelerar la hidratación y elevar en pH en las pastas y morteros de prueba. La anhidrita o yeso anhidro presenta óxido de azufre SO₃ (66.4) % y óxido de calcio CaO (30.82) %, a partir de la calcinación del hemidrato comercial por 6 horas a 500°C similar a trabajo reportado en [13]. El metacaolín está compuesto principalmente de SiO₂ (72.69%) y Al₂O₃ (25.86%), que podrían ser suficientes para la activación alcalina y clasificándose según la norma ASTM C618 como puzolana clase N. por contener más de un 70% de estos óxidos.

5.1.2 Resultados de la difracción de rayos X (DRX): La grafica siguiente, describe los DRX de la anhidrita, Hidróxido de Calcio y Metacaolín utilizado.

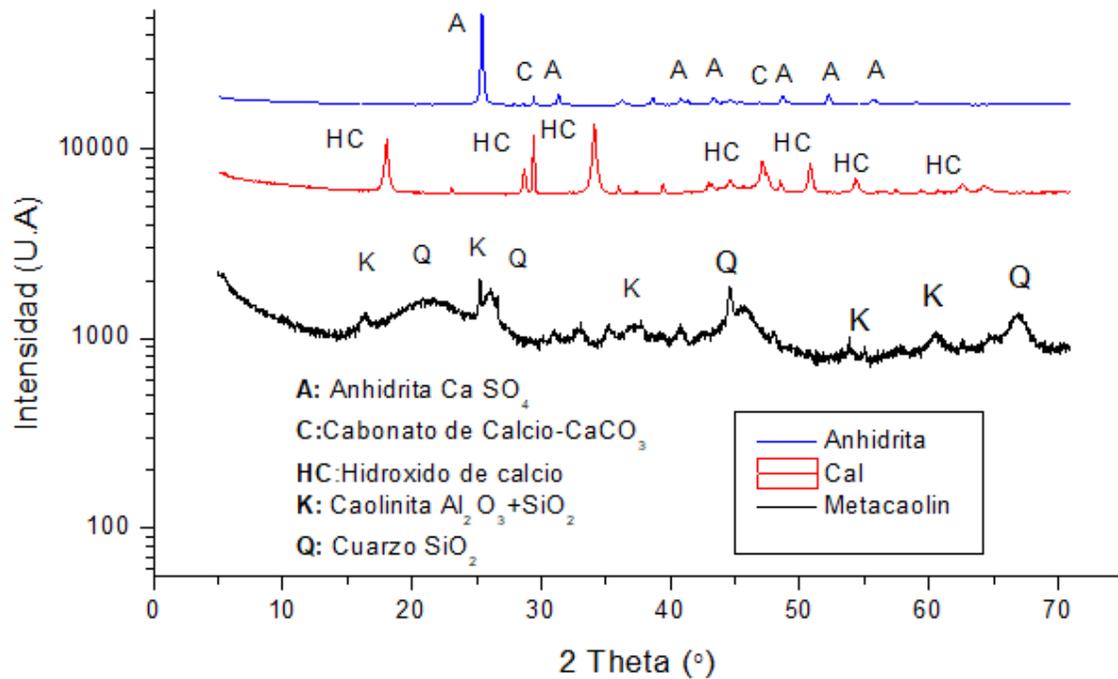


Figura 8. Patrón de difracción de rayos x (DRX): anhidrita, metacaolín y cal hidratada.

La figura 6, muestra en azul, la fase cristalina de la cal hidratada compuesta principalmente por el hidróxido de calcio o porlandita $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La anhidrita o yeso anhidro está representada en grafico de líneas rojas rojo dos picos de carbonatos de calcio. Por otra parte, el DRX del metacaolín, muestra un material amorfo 2θ entre 15° y 35° que contiene cuarzo y caolinita.

5.1.3 Distribución de Tamaño promedio de Partículas (D50):

Se presenta la distribución de tamaño promedio en micrones de la distribución por área calculada a partir de la distribución por volumen. Esto representa la información, sobre la distribución de la superficie de área.

Tabla 5: Distribución de Tamaño promedio de Partículas (D50) del hidróxido de calcio

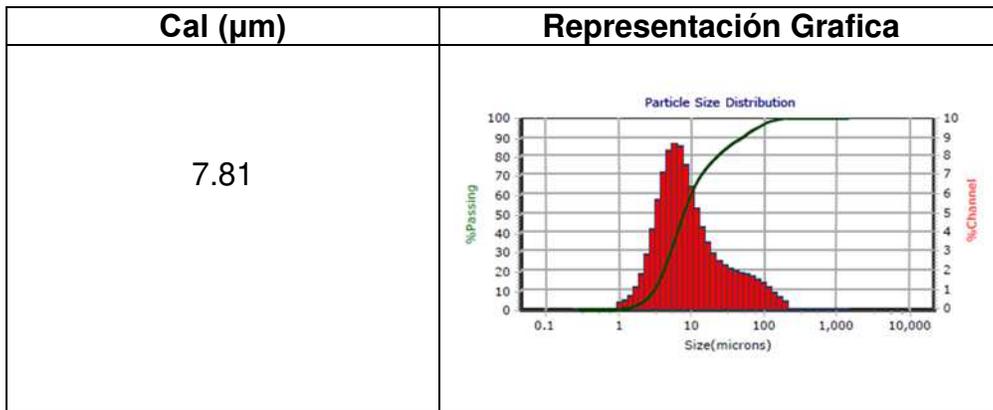


Tabla 6: Distribución de Tamaño promedio de Partículas (D50) de la anhidrita.

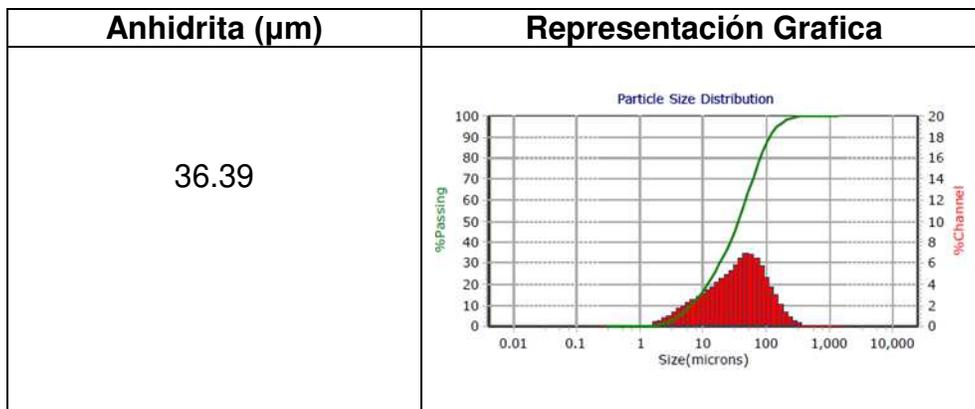
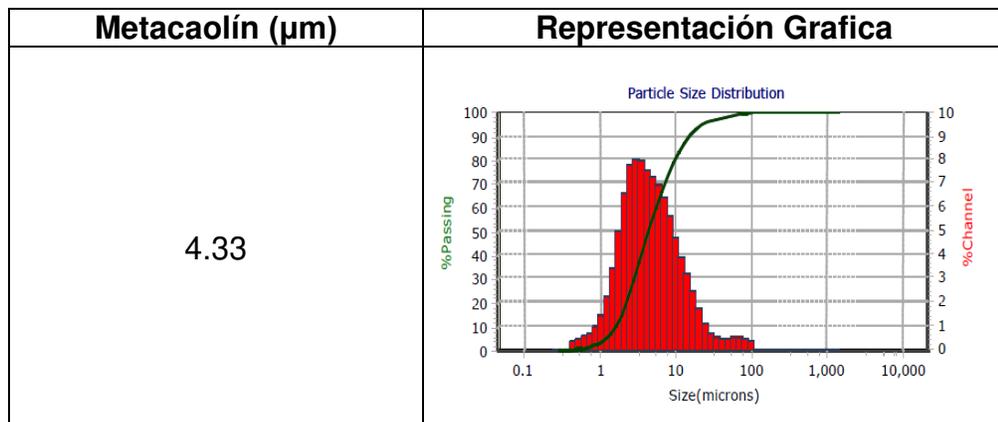


Tabla 7: Distribución de Tamaño promedio de Partículas (D50) Metacaolín.



la anhidrita es un material que tiene una dispersión baja, con una distribución de tamaño de particular de 36.39 μm y cuenta con una finura necesaria para las reacciones hidráulicas con el agua y las reacciones alcalina. El tamaño promedio de partículas del metacaolín es aproximadamente de una novena parte correspondiente al de tamaño promedio de partículas de la anhidrita. Las partículas cuando son muy pequeñas suelen disolverse más rápidamente en comparación con otras sustancias más grandes, en matrices cementantes. Por otra parte, la reactividad del Metacaolín es influenciada por el alto contenido de sílice, aluminio y por la distribución del tamaño de partículas que es de 4.33 μm , **que facilita la disolución en presencia de un activante alcalino** Estos datos son importantes para entender los mecanismos de hidratación, la demanda de agua y la dispersión a la hora de definir los proporcionamientos de una matriz cementante.

Tabla 8.: Densidad de los materiales (picnómetro), densidades de la Anhidrita, Metacaolín e Hidróxido de calcio. (ASTM D 1475).

Material	Densidad promedio en (g/cm³)
Anhidrita (ANH)	2.61
Metacaolín (MK)	2.66
Hidróxido de Calcio (HC)	2.20
Arena sílica 20-40 (AS)	2.70

Este dato es importante para establecer y definir los proporcionamiento de la pastas y morteros compuestos.

5.2 Etapa 2: La nomenclatura utilizada para la descripción de los morteros y pastas se presentan en el siguiente orden: Anhidrita (%ANH), Metacaolín (%MK), Hidróxido de calcio (%HC), relación molar silicio/sodio (%Si/Na), relación agua/cemento (a/c), y edad de curado en días (D).

5.2.1 Etapa 2a:

Los diseños preliminares P-01, P-02 y P-03, compuestos por anhidrita y metacaolín son de características diferentes por ello, se realizaron diseños preliminares para definir las actividades previas de mezclado, proporcionamiento, cantidad de agua, colocación para la fabricación de cubos y curado.

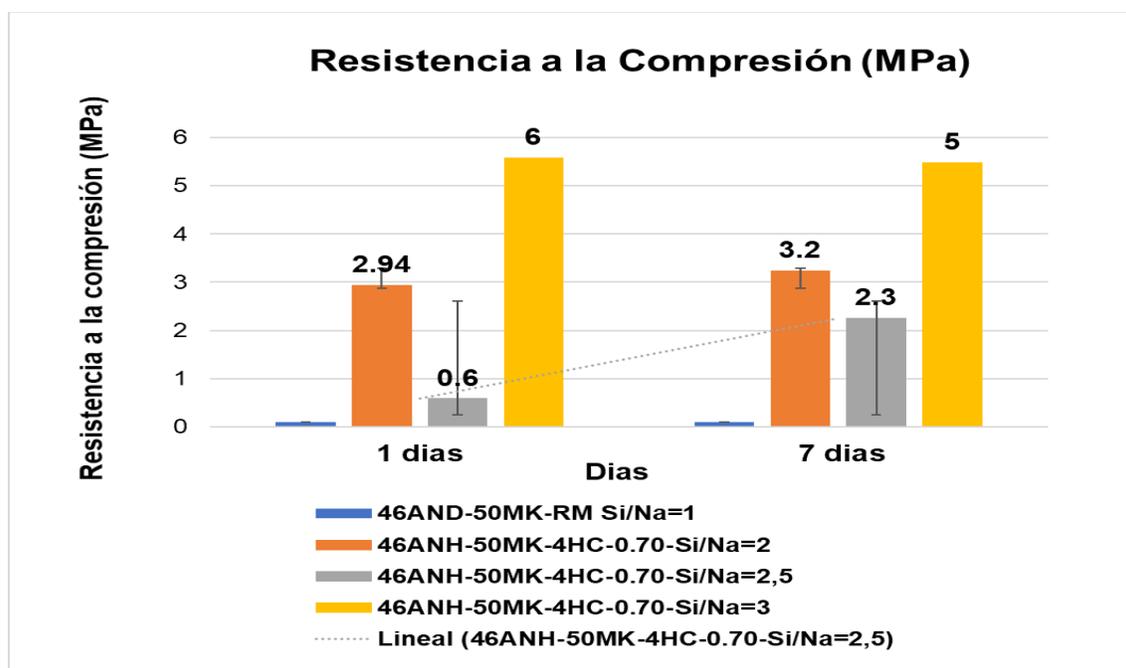
El metacaolín se activó alcalinamente con hidróxido de sodio, utilizando relaciones molares Si/Na: 1, 2, 2.5 y 3[49]La relación agua/cementante (a/c) de 0.70[37]Posteriormente, se activó alcalinamente uno de los diseños con hidróxido de sodio de relación molar de Si/Na: 3.5, se ajustó la relación de Si/Na=3.5 a 4, para facilitar preparación de la solución hidróxido de sodio y donde se verifico que a una relación molar Si/Na cercanas a 1 en combinaciones anhidrita metacaolín ocurren reacciones muy rápidas ,que aceleran el endurecimiento de las pastas. Luego estos especímenes fueron evaluados por medio de la prueba de resistencia a la compresión.

Los proporcionamientos en gramo (g) se describen a continuación:

Tabla 9. Proporcionamiento de las pastas etapa 2,

	Proporciones (ANH-MK-HC) (%)	Anhidrita (ANH) (g)	Metacaolí n (MK) (g)	Hidróxido de calcio (HC) (g)	Agua (g)	Na2OH (77%Na2O+ 23%H2O) (g)	a/c	Solución /sólido	SiO ₂ /NaOH (RM)
P-01	46-50 -4	601	653	52	475	386	0.70	0.28	1.0
	46-50 -4	601	653	52	519	232	0.70	0.38	2.0
	46-50 -4	601	653	52	547	190	0.70	0.36	2.5
	46-50 -4	601	653	52	541	155	0.70	0.37	3.0
P-02	66-30-4	657	298	40	680	82	0.70	0.63	3.5
	66-30-4	657	298	40	682	72	0.70	0.64	4.0
P-03	46-50 -4	456	507	41	711	0	0.70	1.41	0.0
	46-50 -4	456	507	41	685	91	0.70	1.59	4.0
	26-70-4	266	716	41	718	0	0.70	0.70	0.0
	66-30-4	719	327	44	658	0	0.60	0.60	0.0
	66-30-4	719	327	44	641	60	0.60	0.55	4.0

Los resultados de resistencia a la compresión a 7 días de las pastas P-01, indican que los especímenes con mayor resistencia a la compresión son los del diseño 46ANH-50MK-4HC-0.7-Si/Na=3 en comparación con los diseños de relaciones molares 46ANH-50MK-4HC-0.7-Si/Na= 2, 2.5. Los diseños 46ANH-50MK-4HC-0.7-Si/Na=2 y 2.5, se pudieron mezclar y moldear, pero fueron pastas de difícil compactación, el efecto se pudo reflejar al desmoldar los especímenes y en los resultados de la resistencia a la compresión. El diseño 46ANH-50MK-4HC-0.7-Si/Na=1, endureció de manera casi inmediata, imposible de mezclar debido a la alta alcalinidad del sistema y la rapidez de las reacciones[51]. Las combinaciones descritas para los diseños P-01 fueron pastas poco trabajables, por lo cual no se pudo medir la trabajabilidad.



.Figura 9. Resistencia a la compresión (MPa). Pasta P-01



Figura 10.: Cubos de Pastas P-01. Diseños: a) 46ANH-50MK-4HC-0.7-Si/Na=2, b) 46ANH-50MK-4HC-0.7-Si/Na=2,5, c) 46ANH-50MK-4HC-0.7-Si/Na=3

A partir de referencia sobre el estudio de pastas de sulfato de calcio de desecho y yeso comercial fase anhidrita- escoria y de alto- horno microsílíce[14], con proporciones de 50%, 60% y 70 % de contenido de anhidrita se plantearon los proporcionamientos descritos en la tabla 9, a los cuales se le realizaron las pruebas de resistencia a la compresión.

Los resultados de la resistencia a la compresión de pastas P-02, 66ANH-50MK-4HC-0.7-Si/Na=3.5 y 46ANH-50MK-4HC-0.7, se observó una diferencia de 6 MPa de la pasta con el activador alcalino Si/Na=3.5 en comparación con la pasta sin el activante alcalino. En los diseños P-02 se varió la cantidad de anhidrita y metacaolín y los resultados del diseño 66ANH-30MK-4HC-0.7-Si/Na=3.5 resistencia a la compresión a 7 días de 6 MPa es similar al diseño 46ANH-50MK-4HC-0.7-Si/Na=3 de las pastas P-01, esta similitud en las resistencias puede deberse a que el hidróxido de sodio no está reaccionando de manera efectiva a la edad de 7 días de curado en los dos especímenes de diferentes proporciones presentados.

Se midió la trabajabilidad de estas pastas como referencia, para el diseño 66ANH-30MK-4HC-0.7-Si/Na=3.5 fue de 13 cm y para el diseño 66ANH-30MK-4HC-0.7 fue de 9.6 cm, en comparación con la norma NMX-C-061-ONNCCE que recomienda que la cantidad de agua de mezclado en cementantes diferentes al CPO, debe ser la que produzca una fluidez de $110 \pm 5\%$, y para mortero estándar de CPO la relación agua/cemento de 0.485 para lograr la misma fluidez. Se observa que los sistemas con activante alcalino experimentan mayor fluidez.

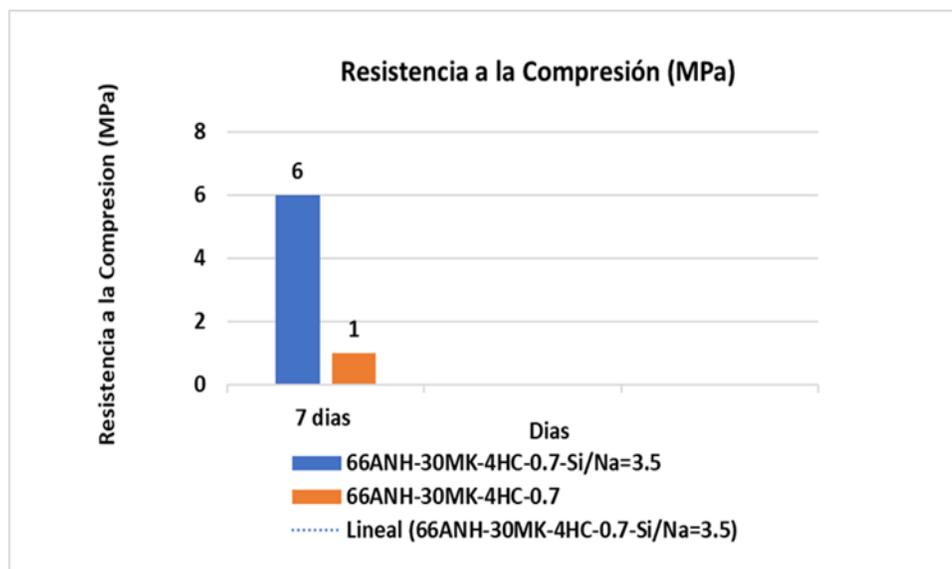


Figura 11: Resistencia a la compresión (MPa). Pastas P-02

En los resultados de la resistencia a la compresión de pastas P-03, se observó que el diseño 66ANH-30MK-4HC-0.6 fue mayor que 66ANH-30MK-4HC-0.6-Si/Na=4 con el activante alcalino a los 28 días. Los sistemas 46ANH-50MK-4HC-0.6 y 46ANH-50MK-4HC-0.6-Si/Na=4 alcanzaron resistencia a la compresión muy similares a los 28 días.

El sistema con mayor cantidad de metacaolín 26 ANH-70MK-4HC-0.7 experimento resistencia a la compresión muy bajas a los 28 días en comparación con los demás sistemas de las pastas P-03.

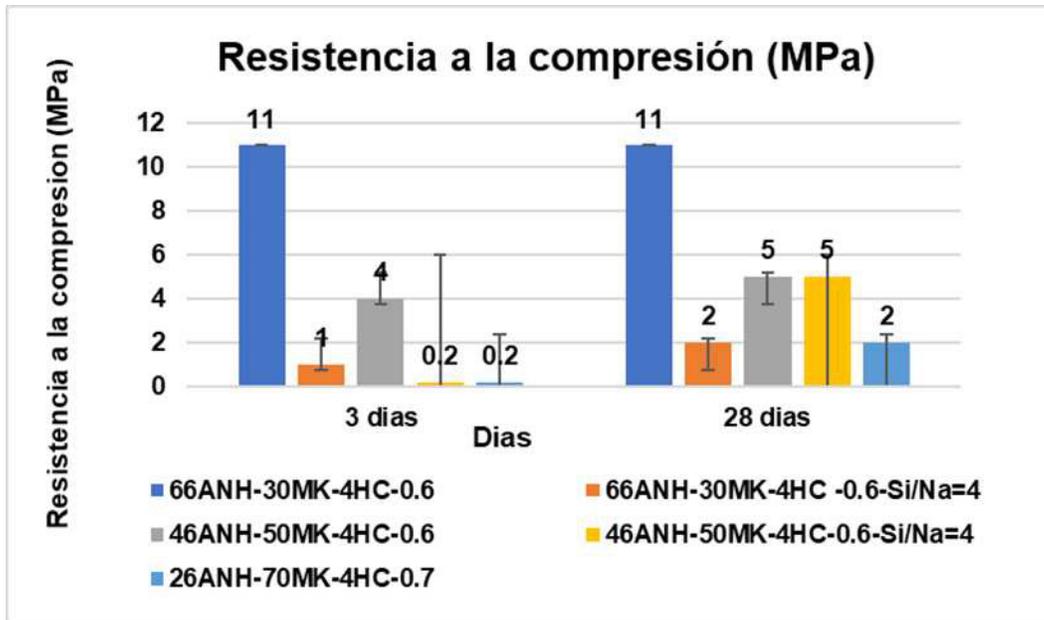


Figura 12: Resistencia a la compresión (MPa). Pastas P-03.

5.2.2 Etapa 2b:

Las combinaciones evaluadas en las pastas P-01, P-02 y P-03 reflejan en general resistencias muy bajas, esto pueden deberse a que el 4% hidróxido de calcio utilizado para activar a la anhidrita este reaccionando con el metacaolín adicional al hidróxido de sodio. Como el metacaolín reacciona con hidróxidos, la cantidad de hidróxido de calcio suministrada para activar la anhidrita pudo estar reaccionando con el metacaolín por ello, se decidió agregar 1/7 parte de hidróxido de calcio en base a el peso del metacaolín con la finalidad de alcalinizar el sistema y mejorar las resistencias mecánicas, además del 4 % en peso de la anhidrita como parámetro fijo para la activación de la anhidrita[14][50].

Tabla 10. Proporcionamiento de las pastas etapa 2b (g)

	Proporciones (ANH-MK-HC) (%)	Anhidrita (ANH)	Metacolin (MK)	Hidróxido de calcio (HC)	agua	NaOH	a/c	Solución/Sólido (l/S)	SiO ₂ /NaOH RM
P-04	100-0-4	1122.88	0	46.79	701.83	0	0.6	0.6	0
	70-30-8.29	716.52	348.33	96.26	696.69	0	0.6	0.60	0
	70-30-8.29	716.52	348.33	96.26	682	50	0.6	0.56	4
	50-50-11	450.67	577.78	127.11	693.37	0	0.6	0.6	0
	50-50-11	450.67	577.78	127.11	670	81	0.6	0.54	4
P-05a	70-30-8.29	716.52	348.33	96.26	696.69	0	0.6	0.60	0
	70-30	816.40	349.88	0	671	100	0.6	0.53	2
	70-30	816.40	349.88	0	681	87	0.6	0.54	3
	70.30	816.40	349.88	0	685	65	0.6	0.56	4
	70-30-8.29	716.52	348.33	96.26	668	100	0.6	0.53	2
	70-30-8.29	716.52	348.33	96.26	678	66	0.6	0.55	3
	70-30-8.29	716.52	348.33	96.26	682	50	0.6	0.56	4
P-05b	70-30-8.29	716.52	348.33	96.26	696.69	0	0.6	0.60	0
	70-30	816.40	349.88	0	671	100	0.6	0.53	2
	70-30	816.40	349.88	0	681	87	0.6	0.54	3
	70.30	816.40	349.88	0	685	65	0.6	0.56	4
	70-30-8.29	716.52	348.33	96.26	668	100	0.6	0.53	2
	70-30-8.29	716.52	348.33	96.26	678	66	0.6	0.55	3
	70-30-8.29	716.52	348.33	96.26	682	50	0.6	0.56	4

Esta adición de hidróxido de calcio mejoró la resistencia a la compresión de todos los sistemas P-04, los valores reflejados en la resistencia a la compresión en los sistemas 50AND-50MK-11HC-0.6 y 50AND-50MK-11HC-0.6- Si/Na=4, fueron muy cercanos a los 17 MPa a los 91 días curado a temperatura ambiente. Estos especímenes marcan una diferencia con la pasta de referencia 100ANH-4HC que no superó los 7 MPa a los 91 días. A edades de 1,7y 28 días, se observaron valores muy bajos en la resistencia a la compresión en los especímenes 50AND-50MK-11HC-0.6- Si/Na=4, y 70AND-30MK-8.29 HC-0.6- Si/Na=4, pero a 56 días experimentaron un aumento en de aproximadamente el 45% y aumentó de

manera gradual en todos los especímenes menos en el diseño 100ANH-4HC-0,6. Este aumento se debe al aumento de la alcalinidad en todos los sistemas menos en la referencia 100ANH-4HC-0,6. Esto puede deberse a que en los diseños P-01 la relación líquido/sólido (l/s) es mayor y las disoluciones son menos aceleradas, ya que el agua en exceso o el agua no absorbida queda en los espacios vacíos evitando que las partículas de los cementantes se hidraten lo suficiente para cumplir su función de aglomerante disminuyendo la resistencia, mientras que las relaciones líquido/sólido (l/s) bajas conduce a la aceleración de las disoluciones y por ende mayores resistencias.

Algunos autores describen que, en materiales activados alcalinamente en presencia de calcio, cuando la concentración del activador alcalino es alta una gran cantidad de iones hidroxilo en fase líquida impiden la disolución del hidróxido de calcio, es decir el calcio disminuye su disolución, registrando cationes de calcio insuficientes para la formación y producir la precipitación del silicato de calcio hidratado, sin embargo la sílice y la alúmina contenidas en este caso en el metacaolín aumentan su solubilidad para la formación del aluminosilicatos de sodio[54] [23]. Los sistemas anhidrita metacaolín descritos en este estudio pudieran estar presentado un retaso en el mecanismo de formación del silicato de calcio hidratado por la cantidad de calcio presente en los sistemas y retrasando la disolución del metacaolín y registrando la formación de productos hidratados con resistencia a la compresión elevadas a 56 días.

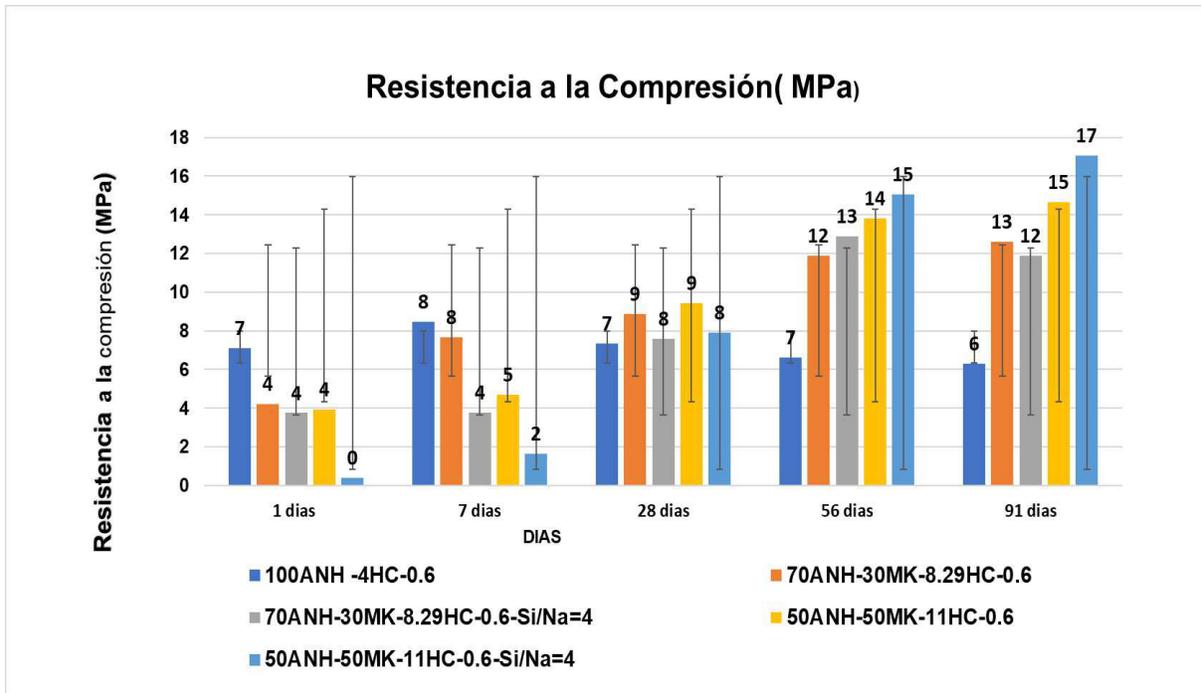


Figura 13. Resistencia a la compresión (MPa). Pastas P-04.

A partir de los diseños P-04, se definieron los diseños P-05 dividiéndose en: P-05a y P-05b sometidos a temperatura de curado de 40°C y 60°C por 24 horas, con el objetivo de acelerar la activación alcalina del metacaolín. Los sistemas 70ANH-30MK-8.29HC-0.6-Si/Na=2,3 y 4 experimentaron las mayores resistencias a en las dos condiciones de temperaturas de 40°C y 60 °C por 24 h. Mientras que los sistemas 70ANH-30MK-0.6-Si/Na=2,3 y 4 sin hidróxido de calcio registraron resistencia a la compresión menores. De igual manera los sistemas de referencia ANH-30MK-8.29HC-0.6 sometidos a temperaturas de curado de 40°C y 60 °C mostraron resistencias iniciales similares durante 3,7,28y 56 días, pero a 91 días en ambos casos disminuyó la resistencia.

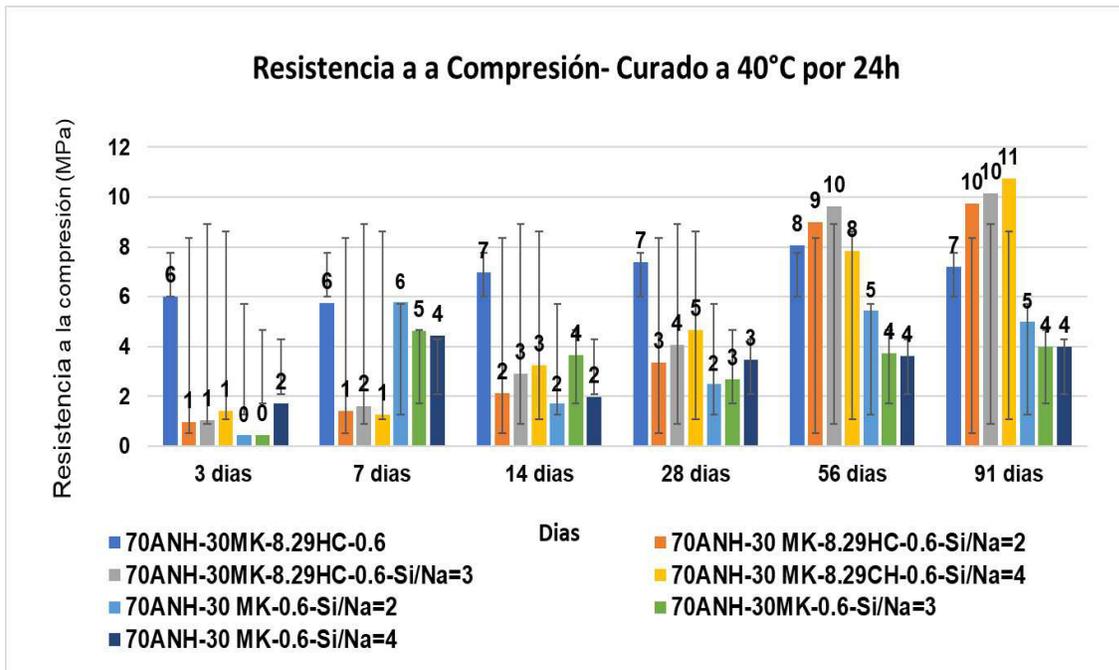


Figura 14. Resistencia a la compresión (MPa). Pastas P-05a.

Los sistemas P-05b sometidos a temperatura de 60°C de curado y descritos como: 70 ANH-30MK-8.29HC-0.6-RM=2, 3 y 4 a 28 reflejaron valores de resistencia a la compresión de 11, 13 y 11MPa para finalmente a los 91 días los tres diseños alcanzaron una resistencia de 13 MPa. También, se observó que a mayor temperatura de curado se acelera la obtención de resistencia a la compresión, los resultados de P-05b (temperatura de curado de 60°C) a 28 días son similares a P-05a a 56 días (temperatura de curado de 40°C).

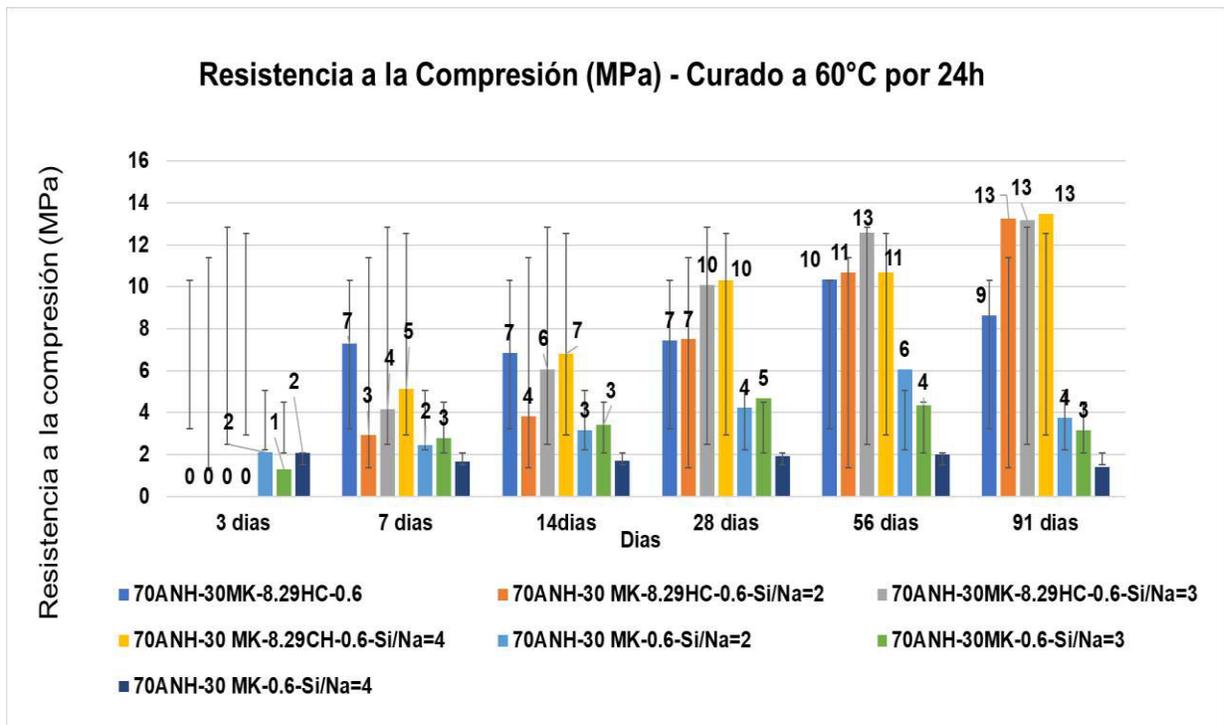


Figura 15. Resistencia a la compresión (MPa). Pastas P-05b

5.3 Etapa 3: Resultado de resistencia a la compresión, expansión y caracterización de morteros por SEM-EDS, DRX y TGA.

A partir de los resultados de resistencia a la compresión obtenidos en la etapa 2, se definieron los proporcionamientos, tiempos de curado, temperaturas de curado y relación agua/cemento (a/c) para los diseños correspondientes a la etapa 3. Los diseños definidos fueron los siguientes 70 ANH-30MK-8.29HC-0.6, 70 ANH-30MK-0.6-Si/Na=4, 70ANH-30MK-8.29HC-0.6-Si/Na=4 con relación agua/cemento de 0,6. Luego se realizaron ensayos a compresión de especímenes cúbicos de tres sistemas de morteros descritos como M-01 en la tabla 11:

Tabla 11. Proporcionamiento de morteros M-01 etapa 3 (g)

Morteros	Proporciones (ANH-MK-HC) (%)	Anhidrita (ANH)	Metacaolín (MK)	Hidróxido de calcio (HC)	agua	NaOH	a/c	Solución/sólido (l/s)	SiO ₂ /NaOH
M-01	70-30-8.29	716.52	348.33	96.26	696.69	0	0.6	0.60	0
	70-30	816.40	349.88	0.00	685	65	0.6	0.56	4
	70-30-8.29	716.52	348.33	96.26	682	50	0.6	0.56	4

La figura 14 describe los valores de mayor resistencia a la compresión en los morteros M-01. Los diseños 70 ANH-30MK-8.29HC-0.6 y 70ANH-30MK-8.29HC-0.6-Si/Na=4 a 91 días reflejando resistencias de 12.8 MPa y 11.7 MPa respectivamente. También, se observó que las resistencias en estos sistemas a edades de 3, 7, 14 y 28 días fueron bajas, pero a partir de los 56 días experimentaron un aumento del 34% y 80% respectivamente. Mientras que, el diseño 70 ANH-30MK-0.6-Si/Na=4 no superó los 8.3 MPa a los 91 días.

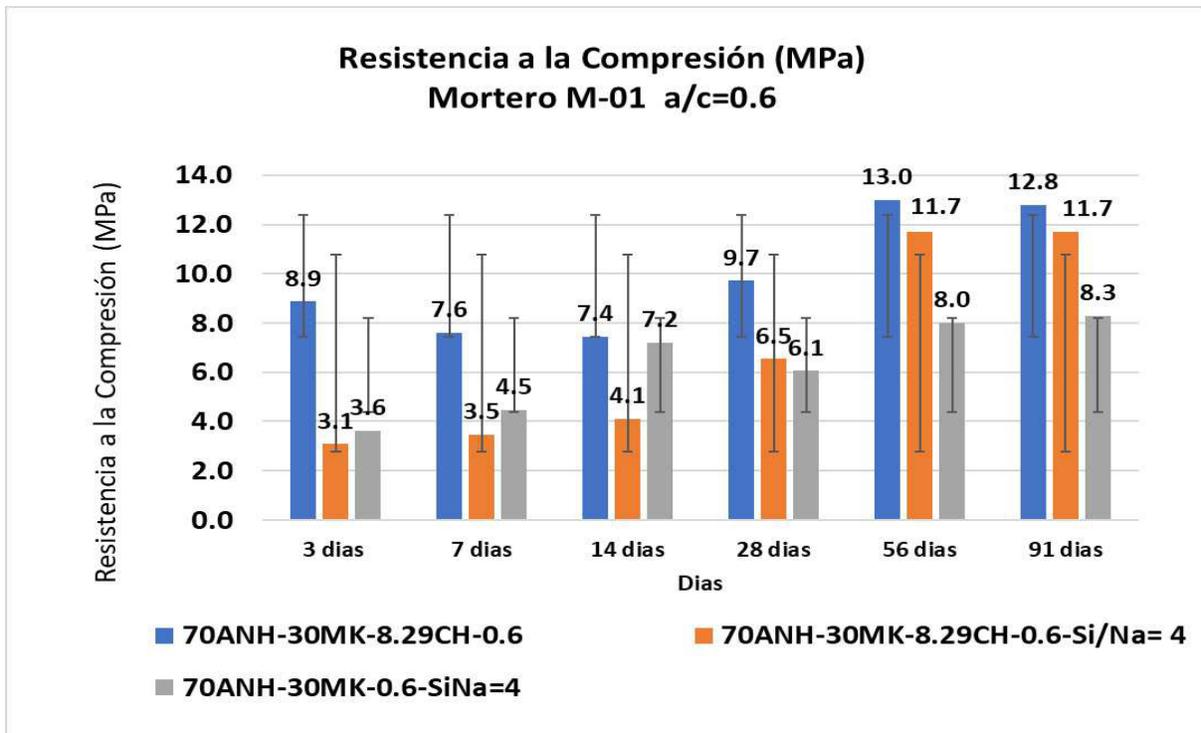


Figura 16. Resistencia a la compresión (MPa). Morteros M-01

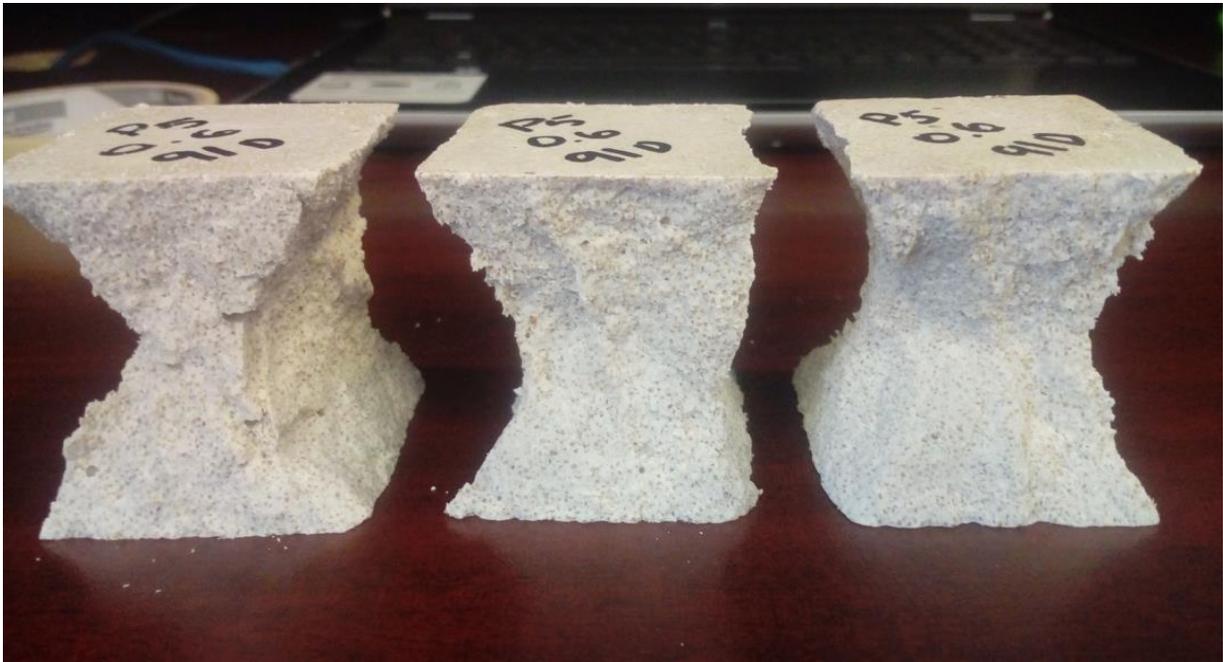


Figura 17. Diseño 70ANH-30MK-8.29CH-Si/Na=4, a/c= 0.6 a 91 días de curado.

A partir de los resultados de resistencia a la compresión de los morteros M-01, se realizaron los diseños M-02, disminuyendo la relación agua/cemento a 0.5 e identificando los diseños de la siguiente manera: 70 ANH-30MK-8.29HC-0.5 y 70ANH, 30MK-8.29HC-0.5-Si/Na=4 y 70 ANH-30MK-0.5-Si/Na=4.

Tabla 12. Proporcionamiento de morteros M-02 etapa 3 (g)

Morteros	Proporciones (ANH-MK-HC) (%)	Anhidrita (ANH)	Metacaolín (MK)	Hidróxido de calcio (HC)	agua	NaOH	a/c	Solución/sólido (l/s)	SiO ₂ /NaOH
M-02	70-30-8.29	799.01	388.43	107.34	647.39	0	0.5	0.5	0
	70-30	910.85	390.36	0	650.60	56	0.5	0.48	4
	70-30-8.29	799.01	388.43	107.34	632	55	0.5	0.48	4

La figura 16, describe los valores resistencia a la compresión en los morteros M-02 fueron los diseños 70 ANH-30MK-8.29HC-0.5 y 70ANH-30MK-8.29HC-0.5-Si/Na=4 a 91 días reflejando resistencias de 19.6MPa y 20.3MPa

respectivamente. También, se observó que las resistencias en estos sistemas a edades de 3,7, 14 y 28 días fueron aumentando gradualmente, pero a partir de los 56 días experimentaron un aumento del 28% y 53% respectivamente. Mientras que el diseño 70 ANH-30MK-0.6-Si/Na=4 no superó los 8.3 MPa a los 91 días. Si comparamos los sistemas M-01 y M-02 específicamente 70 ANH-30MK-8.29HC-0.6, y 70ANH-30MK-8.29HC-0.5 a 91 días, se observa un aumento del 48% al reducir la relación agua /cemento. Por otra parte, los diseños 70ANH-30MK-8.29HC-0.6-Si/Na=4 y 70ANH-30MK-8.29HC-0.5-Si/Na=4 a 91 días los resultados de resistencia a la compresión reflejaron un aumento de 73%.

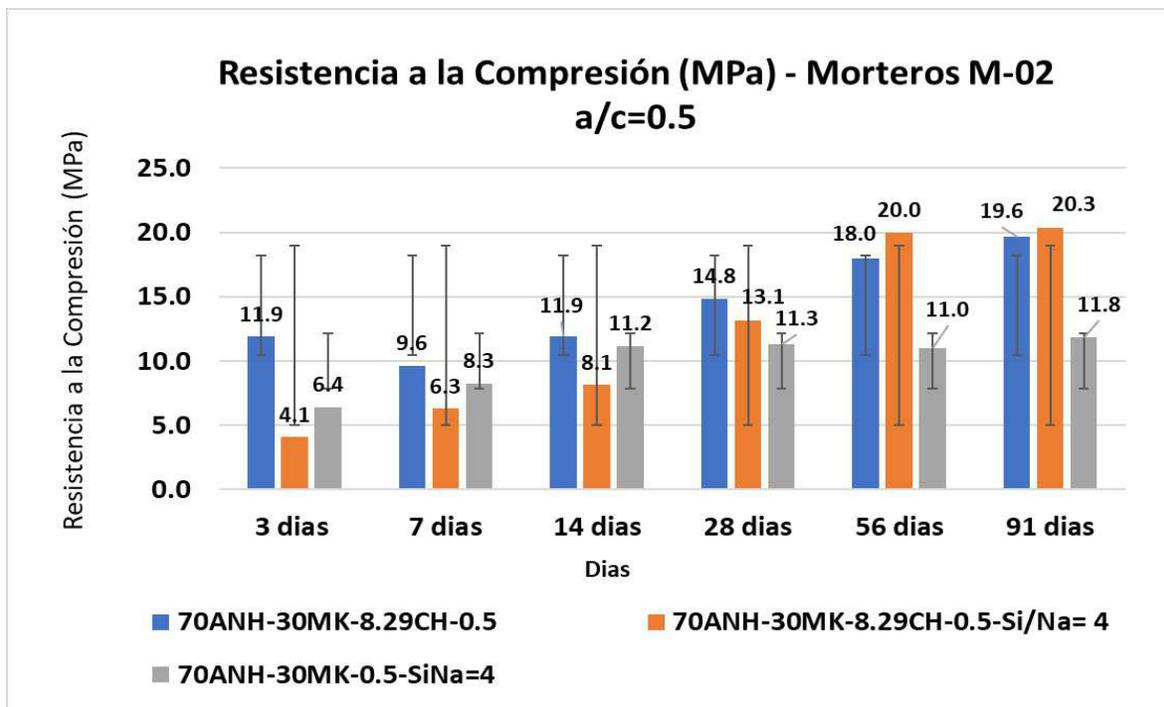


Figura 18. Resistencia a la compresión (MPa). Morteros M-02 a/c=4

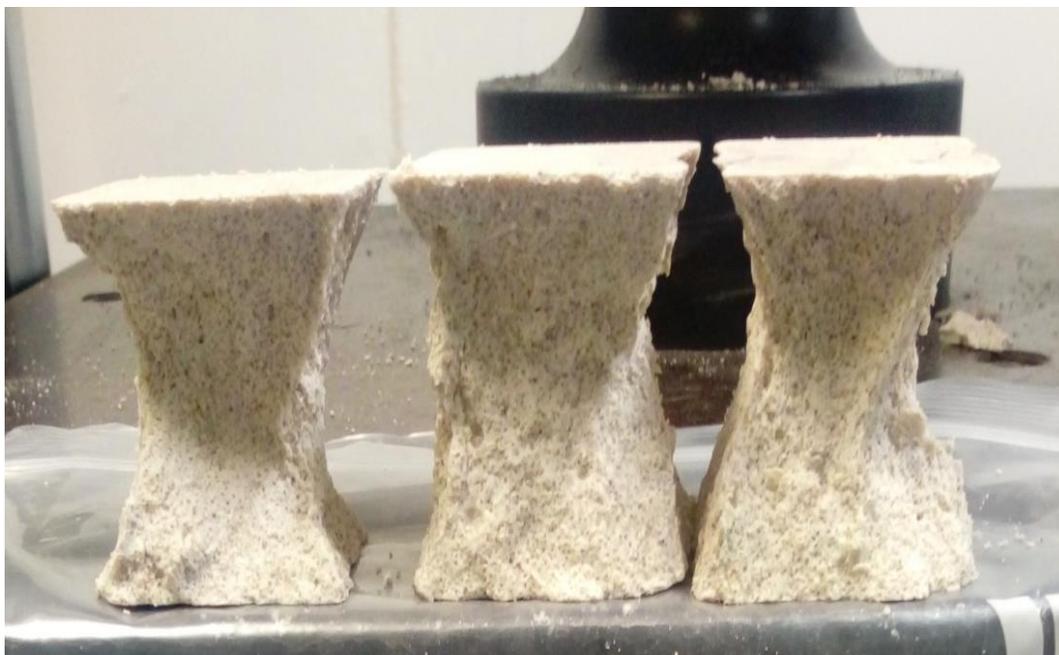


Figura 19. Diseño 70ANH-30MK-8.29CH-Si/Na=4, a/c= 0.5 a 91 días de curado.

5.3.1 Porcentaje de expansión en barras de Morteros M-01 y M-02:

La formación de etringita es uno de los productos de hidratación más frecuentes que induce a la expansión en los sistemas base sulfato de calcio[12]. por ello se fabricaron barras para el monitoreo de cambio de longitud de acuerdo con la ASTM- C157/C157M, y se compararon los resultados de acuerdo con lo establecido en la ASTM-C1012 que describe un valor máximo permisible de 0.034 %de expansión para cementos mezclados[13]. Los sistemas con ANH-MK con relación agua/cemento de 0.5 presentaron expansiones inferiores a 0.03%. Mientras que los sistemas con relación a/c 0.6 presentaron contracciones cercanas al 0.02 %; y el sistema 70ANH-30MK-8.29CH-0.6-Si/Na=4, superó lo máximo permisible de expansión para cementos mezclados, mostrando un valor de 0.04% a los 91 días, este sistema presento inestabilidad en las lecturas registradas reflejando contracciones y expansiones posiblemente por la composición compleja de los componentes combinados y que no existe una normativa de control de acuerdo a sus características. Todos los especímenes

reflejaron expansiones muy pequeñas sin reflejar daños hasta los 91 días de evaluación durante las primeras 8 semanas. Sin embargo, la expansión medida a 91 días no provocó daños en ninguno de los especímenes evaluados.

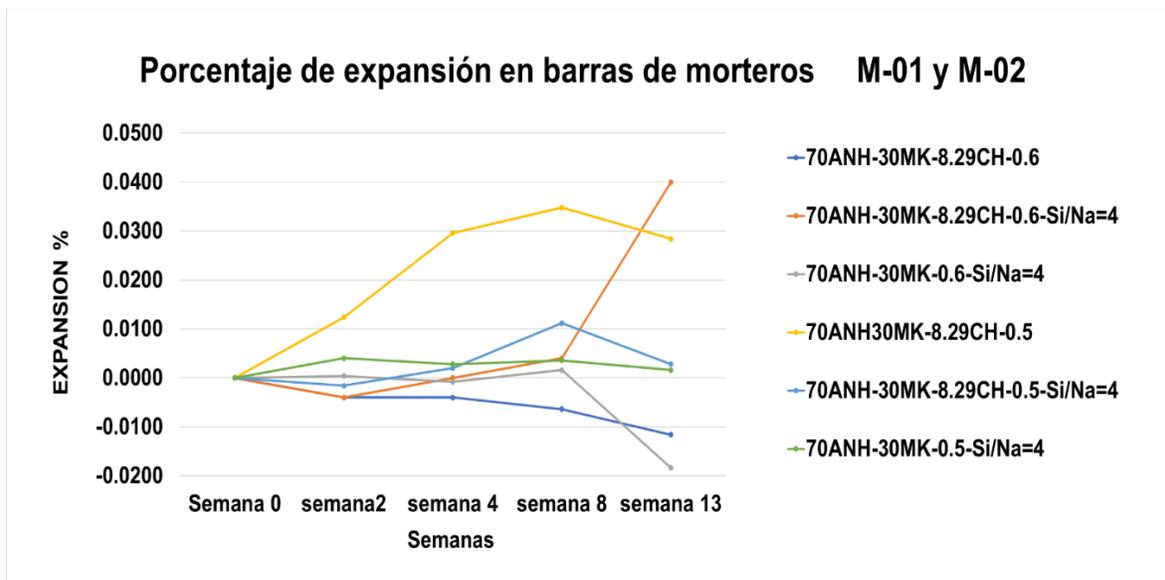


Figura 20. Porcentaje de expansión en barras de morteros M-01 y M-02.



Figura 21. Barras elaboradas para la determinación de la expansión en barras de morteros, Morteros M-01 y M-02.

5.3.2 Micrografías SEM-EDS:

Morteros M-01: Se tomaron muestras del mortero endurecido y se sumergieron en acetona para eliminar el agua unida y detener la reacción de los activantes, posteriormente se secaron en un horno de secado a 40°C. Luego se prepararon las muestras, se cortaron, pulieron y se evaluaron cada uno de los diseños M-01 a edades de 3, 28 y 56 días, los cambios de la microestructura se observaron por SEM con un equipo JOEL modelo JSM-LV con una magnificación de 1000x y un voltaje de aceleración de 15Kv.

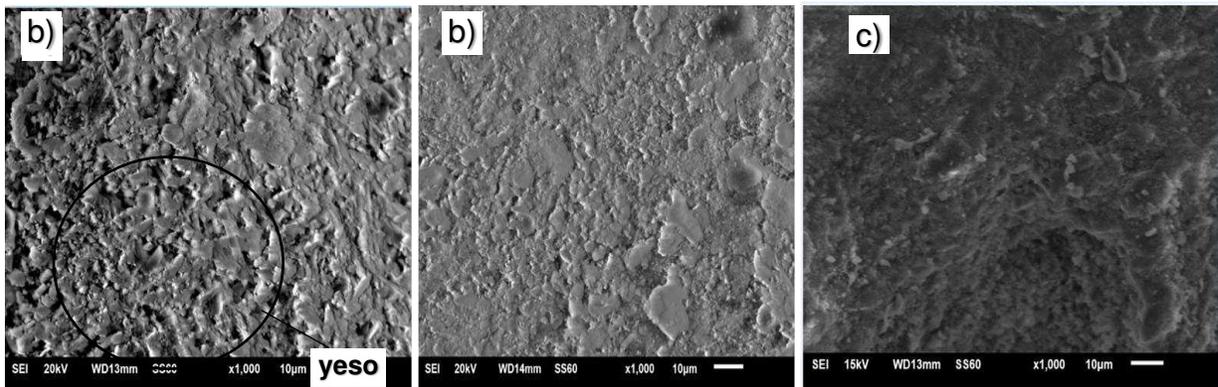


Figura 22. Micrografías del diseño 70-30-8.29-0.6, a edades a) 3 días, b) 28 días y c) 56 días.

En la figura 22, el sistema 70-30-8.29-0.6 (a) se observan cristales de yeso y posteriormente una matriz más densa y menos porosa sistemas 70-30-8.29-0.6, (b)y(c) respectivamente.

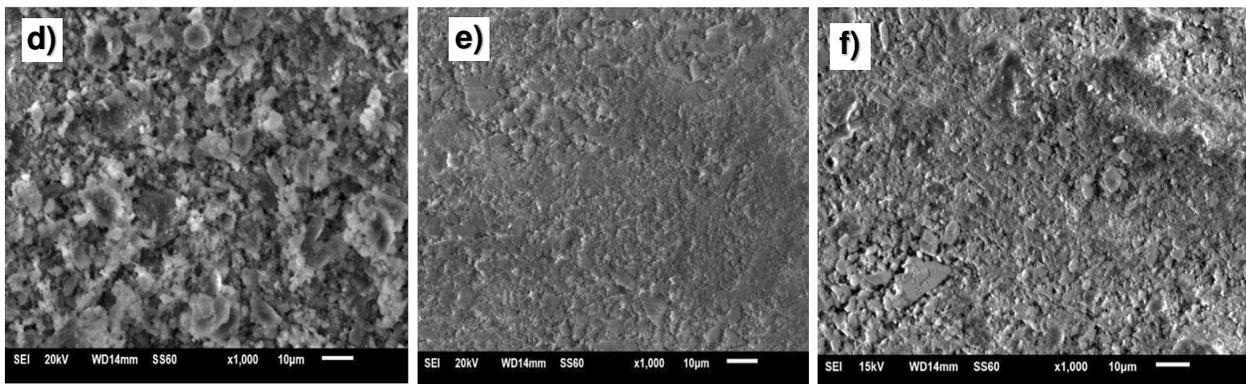


Figura 23. Micrografías del diseño 70-30-8.29-RM4-0.6, a edades: d) 3 días, e) 28 días y f) 56 días.

En la figura 23, el sistema 70-30-8.29-RM4-0.6 (d) se observan una matriz más porosa que posteriormente se densifica como se muestra en las figuras 70-30-8.29-RM4-0.6 (e) y (f).

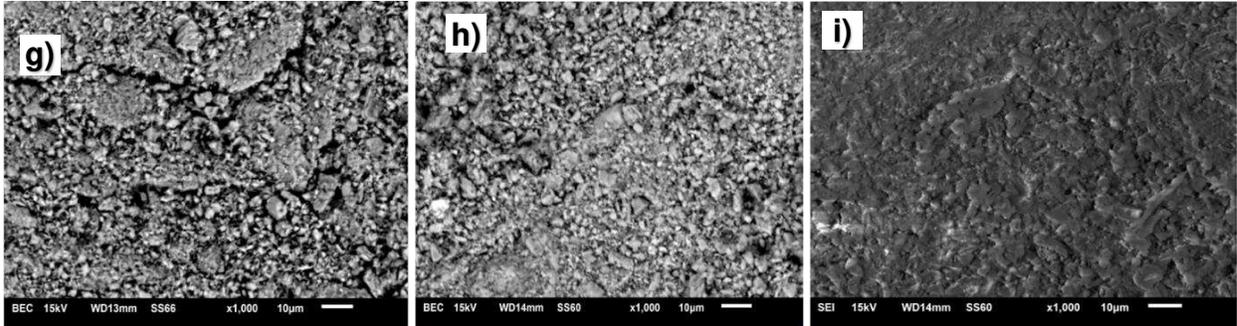


Figura 24. Micrografías del diseño 70-30-RM4-0.6, a edades: g) 3 días, h) 28 días e i) 56 días.

La figura 24 muestra el sistema 70-30-RM4-0.6 sin hidróxido de calcio, se observa una microestructura de yeso más porosa en (g) y (h) casi similares, que se densifica como se muestra en las figuras 70-30-RM4-0.6 (i).

Morteros M-02: A partir de los morteros endurecidos se tomaron muestras y se sumergieron en acetona para eliminar el agua unida y detener la reacción de los activantes, posteriormente se secaron en un horno de secado a 40°C para ser cortada, pulidas y se evaluaron cada uno de los diseños M-02 a edades de 3,28 y 56 días. los cambios de la microestructura se observaron por SEM con un equipo JOEL modelo JSM-LV con una magnificación de 1000x y un voltaje de aceleración de 15Kv.

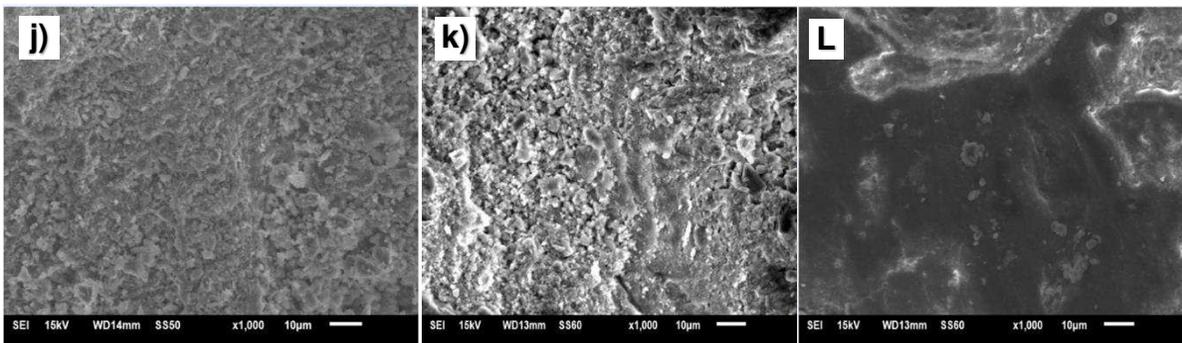


Figura 25. Micrografía de diseño 70-30-8.29CH-0.5, a edades j) 3 días, k) 28 días y L) 56 días.

El sistema 70-30-8.29-0.5 (j)y(k), son similares, ambas micrografías muestran una microestructura porosa, sin embargo, a 56 días la micrografía 70-30-8.29CH-0.5 (L) se densifican y muestra la aparición de algunas microgrietas.

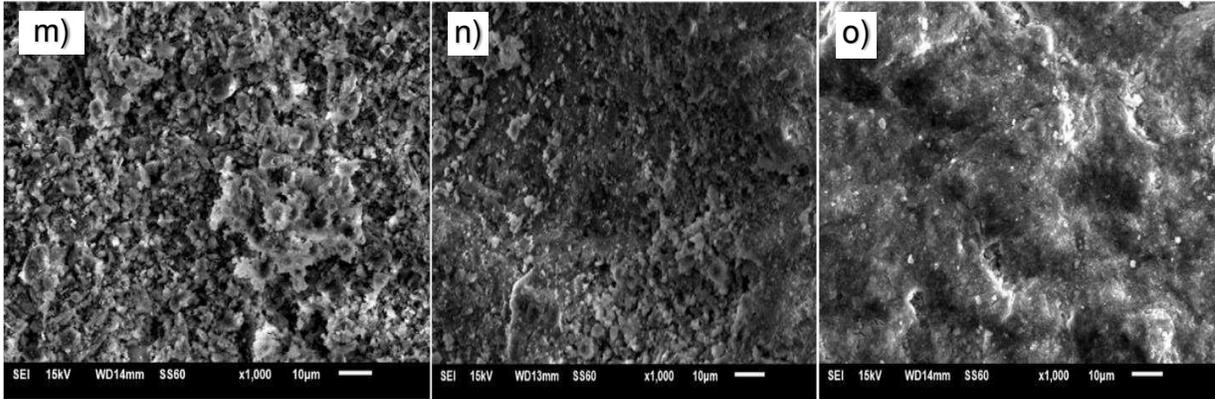


Figura 26. Micrografía de diseño 70-30-8.29-RM4-0.5, m) 3 días, n) 28 días y o) 56 días.

En la figura 26, el sistema 70-30-8.29-RM4-0.5 (m) se observa una microestructura porosa que posteriormente se densifica como se muestra en las figuras 70-30-8.29-RM4-0.5 (n) y (o).

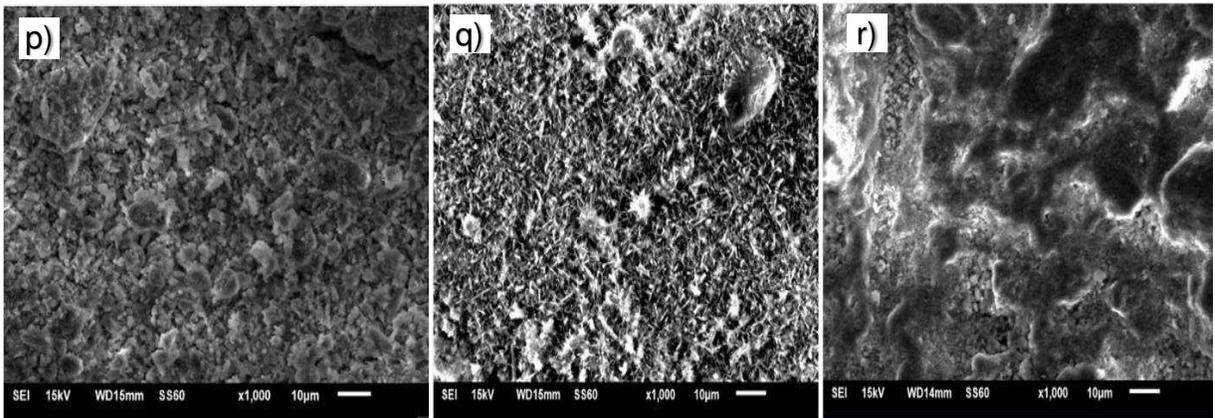


Figura 27. Micrografía de diseño 70-30-RM4-0.5, a edades p) 3 días, q) 28 días y r) 56 días.

En la figura 13, el sistema 70-30-RM4-0.5 (p) presenta una microestructura porosa en edad inicial observándose en 70-30-RM4-0.5 (q) la aparición de etringita que luego desaparece a edades posteriores 70-30-RM4-0.5 (r) densificándose.

5.3.3 Diagramas Binarios- fases presentes en los morteros M-01 determinadas por (EDS), Si/Ca-Al/Ca y S/Ca-Al/Ca.

Se realizó el estudio de composición química por medio de espectrometría de dispersión de energía de rayos x (EDS) en 5 puntos por muestra para un barrido de 15 puntos a una magnificación de 1000x a una aceleración de 15Kv, se graficaron algunas fases presentes en un diagramas binarios de relación atómica Si/Ca, Al/Ca y S/Ca, con la finalidad de determinar los componentes químicos en una superficie plana, cada punto de las gráficas representa un microanálisis, del porcentaje en peso atómico de elementos que conforman la muestra estudiada.

A partir de los sistemas evaluados a resistencia a la compresión, se tomaron muestras y se sumergieron en acetona para eliminar el agua unida y detener la reacción de los activantes. Posteriormente se secaron en un horno de secado a 40°C para ser cortada, pulidas y evaluadas.

Morteros M-01: Comprende los morteros de los diseños 70-30-8.29-0.6, 70-30-8.29-RM4-0.6 y 70-30-RM4-0.6

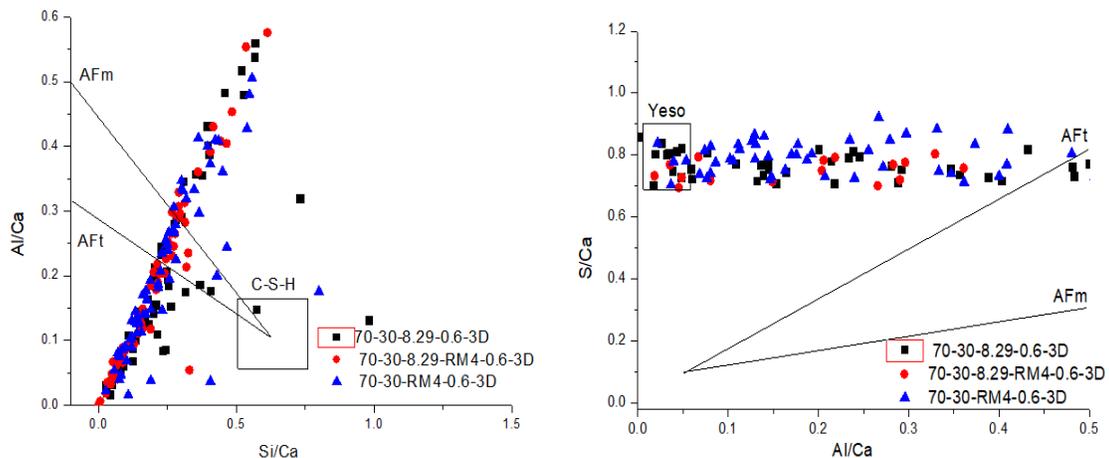


Figura 28. Fases presentes en los morteros M-01 a 3días determinadas por EDS, Si/Ca-Al/Ca y S/Ca-Al/Ca.

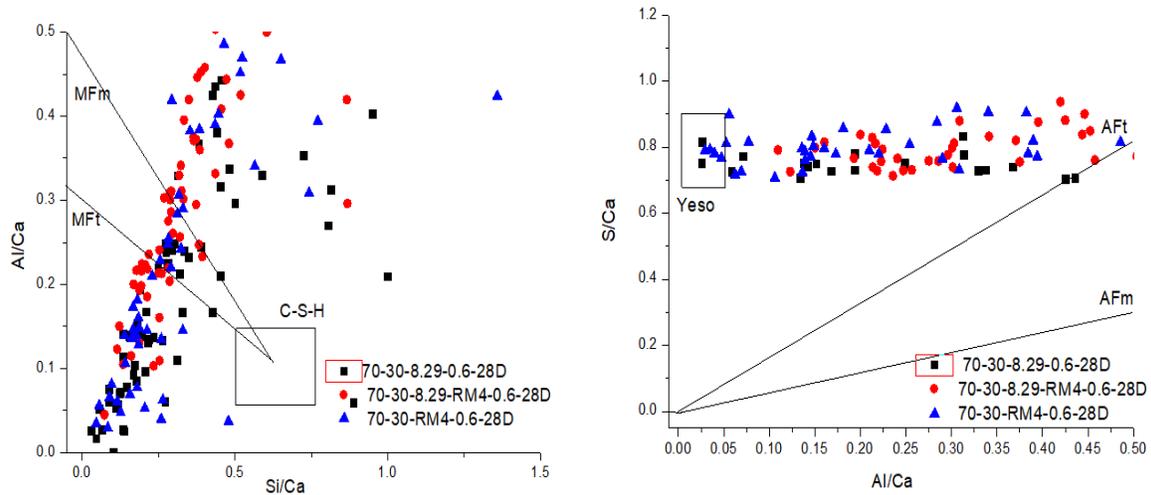


Figura 29. Fases presentes en los morteros M-01 a 28 días determinadas por EDS, Si/Ca-Al/Ca y S/Ca-Al/Ca.

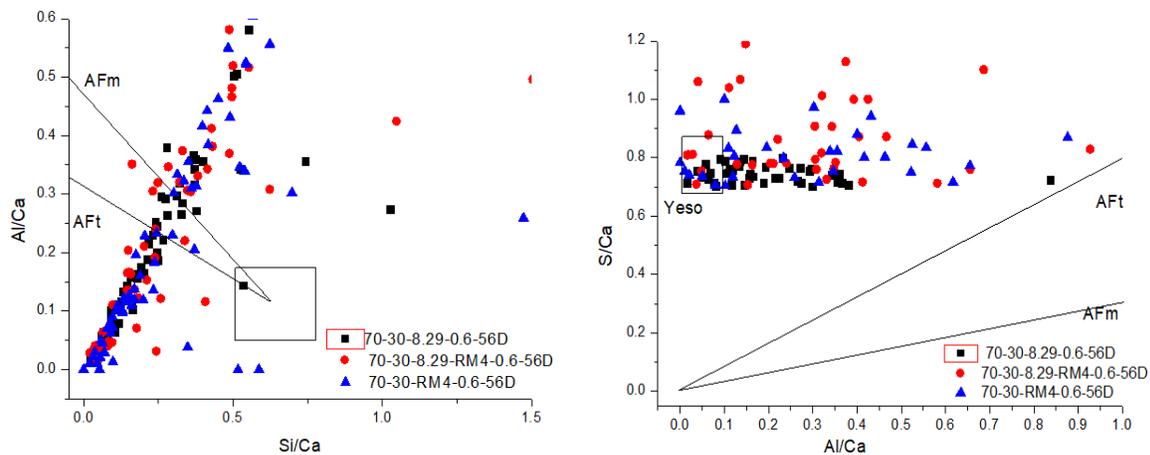


Figura 30. Fases presentes en los morteros M-01 a 56 días determinadas por EDS, Si/Ca-Al/Ca y S/Ca-Al/Ca.

Se realizó estudio de composición espectrometría por dispersión de energía de rayos x (EDS), graficando en diagramas binarios las relaciones atómicas Si/Ca-Al/Ca y S/Ca-Al/Ca. Con el avance del tiempo se observó la tendencia a formas C-S-H. En la figura 14 y 15 a edades iniciales de 3 y 28 días. Se observa que la mayoría de los puntos están situados a la relación S/Ca ya que la matriz principal es de yeso. También aparecen algunos puntos cercanos a la línea de etringita y monosulfato.

La tabla 14,15 y 16 presenta los valores promedios obtenidos para todas las muestras de los porcentajes atómicos de Ca, Si, Al y S y las relaciones atómicas Si/Ca, Al/Ca y S/Ca en los morteros M-01: 70-30-8.29-0.6, 70-30-8.29-RM4-0.6 y 70-30-RM4-0.6.

Tabla 13. Promedios de relaciones Ca/Si, Si/Ca, Al/Ca y S/Ca Diseño M-01:70-30-8.29-06 a 3,28,56 días de curado.

Diseño	días de curado	Ca	Si	Al	S	Ca/Si	Si/Ca	Al/Ca	S/Ca
70-30-8.29-0.6	3	21.7	7.2	3.9	13.8	3.0	0.33	0.18	0.64
70-30-8.29-0.6	28	24	8.56	4.64	14.25	2.8	0.36	0.19	0.59
70-30-8.29-0.6	56	23.92	6.45	4.89	14.98	3.7	0.27	0.20	0.63

Tabla 14. Promedios de relaciones Ca/Si, Si/Ca, Al/Ca y S/Ca Diseño M-01:70-30-8.29-RM4-0.6 a 3,28 Y 56 días de curado

Diseño	días de curado	Ca	Si	Al	S	Ca/Si	Si/Ca	Al/Ca	S/Ca
70-30-8.29-RM4-0.6	3	25.14	7.2	3.9	13.8	3.5	0.29	0.16	0.55
70-30-8.29-RM4-0.6	28	17.72	7.36	5.9	12	2.4	0.42	0.33	0.68
70-30-8.29-RM4-0.6	56	23.66	8.03	6.87	12.99	2.9	0.34	0.29	0.55

Tabla 15. Promedios de relaciones Ca/Si, Si/Ca, Al/Ca y S/Ca Diseño M-01: 70-30--RM4-0.6 a 3,28 Y 56 días de curado.

Diseño	días de curado	Ca	Si	Al	S	Ca/Si	Si/Ca	Al/Ca	S/Ca
70-30-RM4-0.6	3	19.77	5.97	4.97	15.75	3.3	0.30	0.25	0.80
70-30-RM4-0.6	28	17.04	8.92	6.35	14.01	1.9	0.52	0.37	0.82
70-30-RM4-0.6	56	23.2	7.1	6	14.2	3.3	0.31	0.26	0.61

Los valores promedio de relaciones Ca/Si, Si/Ca, Al/Ca y S/Ca Diseño M-01:70-30-RM4-0.6, reflejan una diferencia en la cantidad de Si y Al a 56 días de curado en comparación con los 3 días iniciales, esto puede deberse al contenido de iones OH y la cantidad de agua que intervienen en la activación alcalina, que aumenta la fluidez y que están relacionados directamente con la porosidad causada por la evaporación del agua en exceso, bajando la resistencia a la compresión.

Morteros M-02: Comprende los morteros M-02 diseños: 70-30-8.29-0.5, 70-30-8.29-RM4-0.5 y 70-30-RM4-0.5.

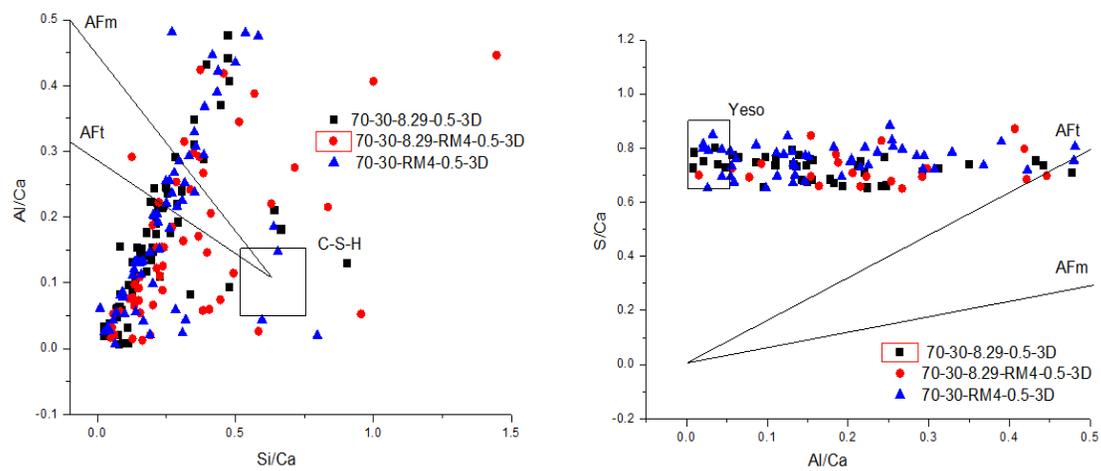


Figura 31. Fases presentes en los morteros M-02/3 días determinadas por EDS, Si/Ca-Al/Ca y S/Ca-Al/Ca.

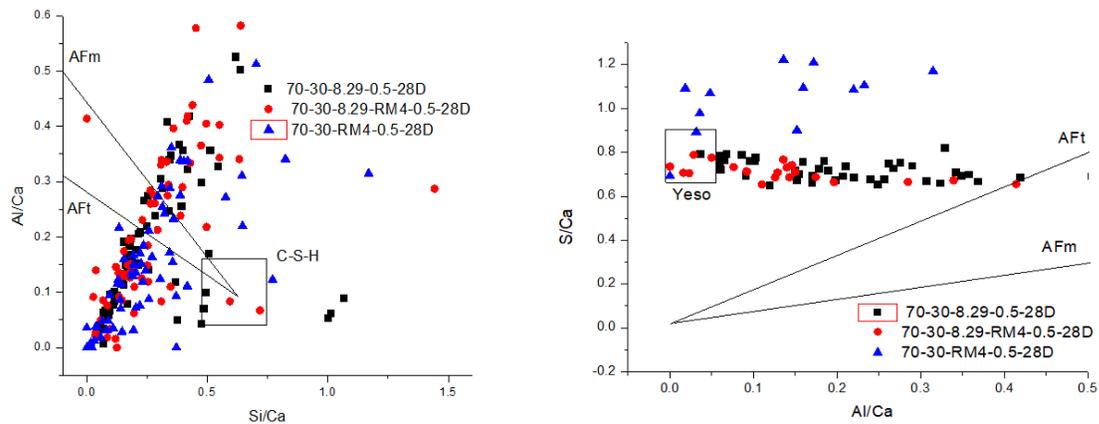


Figura 32. Fases presentes en los morteros M-02 a 28 días determinadas por EDS, Si/Ca-Al/Ca y S/Ca-Al/Ca.

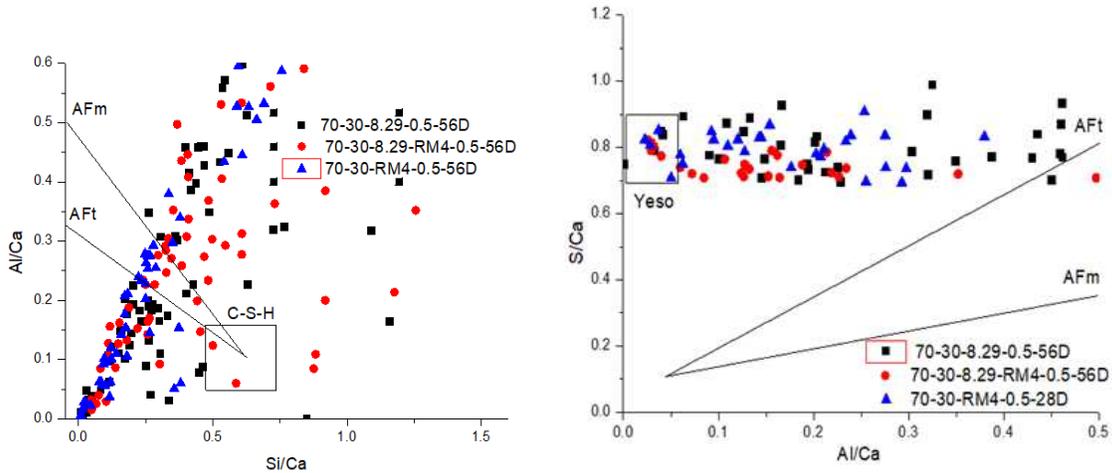


Figura 33. Fases presentes en los morteros M-02 a 56 días determinadas por EDS, Si/Ca-Al/Ca y S/Ca-Al/Ca.

Se observó que desde la edad inicial hay un aumento en la cantidad de puntos al área cercana al C-S-H. La mayoría de los puntos se sitúan a la relación S/Ca, esto se debe a que la matriz principal es de yeso, además se observan algunos puntos cercanos a la línea de etringita y monosulfato.

Se presenta los valores promedios obtenidos para todas las muestras de los porcentajes atómicos de Ca, Si, Al y S y las relaciones atómicas Si/Ca, Al/Ca y S/Ca.

Tabla 16. Promedios de relaciones Ca/Si, Si/Ca, Al/Ca y S/Ca Diseño M-02:70-30-8.29-0.5 a 3,28 y 56 días de curado.

Diseño	días de curado	Ca	Si	Al	S	Ca/Si	Si/Ca	Al/Ca	S/Ca
70-30-8.29-0.5	3	25.4	6.7	5.3	15.8	3.8	0.26	0.21	0.62
70-30-8.29-0.5	28	23.7	7.9	4.87	14.02	3.0	0.33	0.21	0.59
70-30-8.29-0.5	56	22.04	6.26	4.55	14.99	3.5	0.28	0.21	0.68

Tabla 17. Promedios de relaciones Ca/Si, Si/Ca, Al/Ca y S/Ca Diseño M-02: 70-30-8.29-RM4-0.5 a 3,28 Y 56 días de curado.

Diseño	días de curado	Ca	Si	Al	S	Ca/Si	Si/Ca	Al/Ca	S/Ca
70-30-8.29-RM4-0.5	3	26.59	12.4	4.44	14.74	2.1	0.47	0.17	0.55
70-30-8.29-RM4-0.5	28	23.15	8.36	4.84	11.84	2.8	0.36	0.21	0.51
70-30-8.29-RM4-0.5	56	19.47	8.58	5.69	11.35	2.3	0.44	0.29	0.58

Tabla 18. Promedios de relaciones Ca/Si, Si/Ca, Al/Ca y S/Ca Diseño M-02:70-30-RM4-0.5 a 3,28 y 56 días de curado.

Diseño	días de curado	Ca	Si	Al	S	Ca/Si	Si/Ca	Al/Ca	S/Ca
70-30-RM4-0.5	3	21.73	7.35	5.14	14.7	3.0	0.34	0.24	0.68
70-30-RM4-0.5	28	18	5.6	3.4	17.7	3.2	0.31	0.19	0.98
70-30-RM4-0.5	56	21.6	7.9	6.1	14.5	2.7	0.37	0.28	0.67

5.3.4 Diagrama Ternarios:

Los sistemas ternarios que se describen a continuación, muestran una proyección de la química del metacaolín usado como refuerzo en los morteros M-01 y M-02, omitiendo él y contenido de Na_2O y CaO a edades de 3,28 y 56 días. Los datos graficados fueron determinados por el análisis composición química por medio de espectrometría por dispersión de energía de rayos x (EDS).

Para ello, se seleccionaron 5 puntos por muestra para un barrido de 15 puntos a una magnificación de 1000x y una velocidad de 15Kv, cada punto representa un microanálisis del porcentaje en peso atómico del elemento que conforman la muestra y se graficaron en la figuras 31,32 y 33, solo los valores comprendidos entre (0.83-1.70) correspondiente a las fases de hidratos correspondiente a los sistemas $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se muestran las regiones aproximadas de C-S-H, CASH y C(N)ASH [55][56][57].

Morteros M-01:

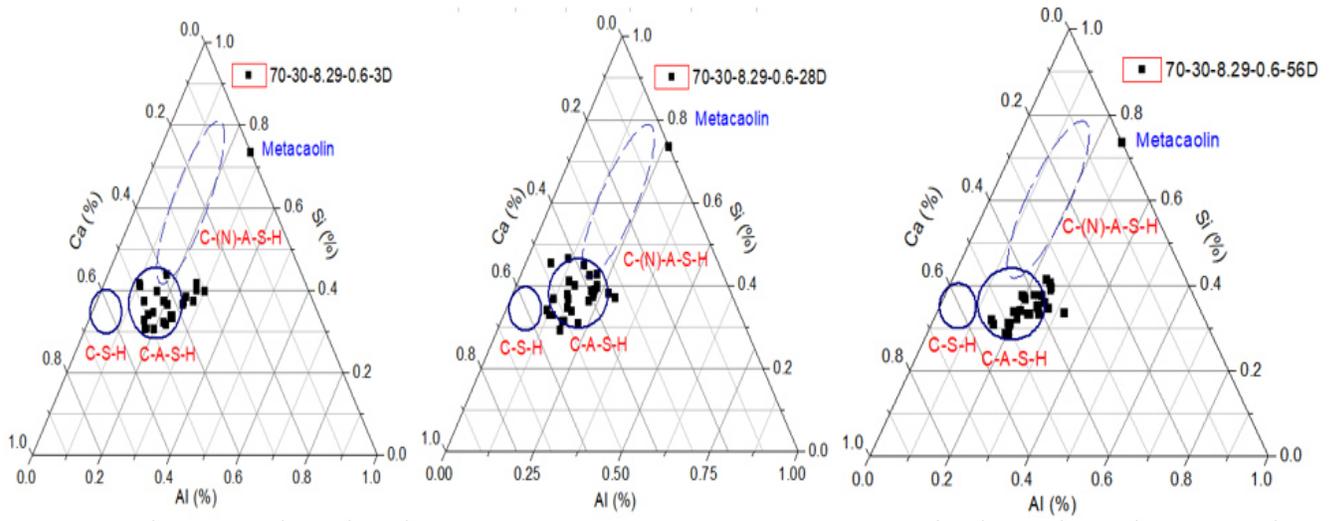


Figura 34. Diagrama ternario de sistema 70-30-8.29-0.6: 1) 3 días, 2) 28 días y 3) 56 días.

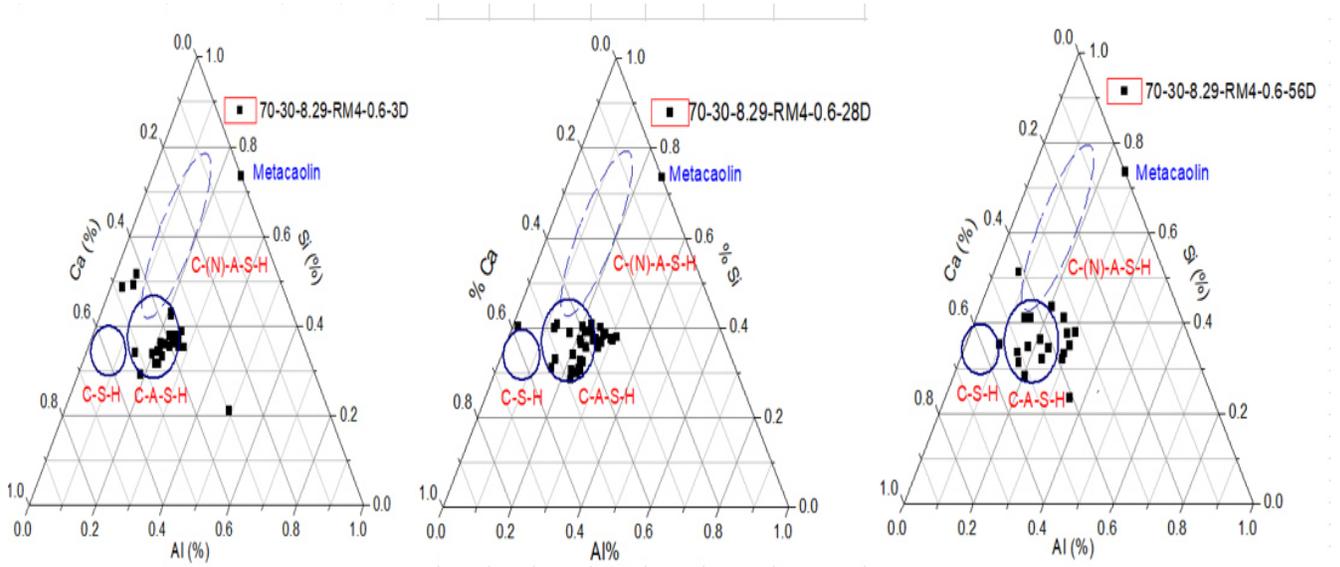


Figura 35. Diagrama ternario de sistema 70-30-8.29-RM4-0.6, 4) 3 días, 5) 28 días y 6) 56 días.

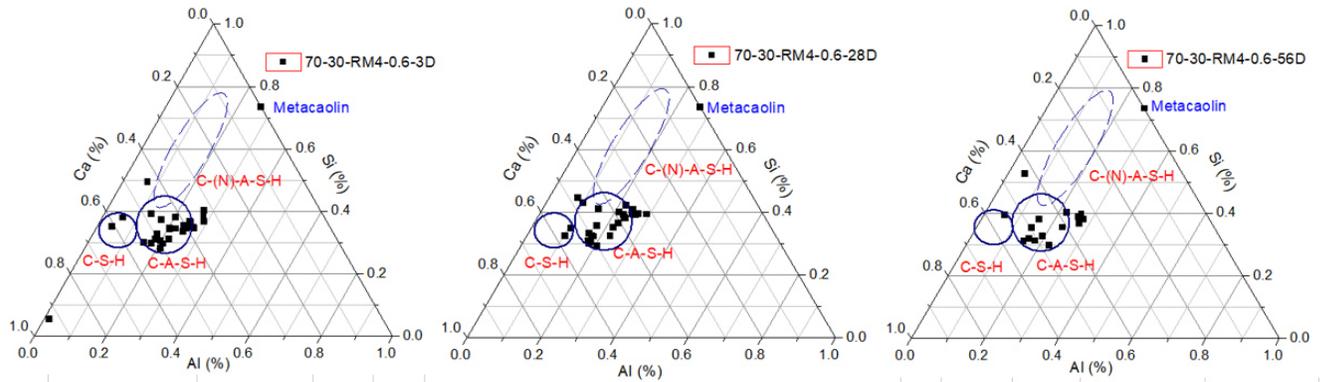


Figura 36. Diagrama ternario de sistema 70-30-8.29-0.6, 7) 3 días, 8) 28 días y 9) 56 días.

Los morteros M-01, en general los puntos se agrupan en las zonas correspondientes a las regiones de C-S-H y CASH. El diseño 70-30-8.29-0.6, que no contiene el activador alcalino NaOH en edades iniciales se observan los puntos dispersos y luego muy agrupados a la edad de 56 días. Por otra parte, los diseños 70-30-8.29-RM4-0.6 y 70-30-RM4-0.6 con el activador alcalino de NaOH, a edades iniciales los puntos tienden a agruparse en la zona del C-S-H y a 56 días están dispersos en la zona de CASH. Esto pudiera deberse a que estos sistemas están en un medio más alcalino el NaOH descompone descomponiendo los enlaces Si-O-Al del metacaolín y donde el aluminio libre sustituye al silicio dentro de la fase inicial C-S-H, aumentando el orden estructural exhibido por la fase.

Morteros M-02:

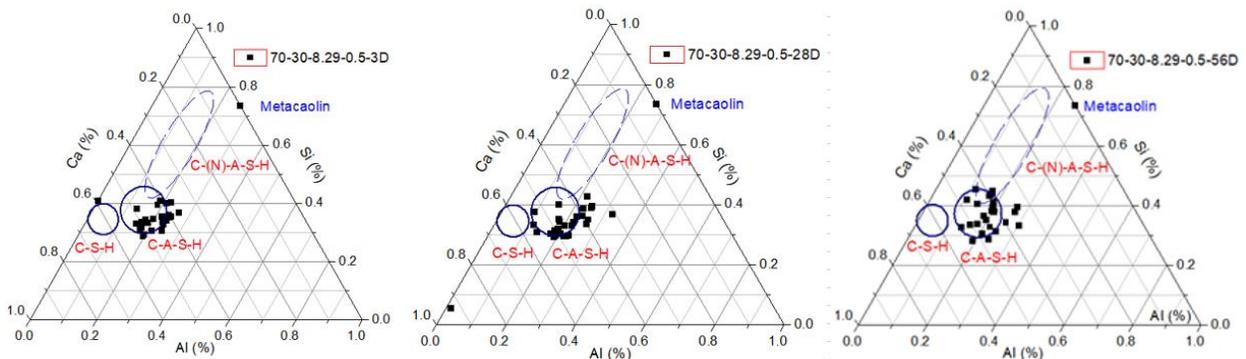


Figura 37. Diagrama ternario de sistema 70-30-8.29-0.5, 10) 3 días, 11) 28 días e 12) 56 días.

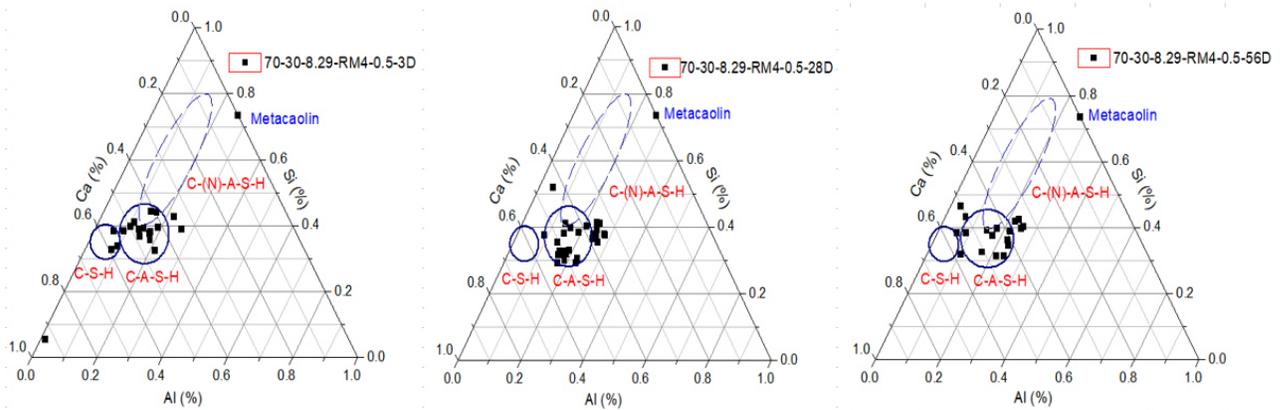


Figura 38. Diagrama ternario de sistema 70-30-8.29-RM4-0.5, p) 13días, 14) 28 días e 15) 56 días.

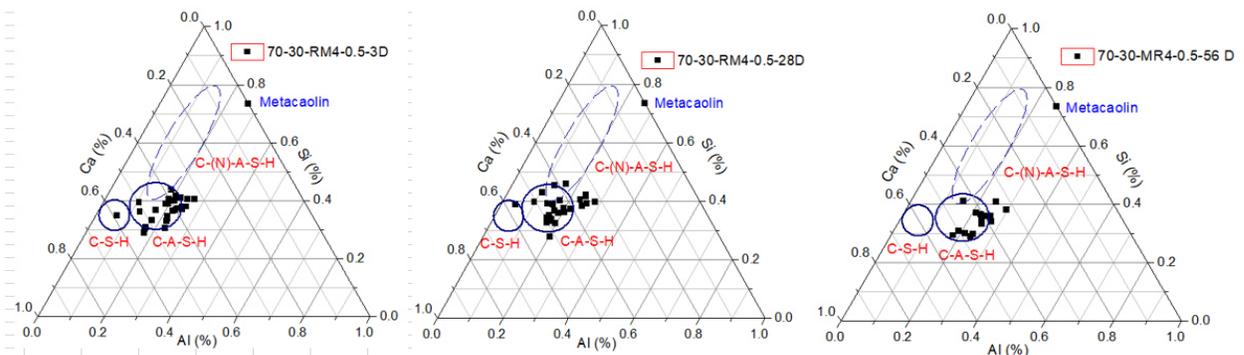


Figura 39. Diagrama ternario de sistema 70-30-8.29-0.5, 16) 3 días, 17) 28 días e 18) 56 días.

Los moteros M-02, El diseño 70-30-8.29-0.5, se observan los puntos muy juntos y luego muy dispersos a la edad de 56 días. Por otra parte, los diseños 70-30-8.29-RM4-0.5 y 70-30-RM4-0.5 con el activador alcalino de NaOH, a edades iniciales los puntos tienden a agruparse en la zona del C-S-H y a 56 días están dispersos en la zona de CASH. Esto pudiera deberse a que estos sistemas están en un medio más alcalino el NaOH, aumentando el orden estructural exhibido por la fase.

5.3.4 Difracción de rayos X (DRX): A continuación, se describen la fase mineralógica de los sistemas M-01 y M-02 para conocer los compuestos que están siendo producido durante la reacción:

Sistemas M-01: Conformado por los diseños 70-30-8.29-0.6, 70-30-8.29-RM4-0.6 y 70-30-RM4-0.6 a edades de 3, 28 y 56 días.

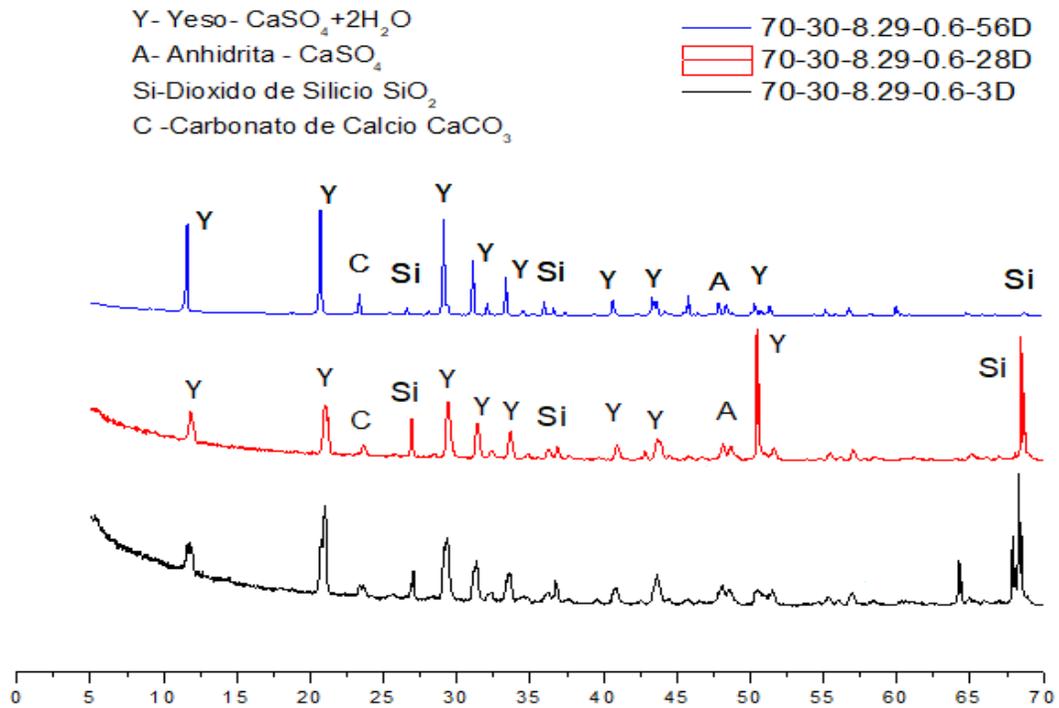


Figura 40. Difracción de rayos X de sistema 70-30-8.29-0.6 a 3,28 y 56 días.

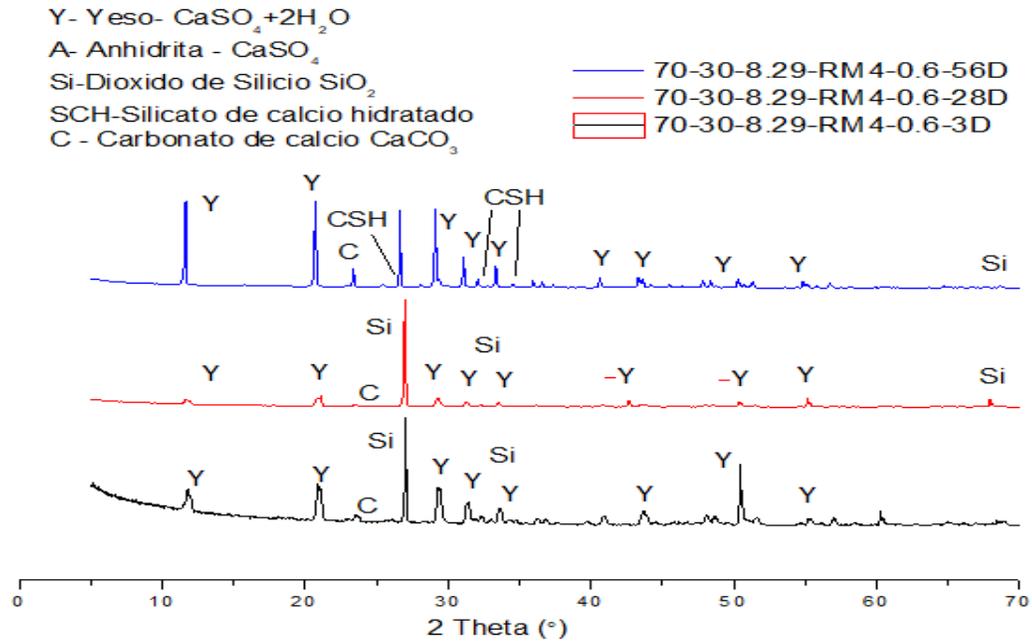


Figura 41. Difracción de rayos X de sistema 70-30-8.29-RM4-0.6 3,28 y 56 días.

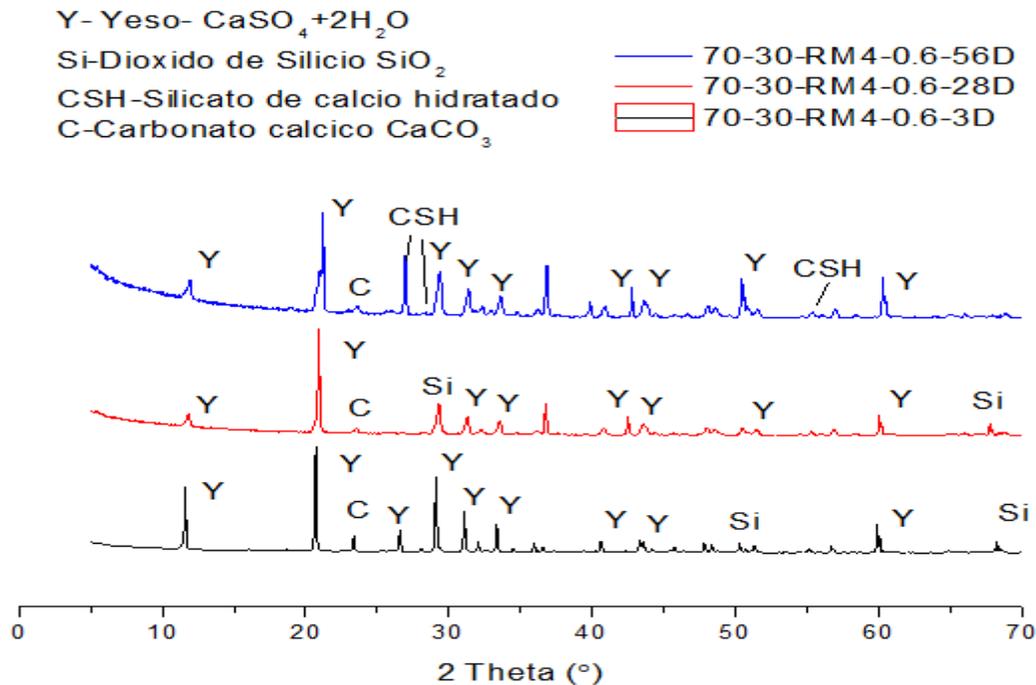


Figura 42. Difracción de rayos X de sistema 70-30-8.29-RM4-0.6 3,28 y 56 días.

Los sistemas 70-30-8.29-0.6, 70-30-8.29-RM4-0.6 y 70-30-RM4-0.6 a edades de 3, 28 y 56 días, presentan sulfato de calcio (Y), compuesto de mayor contenido. Se encontró yeso (Y), anhidrita (A), silicio (Si) y carbonato de calcio (C). También fue evidente la formación de silicato de calcio hidratado (SCH) en los sistemas 70-30-8.29-RM4-0.6 y 70-30-RM4-0.6 a edades de 28 y 56 días, que se muestra en la ganancia de resistencias mecánicas y de poca disolución de los morteros evaluados.

Sistemas M-02: Conformado por los diseños 70-30-8.29-0.6, 70-30-8.29-RM4-0.6 y 70-30-RM4-0.6 a edades de 3, 28 y 56 días.

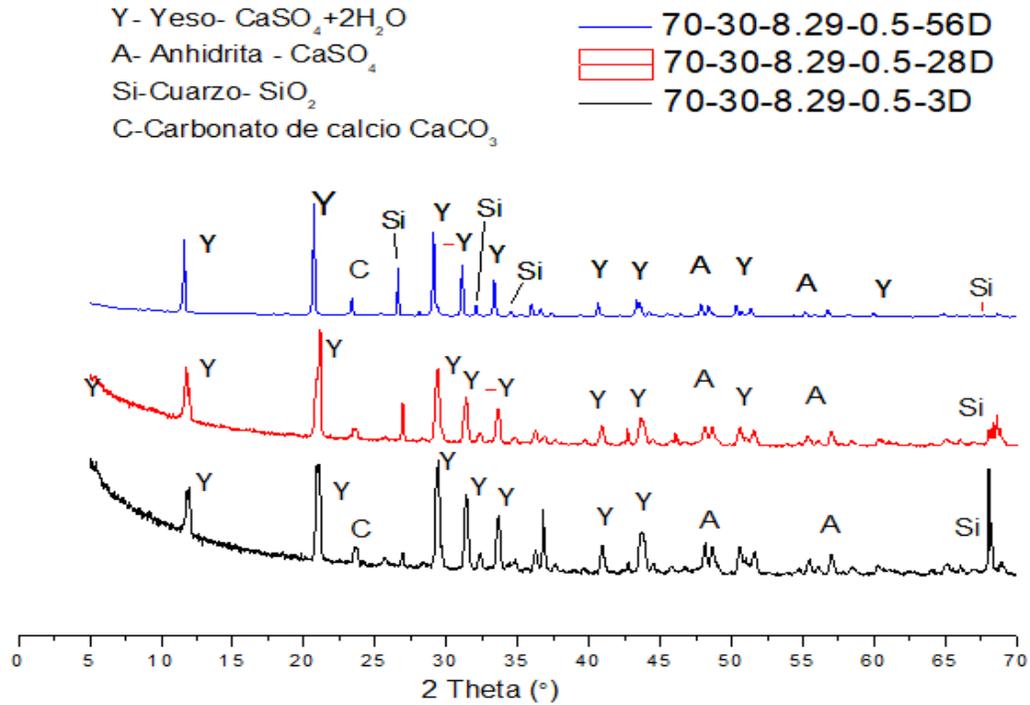


Figura 43. Difracción de rayos X de sistema 70-30-8.29-0.5 a 3,28 y 56 días.

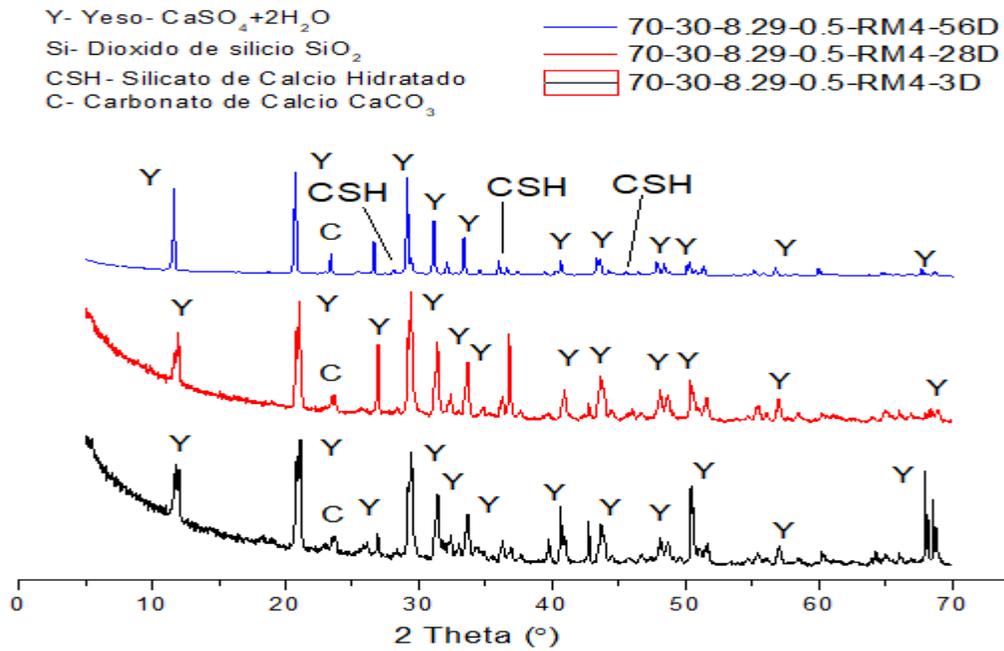


Figura 44. Difracción de rayos X de sistema 70-30-8.29-RM4-0.5 a 3,28 y 56 días.

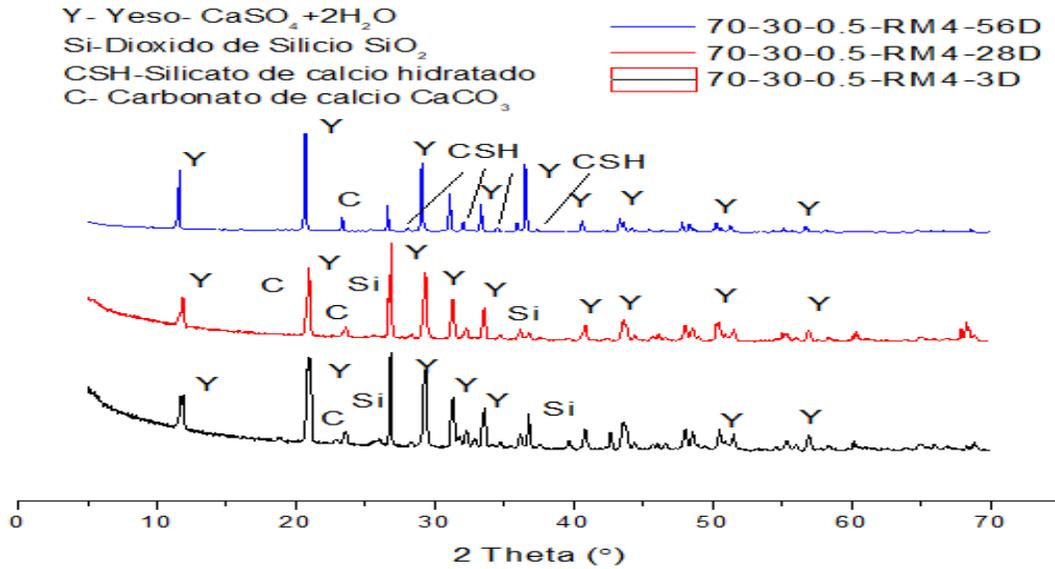


Figura 45. Difracción de rayos X de sistema 70-30-8.29-RM4-0.5 a 3,28 y 56 días.

En general los sistemas M-02, presentan sulfato de calcio (Y), compuesto de mayor contenido. Se encontró yeso (Y), anhidrita (A) y silicio (Si). También fue evidente la formación de silicato de calcio hidratado (SCH) en los sistemas 70-30-8.29-RM4-0.5 y 70-30-RM4-0.5 a edades de 28 y 56 días, que se muestra en la ganancia de resistencias mecánicas.

5.3.5 Análisis térmico DTA/TGA: Se realizaron los análisis térmicos a los sistemas de mayo resistencia a la compresión: 70-30-8.29-0.6, 70-30-8.29-0.6-RM y 70-30-8.29-0.5, 70-30-8.29-0.5-RM4 a edades de 3 y 28 días.

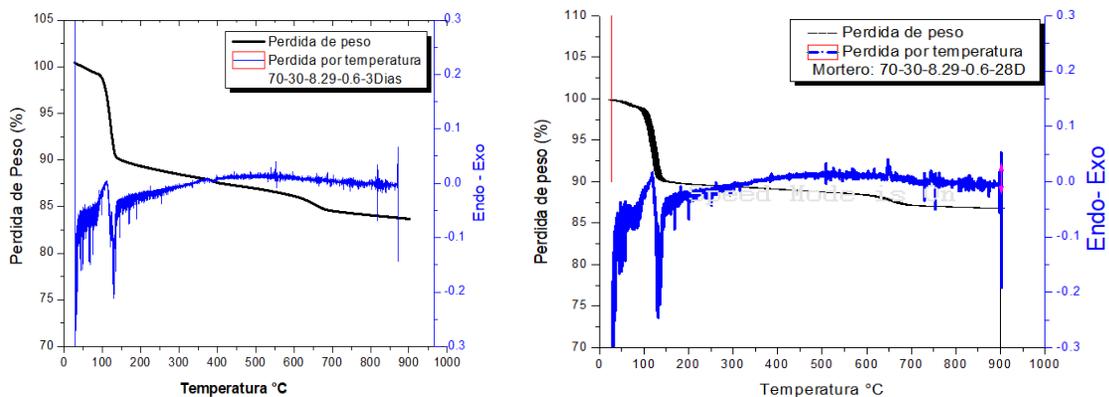


Figura 46. Análisis termo gravimétrico 70-30-8.29-0.6 de 3 días y 28 días de curado.

En la figura 43, describe el análisis térmico descrito del diseño 70-30-8.29-0.6 a 28 días de curado, se observan la caída de masa entre 100°-145 °C por la pérdida de agua del yeso de aproximadamente 10%, de pérdida en peso. La pérdida de masa entre los intervalos de 100° y 200°C puede evidenciar la aparición del C-S-H. Luego a los 450 °C grados el hidróxido de calcio se descompone por la reacción puzolánica, para una pérdida en peso del 2.5% [58]. La pérdida de masa entre 650° y 700° pudiera estar relacionada con el contenido de metacaolín.

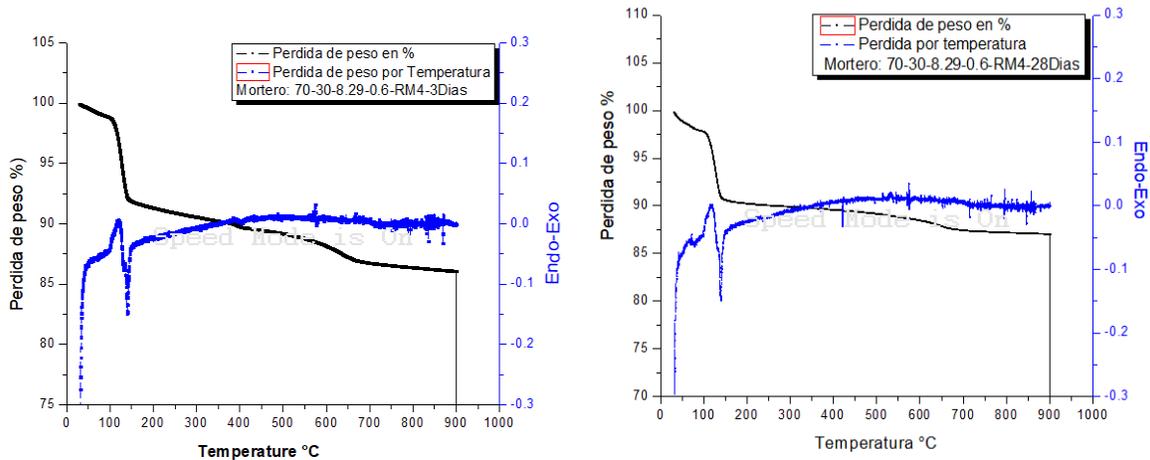


Figura 47. Análisis termo gravimétrico 70-30-8.29-0.6-RM4 de 3 días y 28 días de curado.

En la figura 44, El análisis térmico descrito análisis termo gravimétrico del diseño 70-30-8.29-0.6-RM4 a 28 días de curado, se observan la caída de masa entre 100°-145 °C por la pérdida de agua del yeso en su paso de hemidrato a di hidrato de aproximadamente 8%, para una pérdida en peso. La pérdida de masa entre los intervalos de 100° y 200°C puede evidenciar la aparición del C-S-H. Luego a los 450 °C grados el hidróxido de calcio se descompone por la reacción puzolánica, para una pérdida en peso del 2.5% [58]. La pérdida de masa entre 650° y 700° está relacionada con el contenido de metacaolín.

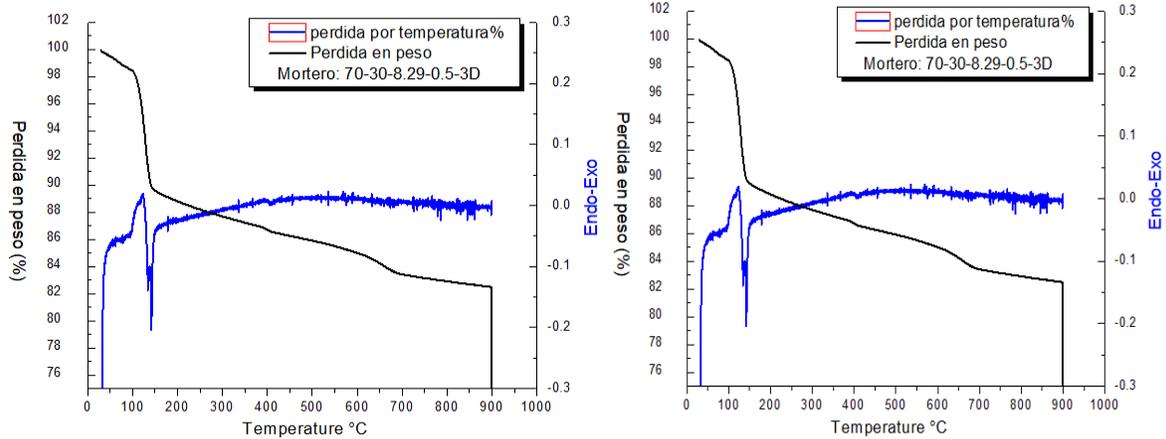


Figura 48. Análisis termo gravimétrico 70-30-8.29-0.5 de 3 días y 28 días de curado.

En la figura 45, El análisis térmico descrito análisis termo gravimétrico del diseño 70-30-8.29-0.5 a 28 días de curado, se observan la caída de masa se observa entre 100°-145 °C por la pérdida de agua del yeso de aproximadamente 10%, para una perdida en peso. La pérdida de masa entre los intervalos de 100° y 200°C puede evidenciar la aparición del C-S-H. Luego a los 450 °C grados el hidróxido de calcio se descompone por la reacción puzolánica, para una perdida en peso del 4% [58]. La pérdida de masa entre 650° y 700° pudiera estar relacionada con el contenido de metacaolín.

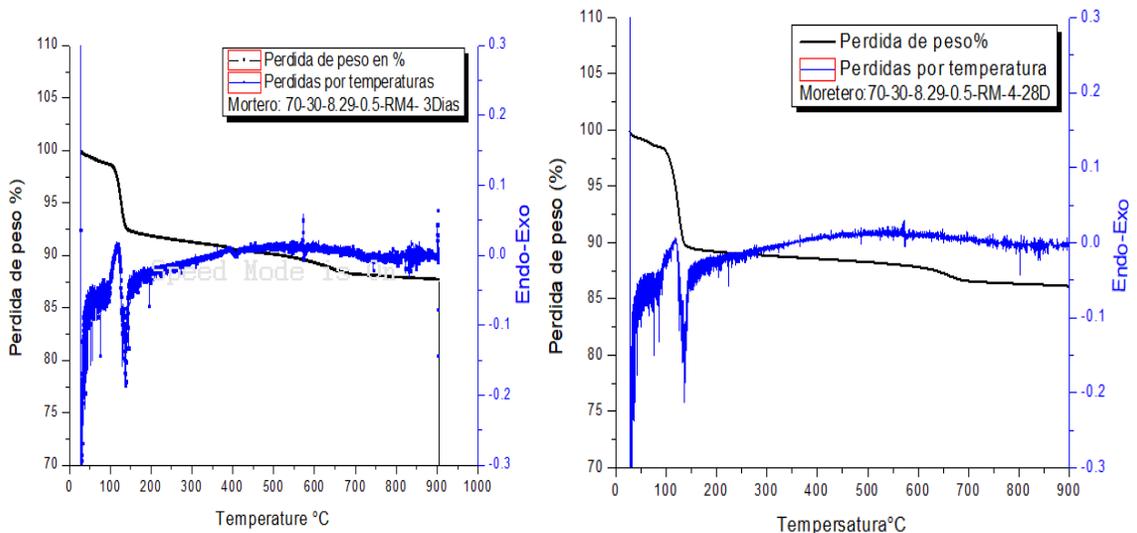


Figura 49. Análisis termo gravimétrico 70-30-8.29-0.5 de 3 días y 28 días de curado.

En la figura 46, El análisis térmico descrito análisis termo gravimétrico del diseño 70-30-8.29-0.5-RM4 a 28 días de curado, se observan la caída de masa se observa entre 100°-145 °C por la pérdida de agua del yeso en su paso de hemidrato a dihidrato de aproximadamente 10%, para una perdida en peso. La pérdida de masa entre los intervalos de 100° y 200°C puede evidenciar la aparición del C-S-H. Luego a los 450 °C grados el hidróxido de calcio se descompone por la reacción puzolánica, para una perdida en peso del 3% [58]. La pérdida de masa entre 650° y 700° pudiera estar relacionada con el contenido de metacaolín.

En general en las figuras 43,44,45 y 46 el análisis térmico puede mostrar la presencia de CSH a pesar de que en los diseños 70-30-8.29-0.6 y 70-30-8.29-0.5 no se reflejen en los (DRX). Se observan caída de masa entre 100-145 °C por la pérdida de agua del yeso en su paso de hemidrato a dihidrato, además, la pérdida de masa entre los intervalos de 100° y 200°C puede evidenciar la aparición del C-S-H. Luego a los 450 °C grados el hidróxido de calcio se descompone por la reacción puzolánica [58]. La segunda pérdida de masa entre 650° y 700° pudiera estar relacionada con el contenido de metacaolín, uno de los responsables de la formación del CSH.

CAPITULO 6: CONCLUSIONES

- El metacaolín activado alcalinamente con relación molar Si/Na=4 en matrices de anhidrita activada con hidróxido de calcio en 8.29%, influye en el incremento de la resistencia mecánica a la compresión de hasta 20MPa a los 56 días en comparación con diseños de solo anhidrita que no superan los 5MPa, esto pudiera deberse a que un medio más alcalino se descompone los enlaces Si-O-Al del metacaolín y el aluminio libre sustituye al silicio dentro de la fase inicial C-S-H, aumentando el orden estructural.
- El uso de metacaolín activado alcalinamente con relación molar de Si/Na=1 en matrices de anhidrita activada con hidróxido de calcio en 8.29%, y relación a/c de (0.7-0.5) produce endurecimiento rápido que imposibilita la trabajabilidad de la pasta, debido a que el sistema es muy alcalino (sulfato de calcio, hidróxido de calcio e hidróxido de sodio) provocando reacciones aceleradas y endurecimiento inmediato. Algunos autores describen que el uso de reactivos altamente alcalino como el NaOH en matrices de yeso producen endurecimiento inmediato imposibilitando la trabajabilidad[51]. Sin embargo, en este estudio se pudo utilizar el hidróxido de sodio con relación Si/Na=4 para la activación del metacaolín de refuerzo en matrices fase anhidrita activada con hidróxido de calcio en un 4%. A mayor relación molar Si/Na los sistemas compuestos por anhidrita, hidróxido de calcio y metacaolín las resistencias a la compresión son mayores.
- El uso de un 4% de hidróxido de calcio para la activación de la anhidrita y 1/7 parte en base al peso del metacaolín en los sistemas compuestos por un 70% de anhidrita y 30% de metacaolín, reflejaron un aumento en la resistencia a la compresión en comparación con diseños de solo anhidrita, debido a la alta alcalinidad en los sistemas donde el metacaolín puede ser activado con hidróxidos, sulfatos y silicatos.
- El uso del metacaolín permiten disminuir las expansiones debido a su morfología y tamaño de partícula inferior al de la anhidrita, además de que

contribuye con la formación del CSH y CASH ricos en Si. Esto se refleja en los resultados de las expansiones mediadas donde los sistemas M-02 con relación agua/cemento de 0.5 presentaron expansiones inferiores a 0.03%.

- Los sistemas M-01 con relación a/c 0.6 presentaron contracciones cercanas al 0.02 %; solo el sistema 70-30-8.29-0.6-Si/Na=4 reflejo una expansión del 0.04% a los 91 días, en general todos los sistemas reflejaron una estabilidad sin presentar daños los 91 días totalmente sumergido.

El tamaño de partícula del metacaolín también constituye un factor de estabilidad dimensional que pudiera contribuir con una mayor cohesión entre partículas finas, consolidando la microestructura y mejorando la Impermeabilidad. Las micrografías presentadas de los sistemas anhidrita-metacaolín activado alcalinamente muestran estructuras porosas a edades iniciales que luego se densifican a edades posteriores, observándose en los valores de resistencia a la compresión, siendo superiores en los sistemas que contienen el activante con relación molar Si/Na=4.

- El producto de hidratación principal para los sistemas de anhidrita - metacaolín fue silicato de calcio hidratado CSH, reflejado por la difracción de rayos X (DRX) a partir de los 28 días de curado para los diseños que tenían el activador alcalino Si/Na=4. Mediante el uso de EDS, se verificó la composición química de los productos, graficados en los diagramas binarios Si/Ca-Al/Ca y S/Ca-Al/Ca, que mostraron que los morteros M-01 tienen una tendencia más lenta a formar el silicato de calcio hidratado CSH, responsable del aumento de la resistencia a la compresión en comparación a los diseños M-02. Esto puede deberse a que en los diseños M-01 la relación líquido/sólido (l/s) es mayor y las disoluciones son menos aceleradas, ya que el agua en exceso o el agua no absorbida queda en los espacios vacíos evitando que las partículas de los cementantes se hidraten los suficiente para cumplir su función de aglomerante disminuyendo la resistencia, mientras que las relaciones liquido/solido (l/s) bajas conduce a la aceleración de las disoluciones y por ende mayores resistencias.

- El uso de los diagramas ternarios correspondiente a los sistemas $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ descritos para los morteros M-01 y M-02, evidencian la formación clara de CASH en proporciones muy pequeñas en todos los sistemas y que no pudo ser evidenciado por la difracción de rayos X (DRX). Esto es debido a que la porción del Aluminio libre (Al) producto de la activación es un porcentaje muy bajo en relación con la matriz de diseño que en su mayoría es sulfato de calcio hidratado. En los sistemas con el activado alcalino $\text{Si/Na}=4$ los puntos graficados en la zona de CASH se fueron dispersando conforme aumento la edad de curado en comparación con los sistemas sin el activante alcalino $\text{Si/Na}=4$. Esta representación aislada del metacaolín permitió evidenciar que la relación molar $\text{Si/Na}=4$, rompió los enlaces Si-O-Al del metacaolín y el aluminio libre sustituyo al silicio dentro de la fase inicial C-S-H para formar el CASH.

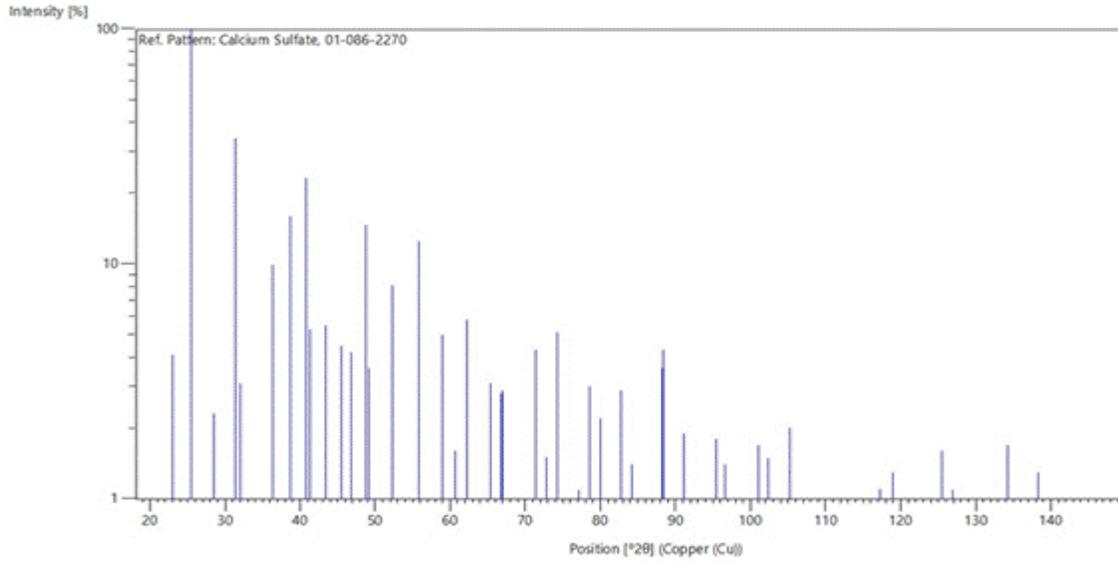
RECOMENDACIONES:

Se recomienda como trabajo futuro el estudio de los tiempos de fraguado en estas combinaciones que presentaron resistencias por encima de 20 MPa.

Se deberá incluir un estudio en estado saturado en un 100%, con la finalidad de ver el efecto en los ensayos de Resistencia a la compresión.

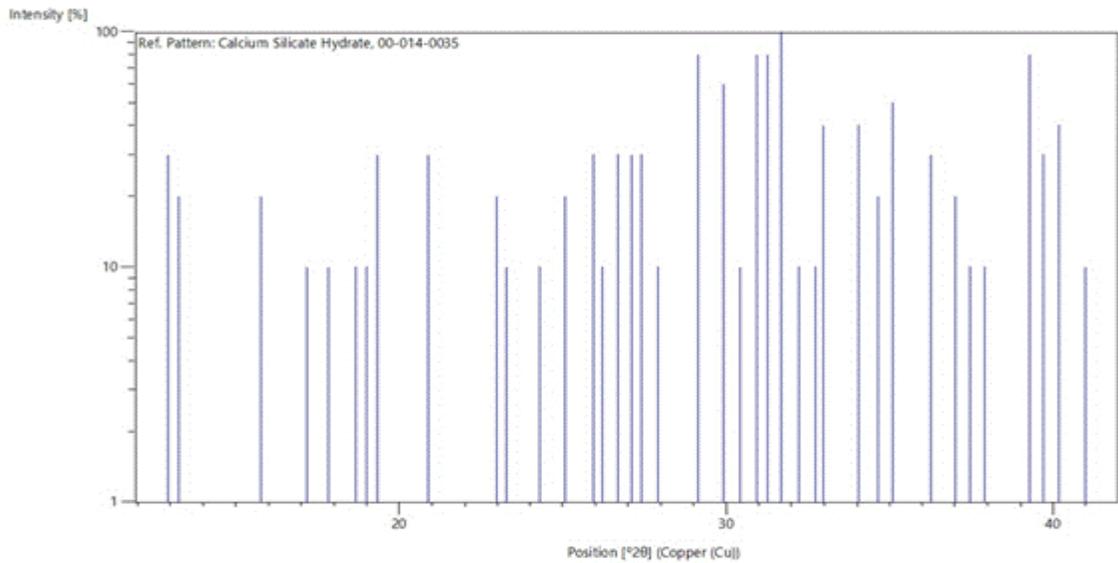
ANEXOS

Plantilla DRX: Sulfato de Calcio Hidratado



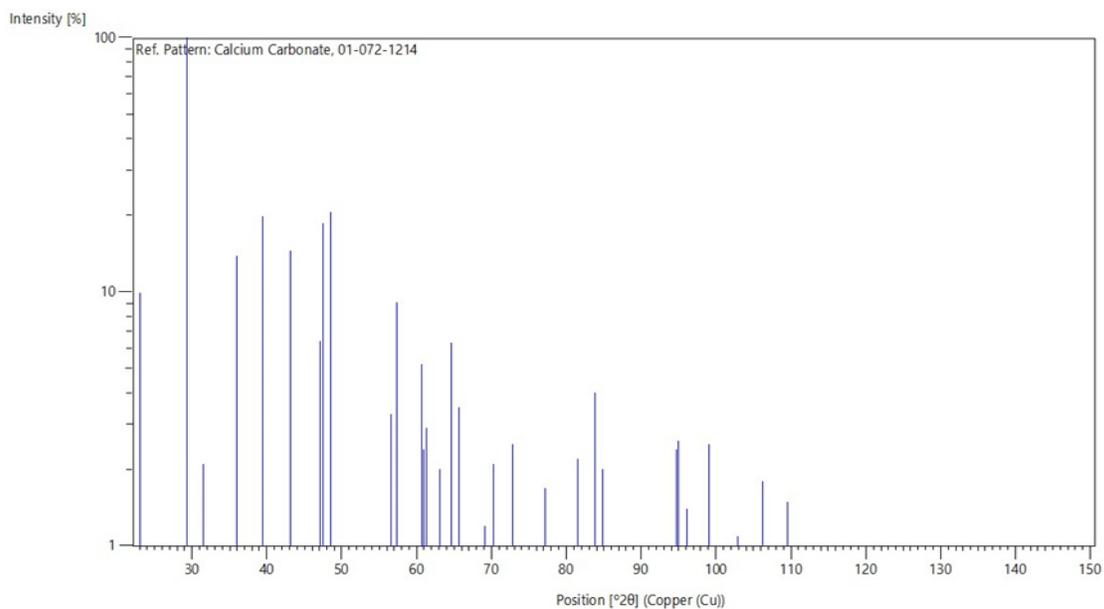
Page: 1 of 1

Plantilla DRX: Silicato de Calcio Hidratado



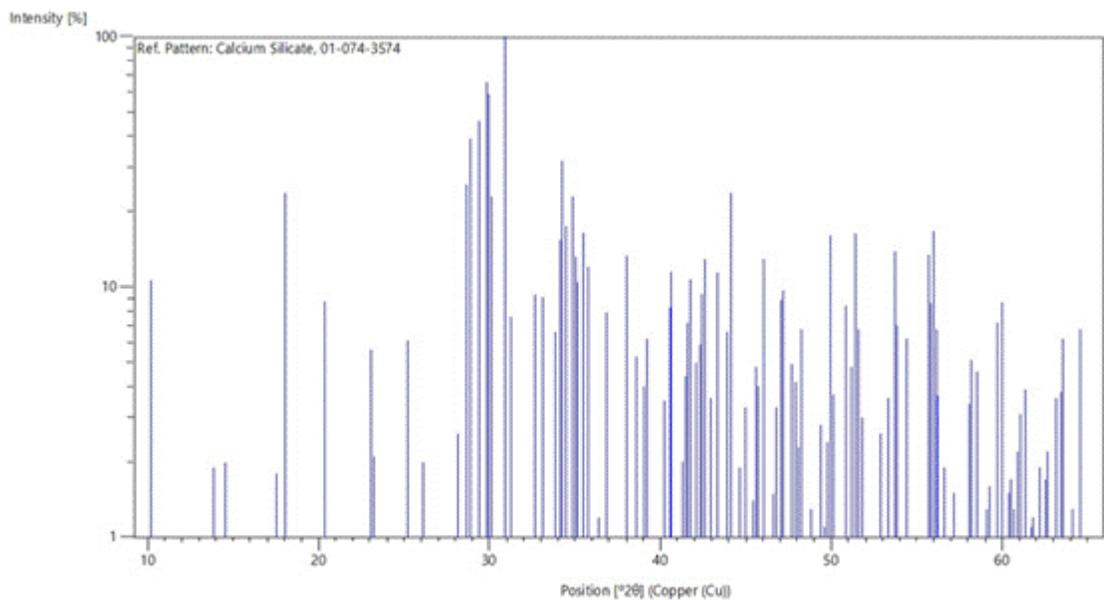
Page: 1 of 1

Plantilla DRX: Carbonato Cálculo



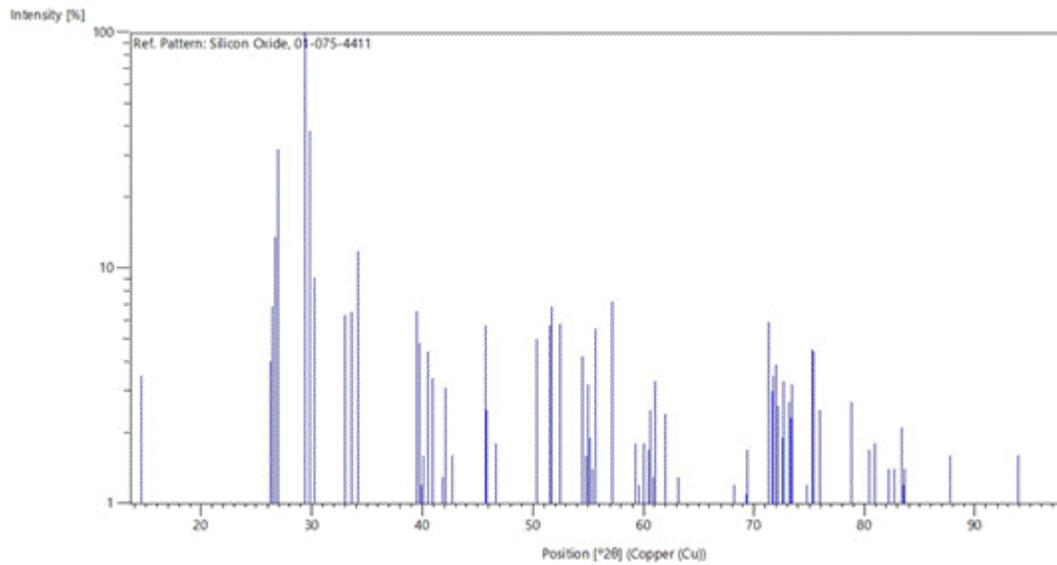
Page: 1 of 1

Plantilla DRX: silicato de Calcio



Page: 1 of 1

Plantilla DRX: Dióxido de Silicio



Page: 1 of 1

Hojas de Cálculo: Dosificación de pastas

DOSIFICACION DE PASTAS							
Pasta	ANH 70%	MK 30%	CH 8.29%	RM4	500	cm3	
Materiales	Densidades		Relacion a/c		gr	cm3	a/c 0.60
Agua	1	0%	100.00	38%	100.00	100.00	cm3
Anhidrita	2.78	70%	166.66	39%	102.85	36.99	
Cal Hidratada	2.43	8%	0.60	5%	13.82	5.69	
Metacaolin	2.66	30%		19%	50.00	18.80	
				100%	266.66	161.48	
Materiales	Cantidades en peso para 2650 cm3					g	a/c 0.60
Agua					38%	309.64	303
Anhidrita					39%	318.45	Ajuste de agua
Cal Hidratada					5%	42.78	
Metacaolin					19%	154.81	
					100%	825.69	
CALCULO DE RELACION MOLAR DE SI/Na							
R L/S = 0.60	ANHIDITA	METACAOLIN	HIDROXIDO DE CALCIO	HIDROXIDO DE SODIO	AGUA		
	Ca SO4	2SiO2AL2O3	Ca(OH)2	Na2O+ H2O:	H2O		
CANTIDAD g	318.45	154.81	43	29	310		
					303		
					r/c 0.6		
FRX% Si O2	0.019	72.70%	2.79%	Hidroxido de sodio		Ajustar	
FRX% Na2O2		0.18%		Solucion: 77% Na2O 22% H2O		MATORIA EN g	
Si O2 en g	6	112.54	1.19			120	
Na2O en g		0.2740		22	6.38	29	
RELACION MOLAR	SiO2	peso	60.08 mol	Na2O			
	Na2O	peso	61.98 mol	Na	2	22.99	
				O	1	15.999	
						61.979	
RM=PASTA 1	SiO2	7293	4.0	SiO2		28.085	
	Na2O	1796		Si	1	15.999	
				O	2	60.085	

REFERENCIAS

- [1] J. G. J. (PBL) Olivier, G. (EC-J. Janssens-Maenhout, M. (EC-J. Muntean, and J. A. H. W. (PBL) Peters, "Trends in Global CO₂ Emissions: 2016 Report," *PBL Netherlands Environ. Assess. Agency Eur. Comm. Jt. Res. Cent.*, p. 86, 2016.
- [2] M. S. Morsy, Y. A. Al-Salloum, T. H. Almusallam, and H. Abbas, "Mechanical properties, phase composition and microstructure of activated Metakaolin-slaked lime binder," *KSCE J. Civ. Eng.*, vol. 21, no. 3, pp. 863–871, 2017.
- [3] E. Gartner and H. Hirao, "A review of alternative approaches to the reduction of CO₂ emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete," *Cem. Concr. Res.*, vol. 78, pp. 126–142, 2015.
- [4] (CSI / ECRA-Technology Papers), "Development of State of the Art-Techniques in Cement Manufacturing : Trying to Look Ahead (CSI / ECRA-Technology Papers) Final Draft 31 March 2009," no. March, 2017.
- [5] T. Aberle and P. Emmenegger, "New Approaches to Increase Water Resistance of Gypsum Based Building Materials," pp. 44–54, 2005.
- [6] J. I. Escalante García, "Materiales alternativos al cemento Pórtland," *Av. y Perspect.*, vol. 21, pp. 79–88, 2002.
- [7] S. H. Kosmatka, B. Kerkhoff, W. C. Panarese, and J. Tenesi, *Diseño y Control de Mezclas de Concreto*, : : Editorei. 2004.
- [8] E. Gartner, "Industrially interesting approaches to 'low-CO₂' cements," *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 9, pp. 1489–1498, Sep. 2004.
- [9] Dirección General de Desarrollo Minero, "Estudio de la Cadena Productiva del Yeso," p. 35, 2015.
- [10] R. A. Kuntze, *GYP SUM, Connecting Science and Technology*, ASTM Inter., vol. 1. 2009.
- [11] R. Siddique and J. Klaus, "Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review," *Appl. Clay Sci.*, vol. 43, no. 3–4, pp. 392–400, 2009.
- [12] R. X. Magallanes-Rivera and J. I. Escalante-García, "Anhydrite / hemihydrate-blast furnace slag cementitious composites: Strength development and reactivity," *Constr. Build. Mater.*, vol. 65, pp. 20–28, 2014.
- [13] M. A. Guerra-Cossío, J. R. González-López, R. X. Magallanes-Rivera, A. A. Zaldívar-Cadena, and M. Z. Figueroa-Torres, "Anhydrite, blast-furnace slag and silica fume composites: properties and reaction products," *Adv. Cem. Res.*, pp. 1–8, 2018.
- [14] Guerra Cossio; Miguel Angel, "Efecto de la temperatura de calcinacion sobre

la reactividad de cementantes hidraulicos a base de yeso de desecho.,” Universidad Autonoma de Nuevo Leon, 2016.

- [15] S. H. Kosmatka, B. Kerkhoff, W. C. Panarese, and T. Jussara, “Diseño y control de mezclas de concreto,” p. 456, 2004.
- [16] Adan M. Neville, *Tecnología del Concreto*, Intituto M. Mexico: 1999, 1999.
- [17] M. C. Suplementarios, E. Unidos, and L. Tablas, “Ceniza Volante , Escoria , Humo de Sílice y Puzolanas Naturales,” pp. 77–94, 1996.
- [18] S. S. Suárez-Silgado and X. Roca, “Viabilidad ambiental del reciclaje del yeso,” *Conama2014 Congr. Nac. del Medio Ambient.*, 2014.
- [19] Newel James, *ciencia de los Materiales*, Primera Ed. Mexico, 2011.
- [20] H. D. y M. Z. M. Hegger, *Materiales*, Editorial. Barcelona, 2007.
- [21] N. Montes Valencia, “Cementos Alcalinos: Materiales de Construcción Ecológicos,” *Cem. Alcalinos Mater. Construcción Ecológicos*, vol. 19, no. 1, pp. 109–125, 2014.
- [22] J. S. J. Van Deventer, J. L. Provis, P. Duxson, and D. G. Brice, “Chemical research and climate change as drivers in the commercial adoption of alkali activated materials,” *Waste and Biomass Valorization*, vol. 1, no. 1, pp. 145–155, 2010.
- [23] M. Torres-Carrasco and F. Puertas, “La activación alcalina de diferentes aluminosilicatos como una alternativa al Cemento Portland: cementos activados alcalinamente o geopolímeros,” *Rev. Ing. Constr.*, vol. 32, no. 2, pp. 5–12, 2017.
- [24] M. Guzmán, N. Maldonado, and G. Castro, “Comportamiento mecánico y químico de cementos de sulfoaluminato de calcio obtenido a partir de desechos industriales,” *Rev. ALCONPAT*, pp. 41–51, 2011.
- [25] T.-W. Cheng, Y.-M. Chang, C.-L. Hwang, K.-L. Lin, H. Cheng, and R. Cui, “The effects of SiO₂/Na₂O molar ratio on the characteristics of alkali-activated waste catalyst–metakaolin based geopolymers,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 95, pp. 710–720, 2015.
- [26] C. A. Zarate Yepes, “El yeso. Producción de materiales para acabados en la construcción a partir de un yeso de alta calidad y pureza.,” 2005. .
- [27] S. A. Abo-El-Enein and R. Abbas, “Propiedades y durabilidad de los cementos adicionados con metacaolín,” *Mater. Construcción*, vol. 60, no. 299, pp. 21–35, 2010.
- [28] G. R. y G. R. V. Glukhovsky, “High strength slag alkaline Cements. In: Proceedings of the seventh international,” 1980.
- [29] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, and J. S. J. Van Deventer, “Geopolymer technology: The current state of the art,”

J. Mater. Sci., vol. 42, no. 9, pp. 2917–2933, 2007.

- [30] L. De Villanueva, “Evolución histórica de la construcción con yeso,” *Inf. la Construcción*, vol. Vol. 56, p. n^o 493, 2004.
- [31] L. De Villanueva, “Evolución histórica de la construcción con yeso,” *Inf. la Construcción*, vol. Vol. 56, 2004.
- [32] M. Singh and M. Garg, “Relashionship between mechanical properties and porosity of water-resistant gypsum binder,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 26, no. 3, pp. 449–456, 1996.
- [33] J. Karni and E. Karni, “Gypsum in construction: origin and properties,” *Mater. Struct.*, vol. 28, no. 2, pp. 92–100, 1995.
- [34] R. Kuechler, K. Noack, and T. Zorn, “Investigation of gypsum dissolution under saturated and unsaturated water conditions,” *Ecol. Modell.*, vol. 176, no. 1–2, pp. 1–14, 2004.
- [35] N. Kondratieva, M. Barre, F. Goutenoire, and M. Sanytsky, “Study of modified gypsum binder,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 149, pp. 535–542, 2017.
- [36] A. G. A.Bentur, K. Kovler, “Gypsum of improved performance using blend with Portland cement and silica fume.” 1994, USA, 1994.
- [37] K. Kovler, “Role of ettringite , thaumasite and monocarbonate in hardening and destruction of Portland cement ...,” no. January 2006, 2016.
- [38] M. D. Butakova and S. P. Gorbunov, “Study of the Influence of Complex Additives on Properties of the Gypsum-Cement-Puzzolan Binder and Concretes on its Basis,” *Procedia Eng.*, vol. 150, pp. 1461–1467, 2016.
- [39] P. E. Fraire-Luna, J. I. Escalante-Garcia, and A. Gorokhovskiy, “Composite systems fluorgypsum-blastfurnance slag-metakaolin, strength and microstructures,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 36, no. 6, pp. 1048–1055, 2006.
- [40] A. Vimmrová, M. Keppert, O. Michalko, and R. Černý, “Calcined gypsum-lime-metakaolin binders: Design of optimal composition,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 52, pp. 91–96, 2014.
- [41] M. S. Morsy, S. H. Alsayed, and Y. A. Salloum, “Development of eco-friendly binder using metakaolin-fly ash-lime-anhydrous gypsum,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 35, pp. 772–777, 2012.
- [42] O. Izryadnova, G. Yakovlev, L. Nurieva, S. Sychugov, and G. Pervuchin, “Role of polyfunctional admixture based on silica fume and carbon nanotubes in forming the structure of gypsum cement composition,” *Procedia Eng.*, vol. 108, pp. 380–386, 2015.
- [43] I. M. Araújo Carvalho, C. Calil, and J. I. Holmer, “Investigación de materiales Microestructura y propiedades mecánicas de los materiales compuestos de yeso reforzado con pulpa de celulosa reciclada,” pp. 1–11, 2017.

- [44] G. N. Pervyshin *et al.*, “Water-resistant Gypsum Compositions with Man-made Modifiers,” *Procedia Eng.*, vol. 172, pp. 867–874, 2017.
- [45] A. R. Martínez, “Estudio del sector cementero a nivel mundial y nacional, con particularización de una empresa cementera situada en la Comunidad Valenciana,” pp. 1–168, 2014.
- [46] J. Dr. Calleja, “Cementos puzolánicos *,” *Cem. puzolánicos*, pp. 23–36, 2010.
- [47] F. Puertas, M. Palacios, and R. De Gutiérrez, “Morteros de Escoria Activada Alcalinamente . Propiedades y Durabilidad,” *2° Congr. Nac. Argamassas Constr.*, 2007.
- [48] N.B.Sing, “The Activation Efect of K₂SO₄ on the Hydration of Gypsum Anhydrite, CaSO₄ (II),” vol. 88, no. J.Am.Ceram.Soc., pp. 196–201, 2005.
- [49] G. M. Nasab, F. Golestanifard, and K. J. D. Mackenzie, “The Effect of the SiO₂ / Na₂ O Ratio in the Structural Modification of Metakaolin-Based Geopolymers Studied by XRD , FTIR and MAS-NMR,” vol. 192, no. September 2014, 2014.
- [50] R. Eires, A. Camões, and S. Jalali, “Eco – efficient Mortars with Enhanced Mechanical , Durability and Bactericidal Performance,” vol. 5, no. January, 2007.
- [51] R. X. Magallanes Rivera, “CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL,” 2010.
- [52] D. J. Shondeep L. Sarkar, Xu Aimin, “Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology.,” vol. Editado po, no. Mm, p. 231–274., 2001.
- [53] B. Solids, “Gas Pycnometers Gas Pycnometers Gas Pycnometers,” 2016.
- [54] S. Alonso and A. Palomo, “Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide±metakaolin solid mixtures,” *Inst. Ciencias la Construcción Eduardo Torroja (CSIC), Serrano Galvache s/n, 28033 Madrid, Spain Receiv. 1 July 1999; Accept. 14 Sept. 2000*, vol. 31, 2001.
- [55] J. L. P. Brant Walkley , Rackel San Nicolas , Marc-Antoine Sani , Gregory J. Rees , John V. Hanna , Jannie S.J. van Deventer, “Phase evolution of C-(N)-A-S-H_N-A-S-H gel blends investigated via alkali-activation of synthetic calcium aluminosilicate precursors _ Elsevier Enhanced Reader.pdf.” *Investigación de cemento y concreto Volumen 89 , noviembre de 2016 , páginas 120-135*, pp. 120–135, 2016.
- [56] S. H. Hwang and R. Shahsavari, “High calcium cementless fly ash binder with low environmental footprint: Optimum Taguchi design,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 102, no. 4, pp. 2203–2217, 2019.
- [57] S. A. Bernal *et al.*, “Gel nanostructure in alkali-activated binders based on

slag and fly ash, and effects of accelerated carbonation,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 53, pp. 127–144, 2013.

- [58] M. Doleželová, L. Scheinherrová, and A. Vimrová, “Moisture resistance and durability of the ternary gypsum-based binders,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 824, pp. 81–87, 2015.