

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



**EFFECTO DE LA ADICIÓN DE MATERIALES DE CAMBIO DE FASE EN
MATRICES CEMENTANTES BASE CEMENTO PORTLAND**

Por

M.C. Gildardo Javier Ziga Carbarín

Como requisito parcial para obtener el grado de

Doctor en Ingeniería de Materiales

Directora de tesis:

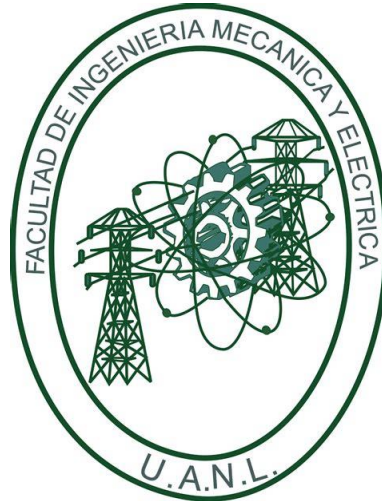
Dra. Lauren Y. Gómez Zamorano

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, julio 2021

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



**EFFECTO DE LA ADICIÓN DE MATERIALES DE CAMBIO DE FASE EN
MATRICES CEMENTANTES BASE CEMENTO PORTLAND**

Por

M.C. Gildardo Javier Ziga Carbarín

Como requisito parcial para obtener el grado de

Doctor en Ingeniería de Materiales

Directora de tesis:

Dra. Lauren Y. Gómez Zamorano

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, julio 2021



Universidad Autónoma de Nuevo León Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica Subdirección de Estudios de Posgrado

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis "Efecto de la adición de materiales de cambio de fase en matrices cementantes base cemento portland", realizada por el alumno Gildardo Javier Ziga Carbarin, con número de matrícula 1091890, sea aceptada para su defensa como requisito para obtener el grado de Doctorado en Ingeniería de Materiales.

El Comité de Tesis


Lauren Yolanda Gómez Zamorano
Director


Dra. Dora Irma Martínez Delgado
Revisor


Dra. Ana María Guzmán Hernández
Revisor


Dr. Argümedes Cruz López
Revisor


Dr. Aldo Rubén Campos Silva
Revisor

Vo. Bo.


Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado



154

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, junio 2021

NOMENCLATURAS Y ABREVIATURAS	ii
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABLAS	vii
DEDICATORIA	viii
AGRADECIMIENTOS	ix
RESUMEN	x
ABSTRACT	xi
Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Justificación	4
1.2 Hipótesis	6
1.3 Objetivo general	6
1.4 Objetivos específicos	6
Capítulo 2. Antecedentes	7
2.1 El cemento portland	7
2.1.1 Transformación de la harina curda dentro del horno rotatorio	9
2.1.2 Tipos de cementos en México	11
2.1.3 Material suplementario, la ceniza volante.	12
2.1.4 Porosidad en la pasta de cemento portland	13
2.1.5 La durabilidad	15
2.2 La hidratación del cemento portland	16
2.2.1 Periodo 1: Hasta el periodo de inducción	17
2.2.2 Periodo 2: el pico de hidratación principal	19
2.2.3 Periodo 3: Hidratación después del pico	20
2.3 Las nanopartículas en matrices cementantes	21
2.4 Materiales con cambio de fase (PCM)	23
2.4.1 Clasificación de PCM	23
2.4.2 Calor latente	25
2.4.3 Conductividad térmica	26
2.4.4 Métodos utilizados para medir conductividad térmica en MC	27
2.4.5 Sustentabilidad y ahorro de energía	29
2.5 Estado del arte de PCM en matrices cementantes	31
2.5.1 Efectos de los PCM en la resistencia a la compresión	31
2.5.2 Efectos en la conductividad térmica	32
2.5.3 Efectos en la durabilidad	33

Capítulo 3. Desarrollo experimental	35
3.1 Caracterización de las Materias primas	36
3.1.1 Cemento Portland Ordinario y Ceniza Volante	36
3.1.2 Materiales con cambio de fase (PCM).....	38
3.1.3 AEROSIL MOX 170, hydrophilic fumed mixed oxide.....	39
3.2 Fabricación de matrices cementantes	40
3.3 Caracterización de las matrices cementantes	43
3.3.1 Temperatura de las matrices cementantes	43
3.3.2 Resistencia a la compresión.....	45
3.3.3 Difracción de rayos X (DRX)	47
3.3.4 Conductividad térmica	49
3.3.5 Porosimetría por fisisorción de nitrógeno	52
3.3.6 Profundidad de Carbonatación	54
3.3.7 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).....	56
3.3.8 Circuitos eléctricos equivalentes y resistividad eléctrica	60
3.3.9 Absorción al agua (Sortividad).....	62
3.3.10 Evaluación térmica	65
3.3.11 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía dispersiva de electrones (EDS)	68
Capítulo 4. Análisis y discusión de resultado	72
4.1 Caracterización de las matrices cementantes	72
4.1.1 Temperatura de las matrices cementantes durante las primeras horas.....	73
4.1.2 Resistencia a compresión.....	81
4.1.3 Difracción de rayos X (DRX)	86
4.1.4 Conductividad térmica	94
4.1.5 Porosimetría por fisisorción de nitrógeno a 90 días.....	101
4.1.6 Profundidad de carbonatación a 90 días.....	103
4.1.7 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	105
4.1.8 Circuitos eléctricos equivalentes y cálculo de la resistividad eléctrica	108
4.1.9 Absorción al agua (sortividad)	111
4.1.10 Evaluación térmica	114
4.1.11 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia dispersiva de electrones (EDS)	123

Capítulo 5. Discusión general	137
5.1 Adición de PCM en matrices base cemento portland	138
5.1.1 Temperatura de las mezclas	138
5.1.2 Resistencia a la compresión.....	139
5.1.3 Difracción de rayos X.	141
5.1.4 Conductividad térmica en especímenes secos.	141
5.1.5 Porosimetría por fisisorción de nitrógeno.	142
5.1.6 Profundidad de carbonatación.	142
5.1.7 Resistividad eléctrica.	142
5.1.8 Absorción al agua a los 90 días.	143
5.1.9 Evaluación térmica	143
5.1.10 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	144
Conclusiones	145
Recomendaciones	147
Bibliografía	148

NOMENCLATURAS Y ABREVIATURAS

PCM	Materiales con cambio de fase
NANO	Nanopartículas de sílice-alúmina
CV	Ceniza volante
CPO 40	Cemento portland ordinario, resistencia mínima a la compresión de 28 MPa
Mtep	Millones de toneladas equivalentes de petróleo
MC	Matriz cementante
DRX	Difracción de rayos X
DTP	Distribución de tamaño de partícula
EIS	Espectroscopia de impedancia electroquímica
SEM	Microscopía electrónica de barrido
EDS	Energía dispersiva de electrones
BET	Porosimetría por fisisorción de nitrógeno
CaO	Óxido de calcio
Al ₂ O ₃	Alúmina
C ₂ S	Silicato dicálcico
CO ₂	Dióxido de carbono
SiO ₂	Cuarzo
C ₃ A	Aluminato tricálcico
C ₄ AF	Ferroaluminato tetracálcico
C ₃ S	Silicato tricálcico
CaOH ₂	Hidróxido de calcio
CSH	Silicato de calcio hidratado
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
CTSSS	Conductividad térmica saturada superficialmente seca
CTS	Conductividad térmica seca
N ₂	Nitrógeno
CaCO ₃	Carbonato de calcio
CA	Corriente alterna
MHz	Mega Hertz
Hz	Hertz
mV	Mili volt
S _i	Tasa de absorción inicial
S _f	Tasa de absorción final
ρ	Resistividad eléctrica
GDR	Grado día de refrigeración
GDC	Grado día de calefacción

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1. Etapas de la producción moderna del cemento portland.</i> ^[43]	8
<i>Figura 2. Transformaciones de la materia prima dentro del horno rotatorio.</i> ^[38]	10
<i>Figura 3. Representación esquemática de una pasta de cemento a una edad de 28 días,</i> ^[38] <i>en forma general se observa en rojo el hidróxido de calcio, en gris partículas de cemento sin reaccionar, amarillo el gel de CSH, en azul poros capilares, en blanco el aire atrapado.</i>	14
<i>Figura 4. Curva típica de evolución de calor de la alita, dividida en 3 períodos</i> ^[48]	16
<i>Figura 5. Ilustración esquemática de nucleación y tasas de crecimiento de las agujas de CSH en la superficie del C₃S.</i> ^[48, 56]	19
<i>Figura 6. Tamaño de partículas y área superficial específica de los materiales en el concreto.</i> ^[61, 62]	22
<i>Figura 7. Cambios en las propiedades de matrices cementantes por la adición de nanopartículas de sílice.</i> ^[64, 65]	22
<i>Figura 8. Clasificación de los PCM.</i> ^[24, 26]	24
<i>Figura 9. Absorción y liberación de calor de PCM incorporadas en matrices cementantes para mantener una temperatura agradable para el confort humano en los interiores de los edificios.</i> ^[12]	26
<i>Figura 10. Esquema de transferencia de calor unidimensional por conducción.</i> ^[69, 71]	27
<i>Figura 11. Diferentes métodos de medición de conductividad térmica.</i> ^[71, 72]	28
<i>Figura 12 Esquema de la metodología de investigación utilizada.</i>	35
<i>Figura 13 Distribución del tamaño de partícula de CPO y CV</i>	37
<i>Figura 14 A) Patrón de difracción de la CV,B). Patrón de difracción del CPO.</i>	37
<i>Figura 15. Micrografía de los PCM 24D</i>	38
<i>Figura 16. Difracción de rayos X de las nanopartículas</i>	39
<i>Figura 17. Moldes de acrílico para la fabricación de cubos de 2.54 cm.</i>	40
<i>Figura 18 Termopar tipo K y diagrama de conexión</i>	44
<i>Figura 19 Arreglo para medición de temperatura en las matrices cementantes</i>	44
<i>Figura 20. Arreglo utilizado para la adquisición de datos de temperatura en las primeras horas.</i>	45
<i>Figura 21. Máquina de compresión ELE INTERNATIONAL ADR AUTO V2.0 usado en el mode 2, y un ejemplo de cubo ensayado.</i>	46
<i>Figura 22. Parámetros para aplicación de ensayo a compresión a una velocidad de carga de 0.5 KN/s.</i>	46
<i>Figura 23. Difracción de rayos X por los planos atómicos (A-A' y B-B'), fenómeno de difracción.</i> ^[92]	47
<i>Figura 24. Equipo utilizado para obtener los patrones de difracción de rayos X.</i>	48
<i>Figura 25. Método de fuente de plano transitorio.</i> ^[71]	49
<i>Figura 26. Especímenes utilizados para la medición de conductividad térmica</i>	50
<i>Figura 27 Arreglo para medición de conductividad térmica.</i>	51
<i>Figura 28. Los seis tipos de isothermas de adsorción (fisorción) según la clasificación de la IUPAC.</i> ^[97]	52
<i>Figura 29. Equipo utilizado para porosimetría de adsorción de nitrógeno.</i>	53
<i>Figura 30. Cámara de atmosfera controla utilizada para ésta investigación.</i>	55
<i>Figura 31. a) Espécimen con 2 caras recubiertas de pintura epóxica, dejando 4 caras expuestas. b) Después de la exposición acelerada, se induce la fractura en el espécimen. c) Se rocía con fenolftaleína para observar la penetración del CO₂.</i>	55
<i>Figura 32. Determinación de la profundidad de carbonatación en forma irregular.</i>	56
<i>Figura 33. Representación esquemática de la microestructura de una matriz cementante.</i> ^[100]	57

Figura 34. Diagrama de Nyquist tipo de una matriz cementante. ^[100]	57
Figura 35. Equipo potenciostato galvanostato analítico Solartron 1287 combinado con un analizador de respuesta de frecuencia Solartron Analytical 1260.	58
Figura 36 Arreglo experimental de 3 electrodos para medición de EIS.	59
Figura 37. Diagrama de Nyquist y su circuito eléctrico equivalente con mayor concordancia. ^[59]	60
Figura 38. Esquema del procedimiento de absorción.....	62
Figura 39. Muestras en desecador y horno	63
Figura 40. Almacenamiento de especímenes para prueba de sortividad.....	63
Figura 41. Arreglo experimental de absorción al agua	64
Figura 42. Arreglo experimental utilizado para medición de temperatura en las cuatro cajas	66
Figura 43. Arreglo utilizado para la adquisición de datos en LabView para la evaluación del comportamiento térmico.	66
Figura 44. Monitoreo de temperatura de cajas expuestas a la intemperie.	67
Figura 45. La generación de señales en el microscopio electrónico de barrido. ^[108]	68
Figura 46. Eliminación de impurezas del pulido en ultrasonido.	69
Figura 47. Muestras montadas en resina epóxica y equipo utilizado para recubrir la superficie con oro.	70
Figura 48. Equipo utilizado para Microscopía y EDS en muestras pulidas.	70
Figura 49. Equipo utilizado para Microscopía en muestras fracturadas.....	71
Figura 50. Gráfica de la evolución de la temperatura de hidratación de la muestra de referencia con vs serie de PCM.....	74
Figura 51. Gráfica de la evolución de la temperatura de hidratación de la muestra de referencia con vs serie de PCM+NANO.....	76
Figura 52. Gráfica de la evolución de la temperatura de hidratación de la muestra C0 vs serie de PCM. .	78
Figura 53. Gráfica de la evolución de la temperatura de hidratación de la muestra C0 vs serie de PCM+NANO.	80
Figura 54. Resistencia a la compresión de la muestra de referencia (R) vs la serie con PCM.	82
Figura 55. Resistencia a la compresión de la muestra de referencia (R) vs la serie con PCM+NANO	83
Figura 56. Resistencia a la compresión de la muestra C0 vs la serie con PCM.....	84
Figura 57. Resistencia a la compresión de la muestra C0 vs la serie con PCM+NANO.....	85
Figura 58. Patrones de difracción de rayos X de la muestra de referencia (R) vs la serie P1, P3, P5 y P10. A) 7, B) 28 y C) 90 días.....	87
Figura 59. . Patrones de difracción de rayos X de la muestra de referencia (R) vs la serie P1N, P3N, P5N y P10N. A) 7, B) 28 y C) 90 días.	89
Figura 60. Patrones de difracción de rayos X de la muestra de referencia (C0) vs la serie C1, C3, C5 y C10. A) 7, B) 28 y C) 90 días.....	91
Figura 61. Patrones de difracción de rayos X de la muestra de referencia (C0) vs la serie C1N, C3N, C5N y C10N. A) 7, B) 28 y C) 90 días.	93
Figura 62. Conductividad térmica SSS de la muestra de referencia (R) vs la serie con PCM.	94
Figura 63. Conductividad térmica SSS de la muestra de referencia (R) vs la serie con PCM+NANO.	95
Figura 64. Conductividad térmica SSS de la muestra de referencia (C0) vs la serie con PCM.	96
Figura 65. Conductividad térmica SSS de la muestra de referencia (C0) vs la serie con PCM+NANO.	96
Figura 66. Conductividad térmica seca de la muestra de referencia (R) vs la serie con PCM.	97
Figura 67. Conductividad térmica seca de la muestra de referencia (R) vs la serie con PCM+NANO.	98
Figura 68. Conductividad térmica seca de la muestra C0 vs la serie con PCM.....	99
Figura 69. Conductividad térmica seca de la muestra C0 vs la serie con PCM+NANO.....	100
Figura 70. Determinación del tipo de poro a 90 días.	102

<i>Figura 71. Isotermas de la muestra de referencia (R) vs la serie con adición de PCM.</i>	<i>102</i>
<i>Figura 72. Penetración de CO₂ a los 90 días de curado.</i>	<i>104</i>
<i>Figura 73. Diagramas de Nyquist a los 7, 28 y 90 días.....</i>	<i>106</i>
<i>Figura 74. Diagramas de bode A)7, C) 28 y C) 90 días de curado.....</i>	<i>107</i>
<i>Figura 75. Ejemplo de ajuste de datos experimentales en el software Zview.</i>	<i>108</i>
<i>Figura 76. Ajuste de datos experimentales y el circuito eléctrico equivalente que obtiene la mejor concordancia.</i>	<i>109</i>
<i>Figura 77. Valores de resistividad eléctrica a 7, 28 y 90 días de curado.</i>	<i>110</i>
<i>Figura 78. Absorción de agua en función de la raíz cuadrada del tiempo de la muestra a 90 días.</i>	<i>112</i>
<i>Figura 79. Ejemplo de regresión lineal aplicado para obtener las tasas de absorción inicial y tasas de absorción final.</i>	<i>112</i>
<i>Figura 80. Grados-Día de refrigeración (base 10°C) y calefacción (base 18°C).</i>	<i>116</i>
<i>Figura 81. Datos de la estación meteorológica más cercana al lugar del experimento.....</i>	<i>117</i>
<i>Figura 82. Datos de Humedad Relativa obtenidos de la estación SIMA (NORTE 2).</i>	<i>118</i>
<i>Figura 83. Comportamiento térmico registrado las paredes sur de las cajas.</i>	<i>119</i>
<i>Figura 84. Comportamiento térmico registrado en el interior de las cajas.</i>	<i>120</i>
<i>Figura 85. Grados día de refrigeración temperatura base 30°C y 10°C.....</i>	<i>121</i>
<i>Figura 86. Grados día de refrigeración acumulados durante las 4 semanas del estudio para temperaturas base 10°C y 30°C.....</i>	<i>122</i>
<i>Figura 87. Micrografía de muestra R-90 pulida. A) 400X y B) 1500X.</i>	<i>123</i>
<i>Figura 88. Mapeo por EDS en la muestra pulida R-90.....</i>	<i>124</i>
<i>Figura 89. Micrografía de muestra C0-90 pulida. A) 400X y B) 1500X.</i>	<i>125</i>
<i>Figura 90. Mapeo por EDS en la muestra pulida C0-90.....</i>	<i>126</i>
<i>Figura 91. Micrografía de muestra C3N-90 pulida. A) 400X y B) 1500X.....</i>	<i>127</i>
<i>Figura 92. Mapeo por EDS en la muestra pulida C3N-90.</i>	<i>128</i>
<i>Figura 93. Micrografía de muestra C10N-90 pulida. A) 400X y B) 1500X.....</i>	<i>129</i>
<i>Figura 94. Mapeo por EDS en la muestra pulida C10N-90.</i>	<i>130</i>
<i>Figura 95. Micrografía de la muestra R-90 en fractura.....</i>	<i>131</i>
<i>Figura 96. Micrografía de la muestra C0-90 en fractura.....</i>	<i>132</i>
<i>Figura 97. Micrografía de los PCM y su tendencia a aglomerarse formando esferas.....</i>	<i>132</i>
<i>Figura 98. Micrografía de la muestra C3N-90 en fractura.</i>	<i>133</i>
<i>Figura 99. Micrografía de la muestra C10N-90 en fractura.</i>	<i>134</i>
<i>Figura 100. Efectos de los PCM en la microestructura de las matrices cementantes de la muestra C10N-90 en fractura.....</i>	<i>135</i>
<i>Figura 101. Efectos de los PCM en la microestructura de las matrices cementantes de la muestra C10N-90 en fractura y la formación de nuevos cristales aportados por las nanopartículas.....</i>	<i>136</i>
<i>Figura 102. Esquema de los principales hallazgos realizados en las matrices cementantes con contenidos del 10% de PCM.....</i>	<i>138</i>

LISTA DE TABLAS

<i>Tabla 1. Materias primas utilizadas para la fabricación del cemento portland.^[43].....</i>	<i>7</i>
<i>Tabla 2. Clasificación de tamaños de poro de acuerdo a la IUPAC e investigaciones científicas.^[46].....</i>	<i>14</i>
<i>Tabla 3 Análisis químico del CPO y CV. Obtenidos por fluorescencia de rayos X</i>	<i>36</i>
<i>Tabla 4 Especificaciones técnicas de las nanopartículas.....</i>	<i>39</i>
<i>Tabla 5 Contenido y nomenclatura de las matrices cementantes.....</i>	<i>42</i>
<i>Tabla 6. Temperaturas máximas y el tiempo de la</i>	<i>74</i>
<i>Tabla 7. Temperaturas máximas y el tiempo de la</i>	<i>76</i>
<i>Tabla 8. Temperaturas máximas y el tiempo de la</i>	<i>78</i>
<i>Tabla 9. Temperaturas máximas y el tiempo de la</i>	<i>80</i>
<i>Tabla 10. Valores obtenidos por el software Zview.....</i>	<i>109</i>
<i>Tabla 11. Valores obtenidos por el software Zview.....</i>	<i>109</i>
<i>Tabla 12. Valores obtenidos por el software Zview.....</i>	<i>110</i>
<i>Tabla 13. Tasas de absorción inicial.....</i>	<i>113</i>
<i>Tabla 14. Tasas de absorción final.</i>	<i>113</i>
<i>Tabla 15. Resistencia térmica para una pared con espesor de 5 cm.....</i>	<i>115</i>

DEDICATORIA

*¡Para **Fátima Ziga, Jesús Ziga y Sofía Ziga**
Ustedes son lo mejor que me ha pasado en mi
vida, los quiero muchísimo...!*

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al CONACYT por el financiamiento otorgado por la beca PNPC con número de CVU 557961 y número de apoyo 462384.

A mi asesora, la Dra. Lauren Y. Gómez Zamorano, por haber confiado en mí, y darme la oportunidad de ingresar a su equipo de trabajo. Al Dr. Arquímedes Cruz López por ayudarme a revisar mis trabajos, por su tiempo y observaciones realizadas para la culminación de este proyecto de investigación. A los doctores, Edgar García, Rafael Mercado, Luis Leduc, Dora Martínez, Arturo Juárez por su apoyo en la utilización de equipos y herramientas de laboratorio que sin ellas no hubiesen sido posibles realizar algunas pruebas de caracterización.

A mis compañeros Loth Rodríguez, Erika Llano, Adriagni Barboza, Lucio López, Amy Farías, Soorya Pushpan por la sana convivencia dentro y fuera de las aulas.

Agradezco al Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental, LUNA ICAT UNAM y al técnico M.C. Viridiana Maturano por la caracterización de las muestras mediante las técnicas de fisisorción de nitrógeno.

Agradezco al Laboratorio de Investigación en Materiales de Construcción, FIC UANL, en especial al técnico M.C. Iris Alanís por la caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía Dispersiva de Electrones. Y por la obtención de los patrones de difracción de rayos X.

Agradezco a la Dra. Evangelina Ramírez Lara por brindar la información del Sistema de Monitoreo Ambiental y por sus observaciones brindadas al respecto.

Al Dr. Daniel Gálvez por darme algunas recomendaciones para la elaboración de éste proyecto. A mi amigo, casi hermano, M.C. José Alejandro Herrera González por todo su apoyo y sus consejos.

RESUMEN

Los problemas por el sobrecalentamiento de la superficie de la tierra repercuten en enormes daños ambientales en nuestro planeta, una de las causas es el uso de combustibles fósiles para generación de energía primaria, la cual se necesita para satisfacer las necesidades de la población. En el gremio de la construcción los edificios representan el 30% del consumo mundial de energía. En México más del 95% de los hogares no cuenta con un sistema de aislamiento térmico. Con ello nos vemos en la necesidad de buscar un confort térmico utilizando equipos de aires acondicionados, aumentando aún más la demanda de energía. En este sentido la presente investigación pretende aportar en el conocimiento científico y tecnológico sobre la posibilidad de usar materiales con cambio de fase (PCM) en matrices cementantes para que puedan ser utilizados en la elaboración de bloques térmicos ecológicos para ahorro energético en los hogares y edificios. Los PCM tienen la cualidad que al presentarse un gradiente de temperatura transitando de la fase sólida a la líquida, absorbiendo y liberando el calor adsorbido o viceversa. Pero si buscamos que los PCM transiten a la realidad, es imperativo que estos materiales cumplan con los diseños de durabilidad, porque el deterioro que pueda sufrir un prefabricado con adiciones de PCM, la reparación será más complicada que un elemento convencional. Los trabajos más recientes reportan avances importantes en el uso de PCM para reducción de las cargas térmicas en los edificios. Esta investigación, brinda 5 indicadores de durabilidad, como: la resistencia mecánica; la porosidad; la carbonatación; la absorción al agua (sortividad) y la resistividad eléctrica, de pastas de cemento con adiciones de PCM, nanopartículas (NANO) y ceniza volante (CV) Para que puedan ser utilizadas en el diseño de piezas prefabricadas a base cemento portland (CPO 40). Y brindar envolventes de edificios durables que brinden un mejor confort térmico, disminuyan el uso del aire acondicionado, reduciendo la demanda de energía y aportando al desarrollo sostenible de la sociedad.

ABSTRACT

The problems caused by the overheating of the earth's surface have enormous environmental damage on our planet, one of the causes is the use of fossil fuels for the generation of primary energy, which is needed to meet the needs of the population. In the construction industry, buildings represent 30% of world energy consumption. In Mexico, more than 95% of homes do not have a thermal insulation system. With this, we find ourselves in the need to seek thermal comfort using air conditioning equipment, increasing even more energy demand. In this sense, this research aims to contribute to scientific and technological knowledge about the possibility of using phase change materials (PCM) in cementitious matrices so that they can be used in the elaboration of ecological thermal blocks for energy saving in homes and buildings. PCMs have the quality that by presenting a temperature gradient moving from the solid to the liquid phase, absorbing and releasing the adsorbed heat or vice versa. But if we want PCM to transition to reality, it is imperative that these materials comply with the durability designs, because the deterioration that a precast with PCM additions may suffer, the repair will be more complicated than a conventional element. The most recent works report important advances in the use of PCM to reduce thermal loads in buildings. This research provides 5 indicators of durability, such as: mechanical resistance; porosity; carbonation; water absorption (sorptivity) and electrical resistivity, cement pastes with additions of PCM, nanoparticles (NANO) and fly ash (CV) so that they can be used in the design of prefabricated parts based on portland cement (CPO 40). And provide durable building envelopes that provide better thermal comfort, reduce the use of air conditioning, reducing energy demand and contributing to the sustainable development of society.

Capítulo 1. Introducción

El crecimiento de la población y la actividad antropogénica, han provocado el aumento en la temperatura media global en la superficie de la tierra, aproximadamente de 1.5°C en los últimos 200 años.^[1, 2]

De acuerdo con investigaciones, el consumo de energía primaria en el planeta aumentará de 12,726 Mtep en 2008 a 15,559 Mtep en 2020; y para el año 2035 se pronostica una producción de 19,404 Mtep.^[3]

Por lo tanto, es urgente trabajar en estrategias para el uso eficiente de la energía y tomar conciencia del problema energético actual y brindar opciones que permitan reducir el consumo de energía, para darle un freno a la catástrofe ambiental.^[4, 5]

En la industria de la construcción la implementación de políticas ambientales más estrictas para detener el cambio climático han forzado al sector a explorar otras alternativas tecnológicas como materiales cementantes alternativos,^[6-9] construcciones sustentables^[10, 11] y más recientemente el uso de materiales de cambio de fases adicionadas en matrices cementantes.^[12, 13]

Desafortunadamente, estas rutas se encuentran en desarrollo y a la fecha el consumo mundial de energía sigue en aumento. Los edificios representan el 30%.^[14-16] Mientras que el uso del aire acondicionado para mantener un confort térmico significa el 20% de electricidad a nivel mundial.^[17, 18]

En México, la falta de cultura ambiental se ve reflejada en sistemas constructivos tradicionales, más del 95% de los hogares no cuentan con algún tipo de aislamiento térmico.^[19] Frente a las nuevas exigencias que plantea la sostenibilidad es apremiante beneficiarse de las propiedades fisicoquímicas de los materiales como puntos de fusión, el calor latente, rendimiento térmico, entre otros. Para brindar mejores propiedades que los materiales convencionales.^[20, 21]

En este contexto, desde los años 80's del siglo pasado se vienen estudiando los materiales de cambio de fase (PCM) para mejorar la eficiencia energética de los edificios.^[22-25]

Los PCM tienen la cualidad que al presentarse un gradiente de temperatura transitando de la fase sólida a la líquida absorbiendo y liberando el calor adsorbido o viceversa en el intervalo de -30°C a 93.7°C .^[26]

Los primeros PCM fueron de tipo inorgánicos sin embargo tienen el inconveniente que después de varios ciclos de uso se desactivan comparado con los PCM de tipo orgánico que contienen fibras de poliamida.^[27]

Con estas familias de materiales se han estudiado diferentes parámetros como el tamaño, forma y adición de PCM en paneles de yeso o en matrices cementantes tratando de afectar lo menos posible a la resistencia mecánica, pero los problemas de costo,^[28] obligan a transitar hacia PCM micro-encapsulados, a base de parafinas cuya temperatura de confort humano en el intervalo de 20°C a 30°C han sido muy efectivas.^[29]

Los trabajos más recientes reportan avances importantes en el uso de PCM para reducción de las cargas térmicas en los edificios,^[30-33] pero actualmente en la bibliografía se reportan pocos indicadores de durabilidad, particularmente para resistir a los agentes agresivos del medio ambiente al que estarán expuestos^[34-37]. En la actualidad ya no es posible seguir construyendo la infraestructura que requiere la población, con materiales tradicionales.^[38]

Pero si buscamos que los PCM transiten a la realidad, es imperativo que estos materiales cumplan con los diseños de durabilidad, porque el deterioro que pueda sufrir un prefabricado con adiciones de PCM, la reparación será más complicada que un elemento convencional.^[39]

En este contexto, las investigaciones también han reportado un decremento en la resistencia a la compresión conforme se aumenta la adición de PCM.^[36, 40-42]

Para fines de esta investigación se fabricaron muestras utilizando 100% cemento portland ordinario (CPO 40) denominado como muestra de referencia (R). Donde se varió el porcentaje de adición de PCM en 1%, 3%, 5% y 10% en masa del cemento, que fueron denominadas serie: P1, P3, P5 y P10 respectivamente.

En la segunda serie de experimentos, se adicionaron nanopartículas de sílice (NANO) con el propósito de que hubiera más sitios de nucleación y ayudar a la densificación de la matriz cementante, se utilizó el 0.1% respecto a la masa del cemento, manteniendo los mismos porcentajes de adición de PCM. Para esta serie se utilizó la siguiente nomenclatura: P1N, P3N, P5N y P10N.

En la tercera serie de experimentos se fabricaron muestras con 50% CPO 40 y 50% ceniza volante (CV) y de esta manera ser partícipes de un movimiento global como lo es la economía circular en la construcción, utilizando éste residuo industrial, la muestra de referencia (C0) corresponde a 50% CPO 40 y 50% CV y el resto se etiquetó como: C1, C3, C5 y C10.

De la misma manera se añadieron nanopartículas con la finalidad de que hubiera una mayor densificación de la MC, la serie mantuvo los mismos porcentajes de PCM y se adicionó el 0.1% de nanopartículas y se etiquetó como: C1N, C3N, C5N y C10N.

Esta investigación trata de aportar en el conocimiento científico, brindando indicadores de durabilidad, como: la resistencia mecánica; la porosidad; la carbonatación; la absorción al agua (sortividad) y la resistividad eléctrica, de pastas de cemento con adiciones de PCM, NANO y C.V. Para que puedan ser utilizadas en el diseño de piezas prefabricadas a base cemento portland. Y brindar envolventes de edificios durables que brinden un mejor confort térmico, disminuyan el uso del aire acondicionado, reduciendo la demanda de energía y aportando al desarrollo sostenible de la sociedad.

1.1 Justificación

El hombre primitivo sólo tuvo acceso a un número limitado de materiales para subsistir. Pero con el proceso empírico de prueba y error empezó a descubrir técnicas para desarrollar nuevos materiales.

Con el desarrollo de la química en el siglo pasado, los científicos han mejorado el entendimiento de los materiales a nivel microestructural y sus correspondientes efectos a nivel macroestructural.

En éste contexto, en años anteriores, los materiales base cemento portland fueron evaluados en términos de resistencia a la compresión. Dejando de lado otras propiedades actualmente buscada, entre ellas la durabilidad y el comportamiento térmico.

Actualmente, es bien conocido dentro del gremio de la construcción que el cemento es de los materiales más utilizados a nivel global y su utilización para elaborar estructuras de concreto exige un mejor desempeño en cuanto a sus propiedades ingenieriles.

La infraestructura que demanda la creciente población no debe ser construida con materiales convencionales, necesitamos apoyarnos en el conocimiento científico y tecnológico para brindar opciones de materiales sustentables para el desarrollo sostenible de la sociedad.

Hoy en día nos encontramos frente a una catástrofe ambiental, debido a la sobreexplotación de los yacimientos minerales, al uso de combustibles fósiles para generación de energía eléctrica, entre otras cosas.

Debemos aportar nuestro grano de arena en pro de mejorar las construcciones de los hogares y edificios. Específicamente hablando sobre mejorar los envolventes de las edificaciones.

En México, según datos del INEGI contamos con más 32 millones de hogares, de los cuales el 95% de ellos no cuenta con ningún tipo de aislamiento térmico, obligándonos a buscar el confort térmico utilizando equipos de aire acondicionado y por ende aumentando la demanda de energía cada día más. Con su correspondiente desembolso elevado al pagar el servicio de electricidad.

Recientemente se han realizado investigaciones de adiciones de materiales de cambio de fase (PCM) en matrices cementantes mostrando que pueden reducir las cargas térmicas en los edificios. Así mismo, también se ha reportado que la resistencia mecánica a la compresión disminuye conforme aumente el porcentaje de adición de PCM.

Dichas investigaciones han resultado muy benéficas dejando ver la posibilidad de elaborar piezas prefabricadas para mejorar el envolvente en las construcciones, pero aún falta por explorar los cambios microestructurales que suceden por la adición de PCM en matrices cementantes.

En esta investigación se evaluarán los cambios microestructurales en la matriz cementante generados por la adición de PCM, nanopartículas, y ceniza volante. Y como estos pueden afectar o beneficiar las propiedades en estado endurecido.

1.2 Hipótesis

La adición de PCM y nanopartículas de sílice en materiales alternativos de construcción base cemento portland y ceniza volante incrementará la resistencia térmica sin detrimento de sus propiedades microestructurales e indicadores de durabilidad.

1.3 Objetivo general

Evaluar las propiedades fisicoquímicas y estructurales de la adición de PCM y nanopartículas de sílice en materiales base cemento portland y ceniza volante, para ser considerada como una posible opción en el diseño de bloques térmicos ecológicos para el ahorro de energía en los hogares y edificios.

1.4 Objetivos específicos

- Caracterización de las materias primas por difracción de rayos X (DRX), Distribución de tamaño de partícula (DTP), Densidad y fluorescencia de rayos X.
- Fabricación de matrices cementantes.
- Caracterización de las matrices cementantes: temperatura de pastas, resistencia a la compresión, conductividad térmica, absorción al agua, profundidad de carbonatación, espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), circuitos eléctricos equivalentes y cálculo de la resistividad.
- Realizar DRX, Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y porosimetría por fisisorción de nitrógeno (BET)
- Obtener comportamiento térmico de especímenes expuestos a la intemperie.
- Análisis y discusión de resultados.

Capítulo 2. Antecedentes

2.1 El cemento portland

El cemento portland se produce por la pulverización del clínker, el cual consiste principalmente en silicatos de calcio hidráulicos. El clínker también contiene algunos aluminatos de calcio y ferroaluminatos de calcio y una o más formas de sulfato de calcio (yeso) que se muele conjuntamente con el clínker para la fabricación del producto final. Los materiales usados para la producción del cemento portland (véase tabla 1) deben contener cantidades apropiadas de los compuestos de calcio, sílice, alúmina, y hierro. Durante la fabricación, se hace el análisis químico frecuentemente en todos los materiales para garantizar una calidad alta y uniforme del cemento.^[43]

Tabla 1. Materias primas utilizadas para la fabricación del cemento portland.^[43]

Cal. CaO	Hierro Fe ₂ O ₃	Sílice SiO ₂	Alúmina Al ₂ O ₃	Sulfato CaSo ₂ ·2H ₂ O
Desechos industriales	Polvo de humo de horno de fundición	Silicato de calcio	Mineral de aluminio	Anhidrita
Aragonita	Arcilla	Roca calcárea	Bauxita	Sulfato de calcio
Calcita	Mineral de hierro	Arcilla	Roca calcárea	Yeso
Polvo del horno de cemento	Costras de laminada	Ceniza volante	Arcilla	
Roca calcárea	Lavaduras de mineral	Greda	Escoria de cobre	
Creta	Cenizas de pirita	Caliza	Ceniza volante	
Arcilla	Esquisto	Loes	Greda	
Greda		Marga	Granodiorita	
Caliza		Lavaduras de mineral	Caliza	
Mármol		Cuarcita	Loes	
Marga		Ceniza de arroz	Lavaduras de mineral	
Coquilla		Arena	Esquisto	
Esquisto		Arenisca	Escoria	
Escoria		Esquisto	Estauroлита	
		Escoria		
		Basalto		

En la figura 1 se muestra el proceso actualmente usado para la fabricación del cemento. Las materias primas se transportan de la cantera, se trituran, muelen y dosifican de tal manera que la harina final tenga la composición deseada. La harina principalmente contiene material calcáreo aproximadamente un 44% (carbonato de calcio) y material arcilloso aproximadamente de un 16.5% (sílice). Entre otros compuestos minoritarios como: óxidos de aluminio, óxidos de hierro, óxidos de magnesio y sulfatos.

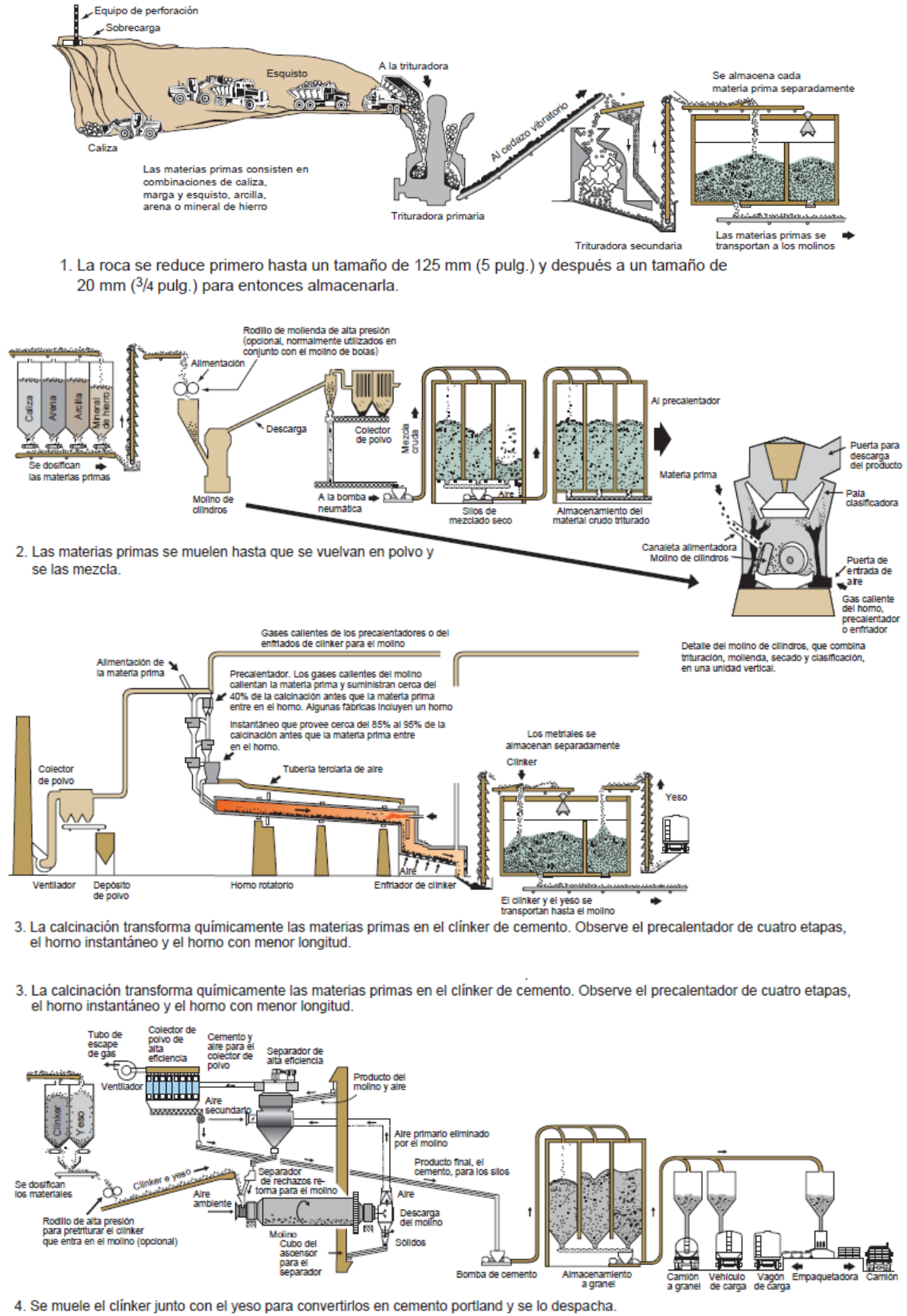


Figura 1. Etapas de la producción moderna del cemento portland.^[43]

2.1.1 Transformación de la harina curda dentro del horno rotatorio

En la figura 2 se puede observar las transformaciones de las materias primas dentro del horno. La primera transformación que se produce en el horno tiene lugar entre 500 °C y 600 °C, que corresponde a una pérdida de agua de la arcilla.

La segunda transformación tiene muy pocas consecuencias y corresponde a la transformación del cuarzo β en cuarzo α a 565 °C.

La siguiente transformación durante el calentamiento ocurre a 700 °C y se completa a 900 °C; corresponde a la descarbonatación de la piedra caliza.

Los primeros grupos de CaO que se liberan son bastante activos y empiezan a combinar con Al_2O_3 para formar C_{12}A_7 y con algunos de los iones Fe_3^+ y Al_3^+ para formar $\text{C}_2(\text{A}, \text{F})$, a 700 °C, algo de belita (C_2S) empieza a formarse.^[38, 43, 44]

A 900 °C:^[38, 43, 44]

- toda la piedra caliza se ha descarbonatado;
- algo de alúmina ya ha reaccionado con la cal para formar C_{12}A_7 ;
- algo de cal ha reaccionado con Al_3^+ y Fe_3^+ para formar $\text{C}_2(\text{A}, \text{F})$;
- algo de cal ya se ha transformado en belita (C_2S).

Se observa que, todavía hay mucha cal que no se ha combinado y algo de SiO_2 en forma de cuarzo α . Más allá de los 900 °C, aparecen los primeros cristales de C_3A y C_4AF y el cuarzo α se transforma en cristobalita (una variedad mineral de SiO_2 , estable a altas temperaturas).

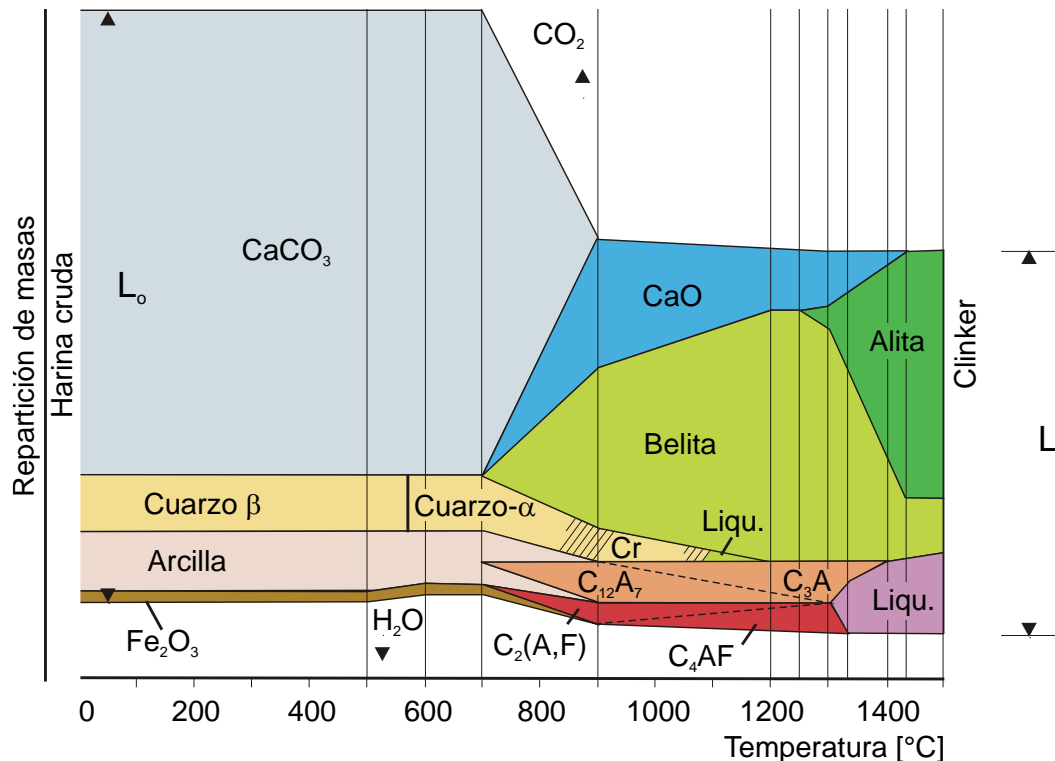


Figura 2. Transformaciones de la materia prima dentro del horno rotatorio.^[38]

A los 900°C es donde se libera gran cantidad de CO_2 al medio ambiente, razón por la cual la industria cementera es considerada como contaminante, con una aportación del 7% a nivel mundial.^[45]

A 1100 °C, la cristobalita se derrite, lo que acelera su combinación con la cal. A 1200 °C ya no hay ninguna forma de sílice libre. Los primeros cristales de C_3S , o más bien cristales de alita, comienzan a formarse a 1250 °C. Estos cristales se forman mediante la reacción del exceso de cal libre con los cristales de belita ya formados. A 1300 °C, la mezcla de C_3A y C_4AF comienza a fundirse; C_4AF desaparece a 1325 °C y C_3A alrededor de 1400 °C.

Durante este tiempo, la fusión de calcio ferroaluminoso actúa como catalizador para la transformación de belita en alita favoreciendo la difusión de iones Ca^{2+} en los cristales de belita. Por encima de 1425 °C, prácticamente no hay exceso de cal.^[38, 43, 44] Finalmente se obtiene el clinker el cual es finamente molido para la obtención del cemento. Se fabrican diferentes tipos de cemento portland para satisfacer varios requisitos físicos y químicos para aplicaciones específicas.

2.1.2 Tipos de cementos en México

Los cementos en México se especifican según la norma NMX-C414-ONNCCE. De acuerdo con esta norma, hay seis tipos:^[43]

- CPO – cemento portland ordinario, el cual puede tener hasta 5% de adición de materiales tales como escoria, puzolanas, humo de sílice o caliza;
- CPP – cemento portland puzolánico, que posee del 6% al 50% de material puzolánico, con relación a la masa total del cemento;
- CPEG – cemento portland con escoria de alto horno, el cual tiene del 6% al 60% de escoria.;
- CPC – cemento portland compuesto, se compone de clínker, yeso y dos o más adiciones. Las adiciones pueden componer del 6% al 35% de escoria, del 6% al 35% de material puzolánico, del 1% al 10% de humo de sílice y del 6% al 35% de caliza. Independientemente del tipo y cantidad de material adicionado, la cantidad de clínker y yeso debe ser del 50% al 94%.
- CPS – cemento portland con humo de sílice, que recibe el 1% al 10% de humo de sílice.
- CEG – cemento con escoria de alto horno, el cual tiene la cantidad de escoria que varía del 61% al 80%.

Los cementos aún se dividen en clases de resistencia: 20, 30, 40, las cuales designan resistencias a compresión mínima a los 28 días de 20 MPa, 30 MPa y 40 MPa (200 kg/cm², 300 kg/cm² y 400 kg/cm²), respectivamente.

Hay dos clases más de resistencia: 30R y 40R, que además de presentar resistencia a compresión mínima a los 28 días de 30 MPa y 40 MPa, respectivamente, también deben presentar resistencia a compresión a los 3 días de 20 MPa (200 kg/cm²) y 30 MPa (300 kg/cm²), respectivamente.

La norma también especifica resistencias máximas a los 28 días, para las clases 20, 30 y 30R. El tiempo mínimo de fraguado inicial de todas las clases es 45 minutos.

El cemento seco consta de cuatro fases principales de óxidos: silicato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ o C_3S), silicato dicálcico ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ o C_2S), aluminato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ o C_3A) y ferroaluminato tetracálcico ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ o C_4AF). El cemento también contiene yeso que se agrega para controlar el proceso de fraguado. C_3S y C_2S constituyen aproximadamente un 75% en masa de cemento seco. Cuando el cemento se mezcla con agua, se producen reacciones químicas que dan como resultado la formación de productos de hidratación. Las dos fases de silicatos, C_3S y C_2S , resultan en silicato de calcio hidratado (CSH) e hidróxido de calcio (CaOH_2) como productos de hidratación. Los cuales constituyen aproximadamente 50-60% y 20-25% del volumen total de producto hidratado respectivamente. El cemento endurecido contiene gel CSH, cristales de hidróxido de calcio, etringita, residuos menores del cemento no hidratado y residuos de los espacios originales llenos de agua en la pasta fresca.^[46] Las nuevas teorías sobre la hidratación del cemento portland se discutirán más adelante.

2.1.3 Material suplementario, la ceniza volante.

La ceniza volante (CV) es un subproducto de la combustión del carbón pulverizado en plantas generadoras de electricidad y es el material cementante suplementario más utilizado.

En el horno, la mayor parte de la materia volátil y el carbono del carbón se queman. Durante la combustión, las impurezas minerales del carbón (tales como arcilla, feldespato, cuarzo y esquisto) se funden en suspensión y se transportan hacia afuera de la cámara por los gases de escape.

En el proceso el material fundido se enfría y se solidifica como pequeñas esferas vítreas llamadas cenizas volantes. Luego, se colecta la ceniza volante de los

gases de escape a través de precipitadores electrostáticos o de filtros de manga. La ceniza volante es un polvo finamente dividido parecido al cemento portland.

La ceniza volante es básicamente un vidrio de silicato que contiene sílice, alúmina, hierro y calcio. Los constituyentes menores son magnesio, azufre, sodio, potasio y carbono.

Las cenizas volantes se clasifican en Clase F y Clase C según la norma ASTM C 618 (AASHTO M 295) se emplean comúnmente como aditivos (adiciones) puzolánicos en concretos de uso común. Los materiales de Clase F son normalmente cenizas volantes con bajo contenido de calcio (menos del 10% de CaO) y contenido de carbono menor que 5%, pero algunas pueden contener hasta 10%. Los materiales de la Clase C normalmente presentan alto contenido de calcio (del 10% al 30% de CaO) y contenido de carbono menor que 2%.^[43]

Actualmente las CV son utilizadas ampliamente como adición o reemplazo del cemento para la fabricación de matrices cementantes.

2.1.4 Porosidad en la pasta de cemento portland

Los poros en la matriz de una pasta de cemento son poros de gel, poros capilares, poros tipo “hollow-shell” o mejor conocidos como granos de Hadley, y los poros con aire atrapado.^[46, 47]

La pasta de cemento endurecida es de naturaleza porosa (véase figura 3), en la que pueden penetrar líquidos y gases. Las propiedades y comportamiento del principal material aglutinante, la pasta de cemento portland hidratado, controlan las propiedades y el comportamiento del material compuesto. Los poros pueden ejercer su influencia sobre las propiedades de los materiales base cemento de diversas formas.

La comprensión del proceso de hidratación del cemento y la formación de la estructura de los poros puede conducir al desarrollo de nuevos materiales con propiedades mejoradas. La gama de tamaños de poros en el cemento endurecido

es muy amplia (véase tabla 2) en comparación con la mayoría de los otros materiales porosos. Es extremadamente tortuoso, complejo y espacialmente no homogéneo.^[46]

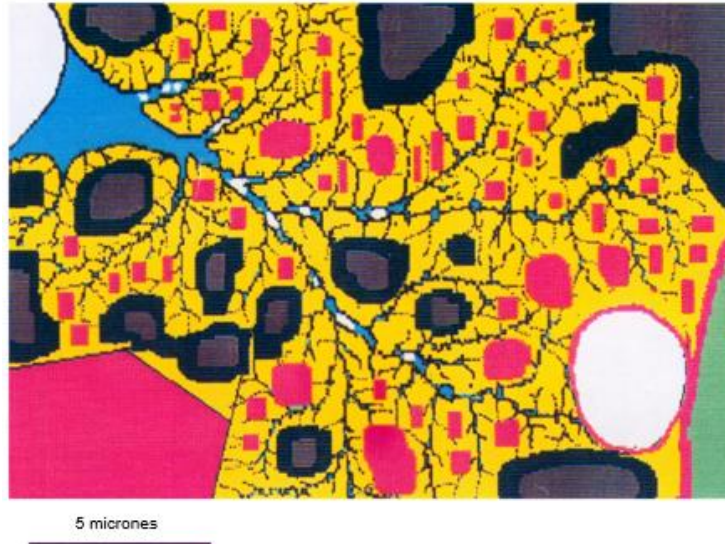


Figura 3. Representación esquemática de una pasta de cemento a una edad de 28 días,^[38] en forma general se observa en rojo el hidróxido de calcio, en gris partículas de cemento sin reaccionar, amarillo el gel de CSH, en azul poros capilares, en blanco el aire atrapado.

Tabla 2. Clasificación de tamaños de poro de acuerdo a la IUPAC e investigaciones científicas.^[46]

De acuerdo a IUPAC		De acuerdo a P. Mehta 1986		De acuerdo a S. Mindess et al, 2002			
Nombre	Diámetro	Tipo de poro	Rango	Nombre	Diámetro	El rol del agua	Propiedades afectadas
Microporos	Hasta 2 nm	Espacio entre partículas de CSH	1 nm a 3 nm	Microporos entre capas	Hasta 0.5 nm	Agua químicamente ligada	Contracción y fluencia todo rango de Humedad relativa
				Microporos		0.5 nm a 2.5 nm	Agua fuertemente adsorbida sin meniscos
Mesoporos	2 nm a 50 nm		Poros capilares (baja relación)	10 nm a 50 nm	Capilares pequeños (gel)	2.5 nm a 10 nm	Generación de fuertes fuerzas de tensión superficial
		Capilares medianos			10 nm a 50 nm		Generación de moderas fuerzas superficiales
Macroporos	>50 nm	Poros capilares (alta relación a/c)	3 μm a 5 μm	Capilares largos	50 nm a 10 μm	Se comporta como agua a granel	Resistencia y permeabilidad
		Huecos de aire atrapado	50 μm a 1 mm	Huecos de aire atrapado	0.1 mm a 10 mm		Resistencia

Notas: IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)

2.1.5 La durabilidad

La durabilidad de los materiales base cemento portland se puede definir como un conjunto de indicadores que resistan a la acción del medio ambiente, al ataque químico y a la abrasión. Manteniendo sus propiedades para las cuales fueron diseñados. Los componentes de la matriz cementante (MC), la proporción de estos, la interacción entre ellos mismos y los métodos de colado y curado determinan la durabilidad final y la vida útil de las MC.^[43]

Dentro de los problemas de durabilidad que se han reportado^[43] en los últimos años están:

- Resistencia al congelamiento y deshielo
- Reactividad álcali-agregado
- Carbonatación
- Resistencia a los cloruros y corrosión de la armadura de refuerzo
- Resistencia química
- Sulfatos y cristalización de sales
- Exposición al agua de mar
- Etringita y expansión retardada por calor inducido

Desafortunadamente, en la actualidad las MC se siguen especificando en cuanto a su resistencia mecánica a la compresión a 28 días, sin tener en cuenta las condiciones a las cuales estará expuesta durante su vida útil. Como consecuencia, muchos elementos estructurales se deterioran prematuramente, adicionalmente, el mejor diseño de una MC puede ser convertido durante el proceso de colocación y curado en un material con deficientes propiedades físico-mecánicas, debido a parámetros externos como: mano de obra no calificada, mal vibrado del concreto, etc.^[38]

A partir de lo anterior es importante considerar estos factores durante diseño y construcción de las MC.

2.2 La hidratación del cemento portland

Recientemente los investigadores han discutido ampliamente sobre los avances en la comprensión de los mecanismos de hidratación del cemento.^[48-52]

Mencionando que los estudios se centran en la hidratación de la alita (C_3S) debido a que constituye entre el 50% y 80% en masa del cemento portland y determina el desarrollo de las propiedades a edades tempranas. Sin embargo, remarcan que existen importantes diferencias entre la alita y el cemento portland, particularmente en términos de desarrollo microestructural, debido a la presencia del sulfato en los cementos. Además, la reacción de la belita (C_2S) se vuelve realmente significativa después de aproximadamente 10 días.^[52]

Los mecanismos que gobiernan la hidratación del silicato de calcio son generalmente discutidos en términos de la curva de evolución de calor (véase figura 4). A pesar de que esta curva ha sido dividida hasta en 7 etapas, mencionan que es más sencillo explicar el mecanismo de hidratación resumiéndolo en 3 periodos.

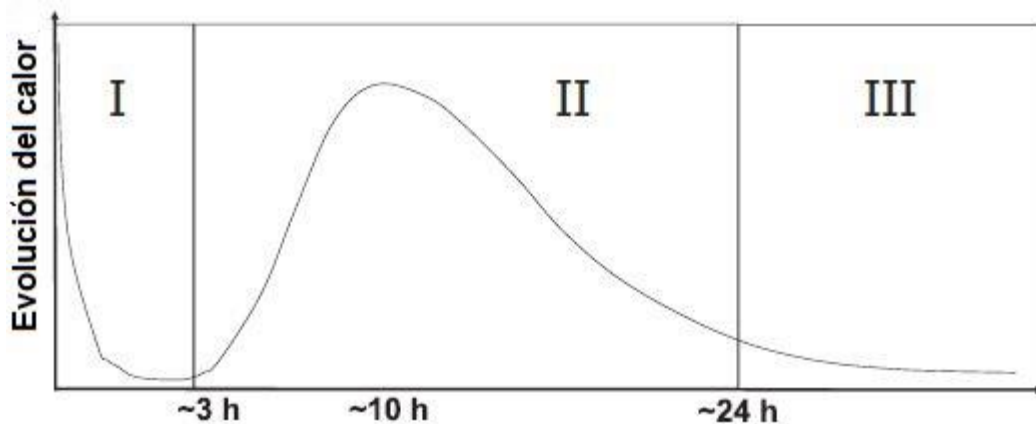


Figura 4. Curva típica de evolución de calor de la alita, dividida en 3 periodos[48].

- Periodo 1. Hasta el final del periodo de inducción aproximadamente 3h.
- Periodo 2. El pico de hidratación principal entre 3 y 24h.
- Periodo 3. Hidratación después del pico mayor a 24h.

2.2.1 Periodo 1: Hasta el periodo de inducción

En el periodo 1, existen dos teorías; la teoría de la membrana protectora y la teoría de disolución. En los últimos cuatro años no se ha propuesto algo diferente para esta etapa.

Para la teoría de membrana protectora, los investigadores explican que se forma una capa de CSH metaestable sobre la superficie de reacción evitando una disolución extremadamente rápida. En donde estos primeros hidratos podrían controlar la solución del poro en esta etapa.

También dan algunas opiniones acerca de esta teoría, como, por ejemplo; si la tasa de calor tiene que ser controlada por una membrana de producto metaestable, ¿Qué sucede al final del periodo de inducción? Es decir, si al final del periodo se tiene que formar una capa estable de CSH, lo que debería pasar es que la capa metaestable desapareciera. Además, la capa de hidratos también necesitaría estar fuertemente unido al grano reactivo. Tal membrana nunca ha sido observada experimentalmente a pesar de los avances en las herramientas y métodos experimentales. De hecho, parece muy poco probable que una película tan continua de unos pocos nanómetros podría formarse uniformemente a través de un proceso de disolución precipitación, proceso, que en general se acepta en el caso de las fases de cemento.^[48]

La teoría 2, denominada disolución controlada por instauración. Ha mostrado experimentalmente que las tasas de disolución del C_3S puro y la alita, disminuyen de forma no lineal a medida que disminuye la instauración del sistema. Estos experimentos son realizados en condiciones diluidas para evitar la precipitación de hidratos. Por lo tanto, las tasas obtenidas no son necesariamente representativas de las velocidades de disolución. Tales tasas son muy difíciles de medir en condiciones reales de hidratación ya que es difícil aislar o determinar experimentalmente la superficie del C_3S que está disolviéndose.

En condiciones de hidratación real la disolución y precipitación de los hidratos se producen simultáneamente y a la misma velocidad (ya que la solución no puede almacenar una cantidad significativa de material disuelto). La presencia de hidratos en la superficie de reacción bien podría interferir con el proceso de disolución.

Las tasas de disolución obtenidas de los experimentos de disolución pura no pueden ser transpuestos directamente a las tasas de disolución en condiciones de hidratación y todavía se requiere algún esfuerzo para explicar estas diferencias

Hicieron una distinción muy sustancial entre ambas teorías basados principalmente en dos investigaciones^[53, 54] en donde utilizaban un aditivo que no afectaba al C_3S , los resultados obtenidos indicaron que ambas teorías conducían a simulaciones que reproducen características experimentales típicas, como la evolución del calor y la evolución de la solución del poro. Sin embargo, cuando observaron el impacto de la inhibición de la portlandita. Sus simulaciones indicaron cinéticas muy diferentes para cada teoría. Se encontró un fuerte retardo en la cinética para el caso de la teoría de disolución, mientras que no se observó ningún retraso en el caso de la teoría de la membrana protectora.

A la luz de estos hallazgos, debe dejarse de lado la idea de que la reacción está limitada por una membrana protectora como barrera de difusión. La hipótesis de la teoría de la disolución como mecanismo responsable del período de inducción como se propuso originalmente sigue siendo válida.

Sin embargo, se necesita más trabajo para caracterizar la composición de la solución y la formación temprana de hidratos, particularmente se necesita una mejor comprensión de la superficie de la alita que reacciona, es decir, en estado hidrolizado, formación de agujas y defectos cristalográficos.^[48]

2.2.2 Periodo 2: el pico de hidratación principal

Para éste periodo se discuten la hipótesis más reciente, el crecimiento confinado de las agujas del CSH^[48, 55] Los investigadores basados en amplia gama de experimentos y revisión del estado del arte, mencionan que todo el pico de hidratación puede racionalizarse en términos de nucleación y crecimiento del CSH en forma de agujas, aunque la tasa de crecimiento de las agujas debe entenderse en términos de sobresaturación de la solución del poro.

El pico de calor en la curva de calorimetría se interpreta como el tiempo en el que la mayoría de las agujas se han nucleado (y por lo tanto la mayor parte de la superficie está llena) y se encuentran en su período de crecimiento rápido. Más allá de este punto, las agujas entran gradualmente en su período de crecimiento lento y asintóticamente alcanzan su longitud final, lo que provoca una disminución en el flujo de calor.^[55]

También observaron que el CSH interno es despreciable durante la primera parte del periodo de desaceleración, sin embargo, a partir de las 20 horas debería ser responsable de parte del calor liberado. Es decir, el inicio de la formación del producto interno podría estar relacionado con el cambio en la tasa de crecimiento del CSH con morfología en forma de agujas, a medida que disminuye la velocidad de crecimiento de las agujas, la velocidad de formación del producto interno se vuelve importante. Además, observaron las diferencias morfológicas mediante SEM, en dónde el producto interno tiene una morfología isotrópica, bastante diferente a la del producto interior, que parece granular en las imágenes.

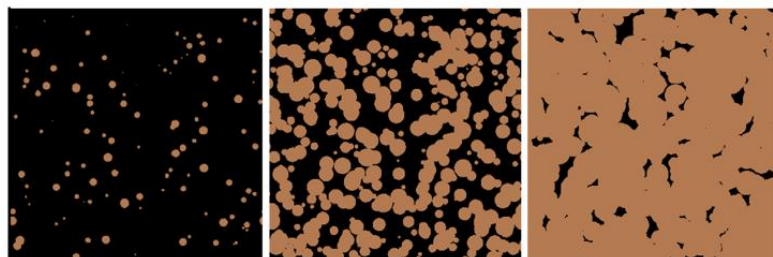


Figura 5. Ilustración esquemática de nucleación y tasas de crecimiento de las agujas de CSH en la superficie del C_3S .^[48, 56]

2.2.3 Periodo 3: Hidratación después del pico

Las recientes investigaciones acerca de ésta etapa indican que, aunque la tasa de crecimiento de las agujas de CSH se ralentizan drásticamente en la etapa 2, se observó que crecen significativamente entre el día 1 y el día 28 como en las primeras 24 horas.

Como consecuencia, el volumen de CSH externo producido en las edades posteriores es significativo. Mediante estadística mostraron que, en promedio hay en total el doble de CSH exterior que de CSH interior.^[48]

Para éste periodo, requiere una combinación de mecanismos para dar con la cinética de hidratación. El llenado de espacio, la disolución y precipitación seguramente influyen en la cinética a edades posteriores; el papel que juega el transporte y la concentración de la solución de poro siguen interrogantes abiertas.^[48, 56]

El espacio disponible para la precipitación de nuevos geles, después de las 24 horas, es el espacio ocupado por el agua, por lo que la proporción original de a/c controla el espacio en donde crecerán nuevos geles de CSH. Hay dos formas en las que la falta de espacio puede limitar la hidratación, considerando que los hidratos se precipitan en la solución y, por lo tanto, solo pueden crecer en espacios llenos de agua. O el volumen de agua disponible para la precipitación se agota o los poros llenos de agua restantes son más pequeños que un tamaño de poro crítico para la precipitación.

Por otro lado, la desaparición de los granos pequeños se vuelve más importante en las edades posteriores. En cuanto más cerca esté el sistema de la hidratación completa, más significativo será el impacto de la desaparición de los granos pequeños de C_3S . Los autores dejan en claro que aún hay mucho por investigar y entender cómo el llenado progresivo del espacio afecta la velocidad de reacción a edades tardías.^[48]

2.3 Las nanopartículas en matrices cementantes

En 1959, en la conferencia “There is plenty of room at the bottom”, Feynman mencionaba *“He estimado cuántas letras hay en una enciclopedia, y he supuesto que cada uno de mis 24 millones de libros es tan grande como un volumen de enciclopedias, y entonces he calculado cuantos bits de información hay (10^{15}). Por cada bit, considero 100 átomos. Y resulta que toda la información que el hombre ha acumulado cuidadosamente en todos los libros del mundo puede escribirse de esta forma en un cubo de material de dos centésimas de pulgada de ancho, que es la más mínima pieza de polvo que puede ser vista por el ojo humano. Así que ¡Hay mucho espacio debajo! ¡No me hables de microfilms!”*.^[57]

Desde ese entonces a la fecha la nanotecnología ha estado presente en muchos sectores de la industria y el sector de la construcción no es excepción. Un 1 nm equivale a 1×10^{-9} m.

Para tener una idea de que tan pequeño es un nanómetro, pensemos en el diámetro de un cabello humano, el cual mide aproximadamente 80,000 nm, la doble hélice del ADN tiene un espesor de 2 nm.^[58-60]

En la figura 6 podemos observar una comparativa del tamaño de partículas y el área superficial de los diferentes materiales utilizados para la fabricación de matrices cementantes.

Trabajos recientes en nanotecnología y la nanociencia promete oportunidades emocionantes para el campo de los materiales de construcción.^[61, 62] La nanotecnología se puede aplicar esencialmente a todos los componentes de la construcción, reinventando materiales permitiendo así diseños que antes solo quedaban para la imaginación.^[63]

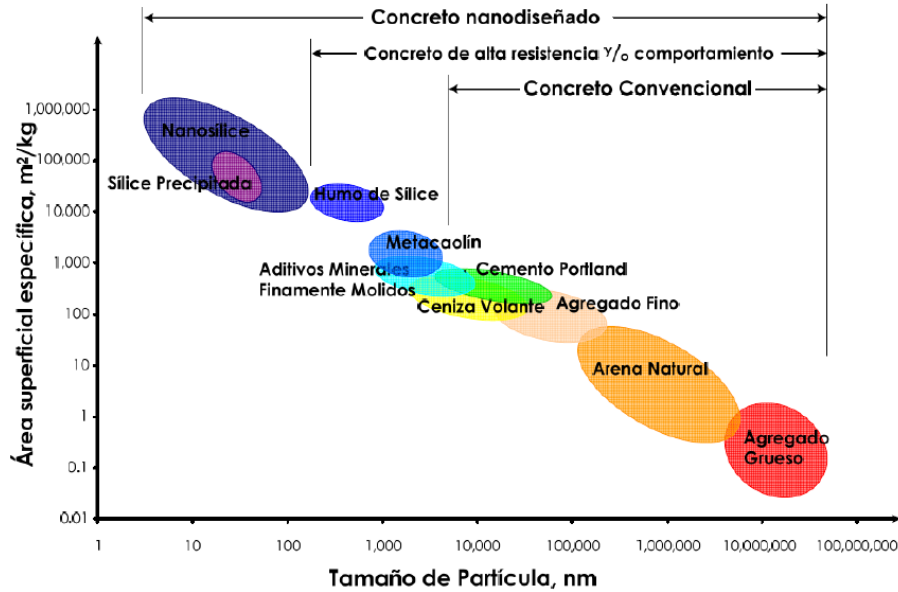


Figura 6. Tamaño de partículas y área superficial específica de los materiales en el concreto.^[61, 62]

Existe mucha gama de nanopartículas adicionadas a matrices cementantes, pero en particular una de las más estudiadas son las nanopartículas de sílice. En donde se han reportado cambios microestructurales benéficos que mejoran las propiedades a edades tardías, en la figura 7 podemos observar en forma resumida las ventajas descubiertas al adicionar nanopartículas de sílice a MC en estado fresco.^[64-67]

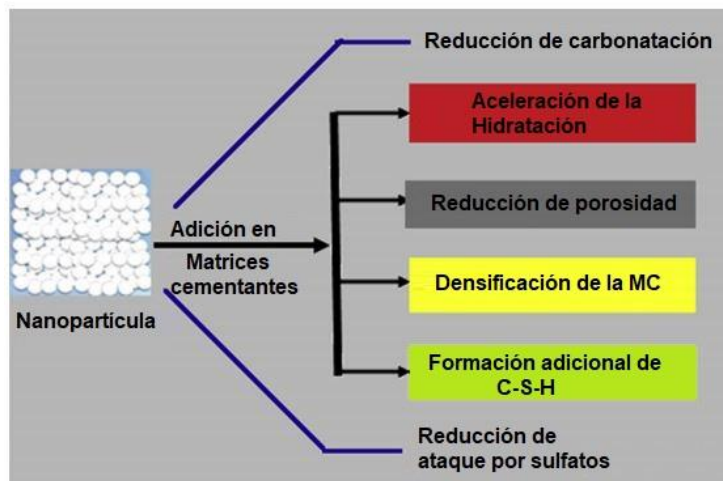


Figura 7. Cambios en las propiedades de matrices cementantes por la adición de nanopartículas de sílice.^[64, 65]

2.4 Materiales con cambio de fase (PCM)

El uso de un sistema de almacenamiento de calor latente que utiliza materiales de cambio de fase (PCM) es una forma eficaz de almacenar energía térmica y tiene las ventajas de una alta densidad de almacenamiento de energía y la naturaleza isotérmica del proceso de almacenamiento. Los PCM se han utilizado ampliamente en sistemas de almacenamiento térmico de calor latente para bombas de calor, ingeniería solar y aplicaciones de control térmico de naves espaciales.^[24]

Los usos de PCM para aplicaciones de calefacción y refrigeración para edificios se han investigado durante la última década. Hay una gran cantidad de PCM que se derriten y solidifican en una amplia gama de temperaturas, lo que los hace atractivos en varias aplicaciones.^[24]

2.4.1 Clasificación de PCM

Una gran cantidad de materiales de cambio de fase (orgánicos, inorgánicos y eutécticos) están disponibles en cualquier rango de temperatura requerido. En la Figura 8 se ofrece una clasificación de los PCM actualmente disponibles.

Los PCM habituales que se utilizan en los edificios incluyen los hidratos de sal, las ceras de parafina, los ácidos grasos y los compuestos eutécticos de compuestos orgánicos o no orgánicos. Su utilización depende de algunas propiedades como: calor latente, alta conductividad térmica, moderada temperatura de cambio de fase, buena estabilidad química, bajo costo, no tóxico y no corrosivo.^[26]

Los PCM orgánicos tienen muchas ventajas, son químicamente estables, libres de sobre enfriamiento, material de segregación sin fases, no corrosivos, no tóxicos y con alta capacidad de calor latente de fusión para el almacenamiento de energía térmica.^[26] Se consideran inflamables y de baja conductividad térmica.

Los PCM orgánicos se pueden dividir en dos tipos: parafina y no parafina. Los compuestos orgánicos que no son parafinas son ácidos grasos, ésteres, alcoholes y glicoles. Generalmente, los PCM orgánicos que se utilizan en edificios tienen un punto de fusión en el rango de 20 a 32 °C.^[12, 24-26, 28]

Los PCM inorgánicos se consideran de alto calor latente, conductividad térmica preferible, resistencia al fuego y económicos. Pero la corrosión, el súper enfriamiento y la segregación son las desventajas de los PCM inorgánicos. Los PCM inorgánicos se aplican comúnmente en almacenamientos de energía solar. Las mezclas eutécticas contienen tres tipos: mezclas orgánico-orgánico, inorgánico-inorgánico e inorgánico-orgánico. Estas mezclas tienen diferentes propiedades térmicas con los componentes. Los PCM eutécticos se utilizan también en aplicaciones de construcción.^[12, 24-26, 28]

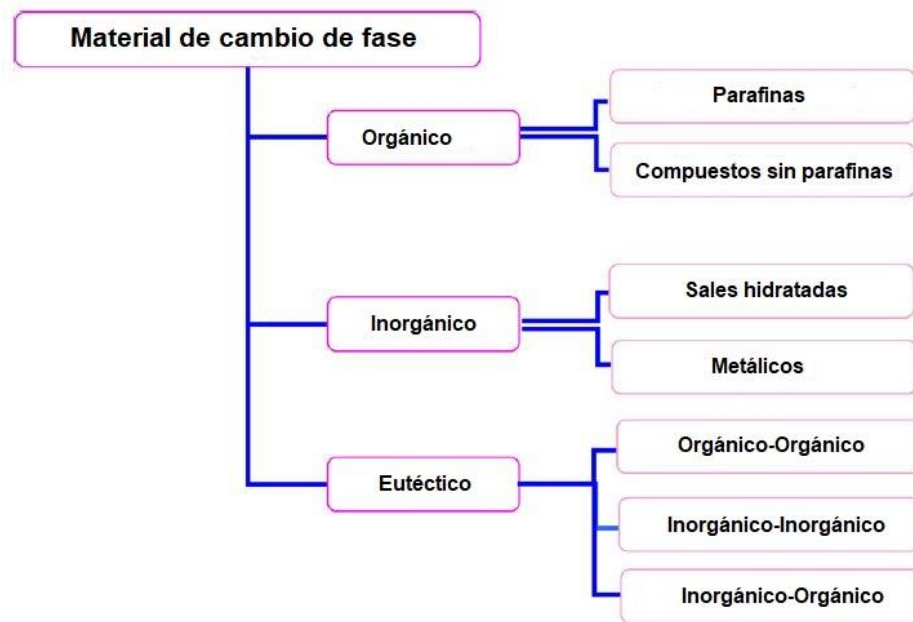


Figura 8. Clasificación de los PCM.^[24, 26]

Hoy en día, se ha preferido el uso de PCM microencapsulados ya que pueden prevenir fugas de líquido durante la transición de fase sólido-líquido de PCM. En general, el PCM orgánico, típicamente parafina con un punto de fusión cercano al rango de temperatura promedio para la comodidad humana (18 °C-28 °C) y altas densidades de almacenamiento de hasta 240 kJ / kg.^[68]

A continuación, se mencionarán las características fisicoquímicas más importantes de las PCM.

2.4.2 Calor latente

Los materiales de cambio de fase (PCM) son materiales de almacenamiento de calor "latentes". La transferencia de energía térmica ocurre cuando un material cambia de sólido a líquido o de líquido a sólido.

Esto se denomina cambio de estado o "Fase". Inicialmente, estos PCM sólido-líquido funcionan como materiales de almacenamiento convencionales, su temperatura aumenta a medida que absorben calor.

A diferencia de los materiales de almacenamiento convencionales (sensibles), el PCM absorbe y libera calor a una temperatura casi constante. Almacenan de 5 a 14 veces más calor por unidad de volumen que los materiales de almacenamiento sensibles como el agua, la mampostería o la roca.

Se sabe que una gran cantidad de PCM se funden con un calor de fusión en cualquier rango requerido. Sin embargo, para su empleo como materiales de almacenamiento de calor latente, estos materiales deben exhibir ciertas propiedades termodinámicas, cinéticas y químicas deseables. Además, deben tenerse en cuenta las consideraciones económicas y la fácil disponibilidad de estos materiales.^[24]

En la figura 9 podemos observar de manera esquemática como la incorporación de PCM en matrices cementantes puede ayudar a contribuir a mejorar el confort térmico en los edificios, mediante la absorción y liberación de calor. En ciclos constantes de cambios de fases a lo largo del día.

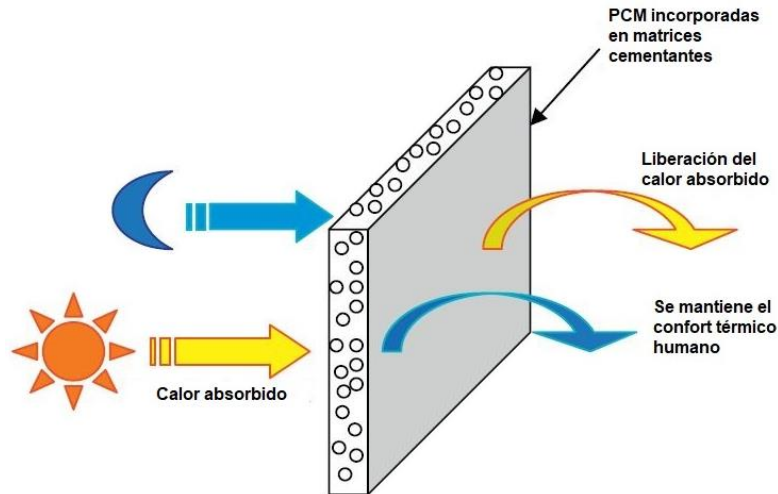


Figura 9. Absorción y liberación de calor de PCM incorporadas en matrices cementantes para mantener una temperatura agradable para el confort humano en los interiores de los edificios.^[12]

2.4.3 Conductividad térmica

Se debe aprovechar todo el potencial de ahorro de energía mediante el uso de PCM en adiciones de matrices cementantes, en donde un valor importante es medido por la conductividad térmica. Esta propiedad, que se conoce como propiedad de transporte, proporciona un índice de la velocidad a la que se transfiere energía mediante el proceso de difusión. Depende de la estructura física de la materia, atómica y molecular, que está relacionada con el estado de la materia.^[69, 70]

En la figura 10 podemos observar La relación entre sistema de coordenadas, calor dirección del flujo, gradiente de temperatura y el vector de flujo de calor normal a una isoterma en un sistema de coordenadas bidimensional.^[69, 71] La conductividad térmica (k) es propiedad de un material que demuestra su capacidad de conducción de calor. En el Sistema Internacional de Unidades la conductividad térmica se mide en $W/(m \cdot K)$.^[69-72]

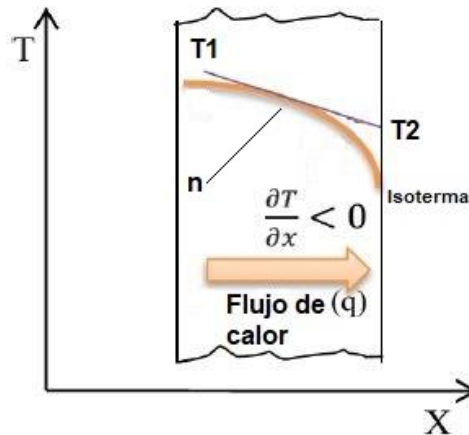


Figura 10. Esquema de transferencia de calor unidimensional por conducción.^[69, 71]

El consumo de energía de los edificios depende de los valores de conductividad térmica de los materiales de construcción. Materiales con conductividad térmica baja y moderada, como la lana mineral (0.03-0.04 W/m·°K), aislamiento base celulosa (0.04-0.05 W/m·°K), corcho (0.04-0.05 W/m·°K), poliestireno expandido (0,03-0,04 W/m·°K), poliuretano (0,02-0,03 W/ m·°K), madera (0,14 W/m·°K) y baldosas cerámicas (1,10 W/m·°K) puede reducir el uso de energía en los edificios.

2.4.4 Métodos utilizados para medir conductividad térmica en MC

La conductividad térmica es la propiedad de un material perteneciente a la conducción de calor. La transferencia de calor en estado estacionario y en estado transitorio se consideran diferentes condiciones de transferencia de calor entre materiales. Para el estado estacionario la transferencia de calor es constante, por lo que la temperatura o el flujo de calor no dependen del tiempo. En cambio, en el método transitorio el flujo del calor depende del tiempo y los cambios de temperatura a lo largo del tiempo.

De acuerdo a la revisión del estado del arte, los métodos seleccionados para la medición de la conductividad térmica difieren según las dos siguientes condiciones fundamentales de transferencia de calor.^[71, 72] En la figura 11 podemos observar los métodos más utilizados para medir la conductividad térmica en materiales base cemento portland.

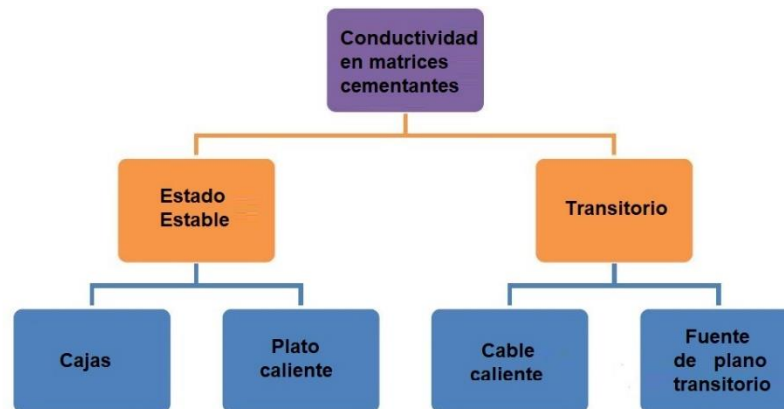


Figura 11. Diferentes métodos de medición de conductividad térmica.^[71, 72]

Algunos factores que afectan la conductividad térmica en matrices cementantes son:^[71]

- Contenido de humedad y temperatura
- El tipo de agregado
- La porosidad
- La adición de PCM
- El tipo de cementante utilizado
- La densidad

En el presente trabajo se utilizó el método transitorio, específicamente la fuente de plano transitorio, que se describe en la parte experimental.

2.4.5 Sustentabilidad y ahorro de energía

La energía es el motor principal de todas las actividades humanas cotidianas y su conservación a través de una utilización eficiente es crucial para que la economía de cualquier país se mantenga a largo plazo.

Además, la contaminación ambiental debido al uso excesivo de combustibles fósiles es una preocupación primordial para todos los países del mundo porque los combustibles fósiles son limitados y se están agotando a un ritmo más rápido.

Actualmente existe un interés global de los países en reducir el uso de combustibles fósiles a través de tecnologías que involucran recursos energéticos alternativos. A través de los diferentes acuerdos internacionales.

Las políticas económicas impulsadas por incentivos para la utilización extensiva de opciones de energía alternativa o renovable están ganando terreno en la mayoría de los países del mundo.^[13]

El uso creciente de los aires acondicionados en los hogares y oficinas a nivel mundial es uno de los principales impulsores de demanda de energía eléctrica en las próximas tres décadas. Sin nuevos estándares de eficiencia, el mundo enfrentará una crisis por la demanda de refrigeración para alcanzar el confort térmico en el interior de los edificios.^[17, 73]

El stock mundial de aires acondicionados en los edificios crecerá a 5,600 millones de unidades para el año 2050, frente a los 1,600 millones actuales, lo que equivale a 10 aires acondicionados nuevos vendidos por segundo durante los próximos 30 años.^[73] Aunque la tecnología ha avanzado y en la actualidad existen en el mercado opciones de equipos de aire acondicionado eficientes en el uso de energía, a decir verdad, es como si quisiéramos resolver los problemas de vialidad y movilidad construyendo más carreteras, en lugar de buscar nuevas opciones ecológicas de transporte, por poner un ejemplo.

En México, la poca cultura ambiental se ve reflejada en los sistemas constructivos de los hogares y edificios, actualmente el 95% de las viviendas no cuenta con un sistema de aislamiento térmico, obligándonos a buscar el confort térmico mediante el uso de equipos de aire acondicionado el cual aumenta el consumo de energía. En nuestro país se venden 600 mil equipos de aire acondicionado al año, tendencia que va al alza. El gobierno mexicano ha promovido subsidios al consumo eléctrico, que hoy en día representa un pesada carga al erario público estimado en más de 2 mil millones de dólares anuales.^[19]

En México, se han realizado pocos estudios sobre aislamiento térmico en viviendas; no obstante, se ha dedicado un esfuerzo significativo a establecer estándares. Las normas se relacionan con el desempeño del envolvente térmico en edificios (NOM-008-ENER-2001 y NOM-020-ENER-2011), que limitan la ganancia de calor a través de la orientación y el uso de materiales óptimos para edificios residenciales y no residenciales en todas las regiones climáticas. Las medidas recomendadas para reducir la transferencia de calor durante el verano incluyen el aislamiento térmico de paredes y techos. La NOM-020-ENER-2011 pasó a ser obligatoria a nivel nacional en 2011.^[19]

Una de las opciones recientemente estudiadas es el uso de PCM en matrices cementantes para mejorar las propiedades térmicas de los materiales de construcción y que pueden brindar un confort térmico en los hogares y edificios.

2.5 Estado del arte de PCM en matrices cementantes

En los últimos 12 años se han hecho amplias investigaciones sobre PCM para reducir las cargas térmicas en los edificios, los resultados encontrados han demostrado la efectividad de PCM microencapsulados para absorber y liberar calor, mejorando las propiedades térmicas en los materiales.^[12, 24, 26, 27, 68, 71, 74-76]

Sin embargo, se ha reportado una disminución en la resistencia mecánica a la compresión al adicionar los PCM en matrices cementantes.

2.5.1 Efectos de los PCM en la resistencia a la compresión

En este contexto, H Paksoy *et al* 2017^[32] encontraron una reducción en la resistencia a la compresión del 38% en muestras de concreto a las cuales les adicionaron 10% de PCM, lo que coincide con Zhang *et al* 2020^[77] donde observaron una reducción de la resistencia a la compresión de 18.7% en pastas de cemento que contenían PCM microencapsulados.

Por otro lado, Guardia *et al* 2019^[78] reportan también una reducción en la resistencia a la compresión y en la porosidad abierta en morteros, mencionan que los porcentajes añadidos del 10% y 20% afectan de igual forma la resistencia mecánica. Pero conforme aumenta el porcentaje de PCM se mejoran sus propiedades térmicas.

Hong *et al* 2020^[77] también reportó disminución en la resistencia a la compresión conforme aumentaba la adición de PCM en muestras de concreto. De la misma manera Belie *et al* 2016^[79] concluye que la resistencia en muestras de concreto disminuyen conforme se adicionan los PCM.

Aunque ha quedado demostrado que la resistencia a la compresión disminuye conforme aumenta el porcentaje de adición de PCM ya sea en pastas de cemento, mortero o concreto, aún no se explica con claridad la razón.

Las investigaciones antes citadas atribuyen a diferentes fenómenos la disminución de la resistencia a la compresión, como: la presencia de una modificación en la porosidad de la matriz cementante (poros abiertos) y mayor contenido de aire atrapado. Por otro lado, se menciona la posibilidad de que las PCM interfieren en la hidratación del cemento, pero no químicamente hablando, debido a que las PCM no absorben agua, sino más bien a una afectación física, por lo que se debe investigar más sobre este tema.

2.5.2 Efectos en la conductividad térmica

Recientes investigaciones demuestran que la conductividad térmica de matrices cementantes con adiciones de PCM también disminuyen, lo cual es benéfico para el desarrollo de futuros productos ecológicos y energéticamente eficientes en materiales para la construcción que contengan PCM.

En este sentido, Cabeza L.F. *et al* 2018^[80] observaron una reducción en los valores de conductividad térmica hasta del 17% conforme aumentaban la adición de PCM (20%-32% PCM), además mencionaron que el aire atrapado dentro de las matrices cementantes aumento en las muestras con más contenido de PCM. Estos resultados coinciden con Krupa *et al* 2015^[81] donde reportaron que los valores de conductividad y difusividad térmica disminuían cuando se aumentó el porcentaje de adición de PCM.

Drissi *et al* 2019^[68] reportaron una tendencia similar para adiciones de PCM en matrices cementantes, donde se encontró que la conductividad térmica en morteros disminuyó en un 13,8%, 21,0%, 26,2% y 33,6% con la incorporación de 10%, 15% 20% y 30% de PCM, respectivamente. Resultado que coinciden con estudios realizados por Koenders *et al* 2019^[82] en pastas de cemento con reemplazo del 10% y 20% de PCM, observando una disminución en los valores de conductividad térmica conforme se aumenta la adición de PCM.

Por otro lado Qi *et al* 2019^[83] realizó pastas de cemento con adiciones de PCM y nanopartículas de sílice, llegando a la conclusión que la resistencia a la compresión disminuía con las pastas con cemento y PCM, sin embargo cuando se añadió nanosílice, las mezclas presentaron un mejor comportamiento a edades tempranas, entre un 20%-58% más altas que la referencia de control. Observó también que la conductividad térmica disminuye conforme aumentaban el contenido de nanosílice en las pastas de cemento.

2.5.3 Efectos en la durabilidad

Como hemos visto con anterioridad, los problemas de durabilidad en las estructuras base cemento portland ocasionan deterioros permanentes que repercuten en problemas económicos.

Si queremos que los PCM transiten a la realidad, es decir, que podamos construir hogares y edificios con mejores propiedades térmicas con la adición de PCM, se debe profundizar más en mostrar indicadores de durabilidad, debido a que la reparación de estructuras con adiciones de PCM, no serán iguales a la reparación de un material convencional.

En este sentido, Sant *et al* 2017^[34] reportan que los PCM no se ven afectados en soluciones alcalinas, pero cuando se exponen a entornos que contienen sulfatos, dan como resultado a la ruptura de la cascara, después el núcleo de PCM parafínico también entra en contacto con los iones sulfatos lo que da como resultado una reducción de la entalpia de los PCM.

Adicionalmente en esta investigación mostraron resultados de la absorción al agua (sortividad) en pastas de cemento. Sus resultados indicaron que los PCM sirven como adiciones no absorbentes. Por lo que encontraron que cualquier aumento en la adición de PCM, se redujo el volumen de agua absorbida y la tasa de absorción de agua. En cuanto a la contracción por secado, reportan que las PCM no tienen ningún aporte significativo.

Por otro lado, Cabeza *et al* 2016^[37] reportan que la presencia de PCM orgánico empeoran el comportamiento al fuego en morteros, pero exhibieron capacidad de auto extinción una vez que se retira la fuente de calor. Sin embargo, encontraron que las muestras con adición de 20% de PCM pueden contribuir significativamente a la propagación de la llama en caso de incendio. Además, concluyeron que el proceso de mezclado para preparar los especímenes no provocan la rotura de las microcápsulas.

Otros autores Fernandes *et al* 2014^[84], Šavija *et al* 2016^[85] y Šavija 2018^[35] han sugerido nuevas aplicaciones potenciales para los PCM adicionados a matrices cementantes, por ejemplo, para reducir el daño por congelación-descongelación y el derretimiento del hielo que se forma en la parte superior de los pavimentos de concreto. Una aplicación reciente de los PCM en la tecnología del concreto es su uso para mitigar el agrietamiento temprano en el concreto hidratado.

Essid *et al* 2019^[41] encontró una permeabilidad muy baja para todas sus muestras, lo que indica que los PCM microencapsulados no afectan esta propiedad. La porosidad de las muestras aumenta cuando se añaden PCM microencapsulados. Las isotermas de sorción / desorción dieron como resultado un bucle de histéresis, lo que significa que los poros no están conectados con el mecanismo de bloqueo de los poros.

En general, hace falta profundizar sobre indicadores de durabilidad que aporten al conocimiento científico de la adición de PCM en matrices cementantes, para entender el comportamiento de estos materiales.

Los trabajos antes mencionados utilizaron en su mayoría cemento portland y PCM, en el presente trabajo se propone un alto reemplazo de ceniza volante (50% en masa) la cual es un desecho de la industria. Y con esta mezcla se busca contribuir a la revalorización de residuos y al mismo tiempo a contribuir a la conservación del medio ambiente. Sin embargo, es necesario estudiar en paralelo los indicadores de durabilidad para lograr un mejor diseño de las matrices cementantes.

Capítulo 3. Desarrollo experimental

En este capítulo se describen los detalles del procedimiento experimental que se realizó en las distintas etapas de este estudio, que fueron necesarios para satisfacer los objetivos antes mencionados, de manera que todos los experimentos realizados durante éste tiempo puedan ser reproducibles en futuras investigaciones. De manera muy general en la Figura12 se muestra el trabajo experimental desarrollado en la presente investigación.

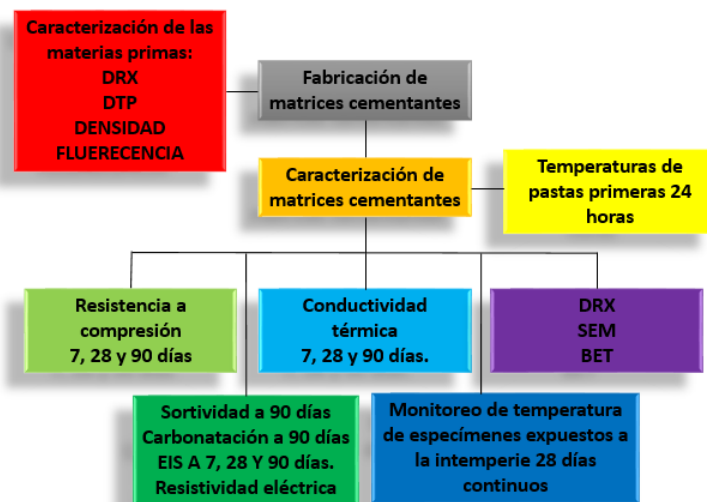


Figura 12 Esquema de la metodología de investigación utilizada.

En primer lugar, se presenta la caracterización de las materias primas bajo las técnicas descritas en el gráfico, cabe mencionar que los resultados de las materias primas se muestran en éste capítulo. Es importante mencionar que cuando se hable de las muestras en curado en inmersión en agua, en todos los casos fue una solución preparada de la siguiente manera, 2 g de CaOH por cada litro de agua, basados en la norma ASTM C-31.^[86]

3.1 Caracterización de las Materias primas

3.1.1 Cemento Portland Ordinario y Ceniza Volante

Se utilizó cemento portland ordinario (CPO 40) marca CEMEX y ceniza volante (CV) proveniente de la industria, en la tabla 3 se presenta el análisis químico por Fluorescencia de rayos X, realizados en un equipo Bruker modelo S4 Pioneer.

Tabla 3 Análisis químico del CPO y CV. Obtenidos por fluorescencia de rayos X

Material	Contenido (%)											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Pxl
CPO	19.82	4.97	1.99	61.47	1.48	4.53	0.5	0.81	0.24	0.1	0.04	0.04
CV	59.86	24.30	3.98	2.72	0.78	0.42	0.54	0.54	0.86	0.04	0.01	0.04

Pxl. Pérdida por ignición

De acuerdo a la tabla 3, los materiales se caracterizaron químicamente mediante fluorescencia de rayos X, en donde la sumatoria de sus óxidos principales (SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃) fue del 88.14 % en peso, por lo que se la puede clasificar como clase F según la norma ASTM C 618^[87] de igual forma el material según la misma normativa también cumple la máxima cantidad de SO₃ en porcentaje máximo

La distribución de partículas se muestra en la Fig. 13, la cual se determinó en un equipo tri-laser MICROTRAC modelo S3500.

La determinación de las densidades del CPO y de la CV se realizó de acuerdo con los lineamientos de la norma ASTM C-188.^[88] Se utilizó un frasco de Le Chetelier y keroseno, obteniendo 3.06 g/cm³ para CPO y 2.03g/cm³ para CV.

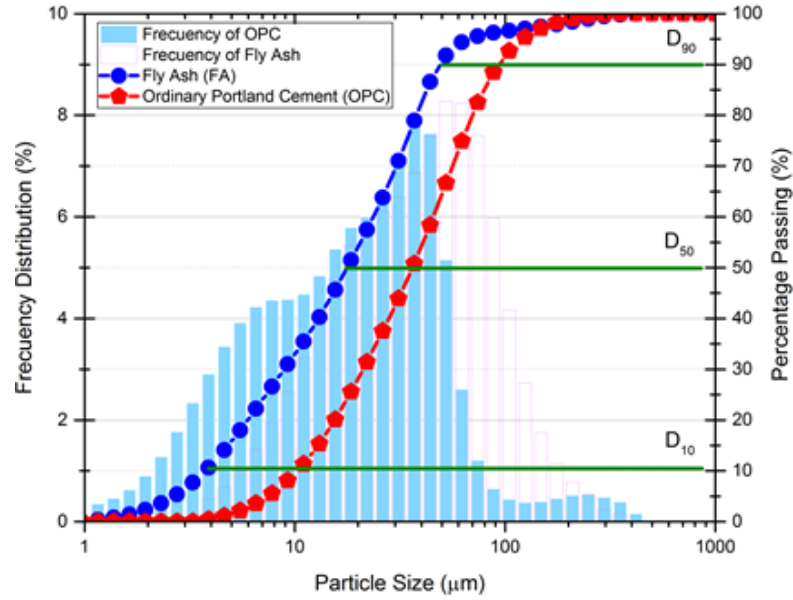


Figura 13 Distribución del tamaño de partícula de CPO y CV

El CPO y CV se caracterizaron por Difracción de Rayos X empleando un difractómetro de la marca PANalytical- X'PERT modelo PRO MPD que funcionó en geometría Bragg-Brentano, ánodo Cu-K α , 40 kV y 30 mA en el intervalo de $2\theta = 10$ a 60° . En la Figura. 14A. y Fig. 14B. Se muestra los difractogramas de la CV y del CPO observando las fases predominantes para cada uno de los materiales.

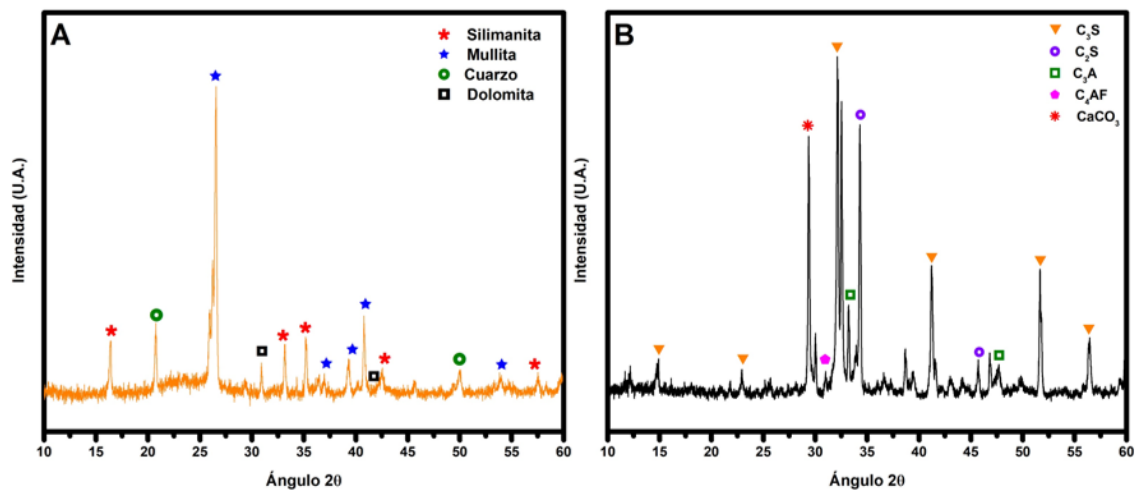


Figura 14 A) Patrón de difracción de la CV, B). Patrón de difracción del CPO.

3.1.2 Materiales con cambio de fase (PCM)

Los PCM utilizados fueron Micronal 24D, con tamaño de partícula en el rango de 50-100 micrones, un punto de fusión de $24^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$, el calor latente es de aproximadamente 97 J/g. de acuerdo con la ficha técnica del fabricante Microtek Laboratories, Inc.

Mediante Microscopía electrónica de barrido se pudo comprobar la morfología y tamaño de las microcápsulas. (véase figura 15), se observó que en realidad los PCM son de un tamaño aproximado de 3 micrones, tendiendo a aglomerarse para formar esferas con diámetros en el intervalo 10-100 micras.

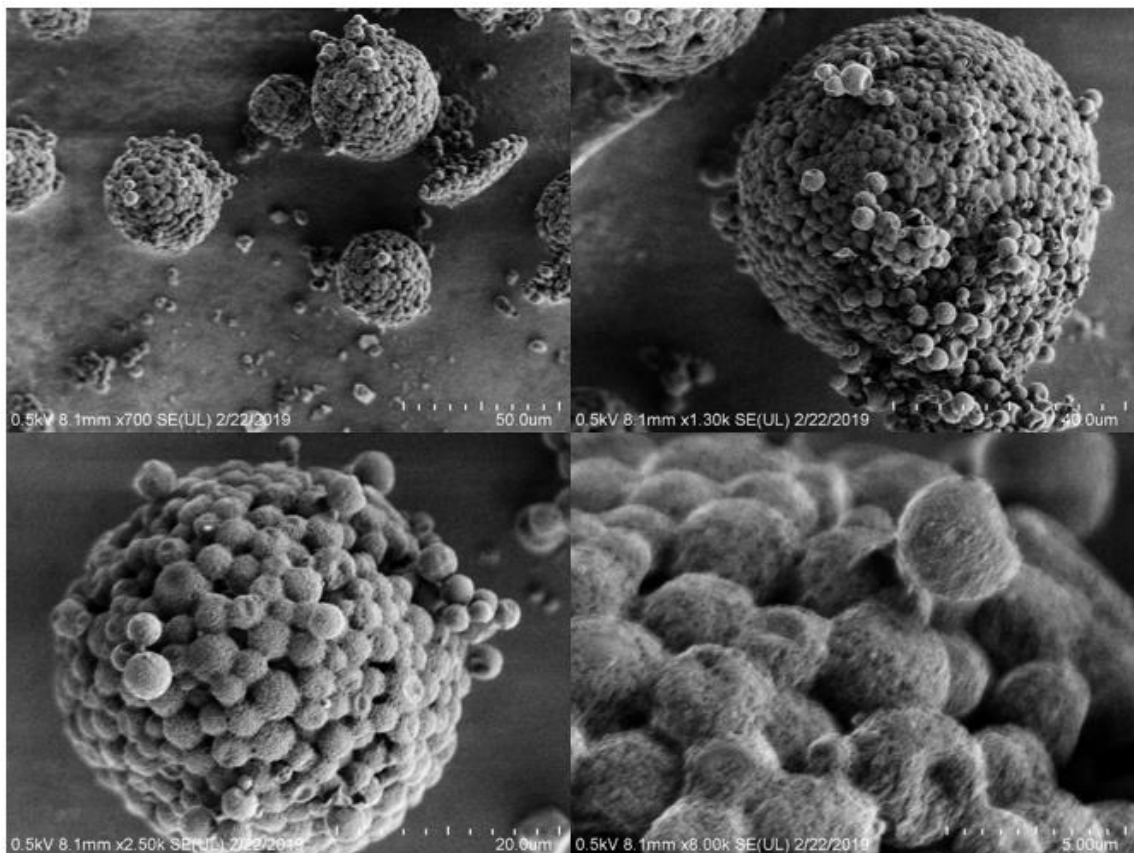


Figura 15. Micrografía de los PCM 24D

3.1.3 AEROSIL MOX 170, hydrophilic fumed mixed oxide

Finalmente, con el propósito de promover la densificación de la matriz cementante, se utilizaron bajos porcentajes de adición de nanopartículas comerciales. AEROSIL MOX 170, hydrophilic fumed mixed oxide, con un área superficial de 200 m²/g, En la tabla 4 se presenta la composición química se obtuvo de la ficha técnica del material. En la figura 16 se presenta el espectro de DRX en el intervalo de 10-60° 2θ. De acuerdo con la gráfica se observa una reflexión pronunciada en el intervalo 15-30° 2θ, característica de la sílice amorfa e indicativo de un gran desorden de largo alcance del material

Tabla 4 Especificaciones técnicas de las nanopartículas

Propiedades	Unidad	Valor
Área específica (BET)	m ² /g	140-200
pH		3.6-4.5
Perdida por secado 2 horas a 105°C	%	≤1.5
Densidad	g/l	aprox. 50
SiO ₂	%	≥98.3
Al ₂ O ₃	%	0.3-1.3

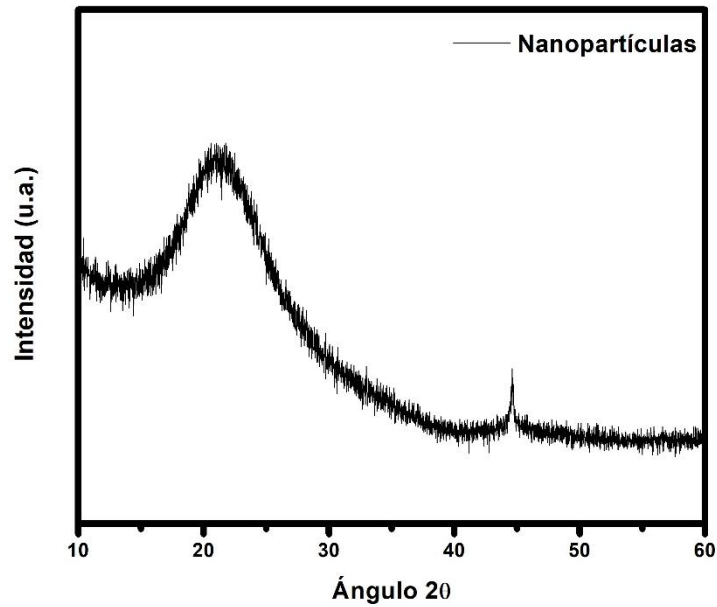


Figura 16. Difracción de rayos X de las nanopartículas.

3.2 Fabricación de matrices cementantes

En la tabla 5 se presentan los diferentes tipos de mezclas que se emplearon en este trabajo, los tiempos de mezclado se basaron en la norma ASTM C-305.^[89] Previo al mezclado todos los polvos de cada mezcla fueron homogenizados mediante una agitación manual y mecánica, la agitación manual se hizo en una bolsa hermética y agitando fuertemente durante dos minutos.

La agitación mecánica se hizo en una mezcladora Hamilton Beach Eclectrics Stand mixer 400W a velocidad baja (140 ± 5 r/min) por 2 minutos. Posteriormente los polvos fueron almacenados en bolsas herméticas. En la figura 17 se puede observar el molde y los especímenes cúbicos de 2.54 cm que se utilizaron para la mayor parte de las caracterizaciones.



Figura 17. Moldes de acrílico para la fabricación de cubos de 2.54 cm.

Para fines de esta investigación se fabricaron las siguientes series de muestras:

3.2.1 Referencia (R) y la serie P1, P3, P5 y P10.

R es la referencia donde se utilizó 100% CPO 40. Donde se varió el porcentaje de adición de PCM en 1%, 3%, 5% y 10% en masa del cemento, que fueron denominadas serie: P1, P3, P5 y P10 respectivamente.

3.2.2 Serie P1N, P3N, P5N y P10N.

Esta serie de muestras tuvo los mismos porcentajes de adición de PCM 1%, 3%, 5% y 10% en masa del cemento, pero se adicionaron nanopartículas (NANO), se utilizó 0.1% NANO en masa del cemento y se denominaron con la nomenclatura: P1N, P3N, P5N y P10N.

3.2.3 Referencia (C0) y la serie C1, C3, C5 y C10.

También se fabricaron muestras con un alto reemplazo de cemento, para éste caso, se utilizó un reemplazo del 50% de ceniza volante (CV) obteniendo la muestra de referencia (C0) con 50% CPO y 50% CV. Se adicionaron PCM en 1%, 3%, 5% y 10% en masa del cemento (el material cementante se consideró como la suma de la CV y CPO 40) obteniendo la serie: C1, C3, C5 y C10.

3.2.4 Serie C1N, C3N, C5N y C10N.

Por último, manteniendo los mismos porcentajes de PCM de 1%, 3%, 5% y 10%. Se agregó el 0.1% de nanopartículas, se obtuvo la serie: C1N, C3N, C5N y C10N.

Tabla 5 Contenido y nomenclatura de las matrices cementantes

Nomenclatura	Contenido de la matriz cementante			
	Cemento %	CV %	PCM %	NANO %
R	100	-	-	-
P1	100	-	1	-
P3	100	-	3	-
P5	100	-	5	-
P10	100	-	10	-
P1N	100	-	1	0.1
P3N	100	-	3	0.1
P5N	100	-	5	0.1
P10N	100	-	10	0.1
C0	50	50	-	-
C1	50	50	1	-
C3	50	50	3	-
C5	50	50	5	-
C10	50	50	10	-
C1N	50	50	1	0.1
C3N	50	50	3	0.1
C5N	50	50	5	0.1
C10N	50	50	10	0.1

En todas las preparaciones se utilizó una relación $a/c=0.45$, así como agua bidestilada como agua de reacción. Después de 24 horas de fabricación, los especímenes se desmoldaron y se dejaron por 90 días en inmersión en una solución preparada de la siguiente manera, 2 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por cada litro de agua basados en la norma ASTM C31.^[86]

3.3 Caracterización de las matrices cementantes

3.3.1 Temperatura de las matrices cementantes

El propósito de monitorear la temperatura de las mezclas durante las primeras 24 horas, era observar si las PCM modificaban la hidratación del cemento portland, en este caso utilizamos termopares que fueron conectados a una tarjeta de adquisición de datos para obtener las temperaturas de todas las mezclas en un proceso semiadiabático.

Un termopar es un sensor de control de temperatura. Consta de dos metales, unidos por un extremo. Al calentar o enfriar la unión de los dos metales se crea un voltaje que se puede asociar con la temperatura.

Denominado efecto termoeléctrico. Que a su vez abarca tres efectos identificados separadamente, el efecto Seebeck, el efecto Peltier, y el efecto Thomson.^[90]

Para éste estudio se utilizó un termopar tipo K, debido a su flexibilidad de uso, alta sensibilidad, libre de oxidación, inerte, tiene la calibración más popular y bajo costo. En la figura 18, podemos observar un esquema del termopar utilizado y su diagrama de conexión.

Los termopares tipo K se conectaron a una tarjeta de adquisición de datos NI 9211 de 4 canales y 24 bits de National Instrument. Se procesó toda la información en el software LabView de la misma marca comercial.

Para fines de ésta investigación se utilizaron moldes de poliestireno expandido de 500 ml con tapa hermética, se tomó especial cuidado de que el termopar quedara al centro de cada molde, previamente se colocó una marca en el termopar para asegurar ese objetivo, adicionalmente se colocó un contrapeso de acrílico para evitar movimientos del termopar (véase Figura 19).

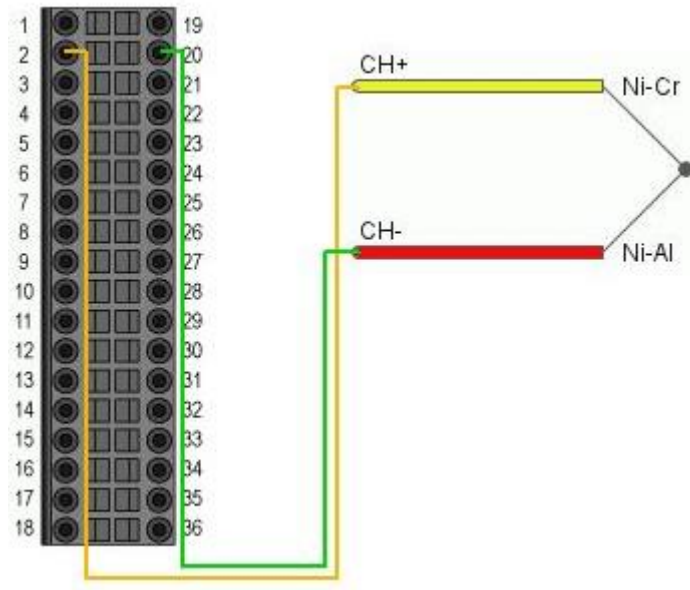


Figura 18 Termopar tipo K y diagrama de conexión

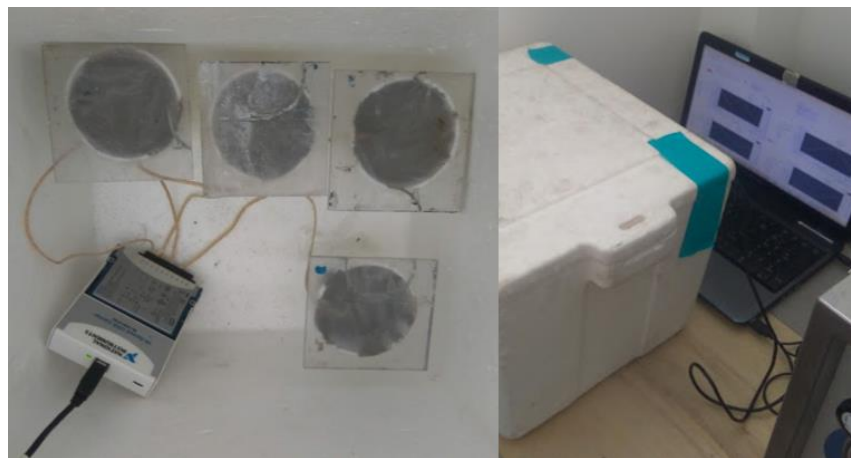


Figura 19 Arreglo para medición de temperatura en las matrices cementantes.

Las lecturas fueron programadas a cada 2 segundos por 24 horas, posteriormente para la recolección de datos se realizó un promedio de las temperaturas a cada 6 minutos.

Los resultados finales corresponden a un promedio de 3 mezclas. El arreglo utilizado para la medición en LabView se puede observar en la figura 20.

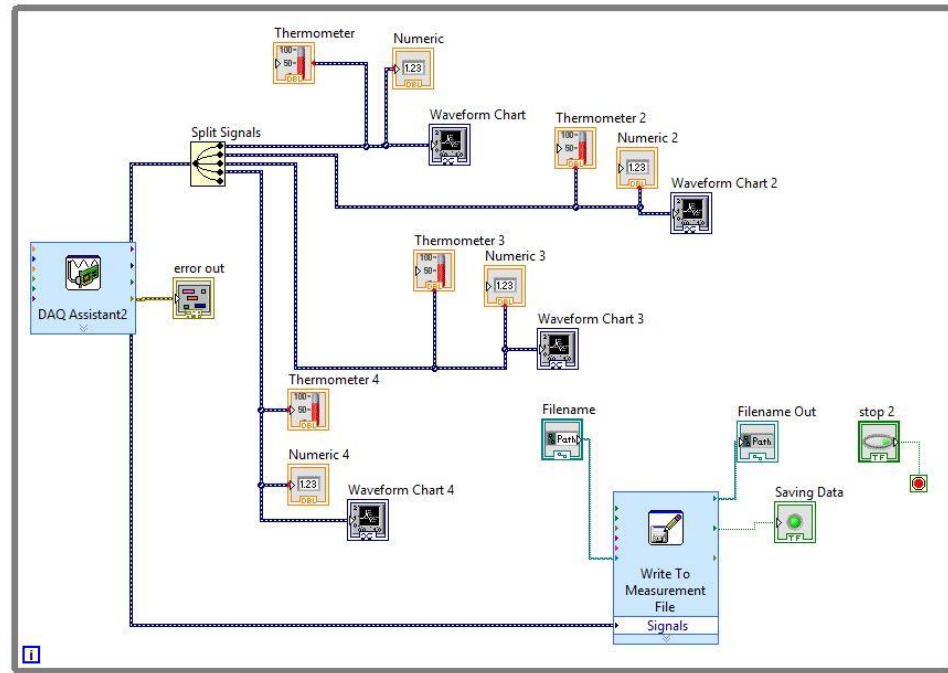


Figura 20. Arreglo utilizado para la adquisición de datos de temperatura en las primeras horas.

Las condiciones de ambiente y temperatura son de laboratorio. Los tiempos de mezclado se basaron en la norma ASTM C-305^[89] y todas las lecturas iniciaron 5 minutos después del mezclado.

3.3.2 Resistencia a la compresión

La resistencia a la compresión sigue siendo uno de los parámetros más importantes para caracterizar matrices cementantes. Particularmente, cuando se adicionan PCM, se ha reportado en disímiles investigaciones que la resistencia a la compresión disminuye conforme se aumente el porcentaje de adición de materiales con cambio de fase.^[77-79]

Por tal motivo en esta investigación. Se evaluó la resistencia a la compresión de especímenes cúbicos de 2.54 cm a los 7, 28 y 90 días de curado en inmersión en agua utilizando una máquina de compresión ELE INTERNATIONAL ADR AUTO V2.0 (véase figura 21) con una velocidad de carga 0.5 kN/s. Basados en la norma ASTM C109^[91]



Figura 21. Máquina de compresión ELE INTERNATIONAL ADR AUTO V2.0 usado en el mode 2, y un ejemplo de cubo ensayado.

En la figura 22 podemos observar los parámetros a los cuales fueron sujetas las pruebas compresión. Para cada día de ensayo se obtuvo el promedio de 4 réplicas.

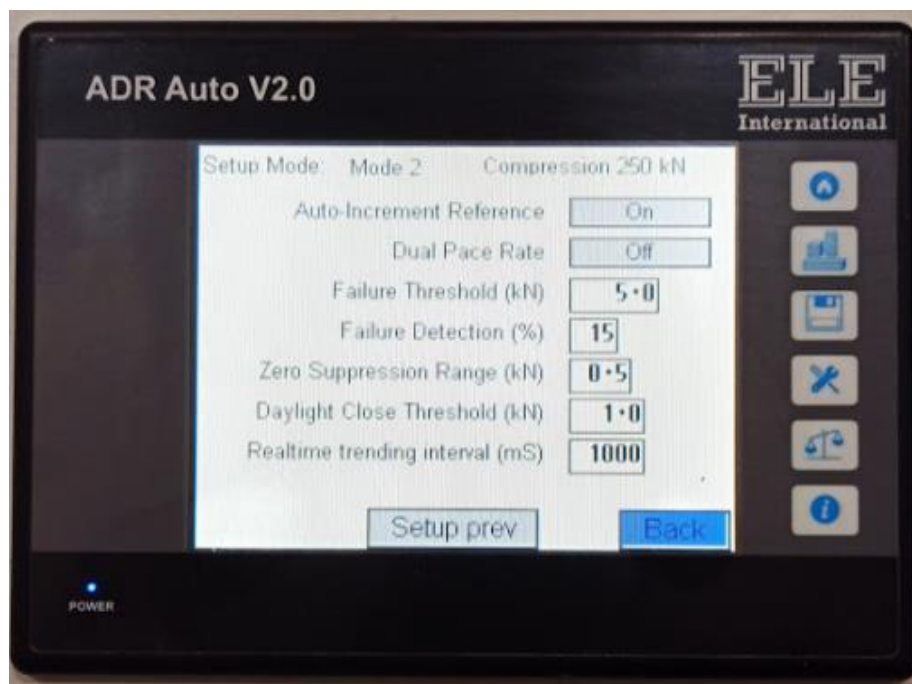


Figura 22. Parámetros para aplicación de ensayo a compresión a una velocidad de carga de 0.5 kN/s.

3.3.3 Difracción de rayos X (DRX)

La determinación de la estructura cristalina que presenta un material se determina mediante difracción de rayos X (DRX). Esta técnica consiste en la dispersión de rayos X por las unidades de un sólido cristalino.

Al realizar la irradiación de la muestra bajo este método, los electrones de los átomos ordenados en cristales difractan o no los rayos X, que inciden sobre la muestra a diferentes ángulos durante el tiempo de análisis.

A la par de observar o no señal de difracción a diferentes ángulos, se puede asociar ese patrón con una estructura cristalina de la fase o fases presentes en el material analizado. (Véase figura 23)

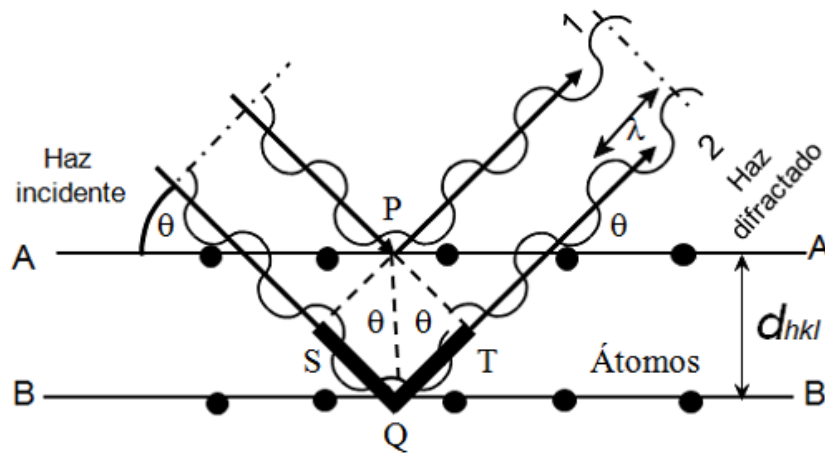


Figura 23. Difracción de rayos X por los planos atómicos (A-A' y B-B'), fenómeno de difracción.^[92]

Para fines de ésta investigación los residuos centrales de los ensayos a compresión, se colocaron en inmersión en alcohol isopropílico por 24 horas y después secados en un horno a 60°C por tres días. Para detener las reacciones de hidratación.^[93, 94]

Después, los especímenes se molieron en un mortero de ágata, hasta obtener un polvo fino, el cual fue tamizado por la malla 200, los polvos que pasaron por la malla fueron utilizados para la caracterización de rayos X. Se realizó éste mismo procedimiento para obtener los patrones de difracción a 7, 28 y 90 días.

En la figura 24 se muestra el equipo donde se realizaron los DRX, difractómetro PANalytical - X'PERT PRO MPD que funciona en geometría Bragg-Brentano con radiaciones Cu-K α (40 kV y 30 mA) y monocromización secundaria. Con corridas en el intervalo 10°- 60° 2 θ , con un tamaño de paso de 0.02°, una ranura divergente de 1.0 ° y un tiempo de permanencia de 10 segundos.

La identificación de fase se realizó buscando en la base de datos de la ICDD (International Centre for Diffraction Data) comparando los PDF (Powder Diffraction File) para compuestos inorgánicos, con respecto al patrón de difracción obtenido de cada muestra.



Figura 24. Equipo utilizado para obtener los patrones de difracción de rayos X.

3.3.4 Conductividad térmica

La conductividad térmica del material se define como la cantidad de calor que atraviesa la unidad de área del material por unidad de tiempo, por unidad de gradiente de temperatura. Tres procesos dispersan el calor en materiales porosos: conductancia térmica a través del sólido, radiación y convección a través de los poros.^[95]

La conductividad térmica son propiedades relevantes para numerosas aplicaciones en matrices cementantes. Es deseable una conductividad térmica baja para los envolventes de los edificios y hogares, para mejorar el confort térmico. Por lo tanto, es valioso poder diseñar una matriz cementante con esas características.^[96]

En ésta investigación se utilizó el método de fuente de plano transitorio. Con este método, la conductividad térmica se mide en función de la entrada de energía y la variación dependiente del tiempo para fuentes de línea transitorias y planas.

El método de fuente de plano transitorio se utiliza para medir la conductividad térmica en el plano y a través del plano de los materiales. En este método se utiliza un sensor plano, cuya temperatura aumenta mientras la corriente eléctrica pasa por el sensor (véase Fig. 25).



Figura 25. Método de fuente de plano transitorio.^[71]

Al registrar la temperatura en función del tiempo, es posible calcular las propiedades térmicas del material.

Varios investigadores han utilizado este método para determinar los cambios en la conductividad térmica de matrices cementantes base cemento portland.^[71]

Para fines de ésta investigación las mediciones de conductividad térmica se fabricaron especímenes de 30mm x 55 mm con un espesor de 5 mm (véase figura 26). Los tiempos de mezclado se basaron en la norma ASTM C-305^[89] después de 24 horas se desmoldaron y se colocaron en inmersión en agua.

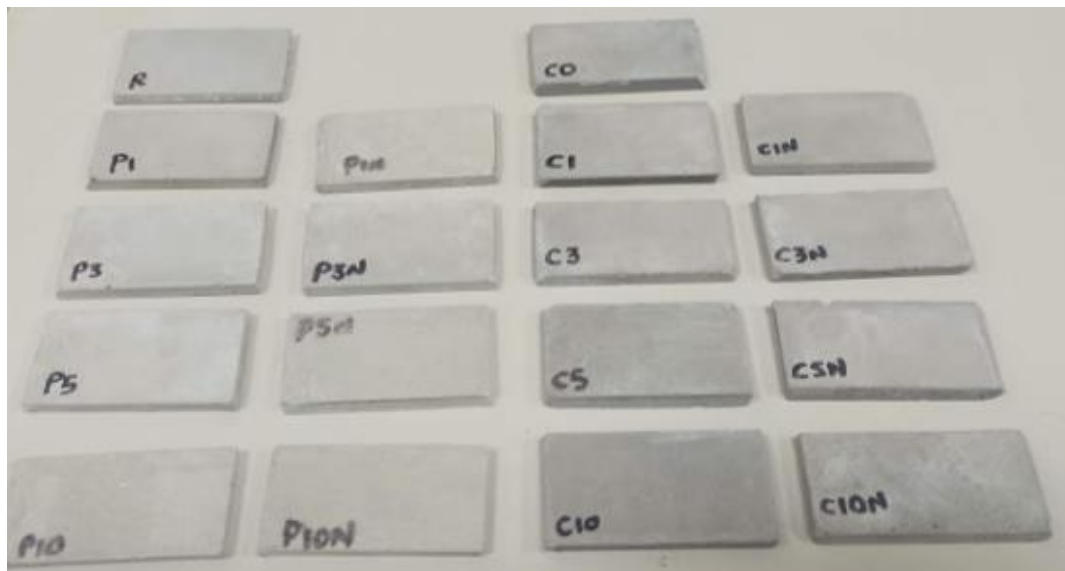


Figura 26. Especímenes utilizados para la medición de conductividad térmica.

Se tomaron lecturas a los 7, 28 y 90 días. Para condiciones saturadas superficialmente secas (CTSSS), sacando los especímenes del curado en inmersión y secando su superficie con papel para su medición.

Además, se tomaron lecturas para condiciones secas (CTS), en este caso las muestras fueron secadas al horno a 60°C por 24 horas para éste propósito se utilizó un horno VWR Internacional modelo 1430M.

Las muestras se sacaron del horno hasta no observar una variación en la masa de 0.2%, como lo reportan otros autores^[34] para éste propósito se utilizó una báscula Adventure Pro de la marca OHAUS.

En la Figura 27 se muestra el arreglo experimental, dónde se utilizó un equipo tipo puente caliente transitorio THB-1 de la marca Linseis y un sensor aislado de kapton modelo THB6K58, se mantuvo siempre un buen contacto térmico entre las piezas y el sensor. Los parámetros de medición fueron de 0.1A por 39s. Las condiciones de temperatura y ambiente fueron de laboratorio.



Figura 27 Arreglo para medición de conductividad térmica.

3.3.5 Porosimetría por fisisorción de nitrógeno

La técnica de fisisorción de nitrógeno N_2 es la técnica más empleada en la determinación de áreas superficiales, la distribución de tamaños de poro y las isothermas de adsorción.

La fisisorción se produce cuando el N_2 se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van der Waals que pueden ser de tipo dipolo-dipolo, con energías que van de 1 a 5 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido, se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y la temperatura.

La relación existente entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede representar como una isoterma de adsorción. La técnica de fisisorción de nitrógeno es la técnica más empleada en la determinación de áreas superficiales, la distribución de tamaños de poro y las isothermas de adsorción. (véase figura 28)

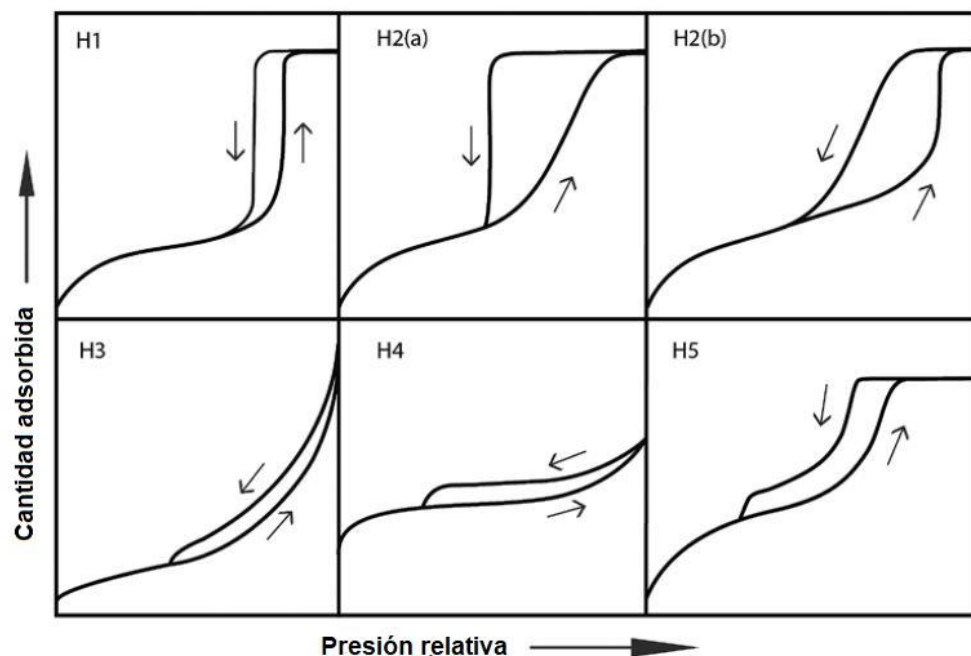


Figura 28. Los seis tipos de isothermas de adsorción (fisisorción) según la clasificación de la IUPAC.^[97]

Para fines de éste análisis, los residuos centrales de los ensayos a compresión, se colocaron en inmersión en alcohol isopropílico por 24 horas y después secados en un horno a 60°C por tres días. Para detener las reacciones de hidratación.^[93, 94]

El área específica fue calculada por el método Brunauer, Emmett y Teller (BET) en el equipo Autosorb-1 de la marca Quantachrome. (véase figura 29) Antes de la adsorción de nitrógeno, las muestras fueron colocadas en una celda Quantachrome de 9 mm y posteriormente desgasificadas a 20°C por 24 h para remover impurezas y agua adsorbida. Las isotermas de adsorción de nitrógeno fueron programadas para coleccionar 44 puntos de datos, de los cuales los primeros 11 fueron usados para calcular el ASS.



Figura 29. Equipo utilizado para porosimetría de adsorción de nitrógeno.

3.3.6 Profundidad de Carbonatación

La penetración del CO₂ en matrices cementantes a través de los poros capilares, es uno de los principales mecanismos de deterioro. Siendo también un indicador de durabilidad.^[98]

Si bien es cierto que el CO₂ que penetre dentro de la matriz cementante reaccionará con el CaOH formando CaCO₃. Que, en teoría sería bueno, porque ayudaría a densificarla, lo cierto que esta fase formada es lixiviable. Lo que en ciclos constantes hará una matriz más porosa y propicia para la entrada de más agentes agresivos ocasionando el deterioro permanente.

Hoy en día las estructuras no solamente deben resistir las cargas mecánicas sino también resistir a los climas o microclimas a los cuales estarán expuestos.^[38]

Como se ha mencionado con anterioridad, si algún día pretendemos hacer mampostería a base de PCM y que sean utilizados como materiales de construcción, la reparación de estas piezas no será igual que la de un material convencional.

Por lo que brindar penetraciones de CO₂ en las mezclas utilizadas en ésta investigación, validado en conjunto con el resto de indicadores de durabilidad como: sortividad, resistividad eléctrica y demás técnicas de caracterización es de suma importancia para el entendimiento de los materiales en el futuro.

Para fines de esta investigación, se tomaron los especímenes con 90 días de curado en inmersión en agua. Los especímenes cúbicos de 2.54 cm fueron sacados y se recubrieron dos caras con pintura epóxica, para dejar 4 caras de exposición.

Después se colocaron en una cámara de atmosfera controlada que se muestra en la figura 30, modelo FFCO500RTABB marca FISHER, durante 7 días bajo las siguientes condiciones: 25°C±2°C, CO₂ al 4% y una humedad relativa de 60%±10%.



Figura 30. Cámara de atmosfera controla utilizada para ésta investigación.

Estas mediciones se obtuvieron induciendo una fractura en los especímenes y rociados con un indicador de pH; en este caso; una solución de 1g de fenolftaleína, 70 ml de etanol y 30 ml de agua desionizada. En la figura 31 podemos observar un esquema del procedimiento realizado hasta la aplicación de la fenolftaleína. Basados en la norma europea EN 13295.^[99]

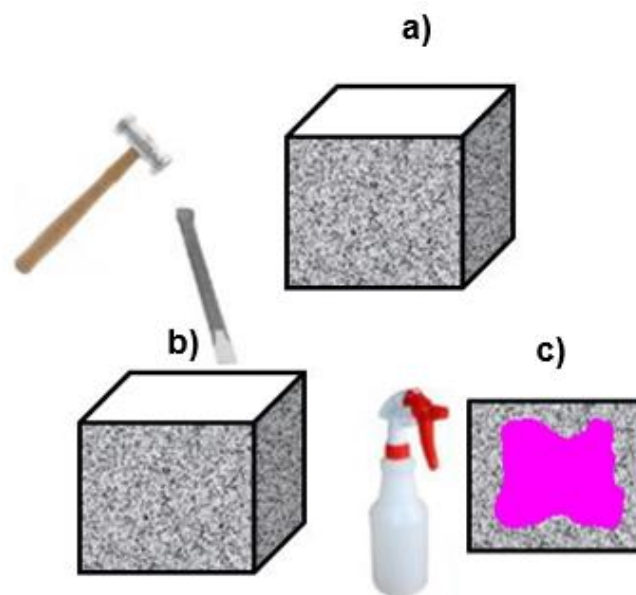


Figura 31. a) Especimen con 2 caras recubiertas de pintura epóxica, dejando 4 caras expuestas. b) Después de la exposición acelerada, se induce la fractura en el espécimen. c) Se rocía con fenolftaleína para observar la penetración del CO₂.

En la figura 32, podemos observar gráficamente como se obtuvieron las profundidades de carbonatación. En la norma mencionada se indica que para penetraciones irregulares la penetración se puede obtener de forma gráfica.

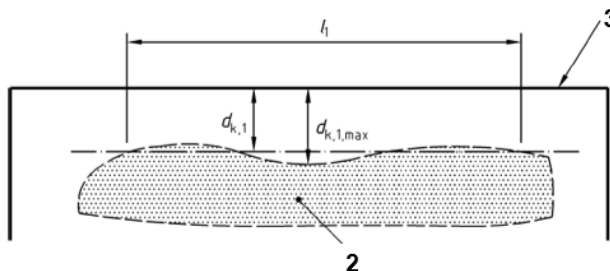


Figura 32. Determinación de la profundidad de carbonatación en forma irregular.

Donde

1. $d_{k,1}$ se determina en forma Gráfica
2. Área teñida de rosa por el indicador de pH en éste caso fenolftaleína
3. Caras recubiertas con epóxica.

3.3.7 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

El EIS es una técnica aplicada a matrices cementantes, es relativamente reciente comparada con otras técnicas de caracterización. Es un método no destructivo basado en la aplicación de una señal de corriente alterna (CA) a un arreglo de electrodos en una amplitud de frecuencia, bajo cierta excitación de onda. La respuesta obtenida se representa mediante los diagramas de Nyquist y diagramas de BODE.^[100, 101]

En un concreto o mortero estándar hay tres posibles caminos para la conducción entre dos puntos: caminos continuos (CC); es decir, los poros capilares, que dominan las propiedades de transporte; caminos discontinuos (CD) son conductos o poros que son interrumpidas y bloqueados en ciertos puntos y caminos aislados (CA) que son materiales altamente resistivos (agregados y partículas de pasta de cemento).^[100, 101] Como se muestra en la figura 33.

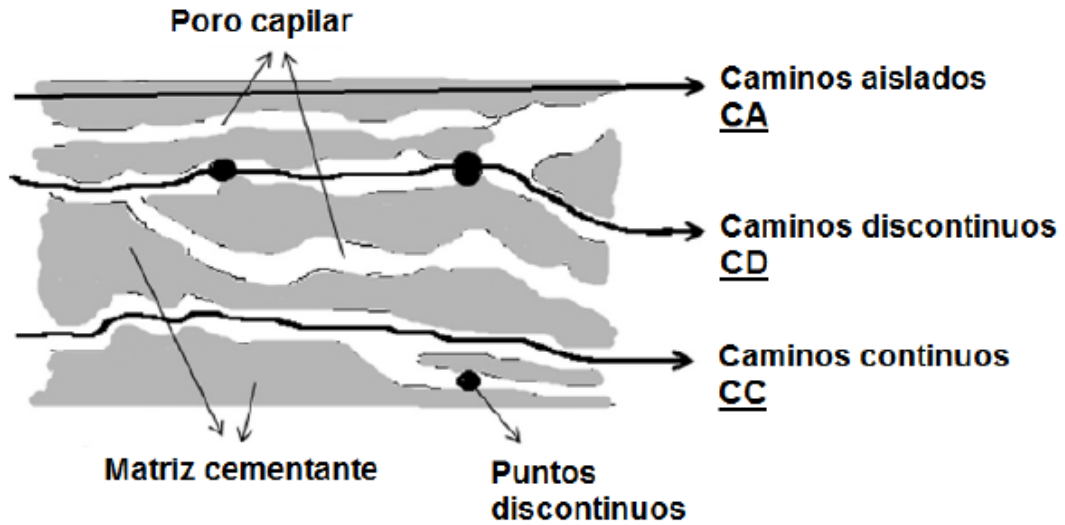


Figura 33. Representación esquemática de la microestructura de una matriz cementante.^[100]

En la figura 34 podemos observar que, en condiciones experimentales normales, los resultados del espectro de impedancia en muestras saturadas de una matriz cementante, refleja claramente un semicírculo, que corresponde a la zona dieléctrica del concreto, la información obtenida está íntimamente ligada con el comportamiento capacitivo de los materiales. Los resultados después del semicírculo corresponden al movimiento de iones en el electrolito o el electrodo utilizado.^[100, 101]

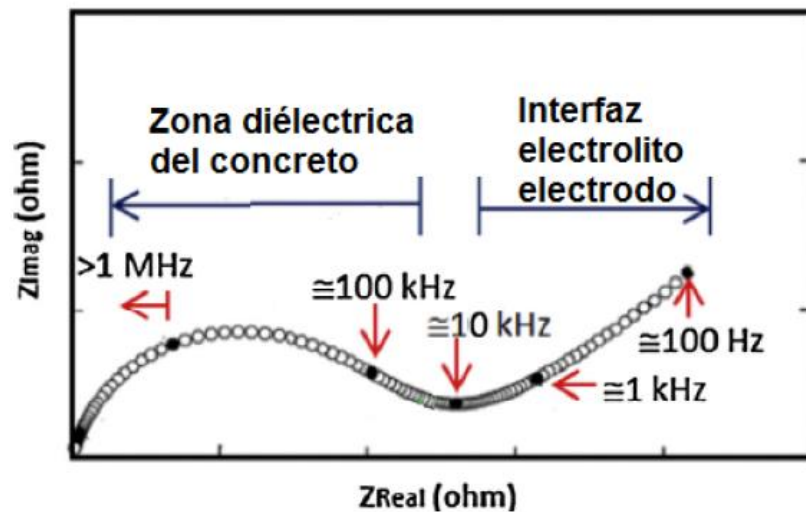


Figura 34. Diagrama de Nyquist tipo de una matriz cementante.^[100]

Para fines de esta investigación, en la figura 35 podemos observar el equipo utilizado para la medición de impedancia. Se utilizó un potenciostato y galvanostato analítico Solartron 1287 combinado con un analizador de respuesta de frecuencia Solartron Analytical 1260 y el software ZPLOT para obtener los espectros de impedancia.



Figura 35. Equipo potenciostato galvanostato analítico Solartron 1287 combinado con un analizador de respuesta de frecuencia Solartron Analytical 1260.

El monitoreo de EIS se realizó de igual manera a 7, 28 y 90 días en especímenes cúbicos de 2.54 cm. Al ser una prueba no destructiva, los especímenes permanecían en curado en inmersión en agua y solo se sacaban en las fechas mencionadas, secando su superficie con papel. Las condiciones de temperatura y ambiente son de laboratorio.

Se realizó un arreglo de 3 electrodos como se observa en la figura 36. Se describen la conexión de cada electrodo al equipo Solartron 1287. Las hojas de poliéster se humectaron en una solución (3g de NaCl por litro de agua) para disminuir la resistencia y favorecer el movimiento de los iones.

Se aplicó intervalos de frecuencia de 3 MHz a 100 Hz, con un barrido de 90 puntos, en donde se utilizó una excitación de onda de 50 mV.

Los espectros obtenidos se analizaron en el software ZVIEW y se ajustaron a modelos de circuitos eléctricos equivalentes. Se obtuvieron los valores de resistencias eléctricas y capacitancias para todas las muestras y para todas las edades.

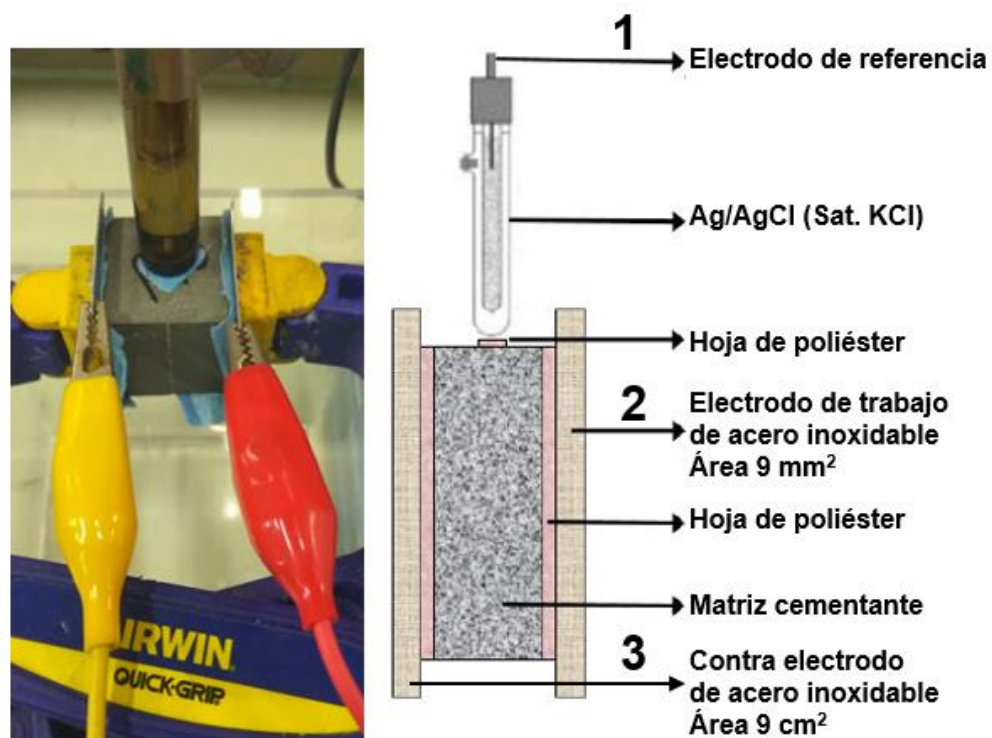


Figura 36 Arreglo experimental de 3 electrodos para medición de EIS.

3.3.8 Circuitos eléctricos equivalentes y resistividad eléctrica

Los diagramas de Nyquist se ajustan a circuitos eléctricos equivalentes (EEC), de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Esto con la finalidad de obtener los parámetros electroquímicos que describan el comportamiento dentro de la matriz cementante. Es decir, los valores obtenidos después del ajuste como resistencias eléctricas y capacitancias, se pueden correlacionar con la microestructura de las muestras (véase figura 37).

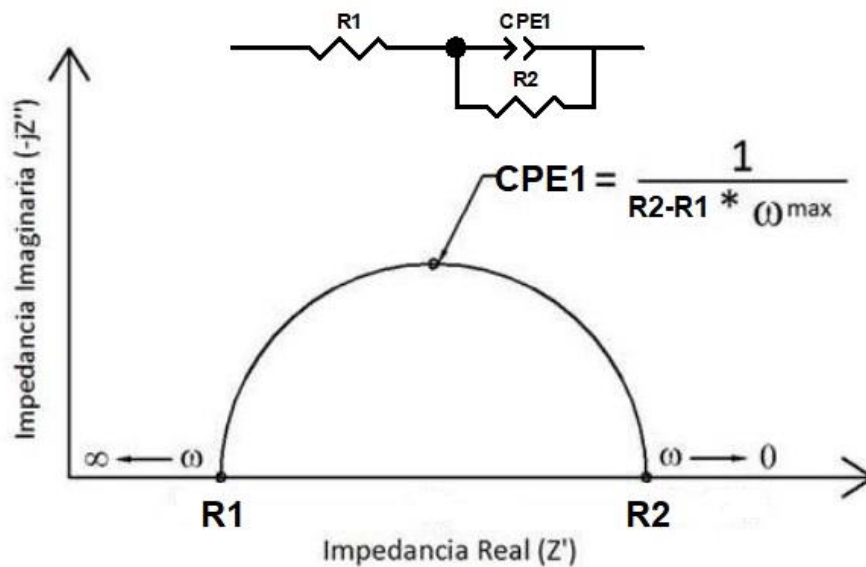


Figura 37. Diagrama de Nyquist y su circuito eléctrico equivalente con mayor concordancia.^[59]

La resistividad (ρ) se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\rho = (R2 - R1) * (A/L) \tag{Ecuación 1}$$

Esta expresión ha sido reportada por otros autores^[59, 102, 103] en donde:

(R2-R1) es la Máxima transferencia de carga; A, el área del electrodo. L la longitud del espécimen y ρ la Resistividad eléctrica.

Esto permite contar con mayor información acerca de las variaciones microestructurales en la MC en estudio.

La resistividad eléctrica es un indicador de durabilidad muy importante de las matrices cementantes, debido a que está muy correlacionada con la microestructura. Se pudiera decir que es valor de oposición que presenta un material al flujo de corriente eléctrica a través de los poros.

Los materiales base cemento portland son materiales dieléctricos cuya resistividad puede modificarse según el diseño o proporcionamiento utilizado.

El flujo de corriente eléctrica se traslada a través de la solución de los poros, mediante los iones presentes (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , OH^- , SO_4^{2-})^[104, 105] o en caso contrario el flujo de corriente puede toparse literalmente con pared, es decir, ya sea con poros aislados, agregados del concreto y la misma matriz cementante densa.^[100]

Los espectros de EIS están íntimamente ligados con los cambios microestructurales en la matriz cementante, pero los datos experimentales tienen que ser ajustados a modelos de EEC reales. En términos muy generales, a mayor resistividad la microestructura será más densa y viceversa.

Para fines de ésta investigación, los diagramas de Nyquist obtenidos por EIS, de todas las muestras, fueron ajustadas a EEC con el software Zview. La modelación corresponde a todos los puntos en la zona dieléctrica, es decir el semicírculo en el diagrama de Nyquist.

Los datos obtenidos se correlacionaron con el área de los electrodos (3x3 cm) y la distancia entre ellos, que corresponde a la longitud de la muestra (2.54 cm). Con esto se calculó la resistividad eléctrica.

.3.3.9 Absorción al agua (Sortividad)

La sortividad es una propiedad de un material fácil de cuantificar, caracterizado por la propensión de un material poroso a absorber y transferir agua a través del sistema capilar.^[106]

La penetración de agua en el interior de matrices cementantes, se basa en el principio de absorción capilar, se considera el mecanismo de transporte de agua más frecuente en las estructuras de concreto. La sortividad es considerada también como un indicador de durabilidad.

La sortividad se utiliza para probar la resistencia a la penetración del agua por absorción capilar; esto se basa en la norma ASTM-C-1585^[107] que determina el tase de absorción inicial (S_i) calculada desde que la cara entre en contacto con el agua hasta las 6 horas y la tasa de absorción secundaria (S_f) que va desde el primer día hasta el día 8 según la norma antes mencionada. En la figura 38 se puede observar el esquema del procedimiento de absorción.

Para fines de ésta investigación se utilizó un procedimiento modificado de la norma ASTM C1585 para obtener las tasas de absorción inicial y final de todas las mezclas.

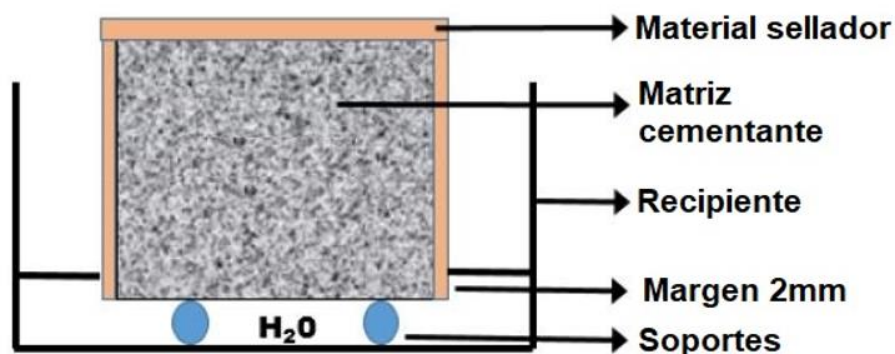


Figura 38. Esquema del procedimiento de absorción.

Después de un curado en inmersión por 90 días, los especímenes cúbicos de 2.54 cm se colocaron en un horno a 50°C por 3 días (véase figura 39), se garantizó una humedad relativa de 80%, colocando las muestras en un desecador con una solución de bromuro de potasio. (La solubilidad del bromuro de potasio es 80.2g/100g de agua a 50°C). Teniendo especial cuidado que los especímenes no entraran en contacto con la solución.



Figura 39. Muestras en desecador y horno

Después de 3 días en el horno, todas las muestras se colocaron individualmente en recipientes cerrados por un periodo de 15 días a temperatura de $23^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$, se tuvo especial cuidado de que las paredes de los especímenes no tocaran las paredes de los recipientes (véase figura 40).

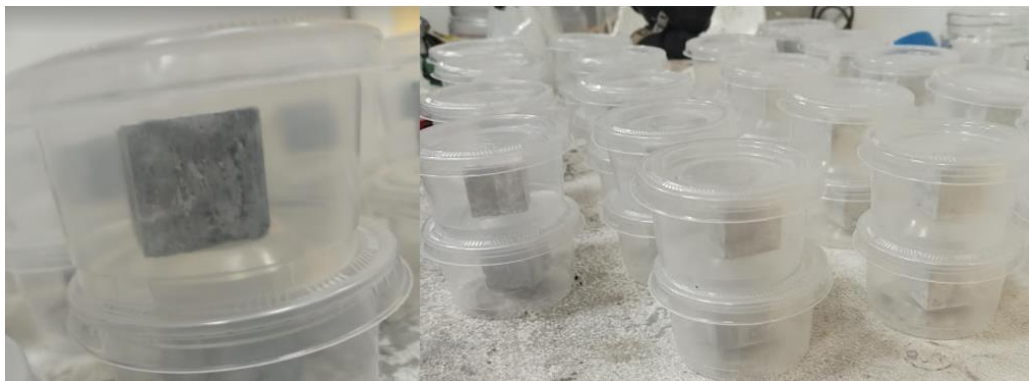


Figura 40. Almacenamiento de especímenes para prueba de sortividad

Después del tiempo de almacenaje, se retiraron todas las muestras y se obtuvo la masa de cada uno con una aproximación de 0.01 g. Se obtuvo el área de la cara expuesta con una aproximación de 0.1 mm con la ayuda de un vernier digital.

Posteriormente se sellaron las 5 caras del espécimen con cinta de vinilo, dejando solo una cara expuesta en contacto con el agua. Previamente se midió la masa inicial del espécimen sellado con una aproximación de 0.1g.

En la figura 41 podemos ver el esquema del procedimiento de absorción para ésta investigación, el nivel de agua se marcó sobre el recipiente y se estuvo monitoreando constantemente.

Por último, se tomaron las medidas según lo indicado en la norma antes mencionada desde el tiempo 0, 60, 300, 600, 1200, 1800, 3600, 7200, 10800 y 21600 segundos para S_i y después cada 24 horas hasta el día 8 para S_f . El ambiente y temperatura son de laboratorio.



Figura 41. Arreglo experimental de absorción al agua

3.3.10 Evaluación térmica

Como hemos visto en capítulos anteriores, una de las causas del sobrecalentamiento en la superficie terrestre es debido al uso de combustibles fósiles para generación de energía primaria. Esta energía que se requiere para satisfacer la demanda de la población.

Recordando algunos datos previamente dichos, los edificios representan el 30% del consumo mundial de energía. En nuestro país, tenemos más de 30 millones de viviendas sin ningún tipo de aislamiento térmico, lo que nos obliga a buscar el confort térmico dentro de nuestros hogares utilizando equipos de aire acondicionado, que a su vez representan el 20% de consumo de energía a nivel global. En este contexto, en ésta parte del desarrollo experimental, se eligieron las mezclas con mejor comportamiento en cuanto a conductividad térmica, aquellas que durante 90 días de curado en inmersión en agua mantuvieron sus valores muy similares. Estas mezclas fueron C3N y C10N. Adicionalmente se seleccionaron las mezclas de referencia 100% CPO (R) y la mezcla C0, con 50% CPO con 50% de CV. Con dichas mezclas se fabricaron 4 cajas huecas de 30 cm libres de pared a pared y de 5 cm de espesor por pared.

En la figura 42 podemos ver un esquema del arreglo de experimentación, en donde se utilizaron termopares tipo K para monitorear la temperatura de las cajas expuestas a la intemperie durante 4 semanas.

Para propósitos de éste estudio se utilizó una tarjeta de adquisición de datos NI-9213 de 16 canales y 24 bits de National Instrument. Se procesó toda la información en el software LabView de la misma marca comercial. La tarjeta se programó para tomar lecturas cada 10s y la información recolectada ofreció el promedio a cada 30 minutos. En la figura 43 podemos observar el arreglo utilizado para la adquisición de datos en LabView.

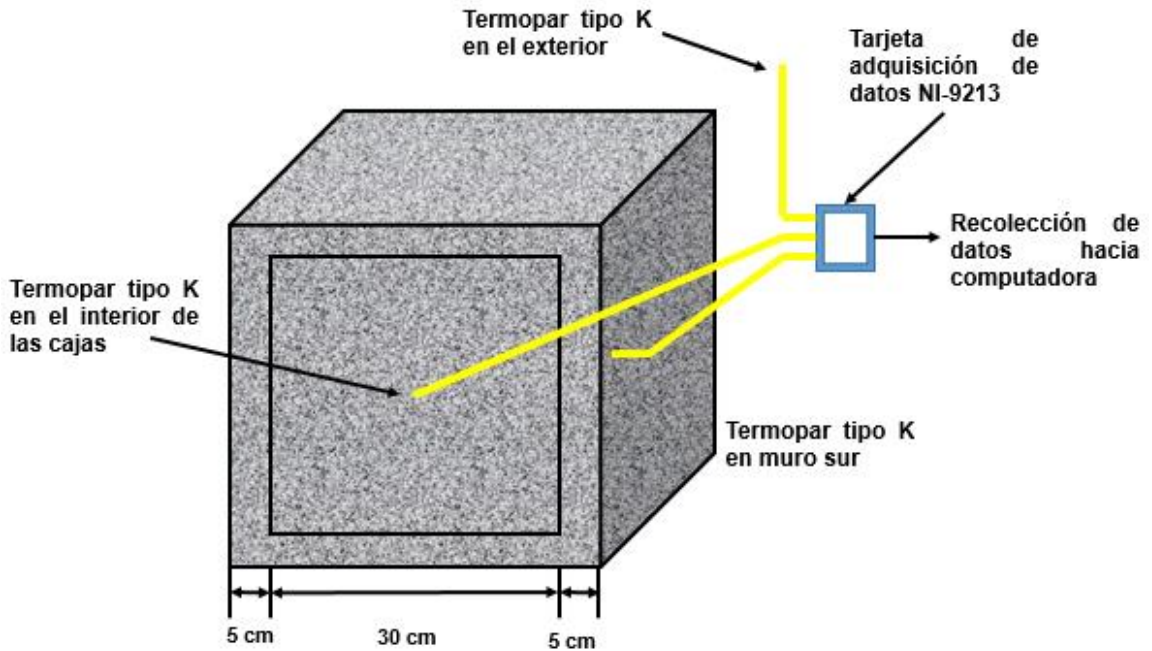


Figura 42. Arreglo experimental utilizado para medición de temperatura en las cuatro cajas

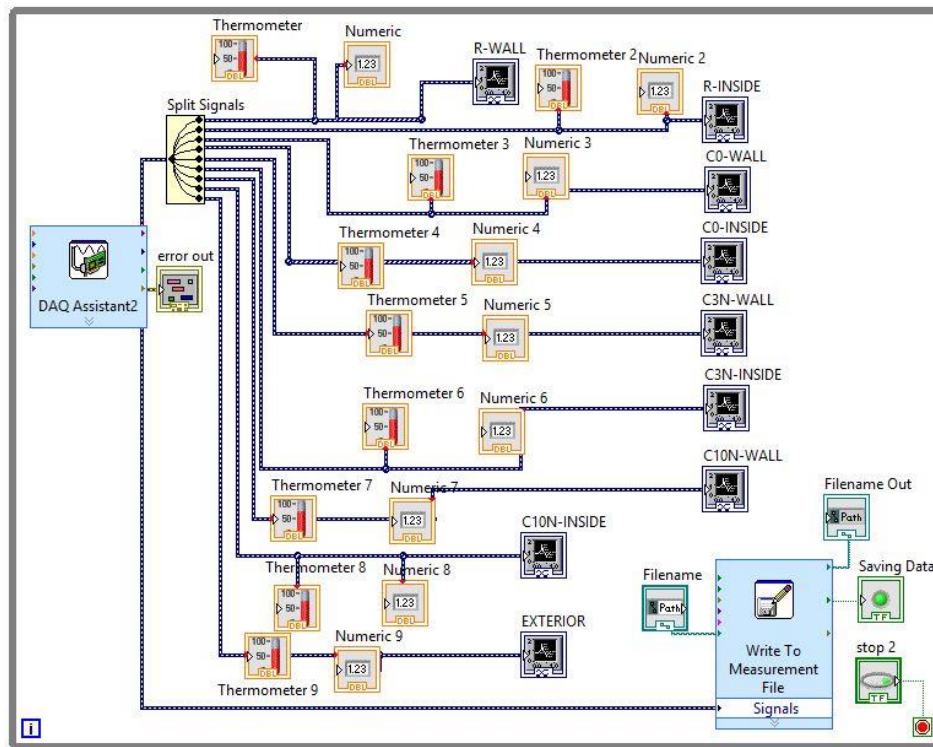


Figura 43. Arreglo utilizado para la adquisición de datos en LabView para la evaluación del comportamiento térmico.

Previamente para cada caja se colocaron termopares tipo K, un termopar en las paredes expuestas hacia el lado sur, por ser la que mayor captación solar recibe durante el día. Otro termopar en el interior (en la parte central) de cada caja. Y por último un termopar midiendo la temperatura ambiente. Para un total de 9 termopares conectados.

En la figura 44 podemos observar el arreglo experimental utilizado en ésta investigación. Las cajas fueron orientadas hacia el sur con la ayuda de una brújula digital.

Los datos recolectados empezaron el domingo 5 de abril del 2020 a las 10:30 horas y concluyeron el domingo 3 de mayo del 2020 a las 10:30. Se tomaron continuamente las temperaturas de principio a fin.



Figura 44. Monitoreo de temperatura de cajas expuestas a la intemperie.

3.3.11 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía dispersiva de electrones (EDS)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite obtener fotografías tridimensionales debido a que tiene una alta resolución y una gran profundidad de campo. En las fotografías se puede apreciar la microestructura de muestras microscópicas, detallando de manera extraordinaria sus características morfológicas y topográficas.^[108]

Un instrumento que se ha desarrollado para el análisis de muestras a través del microscopio electrónico de barrido es el analizador EDS (espectrómetro de dispersión de energía) de rayos X el cual identifica la distribución cuantitativa y cualitativa de elementos químicos que se encuentran presentes en la muestra, mostrando gráficas e imágenes relacionadas con esa distribución. Es pertinente señalar que el analizador EDS de rayos X, que identifica y evalúa el contenido de elementos químicos desde el carbono hasta el uranio, en superficies planas o secciones finas de las muestras, en todo tipo de material. Esta técnica se basa en hacer incidir sobre la muestra un haz de electrones. Dicha radiación logra “arrancar” de la superficie del material electrones que son detectados por un transductor que permite hacer una observación de la morfología del material. (véase figura 45)

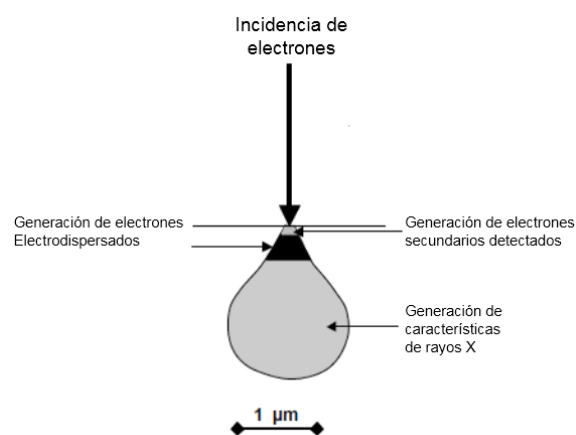


Figura 45. La generación de señales en el microscopio electrónico de barrido.^[108]

Se empleó esta técnica para fines de evidenciar visualmente los cambios microestructurales de la muestra de referencia a 90 días (R-90) y las muestras con menores valores de conductividad térmica a 90 días, en éste caso fueron C3N-90 y C10N-90.

Adicionalmente se eligió también la muestra C0-90, que finalmente se montaron en resina epóxica Epofix kit de la marca Struers. (15 partes de resina por 2 partes de endurecedor en volumen). Una vez fraguada la resina, se sometieron a desbaste utilizando lijas de carburo de silicio de 80, 320, 400, 600, 800, 1200, 2400, posteriormente se dio un pulido final sobre un paño, se utilizó pasta de diamante de 1 μm y alcohol isopropílico como lubricante. Las muestras se metieron en un vaso deprecipitado con alcohol isopropílico y fueron llevadas a un ultrasonido Aquasonic modelo 75T, por 6 minutos para eliminar impurezas que pudieran haber quedado después del pulido (véase figura 46).

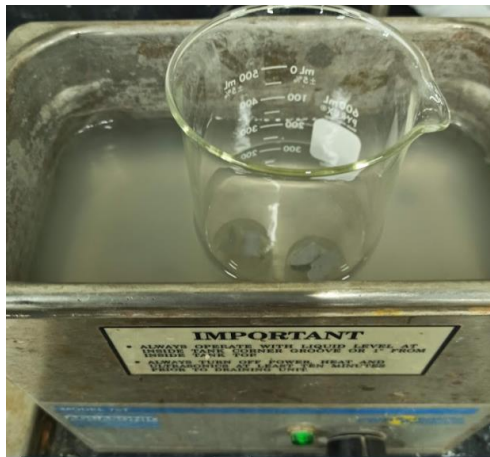


Figura 46. Eliminación de impurezas del pulido en ultrasonido.

Por último, se recubrieron con oro para asegurar una buena conductividad eléctrica (véase figura 47) y fueron analizadas en el SEM Marca Jeol Modelo JSM-6510-LV (véase figura 48). Las imágenes de las microestructuras se obtuvieron en modo de electrones retrodispersados (BEC) a 400 y 1500 magnificaciones, con un spot size de 50 nm y distancia de trabajo entre 13-19 mm.



Figura 47. Muestras montadas en resina epóxica y equipo utilizado para recubrir la superficie con oro.



Figura 48. Equipo utilizado para Microscopía y EDS en muestras pulidas.

Adicionalmente se utilizó la técnica de EDS para obtener mapeos y análisis puntuales de los compuestos formados por las nanopartículas dentro de la MC. Las condiciones de operación fueron de 20 KV y un tiempo de análisis de 20s. En promedio, se realizaron 30 análisis puntuales para cada muestra analizada.

Por último, se realizaron micrografías en muestras fracturadas (sin pulir), para éste propósito se utilizó un microscopio electrónico de barrido de la marca HITACHI, modelo SU8020 (véase figura 49), en modo de electrones electrodispersados.

Se utilizaron magnificaciones de 400X, 1500X y 2000X a 7 kV y una distancia de trabajo entre 7 y 11 mm. El motivo de ésta caracterización es descartar que el pulido y el alcohol isopropílico de alguna manera lavaran o removieran los PCM.



Figura 49. Equipo utilizado para Microscopía en muestras fracturadas.

Capítulo 4. Análisis y discusión de resultado

4.1 Caracterización de las matrices cementantes

En esta sección se presenta el análisis y la discusión de resultados de las mezclas, se hizo una caracterización de las 18 muestras: obteniendo la temperatura de hidratación, resistencia a la compresión, DRX y conductividad térmica. Posteriormente se seleccionaron 2 mezclas con el mejor comportamiento en cuanto a conductividad térmica se refiere, estas muestras fueron C3N y C10N, y se compara su comportamiento con respecto a la muestra de referencia R, es decir la muestra con 100% cemento portland, y también con respecto a la muestra C0, con contenido de 50% cemento portland y 50% ceniza volante. El análisis seguirá la misma secuencia mostrada en el capítulo anterior. Y se enlistan a continuación:

1. Temperatura de las matrices cementantes durante las primeras horas.
2. Resistencia a la compresión.
3. Difracción de rayos X (DRX).
4. Conductividad térmica CTSSS y CTS.
5. Porosimetría por fisisorción de nitrógeno.
6. Profundidad de carbonatación.
7. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) a 7, 28 y 90 días.
8. Circuitos eléctricos equivalentes y resistividad eléctrica a 7, 28 y 90 días.
9. Absorción al agua (Sortividad) a 90 días.
10. Profundidad de Carbonatación a 90 días.
11. Evaluación térmica de cajas R, C0, C3N y C10N a 90 días.
12. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia Dispersiva de Electrones (EDS) de muestras R, C0, C3N y C10N a 90 días.

4.1.1 Temperatura de las matrices cementantes durante las primeras horas.

Cuando el cemento entra en contacto con el agua, ocurre la hidratación del cemento Portland que conduce a lo siguiente:

- Una serie de reacciones químicas que convierten las fases anhidras del cemento Portland en fases hidratadas;
- La aparición de un desarrollo progresivo de la estructura en la pasta de cemento hidratado, se representa inicialmente por una pérdida de asentamiento más o menos progresiva y luego por un aumento de la resistencia;
- Un aumento de temperatura, más o menos rápido e intenso;
- Cambios en el volumen real y aparente de la pasta;
- Una caída en la conductividad eléctrica de la solución intersticial en mezcla fresca.

Debido a que los PCM absorben y liberan el calor, es éste estudio se muestran los resultados de las temperaturas registradas por los termopares durante 24 horas en las mezclas frescas, con el objetivo de conocer si los PCM absorbían el calor de la reacción exotérmica cuando el cemento entra en contacto con el agua y ver como los PCM influyeron en la temperatura de hidratación de las matrices cementantes.

Muestra de referencia (R) vs la serie P1, P3, P5 y P10.

En la figura 50 podemos observar cómo fue la evolución de temperatura en la matriz cementante de la muestra de referencia (R) vs la serie con adiciones de PCM. Durante las primeras 4h se tuvo una intensa actividad química que corresponde a la disolución de varias especies iónicas presentes en mezcla fresca, según investigaciones recientes^[48, 49, 52, 56] podríamos asociar las primeras 4h al periodo 1 denominado hasta el final del periodo de inducción. Y de 4 a 24h al periodo 2, el pico de hidratación principal.

En cualquier porcentaje de adición, los picos de temperatura estuvieron por arriba de la muestra R. En la tabla 6 se muestran las temperaturas máximas y el tiempo que tomó alcanzarlas, este tiempo lo podemos correlacionar con el tiempo de fraguado final. Podemos decir que las mezclas P1, P3 y P5 tuvieron su fraguado final 6 minutos antes y la mezcla P10 retrasó el fraguado 6 minutos con respecto a la muestra de referencia.

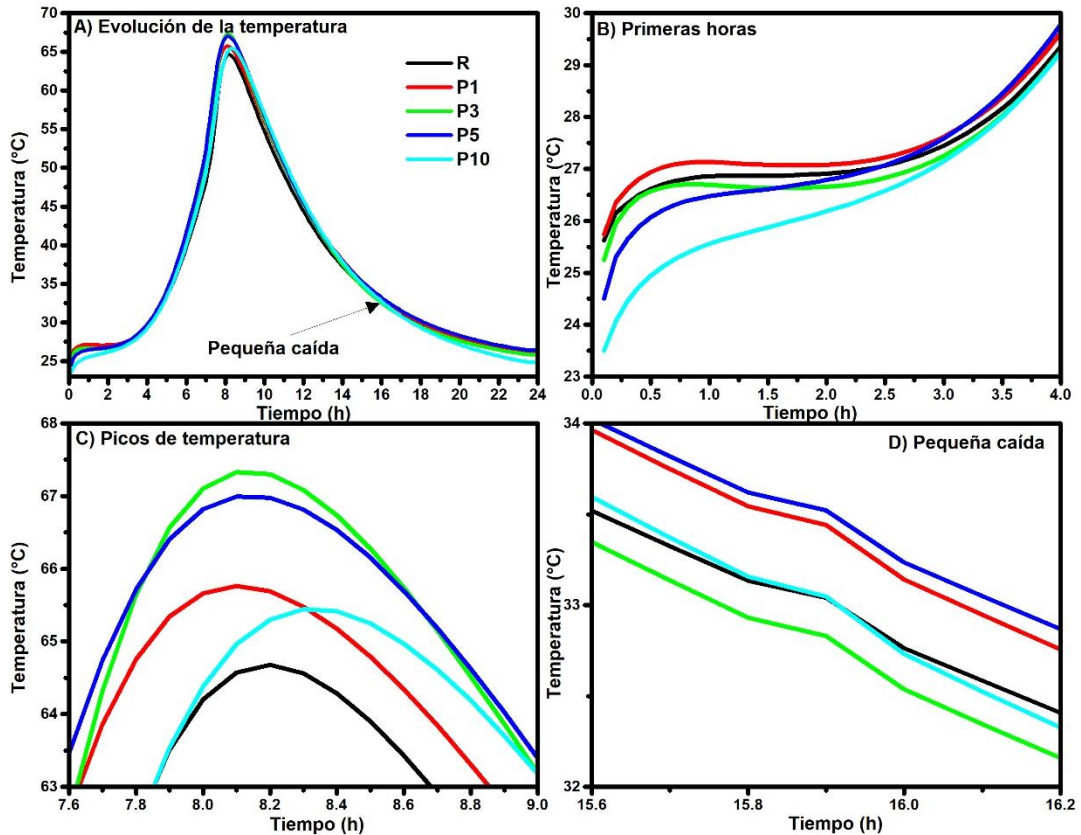


Figura 50. Gráfica de la evolución de la temperatura de hidratación de la muestra de referencia con vs serie de PCM.

Tabla 6. Temperaturas máximas y el tiempo de la muestra de referencia (R) vs la serie con adición de PCM.

Muestra	Temperatura Max	Tiempo
	°C	h
R	64.67	8.2
P1	65.76	8.1
P3	67.32	8.1
P5	66.99	8.1
P10	65.44	8.3

La adición en 1%, 3% y 5% tuvieron aumentos en los picos de temperatura 1.09°C, 2.65°C y 2.32°C y adelantaron 6 minutos el fraguado final con respecto a R. La adición de 10% PCM también se vio reflejada en un aumento en la temperatura máxima de 0.77°C y un retraso de 6 minutos en el fraguado final con respecto a R. En este sentido podemos decir que la adición de PCM en cualquier porcentaje no afectaron considerablemente en la hidratación del cemento en las primeras 24 horas.

Muestra de referencia (R) vs la serie P1N, P3N, P5N y P10N.

En la figura 51 podemos observar cómo evolucionó la temperatura en la muestra de referencia (R) vs la serie con adición de PCM+NANO, de la misma manera durante el periodo 1, podemos correlacionar que los primeros cristales de CSH externo se forman por disolución controlada por instauración, formando cristales del tipo aguja en la superficie de los granos de C_3S .^[48, 49, 52, 56]

En la tabla 7 se muestran las temperaturas máximas y el tiempo que tomó alcanzar éstas temperaturas en las mezclas, la muestra P10N bajo drásticamente su tiempo de fraguado final, 36 minutos antes que la referencia y la temperatura fue la más baja, 6.38°C abajo de la muestra de referencia.

Las muestras P1N y P5N tuvieron su fraguado final 6 minutos antes y la P3N tuvo un tiempo de fraguado igual a la muestra de referencia, pero alcanzo una temperatura más alta que la muestra de referencia, 3.08°C arriba.

En este contexto, podemos decir que la adición de 1%, 3% y 5% de PCM más 0.1% de nanopartículas no afectó sustancialmente la hidratación de la matriz cementante en las primeras horas.

Caso contrario sucede con la adición de 10% de PCM y 0.1% NANO, en donde se observó que si hubo una afectación en el calor de hidratación, que se reflejó en la disminución de la temperatura máxima detectada por los termopares, esta reducción de temperatura a su vez hizo que la matriz cementante fraguara más rápido que la muestra de referencia R.

Esto tal vez pueda asociarse a que las nanopartículas reaccionaron con el hidróxido de calcio promoviendo que los cristales de CSH precipitaran más rápido que las otras mezclas.

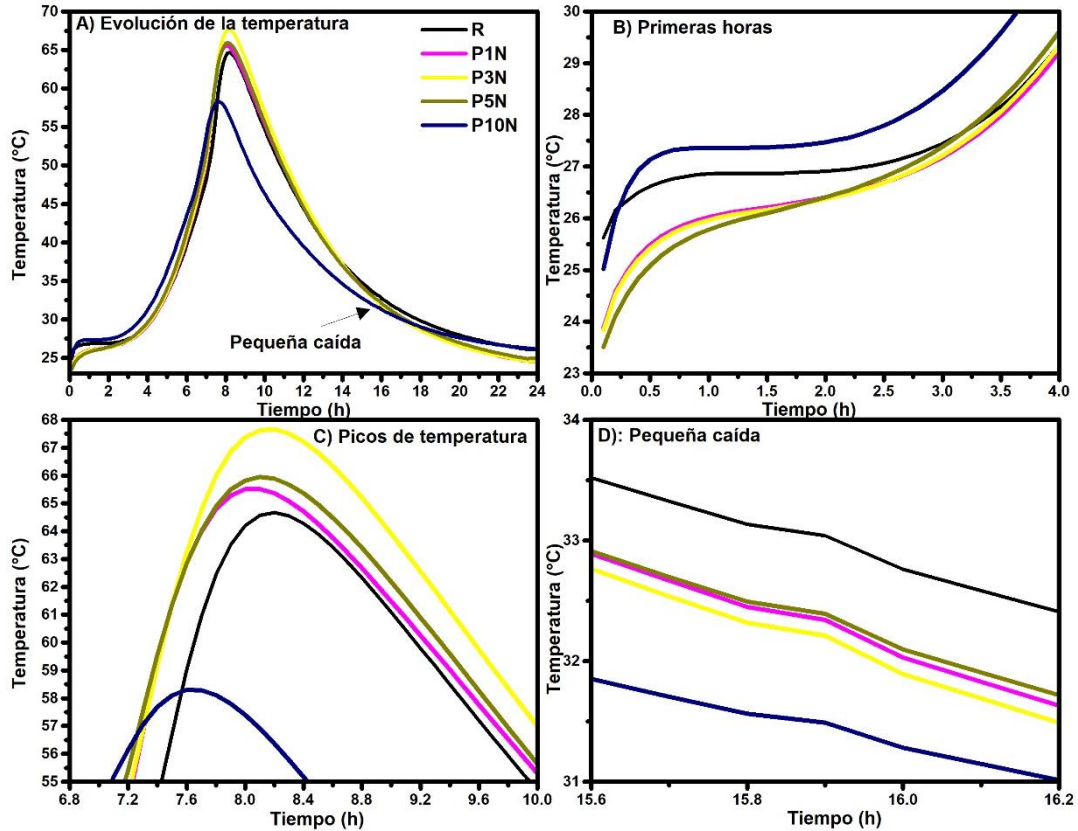


Figura 51. Gráfica de la evolución de la temperatura de hidratación de la muestra de referencia con vs serie de PCM+NANO

Tabla 7. Temperaturas máximas y el tiempo de la muestra de referencia (R) vs la serie con adición de PCM+NANO.

Muestra	Temperatura Max	Tiempo
	°C	h
R	64.67	8.2
P1N	65.51	8.1
P3N	67.75	8.2
P5N	65.94	8.1
P10N	58.29	7.6

Muestra de referencia (C0) vs la serie C1, C3, C5 y C10.

En la figura 52 podemos observar cómo fue la evolución de la temperatura en la muestra de referencia (C0) vs la serie con adición de PCM, en las primeras horas de la misma manera podemos correlacionarlas con el periodo 1, cuando empiezan a formarse los primeros cristales en la superficie del C_3S , en este caso al tener 50% menos cantidad de cemento, es de esperar que la temperatura que el calor de hidratación disminuya y se vea reflejado en las temperaturas registradas por los termopares.

De la misma manera los picos de hidratación principal estuvieron muy por debajo de la muestra (R) de 100% CPO, $22.43^{\circ}C$ menos con respecto a R, como lo podemos ver en la tabla 8, C0 tuvo su fraguado final a las 11.6h, 3.4h después que la muestra R con 100% CPO.

La muestra C1 tuvo un comportamiento similar en temperaturas, pero retrasó su fraguado 18 minutos con respecto a C0. De la misma manera la adición de 3% PCM de la muestra C3 tuvieron temperaturas similares a C0, pero su tiempo de fraguado final estuvo 12 minutos antes que C0.

Las adiciones de 5% y 10% PCM tuvieron los picos más bajos de temperatura y un retraso en el fraguado de 48 y 42 minutos respectivamente con respecto a C0.

Por lo que podemos mencionar que la adición en cualquier porcentaje de PCM no modifica el calor de hidratación sustancialmente, debido a que las diferencias de temperatura registrada por los termopares no es tan evidente, pero en todos los casos si modificaron considerablemente los tiempos de fraguado, a mayores porcentajes de adición el tiempo de fraguado se adelantó de manera significativa, esto podría ser explicado, a que los PCM no afectan químicamente las reacciones, debido a que no absorben agua, pero si afectan la microestructura de forma física, modificando la forma en cómo van creciendo las fases del cemento.

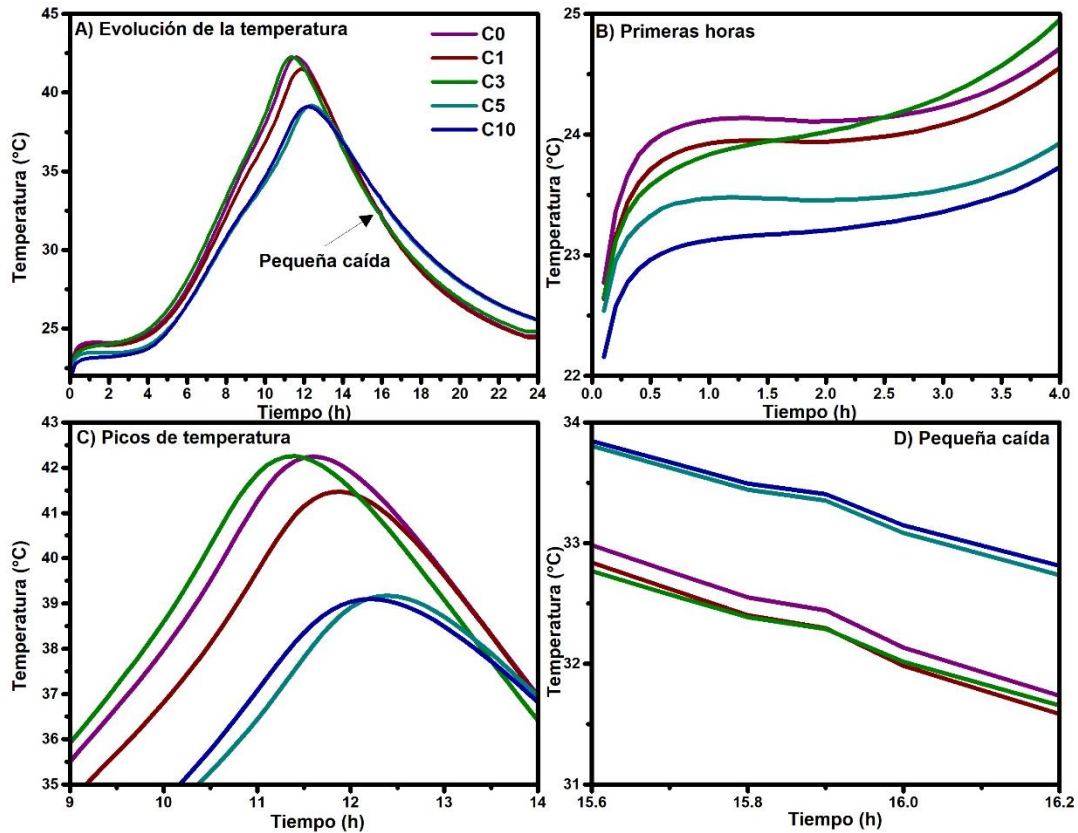


Figura 52. Gráfica de la evolución de la temperatura de hidratación de la muestra C0 vs serie de PCM.

Tabla 8. Temperaturas máximas y el tiempo de la muestra de referencia (C0) vs la serie con adición de PCM.

Muestra	Temperatura Max	Tiempo
	°C	h
C0	42.24	11.6
C1	41.47	11.9
C3	42.25	11.4
C5	39.17	12.4
C10	39.09	12.2

Muestra de referencia (C0) vs la serie C1N, C3N, C5N y C10N.

En la figura 53 observamos el comportamiento que tuvieron las mezclas de referencia (C0) vs la serie con adición de PCM+NANO, en las primeras horas las mezclas C5N y C10N tuvieron una temperatura mayor con respecto al resto de las mezclas, mientras que C1N y C3N estuvieron debajo de la muestra de referencia C0.

En la tabla 9 podemos observar que el tiempo de fraguado final para la muestra C0 se dio a las 11.6h alcanzando una temperatura de 42.24°C, mientras que las muestras C1N y C3N tuvieron un retraso en el tiempo de fraguado final de 1 h y, de 42 minutos con respecto a la muestra de referencia C0. De la misma manera obtuvieron las temperaturas más bajas 38.13°C y 39.17°C respectivamente.

Para el caso de las muestras C5N y C10N tuvieron un tiempo fraguado final iguales a las 10.1h, es decir fraguaron antes que la muestra de referencia C0, con 90 minutos de anticipación, y alcanzaron temperaturas ligeramente mayores con respecto a la muestra de referencia C0, 43.76°C y 43.51°C respectivamente

Los PCM cualquier porcentaje de adición, no afecta significativamente el calor de hidratación, es posible que las nanopartículas hayan reaccionado con el hidróxido de calcio y promovido una mayor nucleación, pero las adiciones de PCM si afectaron los tiempos de fraguado significativamente, por lo que, se evidenció que los PCM modifican la matriz cementante de forma física, favoreciendo que los productos de hidratación crecieran de manera distinta, lo que provocó los efectos en el fraguado final.

También se observó que en todas las 18 muestras independientemente de cualquier adición o reemplazo, presentaron una pequeña caída o variación de la temperatura en el intervalo de tiempo de 15.8h a 16h. Esta variación no se asocia a los PCM debido a que estas temperaturas también se observaron para las muestras R y C0.

Es posible que esta variación de temperatura detectada por los termopares, pudiera asociarse que se empieza a formar otros productos de hidratación, como es el caso del CSH interno, aunque otros autores mencionan que el CSH interno se produce alrededor de las 20 horas.^[48, 49, 52, 56]

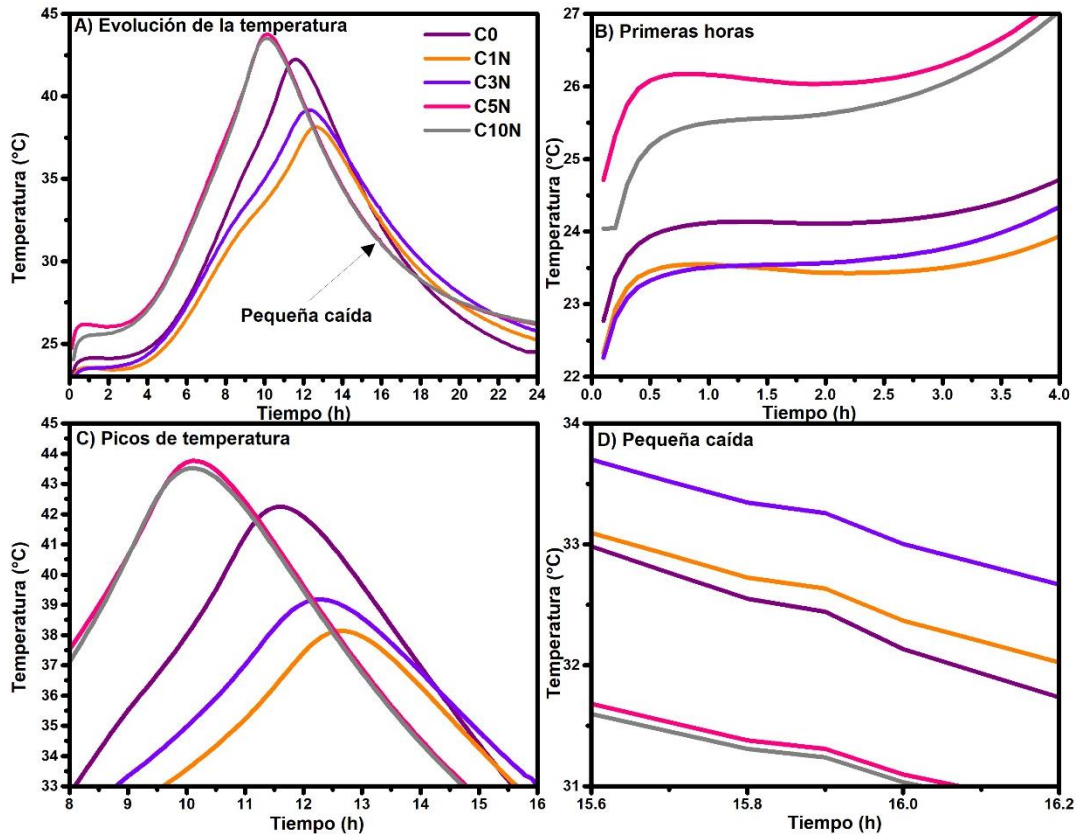


Figura 53. Gráfica de la evolución de la temperatura de hidratación de la muestra C0 vs serie de PCM+NANO.

Tabla 9. Temperaturas máximas y el tiempo de la muestra de referencia (C0) vs la serie con adición de PCM+NANO.

Muestra	Temperatura Max	Tiempo
	°C	h
C0	42.24	11.6
C1N	38.13	12.6
C3N	39.17	12.3
C5N	43.76	10.1
C10N	43.51	10.1

4.1.2 Resistencia a compresión

La resistencia a la compresión sigue siendo un parámetro importante para la evaluación de matrices cementantes, en el estado del arte se ha reportado que al aumentar la adición de PCM se disminuye la resistencia a la compresión significativamente.^[77-79, 109] En este sentido en la presente investigación se pudieron observar los siguientes resultados.

Muestra de referencia (R) vs la serie P1, P3, P5 y P10.

En la figura 54 podemos observar los resultados a compresión obtenidos para las muestras de referencia (R) vs la serie con adición de PCM, la referencia alcanzó un esfuerzo a la compresión de 41.79 MPa, 58.42 MPa y 73.14 MPa a los 7, 28 y 90 días respectivamente, no se observó algún cambio sustancial para la adición de 1% de PCM, éstas muestras redujeron su esfuerzo a la compresión a los 7 días 2.25%, a los 28 días estuvo ligeramente arriba un 0.5% y a los 90 días bajó 2.51% con respecto a la muestra de referencia (R).

En este sentido a nivel macroestructural la adición de 1% de PCM no afectó significativamente la resistencia a la compresión a cualquier edad de ensayo.

Para el caso del 3% de adición de PCM (P3) tuvieron una disminución en el esfuerzo a compresión con respecto a la referencia (R) de, 4.72%, 14.42% y 22.38% a los 7, 28 y 90 días respectivamente.

De la misma manera para la adición del 5% de PCM (P5) tuvieron disminuciones en el esfuerzo a la compresión con respecto a la referencia (R) de, 10.09%, 17.95% y 22.59% a los 7, 28 y 90 días respectivamente.

En este sentido podemos decir que las adiciones en el rango de 3% al 5% afectaron de manera similar a nivel macroestructural los valores de la resistencia a la compresión a cualquier día de ensayo. Caso distinto se observó para la adición de 10% de PCM (P10).

En donde la disminución del esfuerzo a la compresión con respecto a la referencia (R) fueron de, 43.19%, 41.90% y 42.90% a los 7, 28 y 90 días respectivamente. La adición del 10% de PCM afectó de manera similar la resistencia a la compresión a cualquier edad de ensayo.

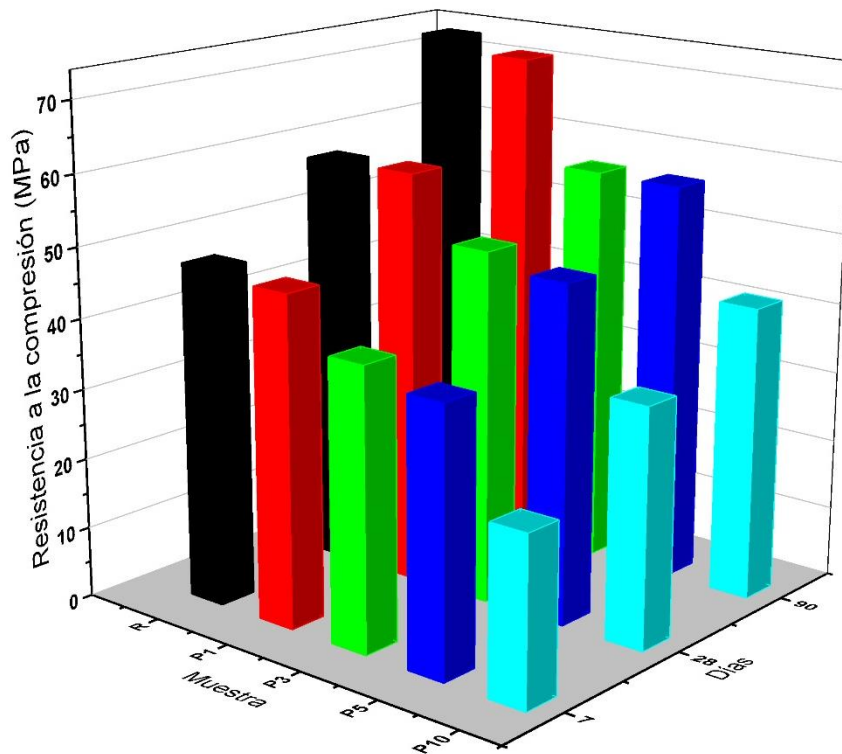


Figura 54. Resistencia a la compresión de la muestra de referencia (R) vs la serie con PCM.

Muestra de referencia (R) vs la serie P1N, P3N, P5N y P10N.

En la figura 55 se presentan los resultados de los esfuerzos a la compresión de la serie P1N, P3N, P5N y P10N respecto a la referencia R, podemos observar que para la muestra P1N hubo una reducción del esfuerzo a la compresión con respecto a R de, 11.17% a los 7 días, mientras que para los días 28 y 90, no se observaron afectaciones considerables. Caso contrario sucede con la muestra P3N donde los esfuerzos disminuyen 31.83%, 24.10 y 19.25% a los 7, 28 y 90 días. Para la muestra P5N los esfuerzos disminuyeron en 25.4%, 31.54% y

21.92% para las mismas edades, y para P10N se observó una tendencia similar, los esfuerzos a la compresión disminuyeron en 30.78%, 44% y 34.12% para 7, 28 y 90 días. Estos resultados revelan que los especímenes con contenidos de PCM mayores a 3% se presentó una disminución de los esfuerzos a compresión entre 30 a 35% debido a que las PCM tienen un efecto filler. C. Guardia *et al.* Reportaron que la adición de PCM requirió más agua de reacción, pero no es el caso de este trabajo.^[78]

Comparando los resultados de las muestras con PCM y las muestras con PCM con nanopartículas, no se observó un cambio importante en los resultados de las resistencias a la compresión en los diferentes porcentajes en ambas series. Sin embargo, las mezclas que contenían nanopartículas las mediciones de la resistencia a la compresión fueron ligeramente mayores.

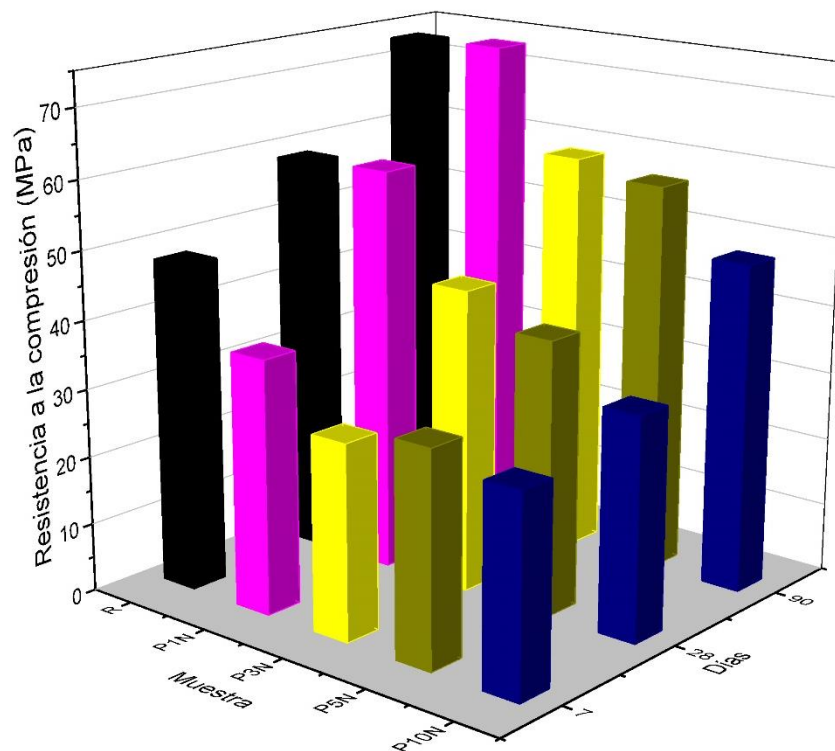


Figura 55. Resistencia a la compresión de la muestra de referencia (R) vs la serie con PCM+NANO

Muestra de referencia (C0) vs la serie C1, C3, C5 y C10.

En la figura 56 se muestran los resultados del esfuerzo a la compresión obtenidos en las muestras de referencia (C0). La muestra C0 alcanzó un esfuerzo a la compresión de 16.31 MPa, 26.15 MPa y 33.62 MPa a los 7, 28 y 90 días respectivamente. Se observó para la muestra C1, hubo una reducción en la resistencia a la compresión en comparación a C0 de 7.78%, 6.11% y 9.84% a 7, 28 y 90 días respectivamente. Mientras que para la muestra C3, las reducciones fueron de 9.74%, 20.42 y 9.84% a los 7, 28 y 90 días, por lo que podemos decir que la máxima afectación en la resistencia a la compresión fueron a edades intermedias, en este caso a 28 días con respecto a C0. Cuando se adicionaron 5% de PCM, la reducción fue de 24.09%, 16.17% y 12.79% a los 7, 28 y 90 días respectivamente. En el caso C10 las reducciones en el esfuerzo a la compresión con respecto a C0 fueron de 34.27%, 17.55% y 31.35% a los 7, 28 y 90 días respectivamente. En base a los resultados descritos la disminución de la resistencia a la compresión no fue proporcional al porcentaje de PCM.

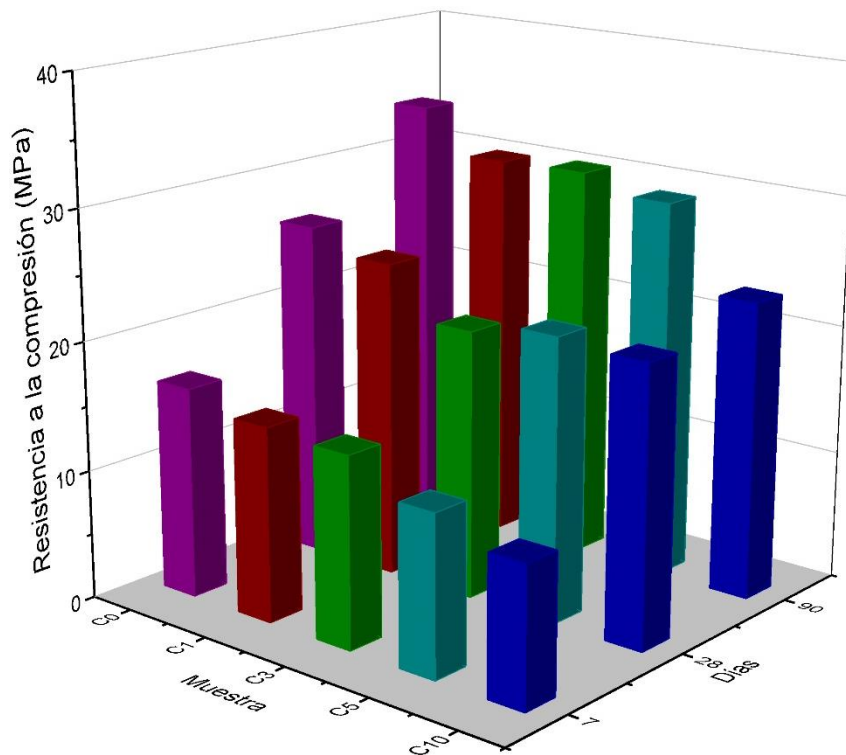


Figura 56. Resistencia a la compresión de la muestra C0 vs la serie con PCM.

Muestra de referencia (C0) vs la serie C1N, C3N, C5N y C10N.

En la figura 57, se muestran los resultados de la serie C1N, C3N, C5N y C10N, la adición de PCM presentó una tendencia similar a lo anteriormente descrito. La muestra C1N mostró una afectación a la resistencia a la compresión a edades intermedias, mientras que, a los 90 días, presentan valores similares a la muestra C0. Para el caso de las muestras C3N, las reducciones en el esfuerzo a la compresión fueron de 17.9%, 10.43% y 7.52% a los 7, 28 y 90 días respectivamente. De manera similar las muestras C5N disminuyeron en un 22.8%, 6.5% y 11.24% y para el mayor porcentaje de adición de PCM (muestra C10N), las reducciones de la resistencia a la compresión fueron más notorias, con 33.59%, 28.68% y 26.79% a los 7, 28 y 90 días respectivamente. Estas reducciones no son tan importantes respecto a C0, sin embargo, si se comparan con respecto a R existe una reducción significativa de la resistencia a la compresión, debido que la ceniza volante también contribuye al efecto filler.^[32, 77, 78]

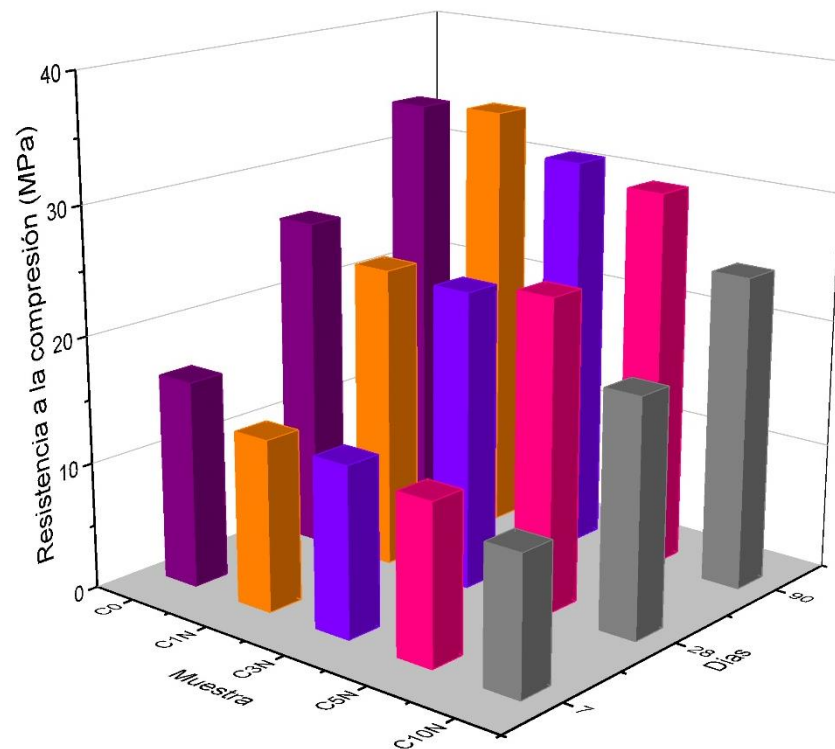


Figura 57. Resistencia a la compresión de la muestra C0 vs la serie con PCM+NANO.

En cuanto a la resistencia a la compresión podemos concluir en base al comportamiento observado, que conforme se aumentó la adición de PCM en matrices cementantes, la resistencia a la compresión disminuye considerablemente a cualquier edad de ensayo, lo que coincide con otras investigaciones reportadas en el estado del arte.^[77-79]

4.1.3 Difracción de rayos X (DRX)

En esta sección se presentan los patrones de difracción obtenidos para todas las muestras a los 7, 28 y 90 días.

Muestra de referencia (R) vs la serie P1, P3, P5 y P10.

En la figura 58 podemos observar los patrones de difracción para la muestra de referencia vs la serie con adición de PCM, a 7, 28 y 90 días, donde fue posible observar reflexiones características en la posición angular 2θ de las siguientes fases: etringita en 15.773° y 22.899° ; portlandita en 18.089° , 28.662° , 34.089° , 50.795° y 54.337° ; C_2S en 29.356° , 32.054° y 50.079° ; C_3S en 32.705° y 33.305° y por último la calcita en 39.425° y 43.22° . Estas posiciones coinciden con lo que han reportado algunos autores en otras investigaciones.^[110-112]

Se puede observar en los patrones de difracción que prácticamente las fases detectadas son muy similares entre sí a cualquier edad, excepto la portlandita en la posición angular 2θ en 18.089° , esta fase es la única con una variación notable. Particularmente para la muestra R, a 7, 28, y 90 día, hubo un aumento progresivo conforme pasó el tiempo en la cristalización de la portlandita característico en pastas de cemento portland.^[113] Para las muestras con adiciones de PCM se observó que hubo una mayor cristalinidad a edades tardías, inclusive mayor que la muestra R, esto pudiera asociarse a esas ligeras variaciones en las temperaturas de hidratación, pero sobre todo a los cambios en los tiempos de fraguado. Promoviendo que a edades tardías hubiese mayor presencia de CH, afectando los resultados de la resistencia a la compresión.

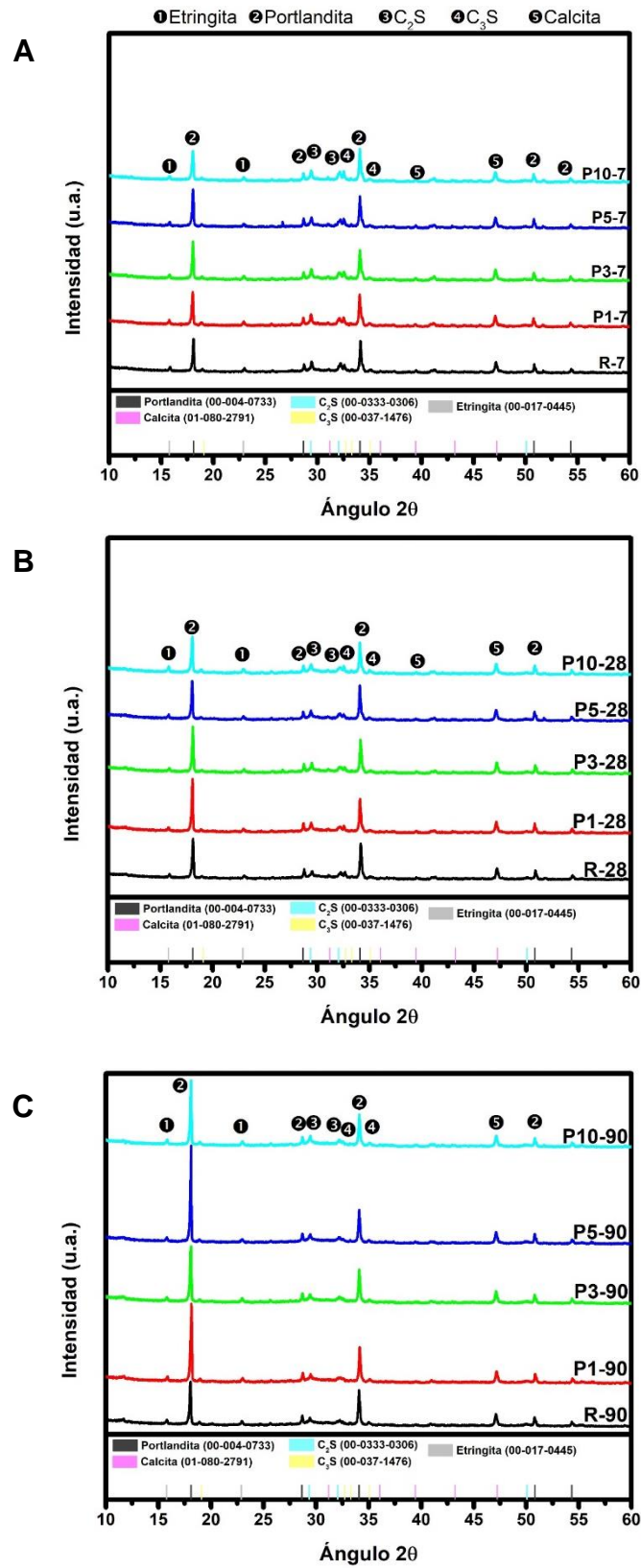


Figura 58. Patrones de difracción de rayos X de la muestra de referencia (R) vs la serie P1, P3, P5 y P10. A) 7, B) 28 y C) 90 días.

Muestra de referencia (R) vs la serie P1N, P3N, P5N y P10N.

En la figura 59 se muestra los patrones de difracción de rayos X obtenidos a los 7, 28 y 90 días para la serie PIN, P3N, P5N y P10N. Para los especímenes preparados a 7 días (véase figura 59A) fue posible observar reflexiones características de la hidratación del cemento de las siguientes fases: portlandita en $2\theta=18.089^\circ$, 28.662° , 34.089° , 50.795° y 54.337° ; C_2S en 29.356° , 32.054° y 50.079° [112]; C_3S en 32.705° y 33.305° y por último la calcita en 39.425° y 43.22° [114]. Sin embargo, la intensidad de los picos característicos de la reacción del cemento disminuyó en las muestras que presentaron porcentajes de PCM > 5% respecto al espécimen R. En menor intensidad se pudo observar la fase de etringita en $2\theta= 15.773^\circ$ y 22.899° que es minimizado por la gran intensidad de la portlandita [112, 114, 115]. A 28 días, la intensidad de las principales reflexiones fue muy similar para el conjunto de especímenes y se atribuye a la sinergia de la actividad puzolánica (véase figura 59B). Finalmente, a 90 días, todos los especímenes de la serie presentaron una mayor intensidad de las reflexiones de portlandita ($2\theta=18.089^\circ$) respecto al espécimen R, en particular en las muestras P1N y P3N donde hay un menor contenido de partículas PCM (véase figura 59C). Como ya se mencionó previamente, este resultado se podría asociar con un retraso en las reacciones de hidratación a pesar que los perfiles de temperatura máxima de hidratación, únicamente se logró observar esta tendencia en la muestra P10N.

Considerando que las mezclas anteriores tienen una adición del 0.1% de nanopartículas, probablemente estas ayudaron en el consumo de la portlandita a edades tempranas que se vieron reflejadas en el consumo de portlandita.

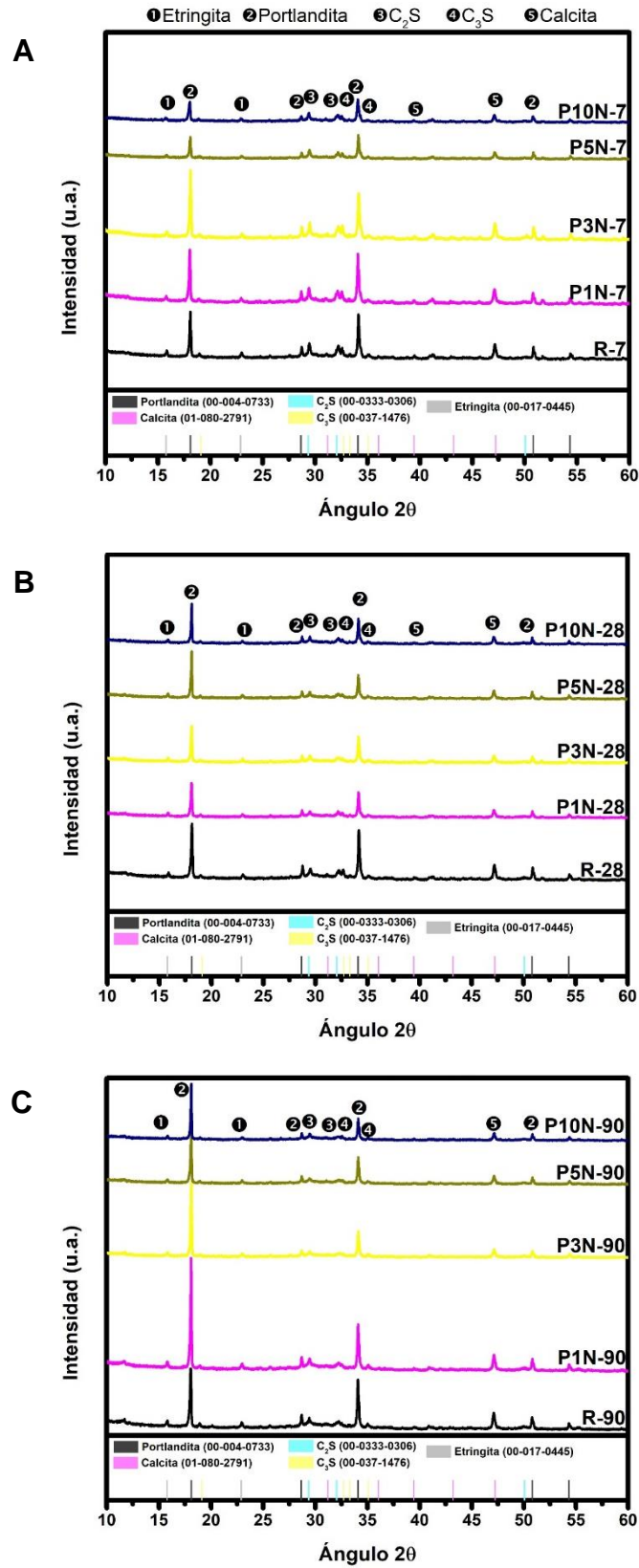


Figura 59. . Patrones de difracción de rayos X de la muestra de referencia (R) vs la serie P1N, P3N, P5N y P10N. A) 7, B) 28 y C) 90 días.

Muestra de referencia (C0) vs la serie C1, C3, C5 y C10.

En la figura 60, corresponde el caso de la muestra C0 vs la adición de PCM, además de las fases mencionadas previamente, se pudieron observar reflexiones características en la posición angular 2θ de las siguientes fases: cuarzo en 20.827° , 26.607° , 36.489° , 39.429° y 50.079° y la fase mullita en 16.428° y 40.875° .

En esta serie de muestras los patrones de difracción mostraron un comportamiento similar en las fases detectadas a cualquier edad. El cambio sustancial que pudo observarse para todas las muestras es la portlandita en la posición angular 2θ en 18.089° .

En éste caso, al tener menos contenido de CPO 40, la mayor cristalinidad de CH sucedió a los 7 y 28 días, mientras que a edades tardías se observó una mayor reactividad puzolánica debido a que disminuyó la intensidad de las reflexiones, esto se asocia al consumo de CH.^[111]

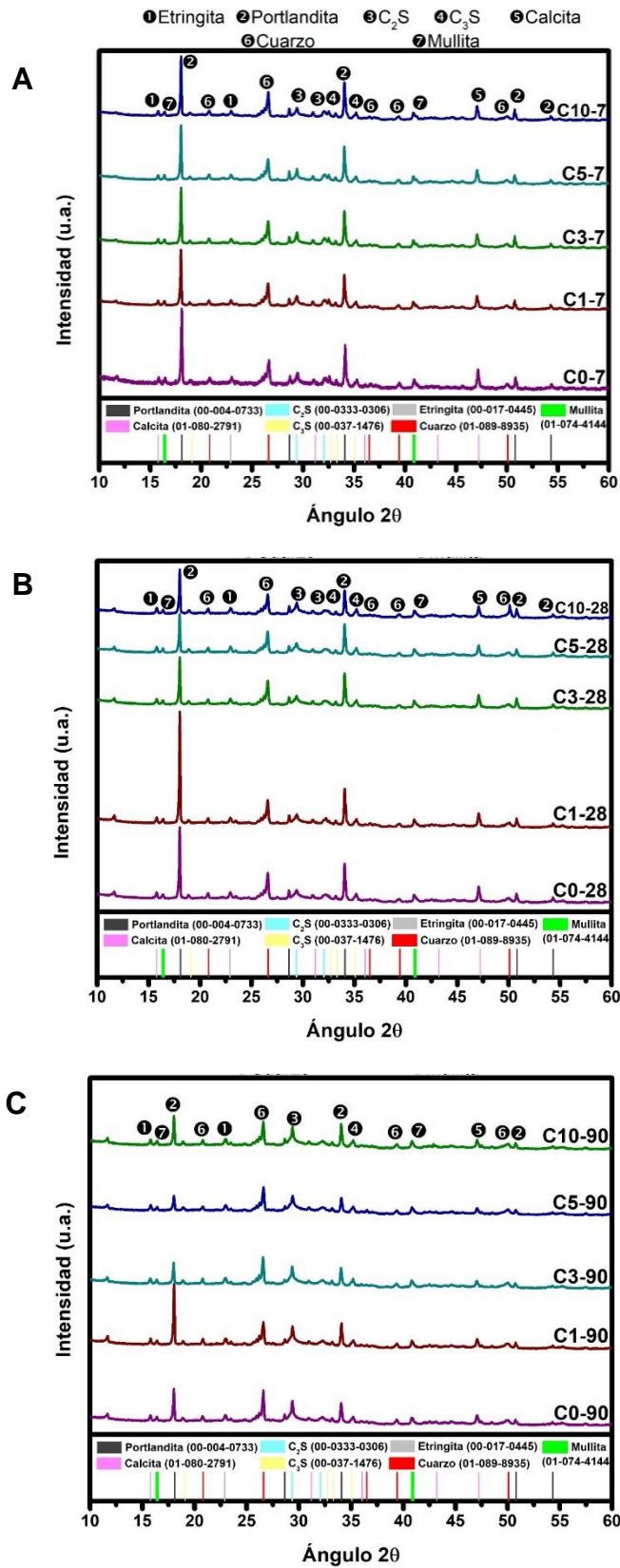


Figura 60. Patrones de difracción de rayos X de la muestra de referencia (C0) vs la serie C1, C3, C5 y C10. A) 7, B) 28 y C) 90 días.

Muestra de referencia (C0) vs la serie C1N, C3N, C5N y C10N.

En la figura 61 se presentan los difractogramas de la serie C1N, C3N, C5N y C10N, en el intervalo de $2\theta = 10$ a 60 , para el caso de la muestra C0 además de las fases portlandita, C_2S , C_3S , calcita, etringita también se identificó cuarzo en $2\theta = 20.827^\circ$, 26.607° , 36.489° , 39.429° y 50.079° ^[114, 115] y la fase mullita en $2\theta = 16.428^\circ$ y 40.875° correspondientes a la CV. Sin embargo, la incorporación de las partículas PCM ocasionan la disminución de la intensidad de las reflexiones como la portlandita ($2\theta = 18.089$ y 34.089) y calcita ($2\theta = 39.425^\circ$ y 43.22°) y no se observó alguna reflexión que pudiera corroborar que las PCM reaccionan químicamente con las fases del cemento ni con la ceniza sin embargo la disminución de la intensidad en las muestras se asoció con el retraso de las reacciones de hidratación. A 28 y 90 días, toda la serie de materiales mostró el consumo de portlandita acompañado del desarrollo de las reflexiones de C_2S , C_3S y cristales de etringita destacando que las reflexiones se vuelven amorfas cuando el contenido de PCM aumentó (véase figura 61B y 61C).

Esto puede correlacionarse a los valores del esfuerzo a la compresión mencionada en la sección anterior. Basados en los patrones de difracción podemos decir que las nanopartículas ayudaron a consumir CH, debido a que se observó una disminución en la intensidad de las reflexiones a edades tardías con respecto a la serie de muestras sin adición de nanopartículas.

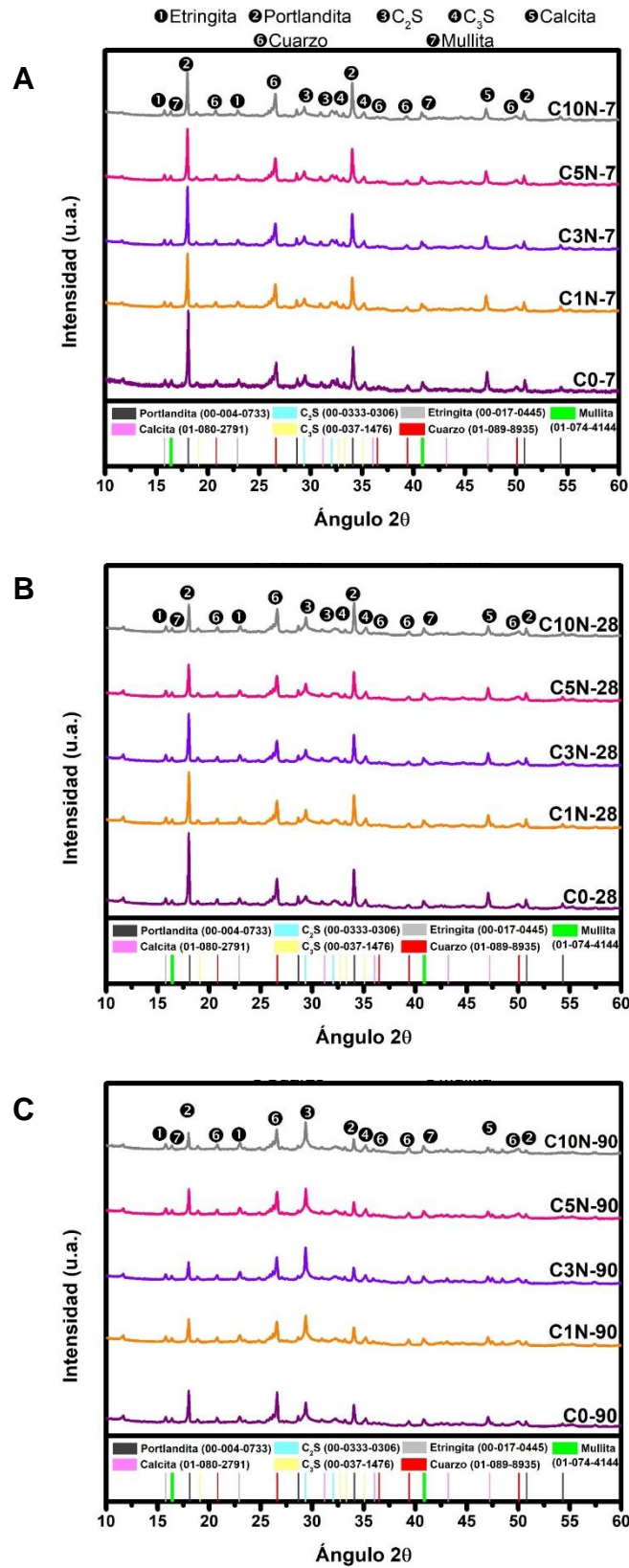


Figura 61. Patrones de difracción de rayos X de la muestra de referencia (C0) vs la serie C1N, C3N, C5N y C10N. A) 7, B) 28 y C) 90 días.

4.1.4 Conductividad térmica

Un parámetro importante a considerar en los materiales con propiedades de aislamiento térmico en los edificios es la conductividad térmica, es ideal utilizar materiales con valores bajos. En esta investigación se realizaron medidas de conductividad térmica para muestras saturadas superficialmente secas (CTSSS) y conductividad térmica para muestras secas al horno (CTS).

Conductividad térmica en condiciones saturadas superficialmente secas.

Muestra de referencia (R) vs la serie P1, P3, P5 y P10.

En las figuras 62, podemos observar que los resultados de CTSSS que la adición del 10% de PCM tuvo un mejor comportamiento a los 90 días con un valor de 0.6432 W/m*K mientras que la referencia presentó un valor a los 90 días de 0.9272 W/m*K. Las adiciones de PCM en 1%, 3% y 5% presentaron buen comportamiento a los 28 días, pero elevaron sus valores a los 90 días, muy cercanos al valor de la referencia.

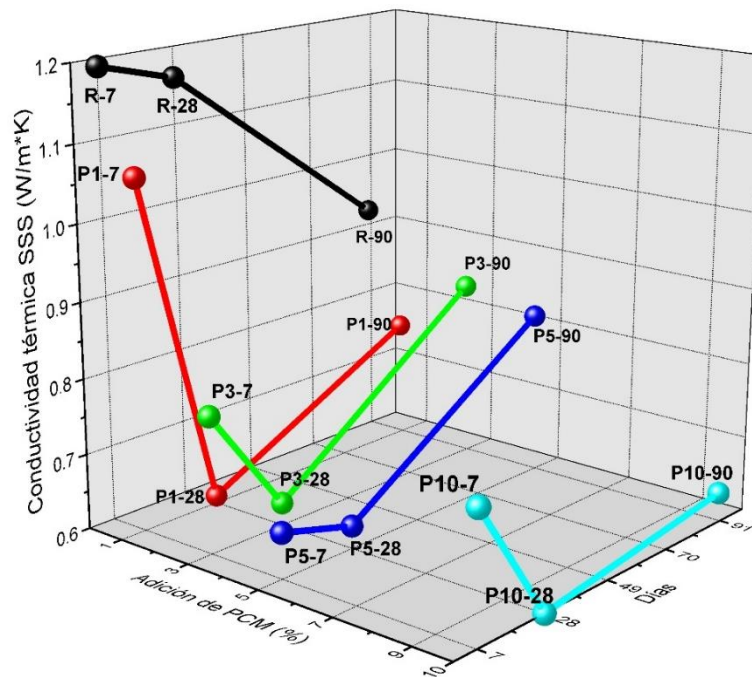


Figura 62. Conductividad térmica SSS de la muestra de referencia (R) vs la serie con PCM.

Muestra de referencia (R) vs la serie P1N, P3N, P5N y P10N.

En la figura 63, observamos los resultados CTSSS de las muestras con adiciones de PCM+NANO, en donde la adición del 5% de PCM tuvo un mejor comportamiento térmico a los 28 días con un valor de $0.498 \text{ W/m}^2\text{K}$, sin embargo, para todas las adiciones de PCM aumentaron su valor a la edad de 90 días, alcanzaron valores similares e incluso para la adición de 3% PCM estuvo con valores arriba de la muestra de referencia.

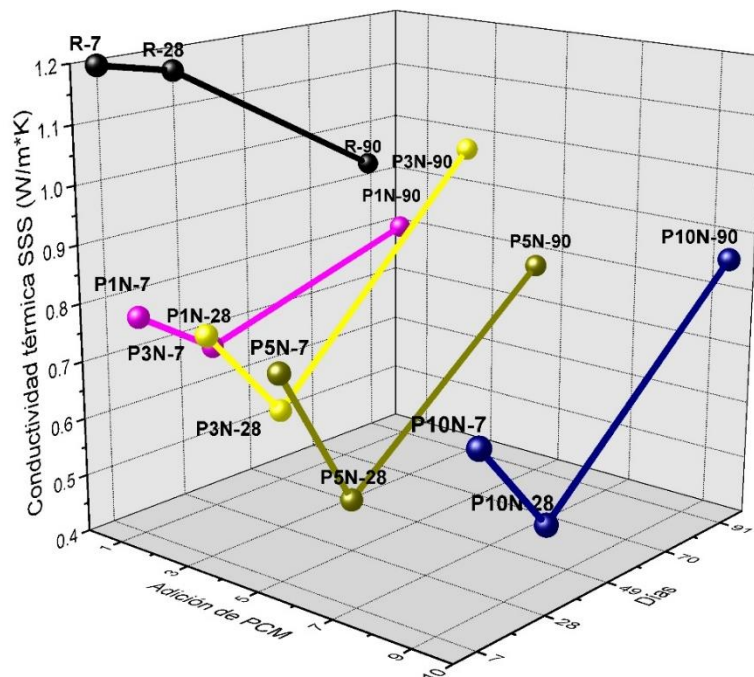


Figura 63. Conductividad térmica SSS de la muestra de referencia (R) vs la serie con PCM+NANO.

Muestra de referencia (C0) vs la serie C1, C3, C5 y C10.

En la figura 64 podemos observar los resultados obtenidos de CTSSS para las muestras de referencia C0 y la serie con adiciones de PCM, de manera similar a las muestras con 100% cemento, los mejores resultados se obtuvieron a la edad de 28 días. En éste caso la adición de 10% tuvo un valor de $0.4394 \text{ W/m}^2\text{K}$ los 28 días, y de la misma manera, los valores de CTSSS superaron a los valores de la muestra C0 para cualquier porcentaje de adición de PCM. La misma tendencia se observó para la serie con adiciones de PCM+NANO (véase figura 65).

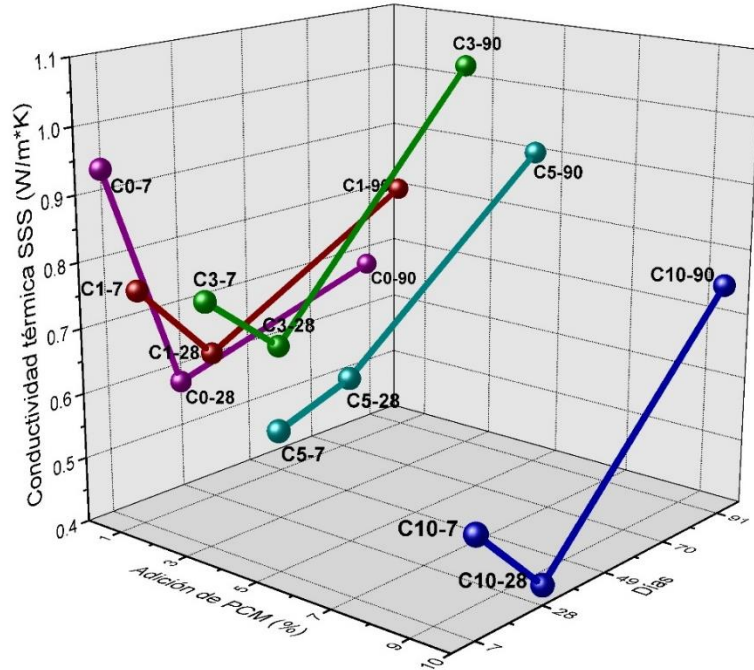


Figura 64. Conductividad térmica SSS de la muestra de referencia (C0) vs la serie con PCM.

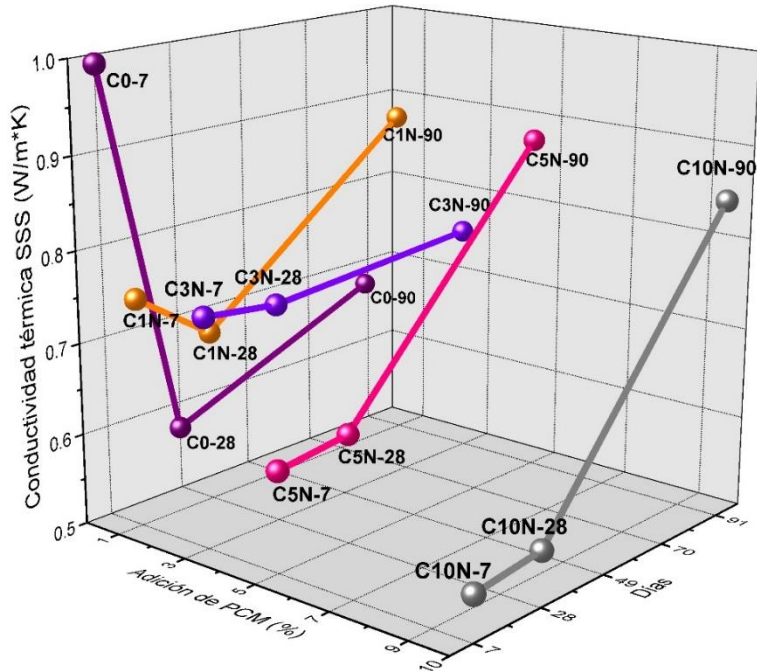


Figura 65. Conductividad térmica SSS de la muestra de referencia (C0) vs la serie con PCM+NANO.

En base a estos resultados de CTSSS se puede observar claramente que cuando existe humedad en las muestras sus propiedades térmicas cambian drásticamente, la explicación es debido a que los poros en la matriz cementante están saturados y esto promovió el aumento en la conductividad térmica. Debido a que el propósito de esta investigación es brindar una posible matriz cementante que pueda ser utilizada en la fabricación de bloques térmicos ecológicos para el ahorro de energía en hogares y edificios, se presentaron estos resultados debido a la posibilidad de que estos futuros materiales se vean afectados por las lluvias y el secado por la radiación solar, a continuación, se presentan los resultados de la conductividad térmica para especímenes secos.

Conductividad térmica en condiciones secas

Muestra de referencia (R) vs la serie P1, P3, P5 y P10.

En la figura 66 podemos observar los valores de conductividad de las muestras secas, se observó que para el caso de 1% de adición de PCM no hay una mejora en la reducción de los valores de CTS con respecto a la referencia, mientras que el mejor comportamiento lo obtuvo la muestra con 10% de adición de PCM a los 90 días, con un valor de CTS de 0.4901 W/m*K.

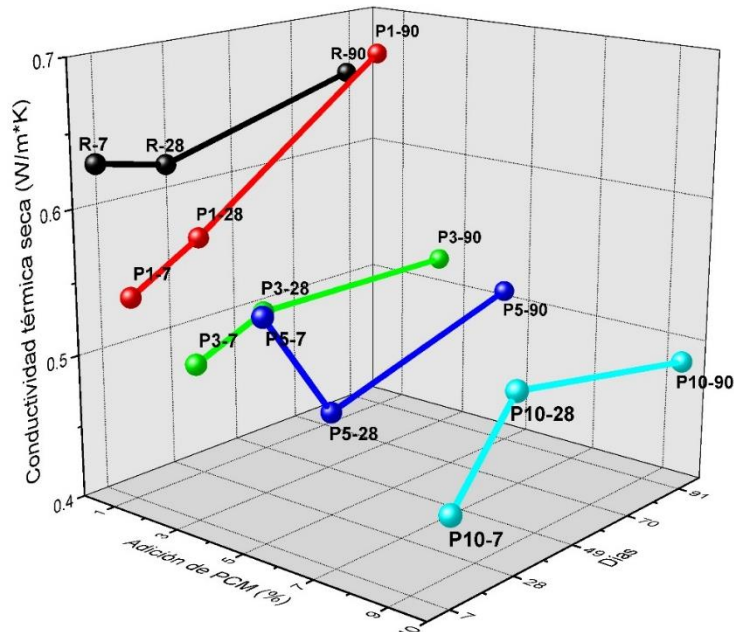


Figura 66. Conductividad térmica seca de la muestra de referencia (R) vs la serie con PCM.

Muestra de referencia (R) vs la serie P1N, P3N, P5N y P10N.

En la figura 67 observamos el caso de las muestras P1N y P3N se observó que redujeron sus valores la conductividad térmica a los 7 y 28 días en un 22% y 16% respectivamente, mientras que a los 90 días sus valores de conductividad térmica presentaron valores muy cercanos a la referencia R. Cuando la adición de PCM se incrementó en 5% y 10% los valores disminuyeron con respecto a R, en promedio un 22% y se atribuye al calor latente de la PCM y el efecto filler que ocasiona en la matriz cementante. L. Olivieri et al. Reportaron en el uso de PCM en la matriz cementante en el intervalo del 20 al 32 % de adición y obtuvieron conductividades térmicas de 0.93 a 1.27 W/(m·K) pero utilizando PCM con un punto de fusión de 26°C y un calor latente de 100 kJ/kg. Mientras que en este trabajo estas características son menores.^[68, 80]

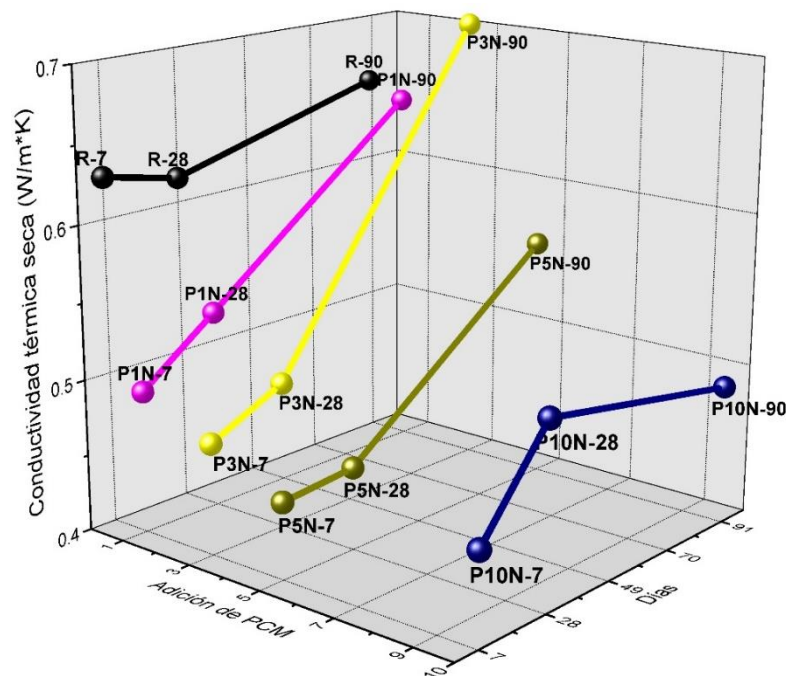


Figura 67. Conductividad térmica seca de la muestra de referencia (R) vs la serie con PCM+NANO.

Muestra de referencia (C0) vs la serie C1, C3, C5 y C10.

En la figura 68 podemos ver los resultados de CTS obtenidos para las muestras C0 vs la serie con adición de PCM, en donde se aprecia que las muestras C3 y C10 tuvieron la tendencia a mantener valores de CTS similares a cualquier día de ensayo. Los resultados para C3 fueron de 0.468, 0.4324 y 0.4252 W/m*K a 7, 28 y 90 días respectivamente. Mientras que para la muestra C10 fueron de 0.4279, 0.4009 y 0.40 W/m*K a los 7, 28 y 90 días respectivamente.

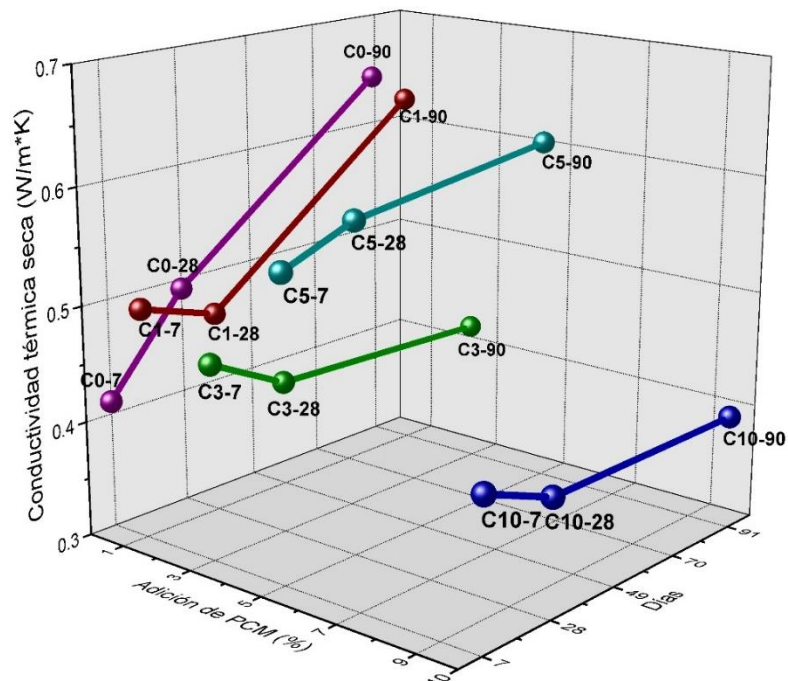


Figura 68. Conductividad térmica seca de la muestra C0 vs la serie con PCM.

Muestra de referencia (C0) vs la serie C1N, C3N, C5N y C10N.

Para el caso de esta serie el comportamiento de la conductividad térmica tiene una tendencia similar, destacando que las adiciones mayores a 3% mostraron un decremento aproximado del 47% en la conductividad térmica a 90 días con respecto a C0 (véase figura 69)

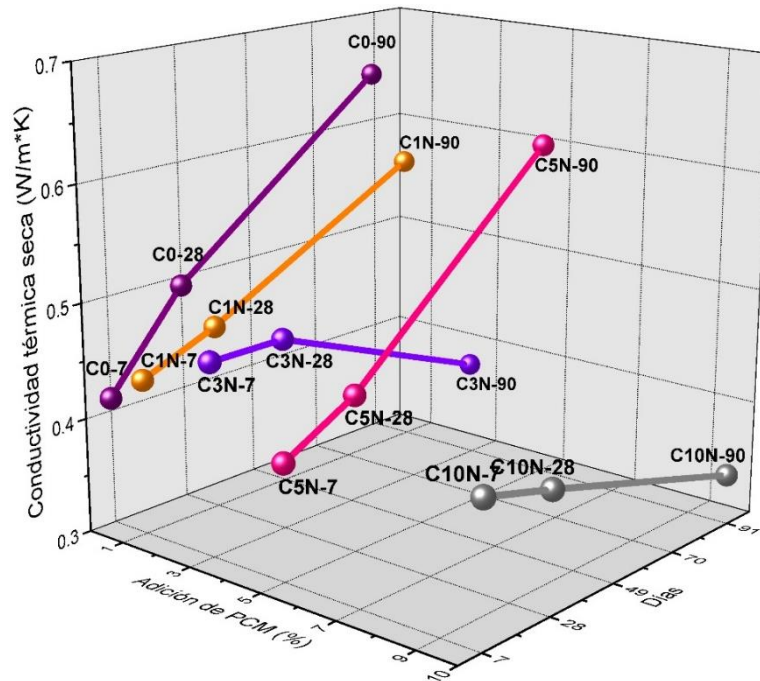


Figura 69. Conductividad térmica seca de la muestra C0 vs la serie con PCM+NANO

A partir de las caracterizaciones mostradas anteriormente: la temperatura de las pastas en las primeras 24 horas, la resistencia a la compresión, los patrones de difracción de rayos X y conductividad térmica seca. Se decidió profundizar sobre indicadores de durabilidad de las siguientes muestras: la muestra R de 100% CPO 40, la muestra C0 con 50% ceniza volante y 50% de CPO 40, y las muestras con los valores más bajos de conductividad térmica, en este caso C3N y C10N.

Por lo tanto, a partir de esta sección los resultados estarán basados solamente en estas 4 mezclas y comparar los datos entre cada una de ellas para saber si es posible brindar una opción de mezcla para la creación de bloques térmicos ecológicos para el ahorro de energía en los hogares y edificios.

En la mayoría de los casos los datos arrojados son valores a 90 días de curado en inmersión en agua, para valorar las matrices con los productos de hidratación formados prácticamente es su totalidad, en algunos resultados se presenta aun a 7, 28 y 90 días, debido a que son pruebas no destructivas y permiten ensayar el mismo material a diferentes edades.

La porosidad en las matrices cementantes es el principal camino por el cual agentes agresivos penetran afectando su vida útil, además la porosidad está íntimamente ligada con la conductividad térmica. En los materiales porosos, el calor se propaga mediante tres procesos: conductancia térmica a través del sólido y tanto radiación como convección a través de los poros. Cuando los poros son pequeños, se puede despreciar la convección. Se supone que el flujo de calor es unidireccional y que la presencia de los poros no perturba la unidireccionalidad localmente.^[95]

4.1.5 Porosimetría por fisisorción de nitrógeno a 90 días.

A continuación, se presentan se presentan los resultados del análisis de fisisorción de nitrógeno para las muestras C3N, C10N, C0 y R a 90 días. El área específica superficial fue de 4.19, 3.08, 14 y 15 m²/g respectivamente, pudiendo observar que se presenta una disminución del área específica debido a la adición de las PCM. Estos resultados coinciden con la gráfica de la distribución del tamaño de poro vs el volumen (véase figura 70), ya que se puede observar que las muestras C3N y C10N presentan baja porosidad en el intervalo 30 a 100 Å (3 y 10 nm) mientras que las muestras de referencia presentaron una distribución bimodal en el mismo intervalo. A partir de lo anterior se puede apreciar que la adición de PCM afectó el matriz cementante, modificando su estructura porosa y muy probablemente las nanopartículas afectaron la tortuosidad de las muestras. Respecto al tipo de histéresis (véase figura 71) de los especímenes de referencia corresponde al tipo H3 en donde las líneas de adsorción y desorción indican diferente porosidad. Mientras que C3N y C10N presentaron isotermas corresponde al tipo H4 que corresponde estructuras micro-mesoporosas.^[97]

Se puede apreciar que al aumentar la adición de PCM afectó la matriz cementante, modificando su estructura porosa y muy probablemente las nanopartículas afectaron la tortuosidad de las muestras.

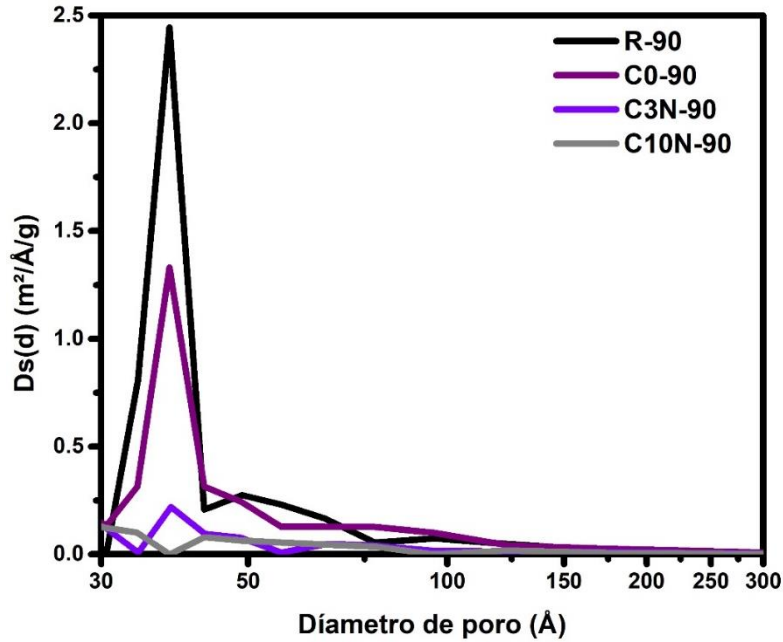


Figura 70. Determinación del tipo de poro a 90 días.

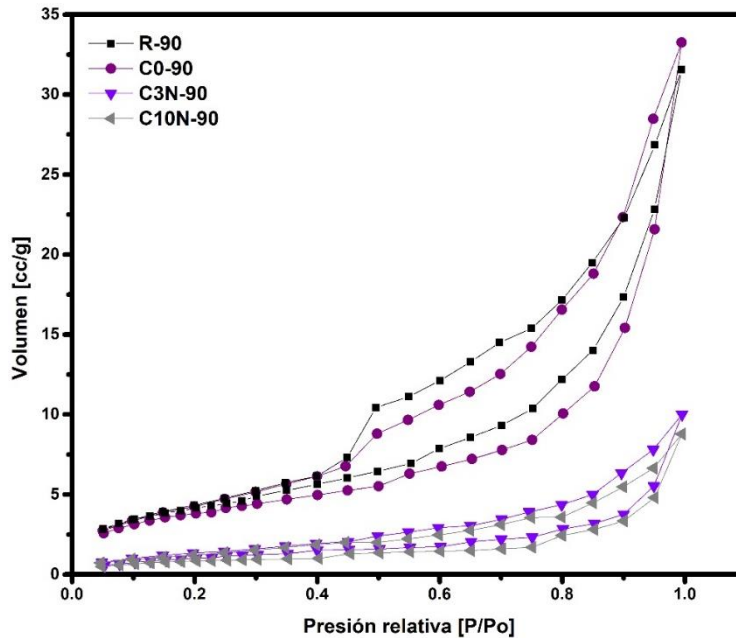


Figura 71. Isotermas de la muestra de referencia (R) vs la serie con adición de PCM.

Podemos decir que las adiciones del 3% PCM, 10% PCM y 0.1% NANO, modifican la estructura porosa de las matrices cementantes, lo que afecta los valores del esfuerzo a la compresión a edades tardías, pero beneficia los valores de conductividad térmica a cualquier edad.

4.1.6 Profundidad de carbonatación a 90 días

El CO_2 es una molécula con un diámetro cinético de 0.33 nm (3.3 \AA)^[116] el cual entra dentro de la matriz cementante reaccionando con la portlandita para formar carbonato de calcio, que eventualmente ocasionaran el deterioro y acortamiento de la vida útil de las estructuras base cemento portland.^[117]

En la figura 72 se presentan los resultados obtenidos para las muestras C3N, C10N, C0 y R a 90 días de curado, la penetración del CO_2 en las caras expuestas fue en promedio de: 6.2, 5.05, 8.2 y 0.35 mm respectivamente. La reducción de la penetración del CO_2 fue de 24% y 38% para C3N y C10N con respecto a C0. Estos resultados se contraponen a los observado en la distribución del tamaño de poro, sin embargo, la naturaleza de los poros cerrados puede explicar estos resultados.^[100] Además, la modificación en la estructura porosa por la adición de las PCM y correspondiente efecto filler, podría funcionar como un efecto barrera y coadyuvar a la disminución en la penetración del agente agresivo.

Estos datos se pueden correlacionar con la resistencia a la compresión, BET y conductividad térmica, si bien es cierto que la modificación de la estructura porosa provocada por la adición de PCM beneficia los valores de conductividad térmica, y en cierta medida tienen un efecto barrera ante el CO_2 , esta porosidad afectó los esfuerzos a la compresión considerablemente a edades tardías.

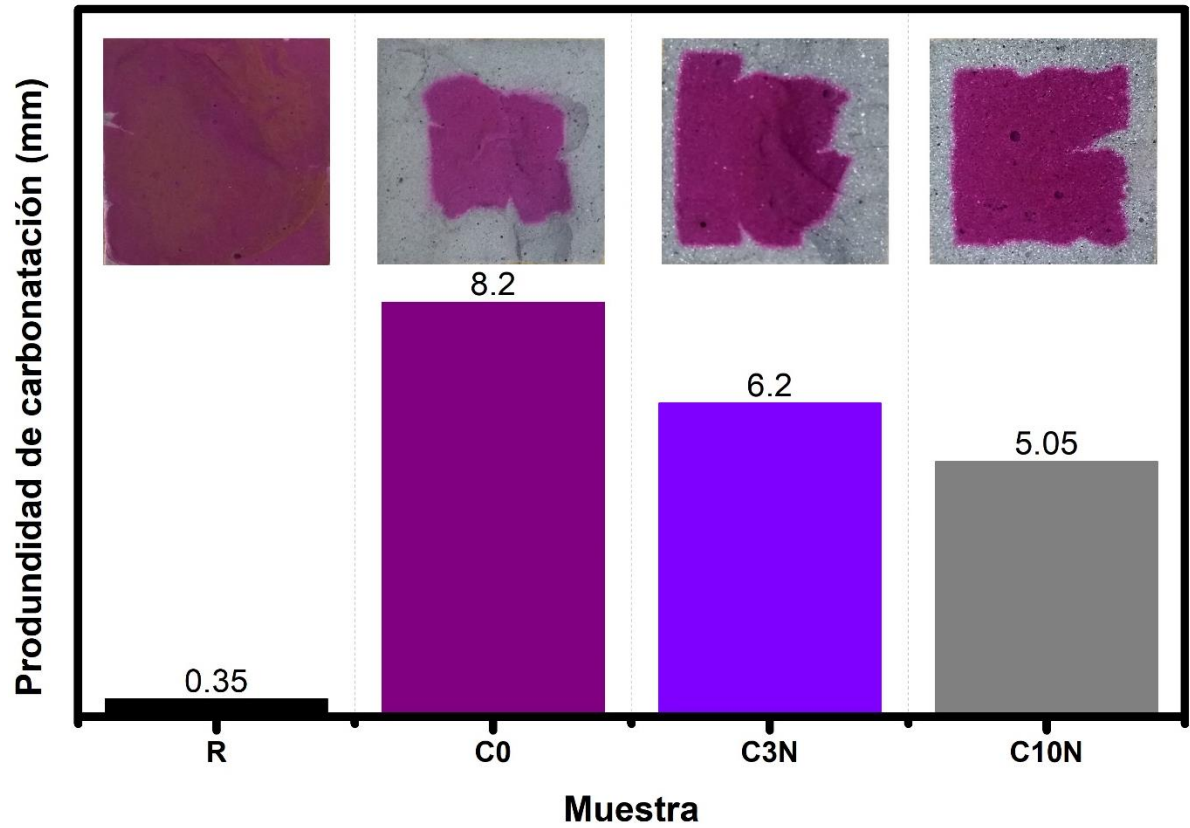


Figura 72. Penetración de CO_2 a los 90 días de curado.

4.1.7 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

En la presente sección se muestran los resultados del análisis de EIS practicados a las muestras R, C0, C3N y C10N, en este caso al ser una prueba no destructiva se presentan las mediciones a los 7, 28 y 90 días.

Como se mencionó con anterioridad, los espectros EIS (diagramas de Nyquist) representan el movimiento de los iones a través de la matriz cementante. Al aplicar una diferencial de potencial bajo ciertas frecuencias, los semicírculos formados en los diagramas de Nyquist se pueden correlacionar con la matriz cementante. Los especímenes fueron sacados de inmersión en agua, secados superficialmente y analizados en un rango de frecuencia de 3 MHz a 100 Hz, con un barrido de 90 puntos y una excitación de onda de 50 mV.

En la figura 73 observamos los resultados que se obtuvieron de EIS, se observa que el semicírculo para la muestra R, incrementó su impedancia conforme transcurre el tiempo de curado, siendo una matriz densa la que impidió el paso de los iones y se hicieron más resistivas, por otro lado, las muestras C3N y C10N los semicírculos estuvieron por debajo de la muestra C0 a cualquier día de ensayo.

Fue necesario hacer un ajuste de datos a circuitos eléctricos equivalentes para conocer con exactitud los valores de resistencias eléctricas alcanzados en los datos experimentales, estos resultados se explican en la siguiente sección.

Los resultados de EIS también pueden interpretarse mediante los diagramas de Bode, donde el logaritmo de la magnitud de la impedancia ($\log |Z|$) y el ángulo de fase (θ) se representan en función del logaritmo de la frecuencia ($\log f$). En estos diagramas es posible detectar las regiones dominadas por elementos resistivos. En la figura 74, se muestran los diagramas de bode obtenidos a 7, 28 y 90 días de curado en inmersión, se observó que la amplitud del ángulo de fase, a frecuencias intermedias se incrementó conforme avanzó la edad de curado.

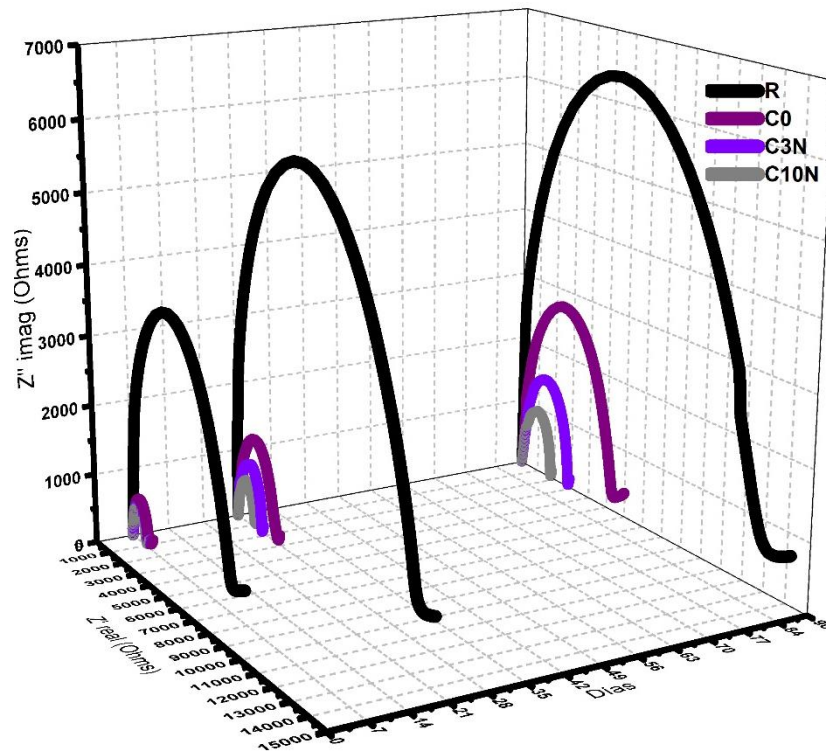


Figura 73. Diagramas de Nyquist a los 7, 28 y 90 días

La muestra C10N incrementó su amplitud de ángulo de fase a frecuencias altas a edades tempranas, sin embargo, conforme seguía la hidratación de la matriz cementante el ángulo de fase disminuyó a edades tardías. La muestra R mostró un mayor comportamiento resistivo debido a una mayor densificación de la matriz cementante. Las muestras C0 y C3N mantuvieron un comportamiento similar entre sí, a 7 y 28 días, pero a edades tardías C0 se mostró más resistivo con respecto a C3N y C10N, lo que podemos correlacionar con los resultados a compresión en donde C3N y C10N, redujeron el esfuerzo a la compresión con respecto a C0, 17.9%, 10.43% y 7.52% a los 7, 28 y 90 días respectivamente.

Estos resultados concuerdan en que hay una tortuosidad modificada en las matrices con adiciones de PCM, los ángulos de fases a edades tardías, incrementó para las muestras C3N y C10N indicando una modificación en la estructura porosa de los materiales que se ven reflejados en el movimiento de iones en la matriz cementante.

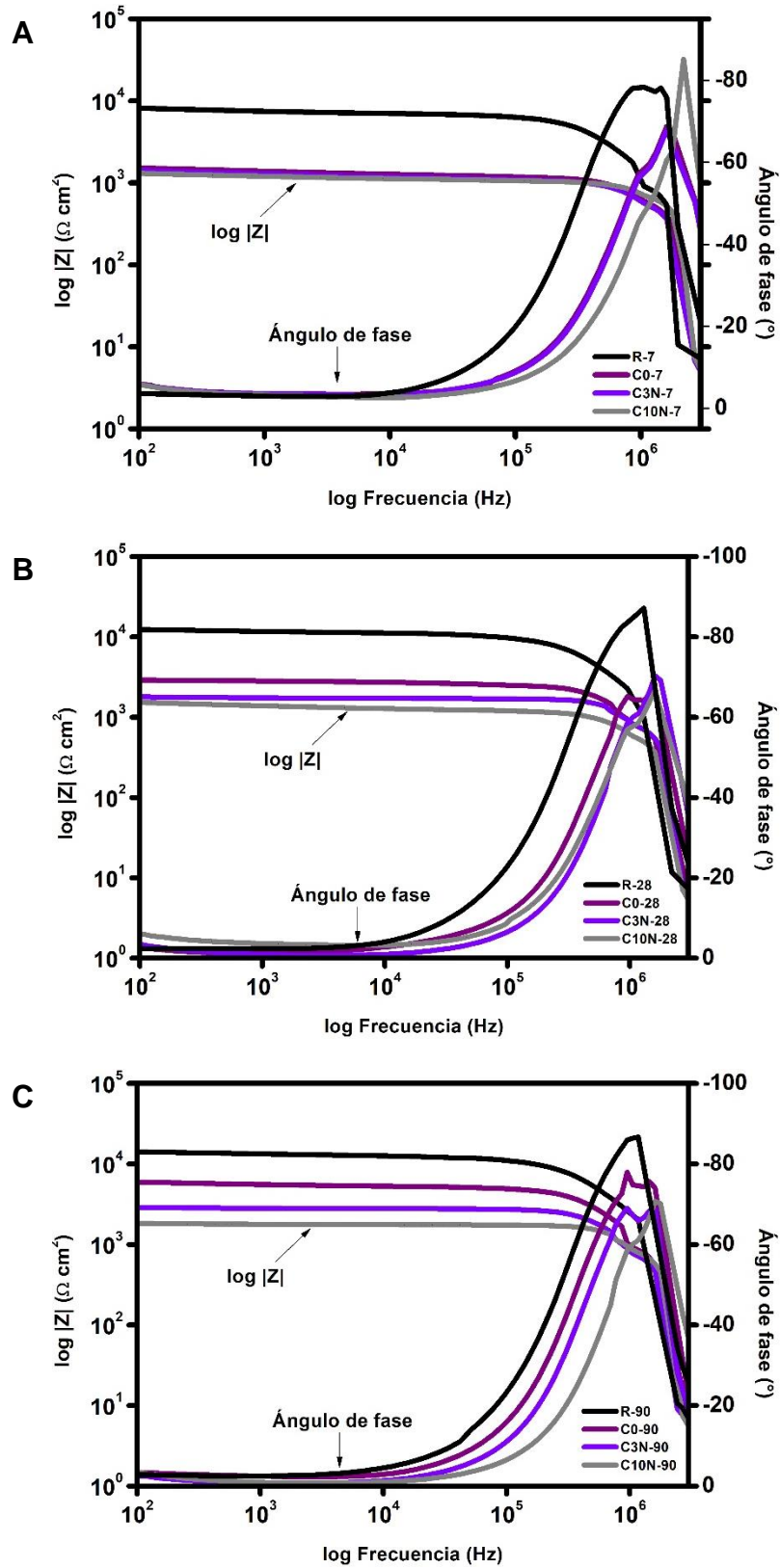


Figura 74. Diagramas de bode A)7, C) 28 y C) 90 días de curado.

4.1.8 Circuitos eléctricos equivalentes y cálculo de la resistividad eléctrica

Los espectros de Nyquist observados por EIS fueron analizados únicamente en la zona dieléctrica con ayuda del software comercial Zview versión 2.9b. Los parámetros utilizados fueron en modo de ajuste en la frecuencia de 3 MHz a 100 Hz, con un máximo 100 iteraciones, tipo de ajuste complejo (véase figura 75).

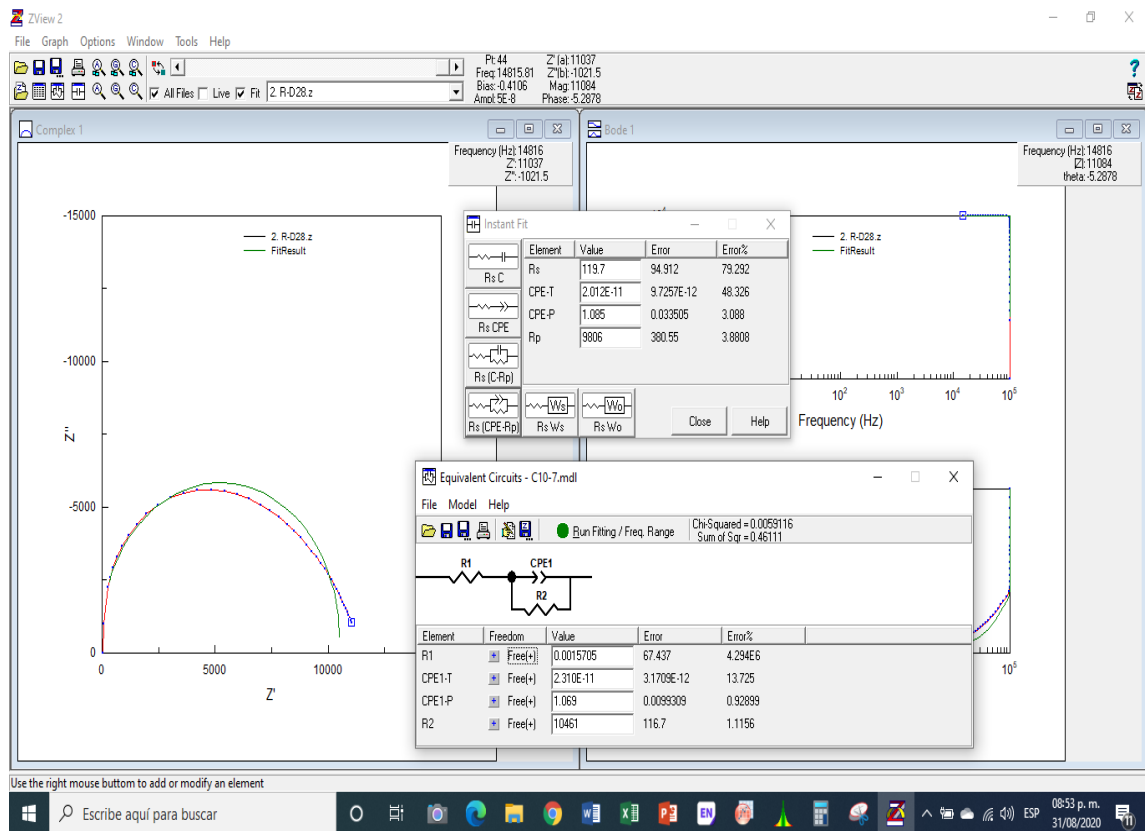


Figura 75. Ejemplo de ajuste de datos experimentales en el software Zview.

Encontrando que los parámetros del modelo que produce el mejor ajuste de los datos experimentales, donde se obtiene una buena concordancia razonable entre las respuestas de frecuencia de ajuste y experimentales se asocia a un circuito tipo R1 (CPE1-R2) mostrado en la figura 76, se muestra el ejemplo de ajuste utilizado para cada una de las muestras analizadas a los 7, 28 y 90 días.

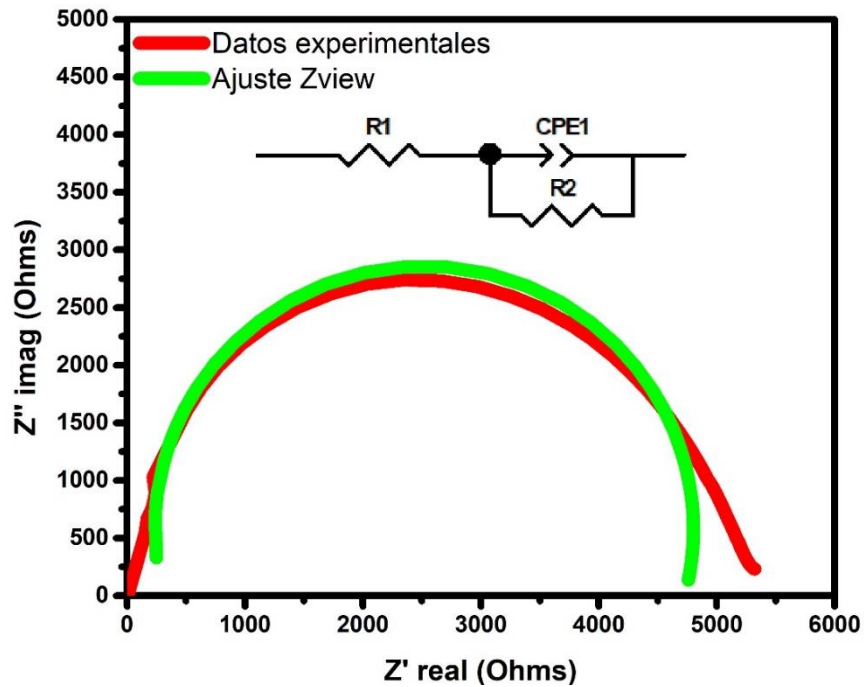


Figura 76. Ajuste de datos experimentales y el circuito eléctrico equivalente que obtiene la mejor concordancia.

En las tablas 10, 11 y 12 se muestran los valores obtenidos para los CEE a 7, 28 y 90 días de las muestras analizadas, en donde el valor de R_2 se utilizó para el cálculo de la resistividad eléctrica tal y como lo citan otros autores.^[59, 102, 103]

Tabla 10. Valores obtenidos por el software Zview y cálculo de la resistividad eléctrica de las probetas a 7 días.

Muestra	R1 (Ω)	CPE1(F)	R2 (Ω)	Chi-Cuadrada	ρ ($K\Omega$ -cm)
R-7	8.75E-04	4.43E-11	6706	0.0032789	23.76
C0-7	8.63E-05	1.57E-10	1201	0.0015629	4.26
C3N-7	38.36	1.03E-10	1047	0.00070638	3.71
C10N-7	9.92E-05	1.18E-10	1063	0.00093385	3.77

Tabla 11. Valores obtenidos por el software Zview y cálculo de la resistividad eléctrica de las probetas a 28 días.

Muestra	R1 (Ω)	CPE1(F)	R2 (Ω)	Chi-Cuadrada	ρ ($K\Omega$ -cm)
R-28	1.57E-03	2.31E-11	10461	0.0059116	37.07
C0-28	207.1	4.52E-11	2332	0.0079165	8.26
C3N-28	259.7	1.21E-11	1337	0.0019914	4.74
C10N-28	60.43	9.62E-11	1130	0.00047931	4.00

Tabla 12. Valores obtenidos por el software Zview y cálculo de la resistividad eléctrica de las probetas a 90 días.

Muestra	R1 (Ω)	CPE1(F)	R2 (Ω)	Chi-Cuadrada	ρ ($K\Omega$ -cm)
R-90	2.18E-06	1.82E-11	11817	0.0067124	41.87
C0-90	6.037E-05	4.24E-11	5756	0.0036487	20.40
C3N-90	258.6	1.95E-11	2413	0.0031062	8.55
C10N-90	193.1	2.42E-11	1535	0.0034627	5.44

En la figura 77 se presentan los valores de resistividad eléctrica obtenidos para las muestras C3N, C10N, C0 y R a 7, 28 y 90 días de curado en inmersión en agua. En general el conjunto de muestras presentó un incremento de la resistividad eléctrica con respecto al tiempo. Sin embargo, para compararlas con respecto a la referencia R, los especímenes C3N y C10N presentaron una reducción de la resistividad eléctrica de 79.57% y de 87%, valores que están cercanos al umbral de resistividad eléctrica que aseguran una mayor protección a estructuras con acero de refuerzo.^[59, 102] De acuerdo con los resultados que se vienen discutiendo se ha evidenciado que las PCM tienen un efecto filler aunado al efecto barrera, sin embargo, no resultaron benéficos cuando se aplicó un diferencial de potencial de 50 mV.

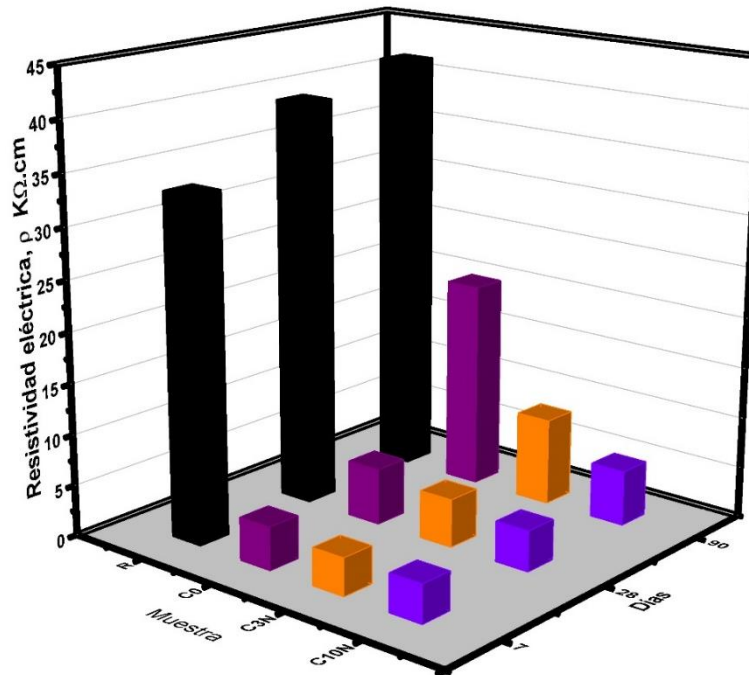


Figura 77. Valores de resistividad eléctrica a 7, 28 y 90 días de curado.

4.1.9 Absorción al agua (sortividad)

La sortividad es un índice de transporte de humedad en especímenes insaturados, que ha sido reconocida como un importante índice de durabilidad en los materiales base cemento portland, debido a que el método de ensayo utilizado para su determinación refleja la forma en que la mayoría de estos será penetrada por el agua y otros agentes perjudiciales. Es una medida de la calidad de la superficie material, que regula la durabilidad, relacionada con la corrosión del acero de refuerzo.

En la figura 78 se presentan los valores de sortividad obtenidos para las muestras C3N, C10N, C0 y R a los 90 días de curado. En las primeras 6h se observó que las muestras C3N y C10N estuvieron ligeramente por encima de las curvas de las referencias (C0 y R), y durante este intervalo de tiempo se calculó una tasa de absorción promedio de $0.0024 \text{ mm/S}^{0.5}$ (véase tabla 13). Posterior a este tiempo se observó un cambio en la tasa de absorción final principalmente la muestra C0. Para las primeras 6h el comportamiento se podría atribuir a que los especímenes con contenido mayor a 3% repelen el agua, debido a que funcionan como materiales no absorbentes.^[34] Para la segunda corresponde a la evolución del material y que incide en el tipo de porosidad creada en la matriz cementante, impidiendo que haya más poros interconectados, como se ha demostrado en los resultados de difracción de rayos X y de fisisorción de nitrógeno.

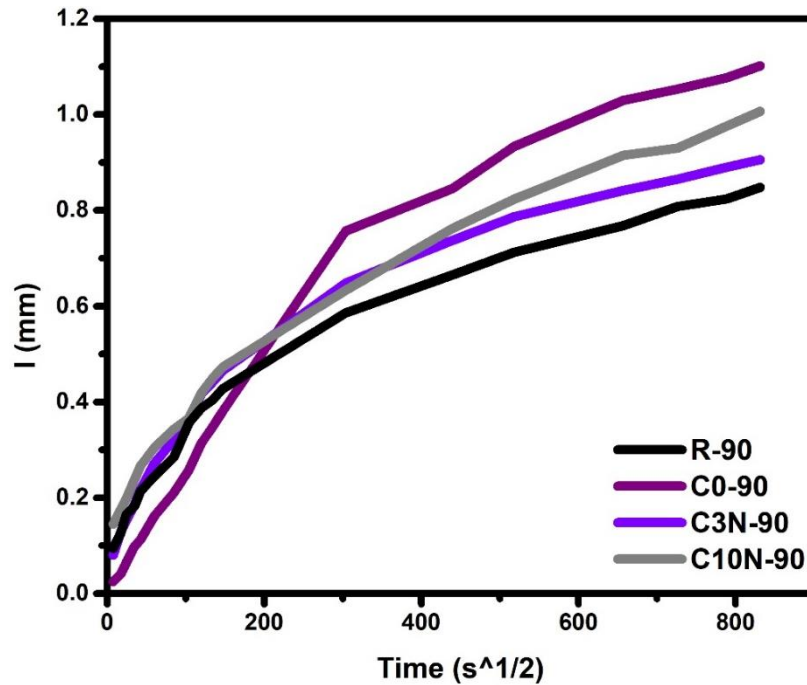


Figura 78. Absorción de agua en función de la raíz cuadrada del tiempo de la muestra a 90 días.

En la figura 79 podemos ver un ejemplo de cómo se obtuvo las tasas de absorción inicial y tasas de absorción final para las muestras en estudio.

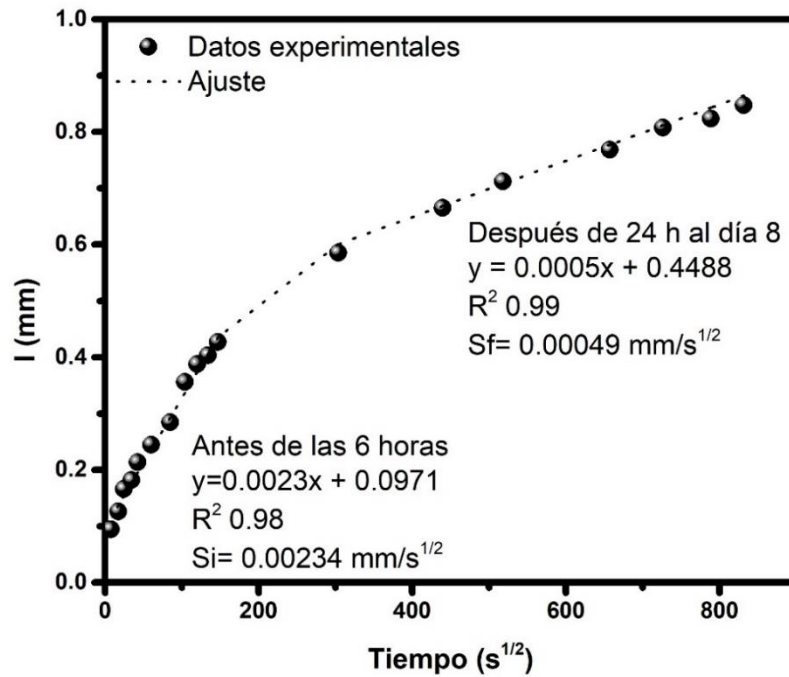


Figura 79. Ejemplo de regresión lineal aplicado para obtener las tasas de absorción inicial y tasas de absorción final.

En la tabla 13 podemos observar los resultados obtenidos para las tasas de absorción final, en donde vemos que en este caso la tasa de absorción más baja fue para la muestra C10N, incluso por debajo de la muestra R, esto puede ser debido a que los PCM funcionan como materiales no absorbentes, por lo tanto, cuando se aumente el porcentaje de adición de PCM, reduce el volumen de agua absorbida, en éste caso se vio reflejado en las tasas de absorción inicial. Esto coincide con otros resultados publicados por otros autores.^[34]

Tabla 13. Tasas de absorción inicial.

Muestra	Regresión lineal hasta las 6 horas	R ²	S _i mm/s ^{1/2}
R-90	$y=0.0023x + 0.0971$	0.98	0.00234
C0-90	$y = 0.0026x + 0.0026$	0.99	0.00255
C3N-90	$y = 0.0027x + 0.0877$	0.98	0.00267
C10N-90	$y = 0.0023x + 0.1482$	0.98	0.00225

Caso contrario sucede con las tasas de absorción final (véase tabla 14), en donde las muestra C10N tuvo la S_f mal alta, mientras que C3N tuvo un mejor comportamiento para absorber el agua a largo plazo. Esto puede deberse al tipo de porosidad creada en la matriz cementante, impidiendo que haya más poros interconectados.

Tabla 14. Tasas de absorción final.

Muestra	Regresión lineal del día 1 al día 8	R ²	S _f mm/s ^{1/2}
R-90	$y = 0.0005x + 0.4488$	0.99	0.00049
C0-90	$y = 0.0007x + 0.5685$	0.98	0.00066
C3N-90	$y = 0.0027x + 0.0877$	0.98	0.00047
C10N-90	$y = 0.0007x + 0.4537$	0.98	0.00067

4.1.10 Evaluación térmica

Los problemas ambientales actuales, exigen investigar y desarrollar nuevos materiales ecológicos para la construcción, utilizándolos en los envolventes de los edificios para mejorar el confort térmico, de tal manera que las personas podamos trabajar, vivir o divertirnos. En la ANSI/ASHRAE Standard 55-2017^[118] se mencionan los seis factores que intervienen para obtener un confort térmico aceptable:

- Tasa metabólica
- Ropa térmica
- Temperatura del aire
- Temperatura radiante
- Velocidad del aire
- Humedad

Por otro lado, en la República Mexicana según la norma NMX-C-460-ONNCE-2009^[119] se menciona el concepto de resistencia térmica total para el ahorro de energía “R”, que es el resultado de combinar el aislamiento térmico junto a una cuidadosa elección del sitio y el emplazamiento, empleando equipos de climatización de menor consumo energético para calentar, enfriar o ambos, para mejorar la habitualidad, para ahorrar y hacer un uso racional de la energía. Donde R se calcula con la siguiente ecuación:

$$R = L / K$$

Ecuación 2.

Donde L es el espesor del material en m, y K es la conductividad térmica de material en $W/m \cdot K$.

En la tabla 15 podemos observar los valores de resistencia térmica calculadas con los valores de CTS para un espesor de pared de 5 cm, en donde el valor más bajo lo obtuvo la caja C0 con $0.0778 \text{ m}^2 \cdot K / W$, mientras que la muestra con mayor contenido de PCM, mejoró hasta en un 77% su resistencia térmica.

Tabla 15. Resistencia térmica para una pared con espesor de 5 cm.

Caja	Resistencia térmica (m ² *K/ W)
R	0.0763
C0	0.0778
C3N	0.1296
C10N	0.1484

Además, en la NMX-C-460-ONNCE-2009, se menciona un concepto fundamental para darnos una idea del ahorro energético que podemos tener en nuestros edificios: Grados-Día que es la diferencia de temperaturas acumuladas como una forma relativamente simple de agrupar datos climáticos, es la diferencia de temperaturas de cierto día con respecto a una temperatura base.

A su vez se clasifican en Grado-Día de Refrigeración (GDR), se refiere a los días en que la edificación requiere un enfriamiento para obtener confort térmico y en Grado-Día de Calefacción (GDC) cuando la edificación requiere calefacción. En este sentido, en la presente investigación se evaluó el comportamiento térmico de las cajas por 4 semanas (del 5 de abril al 3 de mayo del 2020), con la finalidad de observar su comportamiento y que la muestra con un mejor rendimiento térmico pueda ser utilizada en la elaboración de bloques térmicos y ecológicos para la construcción para el ahorro de energía.

El estudio se llevó a cabo en la ciudad de San Nicolás de los Garza, N.L., según la norma NMX-C-460-ONNCE-2009^[19] pertenece a la zona térmica 2 y los datos de GDR y GDC se muestran en la figura 80. Dicho gráfico se obtuvo de una aplicación móvil disponible gratuitamente (<https://www.gob.mx/conuee/acciones-y-programas/herramientas-y-aplicaciones?state=published>). En donde se puede apreciar que en la zona térmica 2 los GDR son más representativos que los GDC, lo que significa que se requiere del uso de equipos de aire acondicionado para buscar el confort térmico en los edificios y hogares.

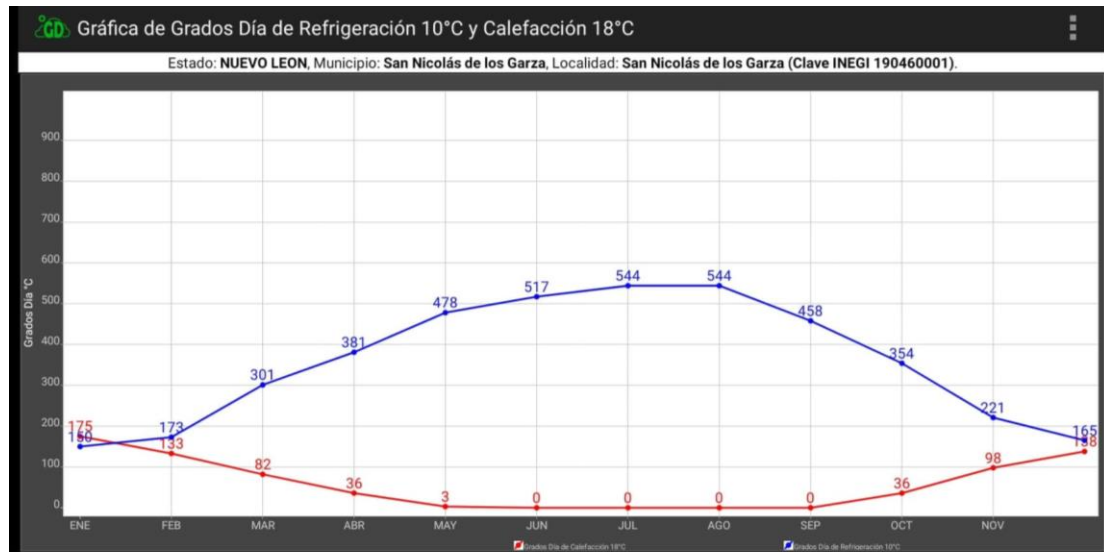


Figura 80. Grados-Día de refrigeración (base 10°C) y calefacción (base 18°C).

Para fines de éste estudio comparativo, se obtuvieron solamente los valores de GDR con respecto a las temperaturas base de 10°C como lo marca la norma NMX-C-460-ONNCE-2009.^[119] Adicionalmente se obtuvieron los GDR con respecto a la temperatura base 30°C, la temperatura límite de la zona de confort según la ANSI/ASHRAE Standard 55-2017.^[118] La forma en cómo se obtuvieron los valores es la siguiente:

$$GDR(10^{\circ}\text{C}) = T_{\text{max}} - 10^{\circ}\text{C} \quad \text{Ecuación 3.}$$

$$GDR(30^{\circ}\text{C}) = T_{\text{max}} - 30^{\circ}\text{C} \quad \text{Ecuación 4.}$$

Donde T_{max} es la temperatura máxima del día detectada por los termopares en el interior de las cajas.

En la figura 81 y 82 podemos observar los datos registrados por el Sistema de Monitoreo Ambiental (SIMA) denominada Estación Norte 2, ubicada en la Universidad Autónoma de Nuevo León (Latitud 25.73, Longitud -100.31).

En donde se obtuvieron los datos de precipitación, radiación solar, temperatura, velocidad del viento y humedad relativa. Dicha estación es la más cercana al lugar del experimento de la evaluación térmica y se presentan para fines comparativos. En las figuras 81A, 81B, 81C y 81D en donde se observa que no hay datos, es debido a que la estación no registró valores en esas fechas.

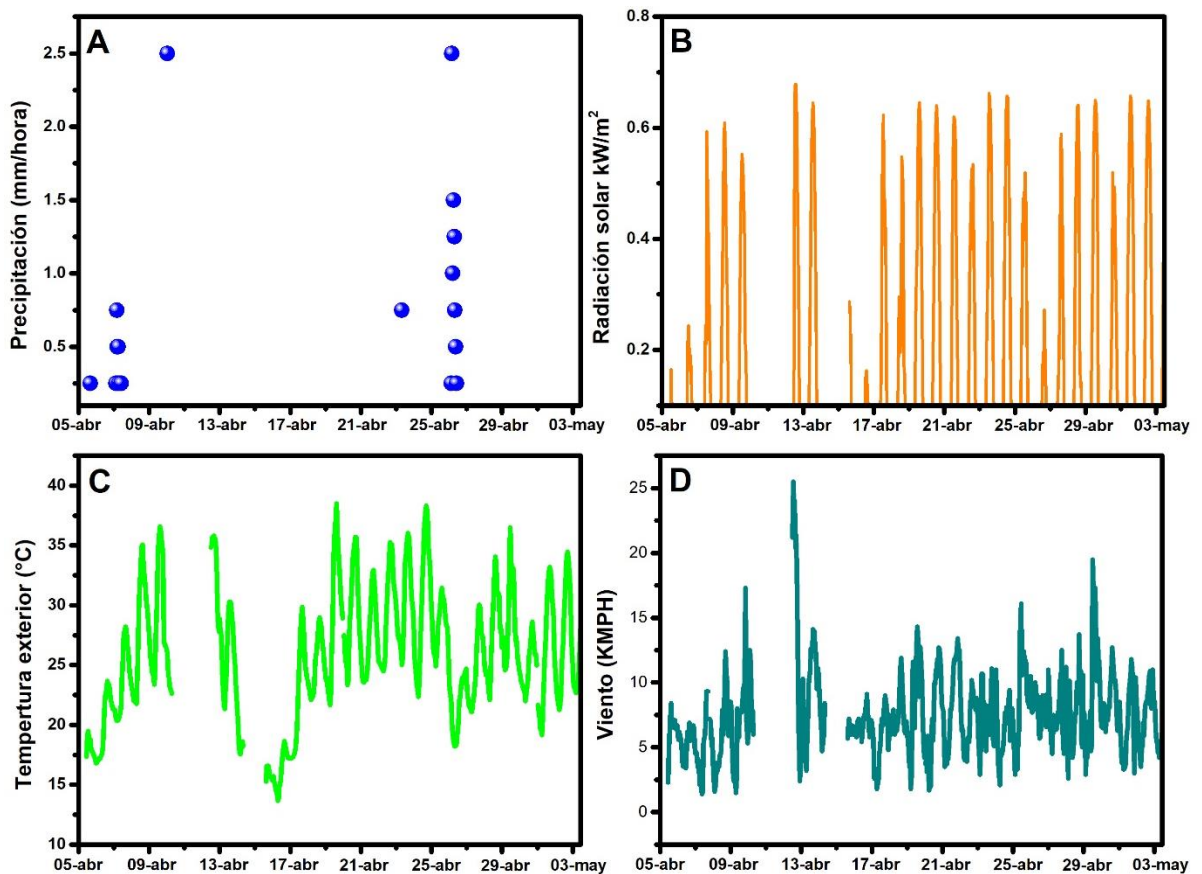


Figura 81. Datos de la estación meteorológica más cercana al lugar del experimento.

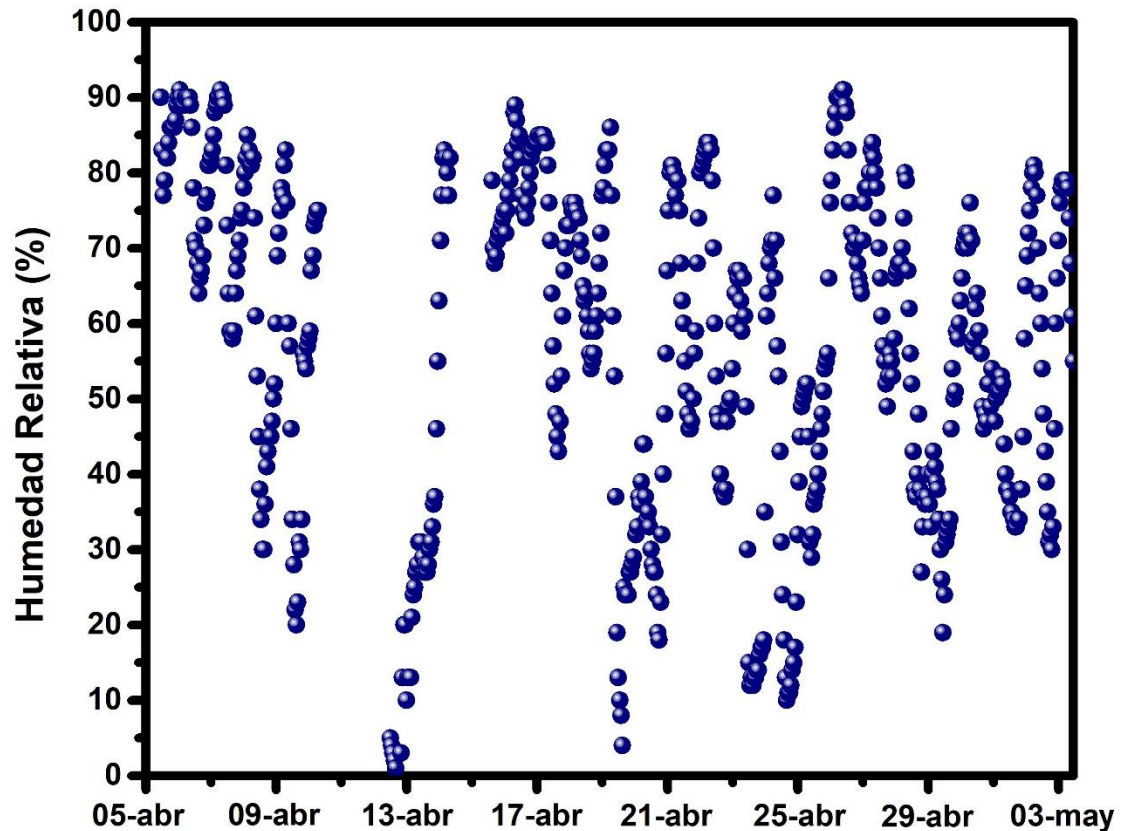


Figura 82. Datos de Humedad Relativa obtenidos de la estación SIMA (NORTE 2).

En la figura 83 podemos observar el comportamiento térmico de las paredes con orientación al lado sur, se observa que durante los picos en donde la temperatura es mayor (en el intervalo de tiempo de 9:30 am a 9:30 pm) la pared C3N registró la menor temperatura a lo largo de la semana 1, se mantuvo por debajo de la temperatura exterior, la muestra C10N con 10% PCM y 0.1% NANO las temperaturas en la pared sur estuvieron muy similar a la temperatura del medio ambiente. Para el resto de las 3 semanas las muestras C3N y C10N tendieron a estar muy cercanas a las temperaturas del ambiente exterior

Las paredes de las cajas R y C0 orientadas al lado sur tuvieron el peor comportamiento, durante las 4 semanas de estudio en los picos de mayor temperatura, estuvieron por encima de la temperatura del exterior.

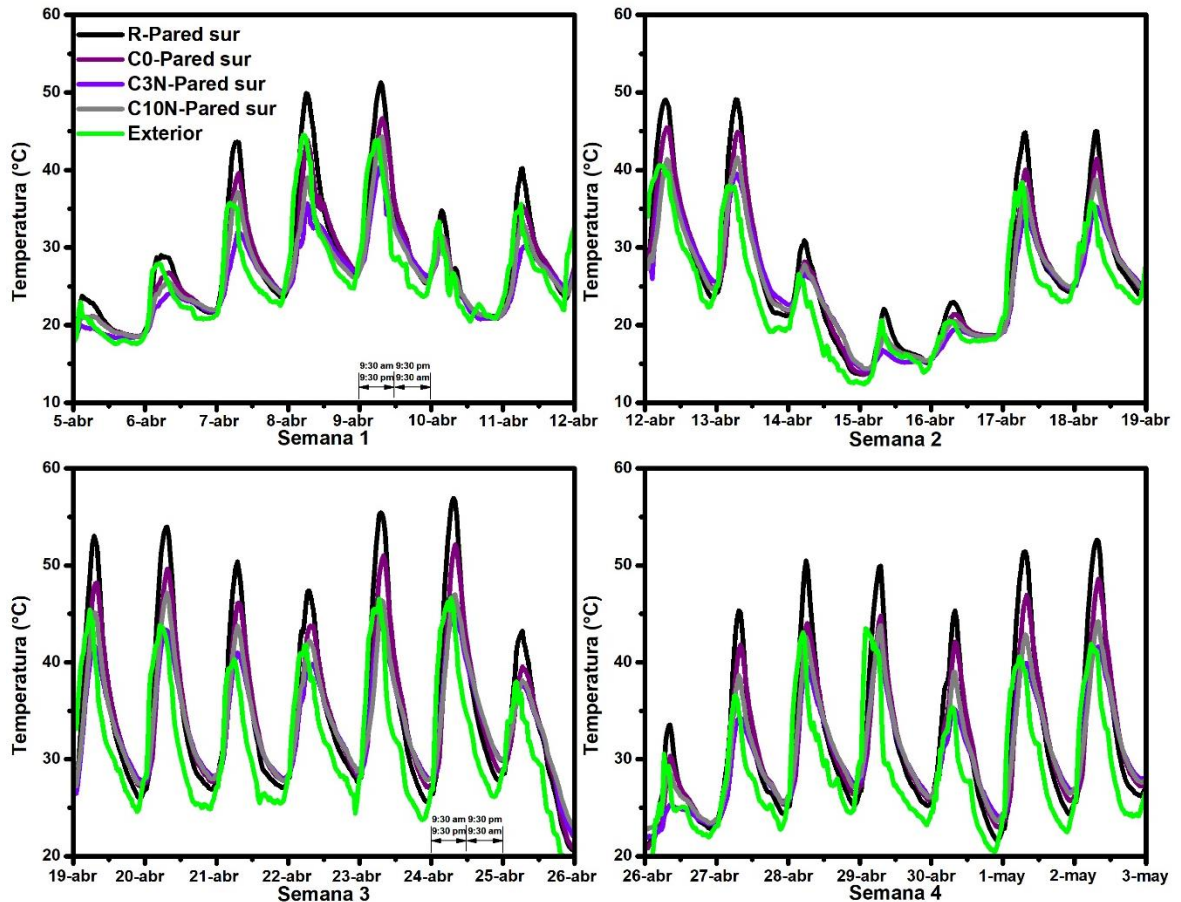


Figura 83. Comportamiento térmico registrado las paredes sur de las cajas.

En la figura 84 podemos observar la temperatura que registraron los termopares en el interior de las cajas, se observó que la caja C10N tuvo el mejor comportamiento térmico durante las 4 semanas de estudio, en forma general las temperaturas estuvieron por debajo de la temperatura del medio ambiente exterior. A mayor porcentaje de adición de PCM resultó ser benéfico para ayudar a reducir la temperatura dentro del interior de las cajas.

Caso contrario sucedió con la caja C0 (50% CPO 40 y 50% CV), las temperaturas registradas al interior de esta caja fueron superiores a la temperatura del medio ambiente exterior durante prácticamente todo el estudio. La evaluación térmica la podemos observar de mejor manera en la gráfica 84, en donde se presentan los GDR (10°C) y GDR (30°C) para las 4 semanas de estudios.

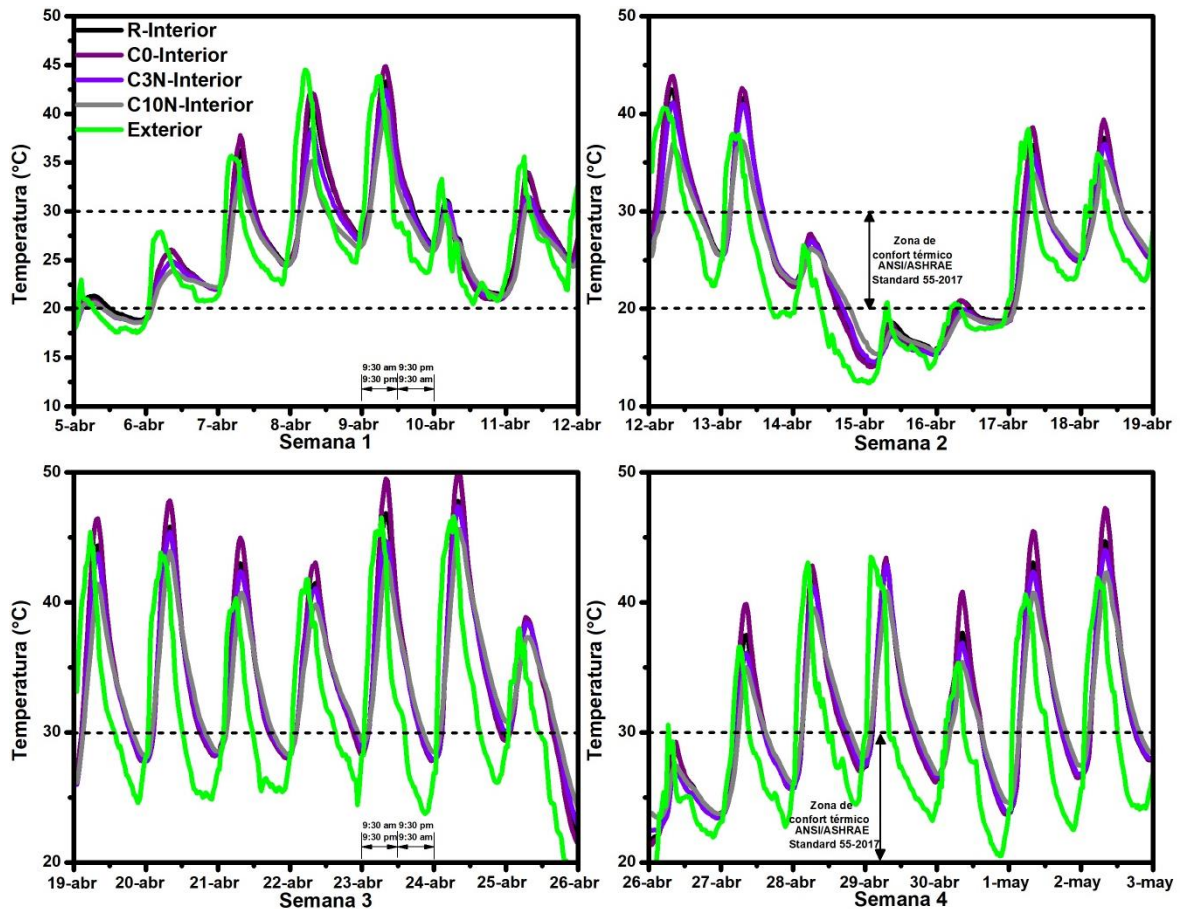


Figura 84. Comportamiento térmico registrado en el interior de las cajas.

En la gráfica 85 observamos con más claridad que la caja C10N presentó un mejor rendimiento térmico durante las 4 semanas de estudio, ayudando a reducir los GDR para ambas líneas base, mientras que C3N y R tuvieron un comportamiento similar entre sí y que la caja C0 la que presentó el peor comportamiento térmico en cuanto a grados día de refrigeración.

La razón por la cual C10N tiene un mejor comportamiento, no solo se debe a la acción intrínseca de los PCM de absorber y liberar calor, sino al conjunto de modificaciones microestructurales, que crean la adición de 10% de PCM y 0.1% de NANO, es decir si observamos que la humedad relativa durante el experimento fue en promedio del 60% y considerando los días de lluvia, la caja con mayor contenido de PCM ayudo como material no absorbente, ayudando a mejor el comportamiento térmico con respecto al resto de las cajas.

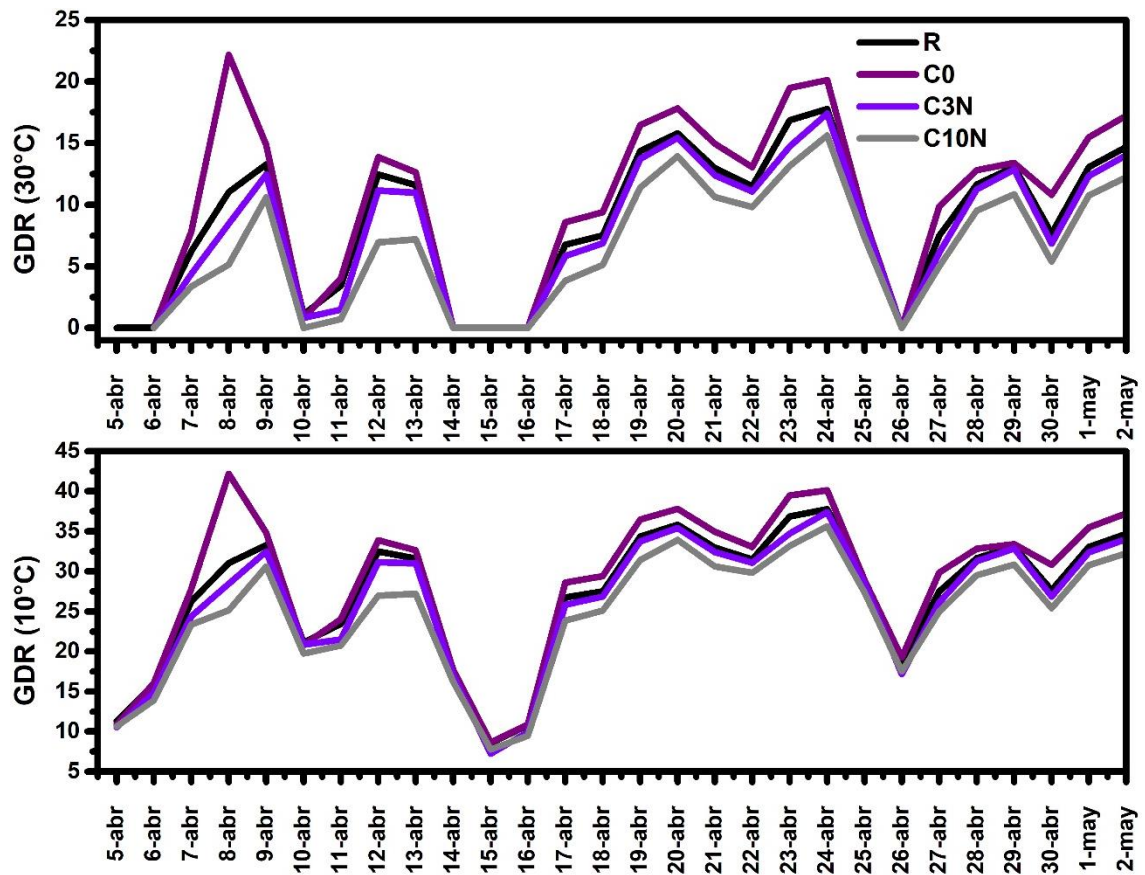


Figura 85. Grados día de refrigeración temperatura base 30°C y 10°C.

Por último, en la gráfica 86 podemos observar el acumulado de GDR (10°C) y GDR (30°C). Si analizamos la zona de confort según la ANSI/ASHRAE Standard 55-2017, es decir cuando las temperaturas rebasaron los 30 grados (durante el tiempo de experimentación) los materiales tradicionales con los que construimos nuestros hogares y edificios, en este caso R y C0 requerirían 238.86 y 284.57 GDR para mantener la zona de confort térmico, mientras que se observó que conforme aumentó el nivel de adición de porcentaje de PCM hubo una reducción de los GDR, para la caja C3N, se necesitarían 219.11 GDR para encontrar la zona de confort térmico, mientras que se observó que la caja C10N, con el mayor porcentaje de adición de PCM, una reducción significativa, para éste caso se requerirían 178.67 GDR para alcanzar el confort térmico en los hogares y edificios. Es decir, hasta una reducción del 37% de GDR con respecto a C0.

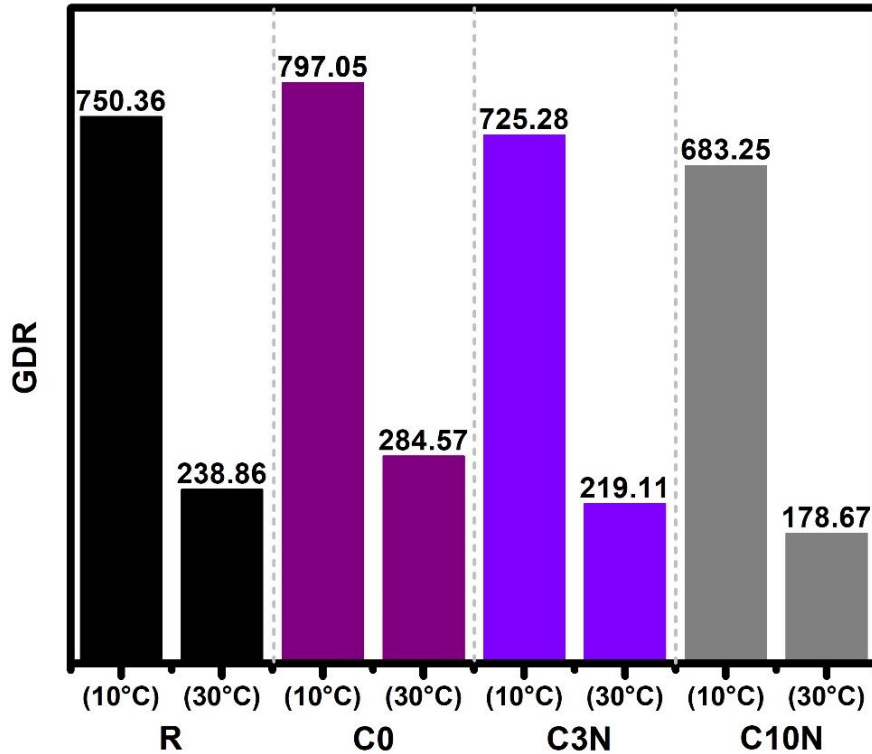


Figura 86. Grados día de refrigeración acumulados durante las 4 semanas del estudio para temperaturas base 10°C y 30°C.

En base a estos resultados es posible decir que los PCM, pueden ayudar a reducir la carga energética de los edificios, y que la mezcla C10N puede ser considerada como base (para futuras investigaciones) para fabricar bloques térmicos ecológicos para el ahorro de energía en los hogares y edificios.

Aunque se debe investigar más a fondo los cambios microestructurales provocados por la incorporación de PCM en matrices cementantes, como hemos visto antes los efectos no se ven reflejados químicamente, sino en forma física, en la cual modifican la estructura porosa de los materiales base cemento portland.

4.1.11 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia dispersiva de electrones (EDS)

En esta sección se presentan los resultados de SEM y EDS. Como se ha visto en capítulos anteriores al aumentar la adición de PCM en las matrices cementantes, los efectos a nivel macroestructural se ven reflejados en la disminución de los esfuerzos a compresión, pero a nivel microestructural a mayor porcentaje de adición se observó en BET y las isothermas, una modificación en el tipo de poro. De la misma manera en los resultados de sortividad, el aumento en la adición de PCM, mejoró las tasas de absorción. En esta sección se muestran los resultados de las micrografías realizadas tanto para muestras pulidas y muestras fracturadas (sin pulir), para ambos casos corresponde a muestras a 90 días de curado en inmersión en agua.

Micrografías en muestras pulidas

En la figura 87 podemos observar la micrografía de la muestra R-90 a 400 y 1500 magnificaciones, en donde observamos una matriz cementante densa y con poros menores a las 3 micras, la muestra obtuvo un esfuerzo a la compresión a 90 días de 73.14 MPa y en la figura 88 podemos observar el análisis de EDS por mapeo en la zona seleccionada.

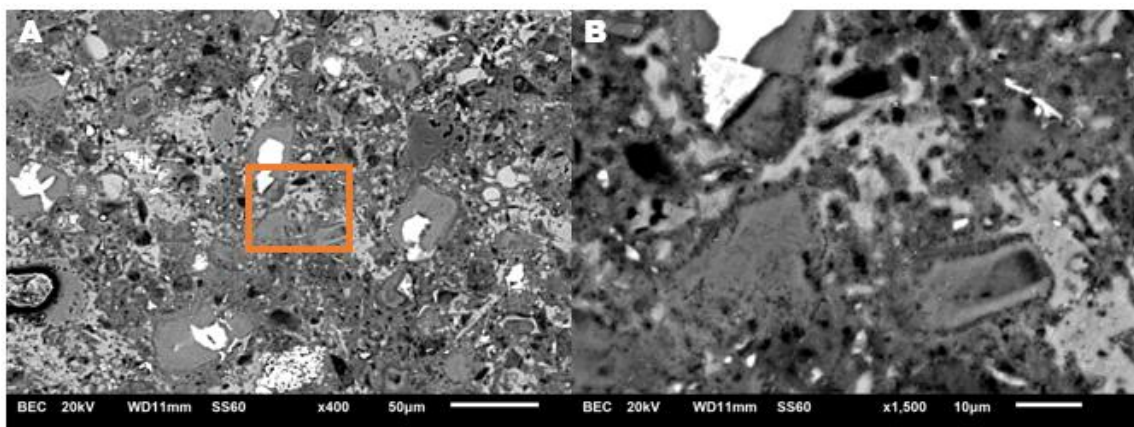


Figura 87. Micrografía de muestra R-90 pulida. A) 400X y B) 1500X.

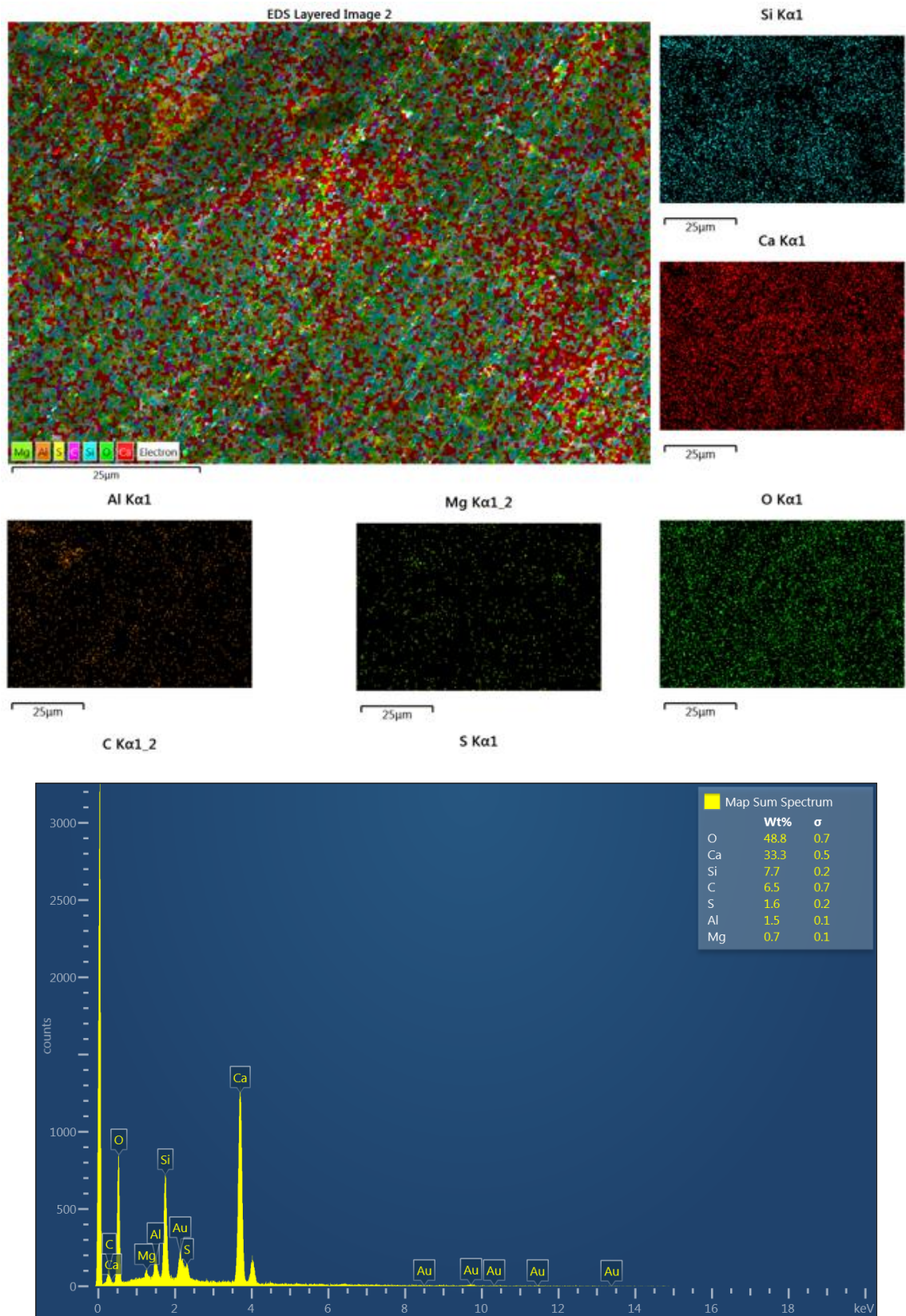


Figura 88. Mapeo por EDS en la muestra pulida R-90.

En la figura 89 podemos observar la muestra C0-90, a pesar que ésta mezcla tuvo 50% CPO 40 y 50% CV, tuvo buenos resultados a la compresión a 90 días de 33.62 MPa. Se pudo observar que algunos poros eran ocupados por partículas de CV, es decir actuaron como filler ocasionando que la falla del material a compresión se indujera por esos sitios. En la figura 90 se presenta el análisis de EDS por mapeo en la zona seleccionada.

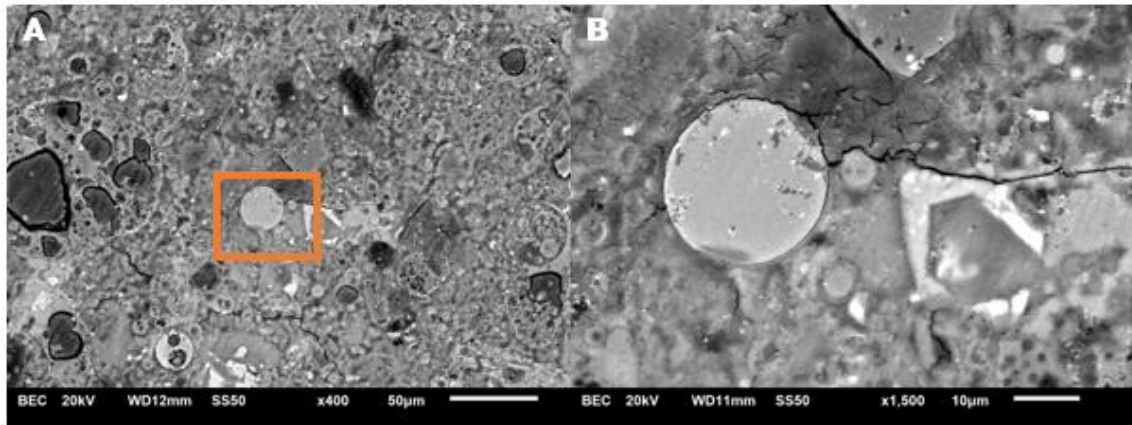


Figura 89. Micrografía de muestra C0-90 pulida. A) 400X y B) 1500X.

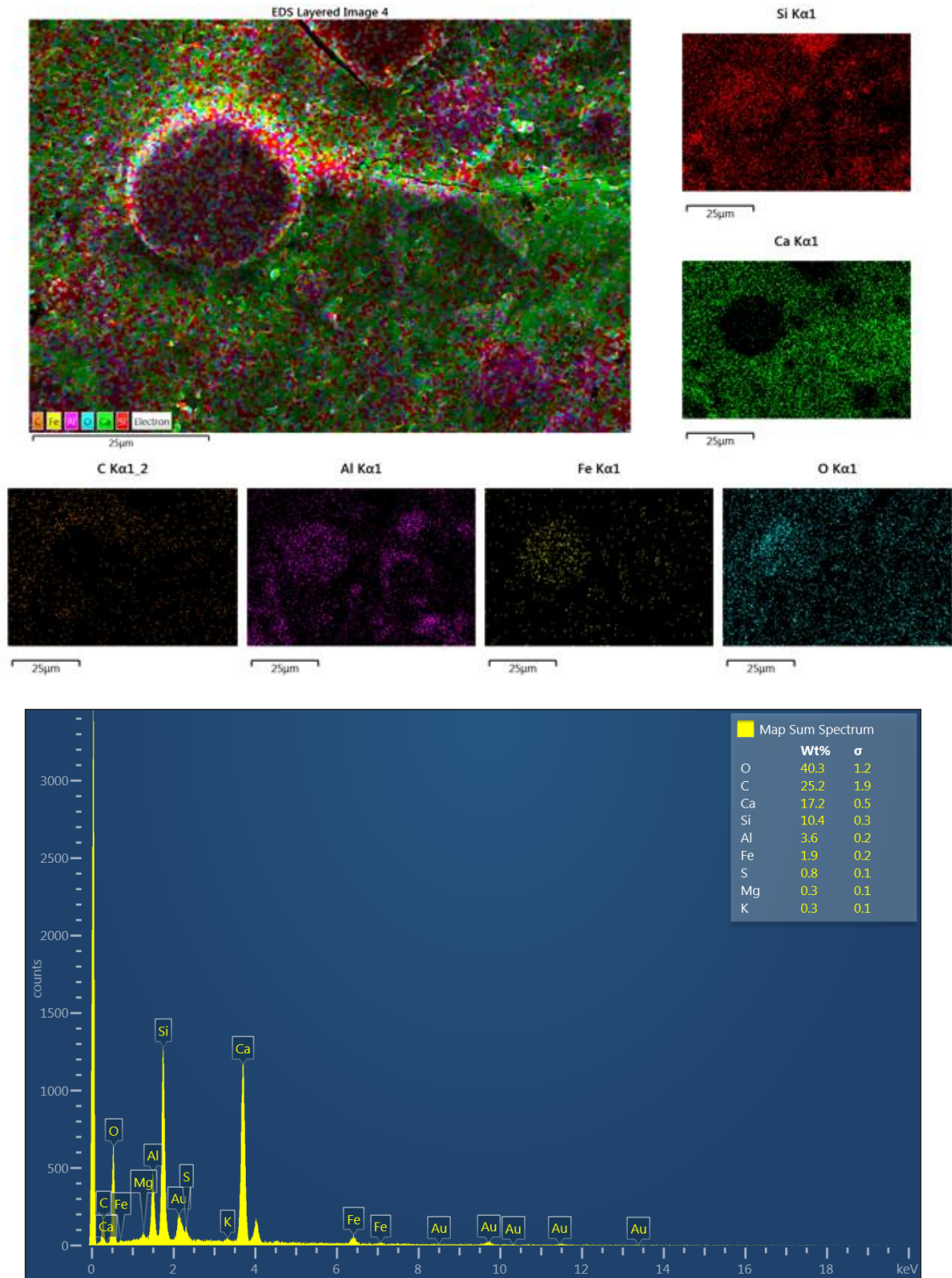


Figura 90. Mapeo por EDS en la muestra pulida C0-90.

En la figura 91 podemos observar la muestra C3N-90 y como esta cambia su microestructura con respecto a C0, la tortuosidad del material es totalmente distinta. En la figura 92 se muestran los resultados de EDS por mapeo en la zona seleccionada.

También se observaron poros o huecos que posiblemente pudieron estar ocupados por los PCM y que probablemente por la acción de pulido y lavados con alcohol isopropílico hicieron que se lixiviaran los PCM.

Los resultados obtenidos anteriormente validan la teoría que la ADICIÓN en 3% de PCM modifica la microestructura de las matrices cementantes, el tipo de porosidad que se observó en BET, pudiera explicarse que los PCM también ocuparon espacios o huecos, los resultados de fisisorción de nitrógeno indicaron que C3N estaba en la zona micro-mesoporosa, pero realmente sucedió que los PCM rellenaban huecos macroporosos, dejando menos espacio para que el nitrógeno se adsorbiera dentro de los poros. Pero dichos poros rellenos con PCM afectaron considerablemente los esfuerzos a compresión.

Pero esta modificación de la estructura porosa ayudo en otro tipo de pruebas como la tasa de absorción final al agua, en donde C3N tuvo un mejor comportamiento y en la penetración del CO_2 , en éste caso C3N tuvo un mejor comportamiento con respecto a C0.

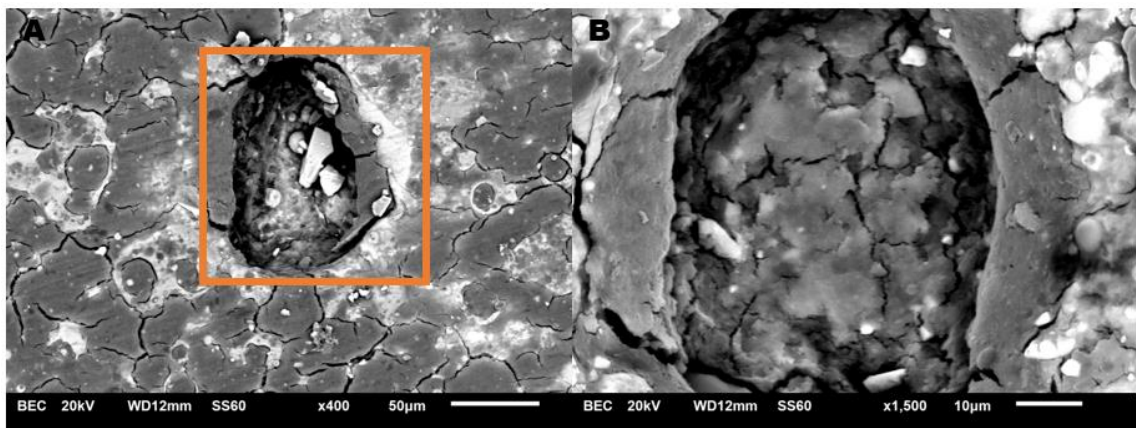


Figura 91. Micrografía de muestra C3N-90 pulida. A) 400X y B) 1500X.

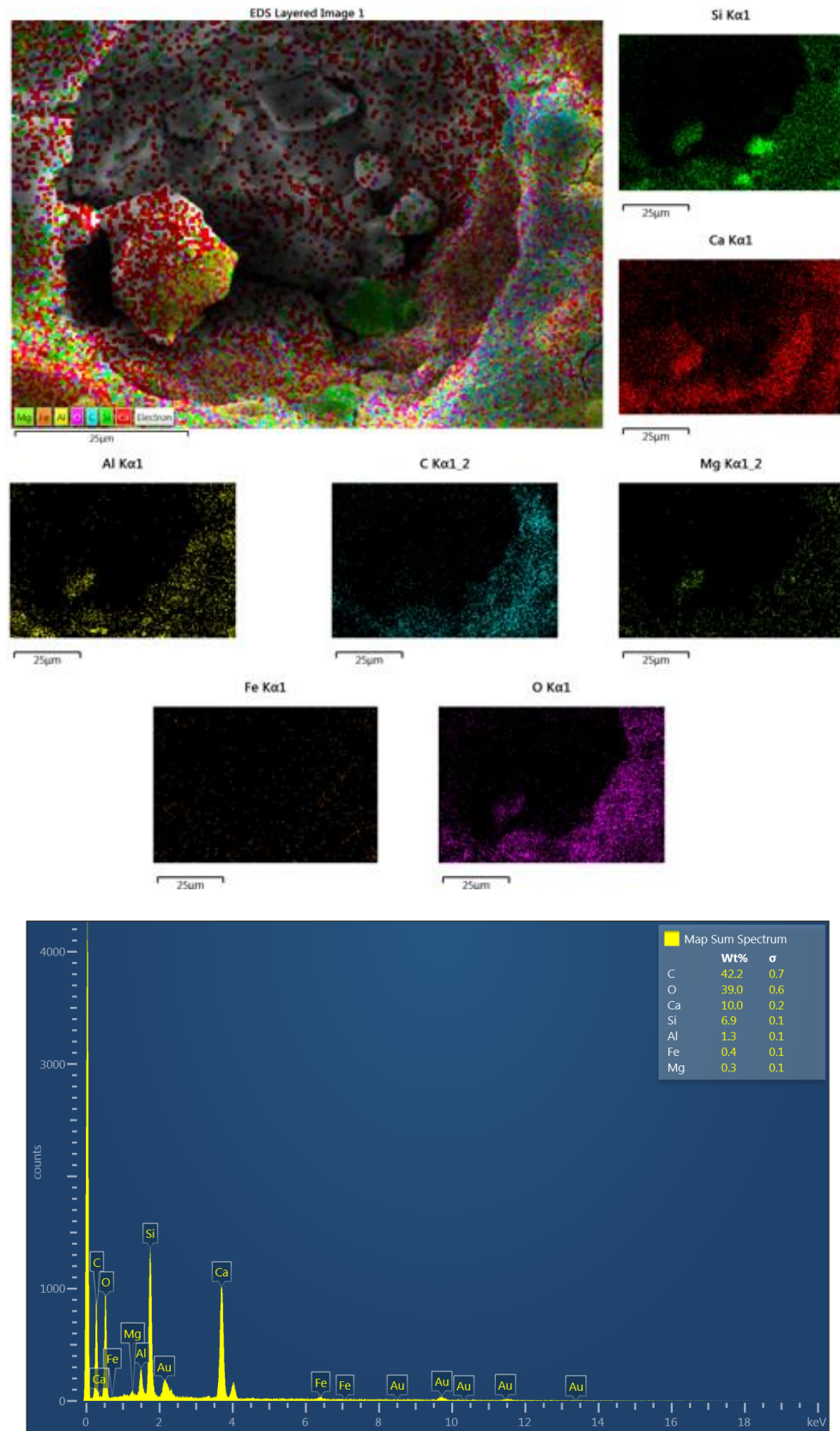


Figura 92. Mapeo por EDS en la muestra pulida C3N-90.

En la figura 93 observamos la micrografía para la muestra C10N-90, de la misma manera que C3N-90, la adición en 10% de PCM y 0.1% NANO, modifico la microestructura de la matriz cementante con respecto a C0.

No hay duda entonces de que los PCM también actúan como filler rellenando diferentes diámetros de macroporos, afectando a nivel macroestructural propiedades como la resistencia mecánica a la compresión y la resistividad eléctrica.

Pero beneficiando otras propiedades como: menor tasa inicial a la absorción al agua, menor penetración de CO_2 y valores más bajos en la conductividad térmica.

En la figura 94 podemos observar el análisis de EDS por mapeo, de manera similar a C3N, es posible que la acción del pulido y lavado con alcohol isopropílico lixiviara los PCM. En los análisis de EDS se evidenció la presencia del carbono, de la cual está conformada las microcápsulas de parafina (que son moléculas de carbono e hidrogeno) pero éste carbono también pudo ser aportado por la ceniza volante. Lo que resultó difícil técnicamente hablando diferenciar uno de otro, por lo que se tuvo que recurrir a explorar imágenes de SEM en fracturas a los 90 días de ensayo con la finalidad de evidenciar más la teoría del relleno de poros por PCM.

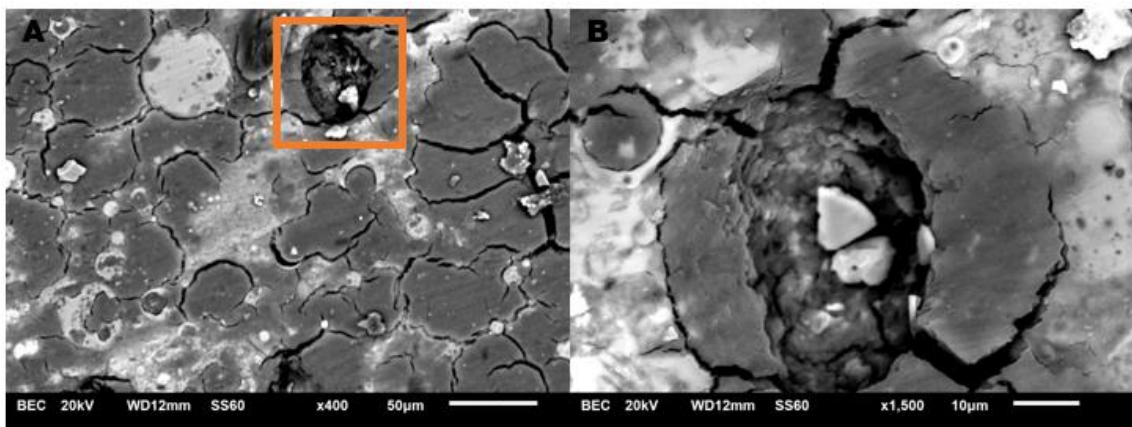


Figura 93. Micrografía de muestra C10N-90 pulida. A) 400X y B) 1500X.

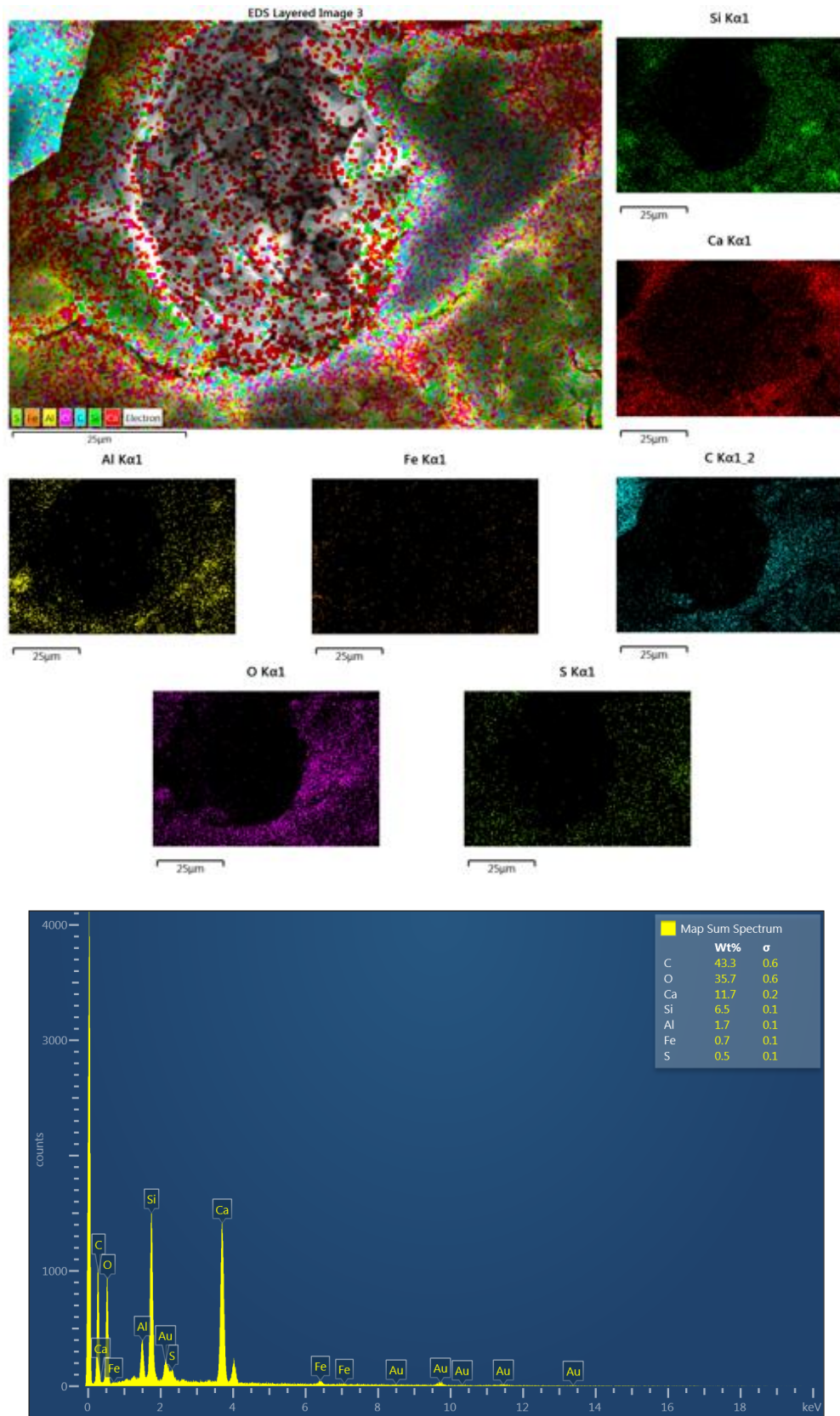


Figura 94. Mapeo por EDS en la muestra pulida C10N-90.

Micrografías en muestras fracturadas

Como se mencionó anteriormente la hipótesis de que el pulido y lavado con alcohol isopropílico lixiviara los PCM. Se tomó la decisión de explorar más a fondo los cambios microestructurales provocados con la adición de PCM, es esta sección se presentan las micrografías obtenidas de los corazones centrales de las muestras después de la falla a compresión a 90 días.

En la figura 95 se muestra las imágenes del espécimen en fractura R-90 a 400 y 1500 magnificaciones en donde se corrobora que es una matriz cementante muy densa con microporos.

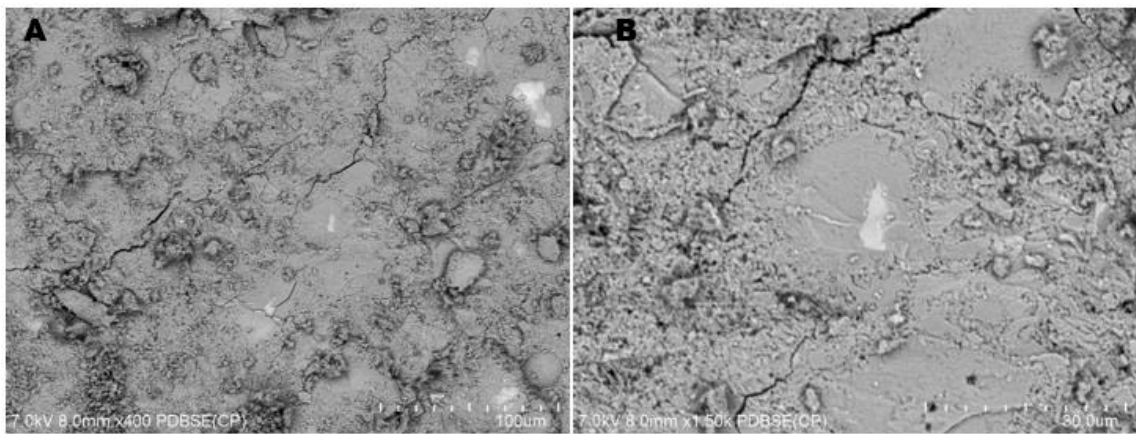


Figura 95. Micrografía de la muestra R-90 en fractura.

En la figura 96 se puede observar la microestructura de la muestra C0 en fractura, en donde se corrobora que también hay una densificación de la matriz cementante y que los huecos o poros son rellenados por la ceniza volante.

Esta acción de filler provocó que los resultados de los esfuerzos a la compresión se redujeran significativamente con respecto a la muestra de referencia R.

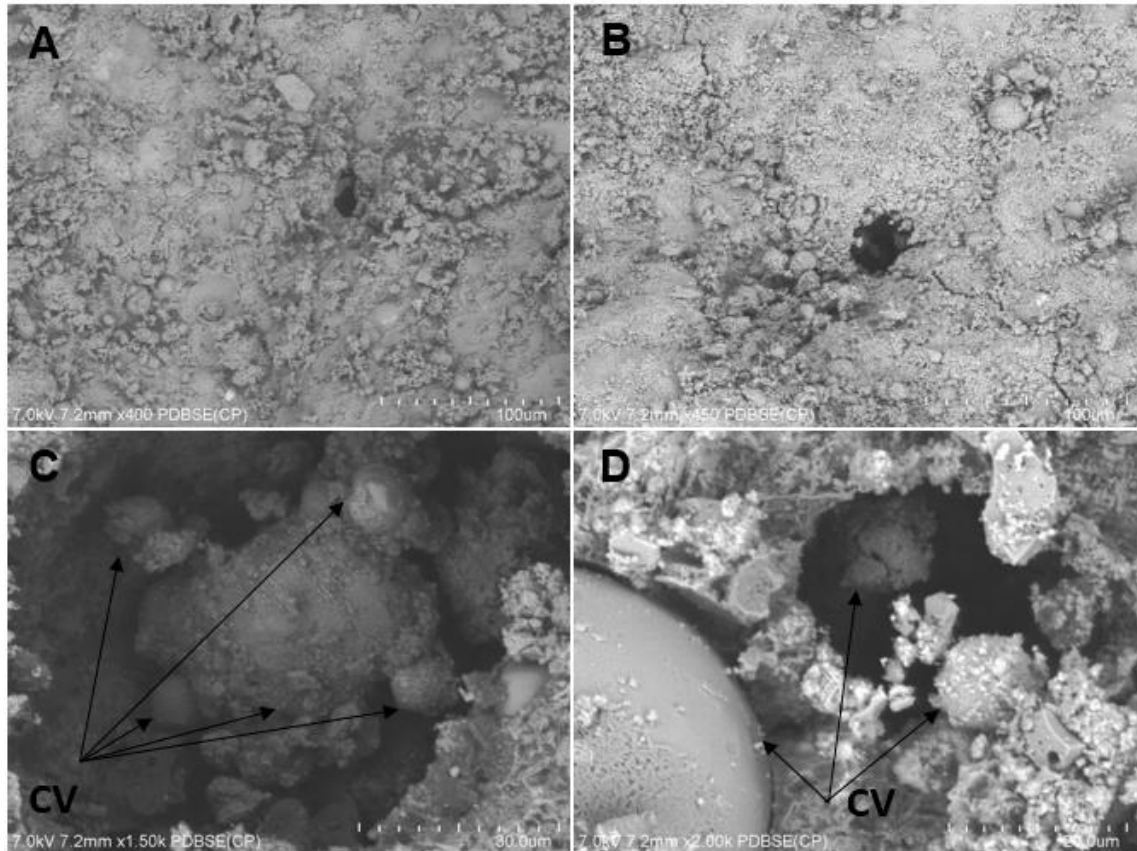


Figura 96. Micrografía de la muestra C0-90 en fractura.

Antes de explorar las muestras C3N y C10N, es bueno recordar la morfología de los PCM. En la figura 97 podemos observar, la tendencia de las microcápsulas individuales (aprox. 3 micras) a formar esferas que van de los 10 a 100 micrones. Esta morfología si pudo ser observar en las muestras fracturadas C3N y C10N.

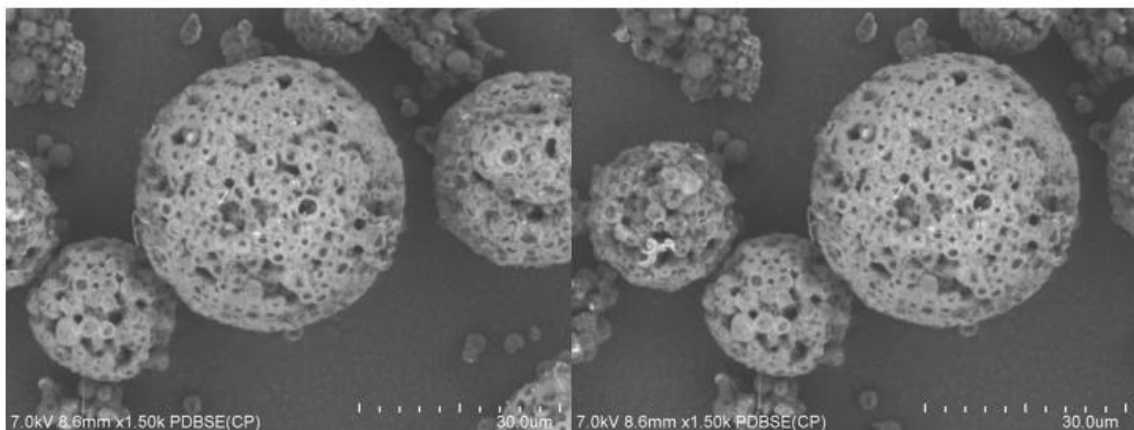


Figura 97. Micrografía de los PCM y su tendencia a aglomerarse formando esferas.

En la figura 98A, 98B y 98C podemos observar que evidentemente los PCM tuvieron la tendencia a aglomerarse esféricamente, rellenando espacios o huecos dentro de la matriz cementante, significa que la acción que se utilizó para el mezclado y el agua de reacción no las separó, ocasionando que modificaran totalmente la estructura porosa de los materiales con respecto a la muestra C0.

En la figura 98D se muestra la posible acción de la ADICIÓN de las nanopartículas, se pudo observar que en la periferia de ciertos poros crecieron éste tipo de cristales que pudieran atribuirse a la reacción de las nanopartículas con el hidróxido de calcio, debido a que no se encontró este tipo de cristales en las muestras R-90 ni en la muestra C0-90

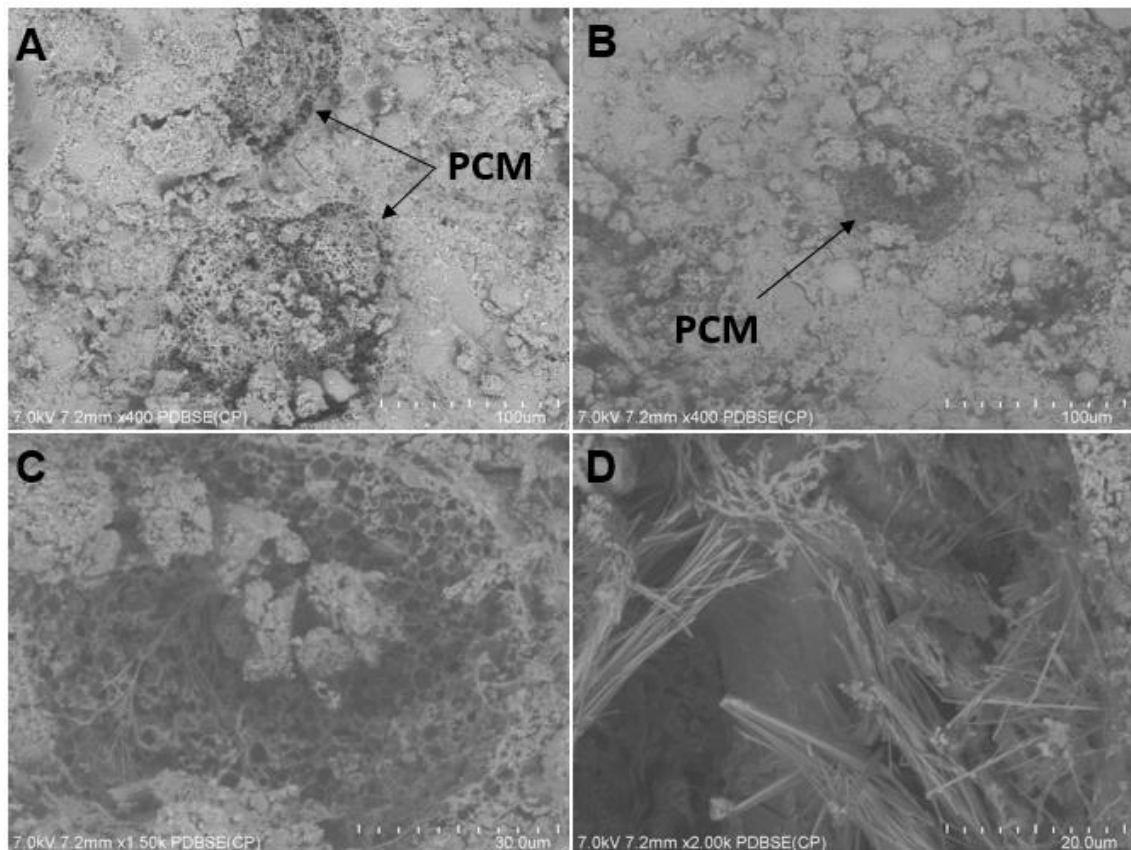


Figura 98. Micrografía de la muestra C3N-90 en fractura.

En la figura 99A, 99B y 99C se muestran las micrografías obtenidas de la muestra C10N-90 en fractura, se evidenció en mayor medida que al aumentar la adición de PCM en éste caso del 10%, los PCM tuvieron la misma tendencia a aglomerarse, y que la fuerza del mezclado y el agua de reacción no separan las microcápsulas de PCM. Y estas a su vez tuvieron la tendencia de ocupar espacios dentro de la matriz cementante modificando la microestructura y la tortuosidad de la muestra. Lo que conllevó a afectaciones a nivel macroestructural, pero trajo ciertos beneficios a nivel microestructural. En la figura 98C se muestra el posible efecto de la adición del 0.1% de nanopartículas, este tipo de cristales no se observaron en las muestras R y C0. Este tipo de cristales se encontraron principalmente en la periferia de algunos poros, lo que puede atribuirse a la aportación de las nanopartículas, pero tendría que investigarse más a fondo con otro tipo de análisis químicos.

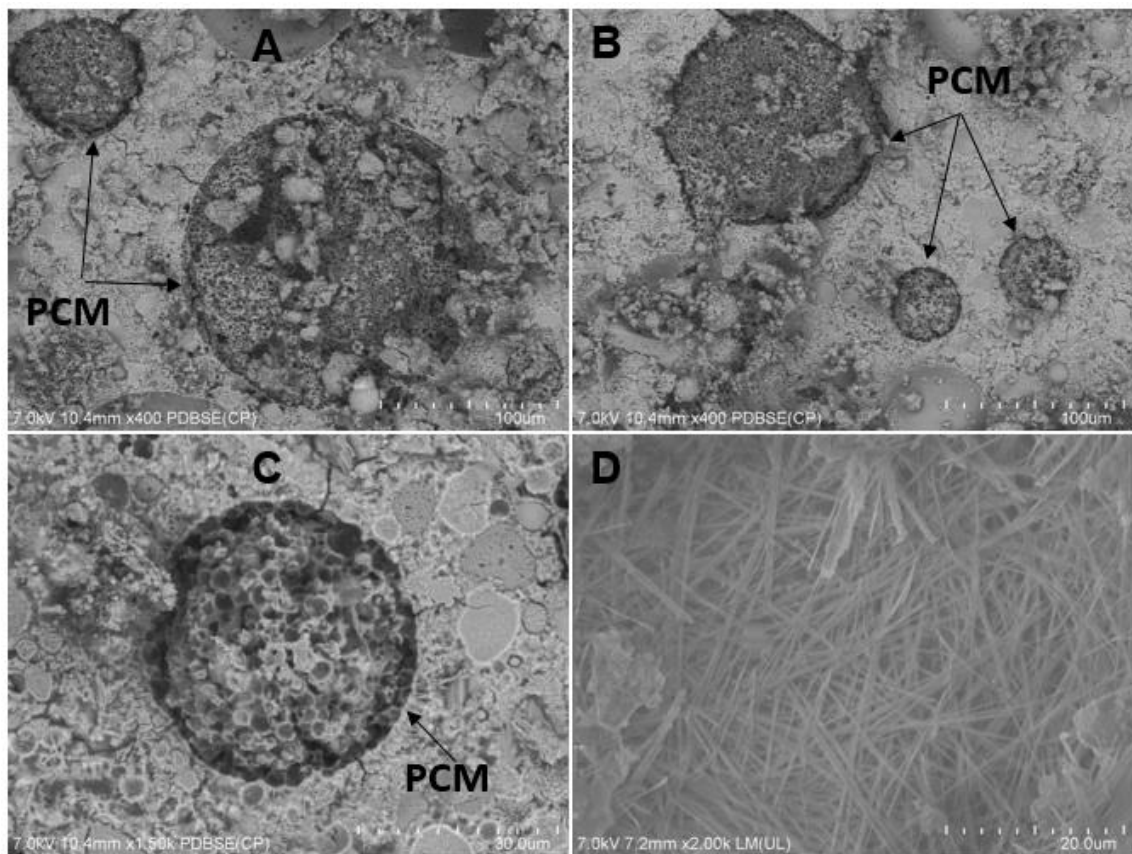


Figura 99. Micrografía de la muestra C10N-90 en fractura.

Con fines de dar mayor soporte a los efectos en la adición de PCM en matrices cementantes, en la figura 100 y figura 101 se muestran más evidencia de espacios ocupados por los PCM en la matriz cementante C10N-90 en fractura.

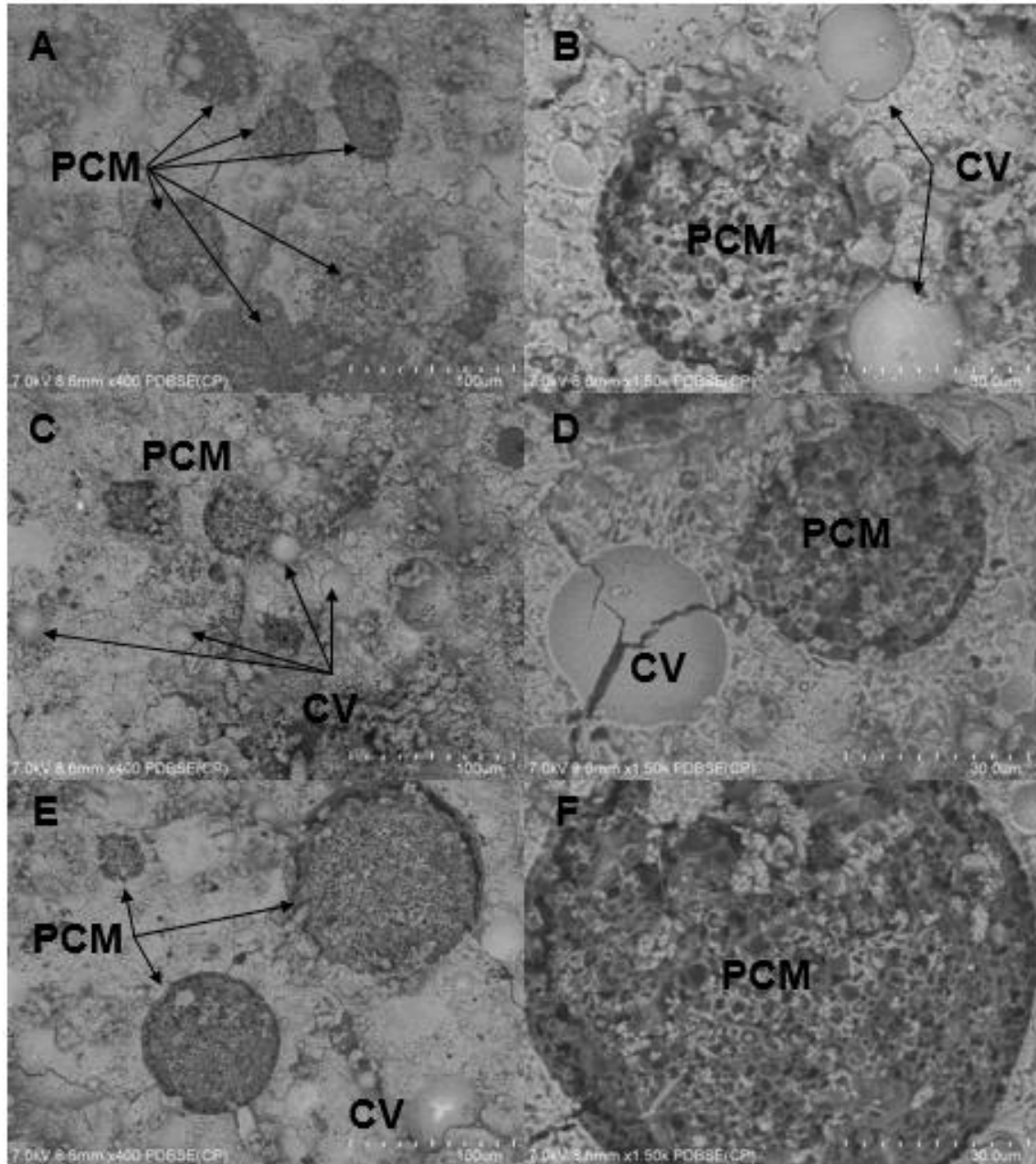


Figura 100. Efectos de los PCM en la microestructura de las matrices cementantes de la muestra C10N-90 en fractura.

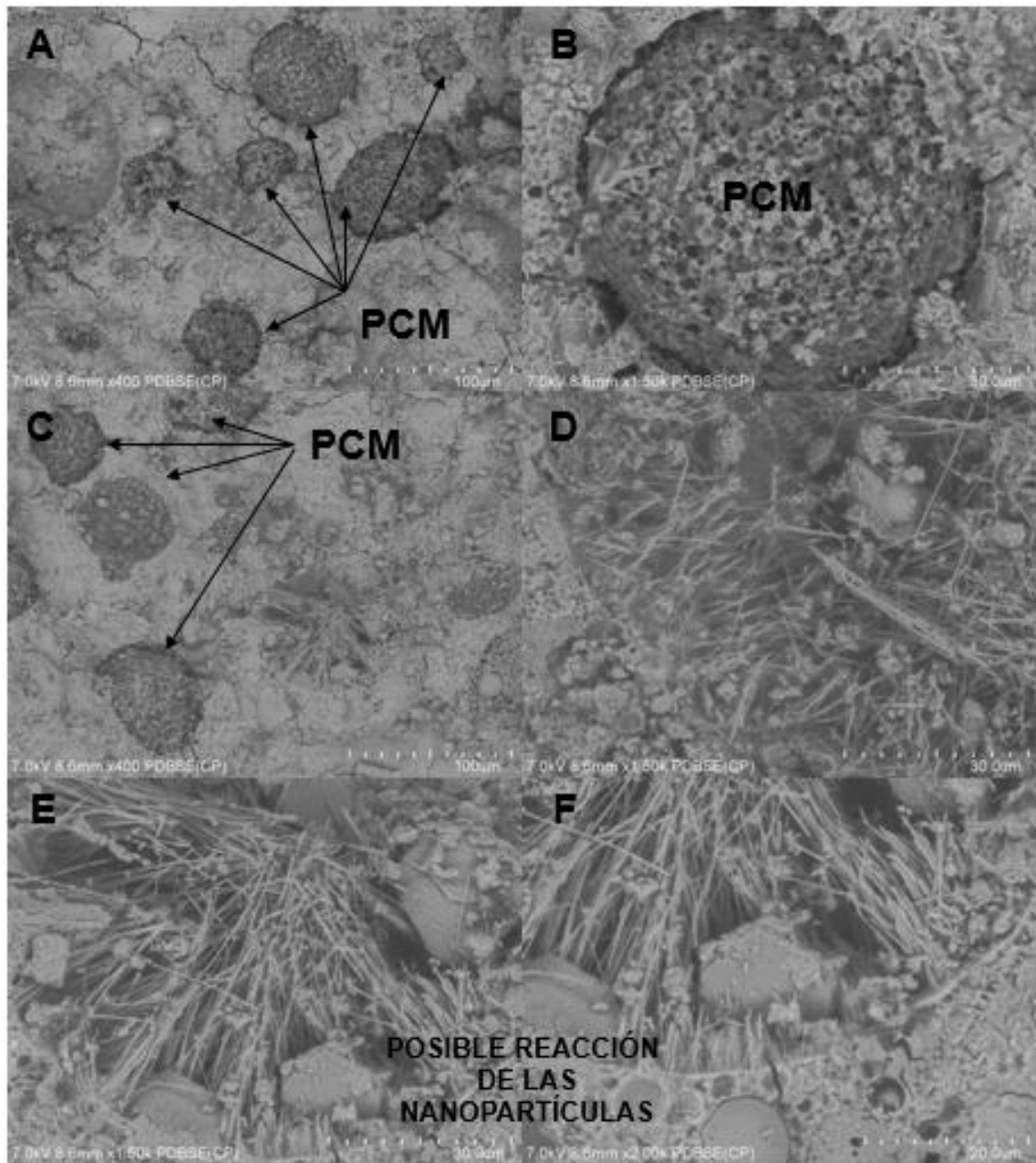


Figura 101. Efectos de los PCM en la microestructura de las matrices cementantes de la muestra C10N-90 en fractura y la formación de nuevos cristales aportados por las nanopartículas.

Capítulo 5. Discusión general

En este capítulo, se presenta la discusión general sobre los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación. Enfocándonos en el efecto que tiene la adición de PCM en matrices cementantes base cemento portland y en matrices con un alto reemplazo de ceniza volante.

Las propiedades de los PCM como: el calor latente y su punto de fusión coadyuvan a mejorar ciertas propiedades en los especímenes fabricados, por ejemplo, una menor conductividad térmica. Cabe señalar que además de dichas propiedades intrínsecas de las PCM, una vez añadidas a las matrices cementantes provocan cambios físicos, los cuales a su vez afectan otras propiedades como los esfuerzos a compresión.

Dentro de los principales hallazgos en la presente investigación, en la figura 102 podemos observar un esquema, en donde se muestra que los PCM tienden a aglomerarse en forma esférica y después del mezclado no se modifica su forma física y estas quedan embebidas en la matriz cementante, ocasionando un efecto filler y como consecuencia modificando la estructura porosa. Las propiedades intrínsecas de los PCM como el calor latente reducen la temperatura y mejoran las propiedades térmicas de los especímenes expuestos al medio ambiente.

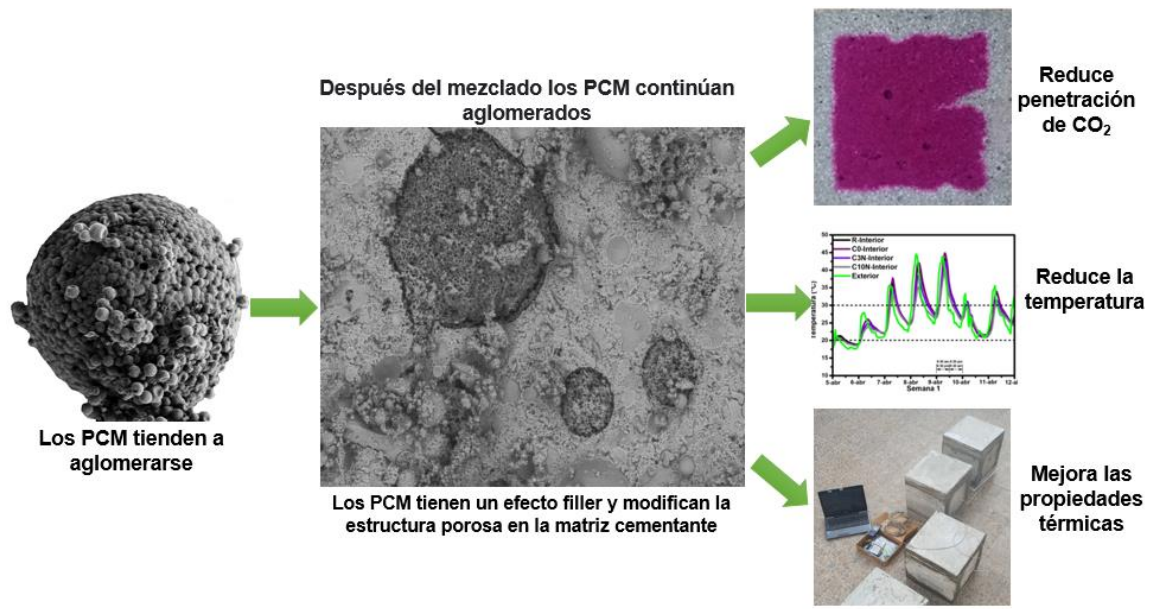


Figura 102. Esquema de los principales hallazgos realizados en las matrices cementantes con contenidos del 10% de PCM.

Los efectos de la adición de PCM en matrices cementantes base cemento portland, se tratarán de explicar en la presente sección.

5.1 Adición de PCM en matrices base cemento portland

5.1.1 Temperatura de las mezclas

La adición de PCM en cualquier porcentaje no afectó de manera significativa los picos de temperatura para las series de muestras P1, P3, P5 y P10, los valores estuvieron muy cercanos a la muestra de referencia R, solo se pudo observar una pequeña variación en el tiempo para el cual alcanzaron su pico máximo, es decir para P1, P3, y P5 estuvieron fraguando 6 minutos antes y para la muestra P10 el pico máximo de temperatura se presentó 12 minutos después con respecto a la muestra R. De manera similar para las muestras P1N, P3N, y P5N los valores de los picos de temperatura y el tiempo, estuvieron muy cercanos a la muestra de referencia R, caso contrario se observó cuando la adición de PCM fue del 10%, el pico máximo de temperatura disminuyó 6.38°C y el tiempo para alcanzar dicha temperatura se redujo en 0.6h.

Estos resultados pudieran correlacionarse a que las nanopartículas de sílice reaccionaron químicamente y promovieron sitios de nucleación para formar cristales de CSH, los cuales precipitaron de manera anticipada con respecto a la muestra R.

Para el caso de las series C1, C3, C5 y C10 se observó una tendencia similar, los valores de temperatura y tiempos de fraguado están muy cercanos a la muestra de referencia C0, cuando la adición fue del 1% y 3% de PCM. Para el caso de la serie C1N, C3N, C5N y C10N, se observó que para los especímenes C1N y C3N les tomó una hora más para alcanzar la temperatura máxima de hidratación misma que fue 10% menor a C0. En cambio, las muestras C5N y C10N lograron su pico de temperatura 1 hora más rápido debido a la de adsorción y conductividad térmica de las PCM

Se observó para todas las series de muestras, independientemente de cualquier adición o reemplazo, que los termopares registraron una pequeña variación en la temperatura de las pastas en el intervalo de 15.8h a 16h, estas variaciones no se asocian a los PCM debido estas no reaccionan químicamente con las fases del cemento. Por lo que se asocia a alguna reacción química que sucedió en la matriz cementante. Posiblemente el crecimiento de nuevos cristales de CSH.

5.1.2 Resistencia a la compresión.

Para la serie denominada P1, la adición del 1% de PCM no afectó significativamente los valores del esfuerzo a compresión, los valores estuvieron muy similares entre sí a cualquier día de ensayo. Las afectaciones se pudieron observar cuando las adiciones fueron del 3% al 5% de PCM, en promedio redujeron en un 15% los esfuerzos a compresión durante el periodo de ensayo. Por otro lado, se evidenció que la adición del 10% de PCM, los esfuerzos a la compresión se redujeron drásticamente en promedio un 43% con respecto a la muestra R a cualquier día de ensayo.

Los resultados de los esfuerzos respecto a la referencia R, podemos observar que para la muestra P1N hubo una reducción del esfuerzo a la compresión de 11.17% a los 7 días, mientras que para los días 28 y 90, no se observaron afectaciones considerables. Caso contrario sucede con la muestra P3N donde los esfuerzos disminuyen 31.83%, 24.10 y 19.25% a los 7, 28 y 90 días. Para la muestra P5N los esfuerzos disminuyeron en 25.4%, 31.54% y 21.92% para las mismas edades, y para P10N se observó una tendencia similar, los esfuerzos a la compresión disminuyeron en 30.78%, 44% y 34.12% para 7, 38 y 90 días. Estos resultados revelan que los especímenes con contenidos de PCM mayores a 3% se presentó una disminución de los esfuerzos a compresión entre 30 a 35% debido a que las PCM tienen un efecto filler.

Para el caso de las series con alto contenido de ceniza volante, las series C1, C3, C5 y C10, se observó una reducción en promedio del 8% para la muestra C1 a cualquier día de ensayo. Mientras que para C3 la mayor afectación fue a los 28 días de ensayo, reduciendo los valores en un 20.42%. Cuando los porcentajes de adición de PCM fueron mayores al 5% los valores del esfuerzo a la compresión se redujeron aproximadamente en un 23%, resultados comparados con respecto a la muestra de referencia C0. Por otro lado, la adición de PCM presentó una tendencia similar a lo anteriormente descrito. La muestra C1N mostró una afectación a la resistencia a la compresión a edades intermedias, mientras que, a los 90 días, presentan valores similares a la muestra C0. Para el caso de las muestras C3N, las reducciones en el esfuerzo a la compresión fueron de 17.9%, 10.43% y 7.52% a los 7, 28 y 90 días respectivamente. De manera similar las muestras C5N disminuyeron en un 22.8%, 6.5% y 11.24% y para el mayor porcentaje de adición de PCM (muestra C10N), las reducciones de la resistencia a la compresión fueron más notorias, con 33.59%, 28.68% y 26.79% a los 7, 28 y 90 días respectivamente. Estas reducciones no son tan importantes respecto a C0, sin embargo, si se comparan con respecto a R existe una reducción significativa de la resistencia a la compresión, debido que la ceniza volante también contribuye al efecto filler.

5.1.3 Difracción de rayos X.

Para todas las series de mezclas independientemente de la adición de PCM o alto reemplazo del cemento portland por ceniza volante. Las fases detectadas fueron típicas de materiales base cemento portland, es decir se confirmó que los PCM no producen ninguna fase nueva, ya que estas son inertes. La única fase que se observó con modificación a través de los días fue la portlandita, esto pudiera ser un indicio de que los PCM afectan de manera física la microestructura, impidiendo que los cristales se desarrollen de manera natural y modificando la porosidad, es decir que los PCM debido a su tendencia a la aglomeración impidieron que los cristales en la matriz cementante crecieran de manera distinta, lo que evitó que los portlandita precipitaran como lo hicieron las muestras R y C0. Lo que a su vez afectó la resistencia mecánica.

5.1.4 Conductividad térmica en especímenes secos.

Los valores de conductividad en las series de mezclas P1, P3, P5 y P10, así como la serie P1N, P3N, P5N y P10N, se evidencio que a mayor porcentaje de adición de PCM, Cuando la adición de PCM se incrementó en 5% y 10% los valores disminuyeron con respecto a R, en promedio un 22% y se atribuye al calor latente de la PCM y el efecto filler que ocasiona en la matriz cementante, en base a este resultado, estas mezclas no serían elegibles para fabricar materiales aislantes, tendrían que ser piezas prefabricadas con espesores grandes, lo que económicamente no serie viable.

Los mejores resultados se obtuvieron para las matrices con un alto reemplazo de CV y en las adiciones de 3% PCM y 10% PCM más 1% de nanopartículas. Destacando que las adiciones mayores a 3% mostraron un decremento aproximado del 47% en la conductividad térmica a 90 días con respecto a C0.

Debido a los resultados de la caracterización fisicoquímica y de conductividad térmica. En las siguientes secciones se presentarán los resultados de las muestras C3N y C10N respecto a las referencias R y C0.

5.1.5 Porosimetría por fisisorción de nitrógeno.

Las adiciones de 3% PCM y 10% PCM más 1% de nanopartículas afectó el tipo de poro, los PCM de tamaños individuales de 3 micras, se aglomeran en forma esféricas con tamaños comprendidos entre los 10-100 micrones, lo que posiblemente hizo que, durante la hidratación del cemento quedan encapsuladas para formar poros, o estas mismas se acomodan en cierto tipo de macroporos, lo que redujo el espacio para la adsorción y desorción del nitrógeno. Estos espacios ocupados por los PCM promovieron que la matriz fuera más susceptible a la falla por compresión. Además es posible que el aporte de las nanopartículas ha ayudado a promover una estructura porosa distinta debido a la formación de cristales de CSH.

5.1.6 Profundidad de carbonatación.

Los resultados obtenidos para las muestras C3N, C10N, C0 y R a 90 días de curado, la penetración del CO₂ en las caras expuestas fue en promedio de: 6.2, 5.05, 8.2 y 0.35 mm respectivamente. La reducción de la penetración del CO₂ fue de 24% y 38% para C3N y C10N con respecto a C0. Estos resultados se contraponen a los observado en la distribución del tamaño de poro, sin embargo, la naturaleza de los poros cerrados e interconectados pudiera dar explicación. Además, la modificación en la estructura porosa por la adición de las PCM y correspondiente efecto filler, podría funcionar como un efecto barrera y coadyuvar a la disminución en la penetración del agente agresivo.

5.1.7 Resistividad eléctrica.

En general el conjunto de muestras presentó un incremento de la resistividad eléctrica con respecto al tiempo. Sin embargo, para compararlas con respecto a la referencia R, los especímenes C3N y C10N presentaron una reducción de la resistividad eléctrica de 79.57% y de 87%, dichos valores están cercanos al

umbral de resistividad eléctrica que aseguran una mayor protección a estructuras con acero de refuerzo.

De acuerdo con los resultados que se vienen discutiendo se ha evidenciado que las PCM tienen un efecto filler aunado al efecto barrera, sin embargo, no resultaron benéficos cuando se aplicó un diferencial de potencial de 50 mV. En términos de durabilidad las muestras con contenido mayores al 3% de PCM pudieran estar susceptibles a ataques por sulfatos o cloruros.

5.1.8 Absorción al agua a los 90 días.

En las primeras 6h se observó que las muestras C3N y C10N estuvieron ligeramente por encima de las curvas de las referencias (C0 y R), y durante este intervalo de tiempo se calculó una tasa de absorción promedio de 0.0024 mm/S^{0.5}.

Posterior a este tiempo se observó un cambio en la tasa de absorción final principalmente la muestra FA0. Para las primeras 6h el comportamiento se podría atribuir a que los especímenes con contenido mayor a 3% repelen el agua, debido a que funcionan como materiales no absorbentes. Para la segunda corresponde a la evolución del material y que incide en el tipo de porosidad creada en la matriz cementante, impidiendo que haya más poros interconectados, como se ha demostrado en los resultados de difracción de rayos X y de fisiorción de nitrógeno.

5.1.9 Evaluación térmica

De manera general se observó que los especímenes con porcentajes mayores a 3% de PCM redujeron la temperatura en promedio 4°C con respecto a la temperatura ambiente. Para el caso de las referencias el desempeño fue más aproximado a la temperatura exterior. Con este resultado queda demostrado que las propiedades fisicoquímicas de los especímenes con PCM embebidos en la matriz cementante coadyuvan a absorber el flujo de calor. A partir del cálculo de

los grados día de refrigeración según la ANSI/ASHRAE Standard 55-2017 y teniendo como línea base 30°C, los especímenes C3N y C10N mostraron una reducción aproximada del 37% con respecto a C0, este resultado confirma que los especímenes con contenidos de PCM redujeron la temperatura en el interior de las cajas.

Es decir cuando las temperaturas rebasaron los 30 grados (durante el tiempo de experimentación) los materiales tradicionales con los que construimos nuestros hogares y edificios, en este caso R y C0 requerirían 47.55 y 63.54 GDR para mantener la zona de confort térmico, mientras que se observó que conforme aumentó el nivel de adición de porcentaje de PCM hubo una reducción de los GDR, para la caja C3N, se necesitarían 38.78 GDR para encontrar la zona de confort térmico, mientras que se observó que la caja C10N, con el mayor porcentaje de adición de PCM, una reducción significativa, para éste caso se requerirían 26.8 GDR para alcanzar el confort térmico en los hogares y edificios. Es decir, hasta una reducción del 58% de GDR con respecto a C0

5.1.10 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

De acuerdo con estos resultados se evidenció que las partículas PCM son esferas individuales de aproximadamente 3 micras, con tendencia a formar aglomerados esféricos y su tamaño varía en el intervalo de 50 a 170 micras. Las esferas de PCM conservan su estructura física después del mezclado de las pastas, demostrando que las PCM son resistentes a las manipulaciones físicas y además no reaccionan con la fase cementante. Con estos resultados se confirman el efecto filler de las PCM en la matriz cementante.

Conclusiones

- La adición mayor al 3% de PCM afecta la temperatura de las mezclas en las primeras 24 horas, afectando los picos máximos y su tiempo de fraguado, la explicación pudiera estar relacionada en lo forma en como estos PCM ocupan los espacios en la matriz cementante ocasionando que los cristales de CSH precipiten a una tasa diferente a las muestra de referencia R y C0
- La adición mayor al 3% de PCM reducen los esfuerzos a la compresión entre 30 a 35% debido a que las PCM tienen un efecto filler.
- El análisis de difracción de rayos X confirma que la adición de PCM no producen ninguna fase nueva, ya que estas son inertes. La única fase que se observó con modificación a través de los días fue la portlandita, confirmando que los PCM afectan de manera física el crecimiento de los cristales.
- Los valores de conductividad térmica en especímenes secos, demuestra que la adición de PCM en 10% en matrices 100% cemento si disminuyen los valores, pero no son elegibles para ser considerados para fabricar materiales aislantes.
- Los mejores resultados se obtuvieron para las matrices con un alto reemplazo de CV y en las adiciones de 3% PCM y 10% PCM más 1% de nanopartículas. Destacando que las adiciones mayores a 3% mostraron un decremento aproximado del 47% en la conductividad térmica a 90 días con respecto a C0. se atribuye al calor latente de la PCM y el efecto filler que ocasiona en la matriz cementante.
- La modificación en la estructura porosa por la adición de las PCM y correspondiente efecto filler, podría funcionar como un efecto barrera y coadyuvar a la disminución en la penetración del agente agresivo

- Cuando se aplicó un diferencial de potencial de 50 mV, los valores de resistividad disminuyeron para las muestras con contenidos mayores al 3%. En términos de durabilidad las muestras con contenido mayores al 3% de PCM pudieran estar susceptibles a ataques por sulfatos o cloruros.
- Con respecto a la absorción al agua, los PCM actuaron como materiales no absorbentes por lo que para el caso de C3N tuvo un mejor comportamiento en la tasa de absorción final, mientras que para el caso de C10N ayudó a mejorar la tasa de absorción inicial.
- La mezcla C10N puede contribuir a reducir la carga energética de los edificios, esta mezcla presentó un mejor comportamiento que el resto de las muestras, redujo los Grados de Refrigeración hasta un 58% con respecto a C0, por lo que puede ser considerada como una opción para la fabricación de bloques térmicos ecológicos para el ahorro de energía en los hogares y edificios.
- Se evidenció que las microcápsulas individuales de PCM se aglomeran en forma esférica. El mecanismo de mezclado ni el agua de reacción son suficientes para promover la separación. Es posible que la MC durante la hidratación las cubra o que los PCM ocupen poros y espacios que afectan las propiedades a nivel macroestructural, pero benefician otras propiedades a nivel microestructural.

Recomendaciones

Actualmente en México y a nivel global pasamos por una contingencia ambiental, el calentamiento de la superficie de la tierra repercute enormes daños ambientales. Que provocarían que en el año 2050 haya 150 millones de refugiados climáticos, que son personas que obligadas a migrar de su hogar por problemas climáticos en su región de origen.

Ha quedado demostrado que los materiales convencionales de construcción no son suficientes y no contribuyen de ninguna manera a la solución, al contrario, promueven más los problemas ambientales al recurrir a la sobreexplotación de las materias primas.

Es urgente buscar y brindar nuevas opciones para las construcciones de los hogares y edificios, de tal manera que puedan ser eficientes desde el punto de vista energético. Por ello recomiendo los siguientes puntos:

1. Con la mezcla con mejor rendimiento térmico mostrada en esta investigación, realizar el diseño de un bloque térmico ecológico.
2. Hacer un modelo de una casa a escala real y comparar los resultados de reducción de GDR con respecto a casas con materiales convencionales y casas con otro tipo de aislamiento comercial.
3. Ofrecer una solución tangible a la sociedad y que puedan tener una opción de ahorro de energía en sus hogares.
4. Evaluar PCM microencapsulados en diferentes rangos de punto de fusión.
5. Evaluar los cambios microestructurales y sus efectos en la micro y macroestructura.

Bibliografía

- [1] S. Zheng, G. Huang, X. Zhou, and X. Zhu, "Climate-change impacts on electricity demands at a metropolitan scale: A case study of Guangzhou, China," *Applied energy*, vol. 261, p. 114295, 2020.DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114295>.
- [2] R. Rohde *et al.*, "A New Estimate of the Average Earth Surface Land Temperature Spanning 1753 to 2011, Geoinfor Geostat: An Overview 1: 1," vol. 7, p. 2, 2013.DOI: <http://dx.doi.org/10.4172/2327-4581.1000101>.
- [3] L. M. Gandía, Arzamendi, G., & Diéguez, P. M., "Renewable Hydrogen Energy: An Overview," *Renewable Hydrogen Technologies-Production, Purification, Storage, Applications and Safety.*, pp. 1-17, 2013.DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-56352-1.00001-5>.
- [4] Y. Strengers, "Peak electricity demand and social practice theories: Reframing the role of change agents in the energy sector," *The Global Challenge of Encouraging Sustainable Living*, 2013.DOI: <https://doi.org/10.4337/9781781003756>.
- [5] X. Zhang and I. Dincer, *Energy solutions to combat global warming* (Lecture Notes in Energy). Springer, 2017.
- [6] A. K. Saha, M. Khan, and P. K. Sarker, "Value added utilization of by-product electric furnace ferronickel slag as construction materials: A review," *Resources, Conservation Recycling*, vol. 134, pp. 10-24, 2018.DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.12.029>.
- [7] P. Van den Heede, & De Belie, N., "Environmental impact and life cycle assessment (LCA) of traditional and 'green' concretes: literature review and theoretical calculations," *Cement Concrete Composite*, vol. 34, no. 4, pp. 431-442, 2012.DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.01.004>.
- [8] J. Escalante-Garcia, R. Magallanes-Rivera, and A. Gorokhovskiy, "Waste gypsum–blast furnace slag cement in mortars with granulated slag and silica sand as aggregates," *Construction and building materials*, vol. 23, no. 8, pp. 2851-2855, 2009.DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.02.032>.
- [9] C. Iniguez-Sánchez, L. Gómez-Zamorano, and M. Alonso, "Impact of nano-geothermal silica waste and chloride content on pore solution, microstructure, and hydration products in Portland cement pastes," *Journal of Materials Science*, vol. 47, no. 8, pp. 3639-3647, 2012.DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-011-6210-4>.
- [10] Y. Li, L. Yang, B. He, and D. Zhao, "Green building in China: Needs great promotion," *Sustainable cities and society*, vol. 11, pp. 1-6, 2014.DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scs.2013.10.002>.
- [11] Y. Li, M. Han, S. Liu, and G. Chen, "Energy consumption and greenhouse gas emissions by buildings: A multi-scale perspective,"

- Building and Environment*, vol. 151, pp. 240-250, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2018.11.003>.
- [12] T.-C. Ling and C.-S. Poon, "Use of phase change materials for thermal energy storage in concrete: An overview," *Construction and Building Materials*, vol. 46, pp. 55-62, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.04.031>.
- [13] V. V. Rao, R. Parameshwaran, and V. V. Ram, "PCM-mortar based construction materials for energy efficient buildings: A review on research trends," *Energy & Buildings*, vol. 158, pp. 95-122, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2017.09.098>.
- [14] M. Bourdeau, X.-Q. Zhai, E. Nefzaoui, X. Guo, and P. Chatellier, "Modelling and forecasting building energy consumption: a review of data-driven techniques," *Sustainable Cities and Society*, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scs.2019.101533>.
- [15] T.-Y. Kim and S.-B. Cho, "Predicting residential energy consumption using CNN-LSTM neural networks," *Energy* vol. 182, pp. 72-81, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.05.230>.
- [16] J. Sachs, D. Moya, S. Giarola, and A. Hawkes, "Clustered spatially and temporally resolved global heat and cooling energy demand in the residential sector," *Applied Energy*, vol. 250, pp. 48-62, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.05.011>.
- [17] IEA. (2018). *The Future of Cooling* <https://www.iea.org/reports/the-future-of-cooling>.
- [18] L. W. Davis and P. J. Gertler, "Contribution of air conditioning adoption to future energy use under global warming," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 112, no. 19, pp. 5962-5967, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.1423558112>.
- [19] J. A. Rosas-Flores and D. Rosas-Flores, "Potential energy savings and mitigation of emissions by insulation for residential buildings in Mexico," *Energy and Buildings*, vol. 209, p. 109698, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2019.109698>.
- [20] C. Castellón, M. Medrano, J. Roca, M. Nogués, A. Castell, and L. Cabeza, "Use of microencapsulated phase change materials in building applications," *ASHRAE. project ENE-08256-C02-01/ALT*, 2007.
- [21] X. Huang *et al.*, "Shape-stabilized phase change materials based on porous supports for thermal energy storage applications," *Chemical Engineering Journal*, vol. 356, pp. 641-661, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.013>.
- [22] N. Soares, J. J. Costa, A. R. Gaspar, and P. Santos, "Review of passive PCM latent heat thermal energy storage systems towards buildings' energy efficiency," *Energy and Buildings*, vol. 59, pp. 82-103, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2012.12.042>.
- [23] A. Waqas and Z. U. Din, "Phase change material (PCM) storage for free cooling of buildings—A review," *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, vol. 18, pp. 607-625, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.10.034>.

- [24] A. Sharma, V. V. Tyagi, C. Chen, and D. Buddhi, "Review on thermal energy storage with phase change materials and applications," *Renewable and Sustainable energy reviews*, vol. 13, no. 2, pp. 318-345, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.10.005>.
- [25] A. Pasupathy, R. Velraj, and R. Seeniraj, "Phase change material-based building architecture for thermal management in residential and commercial establishments," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 12, no. 1, pp. 39-64, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.05.010>.
- [26] S. Lu *et al.*, "A review of PCM energy storage technology used in buildings for the global warming solution," in *Energy Solutions to Combat Global Warming*: Springer, 2017, pp. 611-644.
- [27] A. F. Regin, S. Solanki, and J. Saini, "Heat transfer characteristics of thermal energy storage system using PCM capsules: a review," *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, vol. 12, no. 9, pp. 2438-2458, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.06.009>.
- [28] G. Li, Y. Hwang, and R. Radermacher, "Cold thermal energy storage materials and applications toward sustainability," *Energy solutions to combat global warming*, pp. 67-117, 2017. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-26950-4_4.
- [29] M. Ryms and Klugmann-Radziemska, "Possibilities and benefits of a new method of modifying conventional building materials with phase-change materials (PCMs)," *Construction and Building Materials*, vol. 211, pp. 1013-1024, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.277>.
- [30] N. P. Sharifi, A. A. N. Shaikh, and A. R. Sakulich, "Application of phase change materials in gypsum boards to meet building energy conservation goals," *Energy and Buildings*, vol. 138, pp. 455-467, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2016.12.046>.
- [31] S. Pilehvar *et al.*, "Mechanical properties and microscale changes of geopolymer concrete and Portland cement concrete containing micro-encapsulated phase change materials," *Cement and Concrete Research*, vol. 100, pp. 341-349, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.07.012>.
- [32] H. Paksoy, G. Kardas, Y. Konuklu, K. Cellat, and F. Tezcan, "Characterization of concrete mixes containing phase change materials," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2017, vol. 251, no. 1, p. 012118: IOP Publishing.
- [33] Z. I. Djamai, F. Salvatore, A. S. Larbi, G. Cai, and M. El Mankibi, "Multiphysics analysis of effects of encapsulated phase change materials (PCMs) in cement mortars," *Cement and Concrete Research*, vol. 119, pp. 51-63, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.02.002>.
- [34] Z. Wei *et al.*, "The durability of cementitious composites containing microencapsulated phase change materials," *Cement & Concrete Composites*, vol. 81, pp. 66-76, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.04.010>.

- [35] B. Šavija, "Smart crack control in concrete through use of phase change materials (PCMs): a review," *Materials*, vol. 11, no. 5, p. 654, 2018.DOI: <https://doi.org/10.3390/ma11050654>.
- [36] A. Jayalath *et al.*, "Properties of cementitious mortar and concrete containing micro-encapsulated phase change materials," *Construction and Building Materials*, vol. 120, pp. 408-417, 2016.DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.116>.
- [37] L. Haurie, S. Serrano, M. Bosch, A. I. Fernandez, and L. F. Cabeza, "Single layer mortars with microencapsulated PCM: Study of physical and thermal properties, and fire behaviour," *Energy & Buildings*, vol. 111, pp. 393-400, 2016.DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2015.11.028>.
- [38] P.-C. Aïtcin, *Binders for durable and sustainable concrete*. CRC Press, 2007.
- [39] J. Košny, *PCM-enhanced building components: an application of phase change materials in building envelopes and internal structures* (Engineering Materials and Processes). Springer, 2015.
- [40] H. Cui, W. Liao, X. Mi, T. Y. Lo, and D. Chen, "Study on functional and mechanical properties of cement mortar with graphite-modified microencapsulated phase-change materials," *Energy & Buildings*, vol. 105, pp. 273-284, 2015.DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2015.07.043>.
- [41] N. Essid, A. Loulizi, and J. Neji, "Compressive strength and hygric properties of concretes incorporating microencapsulated phase change material," *Construction and Building Materials*, vol. 222, pp. 254-262, 2019.DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.156>.
- [42] B. Šavija, H. Zhang, and E. Schlangen, "Influence of microencapsulated phase change material (PCM) addition on (micro) mechanical properties of cement paste," *Materials*, vol. 10, no. 8, p. 863, 2017.DOI: <https://doi.org/10.3390/ma10080863>.
- [43] K. S. H., K. Beatrix., P. W. C., and y. T. Jussara, *Diseño y control de mezclas de concreto*. Skokie, Illinois, EE.UU: Portland Cement Association, 2004.
- [44] V. S. Ramachandran and J. Beaudoin, "Concrete science," *Handbook of analytical techniques in concrete science* pp. 1-55, 2001.
- [45] E. Llano-Guerrero, L. Gómez-Zamorano, and E. Jiménez-Relinque, "Effect of the addition of TiO₂ nanoparticles in alkali-activated materials," *Construction and Building Materials* vol. 245, p. 118370, 2020.DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118370>.
- [46] K. K. Aligizaki, *Pore structure of cement-based materials: testing, interpretation and requirements*. Crc Press, 2006.
- [47] K. O. Kjellsen and E. H. Atlassi, "Pore structure of cement silica fume systems Presence of hollow-shell pores," *Cement and Concrete Research*, vol. 29, no. 1, pp. 133-142, 1999.DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00166-5](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00166-5).

- [48] K. Scrivener, A. Ouzia, P. Juilland, and A. K. Mohamed, "Advances in understanding cement hydration mechanisms," *Cement and Concrete Research* vol. 124, p. 105823, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105823>.
- [49] K. L. Scrivener, P. Juilland, and P. J. Monteiro, "Advances in understanding hydration of Portland cement," *Cement and Concrete Research*, vol. 78, pp. 38-56, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.025>.
- [50] F. Zunino and K. L. Scrivener, "Factors influencing the sulfate balance in pure phase C3S/C3A systems," *Cement and Concrete Research*, vol. 133, p. 106085, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106085>.
- [51] A. Kumar, S. Bishnoi, and K. L. Scrivener, "Modelling early age hydration kinetics of alite," *Cement and Concrete Research*, vol. 42, no. 7, pp. 903-918, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.03.003>.
- [52] K. L. Scrivener and A. Nonat, "Hydration of cementitious materials, present and future," *Cement and concrete research*, vol. 41, no. 7, pp. 651-665, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.026>.
- [53] J. W. Bullard and R. J. Flatt, "New insights into the effect of calcium hydroxide precipitation on the kinetics of tricalcium silicate hydration," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, no. 7, pp. 1894-1903, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03656.x>.
- [54] P. Juilland and E. Gallucci, "Hindered Calcium Hydroxide Nucleation and Growth as Mechanism Responsible for Tricalcium Silicate Retardation in Presence of Sucrose," *Special Publication*, vol. 329, pp. 143-154, 2018.
- [55] A. Ouzia and K. Scrivener, "The needle model: a new model for the main hydration peak of alite," *Cement and Concrete Research*, vol. 115, pp. 339-360, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.08.005>.
- [56] S. Bishnoi and K. L. Scrivener, "Studying nucleation and growth kinetics of alite hydration using μic ," *Cement and Concrete Research*, vol. 39, no. 10, pp. 849-860, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.07.004>.
- [57] P. Feynman Richard, "There's plenty of room at the bottom," *California Institute of Technology Engineering Science magazine*, 1960. DOI: 10.1109/84.128057.
- [58] B. J. Alonso Gutiérrez, A. López Meléndez, C. Y. Rodríguez Liñán, and D. A. Lázaro López, "La nanotecnología a 40 años de su aparición: Logros y tendencias," *Ingenierías*, vol. 18, no. 66, pp. 13-23, 2015.
- [59] G. J. Ziga Carbarín, "Efecto de la introducción de nanopartículas sobre la microestructura de matrices endurecidas base cemento Portland," Universidad Autónoma de Nuevo León, 2015.
- [60] G. L. Hornyak, J. J. Moore, H. F. Tibbals, and J. Dutta, *Fundamentals of nanotechnology*. CRC press, 2018.
- [61] K. Sobolev, "Modern developments related to nanotechnology and nanoengineering of concrete," *Frontiers of structural civil engineering*, vol.

- 10, no. 2, pp. 131-141, 2016.DOI: <https://doi.org/10.1007/s11709-016-0343-0>.
- [62] K. Sobolev, "Nanotechnology and nanoengineering of construction materials," in *Nanotechnology in Construction*: Springer, 2015, pp. 3-13.
- [63] A. S. Dahlan, "Impact of Nanotechnology on High Performance Cement and Concrete," *Molecular Structure*, 2020.DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128896>.
- [64] L. Singh, D. Ali, I. Tyagi, U. Sharma, R. Singh, and P. Hou, "Durability studies of nano-engineered fly ash concrete," *Construction and Building Materials* vol. 194, pp. 205-215, 2019.DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.022>.
- [65] N. Singh, "Properties of cement and concrete in presence of nanomaterials," in *Smart Nanoconcretes and Cement-Based Materials*: Elsevier, 2020, pp. 9-39.
- [66] N. Singh, M. Kalra, and S. Saxena, "Nanoscience of cement and concrete," *Materials today: proceedings*, vol. 4, no. 4, pp. 5478-5487, 2017.DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.003>.
- [67] K. Sobolev and S. P. Shah, *Nanotechnology in construction* (Proceedings of NICOM5). Springer, 2015.
- [68] S. Drissi, T.-C. Ling, K. H. Mo, and A. Eddhahak, "A review of microencapsulated and composite phase change materials: Alteration of strength and thermal properties of cement-based materials," *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, vol. 110, pp. 467-484, 2019.DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.04.072>.
- [69] T. L. Bergman, F. P. Incropera, D. P. DeWitt, and A. S. Lavine, *Fundamentals of heat and mass transfer 6th Edition*, 6th Edition ed. John Wiley & Sons 2011, pp. 60-77, 256-263.
- [70] P. Latha, Y. Darshana, and V. Venugopal, "Role of building material in thermal comfort in tropical climates—A review," *Journal of Building Engineering*, vol. 3, pp. 104-113, 2015.DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2015.06.003>.
- [71] I. Asadi, P. Shafigh, Z. F. B. A. Hassan, and N. B. Mahyuddin, "Thermal conductivity of concrete—A review," *Journal of Building Engineering*, vol. 20, pp. 81-93, 2018.DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2018.07.002>.
- [72] M. Warren, S. Julian, and H. Peter, S. A. d. C. V. McGRAW-HILL/INTERAMERICANA EDITORES, Ed. *Unit Operations of Chemical Engineering Séptima Edición* ed. 2007.
- [73] IEA, "Air conditioning use emerges as one of the key drivers of global electricity-demand growth," <https://www.iea.org/news/air-conditioning-use-emerges-as-one-of-the-key-drivers-of-global-electricity-demand-growth>, 2018.
- [74] M. Song, F. Niu, N. Mao, Y. Hu, and S. Deng, "Review on building energy performance improvement using phase change materials," *Energy and Buildings*, vol. 158, pp. pp. 776-793, 2018.DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2017.10.066>.

- [75] A. Waqas and Z. U. Din, "Phase change material (PCM) storage for free cooling of buildings—A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews* vol. 18, pp. 607-625, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.10.034>.
- [76] L. F. Cabeza, A. Castell, C. d. Barreneche, A. De Gracia, and A. Fernández, "Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, no. 3, pp. 1675-1695, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.018>.
- [77] X. Zhang *et al.*, "Experimental study on thermal and mechanical properties of cemented paste backfill with phase change material," *Journal of Materials Research Technology*, vol. 9, no. 2, pp. 2164-2175, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.12.047>.
- [78] C. Guardia, G. Barluenga, I. Palomar, and G. Diarce, "Thermal enhanced cement-lime mortars with phase change materials (PCM), lightweight aggregate and cellulose fibers," *Construction and Building Materials*, vol. 221, pp. 586-594, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.098>.
- [79] D. Snoeck, B. Priem, P. Dubruel, and N. De Belie, "Encapsulated Phase-Change Materials as additives in cementitious materials to promote thermal comfort in concrete constructions," *Materials and Structures*, vol. 49, no. 1-2, pp. 225-239, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1617/s11527-014-0490-5>.
- [80] L. Olivieri, J. A. Tenorio, D. Revuelta, L. Navarro, and L. F. Cabeza, "Developing a PCM-enhanced mortar for thermally active precast walls," *Construction and Building Materials*, vol. 181, pp. 638-649, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.013>.
- [81] M. Karkri, M. Lachheb, F. Albouchi, S. B. Nasrallah, and I. Krupa, "Thermal properties of smart microencapsulated paraffin/plaster composites for the thermal regulation of buildings," *Energy and Buildings*, vol. 88, pp. 183-192, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2014.11.068>.
- [82] C. Mankel, A. Caggiano, N. Ukrainczyk, and E. Koenders, "Thermal energy storage characterization of cement-based systems containing Microencapsulated-PCMs," *Construction and Building Mater*, vol. 199, pp. 307-320, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.195>.
- [83] X. Bao *et al.*, "Development of high performance PCM cement composites for passive solar buildings," *Energy and Buildings*, vol. 194, pp. 33-45, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2019.04.011>.
- [84] F. Fernandes *et al.*, "On the feasibility of using phase change materials (PCMs) to mitigate thermal cracking in cementitious materials," *Cement & Concrete Composites*, vol. 51, pp. pp. 14-26, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.03.003>.
- [85] B. Šavija and E. Schlangen, "Use of phase change materials (PCMs) to mitigate early age thermal cracking in concrete: Theoretical considerations," *Construction and Building Materials*, vol. 126, pp. 332-344, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.09.046>.

- [86] ASTM-INTERNATIONAL, "ASTM C-31-2011. Standard Practice for Making and Curing Concrete Test Specimens in the Field."
- [87] ASTM-INTERNATIONAL, "ASTM C-618-2003. Standard specification for coal fly ash raw or calcined natural pozzolan for use in concrete.."
- [88] ASTM C-188-2009. *Standard Test Method for Density of Hydraulic Cement.*
- [89] ASTM C-305-1988: *Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency .*
- [90] D. M. Rowe, *Thermoelectrics handbook: macro to nano.* CRC press, 2018.
- [91] ASTM C-109-2008. *Standard test method for compressive strength of hydraulic cement mortars.*
- [92] W. D. Callister, *Ciencia e ingeniería de los materiales.* Reverté, 2019.
- [93] M. H. Maciel, G. S. Soares, R. C. de Oliveira Romano, and M. A. Cincotto, "Monitoring of Portland cement chemical reaction and quantification of the hydrated products by XRD and TG in function of the stoppage hydration technique," *Journal of Thermal Analysis Calorimetry*, vol. 136, no. 3, pp. 1269-1284, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7734-5>.
- [94] K. Scrivener, R. Snellings, and B. Lothenbach, *A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials.* Crc Press, 2018.
- [95] A. L. Loeb, "Thermal conductivity: VIII, a theory of thermal conductivity of porous materials," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 37, no. 2, pp. 96-99, 1954. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.1954.tb20107.x>.
- [96] X. Fu and D. Chung, "Effects of silica fume, latex, methylcellulose, and carbon fibers on the thermal conductivity and specific heat of cement paste," *Cement and concrete research*, vol. 27, no. 12, pp. 1799-1804, 1997. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(97\)00174-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00174-9).
- [97] M. Thommes *et al.*, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure Applied Chemistry*, vol. 87, no. 9-10, pp. 1051-1069, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [98] N. De Belie, J. Kratky, and S. Van Vlierberghe, "Influence of pozzolans and slag on the microstructure of partially carbonated cement paste by means of water vapour and nitrogen sorption experiments and BET calculations," *Cement & Concrete research*, vol. 40, no. 12, pp. 1723-1733, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.08.014>.
- [99] *BSEN 2004 PRODUCTS AND SYSTEMS FOR THE PROTECTION AND REPAIR OF CONCRETE STRUCTURES - TEST METHODS - DETERMINATION OF RESISTANCE TO CARBONATION*, 2004.
- [100] J. Lizarazo-Marriaga, C. Higuera, and P. Claisse, "Measuring the effect of the ITZ on the transport related properties of mortar using electrochemical impedance," *Construction and Building Materials*, vol. 52, pp. 9-16, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.077>.
- [101] G. Song, "Equivalent circuit model for AC electrochemical impedance spectroscopy of concrete," *Cement & Concrete research*, vol. 30, no. 11,

- pp. 1723-1730, 2000.DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00400-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00400-2).
- [102] G. Fajardo, A. Cruz-López, D. Cruz-Moreno, P. Valdez, G. Torres, and R. Zanella, "Innovative application of silicon nanoparticles (SN): Improvement of the barrier effect in hardened Portland cement-based materials," *Construction and Building Materials*, vol. 76, pp. 158-167, 2015.DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.11.054>.
- [103] K. Farzarian, K. P. Teixeira, I. P. Rocha, L. D. S. Carneiro, and A. Ghahremaninezhad, "The mechanical strength, degree of hydration, and electrical resistivity of cement pastes modified with superabsorbent polymers," *Construction and Building Materials*, vol. 109, pp. 156-165, 2016.DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.082>.
- [104] C. Andrade and R. d'Andrea, "Electrical resistivity as microstructural parameter for the modelling of service life of reinforced concrete structures," in *2nd International symposium on service life design for infrastructure*, 2010, pp. 379-388.
- [105] D. Koleva *et al.*, "Correlation of microstructure, electrical properties and electrochemical phenomena in reinforced mortar. Breakdown to multi-phase interface structures. Part II: Pore network, electrical properties and electrochemical response," *Materials characterization*, vol. 59, no. 6, pp. 801-815, 2008.DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2007.06.016>.
- [106] C. Hall, "Water sorptivity of mortars and concretes: a review," *Magazine of concrete research*, vol. 41, no. 147, pp. 51-61, 1989.DOI: <https://doi.org/10.1680/mac.1989.41.147.51>.
- [107] ASTM C-1585-13. *Standard Test Method for Measurement of Rate of Absorption of Water by Hydraulic-Cement Concretes*.
- [108] K. L. Scrivener, "Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification," *Cement and concrete Composites*, vol. 26, no. 8, pp. 935-945, 2004.DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2004.02.029>.
- [109] H. Paksoy, G. Kardas, Y. Konuklu, K. Cellat, and F. Tezcan, "Characterization of concrete mixes containing phase change materials," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2017, vol. 251, p. 012118 (12 pp.)*, 2017: IOP Publishing.
- [110] J. Escalante-Garcia, O. Martínez-Aguilar, and L. Gomez-Zamorano, "Calcium sulphate anhydrite based composite binders; effect of Portland cement and four pozzolans on the hydration and strength," *Cement and concrete Composites* vol. 82, pp. 227-233, 2017.DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.05.012>.
- [111] L. Gómez-Zamorano, G. García-Guillén, and J. Acevedo-Dávila, "Study on the hydration of Portland cement paste replaced with blast furnace slag, fly ash, and metakaolin: effect on the usage of two superplasticizer additives," *ALCONPAT Journal*, pp. 203-218, 2015.
- [112] G. R. de Sensale and I. R. Viacava, "A study on blended Portland cements containing residual rice husk ash and limestone filler,"

- Construction and Building Materials*, vol. 166, pp. 873-888, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.113>.
- [113] A. K. Chatterjee, "X-ray diffraction," *Handbook of analytical techniques in concrete science technology*, pp. 275-332, 2000.
- [114] L. Gómez-Zamorano, G. García-Guillén, and J. Acevedo-Dávila, "Study on the hydration of Portland cement paste replaced with blast furnace slag, fly ash, and metakaolin: effect on the usage of two superplasticizer additives.," *ALCONPAT Journal*, pp. 203-218, 2015.
- [115] J. Escalante-Garcia, O. Martínez-Aguilar, and L. Gomez-Zamorano, "Calcium sulphate anhydrite based composite binders; effect of Portland cement and four pozzolans on the hydration and strength," *Cement & Concrete Composites*, vol. 82, pp. 227-233, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.05.012>.
- [116] J. Silvestre-Albero and F. Rodríguez-Reinoso, "Novel carbon materials for CO₂ capture," *Laboratorio de Materiales Avanzados, Departamento de Química Inorgánica-Instituto Universitario de Materiales.*, vol. Universidad de Alicante, Ap. 99, E-03080 Alicante (Spain). 2012.
- [117] A. Merah and B. Krobba, "Effect of the carbonation and the type of cement (CEM I, CEM II) on the ductility and the compressive strength of concrete," *Construction and Building Materials* vol. 148, pp. 874-886, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.098>.
- [118] *ANSI/ASHRAE Thermal Environmental Conditions for Human Occupancy Standard 55-2017*.
- [119] *NMX-C-460-ONNCCE-2009 Industria de la Construcción - Aislamiento Térmico - Valor "R" para las Envoltentes de Vivienda por Zona Térmica para la República Mexicana - Especificaciones y Verificación*.