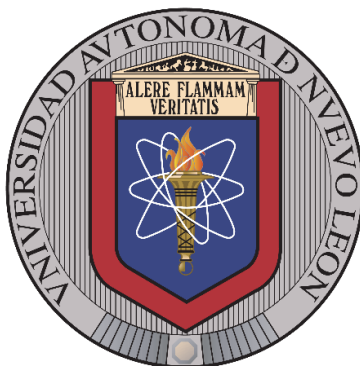


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



**DESARROLLO DE UN CEMENTANTE HÍBRIDO BASE PUZOLANAS Y CPO
EN MEZCLAS ACTIVADAS ALCALINAMENTE CON ADICIONES DE
HIDRÓXIDO DE CALCIO Y ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE**

Por

ANGEL EMMANUEL ROJAS MARTÍNEZ

**Como requisito parcial para obtener el Grado de MAESTRO EN CIENCIAS
con Orientación en Materiales de Construcción**

Junio, 2022

AGRADECIMIENTOS

Primeramente, quiero agradecer a Dios, por darme la fortaleza, la oportunidad y principalmente la salud en esta época de pandemia, para poder realizar esta investigación. Por darme la fé que me hacía falta y apoyarme en el cuando más lo necesitaba.

Quiero agradecer a mis padres Leticia Martínez y Angel Estrada, por apoyarme en esta decisión, que si bien, no era del toda buena su idea al principio, estuvieron conmigo apoyándome a lo largo del tiempo que la misma requirió. El apoyo va más allá de lo económico, que si bien es importante, fue más su comprensión lo que me ayudó a seguir adelante.

Quiero agradecer a mi novia Sofía Rivera, por estar conmigo a lo largo mi carrera y mi posgrado, por su motivación, su apoyo incondicional, su cariño, su paciencia y sobretodo su comprensión en la decisión de seguir el camino de la investigación. También a su familia, por apoyarme en mi decisión de estudiar un posgrado, por su amor y su cariño.

Al Dr. J. Rodrigo González López, por seguir creyendo en mí, por permitirme sersu asesorado y continuar alimentando mi sed de conocimiento, por todo su apoyo y dedicación y por permitir compartir este proyecto de investigación para desarrollarlo en conjunto.

Al Dr. Miguel Guerra Cossío, por su apoyo incondicional a lo largo del proyecto, por compartir su conocimiento, por su apoyo y sus enseñanzas, así como los consejos y la oportunidad de aprender nuevas técnicas que enriquezcan mi conocimiento.

Quiero agradecer también al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por haberme otorgado la beca para el desarrollo de mi investigación, por haber financiado mi maestría y apoyarnos en las necesidades que se nos presentaran.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León, así como a la Facultad de Ingeniería Civil y el Instituto de Ingeniería Civil, por haberme permitido realizar mis estudios de posgrado de maestría, así como por la atención otorgada en cada uno de los procesos.

Al Laboratorio de Investigación de Materiales de Construcción del IIC, por haberme facilitado el espacio, el tiempo y los equipos a lo largo de la investigación para la realización de pruebas y análisis de resultados, por su atención y su paciencia.

DEDICATORIA

Dedico este trabajo principalmente a mi abuela Carmen Estrada, a mi familia, a mis amigos y a todos aquellos que confiaron en mí. También dedicado a los que no confiaron, pues he demostrado que no importa la edad o el pasado, sino la dedicación y la pasión por hacer lo que más disfrutas lo que te puede llevar a alcanzar tus metas.

Se lo dedico a mis padres, que tuvieron fé en mí, que a pesar de vivir momentos difíciles por la pandemia, nunca dejaron de apoyarme he hicieron sacrificios para hacer posible que continuara mis estudios de posgrado, que vean mis logros como los suyos, puesto que desde niño, siempre se preocuparon por darme una educación de calidad, y hoy en día podemos disfrutar de sus frutos y festejar nuestros logros. A mis hermanos Julio y Jonathan, por siempre motivarme, recordarme lo que soy y estar al pendiente de mi trabajo. A mi ahijado Aaron, que en el encuentro otro motor para seguir adelante e ir por más, para dejarle un ejemplo de superación y de pasión por lo que uno quiere.

“Hoy es un buen día para hacer ciencia”

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
AGRADECIMIENTOS	2
DEDICATORIA.....	4
LISTA DE TABLAS	7
LISTA DE FIGURAS	8
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	10
1.1 Planteamiento del Problema	12
1.2 Justificación	15
1.3 Hipótesis.....	18
1.4 Objetivos	18
1.4.1 Objetivo General	18
1.4.1 Objetivos Específicos	18
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	20
2.1 Construcción Tradicional	20
2.1.1 Cemento Portland	20
2.1.2 Composición del Cemento Portland	21
2.1.3 Hidratación del Cemento Portland	22
2.2 Construcción Sostenible y Ecoeficiente	26
2.2.1 Cementos Suplementarios	29
2.2.1.1 Ceniza Volcánica y Pumicita	30
2.2.1.2 Ceniza Volante.....	32
2.2.1.3 Hidróxido de Calcio.....	34
2.2.2 Cementos Alternativos	36
2.2.2.1 Cementos de Aluminato, Sulfoaluminato y Sulfualuminato de Belita.	37
2.2.2.2 Cementos Activados Alcalinamente	38
2.2.2.3 Cementos Activados Alcalinamente con Alto Contenido de Calcio.....	39
2.2.2.3 Hidratación y Productos de Reacción de los CAA base EAH	40
2.2.2.4 Cementos Activados Alcalinamente con Bajo Contenido de Calcio	42
2.2.2.5 Hidratación y Productos de Reacción de los CAA base CV	42
2.2.2.6 Cementos Híbridos	44
2.2.2.6 Hidratación y Productos de Reacción de los Cementos Híbridos	44
2.3 Aditivos	46

2.3.1 Aditivo Superplastificante	48
2.2.2.6 Aditivo Superplastificante base Naftaleno	50
2.2.2.6 Aditivo Superplastificante base Policarboxilato	52
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	56
3.1 Técnicas de caracterización, pruebas y equipos	57
3.1.1 Técnicas de caracterización	57
3.1.2 Pruebas Físicas, Químicas y Mecánicas	60
3.2 Materiales.....	62
3.3 Desarrollo Experimental.....	65
3.3.1 Etapa 1: Preparación de la Materia Prima	65
3.3.2 Etapa 2: Pastas de Cemento Híbrido	66
3.3.3 Etapa 3: Morteros de Cemento Híbrido.....	71
CAPÍTULO 4. RESULTADOS	74
4.1 Etapa 1: Preparación de la Materia Prima	74
4.1.1 Molienda.....	74
4.1.2 Fluorescencia de Rayos X (XRF)	77
4.1.3 Difracción de Rayos X (XRD)	79
4.1.4 Análisis Termogravimétrico y Térmico Diferencial (TGA-DTA)	82
4.1.5 Microscopio Electronico de Barrido (SEM).....	83
4.1.6 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	85
4.1.7 Reactividad Pozolánica	87
4.2 Etapa 2: Pastas de Cemento Híbrido.....	90
4.2.1 Resistencia a la Compresión.....	91
4.2.2 Calorimetría Isotérmica (IC)	98
4.2.2 Difracción de Rayos X (XRD)	104
4.3 Etapa 2.1: Pastas de Cemento Híbrido con Ca(OH)₂.....	107
4.2.1 Resistencia a la Compresión.....	107
4.3.2 Calorimetría Isotérmica (IC)	112
4.4 Etapa 3: Mortero de Cemento Híbrido	116
4.4.1 Determinación de la relación w/b	116
4.4.2 Fluidez.....	118
4.4.3 Calorimetría Isotérmica	121
4.4.4 Resistencia a la compresión.....	125
BIBLIOGRAFÍA.....	127

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
Tabla I. Producción de cemento en México del 2013-2019. Banco de Información Económica INEGI. [28]	16
Tabla II. Composición química del clinker del cemento Portland [52].	22
Tabla III. Dosificación de Pastas de Cemento Híbrido Etapa 2.....	67
Tabla IV. Dosificación de Pastas de Cemento Híbrido Etapa 2.1	70
Tabla V. Dosificación de Mortero de Cemento Híbrido Etapa 3.....	71
Tabla VI. Análisis químico de los materiales	77
Tabla VII. Especificación de la CSA para Ceniza Volante	78
Tabla VIII. Reactividad puzolánica de la materia prima en MPa	88
Tabla IX. Nomenclatura de las mezclas.....	90
Tabla X. Resistencia a la compresión de especímenes Etapa 2	93
Tabla XI. Resistencia a la compresión de especímenes Etapa 2.1.....	108
Tabla XII. Tiempo de fraguado de los morteros de cemento híbrido ... ¡Error! Marcador no definido.	
Tabla XIII. Fluidez de los morteros de cemento híbrido	119
Tabla XIV. Resistencia a la compresión de los morteros de cemento híbrido	125

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 1. Tasa de hidratación en función del tiempo dado por las mediciones de calorimetría isotérmica [55].	24
Figura 2. Adaptación de la representación esquemática de la evolución de calor durante la hidratación del cemento [64].	25
Figura 3. Modelo Teórico para el Mecanismo de Reacción de la Escoria Activada Alcalinamente	41
Figura 4. Acción del superplastificante sobre las partículas de cemento. a) Partículas de cemento floculadas; b) dispersión de las partículas de cemento por la fuerza de repulsión generada por el superplastificante cargado negativamente; c) liberación del agua atrapada	49
Figura 5. Síntesis de SPNs. (a) Sulfonación de naftaleno con ácido sulfúrico y (b) policondensación en presencia de formaldehído.	51
Figura 6. Síntesis de SPNs. (a) Sulfonación de naftaleno con ácido sulfúrico y (b) policondensación en presencia de formaldehído.	53
Figura 8. Curvas de Molienda de la CV, TPJ y AV	75
Figura 9. Distribución del Tamaño de Partícula de la CV, TPJ y AV	77
Figura 10. Difracción de Rayos X de la materia prima.	80
Figura 11. Análisis TGA-DTA de la materia prima. a) CPO; b) CV; c) TPJ; d)AV	83
Figura 12. Morfología por SEM de la materia prima.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura 13. Reactividad puzolánica de la materia prima en porcentaje	89
Figura 14. Resistencia a la compresión Etapa 2: Mezclas activadas con agua	94

Figura 17. Calorimetría Isotérmica del TPJ con diferentes activadores	99
Figura 18. Calorimetría Isotérmica del CPO con diferentes activadores.....	101
Figura 19. Calorimetría Isotérmica de diferentes proporciones de cementantes con 4% Na_2SO_4	104
Figura 20. XRD del CPO activado con agua y 4% de Na_2SO_4 . A=Alita; B=Belita; C=Calcita; C-S-H; Gel Amorfo; E=Ettringita; P=Portlandita.	106
Figura 21. Resistencia a la compresión en MPa de mezclas con TPJ Etapa 2.1.....	109
Figura 22. Resistencia a la compresión en MPa de mezclas con AV Etapa 2.1	111
Figura 23. Calorimetría Isotérmica de mezclas ternarias de TPJ con $\text{Ca}(\text{OH})_2$	115
Figura 24. Fluidez de mortero de cemento híbrido con diferentes relaciones w/b	117

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

El cemento Portland (CP) es un producto fabricado a base de materia prima natural, como son: la caliza y la arcilla, que pasan por un proceso de calcinación a aproximadamente 1450°C para obtener el clínker, mismo que se mezcla con yeso para controlar el fraguado y son sometidos a una molienda en conjunto para producir el CP [1]. Dentro de este procedimiento de fabricación del clínker, se producen gases de efecto invernadero (GEI) como CO₂, SO₂, NO_x [2] en relación 1:1, es decir, que por cada kilogramo de clínker, se produce en conjunto un kilogramo de GEI, aunado a esto, la cantidad de energía generada dentro de este proceso de fabricación es excesiva (alrededor de 3.2-3.5 GJ/t de clínker [1]), sin contar la energía de explotación de la caliza y la arcilla, y la energía de la molienda final. Es por esto por lo que fue necesaria la implementación de nuevas estrategias para la mitigación de GEI y la reducción en el consumo de energía, es decir, la creación de productos amigables con el ambiente, que usen su materia prima de manera eficiente y no comprometan los recursos de las generaciones futuras. Con esto se motivó la creación de productos ecoeficientes y sostenibles [2]. Los primeros productos que satisfacían al menos uno de estos requisitos fueron los cementos mezclados al sustituir un porcentaje de CP, de máximo un 40% en el caso de las puzolanas según la norma ASTM C595, aunque implicaban varios problemas como pérdida de trabajabilidad, baja resistencia y altas adiciones de agua o aditivos. Después, entre otros cementantes se desarrollaron los cementos activados alcalinamente, como los geopolímeros, que podían sustituir completamente al CP y satisfacían la mitigación de los GEI, al utilizar materia prima como residuos industriales, sin embargo su fabricación implicaba conocimiento especializado para la elaboración de soluciones alcalinas y una alta demanda de energía

debido a los tratamientos de curado térmicos, además, en algunos casos presentaban problemas de trabajabilidad, eflorescencias y baja resistencia a comparación de un cemento convencional. Fue a partir de esto que se comenzaron a investigar otras posibles estrategias que satisficieran las problemáticas de los cementos convencionales, mezclados y activados alcalinamente, dando paso a lo que conocemos ahora como cementos híbridos [3]–[5]. Estos cementos a diferencia de los mezclados y los activados alcalinamente, sustituyen al CP en porcentajes de hasta 70% [3], dejando el porcentaje establecido de CP para ayudar al fraguado inicial de estos cementos evitando el uso de curado a temperatura (25-100°C). Así mismo, las sustituciones pueden ser con puzolanas naturales o artificiales (como residuos industriales) activadas alcalinamente y llegando a obtener valores de resistencia muy cercanos a los de un cemento convencional. Esto, debido a que la cinética de hidratación de los cementos híbridos es diferente a la del CP, más lenta que la de una activación de un geopolímero de escoria de alto horno, más rápida que la de una ceniza volante, ambos activados alcalinamente, y al ser una combinación de CP+Puzolana, con altos porcentajes de puzolana y un activador alcalino, coexisten los productos de hidratación de ambos materiales (C-S-H, por parte del CP y (M)-A-S-H por parte de la puzolana (M = metal alcalino) hasta un punto de estabilidad donde se produce un gel amorfo C-A-S-H o (N,C)-A-S-H [4] termodinámicamente estable con buenas propiedades de resistencia y durabilidad que presentan una opción viable para la fabricación de un producto ecoeficiente y sostenible.

1.1 Planteamiento del Problema

El desarrollo de la infraestructura en la sociedad se ha logrado con el uso de recursos naturales para los distintos materiales de construcción [6], lo que a su vez, ha llegado a tener las consecuencias ambientales que vivimos actualmente, como son: la sobreexplotación de recursos naturales, destrucción de la capa de ozono, calentamiento global y contaminación del aire por la liberación de GEI, además de contaminación del subsuelo y el agua por la lixiviación de metales pesados en los residuos industriales [7]. Todo esto debido a que los procesos que van desde la extracción de los recursos, la fabricación de productos y la disposición final de los residuos, han generado dentro del ciclo de los materiales un residuo contaminante [8].

A raíz de estas problemáticas, en 1972 la ONU convocó a la primera Conferencia sobre el Medio Ambiente y el Hombre [6]. A partir de esa década se comenzó a establecer una nueva ideología que con el tiempo se conocería como desarrollo sostenible y ecoeficiente [9]. Una vez que se comenzaron a establecer las ideas de poder obtener un desarrollo en la infraestructura, sin comprometer al medio ambiente, fue que se comenzaron a utilizar nuevos tipos de materiales en el ámbito de la construcción, como son: Materiales Cementantes Suplementarios (MCS) [10], Geopolímeros (GP) [11] y Activaciones Alcalinas (AA) [11]. Los MCS pueden ser: cenizas de bagazo de caña, cenizas volantes, cenizas de cáscara de arroz, escorias, caliza, metacaolín, humo de sílice, cenizas volcánicas, pumicitas entre otras puzolanas naturales o artificiales [10], [12], [13]. En el caso de la ceniza volante (CV), existen las CV tipo C y F, donde su principal diferencia es en el contenido de calcio, más alto en el tipo C y más bajo en el tipo F (ASTM C618), lo que afecta el proceso de reacción en los geopolímeros permitiendo un fraguado más rápido y una alta resistencia temprana en las CV tipo C en comparación con las tipo F

[14]. Esta característica termina siendo un parteaguas en la decisión de su uso, dejando como única opción de las CVs tipo F la disposición en vertederos y rellenos sanitarios. Por otro lado, en el caso de las cenizas volcánicas y pumicitas, su uso se centra principalmente como agregados [15], [16], desaprovechando su potencial en relación a sus propiedades cementantes y siendo principalmente estos materiales, objeto de investigación para su uso como cementantes alternativos. A diferencia de los geopolímeros y los activados alcalinamente, los MCS se encuentran en porcentajes bajos (<40%) y su hidratación parte usualmente del uso de agua. Respecto a los geopolímeros y activaciones alcalinas, se suelen usar los mismos materiales que los MCS pero a diferencia de ellos, los porcentajes de sustitución pueden ser totales (100%) y su hidratación depende principalmente de una solución alcalina que genere un entorno con un pH alto (>11) aunado a un curado a temperaturas de hasta 100°C [17] que permite la disolución y precipitación de geles amorfos ((C, N)-A-S-H). Estos productos mitigaron parcialmente los problemas ambientales derivados de la producción de materiales cementantes por un tiempo, sin embargo, se comenzaron a observar algunos problemas a partir de que se investigó su comportamiento, desde la fabricación hasta su durabilidad a largo plazo. Dentro de estas problemáticas se encuentran algunas como son: la economía, respecto al costo del transporte y el precio de la materia prima, así como su baja competencia dentro del mercado [18]; los productos, en relación a la durabilidad, específicamente su baja resistencia a la corrosión y la degradación/disolución de los productos de hidratación debido a su exposición a ácidos clorhídricos, así como la pérdida de trabajabilidad por la disminución de reacción en las puzolanas [19]; la energía necesaria para la obtención de la materia prima, la fabricación de activadores alcalinos como silicatos, así como el uso de energía para el curado a temperatura de los geopolímeros [1],

[20]; y el medio ambiente, debido a la lixiviación de metales pesados dentro del subsuelo [21]. Debido a que estos productos presentaban al menos uno de estos problemas, se siguió investigando la creación de un nuevo producto que igualará o superará las características o propiedades de los productos alternativos y el CP, sin perder el enfoque de la sostenibilidad y ecoeficiencia. Fue así como se comenzaron a investigar los Cementos Híbridos (CH), un cementante actualmente en desarrollo que se compone de una mezcla de CP (~ 30%) y cementantes alternativos (MCS) mezclados con un activador alcalino [22], que a diferencia de la cinética y productos de hidratación del CP (C-S-H) o los geopolímeros ((C,N)-A-S-H), en este producto coexisten ambos geles amorfos en edades tempranas y a edades tardías se estabilizan termodinámicamente en un gel amorfo C-A-S-H [3]. Donde la presencia del CP genera un efecto positivo en la activación de las cenizas volantes a temperatura ambiente debido a que durante la cinética de hidratación, la energía de esta reacción a su vez activa las reacciones químicas que dan paso a la hidratación de las puzolanas en medios alcalinos [23]. Así mismo, se siguió mejorando este tipo de productos en vista de que era necesario el conocimiento para la elaboración preliminar de soluciones alcalinas como parte de la fabricación de cementos alcalinos [24]. Debido a este método “two-part” (elaboración previa de soluciones alcalinas) fue que se creó el método “one-part”, donde solo se necesita una mezcla de sólidos además del agua. La mezcla de sólidos se basa en un precursor de aluminosilicatos y un activador alcalino en sólido a los cuales solo se les agrega agua. Con esto se estarían reduciendo los tiempos de fabricación, el manejo y la exposición a soluciones alcalinas peligrosas [25] y dando paso a un método de fabricación y producto similar al cemento convencional con potencial comercializable.

Esta investigación se centra en este tipo de material, el cual tendrá como base el CP en un máximo de 30%, en presencia de un activador alcalino (Na_2SO_4 o K_2SO_4), reduciendo así las emisiones de GEI y el uso excesivo de energía en la fabricación [19]; una puzolana natural (Tepojal o Arena Volcánica) o artificial (CV), que contribuya al aprovechamiento de residuos en la extracción de recursos naturales, procesos industriales y a densificar la matriz cementante; la adición de hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), que influya en la cinética de hidratación, aumentando la generación de calor/energía, pH y a su vez, en la disolución de las puzolanas; un aditivo superplastificante base policarboxilato o naftaleno, que ayude a la trabajabilidad de la mezcla y haciendo uso del método one-part que permita reducir los tiempos y energía dentro del proceso de fabricación [26]. Esto con el fin de desarrollar un producto que determine el uso eficiente del activador, la puzolana natural y el aditivo, que generen los resultados de mayor desempeño conforme a la trabajabilidad, el tiempo de fraguado, resistencia a la compresión y evitando la generación de eflorescencia respecto a los productos con el mismo consumo de cemento.

1.2 Justificación

El cemento Portland ha sido por mucho el material de construcción más utilizado para satisfacer la demanda de la infraestructura de edificios residenciales de gran altura o espacios y viviendas [20]. Como se mencionó en la problemática, se espera reducir la cantidad de producción de cemento Portland debido al alto consumo de energía y generación de CO_2 , el cual obtuvo un récord en 2017 al generar 53.5 Gt afectando directamente al cambio climático [9], en vista que actualmente, tomando en cuenta la última cifra del INEGI del año 2019, solo en México se generaron 45.2 millones de

toneladas de cemento y en los últimos 6 años el promedio anual de emisiones de CO₂ en México fue de aproximadamente 44 millones de toneladas, tal como se observa en la Tabla I [27], donde la industria del cemento generó en promedio el 7% global en emisiones de CO₂ y que además del CO₂ también se emiten otros GEI como son: SO₂ y NO_x [28]–[30].

Tabla I. Producción de cemento en México del 2013-2019. Banco de Información Económica INEGI. [27]

Año	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
Producción	41,064,568	43,306,810	46,345,232	47,715,175	48,358,006	48,327,860	45,231,144
Tasa de Crecimiento		5.46%	7.02%	2.96%	1.35%	-0.06%	-6.41%
Capacidad	81.69	85.64	85.10	85.19	84.45	82.16	80.73
Número de Plantas	36	36	36	36	36	38	38

Aunado al problema de la generación de los GEI, también existe la problemática en la falta de aprovechamiento de los residuos industriales (CV) y puzolanas naturales que actualmente no cuentan con un valor comercial en la industria cementante (ceniza volcánica y tepojal). En primer lugar tenemos la ceniza volante, la cual se tiene evaluado en 2018 una producción mundial de 800 millones de toneladas, que tiene un promedio global de utilización de aproximadamente el 25% [31]–[33], y el resto tiene una disposición final en vertederos, lo que representa una problemática ambiental debido a que algunas de estas cenizas cuentan con cantidades significativas de arsénico, cadmio, plomo, mercurio y selenio [34]–[36], los cuales pueden lixiviar en el subsuelo y llegar a contaminarlo, así como también al aire, el agua y a los seres vivos [37]. En segundo lugar tenemos las cenizas volcánicas y el tepojal, que son materiales de origen volcánico (piroclásticos) donde su composición se basa principalmente en sílice y alúmina resultando ser aluminosilicatos, los cuales forman aproximadamente el 60% de la corteza terrestre [38]. Por otro lado, los depósitos de estas puzolanas volcánicas naturales

representan aproximadamente el 0.84% de los suelos del mundo (124 millones de hectáreas) [39] presentes comúnmente en países como Irán, Camerún, Japón, China, Arabia Saudita, Turquía, Jordania, Italia, Grecia, Estados Unidos, México, Chile, Ecuador y Colombia, entre otros [40]. Las partículas de estos materiales de origen volcánico en el aire contaminan el mismo, causando enfermedades como neumoconiosis (enfermedad producida por la acumulación de polvo en los pulmones). También, puede contaminar la vegetación, el agua subterránea y el suelo debido a la lixiviación de metales pesados como cobre, cadmio y arsénico. En comparación con otras puzolanas, las cenizas volcánicas y el tepojal son de fácil acceso y tienen la ventaja de ser extraídos a bajo costo debido a que se generan en la superficie y se evita la necesidad de una extracción a cielo abierto como en el caso de las arcillas [38], [41], [42].

A partir de estas problemáticas expuestas hace aproximadamente 50 años [6], se comenzaron a investigar los materiales cementantes suplementarios (MCS) [10] y los cementos activados alcalinamente (CAA) o geopolímeros [43]–[45]. El problema con este tipo de cementantes es que requieren una cantidad mayor de energía al curar a temperatura de hasta 100°C, la fabricación de una solución alcalina y una resistencia usualmente por debajo del cemento portland [46], [47]. Por este motivo, en este trabajo se propone el desarrollo de un producto con aplicaciones comerciales, como es el cemento híbrido base cemento portland (~30%) en sustitución de una puzolana activada con polvos alcalinos, debido a que con esto se espera lograr un producto sostenible, con mayor ciclo de vida y ecológico. También, sería ecoeficiente al reducir la aplicación de energía usando el método “one part”, generando un producto más económico, socialmente aceptable, sin comprometer los recursos naturales de las generaciones futuras y que puede ser competencia contra un cemento de un mismo consumo de CP.

1.3 Hipótesis

El cementante híbrido de hasta un 70% de puzolanas naturales y/o artificiales en sustitución del cemento Portland en mezclas activadas con polvos alcalinos y la adición de un aditivo superplastificante e hidróxido de calcio, desarrollará una microestructura homogénea que mejorará las propiedades mecánicas, evitando la eflorescencia y pérdida de la trabajabilidad contra un mismo consumo de cemento convencional.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo General

Establecer el efecto de las dosificaciones en el cementante híbrido base cemento Portland con sustituciones de puzolanas y la posible adición de un aditivo superplastificante sobre la homogeneidad y estabilidad de la microestructura y las propiedades mecánicas y de durabilidad evitando la eflorescencia y pérdida de trabajabilidad.

1.4.1 Objetivos Específicos

1. Analizar las características de la materia prima a un tamaño de partícula aproximado al del CPO en el caso de las puzolanas, así como los aditivos superplastificantes mediante el uso de las técnicas de XRD, XRF, DTA-TGA, SEM-EDS, DTP, FTIR y Densidad, para establecer una relación de sus características microestructurales y mineralógicas con los resultados.

2. Comparar las cantidades, tipo de puzolana, activador alcalino y adición de Ca(OH)_2 que presente la resistencia a la compresión más alta en pastas, limitando la eflorescencia en su interacción con las pastas de cementantes híbridos mediante su caracterización por XRD, SEM, IC y FTIR.
3. Evaluar microestructuralmente los morteros de cementante híbrido, en base a la mejor dosificación del objetivo anterior, el tipo y cantidad de aditivo superplastificante que otorgue las mejores propiedades mecánicas y de trabajabilidad en base a la resistencia a la compresión, fluidez, fraguado y su caracterización por XRD, SEM, IC y FTIR.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1 Construcción Tradicional

La construcción tradicional, como su nombre lo indica, es una costumbre que se transmite de generación en generación, es una idea implícita en la sociedad que se convierte en una creencia y que puede ser difícil de cambiar debido al tiempo que se ha utilizado. En el caso de la construcción, la tradición radica en el uso de concreto como uno de los materiales de construcción más utilizado en el mundo [48] desde su descubrimiento a principios del siglo XIX y el del concreto reforzado en 1849, comenzó una época de desarrollo en la infraestructura a base de concreto [49]. A raíz de estos descubrimientos, se fueron obteniendo una serie de patentes para cada uno de los procedimientos en la fabricación del concreto, nuevas propiedades del concreto y materiales que pudieran sustituir o adicionar, pero a su vez, aumentaban la demanda en la fabricación del cemento, siendo este el componente principal y más importante del concreto, incrementando significativamente su consumo sin saber las consecuencias que esto traería a la actualidad.

2.1.1 Cemento Portland

El Cemento Portland (CP) llamado así, debido a su similar coloración en estado endurecido de la piedra caliza de la isla de Portland, fue patentado en 1824 por el albañil inglés Joseph Aspdin. La PCA (Portland Cement Association), en su primera edición de 2004, menciona que “los cementos Portland son cementos hidráulicos compuestos principalmente de silicatos de calcio hidratados como producto final” [50], aunque la definición oficial de la American Society for Testing Materials es la siguiente “el cemento

Portland es el producto obtenido por clínker finamente pulverizado producido por la calcinación a fusión incipiente de una mezcla íntima y adecuadamente proporcionada de material argiláceo y calcáreo, sin adición posterior a la calcinación, excepto agua y yeso calcinado o no calcinado” [51]. Estos cementos tienen la propiedad de fraguar y endurecer al contacto con el agua, debido a una serie de reacciones químicas en conjunto con el sulfato de calcio, agregado como retardante de una de las fases del cemento. Para conocer un poco más del proceso de hidratación del cemento y como obtiene la propiedad de aglomerante, importante en la elaboración de pastas, morteros y concretos, tenemos que conocer su composición.

2.1.2 Composición del Cemento Portland

El cemento Portland consta de dos materiales, el clínker y yeso. El yeso (sulfato de calcio dihidratado, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), se agrega para controlar el fraguado con porcentajes que varían del 3.5-4% [52]. El clínker, por otra parte, consta de 4 compuestos básicos, que son: calcio, sílice, alúmina y hierro, los cuales pueden provenir de distintas fuentes, pero las más comunes son de la caliza y la arcilla [50]. Pasado el proceso de calcinación, se añade el yeso y se pulveriza a un tamaño de 45 micrómetros en promedio, con lo cual se obtiene el cemento Portland con sus cuatro fases principales: Silicato tricálcico (C_3S), silicato dicálcico (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A) y ferroaluminato tetracálcico (C_4AF), los porcentajes medios de composición química de las mismas se muestra en la Tabla II.

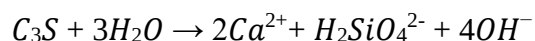
Tabla II. Composición química del clinker del cemento Portland [52].

Fase	Fórmula	Abreviatura	Rango	Valor medio
Silicato tricálcico	3CaO SiO ₂	C ₃ S	46-79	61
Silicato bicálcico	2CaO SiO ₂	C ₂ S	5 –30	15
Ferritoaluminato tetracálcico	4CaO (Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃)	C ₄ (A,F)	4-16	8
Aluminato tricálcico	3CaO Al ₂ O ₃	C ₃ A	6-18	12
Cal libre	CaO	C	0,1-4	1
Óxido de magnesio libre	MgO	M	0,7-1,5	1,5

2.1.3 Hidratación del Cemento Portland

La hidratación del cemento Portland (CP) es un conjunto de reacciones químicas, las cuales pueden ser en serie, en paralelo o en algo más complejo [53], de modo que, en ciertos momentos, las reacciones se generan al mismo tiempo y otras veces hay reacciones que dependen de una reacción previa. La mayoría de las explicaciones de la cinética de hidratación del cemento Portland, se centran en la cinética de hidratación del silicato tricálcico (Ca₃SiO₅ o C₃S) debido a que el C₃S, denominado alita, representa del 50-70% en masa del CP [53]. Otro aspecto por el cual se hace énfasis a este proceso de hidratación es debido a que la alita (C₃S) en mayor cantidad, junto con la belita (C₂S) son los encargados de dominar de manera inicial el fraguado y la resistencia con la formación del gel de silicato de calcio hidratado (C-S-H) [53], siendo este el principal producto de hidratación del CP.

La hidratación del CP consta de un mecanismo de 4 fases (Figura 1): (1) reacción inicial, (2) periodo de reacción lenta e inducción, (3) periodo de aceleración, y (4) periodo de desaceleración. Dentro de la primera fase de reacción inicial, el C₃S entra en contacto con el agua, generando una señal exotérmica que se puede visualizar en la calorimetría isotérmica de la Figura 1. Debido a la hidratación del polvo de CP y a la disolución del C₃S al reaccionar con el agua, se genera una entalpía de disolución con valor de 138 kJ/mol [53], según la reacción de:



Tal como se observa en la Figura 1, una vez que es alcanzada una alta y rápida generación de calor por la reacción de C_3S al contacto con el agua, se observa una disminución de calor, proveniente del periodo de reacción lenta. Este periodo sigue en investigación, pero se tienen algunas hipótesis por las que ocurre esta disminución de calor, donde se sigue produciendo una reacción, pero de manera lenta. Una de estas hipótesis es la de la barrera metaestable [54]. Stein [55] y Jennings [56] argumentaron esta hipótesis declarando que la desaceleración después de la reacción inicial se debe a una rápida formación de una capa delgada de un silicato hidratado metaestable. En 2010, Bellmann y col. [57] examinaron pastas de CP y nanopartículas de C_3S en agua. Utilizando la resonancia magnética nuclear, se demostró que al menos en las nanopartículas de C_3S , su hidratación consta de dos etapas: la formación de una fase de silicato hidratado, seguido de la conversión de esta fase en C-S-H una vez que se concentra suficiente calcio. Con esto se reforzó la hipótesis de una barrera metaestable, la cual es semipermeable, dejando pasar al Ca^{2+} y al agua, siendo impermeable para los iones de silicato, los cuales se acumulan generando un gel rico en silicato, menos denso que el C_3S , y por presión osmótica, debido a la diferencia de presiones, se produce la ruptura de esta capa metaestable permitiendo que los iones de silicato atrapados reaccionen con la solución rica en calcio y agua, comenzando a producir el gel C-S-H estable [54]. Aunque esta hipótesis ha sido desaprobada por algunos científicos debido a la falta de evidencia y a evidencia que puede refutar la teoría, se ha encontrado otra teoría, la teoría de la disolución y nucleación, donde la formación de núcleos en la superficie controla la reacción a edades tempranas, siendo el crecimiento de los núcleos el factor limitante en la curva de inducción [58], [59]. Esto evidenciado visualmente por la formación de área rugosas en las primeras reacciones del C_3S al contacto con el agua debido al alto grado de disolución y a la

solución insaturada que se puede reflejar cuando comienza a bajar la curva de calorimetría, conforme va bajando el grado de disolución disminuye la solución insaturada y la generación de calor hasta su punto más bajo donde se encuentra el equilibrio y se crean superficies con pasos ligeramente marcados [60]. Así mismo, en el margen del periodo de reacción lenta se encuentra el periodo de inducción, donde la disolución sigue actuando y la concentración de calcio y álcali (OH^-) aumenta. En este momento es cuando la velocidad en la cinética de reacción disminuye y la concentración de los iones de Ca^{2+} se sobresaturan, dando paso a la generación de etringita alrededor de las partículas de clínker y disminuyendo la cantidad de iones de Ca^{2+} . Con esta reacción es con la que se da paso al periodo de aceleración.

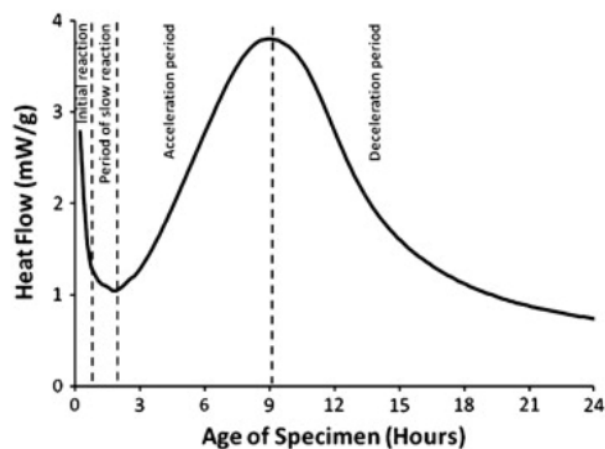
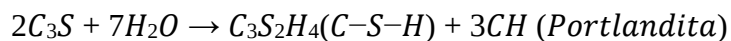


Figura 1. Tasa de hidratación en función del tiempo dado por las mediciones de calorimetría isotérmica [55].

La etapa de aceleración, consiste en la nucleación del C-S-H y en el crecimiento de los cristales de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ provenientes de la reacción del C_3S de alta solubilidad atrapado dentro de la barrera metaestable, con el agua y el calcio, tal como se ve en la siguiente fórmula:



Esta nucleación, según los estudios de Bullard [61], ocurre en solo unos minutos iniciado el periodo de N+G (Nucleación + Crecimiento), con esto se sugirió que la polimerización de silicato puede ser un mecanismo importante en la transición a la cinética de N+G [53]. Una vez que se llega a la etapa de N+G, la cinética de hidratación depende de la velocidad en la que se llenan los espacios disponibles, lo que se convierte en una variable importante, y esto se pudo explicar por Bishnoi y Scrivener [62] al mostrar el efecto del tamaño de partícula en la cinética temprana.

En una última fase se produce la desaceleración, dentro de esta fase es importante tener en cuenta el tamaño de la partícula, debido a que las partículas menores a 3 µm se consumen en las primeras 10 horas, y las menores a 7 µm en las primeras 24 horas [63]. Aquí se sigue generando una reacción con menor velocidad debido a que las reacciones químicas pasan a depender de un proceso de difusión y la precipitación de otros productos de hidratación, como es el monosulfato (AFm) [53]. De manera visual se pueden observar los productos de hidratación según la etapa correspondiente en la Figura 2.



Figura 2. Adaptación de la representación esquemática de la evolución de calor durante la hidratación del cemento [64].

2.2 Construcción Sostenible y Ecoeficiente

Uno de los problemas más importantes en el planeta está relacionado con el incremento de la temperatura del aire debido al incremento del dióxido de carbono (CO_2) en la atmósfera [65] tomando en cuenta que al comienzo del siglo XVIII el nivel de concentración de CO_2 en la atmósfera era de 280 ppm y en la actualidad se registra en 430 ppm, lo cual se puede considerar en un aumento de 0.5 ppm/año, sin embargo, los últimos años el aumento ha sido de 2 ppm/año, por lo que se espera que para el año 2050 la concentración de CO_2 en la atmósfera sea de 550 ppm [66]. Con este aumento y el incremento de la tasa de concentración, se espera que impacte en muchos aspectos como el aumento en el nivel del mar [67], largos periodos de sequía que pueden aumentar la probabilidad de incendios, así como fuertes lluvias e incluso aumentar la ocurrencia de huracanes [68]–[70], entre otros eventos que afectan directamente a los seres vivos. Pero no solo el cambio climático es importante, la alta tasa de urbanización que aumenta día a día, la sobreexplotación de recursos naturales y la constante producción de desechos también presentan factores de riesgo para la preservación de la biodiversidad [71]. Debido a esta problemática, a partir de 1987 (o antes según algunos autores) en el reporte de Bruntland [72] se menciona por primera vez la idea de “satisfacer las necesidades del presente sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras para satisfacer las suyas”, idea implícita en la definición de sostenibilidad, o al menos de la mayoría, teniendo en cuenta que Pearce y Walrath [73] presentaron una lista de 160 definiciones, todas con el fin de controlar el impacto en el ambiente sin comprometer los recursos de las siguientes generaciones.

Como se comentó anteriormente hay factores que influyen negativamente en el ambiente, como la sobreexplotación de recursos naturales y la producción de desechos, estos factores se encuentran dentro de la industria de la construcción, uno de los sectores que genera mayor cantidad de CO₂ al ambiente y crece en un ritmo rápido, aunado a la explotación de 3000 Mt/año de materia prima [71], lo cual muestra un claro ejemplo de insostenibilidad. Pero con el paso de los años se han desarrollado herramientas que ayuden a mitigar esta problemática como la Evaluación del Ciclo de Vida (LCA, por sus siglas en inglés), el Building Research and Consultancy's Environmental Assessment Method BREEAM y la Leadership in Energy and Environment LEED, entre otras, encargadas de evaluar la construcción sostenible, la cual tiene como principios: reducir el consumo de recursos, reúso de recursos, uso de recursos reciclados, la protección de la naturaleza, eliminación de tóxicos, aplicación del costo de ciclo de vida y enfocarse en la calidad [74] y no solamente en edificaciones, sino en todas las actividades en la ingeniería civil, sobre infraestructura en general. Así mismo, se sabe que un énfasis de la construcción sostenible es la eficiencia energética en las edificaciones debido al alto costo de los edificios por el elevado consumo de energía operativa, que a diferencia de otras construcciones donde la sostenibilidad se centra solo en su ejecución o materiales, las edificaciones siguen consumiendo grandes cantidades de energía en su operación diaria. Pero a medida que se investiga en la eficiencia energética, más importante es el papel de la energía relacionada con la ejecución de la obra y los materiales de construcción.

Una vez que se entendió la parte de sostenibilidad y se conocieron los principios de la misma, el concepto de eco-eficiencia se introdujo unos años más tarde, en 1991 por el World Business Council for Sustainable Development – WBCSD y mencionaba que “el desarrollo de productos y servicios a precios competitivos que satisfagan las necesidades

de la humanidad con calidad de vida, mientras reducen progresivamente su impacto ambiental y el consumo de materias primas a lo largo de su ciclo de vida, a un nivel compatible con la capacidad del planeta”, lo que significa producir más productos con menos recursos y desechos [75], algo similar a la sostenibilidad que conserva los recursos.

En cambio, la eco-eficiencia se centra en la eficiencia de los recursos, evaluando todos los impactos ambientales causados desde el comienzo de la extracción de la materia prima hasta el final de su vida de servicio. No es algo nuevo dentro del ámbito de la construcción saber que uno de los factores que más impactan al ambiente es la extracción de materia prima. En el año 2000, la actividad minera a nivel mundial generó 6000 millones de ton. de desechos de mina para producir solo 900 millones de ton. de materia prima [76], con esta cifra se ocuparían extraer 6.67 ton. de desecho para obtener 1 ton. de materia prima, la cual en el proceso de fabricación de cemento, debido a la calcinación de los materiales se pierde otra cantidad de materia, es por eso que para la elaboración de 1 kg de cemento, se requiere de 1.5 kg de materia prima [77], al final, para la fabricación de 1 ton. de cemento se requiere 1.5 ton. de materia prima, generando 10 ton. de desecho. Así como en la sostenibilidad, la eco-eficiencia tiene sus principios, el primero evidentemente se trata del control/sustitución en la extracción de materia prima pero también se centra en el uso de materiales no tóxicos, materiales que ocupen menos energía, materiales reciclados, que contengan desechos de otras industrias, materiales obtenidos de recursos renovables, materiales con alta durabilidad y que tengan la capacidad de autolimpiarse o reducir la contaminación en el aire. A raíz de esto, se comenzaron a crear soluciones en el ámbito de la construcción, específicamente en los materiales, utilizando materiales cementantes suplementarios (MCS), cementos alternativos, cementos activados alcalinamente y lo más reciente, cementos híbridos.

2.2.1 Cementos Suplementarios

De acuerdo con las problemáticas de la construcción tradicional y con los avances en la construcción sostenible y eco-eficiente, actualmente se requieren estrategias que ayuden a proteger el medio ambiente, reducir las emisiones de GEI, utilizar combustibles alternos y materias primas de manera eficiente. El cemento Portland mezclado con MCS es una opción en la elaboración de estos nuevos productos, ofrecen una sustitución del uso de cemento Portland, disminuyendo su consumo y las emisiones de GEI, reduciendo la extracción de materiales no renovables, minimizando el desperdicio y mejorando las propiedades del cemento. Hay diferentes tipos de MCS, los tradicionales que ya se han evaluado durante algunos años incluyen materiales como humo de sílice, ceniza volante, escoria granulada de alto horno y arcillas calcinadas [78], algunos de estos ya han sido estudiados y son comercializados a nivel mundial, son aluminosilicatos provenientes de residuos industriales, que dependen de la producción de otros productos y por ello se generan en cantidades relativamente insuficientes para satisfacer la demanda mundial [79]. Otro tipo de cementos suplementarios, son las puzolanas naturales, estos fueron los primeros materiales cementantes usados para la producción de piedras artificiales (morteros y concretos antiguos) hace 3000 años [79]. Estas puzolanas también son materiales aluminosilicatos que pueden ser usadas para sustituir el cemento, algunas se forman de manera natural y otras por el hombre. Los depósitos de puzolana de origen natural son principalmente de origen volcánico y se presentan como tobas, ceniza volcánica y pumicitas, se encuentran en áreas con historia geográfica de actividad volcánica. El uso de estas puzolanas no solo representa un menor costo a comparación del cemento sino una disminución de las emisiones de CO₂ al reemplazarlo. Las puzolanas

naturales que han sido investigadas y se analizarán en este proyecto se clasifican en base a su origen geológico de la siguiente manera.

2.2.1.1 Ceniza Volcánica y Pumicita

La ceniza volcánica y la pumicita son materiales no consolidados que consisten en una mezcla de minerales y fases vítreas expulsadas durante una erupción volcánica, donde la parte vítrea o no cristalina se forma por una rápida meteorización que libera elementos antes de que se puedan formar los minerales cristalinos [80]. Estos materiales se diferencian en función de sus tamaños, la ceniza volcánica es la parte más fina y la pumicita la parte gruesa de las partículas [79]. La actividad puzolánica de estos materiales está relacionada con los componentes silíceos, lo cual podremos observar en la composición química, la cual puede variar su fracción coloidal dependiendo las propiedades químicas, mineralógicas y físicas del material, el ambiente de meteorización después de la deposición y la etapa de formación del suelo [80]. Dentro de la mineralogía de estas puzolanas, donde dominan los minerales ligeros entre un 70-95% [81] se encuentran en orden de abundancia vidrio volcánico incoloro > feldespatos plagioclasa > minerales de sílice (cuarzo, cristobalita, tridimita) = micas. La distribución de las plagioclasas y feldespatos alcalinos depende de la composición química del magma, pero generalmente se encuentran albita ($\text{NaSi}_3\text{AlO}_8$), anortita ($\text{CaSi}_2\text{Al}_2\text{O}_8$), andesina $(\text{Na,Ca})(\text{Si,Al})_4\text{O}_8$, sanidina $((\text{K,Na})(\text{AlSi}_3\text{O}_8))$ y labradorita $(\text{Na,Ca})(\text{Si,Al})_4\text{O}_8$ [80] pero estas pueden variar dependiendo la zona geográfica y el tipo de roca o suelo. También dependen del tamaño de partícula, los minerales cristalinos son más comunes en un rango de 100 -500 μm , las plagioclasas muestran una distribución uniforme en el tamaño de

fracción de limo a arena, los minerales pesados están ausentes en tamaños inferiores a 50 μm [82], la fracción vítrea aumenta en proporción relativa a la plagioclasa a medida que disminuye el tamaño de partículas. También hay minerales que se forman en la meteorización y/o alteración hidrotermal en el cono del volcán, estos minerales “exóticos” junto con los minerales formados a partir de la solidificación del magma se mezclan y se depositan durante la erupción volcánica, dentro de estos minerales se incluyen: ópalo, cristobalita, caolinita, alofano, halloysita, esmectita, ente otros [83].

A nivel mundial la cantidad de puzolanas naturales utilizadas en la industria del concreto es de 75 millones de toneladas al año [79], en general, ha sido aplicado para la producción de concreto, concreto autocompactable, adoquines, concreto premezclado, losas y tuberías de concreto de alta resistencia [84]–[87]. Estos materiales tienen una influencia en diferentes propiedades del concreto que benefician su comportamiento y desempeño, algunos ejemplos de estas propiedades son en el tiempo de curado, donde la influencia de las puzolanas se rige por el efecto de dilución del cemento en la pasta provocando un retraso. Sin embargo, para algunos casos también se ha reportado que la absorción de agua de las puzolanas reduce el tiempo de fraguado [88]–[90]. También influyen en el calor de hidratación donde la sustitución parcial de cemento por puzolana resulta en una liberación de calor en un tiempo más largo, permitiendo que el calor se disipe y la temperatura del concreto se reduzca [79], lo cual es un beneficio en los concretos masivos, donde el enfriamiento después de una elevada temperatura puede provocar grietas en el concreto. En la resistencia a la compresión también hay una influencia, tanto su interacción con el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ producido por la reacción temprana del C_3S con el agua, generando C-S-H adicional [91], así como en el efecto de filler que al mismo tiempo acelera su hidratación [92]. Sin duda, estos materiales son una alternativa

a la problemática ambiental y se pueden considerar como un posible producto sostenible y eco-eficiente. Sin embargo, la interrogante sigue siendo si podrán solventar la demanda de cemento a nivel mundial, para eso, hoy en día se utilizan de forma simultánea o sinérgica con otro tipo de cementante suplementario, los que provienen de la elaboración de otros productos y terminan como desechos, con una disposición final en vertederos o rellenos sanitarios, tal es el caso de la ceniza volante.

2.2.1.2 Ceniza Volante

La ceniza volante (CV) es un subproducto derivado de las plantas de generación de energía, específicamente de la quema de carbón o lignito, por lo cual es un material que se puede encontrar en muchos países pero que depende de la cantidad de energía que se consume para obtener cierta cantidad de CV. Este cementante suplementario fue de los primeros que se utilizaron para la producción de concreto desde la primera década del siglo XX [79]. Su composición química y mineralógica dependen principalmente de la materia prima que se utilice, así como el tipo de horno, la forma de recolección, condiciones de oxidación, grado de pulverización del carbón y si cuenta con filtros para emisión de gases [93]. El tamaño de partícula de la CV depende del tipo de equipo de colección de arena, generalmente el tamaño es más fino que el CP, rondando en un rango entre 1-150 μm y químicamente, aunque puede haber variaciones, la composición química tiene compuestos principales que incluyen cantidades sustanciales de dióxido de sílice (SiO_2) (tanto amorfo como cristalino), óxido de aluminio (Al_2O_3), óxido de calcio (CaO) y óxido férrico (Fe_2O_3) [79].

La ASTM C618 clasifica las CV en dos tipos de acuerdo con su composición química: clase C y clase F, esta composición química se basa en los tres principales componentes que son SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 , los cuales deben tener una suma mínima del 70% para las cenizas volantes clase F y un mínimo de 50% para la clase C. La CV de clase C generalmente contiene más del 20% del CaO , mientras que la clase F tiene un rango entre 1-12%, aunque estos porcentajes no se mencionan en la norma. La norma ASTM C-618 también cuenta con otros requisitos químicos y físicos para poder clasificar una CV para su uso en concreto como, contenido de óxido de azufre, contenido de humedad, pérdida por ignición (LOI, por sus siglas en inglés), finura, resistencia a la compresión, agua requerida y expansión por autoclave. Así mismo, para complementar la clasificación de los dos tipos de CV, clase C y clase F, la Canadian Standard Association – CSA A 23.5 clasifica la CV en base en el contenido de CaO en tres categorías, tipo F, tipo CI y tipo CH, indicando el bajo, intermedio y alto contenido de calcio respectivamente, donde el tipo F tiene un porcentaje de CaO menor al 8%, el tipo CI entre 8 y 20% y el tipo CH por encima del 20% de CaO .

De igual forma que la ceniza volcánica y la pumicita, la generación de CV está por encima del porcentaje de utilización a nivel mundial, donde los países que ocupan los primeros lugares son China con el 45% y Estados Unidos con un 65% [94] y el porcentaje no utilizado termina en una disposición final en vertederos y rellenos sanitarios, donde algunos no cuentan con sistemas de lixiviación y presentan peligro en el suelo, cuerpos de agua e incluso en el aire por la lixiviación o volatilización de metales pesados que pueden llegar a perjudicar la salud de los seres vivos. Es por esto, que a nivel mundial cerca del 37% de la CV es utilizada en cementos/concretos, con porcentajes del 15-20% como cementante suplementario [95] beneficiando distintas propiedades tanto en estado fresco

como mecánicas al concreto convencional. Algunos de estos beneficios y propiedades son la trabajabilidad, donde una adición de hasta un 20% dio como resultado una alta densidad de empaquetamiento, una baja retención de agua y una menor demanda de agua para una trabajabilidad deseada debido a la forma esférica de las partículas [96]. En el caso del tiempo de fraguado, la inclusión de la CV retarda los tiempos debido a su baja reactividad a comparación del cemento, sin embargo, esta característica respalda la creación de una unión reticulada y una microestructura más densa y homogénea [95]. Conforme a las propiedades mecánicas, la resistencia a la compresión con la sustitución de CV en el cemento, debido a su baja reactividad, es baja los primeros días; sin embargo, a edades tardías desarrolla una alta resistencia [97], dentro de los factores más importantes de los que depende su comportamiento mecánico están las composiciones químicas y mineralógicas, finura y reactividad puzolánica, tipo de cemento, porcentaje de sustitución, proporcionamiento de la mezcla, temperatura del ambiente, tipo de curado, entre otras [93]. Sin duda, la CV tiene un alto potencial como cementante alternativo, siendo uno de los materiales más investigados, lo cual le da ventaja sobre el abanico de posibilidades para su uso, es por eso que el porcentaje de utilización es incluso mayor que muchos residuos y su porcentaje de sustitución de cemento ha llegado un 100%. Sin embargo, aún cuenta con desventajas sobre el cemento convencional que deja incógnitas y oportunidades para continuar con el desarrollo eficiente de este material.

2.2.1.3 Hidróxido de Calcio

Históricamente, la cal ha sido uno de los aglutinantes más importantes a lo largo de los años, y los primeros ejemplos de su uso datan de los años 12,000 a.C. [98]. La cal es el

principal componente del hidróxido de calcio, también conocida como cal hidratada o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, es un material sólido en polvo producido por la calcinación de la caliza (CaCO_3) a una temperatura entre los 900 – 1200 °C para obtener la cal viva (óxido de calcio, CaO), para después pasar por un proceso de hidratación con la cantidad de agua suficiente para satisfacer su afinidad higroscópica y formar la cal hidratada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) [99]. Sin embargo, este proceso requiere de energía y cierta cantidad de agua, por lo que hay formas ecológicamente disponibles de obtenerla como procedente de residuos cálcicos que provienen de la fabricación de sustancias mezcladas como cloruro de calcio e hidróxido de sodio o al hacer reaccionar carburo de calcio con agua. Al final el producto que se obtiene es el $\text{Ca}(\text{OH})_2$, el cual, como se mencionó anteriormente, se ha utilizado desde miles de años a.C. y actualmente se ha utilizado en los nuevos concretos alternativos, beneficiando en la reacción de otros MCS. Algunos ejemplos son la formación de una estructura de red y pequeñas cantidades de gel C-S-H formadas en la activación alcalina de un metacaolín, también el uso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en el concreto reduce el riesgo de humedad atrapada que pueda entrar en contacto para carbonatar las estructuras, reduce la permeabilidad del hormigón rellenando los poros debido al efecto “filler”, mejora la cohesión, produce un concreto más ecológico y económico al sustituir parcialmente al cemento, mejora la resistencia a la eflorescencia al reaccionar con los componentes libres que pudieran lixiviar, entre otros beneficios [100]–[102].

Los beneficios que se mencionan anteriormente de algunos MCS como ceniza volcánica, pumicitas, ceniza volante e hidróxido de calcio son en porcentajes parciales de sustitución de CP, porcentajes que no superan el 30% de sustitución por lo que, a pesar de considerarse un producto más ecológico, no conforman un cambio radical en la producción de cemento. Así mismo, como se ha mencionado, esta producción de cemento

se predice ir en aumento en el futuro cercano por lo que también se ha considerado beneficiar aspectos del mismo, en la elaboración de nuevos productos, investigaciones en la tecnología del cemento, como son los cementos alternativos, algunos ejemplos de estos son los cementos de aluminatos de calcio, cementos de sulfoaluminato de calcio y cementos de fosfato de magnesio.

2.2.2 Cementos Alternativos

Los cementos alternativos son otra alternativa a la problemática de los cementos convencionales. Estos cementantes incluyen a los cementos de aluminato de calcio (CAC), cementos de sulfoaluminato de calcio (CSA), cementos de sulfoaluminato cálcico de belita (BCSA), cementos de belita, cementos de fosfato de magnesio (MPC), cementos de poliéster, aglutinantes de carbonatos y cementos activados alcalinamente (CAA). La emisión de GEI en estos materiales es menor que la del CP debido a que tienen menor cantidad de CaO, y por lo tanto, requiere menor temperatura, lo que conlleva a una menor emisión de CO₂ en la calcinación del clínker [103], pero no solo los aspectos de emisión de GEI son considerados en la sostenibilidad, como se mencionaba al principio de este tema, los materiales con mayor resistencia mecánica permiten el uso de menor cantidad de cemento en una dosificación de concreto, así como menores dimensiones en las estructuras, reduciendo la cantidad de concreto necesaria [104]. Los aspectos de durabilidad de estos materiales también son factores importantes en la sostenibilidad y la eco-eficiencia. El problema con este tipo de cementantes es la incertidumbre de ellos, la falta de información por parte de usuarios e investigadores, la falta de investigación en temas de durabilidad a largo plazo, los desafíos y oportunidades que estos pudieran tener.

Es por esto que se comenzará abordando aspectos importantes sobre cuatro de los materiales alternativos más conocidos, para ir profundizando en el tipo de material que se investiga. Estos son, los cementos de aluminato de calcio, cementos de sulfoaluminato de calcio, cementos de sulfoaluminato cálcico de belita y cementos activados alcalinamente.

2.2.2.1 Cementos de Aluminato, Sulfoaluminato y Sulfualuminato de Belita.

Cronológicamente los cementantes de aluminato se desarrollaron en 1908 por Jules Bied en Francia [105] con el fin de encontrar un material cementante con capacidad de resistir ataque por sulfatos. Así mismo, este cemento tiene la capacidad de reaccionar con el agua y formar diferentes tipos de fases en distintas proporciones que dependen de la temperatura de la sección y la cantidad de humedad, estas fases pueden ser: $6\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, o $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Esta última es la única fase estable a largo plazo y la conversión de las fases suele ir con un aumento significativo en la porosidad y la pérdida de resistencia. [106] Este tipo de cementos se usan principalmente para reparaciones debido a su rápido fraguado y su alta resistencia, pero en aspectos de durabilidad aún hay oportunidad de estudiarlos, pocas investigaciones han documentado acerca de su carbonatación, congelamiento y deshielo, reacción álcali-sílice, entre otras.

Por otra parte, tenemos los CSA y BCSA, los CSA fueron descubiertos en los 60's por Alexander Klein en la Universidad de California. Estos cementos están compuestos principalmente por ye'elimita ($\text{Ca}_4(\text{AlO}_2)_6\text{SO}_4$), también conocido como el compuesto de Klein debido a que el investigador contribuyó al entendimiento de su uso en el cemento. Aparte de la ye'elimita, el cemento se compone de belita (Ca_2SiO_4), anhidrita y yeso, que

al igual que el CP, se añade para controlar el fraguado inicial, debido a que estos cementos fraguan rápidamente (10-20 minutos). En el caso de los BCSA, tienen una formulación y fraguado similar, la diferencia es que estos contienen una alta cantidad de belita, la cual sirve para reaccionar a edades tardías y ganar resistencia después de la reacción inicial. Estos cementos también se utilizan principalmente para reparaciones, sin embargo, aún se busca mitigar la estabilidad dimensional debido a su comportamiento expansivo.

2.2.2.2 Cementos Activados Alcalinamente

Los cementos activados alcalinamente (CAA) ha sido un término que, a lo largo de los años, a partir de 1908 con el descubrimiento y patente de Kühl [107], se ha conocido por diferentes nombres, algunos ejemplos son: geopolímeros, polímeros minerales, polímeros inorgánicos, vidrios poliméricos inorgánicos, zeocementos, zeocerámicos, cementos de suelo, entre otros [108]. Y fue en 1965 que Glukhovsky llamo por primera vez a este tipo de cementos “cementos alcalinos”, aunque poco tiempo después, en 1979, Davidovits estableció que estos polímeros minerales debido a su naturaleza y a su proceso de geoquímica o geosíntesis, se conocerían como geopolímeros [109]. Los CAA son creados a través de la combinación de un aluminosilicato (algunos MCS) y un precursor alcalino, el cual en años recientes se ha comenzado a usar no solo como solución sino en sólido, algunos precursores son los hidróxidos, silicatos, carbonatos y sulfatos tanto de sodio, como de potasio y litio. Estos cementantes tienen la habilidad de utilizarse como reemplazo total del cemento con residuos como ceniza volante o escoria de alto horno [103]. Hoy en día se conoce más sobre estos materiales, como su estructura, procesamiento, propiedades y aplicaciones, tal como se describe en el libro de Provis y

van Deventer [110]. Los CAA se forman mediante tres pasos: en el primero, los enlaces Si-O-Si y Al-O-Al se rompen debido a un elevado pH; en el segundo paso se acumulan los productos, los monómeros con monómeros para formar dímeros y los dímeros con más monómeros; por último, se forma y precipita en una estructura de aluminosilicatos amorfa [103], pero con el tiempo descubrió que esta cinética era más complicada y dependía de la naturaleza de la materia prima. A partir de aquí, se determinaron 2 categorías según la naturaleza de los componentes cementantes (CaO-SiO₂-Al₂O₃): (1) alto contenido de calcio (EAH), y (2) bajo contenido de calcio (CV clase F) [108]. Cada una de las categorías, debido a la diferencia en sus componentes, tiene un modelo de cinética de hidratación diferente al otro.

2.2.2.3 Cementos Activados Alcalinamente con Alto Contenido de Calcio

Los CAA con alto contenido de calcio, como su nombre lo indica, son materiales con alto porcentaje de calcio en su composición química, dentro de estos, el material más común es la escoria de alto horno (EAH), donde sus principales componentes son CaO (35- 40%), SiO₂ (25-35%), MgO (5-10%) y Al₂O₃ (5-15%) [11], con lo cual se le puede conocer como un silicato de calcio, al igual que el cemento Portland (CP). Con estos componentes principales, la escoria contiene formadores de red, como los aniones (SiO₄)⁴⁻, (AlO₄)⁵⁻ y (MgO₄)⁶⁻ y cationes modificadores de red como Ca²⁺, Al³⁺ y Mg²⁺ [108] que lo hacen un material con gran potencial cementante. La reactividad de la EAH depende en gran parte del contenido de fase vítrea que contenga [111] y a pesar de que los porcentajes recomendados de esta fase eran de 90%, Pal y col. [112] han demostrado que incluso con un porcentaje de 30-65% de fase vítrea, se pueden obtener resultados

adecuados, aun así, se recomienda que la fase vítrea tenga un porcentaje entre 85-95% [108]. De acuerdo con lo mencionado en CP, el área superficial, es uno de los factores importantes en la velocidad e intensidad de la activación, el cual debe estar en un rango de 400-600 m²/kg [113]. Todas estas características del material no es solo lo que diferencia a los CAA con alto contenido de calcio, también la hidratación y los productos de reacción.

2.2.2.3 Hidratación y Productos de Reacción de los CAA base EAH

A diferencia de los productos de reacción obtenidos en el CP (C-S-H (producto primario), portlandita, ettringita y monosulfoaluminato de calcio hidratado (secundarios)) [53], [54], los productos de reacción de los CAA base EAH son el gel C-A-S-H, como producto primario e hidrotalquita, como uno de los productos secundarios. Estos productos secundarios, dependen de la composición del material, el tipo y concentración del activador alcalino, las condiciones de curado, el pH, entre otros [11], [114].

De acuerdo con Fernández-Jiménez, A. [113], los activadores alcalinos deben tener un pH>11 y principalmente entre 13-14, para que se consiga la disolución de la escoria. Así mismo, estos activadores contienen los iones adecuados para romper por polarización los enlaces de Ca-O, Si-O y Al-O de la EAH y pasar a la disolución de especies Ca²⁺, [H₂SiO₄]²⁺, [H₃SiO₄]⁻ y [H₄AlO₄]⁻ para formar una capa rica en silicio y aluminio sobre la superficie de la escoria, y una vez que estos iones alcanzan la saturación, forman compuestos del tipo C-S-H, C₄AH₁₃ y C₂ASH₈ que envuelven a las partículas de escoria sin reaccionar pero debido a la alta concentración de iones, permite que los mismos iones penetren fácilmente la capa de estos compuestos formados, reaccionando con las

partículas de escoria y acelerando el proceso de activación. En esta última etapa es donde los iones de silicato y aluminato de la escoria reaccionan con los iones metálicos de la misma (Na, Ca, Mg, etc.) y forman los productos de reacción secundarios, como la hidrotalquita [11], [113]. Esto se pudo observar desde 1990 en el modelo teórico de Glasser [115] Figura 3, donde se puede apreciar la disolución, inducción y aceleración del proceso de activación de la EAH.

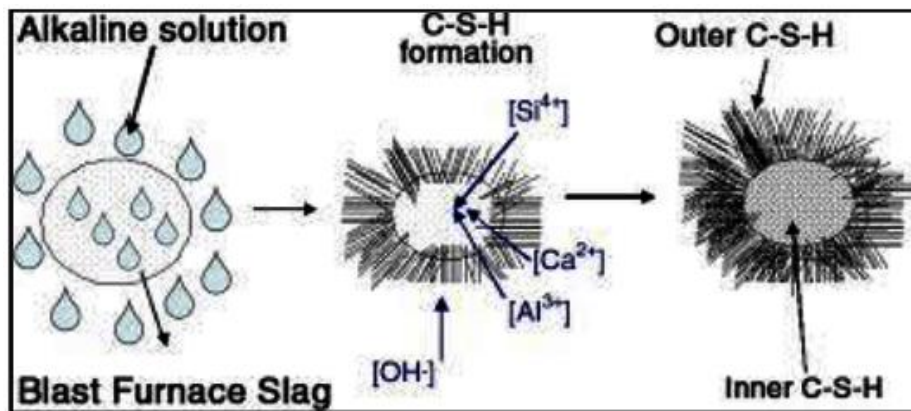


Figura 3. Modelo Teórico para el Mecanismo de Reacción de la Escoria Activada Alcalinamente

Unos años después, en 2011, Puertas, F. y col. [116] crearon un modelo para el gel C-A-S-H formado por la activación alcalina de escoria mediante NaOH y Na_2SiO_3 donde se encontró que ambos activadores generan un gel C-A-S-H pero con diferente contenido de Al en sus estructuras y a diferencia del CP que genera estados de baja, alta y ultra alta densidad, los geles de C-A-S-H formados por la activación alcalina de la EAH solo genera estados de baja y alta densidad [116]. A diferencia del CP, la activación de la EAH produce un gel C-S-H con menor relación Ca/Si ($Ca/Si=1-1.2$), diferentes productos de reacción secundarios e incluso comparado con la CV y CPO, la reacción de activación es más rápida debido a que los iones del activador alcalino penetran fácilmente la capa de

productos en la reacción de la EAH [113], caso contrario en el CP donde las curvas de calorimetría isotérmica muestran una pendiente decreciente.

2.2.2.4 Cementos Activados Alcalinamente con Bajo Contenido de Calcio

Los materiales más comunes en los CAA con bajo contenido de calcio son las cenizas volantes (CV) y el metacaolín (MK) pero debido al alto costo del MK, el más usado es la CV, específicamente la clase F que cuenta con menor cantidad de calcio a diferencia de la clase C. La morfología de la CV se caracteriza por sus partículas esféricas (cenósferas), que pueden o no, contener otras esferas más pequeñas en su interior [108]. Esencialmente consisten en una fase vítrea y una pequeña fase cristalina compuesta de cuarzo (5-13%), mulita (8-14%), magnetita (3- 10%) y hematita [117], [118], sin embargo, los porcentajes de los minerales y la fase vítrea, puede variar dependiendo el tipo de carbón usado en el proceso de incineración de las plantas termoeléctricas y la región [108]. En el caso de las CV clase F, se recomienda que para su uso como CAA debe contar con un contenido de fase vítrea > 50% y que el 80-90% de las partículas tengan un tamaño < 45 μm [117].

2.2.2.5 Hidratación y Productos de Reacción de los CAA base CV

En 1994, Glukhovky [119] propuso un mecanismo de reacción para los CAA base CV/MK que consistía en 3 fases: (a) destrucción-coagulación; (b) coagulación-condensación; y (c) condensación-cristalización. Mismas que se comentan en investigaciones posteriores [117]. De acuerdo con Glukhovsky y otros autores [108], [119], la primera fase de destrucción-coagulación se presenta cuando entra en contacto el activador alcalino y los iones de OH^- distribuyen su densidad electrónica alrededor de los enlaces Si-O-Si de la CV/MK, debilitándolos y haciéndolos susceptibles a la ruptura para

formar silanol (-Si-OH) y sialate (-Si-O-), donde la presencia del catión alcalino neutraliza los enlaces y forma nuevos enlaces de Si-O-Na⁺ dificultando la reversión del siloxano (Si-O-Si). Lo mismo pasa con los enlaces de Si-O-Al, formando unas más complejas: Al(OH)₄⁻. Con la acumulación de estas especies de iones se favorece el contacto entre los productos y comienza la policondensación, dando lugar a estructuras coaguladas. Los monómeros de sílice reaccionan para formar dímeros, los cuales reaccionan con otros monómeros y forman polímeros y a diferencia de la primera fase, en esta los metales alcalinos actúan como componentes estructurales. Por último, en la fase de condensación-cristalización, la presencia de partículas en la fase sólida inicial, fomenta la precipitación de productos de reacción, los cuales dependerán de la composición mineralógica y química de la materia prima, el activador alcalino y las condiciones de curado [108]. Dentro de estos productos de reacción, el producto primario en este tipo de modelos es un hidrato de aluminosilicato alcalino amorfo conocido como gel N-A-S-H [120]. Es un tetraedro de sílice y alúmina distribuido de manera aleatoria formando un esqueleto tridimensional [11]. Y como productos secundarios están algunas zeolitas como: hidroxisodalita, zeolita P, zeolita Y y-faujasita [114].

La cantidad de ceniza volante en el concreto varía entre el 15-30% en masa del CP, aunque se han utilizado porcentajes más altos de 30-50% [121] e incluso se han llegado a utilizar sustituciones de 40-60% pero con resultados negativos, reduciendo las propiedades mecánicas y el fraguado inicial en el concreto [122], [123]. Sin embargo, se ha investigado que en edades posteriores, la CV consume el Ca(OH)₂, generado por la hidratación del CP, formando productos secundarios como C-S-H [124]. Para superar los problemas del fraguado tardío y la baja resistencia inicial, se comenzaron a utilizar álcalis para mejorar la reactividad de las CV en el CP, tal como se observó en el artículo de G.

Millán-Corrales [19] donde la inclusión de un activador alcalino en las mezclas de CP-CV benefició los tiempos de fraguado y las resistencias a la compresión. A estos sistemas de CP-CV activados alcalinamente, se les conoce como cementos híbridos.

2.2.2.6 Cementos Híbridos

Hoy en día se sabe que los cementos a base de cemento Portland (CP), seguirán dominando el futuro cercano debido a la economía en escala, la optimización en el proceso de producción del CP, la disponibilidad en sus materias primas y la confianza de los usuarios en el mercado [10]. Es debido a esto, que se ha abierto el rumbo de la investigación a un tercer modelo de cemento que resulta de la combinación de los mencionados anteriormente (bajo y alto contenido de calcio), dando como resultado los cementos híbridos [3], [125], [126] formados por la activación alcalina de materiales con CaO , SiO_2 y $\text{Al}_2\text{O}_3 > 20\%$ [108]. Los cementos híbridos se componen de una mezcla de CP y aluminosilicatos activados alcalinamente, usando el CP como un precursor de calor, ayudando en la cinética de hidratación de las puzolanas [23] y dentro del cual se encuentran dos grupos: (1) cementos híbridos con bajo porcentaje de CP y alto contenido de adiciones minerales (cerca del 70%), como CP+CV, CP+EAH o CP+CV+EAH [23], y (2) cementos híbridos sin CP, tales como EAH+CV [125].

2.2.2.6 Hidratación y Productos de Reacción de los Cementos Híbridos

De acuerdo con lo mencionado anteriormente, se puede establecer que la base o diferencia entre los modelos 1 y 2 de cementos geopolímeros con respecto al modelo 3 de los cementos híbridos, es que en los cementos híbridos se tiene una coexistencia de los

geles C-S-H, por parte del CP y un gel N-A-S-H por parte de los geopolímeros [126], donde los productos de reacción principales son el C-A-S-H y el (N,C)-A-S-H [AC]. Así mismo, I. García-Lodeiro [3], propuso un modelo de activación alcalina para los cementos híbridos con alto contenido de sílice-alumina y bajo contenido de calcio (70% CV + 30% CP). De acuerdo con el modelo propuesto, el proceso comienza con la disolución de las fuentes de silicoaluminatos y silicatos de calcio por la ruptura de enlaces T-O-T (T:Si o Al) en la CV y Ca-O y Si-O en el CP, rodeando las partículas de CP y CV con sus respectivos iones, para que en la siguiente etapa, los monómeros de cada una de las especies formen dímeros y esos dímeros al reaccionar con otros monómeros generan de manera simultánea un gel N-A-S-H metaestable por parte de los iones de la CV y un gel tipo C-S-H por parte de los iones del CP. En la siguiente etapa se seguirán disolviendo grupos de Si-O de ambos materiales, aumentando la relación Si/Al del gel N-A-S-H y mejorando la polimerización del gel C-S-H. Estas dos últimas etapas pueden tener un ritmo tan rápido que podría parecer que no existen. La siguiente etapa es sin duda la más importante debido a que los iones de Ca^{2+} que no han reaccionado con el C-S-H interactúan con el gel N-A-S-H para producir un gel (N,C)-A-S-H y de la misma manera el gel C-S-H toma iones de aluminio como puentes y produce un gel C-(A)-S-H primero metaestable y después estable debido al aumento de los iones de aluminio. Por último, como una etapa final, el calcio continúa difundándose, interactuando con los productos de ambos geles, reemplazando parte de los iones de sodio por calcio y enriqueciendo el gel C-A-S-H formado en la etapa anterior.

Con lo anterior entendemos la diferencia entre los 3 modelos de los cementantes activados alcalinamente, hoy en día se siguen estudiando las variantes de los modelos, pero en el caso de los cementos híbridos se han obtenido grandes mejoras a comparación

de los demás modelos, tal es el caso Ríos, A. y col. [127] donde un grupo de científicos evaluaron distintas CV, con alto y bajo contenido de SO_3 en pastas híbridas de 30%CP+70%CV (siendo estas las proporciones más utilizadas en cementos híbridos), llegando a la conclusión de que las CV con alto contenido de SO_3 (>5%) generan eflorescencia en el material, reduciendo su resistencia a la compresión y su durabilidad. También estudios como los de Qian y col. [128] han demostrado que el uso de Na_2SO_4 (2.7%) y cal (9%) aumentan la resistencia a la compresión en sistemas de CP+CV.

2.3 Aditivos

El descubrimiento del uso de aditivos en el concreto aún es una interrogante, pero se conocen historias como el cemento Rosendale de Canvass White [129] que alcanzaba una alta resistencia más rápido que el cemento natural debido a que se usaban calizas arcillosas o calizas margosas que aportaban un sebo vacuno mejorando la molineda del material, haciéndolo más fino y mejorando las propiedades mecánicas, con lo cual, a final de los 30's la Asociación de Cemento Portland (PCA, por sus siglas en inglés), iniciaron estudios con la adición de pequeñas cantidades de sebo, aceite de pescado y resinas de estereato como agentes de aireación. También se habla de un ingeniero del Departamento de Transporte (DOT, por sus siglas en inglés), en el estado de Nueva York [130], que añadió carbón negro con sal de sodio de un sulfonato de polinaftaleno, usado como dispersante en pintura, para dispersar el color del carbón en el concreto, descubriendo un mejor rendimiento en ciclos de congelación/descongelación debido a la incorporación de burbujas de aire en el concreto. Así mismo, la primera patente estadounidense del uso de polisulfonato como dispersante en el cemento fue por parte de Tucker en 1938. A raíz de

este descubrimiento se fueron elaborando una serie de aditivos, que tuvieran efecto en otras propiedades además de la inclusión de aire, propiedades en estado fresco como físico-químicas, propiedades en estado endurecido, mecánicas, entre otras propiedades. Algunos de estos aditivos son: aceleradores, inclusores de aire, inhibidores de la reactividad álcali-agregado, aglutinante, colorante, inhibidor de la corrosión, antihumedad, fungicidas, insecticidas, control de hidratación, retardador, reductor de contracción, superplastificante, reductores y aceleradores, reductores y retardadores, reductor de agua de alta y media gama, entre otros. Cada uno creado específicamente para una función (o más, en algunos casos) pero con el fin de mejorar las propiedades del cemento convencional.

En el caso de los cementos alternativos, se deben considerar algunos puntos importantes previo a su uso:

- En caso de que el aditivo sea líquido, se debe considerar el agua que contenga el aditivo en el diseño de la mezcla debido a la sensibilidad de los materiales respecto a la relación agua/cementante.
- La parte orgánica de la ceniza volante (carbón no quemado) puede demandar una mayor cantidad de aditivo en la mezcla debido a la sorción selectiva de los componentes orgánicos.
- Se deben tener en cuenta los aspectos positivos y negativos en la adición de aditivos, como ejemplo, la inclusión de aire para la resistencia a la congelación y descongelación puede traer consigo una disminución en la resistencia. También importante la cantidad de aditivo utilizado, en el mismo ejemplo, el exceso de aire puede perjudicar la durabilidad y permeabilidad del producto.

- Tomar en cuenta el tipo de aditivos que se va a utilizar debido a que los cementantes alternativos suelen ser aún más alcalinos que un CPO, produciendo un efecto distinto al esperado debido a su reacción con los componentes del aditivo.

A pesar del amplio catálogo de aditivos, hay uno en específico que es más utilizado que los demás debido a la cantidad de mejoras en las propiedades en estado fresco y endurecido que se pueden obtener de él, hablamos del superplastificante [131], [132], el cual se describirá a continuación.

2.3.1 Aditivo Superplastificante

Los aditivos superplastificantes se utilizan para mejorar la trabajabilidad, las propiedades mecánicas y la reología del concreto. Los primeros plastificantes o aditivos reductores de agua de rango medio, a base de polímeros naturales se utilizaron en los años 30's, para después continuar con el uso de polímeros sintéticos como los sulfonatos de polinaftaleno y los sulfonatos de polimelamina que debido a su alta capacidad de dispersión se podían clasificar como superplastificantes o reductores de agua de alto rango introducidos en los años 60's. Por último, en los años 80's se introdujeron los aditivos superplastificantes de nueva generación llamados copolímeros en forma de peine (comb-shape) o policarboxilatos (PCE) los cuales presentaron un gran avance en la tecnología del concreto al poder reducir la relación agua/cemento hasta 0.2 manteniendo una buena trabajabilidad [133].

Los avances más importantes en la tecnología del concreto durante los últimos 30 años han sido los superplastificantes debido a la cantidad de beneficios con los que cuenta, por

ejemplo, cuando es usado como un reductor de agua, este provee trabajabilidad, mejorando sus propiedades en estado endurecido, específicamente su resistencia y durabilidad debido a la reducción de la porosidad y permeabilidad por la baja relación a/c. Así mismo, también permite actuar como un reductor de cemento, disminuyendo el calor de hidratación, una propiedad necesaria en las estructuras de concreto masivo [131], pero, ¿Cuál es el mecanismo de acción de los superplastificantes?. Los superplastificantes causan una dispersión en las partículas de los cementantes, produciendo un efecto de dispersión debido a una carga electrostática (negativa). Las partículas de cemento tienden a producir una aglomeración por la atracción electrostática pero éstas serían neutralizadas por la adsorción de polímeros aniónicos cargados negativamente por la presencia de SO_3^- y COO^- de los aditivos, en la superficie de las partículas de cemento [131], produciendo una repulsión electrostática, y por ende, un efecto de dispersión que aumenta la fluidez de la mezcla cementante, tal como se observa en la Figura 4.

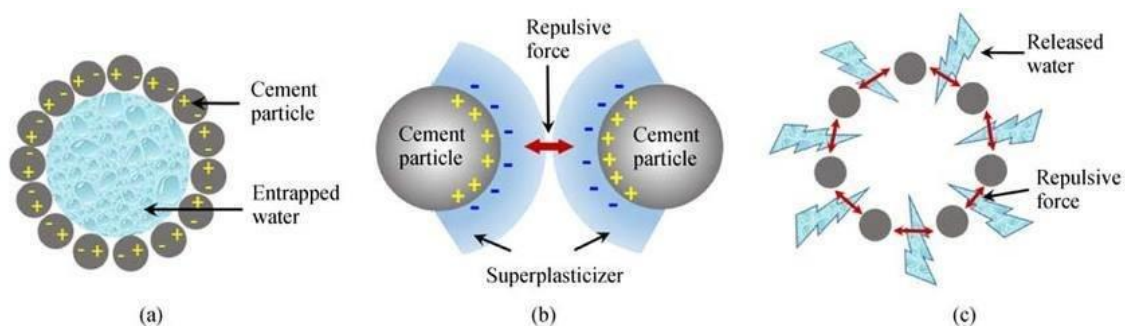


Figura 4. Acción del superplastificante sobre las partículas de cemento. a) Partículas de cemento floculadas; b) dispersión de las partículas de cemento por la fuerza de repulsión generada por el superplastificante cargado negativamente; c) liberación del agua atrapada

Los superplastificante comúnmente utilizados incluyen lignosulfonatos, naftaleno, melamina y policarboxilato modificados. Sin embargo, algunos tienden a funcionar mal en pastas de cementante alternativo debido al ambiente extremadamente alcalino, que

puede producir la degradación del superplastificante [134]. Sin embargo, los aditivos superplastificantes a base de naftaleno y policarboxilato, han mostrado un mejor rendimiento que los demás en condiciones alcalinas [20], [25], [134].

2.2.2.6 Aditivo Superplastificante base Naftaleno

El aditivo superplastificante de sulfonato de polinaftaleno (SPN), también conocido como aditivo condensado de formaldehído de naftalina sulfonada se introdujo en el mercado de aditivos para concreto en Japón, en 1960's, como el primero aditivo reductor de agua de alto rango [133]. La síntesis de este tipo de aditivo consta de tres pasos, los cuales se pueden observar en la Figura 5 pero de manera descriptiva son las siguientes:

1. Sulfonación del naftaleno con ácido sulfúrico: La calidad y el tipo de sulfonación son importantes en la condensación de SPN. Debido a la presente simetría del naftaleno, la sustitución del hidrógeno por el sulfonato puede presentarse en dos posiciones, α (a 100°C) y β (>150°C), donde el β es termodinámicamente más estable [135].
2. Producción del ácido polimetileno naftalenosulfónico: La reacción de condensación del ácido β -naftalenosulfónico con el formaldehído produce ácido polimetileno naftalenosulfónico tras la protonación del carbonilo, el formaldehído se añade al anillo aromático por adición electrofílica, una vez condensado, el metilol reacciona con una segunda molécula de naftaleno y forma un puente de metileno entre dos moléculas de naftaleno [135].
3. Neutralización: Una vez que se obtiene el grado de polimerización que se desea, se neutraliza el ácido polimetileno naftalenosulfónico con hidróxido de sodio,

pero si se quiere evitar álcalis libre, se puede utilizar cal con una filtración para eliminar el exceso de cal y yeso [133].

La estructura final de las moléculas de SPN pueden clasificarse en tres grupos: moléculas lineales, ramificadas y reticuladas. Piotte y col. [136] caracterizaron SPNs comerciales donde estos exhibían un alto grado de polidispersidad y solo un 20-30% de los polímeros eran moléculas lineales, contenía un 10% de oligómeros con grado de polimerización de uno a cuatro y un 25% conformaban moléculas reticuladas, indicando que los SPN comerciales contenían una gran cantidad de moléculas no lineales con una conformación tridimensional más o menos rígida. Esta composición estructural es un factor imprescindible en la dispersión debido a que los monómeros y oligómeros, así como las moléculas reticuladas, no dispersan las suspensiones de cemento [133].

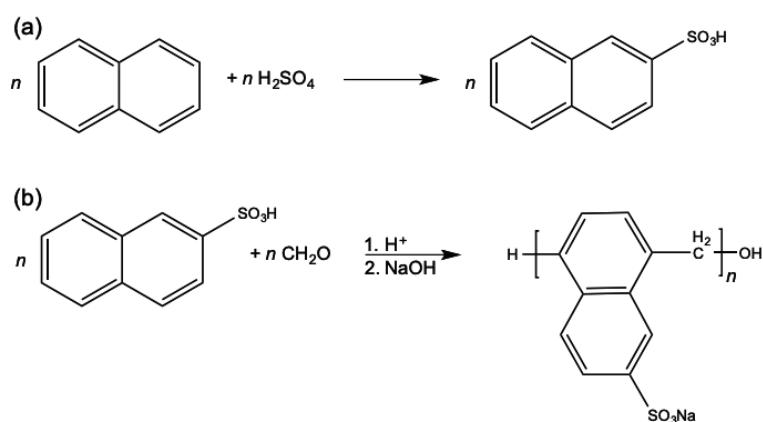


Figura 5. Síntesis de SPNs. (a) Sulfonación de naftaleno con ácido sulfúrico y (b) policondensación en presencia de formaldehído.

El efecto del SPN en la trabajabilidad tiene mucha investigación y estudios de trasfondo debido a que era el aditivo superplastificante más utilizado hasta principios del año 2000. Algunos ejemplos son el efecto de la masa molar sobre la adsorción y el efecto de dispersión [137], [138], el efecto de los contraiones de SPN en las fases del cemento

[135], el efecto del SPN en la hidratación de las fases del cemento [139], entre otras. Una de las limitaciones de este tipo de aditivos superplastificantes como dispersantes en el concreto es la incompatibilidad con el cemento de baja cantidad de álcali, pero en el caso de los SPN con mayor cantidad de sulfato, pueden mejorar la situación.

2.2.2.6 Aditivo Superplastificante base Policarboxilato

Los aditivos superplastificante base policarboxilato (SPP) son la última generación de superplastificantes introducidas a mitad de los 80's. Estos aditivos también conocidos como comb-shape (forma de peine, por su similitud) consisten en una cadena principal de grupos carboxílicos a la que se unen cadenas laterales no iónicas de poliéteres, por lo que se les puede conocer como éteres de policarboxilato o simplemente policarboxilato. Los grupos carboxílicos, disociados en el agua, confieren una carga negativa en la cadena principal, lo que crea un efecto de adsorción en las partículas de cemento cargadas positivamente y una dispersión proveniente de las cadenas laterales no adsorbentes, responsables del impedimento estérico [133]. La adsorción depende del número de grupos carboxílicos libres y la estabilización estérica de la cantidad y longitud de cadenas laterales [140]. El éxito de los SPP es debido a que ofrece una serie de estructuras moleculares posibles que permite su producción con propiedades diferentes para distintas aplicaciones.

Existen dos formas de producir SPP de forma sintética, la primera de ellas es mediante la copolimerización por radicales libres de un monómero con grupos carboxílicos y un monómero con cadena lateral. Esta forma es la más común a nivel industrial debido su rentabilidad y fácil procedimiento. Este procedimiento da lugar a una distribución de las cadenas laterales a lo largo de la cadena principal de carboxílos. Así mismo, da lugar a un

alto grado de polidispersidad, el cual comúnmente para este tipo de SPP, ronda entre dos y tres. Y debido a que la reactividad de los monómeros puede ser diferente, los SPP pueden tener una distribución de cadenas laterales a lo largo de los carboxílos. La otra forma de producción es mediante la esterificación o amidación análoga de un polímero preformado de grupos carboxílicos con polietilenglicol (PEG) monofuncional. Dando lugar a una distribución más ajustada de estructuras y pesos moleculares, debido a que la longitud de la cadena principal es fija y a que las cadenas laterales se distribuyen más uniformemente a lo largo de la cadena de carboxílos [133]. Una representación gráfica de ambos métodos se puede observar en la Figura 6.

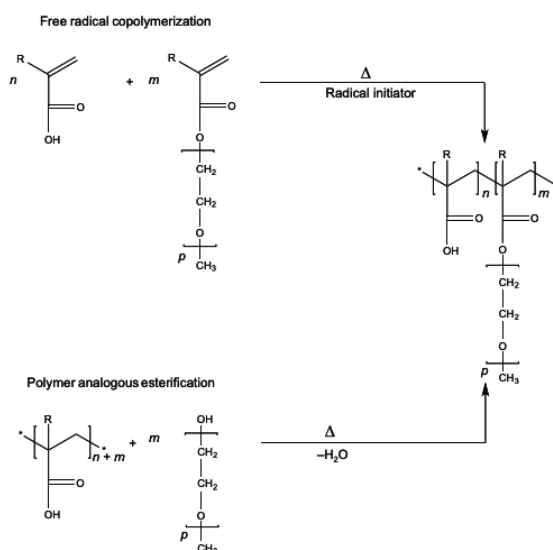


Figura 6. Síntesis de SPPs. (a) Sulfonación de naftaleno con ácido sulfúrico y (b) policondensación en presencia de formaldehído.

Recientemente se siguen sintetizando diferentes formas de obtención de SPP, técnicas de polimerización de radicales controlados como la de adición-fragmentación o polimerización RAFT, se han usado para producir SPP base metacrílica con una estructura controlada [141] proporcionando SPP monodispersos que sirven como modelos para los estudios del mecanismo de función de los SPP.

Siendo el SPP uno de los aditivos químicos favoritos en años recientes, hay algunas investigaciones acerca de su comportamiento en los cementos alternativos. Algunos de ellos como los de Puertas y col. [142] estudiaron el efecto de SP base copolímeros de vinilo y SPP en morteros y pastas de EAH y CV activadas con silicato de sodio, también conocido como agua de vidrio (WG, por su nombre en inglés), concluyendo que la adición del 2% del copolímero de vinilo perjudica las propiedades en estado fresco y endurecido, reduciendo la resistencia a la compresión a 2 y 28 días y retrasando el proceso de activación. Caso contrario con el SPP donde no interfirió en la resistencia ni la activación, pero si mejoró la fluidez. También demostró que el SPP tiene un efecto más intenso en las mezclas de EAH que las de CV. Criado y col. [143] tuvieron resultados similares sobre el uso de SPs a base de melamina, lignosulfonatos y policarboxilatos, concluyendo que el impacto de los SPs depende de su estabilidad en medios altamente alcalinos, donde el policarboxilato son los más eficientes y proveen mejores resultados.

En base a este marco teórico, problemática y antecedentes mencionados fue que se consideró realizar este proyecto con el fin de buscar la dosificación adecuada para un concreto híbrido, utilizando proporciones de CP de 30% y una fuente de aluminosilicato como CV o TPJ y AV molidas en porcentaje de 60-70% [108], [144] con posibles adiciones de Ca(OH)_2 entre 5-10%, que como vimos, aumenta la resistencia a la compresión y disminuye el tiempo de fraguado, activados alcalinamente con Na_2SO_4 o K_2SO_4 , siendo en estos sistemas, una fuente adecuada para la disolución de los enlaces de la materia prima y la formación de los productos de reacción [19], utilizando el método “one part” para disminuir la cantidad de energía en el proceso de producción del concreto, y tal como se explica en el libro de Pacheco-Torgal, F. y col. [108], reducir más de una tercera parte del potencial de calentamiento global a comparación del concreto

convencional. Por último, se evaluará la inclusión de un aditivo superplastificante base naftaleno o policarboxilato para los morteros híbridos donde en base a la investigación de Alrefaei, Y. y col. [20] quienes evaluaron 3 aditivos superplastificantes (naftaleno, melanina y policarboxilato) en mezclas híbridas de CV+EAH en proporciones de 50-50, como resultado obtuvieron que el mejor aditivo superplastificante fue el policarboxilato en porcentaje < 3% aumentando la resistencia a la compresión y mejorando la fluidez de la mezcla. Así mismo, se pretende la evaluación de los mismos aditivos en mezclas binarias y ternarias de CP+CV, CP+TPJ, CP+CV+Ca(OH)₂ y CP+TPJ+Ca(OH)₂.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este punto se describirá la metodología a seguir a lo largo de la experimentación con el fin de establecer un criterio para la evaluación de la hipótesis. Dentro de estos procesos están la descripción de los materiales a utilizar, su acondicionamiento, los métodos y procedimientos en la elaboración de pastas y morteros, técnicas de caracterización en cada una de las etapas, y todo con su respectiva normativa para fundamentar cada uno de los procedimientos. Para esto, la presente investigación se basó en una serie de variantes como son la materia prima, en cuanto a diferentes puzolanas (CV, TPJ y AV) y sus porcentajes de sustitución; los polvos alcalinos, respecto a su porcentaje y tipo de catión alcalino (Na o K); el uso de aditivo superplastificante, en relación con el tipo de base (policarboxilato o naftaleno); y el contenido de agua, referente a las diferentes relaciones w/b, respecto al uso del aditivo químico. En base a lo anterior y a los objetivos del proyecto, se dictaminaron las siguientes etapas: Etapa 1: Preparación de la Materia Prima; Etapa 2: Pasta de Cemento Híbrido; Etapa 3: Mortero de Cemento Híbrido, tal como se muestra en la Figura 7.

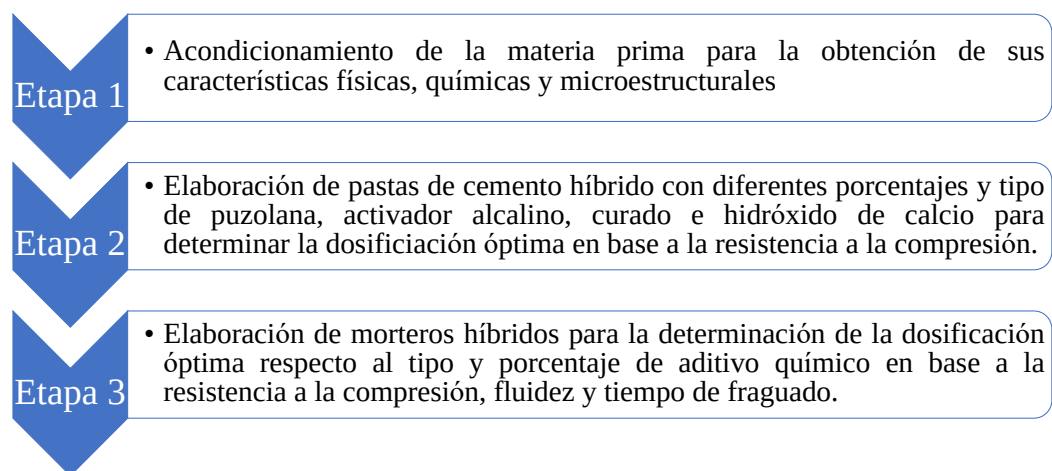


Figura 7. Descripción de la Metodología Experimental

3.1 Técnicas de caracterización, pruebas y equipos

En este apartado se mencionarán las técnicas de caracterización y ensayos utilizadas para determinar las propiedades de los materiales. Del mismo modo, se describirán las pruebas físicas, químicas, mecánicas y mineralógicas, con sus respectivos equipos, que determinarán las mejores dosificaciones para su evaluación en cada etapa o como producto final.

3.1.1 Técnicas de caracterización

Dentro de las técnicas de caracterización nos encontramos con la difracción de rayos X (XRD), la fluorescencia de rayos X (XRF), la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TGA-DTA), microscopio electrónico de barrido y espectroscopía de rayos X de energía dispersa (SEM-EDX), análisis de distribución del tamaño de partícula (PSA), calorimetría isotérmica (IC) y densidad. Las cuales se describirán a continuación:

- Difracción de Rayos X (XRD): La difracción de rayos X nos ayudará a determinar las fases cristalinas de los minerales presentes en los materiales, así como su zona amorfa, de manera preliminar. Así mismo, en las etapas subsecuentes con esta técnica se podrá deducir el comportamiento de las mezclas a través del tiempo respecto a la diferencia de compuestos cristalinos, cambios en las intensidades, desplazamiento de picos de difracción y cambios en la zona amorfa de cada pasta de cemento híbrido. Para esto, se utilizará un difractómetro de rayos X marca Malvern PANalytical Empyrean con los siguientes parámetros:

- Divergence Slit = 0.5°

- Anti-Scatter Slit = 1°

- Soller Slit = 0.04 radians
- Step (2θ) = 0.013
- Angular Range (2θ) = 5-70°
- Time per step (s) = 100

De la mano del software HighScore Plus para la identificación de fases cristalinas.

- Fluorescencia de Rayos X (XRF): La fluorescencia de rayos X nos permitirá obtener los parámetros de cuantificación de compuestos a base de óxidos de los elementos presentes en la materia prima. Se utilizará en la etapa 1 para obtener una cuantificación elemental con la cual sea posible establecer una relación con los resultados de las etapas posteriores, así como para la dosificación de las mezclas y para establecer parámetros como relaciones molares entre cada una de ellas. Para ello, se hará uso de un espectrofotómetro de fluorescencia de rayos X marca PANalytical Epsilon 3-XL en atmósfera inerte con nitrógeno para evitar la contaminación de las muestras con las moléculas del aire.
- Análisis Termogravimétrico y Térmico Diferencial (TGA-DTA): El análisis simultáneo de termogravimetría y térmico diferencial que se realizará a lo largo de toda la investigación permitirá medir los cambios de peso y comportamiento respecto a una referencia en ambiente inerte en relación con los cambios de temperatura, que permite obtener información como la estabilidad térmica, cambios en la composición de las muestras, reacciones químicas, fenómenos exotérmicos y endotérmicos, oxidación, entre otras. Esta técnica utilizará un analizador térmico simultáneo marca PerkinElmer STA 6000 en un rango de temperatura de 25-990°C con una tasa de calentamiento de 10°C/min.
- Microscopio Electrónico de Barrido y Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersa (SEM-EDX): La técnica de SEM-EDX será otra de las que se utilizará a

lo largo de la investigación, debido a que con ella se pretende conocer la morfología y elementos presentes en los materiales. Así mismo, a lo largo de las etapas se podrá observar un avance en la cinética de hidratación de las pastas de cemento híbrido respecto a su microestructura y a su vez, dentro de algunas zonas de interés, poder obtener información química de los elementos presentes en la zona de manera puntual o dentro de un área y su diferencia a través de las edades de análisis establecidas. Para esto, se hará uso de un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-6510LV con un espectómetro de rayos X de energía dispersa con electrones secundarios y retrodispersados a 20kV en diferentes aumentos de x100, x500 y x1000.

- **Análisis de Distribución del Tamaño de Partícula (PSA):** La técnica de análisis de PSA se utilizará de manera preliminar para confirmar que la distribución del tamaño de partícula sea similar para todas las materias primas que se utilizarán. Esto, para reducir los factores o variantes como puede ser el tamaño de partícula que marque una diferencia en el comportamiento de la cinética de hidratación de los cementantes. Para esta técnica se utilizará un Microtrac S3500 Particle Size Analyzer y se evaluará en húmedo para la obtención de resultados más precisos.
- **Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR):** En esta técnica se analizarán tanto las materias primas y los aditivos, así como las pastas de cemento híbrido, se identificarán los enlaces químicos tanto orgánicos como inorgánicos mediante un espectro de absorción infrarroja que es eficaz para obtener los grupos funcionales y al igual que el XRD y TGA-DTA, se compararán los mismos a través de las edades establecidas, analizando su espectro para determinar su

comportamiento y la identificación de productos de hidratación. El equipo utilizado fue un Espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier marca Shimadzu modelo IRTracer-100.

- Calorimetría Isotérmica (IC): La técnica de IC se evaluará en la segunda y tercer etapa, tanto en las pastas como en el mortero debido al interés en la caracterización de las puzolanas, y también, la cinética de hidratación del cemento híbrido tomando en cuenta las variantes, como tipo y porcentaje de puzolanas, activador alcalino, hidróxido de calcio y aditivo químico que presenten un comportamiento similar al del cemento convencional. Para esto se utilizará un calorímetro Calmetrix I-Cal 4000 HPC (“High Precision Calorimeter”) en un análisis de 48 horas a una temperatura base de 23°C.
- Densidad: La densidad al igual que el PSA o XRF se utilizará solo en la primera etapa de manera preliminar para obtener un parámetro físico que sirva en la elaboración de la dosificación de materiales, volumetrías y como un punto de comparación entre los materiales. Para obtener este dato se utilizará un picnómetro Pentapyc 5200e de Quantachrome.

3.1.2 Pruebas Físicas, Químicas y Mecánicas

Dentro de las pruebas físicas, químicas y mecánicas se encuentran la resistencia a la compresión, fluidez, tiempo de fraguado y molienda.

- Molienda: La molienda se realizará como parte de la primera etapa de forma preliminar en las puzolanas para obtener una distribución y tamaño de partícula similar al del CPO, esto con el objetivo de reducir variables dentro de la

investigación. Para esto se utilizará un molino de bolas vibratorio marca SWEquipos DM-1 de 1200 rpm, ½ HP y 440V con una carga de 5kg.

- **Fluidez:** La prueba de fluidez se usará para evaluar la trabajabilidad, aspecto importante en la colocación, transporte y compactación de las mezclas, en la etapa 3 como mortero debido a la adición de aditivos y los cambios en la relación w/b que pueden ocasionar diferencias en esta propiedad. Esta prueba se basa en la norma ASTM C1437 usando una mesa de fluidez con especificaciones de la norma ASTM C230.
- **Resistencia a la Compresión:** La resistencia a la compresión es sin duda uno de los parámetros más importantes en la construcción debido a que de ella se establecen los usos y aplicaciones que pudiera tener el producto. De ella dependen un sinnúmero de factores como el curado, la porosidad, la relación w/b, la materia prima, entre otras. Esta propiedad será un parteaguas en la elección de las dosificaciones y para ello se hará uso de máquina de ensayo a compresión marca Instron modelo 600DX con una velocidad de carga de 90 kg/s.

3.2 Materiales

En este apartado se describirá el origen, tipo o naturaleza de los materiales a utilizar a lo largo de la investigación, con el fin de conocer las condiciones o índoles de las cuales provienen cada uno de los materiales y reactivos.

- **Cemento Portland Ordinario:** El cemento a utilizar es un cemento Portland ordinario (CPO) de 40 MPa a 28 días (en las condiciones ideales de curado y rel. a/c) de la marca CEMEX, tipo I según lo establecido por la ASTM C150 y las especificaciones de la norma mexicana NMX C414.
- **Ceniza Volante:** La ceniza volante (CV) proviene de la central termoeléctrica José López Portillo localizada en el municipio de Nava, Coahuila. Está clasificada como una ceniza volante tipo F debido a su porcentaje mínimo de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > 70\%$ y bajo porcentaje de CaO según la norma ASTM C618. Esta CV se utilizará como una puzolana artificial debido a su origen como subproducto de la quema de carbón.
- **Arena Volcánica:** La arena volcánica (AV) se utilizará como una puzolana natural, proveniente de la región de San Isidro, ciudad Acámbaro en el estado de Guanajuato, esta zona cuenta con litologías de andesita de eventos volcánicos, basalto-brecha volcánica básica, tobas ácidas y con mineralogías de cuarzos, feldespatos alcalinos y plagioclasas [145]. Este tipo de materia prima contiene minerales cristalizados debido al rápido enfriamiento después de las explosiones volcánicas, debido a esto presenta características puzolánicas como

aluminosilicato, así mismo, se presenta como un material con potencial para cementante alternativo.

- **Tepojal:** El tepojal (TPJ) es una roca tipo pómez de origen ígnea volcánica, es decir, que al igual que la arena volcánica, se forma a partir del enfriamiento del magma por lo que contiene minerales cristalinos como cuarzo y feldespatos alcalinos, por lo que también se considera una puzolana natural debido a sus características físicas y químicas. En vista de su relación con el tipo pómez, se considera de alta porosidad y liviano. Este material es proveniente de un banco de material del municipio de Colón en Querétaro.
- **Sulfato de Sodio y Sulfato de Potasio:** El sulfato de sodio o sulfato sódico (Na_2SO_4) y sulfato de potasio o sulfato potásico (K_2SO_4) se utilizaron en reactivo de grado técnico-industrial como activador químico de reacción con una pureza evaluada $>96\%$.
- **Hidróxido de Calcio:** El hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) utilizado es de una marca comercial llamada “CALIDRA”, su presentación es como polvo sólido blanco al igual que los cementantes y activadores alcalinos, se considera un material altamente reactivo según la ficha técnica del proveedor, la cual también indica que cuenta con una solubilidad de 1.650 g/l en agua a 20°C . Alcanza un pH de 12.45 en una solución de 1% en agua a 25°C y cuenta con una densidad relativa de 0.5-0.7 kg/l.
- **Aditivos Superplastificantes:** Se utilizaron también dos aditivos superplastificantes de diferentes bases, uno a base naftaleno y otro a base de policarboxilato, se utilizaron tanto como superplastificantes así como reductores

de agua en contribución a la trabajabilidad de las mezclas. Estos aditivos fueron elaborados en un centro de investigación.

3.3 Desarrollo Experimental

Dentro de este apartado se describirá explícitamente el desarrollo experimental por etapas de la investigación desde el comienzo en el acondicionamiento de la materia prima hasta su conclusión en la selección de la dosificación que presente las mejores propiedades de trabajabilidad y resistencia a la compresión.

3.3.1 Etapa 1: Preparación de la Materia Prima

Comenzando la primera etapa de investigación se procedió a realizar el acondicionamiento de la materia prima, la cual después de su obtención presentaba un tamaño milimétrico y con el objetivo de evitar el factor del tamaño de partícula entre la materia prima, así como, aumentar su reactividad, se procedió a realizar la molienda de la materia prima (CV, TPJ y AV) hasta un tamaño aproximado al del cemento que se utilizaría. Para esto, de manera preliminar, se obtuvo la distribución del tamaño de partícula del CPO y la CV, los cuales poseían un $D_{50} = 17.41$ y $79 \mu\text{m}$ respectivamente. Una vez obtenido el parámetro de referencia del CPO se prosiguió a determinar el tiempo de molienda, para lo cual se realizaron una serie de diferentes tiempos de molienda a 15, 30, 60, 90 y 120 min para conseguir un tamaño similar al del CPO. para el TPJ y la AV y en el caso de la CV 15, 30, 45 y 60 min. debido a que esta ya tenía un D_{50} micrométrico. Las moliendas se realizaron con una carga de 5 kg usando el molino vibratorio de alta energía para obtener mayor cantidad de material. A partir de la obtención de estos tamaños se comenzó la caracterización de los materiales, tanto materia prima como activadores alcalinos y aditivos superplastificantes. Por parte de la materia prima se realizaron pruebas por las técnicas de XRD, XRF, PSA, SEM-EDX, TGA-DTA, IC y Densidad para obtener su composición química, distribución del tamaño de partícula, morfología,

comportamiento a alta temperatura, pérdida de masa y estabilidad térmica, identificación de fases cristalinas, amorficidad y para permitir realizar ejercicios de volumetrías, así como, ser factores de comparación en los futuros resultados. Por último, se realizó la prueba de reactividad puzolánica, como un parámetro de referencia en la evaluación del potencial reactivo de las puzolanas en el cemento. Para esto, tomando como referencia el procedimiento de la norma ASTM C311, se sustituye un 20% del CPO a utilizar, por la puzolana a evaluar y se ajusta el agua para una fluidez de $110\% \pm 5\%$. Se realiza la mezcla para una cantidad de 6 cubos de 5x5x5 cm. los cuales se curarán en agua con cal de acuerdo con la norma ASTM C109, después se evaluará su resistencia a la compresión a la edad de 7 y 28 días después de realizada la mezcla con 3 especímenes por edad, de los cuales se obtendrá un promedio. El requisito de la reactividad puzolánica indica que las puzolanas tendrán un potencial reactivo cuando se obtenga una resistencia igual o mayor al 75% de la resistencia a la compresión de la mezcla de referencia.

3.3.2 Etapa 2: Pastas de Cemento Híbrido

Esta etapa se tuvo el objetivo de reducir el número de especímenes al determinar el tipo y porcentaje de activador alcalino, entre Na_2SO_4 y K_2SO_4 , con porcentajes de 1 y 4%, basados en su resistencia a la compresión respecto al diferencial de sus radios atómicos y aunado a los resultados obtenidos mediante la caracterización de sus productos de reacción y microestructura, con el fin de encontrar la dosificación adecuada que permita seguir la investigación de otros parámetros.

Cabe destacar que, a partir de este momento, se uso el método “one part” en el que se añadió la materia prima y el activador alcalino como polvos y solo se agregó el agua como líquido, esto con el fin de realizar la mezcla de la forma más parecida a lo comercial,

reduciendo así, los tiempos de fabricación y la necesidad de realizar de manera previa soluciones alcalinas. Para esto, se realizó una serie de dosificaciones tal como se observa en la Tabla III, en la cual se tomó en cuenta los factores de porcentaje de sustitución, tomando como referencia la literatura que menciona el uso del 30% de CPO y utilizando porcentajes de 70% puzolana en mezclas binarias y 35% para las mezclas ternarias, así como los dos tipos de activadores alcalinos Na_2SO_4 y K_2SO_4 en sus dos porcentajes 1 y 4% para cada una de las mezclas.

Tabla III. Dosificación de Pastas de Cemento Híbrido Etapa 2

	Series	Series	Cemento (gr)	Ceniza Volante (gr)	Tepojal (gr)	Arena Volc. (gr)	Na_2SO_4 (gr)	K_2SO_4 (gr)	Rel. Al/Si	Rel. Na/Si	Rel. K/Si	Rel. Ca/Si
REFERENCIA	1	CPO/A	100%						0.045	0.000	0.021	1.438
	2	CPO-CV/A	30%	70%					0.084	0.011	0.008	0.245
	3	CPO-TPJ/A	30%		70%				0.040	0.050	0.022	0.234
	4	CPO-AV/A	30%			70%			0.050	0.065	0.021	0.235
	5	CPO-CV-TPJ/A	30%	35%	35%				0.062	0.031	0.015	0.240
	6	CPO-CV-AV/A	30%	35%		35%			0.067	0.038	0.015	0.240
	7	CPO-TPJ-AV/A	30%		35%	35%			0.045	0.058	0.021	0.234
	8	CPO/1N	100%				10%		0.045	0.020	0.021	1.438
	9	CPO/4N	100%				40%		0.045	0.079	0.021	1.438
	10	CPO/1K	100%					10%	0.045	0.001	0.029	1.438
	11	CPO/4K	100%					40%	0.045	0.004	0.052	1.438
Na ₂ SO ₄ 1%	12	CPO-CV/1N	30%	70%			10%		0.084	0.022	0.008	0.245
	13	CPO-TPJ/1N	30%		70%		10%		0.040	0.060	0.022	0.234
	14	CPO-AV/1N	30%			70%	10%		0.050	0.076	0.021	0.235
	15	CPO-CV-TPJ/1N	30%	35%	35%		10%		0.062	0.041	0.015	0.240
	16	CPO-CV-AV/1N	30%	35%		35%	10%		0.067	0.049	0.015	0.240
	17	CPO-TPJ-AV/1N	30%		35%	35%	10%		0.045	0.068	0.021	0.234
Na ₂ SO ₄ 4%	18	CPO-CV/4N	30%	70%			40%		0.084	0.054	0.008	0.245
	19	CPO-TPJ/4N	30%		70%		40%		0.040	0.092	0.022	0.234
	20	CPO-AV/4N	30%			70%	40%		0.050	0.108	0.021	0.235
	21	CPO-CV-TPJ/4N	30%	35%	35%		40%		0.062	0.073	0.015	0.240
	22	CPO-CV-AV/4N	30%	35%		35%	40%		0.067	0.081	0.015	0.240
	23	CPO-TPJ-AV/4N	30%		35%	35%	40%		0.045	0.100	0.021	0.234
K ₂ SO ₄ 1%	24	CPO-CV/1K	30%	70%				10%	0.084	0.011	0.012	0.245
	25	CPO-TPJ/1K	30%		70%			10%	0.040	0.050	0.026	0.234
	26	CPO-AV/1K	30%			70%		10%	0.050	0.066	0.025	0.235
	27	CPO-CV-TPJ/1K	30%	35%	35%			10%	0.062	0.031	0.019	0.240
	28	CPO-CV-AV/1K	30%	35%		35%		10%	0.067	0.039	0.019	0.240
	29	CPO-TPJ-AV/1K	30%		35%	35%		10%	0.045	0.058	0.025	0.234
K ₂ SO ₄ 4%	30	CPO-CV/4K	30%	70%				40%	0.084	0.013	0.025	0.245
	31	CPO-TPJ/4K	30%		70%			40%	0.040	0.052	0.038	0.234
	32	CPO-AV/4K	30%			70%		40%	0.050	0.067	0.038	0.235
	33	CPO-CV-TPJ/4K	30%	35%	35%			40%	0.062	0.032	0.032	0.240
	34	CPO-CV-AV/4K	30%	35%		35%		40%	0.067	0.040	0.031	0.240
	35	CPO-TPJ-AV/4K	30%		35%	35%		40%	0.045	0.059	0.038	0.234

Para comenzar el proceso de mezclado, se uso una mezcladora mecánica marca Blazer modelo B7 y se comenzo agregando la materia prima junto con el activador en polvo como proceso de homogenización mezclando a velocidad baja por 60 seg, de manera

subsecuente, se adicionó el agua en una relación $w/b = 0.6$ y a partir de aquí se siguieron las especificaciones en los tiempos de acuerdo con la norma ASTM C305 para mezcla de pastas donde una vez que se coloca el agua, se dejó reposar la mezcla por 30 seg, seguido, se mezcla por otros 30 seg a velocidad baja (140 ± 10 r/min), una vez alcanzado los 60 seg anteriores, la mezcladora se para por 15 seg donde se utiliza el tiempo para desprender la pasta adherida a la pared y fondo del recipiente, pasados los 15 seg se enciende de nuevo la mezcladora y por 60 seg se mezcla a velocidad media (285 ± 10 r/min). Una vez terminado el proceso de mezclado se colocó la pasta en los moldes cilíndricos de 1x2 pulg., previamente preparados con desmoldante realizando el llenado de estos en 2 capas y enrasando la superficie para su acabado liso. Una vez llenados los moldes, los cilindros permanecieron en el molde por 24 horas cuidando la pérdida de humedad con una capa de plástico y pasado el tiempo se colocaron en un sitio de curado indirecto con un porcentaje de humedad $>90\%$ y una temperatura de $23 \pm 2.0^{\circ}\text{C}$, tal como se especifica en la norma ASTM C511 donde permanecieron hasta las edades de 1, 7 y 28 días para la prueba de resistencia a la compresión. Posteriormente se procedió a realizar dicha prueba, respetando las especificaciones de la norma ASTM C39 para pruebas de resistencia a la compresión de especímenes cilíndricos. Se realizaron ensayos de 3 cilindros por serie y se tomó el que dio los mejores resultados para su caracterización por los métodos de XRD, SEM-EDX, TGA-DTA y FTIR para conocer la microestructura, mineralogía, grupos funcionales y comportamiento al calor presentes en los especímenes. Así mismo, se buscó la presencia de los geles de hidratación por medio de los análisis de caracterización antes mencionados, con el apoyo de la literatura y su debida comparación y análisis. También se analizaron los resultados en conjunto para establecer la dosificación de la siguiente etapa que represente valores similares a los del CPO en cuanto a la norma ASTM C150 a

una edad de 28 días. De manera casi simultanea a la mezcla de los especímenes, se realizó la prueba de calorimetría isotérmica, comenzando por encender el equipo y el controlador de temperatura a 23°C por 24 h para estabilizar la temperatura interna y de la referencia. Pasadas las 24 h, se procedió a insertar el agua dentro de los frascos al equipo por 2 horas, para estabilizar la temperatura del agua, mientras tanto, se procedió a pesar el material en otro frasco, con una masa total de 50 gr., se registraron los datos en el software y pasadas las dos horas se extrajo el agua, la cual se mezcló con los polvos y se colocó en el equipo registrando la hora en la que hizo contacto el agua con la masa, posteriormente se dejó correr el análisis por 48 horas y se obtuvieron los resultados. De esta etapa, se obtuvo que las dosificaciones con mejores desempeño en cuanto a la resistencia a la compresión y calor de hidratación, eran las mezclas ternarias de cemento híbrido de CPO+CV+(TPJ, AV) activadas con polvo alcalino de Na_2SO_4 con un porcentaje de 4%, aunque al parecer, las relaciones $\text{Na}/\text{Si} = 0.07$, parecen estar por debajo de lo óptimo [146], [147], y el calor de hidratación aún era muy bajo, por lo que se procedió a realizar una etapa 2.1, aumentando el porcentaje de activador alcalino y también se agregó un curado sumergido y la adición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en porcentajes de 5 y 10%.

En la etapa 2.1, como se mencionó, se agregaron 3 factores: aumento de Na_2SO_4 a un 16% para obtener una rel. $\text{Na}/\text{Si} = 0.2$, que es el óptimo según la literatura [146]; curado sumergido para evitar la lixiviación de sales alcalinas; y la adición de hidróxido de calcio para aumentar el calor de hidratación y añadir iones hidroxilo para su reacción con los componentes de las puzolanas y aumentar la formación de productos de hidratación. Las dosificaciones se basaron en las mejores series de la etapa 2, las cuales fueron mezclas ternarias de CPO+CV+(TPJ/AV) con 4% Na_2SO_4 , y quedaron tal como se observa en la Tabla IV, contemplando un porcentaje de 16% de Na_2SO_4 y un 5 y 10% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Los

procedimientos para la mezcla de especímenes y calorimetría isotérmica, fueron los mismos que los mencionados en la etapa 2. El curado sumergido se hizo en recipientes solamente con agua potable, el curado indirecto tuvo las mismas características de la etapa 2 y la adición de Ca(OH)_2 se hizo al mismo tiempo que los demás materiales en polvo, y se homogenizó con los mismos.

De la etapa 2.1 se determinó que las mejores dosificaciones eran las series ternarias con un 4% de Na_2SO_4 , un curado indirecto y la adición de un 10% de Ca(OH)_2 . Con esto se dio paso a la siguiente etapa donde se añadió el factor de un aditivo superplastificante y reductor de agua para mejorar las propiedades mecánicas y de trabajabilidad de la mezcla de cemento híbrido.

Tabla IV. Dosificación de Pastas de Cemento Híbrido Etapa 2.1

Series	Series	Cemento	Ceniza Volante	Tepojal	Arena Volc.	Na_2SO_4	Ca(OH)_2	Rel. w/b	Curado	Rel. Na/Si
36	CPO-CV-TPJ/4N/ID	30%	35%	35%		4%		0.6	Indirecto	0.073
37	CPO-CV-TPJ/4N/5HC/ID	30%	35%	35%		4%	5%	0.6	Indirecto	0.073
38	CPO-CV-TPJ/4N/10HC/ID	30%	35%	35%		4%	10%	0.6	Indirecto	0.073
39	CPO-CV-TPJ/4N/SM	30%	35%	35%		4%		0.6	Sumergido	0.073
40	CPO-CV-TPJ/4N/5HC/SM	30%	35%	35%		4%	5%	0.6	Sumergido	0.073
41	CPO-CV-TPJ/4N/10HC/SM	30%	35%	35%		4%	10%	0.6	Sumergido	0.073
42	CPO-CV-TPJ/16N/ID	30%	35%	35%		16%		0.6	Indirecto	0.200
43	CPO-CV-TPJ/16N/5HC/ID	30%	35%	35%		16%	5%	0.6	Indirecto	0.200
44	CPO-CV-TPJ/16N/10HC/ID	30%	35%	35%		16%	10%	0.6	Indirecto	0.200
45	CPO-CV-TPJ/16N/SM	30%	35%	35%		16%		0.6	Sumergido	0.200
46	CPO-CV-TPJ/16N/5HC/SM	30%	35%	35%		16%	5%	0.6	Sumergido	0.200
47	CPO-CV-TPJ/16N/10HC/SM	30%	35%	35%		16%	10%	0.6	Sumergido	0.200
48	CPO-CV-AV/4N/ID	30%	35%		35%	4%		0.6	Indirecto	0.081
49	CPO-CV-AV/4N/5HC/ID	30%	35%		35%	4%	5%	0.6	Indirecto	0.081
50	CPO-CV-AV/4N/10HC/ID	30%	35%		35%	4%	10%	0.6	Indirecto	0.081
51	CPO-CV-AV/4N/SM	30%	35%		35%	4%		0.6	Sumergido	0.081
52	CPO-CV-AV/4N/5HC/SM	30%	35%		35%	4%	5%	0.6	Sumergido	0.081
53	CPO-CV-AV/4N/10HC/SM	30%	35%		35%	4%	10%	0.6	Sumergido	0.081
54	CPO-CV-AV/16N/ID	30%	35%		35%	16%		0.6	Indirecto	0.209
55	CPO-CV-AV/16N/5HC/ID	30%	35%		35%	16%	5%	0.6	Indirecto	0.209
56	CPO-CV-AV/16N/10HC/ID	30%	35%		35%	16%	10%	0.6	Indirecto	0.209
57	CPO-CV-AV/16N/SM	30%	35%		35%	16%		0.6	Sumergido	0.209
58	CPO-CV-AV/16N/5HC/SM	30%	35%		35%	16%	5%	0.6	Sumergido	0.209
59	CPO-CV-AV/16N/10HC/SM	30%	35%		35%	16%	10%	0.6	Sumergido	0.209

3.3.3 Etapa 3: Morteros de Cemento Híbrido

Esta etapa se consideró en el uso de morteros y en la determinación del uso de aditivo superplastificante, la elaboración de morteros híbridos se realizó mediante el mismo método “one part” que consta de añadir todos los materiales en polvo y adicionar solo el agua. Para esta instancia, se obtuvo una dosificación en base a los resultados obtenidos en la Etapa 2. En esta tercera etapa se establecieron los factores de: adición o anulación del uso de aditivo superplastificante con respecto a una distinta relación w/b y tipo de aditivo superplastificante (naftaleno y policarboxilato), tal como se observa en la Tabla V, esto con el fin de obtener la dosificación óptima con los mejores resultados en base a la resistencia a la compresión y fluidez de la mano de su caracterización que nos ayude a determinar el producto final óptimo con el tipo de puzolana, activador alcalino y aditivo superplastificante utilizado.

Tabla V. Dosificación de Mortero de Cemento Híbrido Etapa 3

Series	CPO	Ceniza Volante	Tepojal	Arena V.	Na ₂ SO ₄	Ca(OH) ₂	b/s I:3	w/b 0.6	Aditivo		Aditivo ml/kg cem.	Curado
60	30%	35%	35%		4%	10%	300%	0.6	SPN		6	Indirecto
61	30%	35%	35%		4%	10%	300%	0.6		SPP	6	Indirecto
62	30%	35%	35%		4%	10%	300%	0.6	SPN		6	Sumergido
63	30%	35%	35%		4%	10%	300%	0.6		SPP	6	Sumergido
64	30%	35%	35%		16%	10%	300%	0.6	SPN		6	Indirecto
65	30%	35%	35%		16%	10%	300%	0.6		SPP	6	Indirecto
66	30%	35%	35%		16%	10%	300%	0.6	SPN		6	Sumergido
67	30%	35%	35%		16%	10%	300%	0.6		SPP	6	Sumergido
68	30%	35%		35%	4%	10%	300%	0.6	SPN		6	Indirecto
69	30%	35%		35%	4%	10%	300%	0.6		SPP	6	Indirecto
70	30%	35%		35%	4%	10%	300%	0.6	SPN		6	Sumergido
71	30%	35%		35%	4%	10%	300%	0.6		SPP	6	Sumergido
72	30%	35%		35%	16%	10%	300%	0.6	SPN		6	Indirecto
73	30%	35%		35%	16%	10%	300%	0.6		SPP	6	Indirecto
74	30%	35%		35%	16%	10%	300%	0.6	SPN		6	Sumergido
75	30%	35%		35%	16%	10%	300%	0.6		SPP	6	Sumergido

El comienzo de esta etapa se basó en una prueba preliminar para determinar la relación w/b a utilizar en las mezclas con una dosificación establecida por el organismo que fabricó

dichos aditivos, la cual fue de 6 ml por kg de cementante. A partir de ello, se realizaron una serie de variaciones en cuanto a la relación w/b desde 0.7 hasta 0.5, donde la relación óptima en base a la prueba de fluidez fue de 0.55 con un porcentaje de 106%, tomando como referencia lo que dicta la norma ASTM C1437 donde el valor óptimo debe ser de $110\% \pm 5\%$. Una vez que se obtuvo la rel. w/b óptima para los morteros de cemento híbrido con aditivo superplastificante, se pudo realizar la dosificación de mezclas para la última etapa de investigación, evaluando los dos tipos de aditivos SPN (superplastificante base naftlaeno) y SPP (superplastificante base policarboxilato). Comenzando de la misma forma que la etapa anterior, se homogenizó de manera previa la materia prima en un intervalo de 60 seg pero ahora el procedimiento de mezclado mecánico fue en base a la misma norma ASTM C305 para la mezcla de mortero, tomando en cuenta que la adición de agua será para obtener una relación $w/b = 0.55$. Dentro del proceso de mezclado descrito por la norma ASTM C305 para morteros, la adición del aditivo se hizo de manera previa en el agua de mezclado, incorporándolos como uno mismo al momento de agregar el agua. A diferencia de la etapa pasada, se tomó en cuenta los tiempos para la prueba de fluidez según la norma ASTM C1437 y al terminar, se colocó la mezcla en los moldes cúbicos de 2x2 pulg. llenados en 2 capas para las pruebas de resistencia a la compresión a edades de 1, 7, 28, 90, 180 y 365 días. Una vez que se colocaron los especímenes en los moldes, se cuidó la pérdida de humedad cubriendo los moldes con una capa de plástico por 24 horas para después ser desmoldados y colocados en el recipiente de curado indirecto con las mismas especificaciones de la norma ASTM C511 y sumergido en agua potable, donde se conservaron hasta su ejecución en la prueba de resistencia a la compresión según lo indicado en la norma ASTM C109 a las edades correspondientes. De manera casi simultanea a la mezcla de los especímenes, se realizó la prueba de calorimetría

isotérmica, comenzando por encender el equipo y el controlador de temperatura a 23°C por 24 h para estabilizar la temperatura interna y de la referencia. Pasadas las 24 h, se procedió a insertar el agua dentro de los frascos al equipo por 2 horas, para estabilizar la temperatura del agua, mientras tanto, se procedía a pesar el material en otro frasco, con una masa total de 180-200 gr. dependiendo el porcentaje de activador alcalino, se registraban los datos en el software y pasadas las dos horas se extrajo el agua dentro del cual se añadió el aditivo y la cual se mezcló con los polvos y la arena para ser colocado en el equipo registrando la hora en la que hizo contacto el agua con los polvos, se dejó correr el análisis por 48 horas y se obtuvieron los resultados. Posteriormente, se analizaron los resultados obtenidos por la prueba de resistencia a la compresión, fraguado y fluidez en conjunto con su caracterización para determinar la dosificación óptima y su evaluación como mortero híbrido con respecto a los valores del CPO en cuanto a resistencia de la norma ASTM C150, la fluidez de ASTM C1437 y el fraguado de la ASTM C191.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

Los resultados de esta investigación se presentarán en el orden de las etapas realizadas en la metodología experimental, comenzando por el acondicionamiento y caracterización de la materia prima, seguido de la selección del tipo y porcentaje de activador alcalino, después una última etapa donde se presentarán los resultados de la etapa 3 de los morteros de cemento híbrido en el uso o descarte del aditivo superplastificante, al mismo tiempo se hará una discusión de los resultados y por último una conclusión de los mismos.

4.1 Etapa 1: Preparación de la Materia Prima

4.1.1 Molienda

Para comenzar con la caracterización de la materia prima, primero se realizó un acondicionamiento preliminar para obtener un tamaño de partícula similar al del CPO por parte de la materia prima a utilizar (CV, TPJ y AV), con lo cual aumentamos su reactividad y al mismo tiempo descartamos la variable del tamaño de partícula dentro del comportamiento de los materiales a futuro. Como se mencionó en la sección de la descripción de la etapa 1 anteriormente, se realizó un PSA de los materiales que provenían en polvo de tamaño micrométrico, CPO y CV, y se encontró que el CPO tenía un $D_{50} = 17.41 \mu\text{m}$. A partir de esto, se realizaron una serie de moliendas a diferentes tiempos, con una carga de material de 5kg para obtener un tamaño de partícula similar al del CPO, para la cual se obtuvieron las siguientes curvas de molienda de los materiales CV, TPJ y AV, tal como se muestra en la Figura 8.

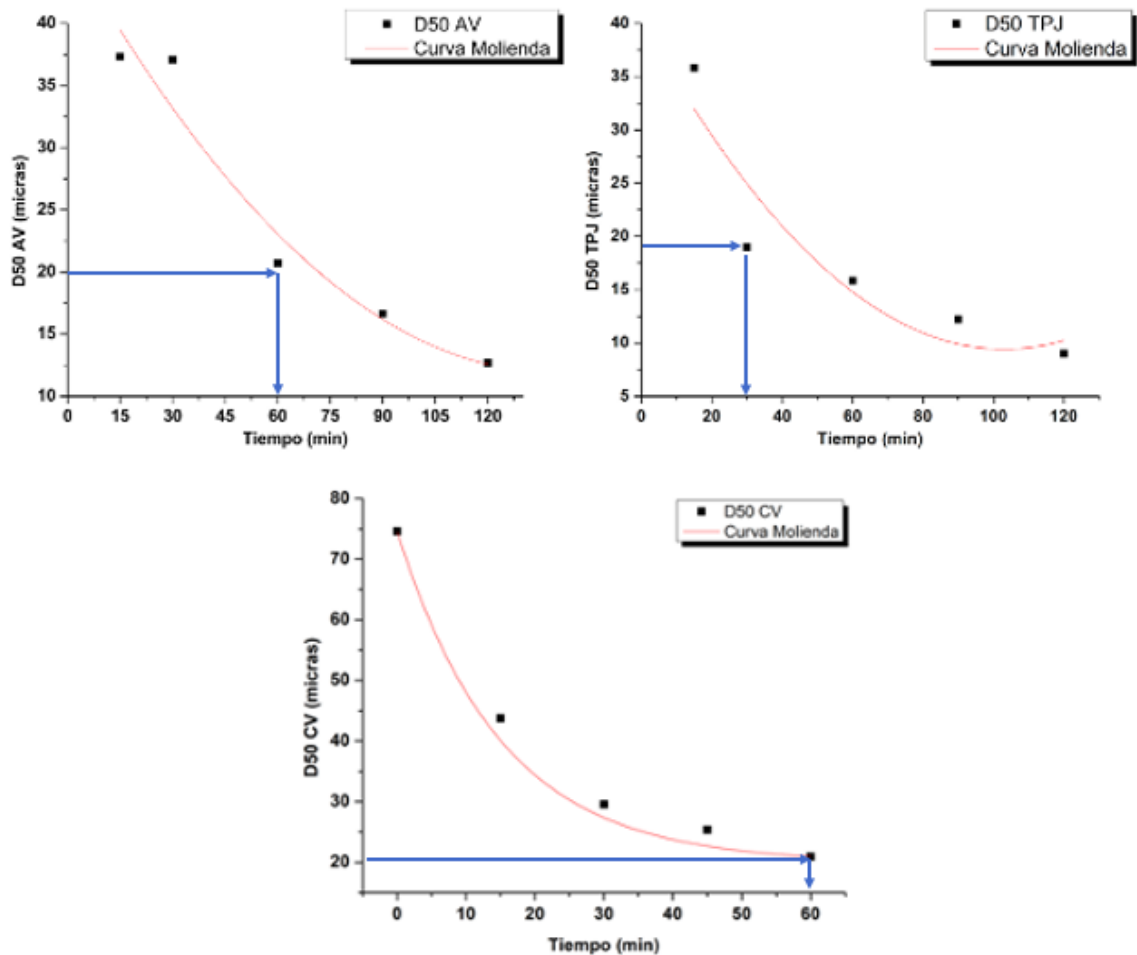


Figura 8. Curvas de Molienda de la CV, TPJ y AV

De acuerdo a ello, se obtuvieron los siguientes tiempos de molienda. Para la CV, a pesar de que ya contaba con un D50 de 79 μm , se requirió de 60 min para obtener un D50 = 23.08 μm , esto debido a que se requiere de mayor energía para obtener partículas más pequeñas, al menos en este tipo de molinos. En el caso de la AV de igual forma se requirió de un tiempo de 60 min, a diferencia de la CV esta provenía con un tamaño milimétrico, así mismo, se observa que dentro de los primeros 15 min, no hubo un cambio significativo en el D50, lo cual se puede atribuir debido a que la materia prima cuenta con una mayor dureza en la superficie y una aglomeración en sus partículas, además se colocó en la parte superior dentro del molino sobre las esferas de acero, por lo que dentro de los primeros 15

min pudo asentarse el material dentro del molino y comenzar la desaglomeración y molienda de la superficie a partir de los siguientes minutos. En consecuencia, se estableció el tiempo de molienda a 60 min para obtener un tamaño de partícula $D_{50} = 20.72 \mu\text{m}$ y se comprobó en las siguientes moliendas con el mismo tiempo. Por último, para el TPJ se obtuvo un tiempo de molienda de 30 min y un $D_{50} = 18.97 \mu\text{m}$, debido a que este material por su origen volcánico y de tipo pumicita, cuenta con una alta porosidad, por lo cual, es más liviano y fácil de moler. Así mismo, como objeto de comprobación, se puede observar en la Figura 9 que los PSA de las 4 materias primas tienen una distribución similar por lo que se considera que al menos el tamaño de partícula no será factor dentro del análisis de resultados, sin embargo, aún se toma a consideración la morfología de los materiales. Del mismo modo, con este gráfico podemos comenzar la caracterización de los materiales, en vista de que uno de los requerimientos físicos establecidos por la norma ASTM C618 es la finura, la cual tanto para puzolanas naturales como para CV clase F y C debe retener un máximo del 34% en la malla No. 325 (45 micras) y dentro de los resultados de PSA pudimos encontrar que el retenido del TPJ es del 18%, para la CV es del 20% y para la AV del 16%, por lo que dentro del aspecto de finura se pueden considerar como puzolanas para uso en concretos.

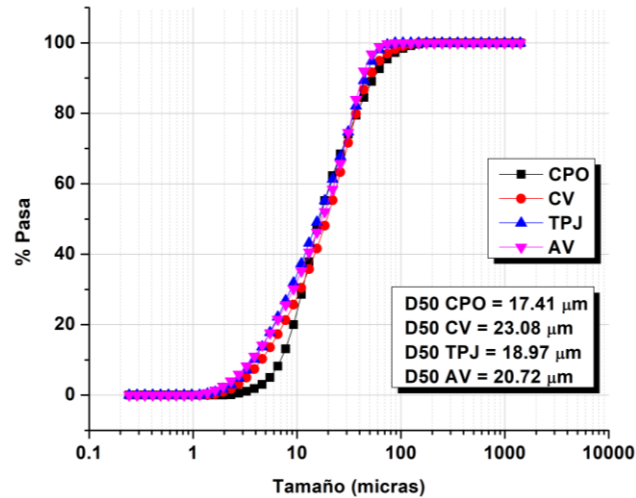


Figura 9. Distribución del Tamaño de Partícula de la CV, TPJ y AV

4.1.2 Fluorescencia de Rayos X (XRF)

Como parte de la caracterización, se realizó de manera secuencial un análisis de XRF para la obtención de la composición química de los materiales, con la ayuda de un espectrofotómetro y los parámetros especificados en el apartado “3.1.1 Técnicas de caracterización” del presente documento, se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla VI, la cual muestra una cuantificación de compuestos elementales en óxidos y una pérdida por ignición de acuerdo al procedimiento de la ASTM C311 para puzolanas y ASTM C114 para el cemento.

Tabla VI. Análisis químico de los materiales

ANÁLISIS QUÍMICO (%)							
MATERIAL/ ELEMENTO	CEMENTO CPO 40	CENIZA VOLANTE	TEPOJAL	ARENA VOLCÁNICA	K ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	Ca(OH) ₂
Na ₂ O	-	1.049	4.650	6.398	3.32	75.025	-
MgO	0.785	0.351	0.177	-	-	-	1.220
Al ₂ O ₃	2.712	12.201	5.014	6.833	-	-	0.330
SiO ₂	35.344	78.566	76.189	79.777	-	-	1.483
SO ₃	4.762	0.254	-	-	51.712	24.842	0.168
K ₂ O	1.146	0.672	2.592	2.654	44.847	-	0.366
CaO	49.146	1.065	0.645	0.388	-	-	95.973
TiO ₂	0.166	0.501	0.105	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	2.301	2.246	1.428	0.745	-	-	0.174
Otros	0.139	0.096	0.200	0.236	0.121	0.133	0.286
LOI	3.5	3	9	2.97	-	-	-

De acuerdo con la norma ASTM 618, podemos comenzar por identificar la clase de CV con la que se cuenta, para esto, la norma especifica que la diferencia entre ambas CV es en el porcentaje mínimo en la suma de los compuestos silicio (SiO₂), aluminio (Al₂O₃) y hierro (Fe₂O₃), la cual para las CV clase C es del 50% y la clase F es del 70%, sin embargo, la CV con la que se cuenta tiene un porcentaje en la suma de los compuestos de 95.889%, por lo cual se podría clasificar como ambas. No obstante, la Canadian Standards Association (CSA) tiene otra clasificación para las CV, la cual se basa en el contenido en porcentaje del óxido de calcio (CaO), clasificándola de la siguiente forma, tal como se observa en la Tabla VII:

Tabla VII. Especificación de la CSA para Ceniza Volante

Type F	< 8% CaO
Type CI	8-20% CaO
Type CH	> 20% CaO

Conforme la clasificación establecida anteriormente podemos establecer que de acuerdo con los parámetros requeridos por la ASTM C618 y la CSA, la CV con la que se cuenta es de la clase F. Del mismo modo, dentro del apartado 6 de la norma ASTM C618 respecto a la composición química, se encuentra la tabla 1, donde según el tipo de material, ya sea, puzolana natural o ceniza volante tipo F, se presenta un porcentaje mínimo en la suma de los compuestos de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > 70\%$. En base a la Tabla VI, podemos observar que la suma de tales compuestos en los materiales es la siguiente: para la CV se tiene una suma del 95.889%, en cuanto a la AV, se tiene la suma de 90.056% y por último para el TPJ la suma es de 90.803%. Así mismo, otro de los parámetros o requisitos químicos de la tabla 1 en la norma es respecto al contenido máximo de trióxido de azufre (SO_3), el cual se especifica un 4% para las puzolanas naturales y 5% para las cenizas volantes. En este caso, tanto el tepojal y arena volcánica, cuentan con un contenido de SO_3 menor al 0.1% y por parte de la ceniza volante se tiene un porcentaje del 0.262%. Por último, se reportan las pérdidas por ignición (LOI), las cuales deben ser de un 10% máximo en el caso de puzolanas naturales y 6% para cenizas volantes, de acuerdo con los resultados, los 3 materiales cumplen con este requisito, para poder clasificarlas como puzolanas para su uso en concretos.

4.1.3 Difracción de Rayos X (XRD)

Para darle continuidad a la caracterización de los materiales, se prosiguió a realizar los análisis de XRD, con lo cual obteníamos visual o cualitativamente la amorficidad de los materiales, así como la identificación de las fases cristalinas de las materias primas. De esa forma, podemos observar los resultados en la Figura 10.

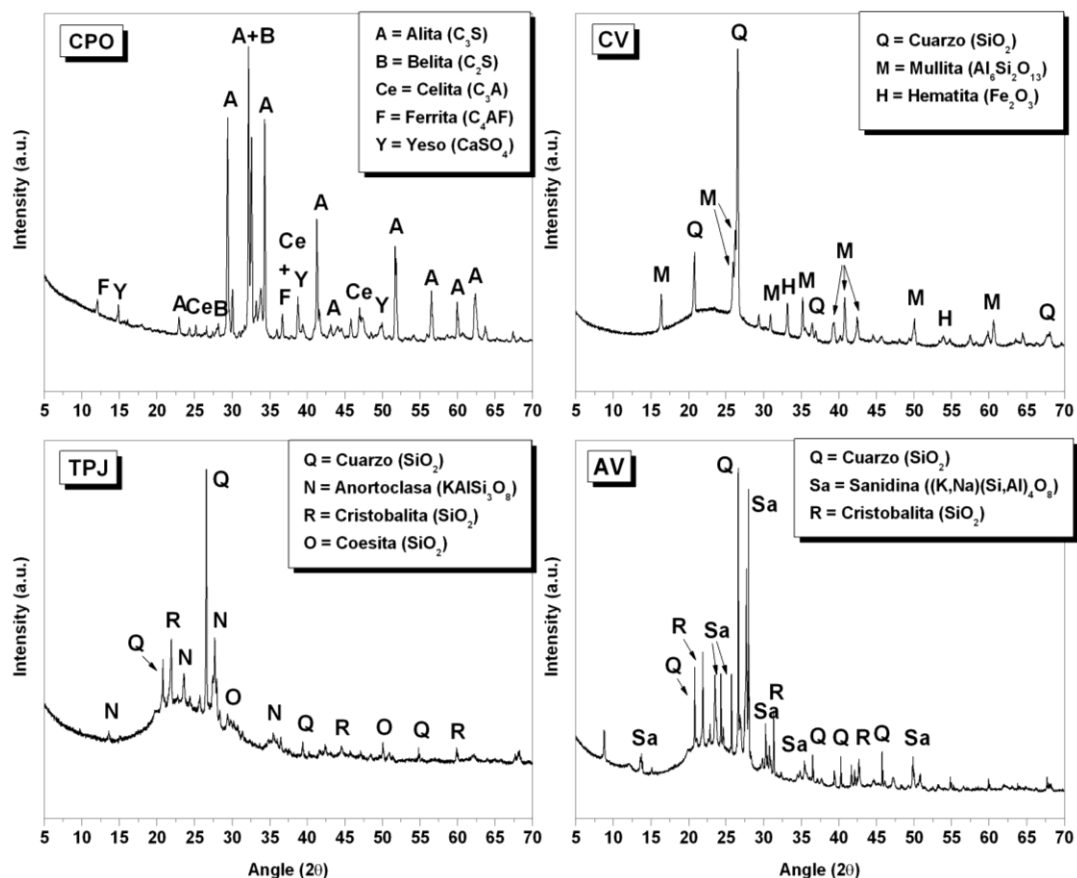


Figura 10. Difracción de Rayos X de la materia prima

Primeramente, en el cemento como era de esperarse, un material semicristalino, se encontraron en mayor cantidad, presencia e intensidad las fases de alita (C_3S) y belita (C_2S) tal como se menciona en la literatura con aproximadamente un 80% del cemento [53], en menor cantidad las fases de celita (C_3A) y ferrita (C_4AF) y un mineral de $CaSO_4$ proveniente de la adición de yeso para el control del fraguado. En cuanto a la CV, se encuentran los minerales de cuarzo (SiO_2), mullita ($Al_6Si_2O_{13}$) y hematita (Fe_2O_3), con lo cual comparado con su análisis de XRF se puede deducir y comparar que la presencia e intensidad del cuarzo y mullita se presentan de manera dominante debido al alto porcentaje de SiO_2 de la Tabla VI, así como un relativamente alto porcentaje de Al_2O_3 y un bajo porcentaje de Fe_2O_3 con lo cual se encuentra la hematita en menores cantidades.

De manera visual podemos observar un halo amorfo específico de los aluminosilicatos amorfos entre los ángulos 15-30°, así como picos específicos del cuarzo en ángulos aproximados de 22°, 27°, 37° y 66°, algunos de la mullita en 13°, 26° (próximo al pico con mayor intensidad del cuarzo), 33°, 38-43° y 62° y en el caso de la hematita el más reconocido se encuentra en un ángulo aproximado a los 33° [148]–[152]. Para el caso del TPJ y la AV, siendo materiales piroclásticos de origen volcánico y usados normalmente como agregados, no se tiene mucha información por parte de su caracterización mineralógica, pero conforme la tabla de XRF, se puede observar una disminución en el porcentaje de Al_2O_3 y un aumento de metales alcalinos como Na_2O y K_2O lo que pasaría de tener mullita a la presencia de sanidina y anortoclasa como feldespatos alcalinos formadas a altas temperaturas cercanas a los 1000°C proveniente de la lava volcánica, usados comúnmente en la cerámica pero al tener amorficidad, y siendo el feldespato un aluminosilicato sódico, puede presentar propiedades puzolánicas [39], [153]. Así mismo, se observa la presencia de un halo amorfo entre 15-30° proveniente del enfriamiento rápido de las lavas volcánicas y los polimorfismos de cuarzo, cristobalita y coesita donde a temperatura ambiente podemos encontrar el cuarzo, siendo este uno de los minerales más abundantes, después tenemos la cristobalita la cual solo puede formarse a temperaturas entre 1500-1700°C y la coesita que se forma no solo a altas temperaturas sino a grandes presiones (2 GPa), todo concordando al entorno del origen volcánico [154]–[156]. Con esto concluimos que los materiales con potencial reactivo a alcalis, cuenta con las propiedades físicas y amorfas que benefician su reactividad y su función como puzolanas y materiales cementantes alternativos.

4.1.4 Análisis Termogravimétrico y Térmico Diferencial (TGA-DTA)

Continuando con la secuencia de caracterización de los materiales con potencial reactivo a alcalis, de acuerdo a la Figura 11, se realizaron pruebas de TGA-DTA de manera simultánea. Dentro de las pérdidas de masa respecto a la derivada, el cemento y la ceniza volante pierden el agua libre en los primeros 100°C y una deshidroxilación del agua unida en temperaturas de 400-500°C, así como una descarbonización de calcita (CaCO_3) entre los 600-750°C. En el caso de la CV el contenido de calcita puede variar de 0.3-19% [157], [158]. Para las puzolanas naturales, la pérdida de masa en los primeros 100°C se debe a la deshidratación del agua libre o la humedad y en temperaturas más altas por la deshidroxilación del agua unida, la diferencia de ambas puzolanas naturales radica en que el tepojal cuenta con una propiedad hidrofílica [159] que le permite contener el agua a mayores temperaturas, pero al mismo tiempo se conoce que está recubierta por arcilla, lo que ocasiona una mayor pérdida de masa a diferencia de la arena volcánica. En cuanto a valores de pérdida de masa, el CPO pierde un 10.14% de masa, la ceniza volante un 10.76%, el tepojal un 13.79% y la arena volcánica un 7.7% de material.

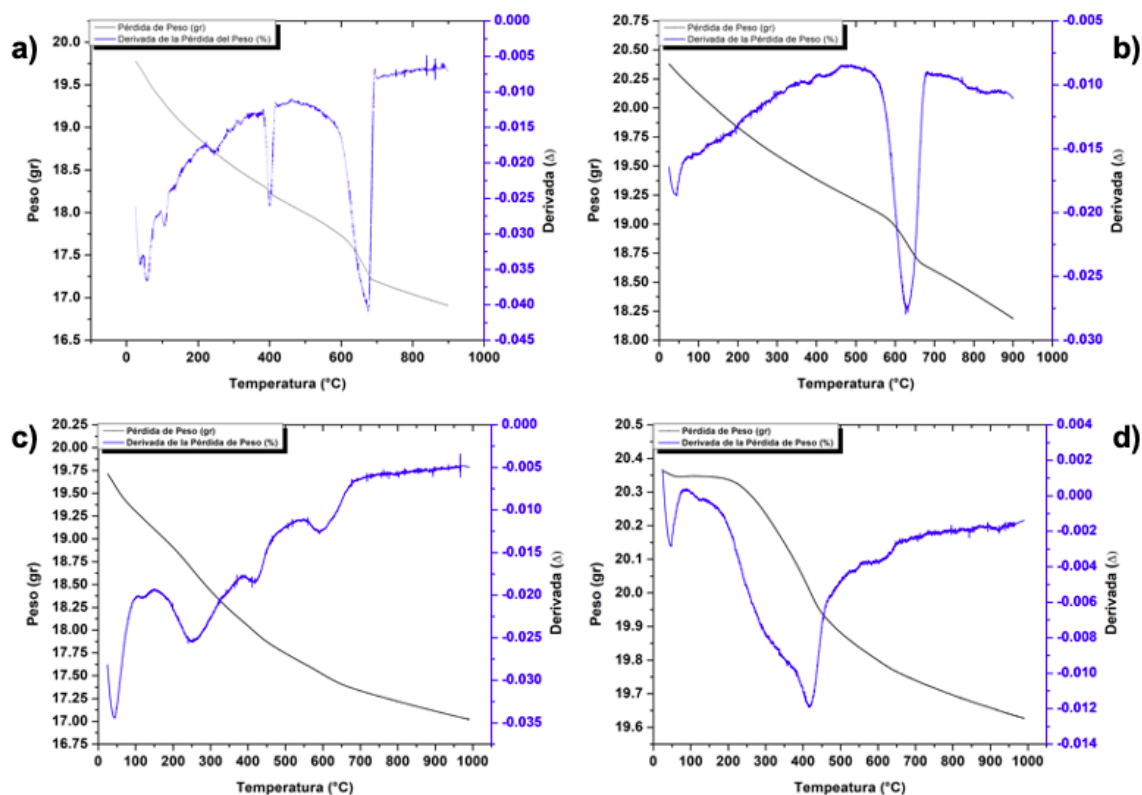


Figura 11. Análisis TGA-DTA de la materia prima. a) CPO; b) CV; c) TPJ; d)AV

4.1.5 Microscopio Electronico de Barrido (SEM)

De acuerdo con los análisis de SEM, que se realizaron con los parámetros descritos anteriormente con electrones secundarios, se pudo observar la morfología de las puzolanas, debido a que en la siguiente etapa, muchos de los productos de la pasta de cemento convencional e híbrido pueden identificarse por su morfología y un análisis químico semi-cuantitativo. Tal como se observa en la Figura 12, en el caso del CPO con el inciso a, se pueden observar las formas irregulares de las partículas de sus principales componentes, así como una relativa uniformidad en el tamaño de sus partículas con un promedio de 17 μm . Por parte de las puzolanas naturales (incisos c y d), las partículas abarcan un espectro de diferentes formas, con distintas propiedades físicas. La forma de sus partículas depende del magma, tanto de su composición, como de su temperatura y la

forma en la que erupciona [160]. Se puede observar la presencia de vértices angulares debido a una rotura frágil y un contorno rugoso. Estos parámetros de forma y tamaño, hacen variar su densidad, ayudan a identificar el tipo de material de origen volcánico y predecir un comportamiento a gran escala [160]. Por último tenemos la morfología de la CV en el inciso b), sin duda, es la más conocida debido a su forma esférica, y por lo mismo, se ha estudiado más que las otras partículas, especialmente el estudio de la morfología y las propiedades de la pasta de cementante, específicamente la fluidez y resistencia [161]. Se habla de que la forma esférica y el carácter vítreo de las CVs proporcionan un efecto de lubricante [162] que mejora la fluidez y resistencia en las pastas de cemento debido a que reducen la fricción interna y “lubrican” la superficie de las partículas de cemento [163], [164]. Con este resultado, podemos tener en cuenta otro factor que sea decisivo o de ayuda al momento de discutir los resultados de las propiedades de los productos de pastas y morteros de cements híbridos.

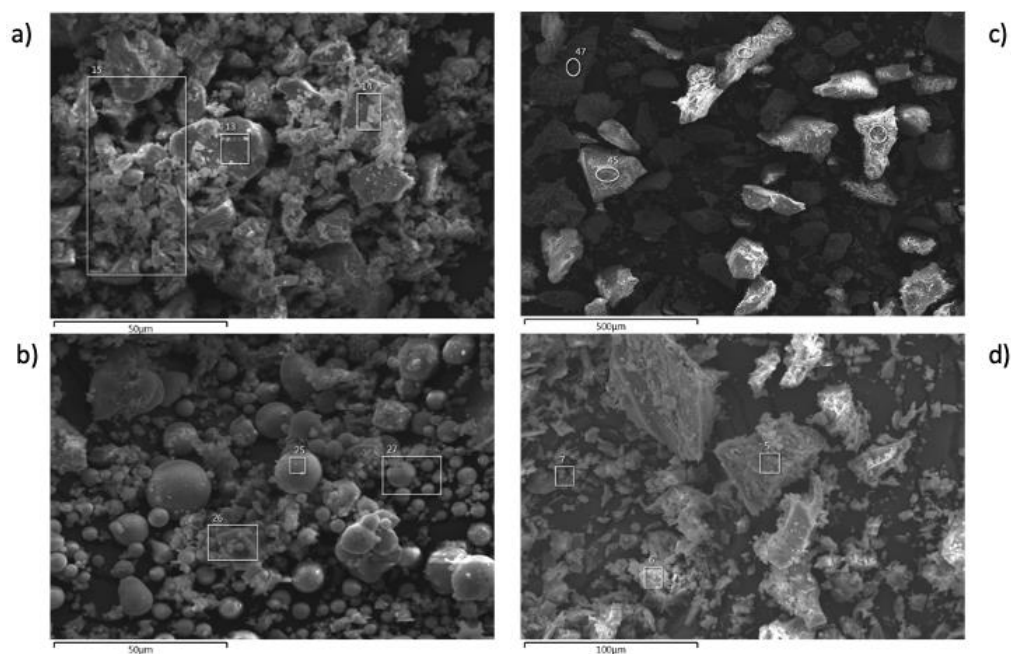


Figura 12. Morfología por SEM de la materia prima a) CPO; b) CV; c) TPJ; d) AV

4.1.6 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Para complementar la caracterización de la materia prima, así como de los aditivos superplastificantes, se hizo uso de la técnica FTIR con la cual pudimos encontrar los grupos funcionales de cada material para tener un valor de origen que servirá como referencia en la interpretación de los resultados en los cementos híbridos para la identificación de los productos de hidratación.

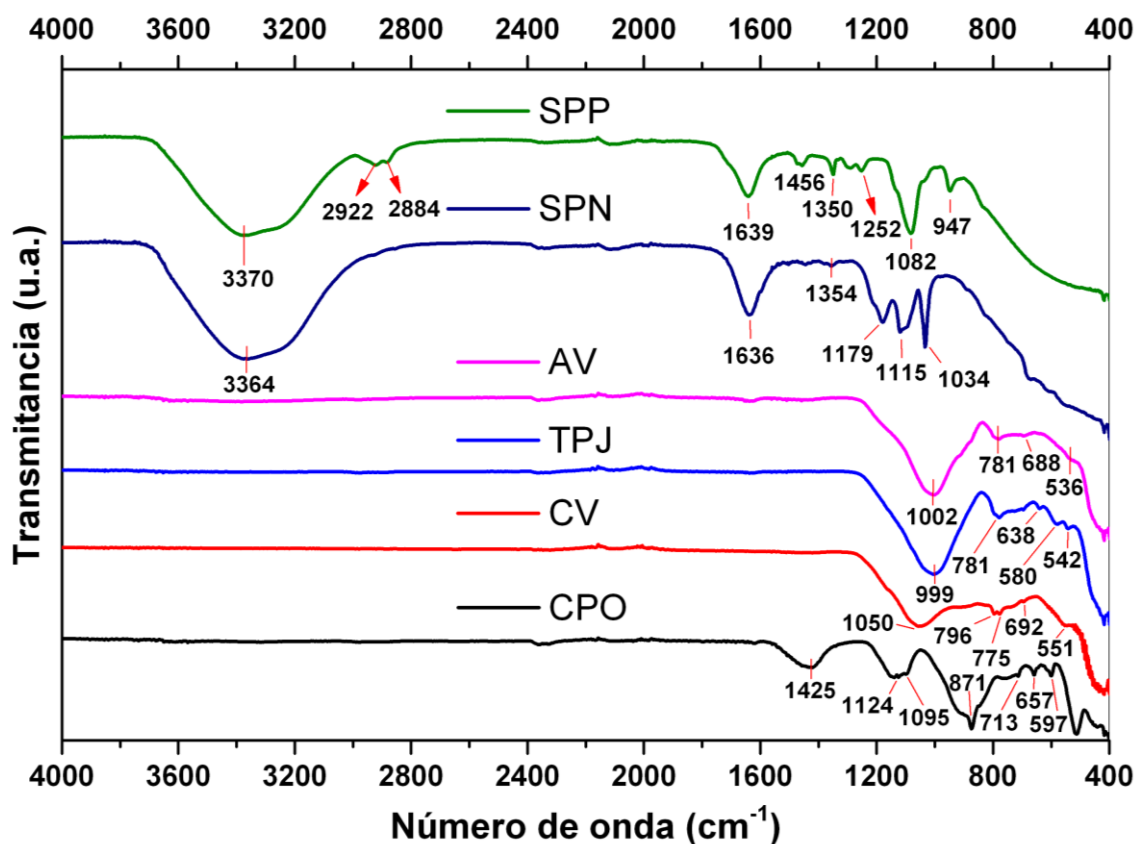


Figura 12. Caracterización por FTIR de puzolanas y aditivos.

En la Figura 12. Podemos encontrar los análisis de FTIR del cemento Portland (CPO), las puzolanas (CV, TPJ, AV) y de los dos aditivos superplastificantes (A1 = SPP y A2 = SPN) los cuales se pudieron identificar mediante esta técnica. Para complementar la caracterización y tener un valor de origen de las muestras de cemento híbrido y cemento activado alcalinamente, se tomaron los valores de referencia de cada material.

Comenzando por el CPO, contamos con 9 picos importantes a diferentes números de onda en cm^{-1} , como son 1425, 1124, 1095, 871, 825, 713, 657, 597 y 500 aproximadamente. Esta técnica en conjunto con el XRD, nos ayuda a identificar las fases de algunos compuestos que se encuentran dentro del material, que nos permita, en este primer caso de caracterización, conocer el origen de cada una de las vibraciones y tener una base para la discusión de las reacciones subsecuentes. Para el caso del número de onda 1425, esta vibración por elongación del enlace C-O se reconoce por la presencia de carbonato de calcio, que si bien no se muestra en el XRD, es debido a que la cantidad es mínima a comparación de las fases de silicatos de calcio. Para el número de onda 1124 y 1095 se tiene una vibración de estiramiento de banda del enlace S-O de los grupos sulfatos del yeso, así como una vibración por estiramiento del enlace Si-O-Si de los silicatos anhidros, aunque algunos autores [165] lo relacionan a una vibración atribuida al C_4AF también conocida como ferrita. Conforme al número de onda de 871 y el hombro a 825, tenemos una vibración por estiramiento simétrico del enlace Si-O correspondiente a la fase C_3S o también conocida como alita, la fase con mayor porcentaje presente en el CPO. Para la vibración a 713 cm^{-1} tenemos una vibración de la banda Al-O asociada a la fase C_3A , también llamada aluminato. Para las vibraciones en 657 y 597 cm^{-1} se tiene la presencia de enlaces S-O del yeso y C_2S o belita, fases importantes en el CPO y por último con una mayor intensidad, en el número de onda 500 aproximadamente, se encuentra una vibración por estiramiento del enlace O-Si-O de los silicatos de calcio [165]–[170] con esto se confirma la presencia de los compuestos presentes en el CPO, encontrados en su mayoría en los análisis de XRD y TGA-DTA.

En el caso de las puzolanas, debido a la naturaleza amorfa, la mayoría de las vibraciones se encuentran en números de onda bajos, por lo que no requieren de mucha

energía para ello, es por eso que la zona que comprende los números de 400 a 1100 se le conoce como la huella dactilar debido a que a pesar que tienen una vibración similar y representativa, comprenden una serie de vibraciones a menor energía que las hacen diferentes a cada una de las puzolanas. En primer lugar tenemos la CV, la cual tiene vibraciones a 1050, 796, 775, 692 y 551

4.1.7 Reactividad Puzolánica

De acuerdo con lo descrito en el diseño experimental, en la etapa 1 sobre la preparación de la materia prima, se realizó la prueba de reactividad puzolánica conforme la norma ASTM C311, que sirve como una evaluación del potencial puzolánico de las materias primas que se van a utilizar. Para esto primeramente se realizó una mezcla de referencia con un 100% de cemento y a partir de ahí se realizaron sustituciones del 20% con la puzolana a evaluar. Se realizaron pruebas de resistencia a la compresión con 3 especímenes por edad (7 y 28 días), donde el requisito que se menciona es que la resistencia de las mezclas con sustitución de las puzolanas debe ser igual o mayor al 75% de la resistencia promedio de la mezcla de referencia. De acuerdo a la Tabla VIII y a la Figura 13, podemos observar los resultados de la resistencia a la compresión promedio de cada una de las puzolanas a la edad de 7 y 28 días. Primeramente, se puede observar que tanto para la edad de 7 como de 28 días, las puzolanas tienen una resistencia y porcentaje mayor al del 75%, por lo que cumplen con lo establecido en la norma ASTM C618, tabla 2 de requerimientos físicos. Con estos resultados también podemos comparar el comportamiento puzolánico de entre cada una de las puzolanas. En el caso de los primeros 7 días, como se dijo, todas las puzolanas cumplen con el requisito de la norma ASTM C618, sin embargo, hay una gran diferencia entre las puzolanas, se muestra que el

potencial puzolánico de la CV es superior al 100% de la resistencia de la referencia y que el porcentaje del TPJ y la AV, y entre estas dos últimas, la AV es la que tiene un menor porcentaje 81.06%, solo un 6% por encima del 75% de la referencia. En el caso de los 28 días, podemos observar que todas superan el 100% de la referencia, sin embargo, la CV que tenía un porcentaje de 6.44% por encima de la referencia a los 7 días, a los 28 solo está un 1.04%. En el caso del TPJ, pasó de un 92.71% el valor de la referencia a los 7 días, a un 105.43 a los 28 días. Pero el que tuvo un desarrollo más alto fue la AV, que pasó de un 81.06% de la resistencia de la referencia a los 7 días, a un 105.42% a los 28 días, pudiéndose decir que es el mismo valor que el TPJ. Con esto podemos concluir que el desarrollo de la reactividad puzolánica de la CV es hasta 25% más alto en los primeros 7 días que el TPJ y la AV y a los 28 días, la diferencia es de solo 1%, por lo que las puzolanas de origen volcánico tardan un poco más en desarrollar su reactividad puzolánica. De todas formas, las 3 puzolanas resultaron con una resistencia por encima del 75% e incluso del 100% de la resistencia de la mezcla de referencia por lo que se considera que cuentan con una reactividad puzolánica. Con esto culminamos la evaluación de la materia prima como puzolanas, concluyendo que cuentan con los parámetros necesarios para su uso como materiales cementantes alternativos.

Tabla VIII. Reactividad puzolánica de la materia prima en MPa

EDAD DE ESPECÍMENES		Resistencia a la compresión (MPa)			
		REF	CV	TPJ	AV
7 DÍAS	PROMEDIO	22.44	23.88	20.80	18.19
	75% REF	16.83			
28 DÍAS	PROMEDIO	30.57	30.88	32.23	32.22
	75% REF	22.93			

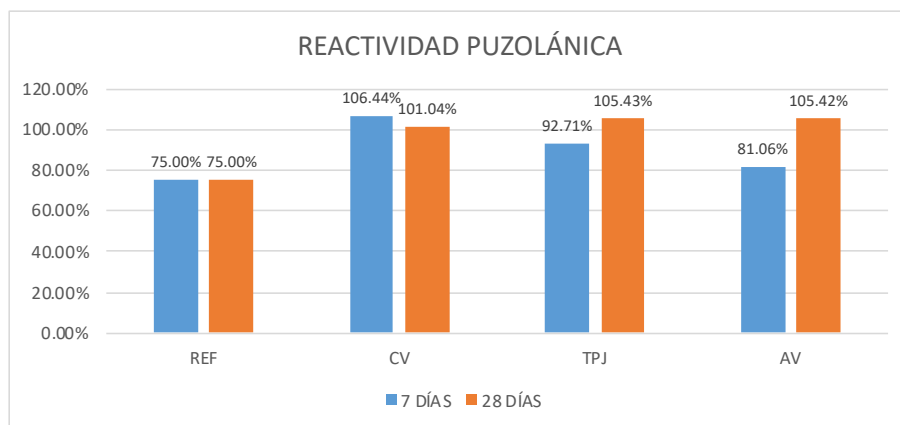


Figura 13. Reactividad puzolánica de la materia prima en porcentaje

4.2 Etapa 2: Pastas de Cemento Híbrido

Los resultados de esta etapa se dividirán de la siguiente manera: se comenzará explicando la nomenclatura de la serie de mezclas que se llevará a lo largo de los resultados, discusión y conclusión. Después se mostrarán los resultados a compresión de cada una de las series. De ahí, se escogieron una serie de mezclas para el análisis de los factores que intervienen en cada etapa y al final, de forma secuencial, se mostrarán los resultados de IC, XRD, FTIR y SEM-EDX con el fin de poder obtener una discusión completa de los resultados.

La nomenclatura se describe en la Tabla IX, donde se puede observar como se mencionarán algunas series, lo único que no se menciona dentro de la nomenclatura es el porcentaje de cementantes, pero es debido a que fuera de la referencia (CPO/A = 100% CPO con agua), todas las mezclas tendrán 30% de CPO fijo y se manejarán como binarias y ternarias. Las binarias serán de 30% CPO + 70% Puzolanas (CV, TPJ o AV), y las ternarias serán de 30% CPO + 70% Puzolanas, pero este 70% se dividirá en combinaciones de 35% CV + 35% TPJ, 35% CV + 35% AV o 35% TPJ + 35% AV. Del mismo modo, se tomarán en cuenta los 4 factores y estos se dividirán por una diagonal (/). Por último, dentro de la primera parte de la etapa 2, solo se mencionan los cementantes y el porcentaje y tipo de activador alcalino, debido a que todos se curaron de manera indirecta.

Tabla IX. Nomenclatura de las mezclas

Nomenclatura de las Mezclas Híbridas	
1/2/3/4/5	
1. Cementantes	CPO = Cemento Portland Ordinario
	CV = Ceniza Volante

	TPJ = Tepojal
	AV = Arena Volcánica
2. Porcentaje y tipo de activador alcalino	A = Activado con agua
	1N = 1% de Sulfato de Sodio (Na_2SO_4)
	4N = 4% de Sulfato de Sodio (Na_2SO_4)
	1K = 1% de Sulfato de Potasio (K_2SO_4)
	4K = 4% de Sulfato de Potasio (K_2SO_4)
3. Porcentaje de hidróxido de calcio	5HC = 5% de Hidróxido de Calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)
	10HC = 10% de Hidróxido de Calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)
4. Tipo de aditivo superplastificante	A1 = Policarboxilato
	A2 = Naftaleno
5. Tipo de curado	ID = Indirecto
	SM = Sumergido
Ejemplo:	
CPO-TPJ/1K	30% CPO + 70% TPJ + 1% K_2SO_4
CPO-CV-AV/4N/5HC/A1/SM	30% CPO + 35% CV + 35% AV + 4% Na_2SO_4 + 5% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + Policarboxilato + Curado Sumergido

4.2.1 Resistencia a la Compresión

Los resultados de la resistencia a la compresión de las primeras 35 series que se mostraron en la Tabla III, se muestran en la Tabla X a las edades de 1, 7 y 28 días. Respecto a los resultados de compresión, podemos observar distintas tendencias conforme a los distintos factores establecidos en esta segunda etapa. El primero de ellos es el efecto de la reacción del cemento respecto a la activación de las puzolanas y el efecto de los álcalis sobre la resistencia del CPO, tal como se observa en la Figura 14, donde tenemos como resultado a 28 días de la mezcla de referencia CPO/A = 27.75 MPa. Tomando en cuenta que las mezclas binarias y ternarias solo cuentan con un 30% de CPO, se esperaría que la resistencia sea de al menos 8.3 MPa (30% de la resistencia de referencia), de primera instancia, la mezcla CPO-CV/A obtuvo 9.85 MPa, siendo la CV la puzolana con la mayor reactividad puzolánica, pero las mezclas binarias de TPJ y AV, no pasaron de 7

MPa, por lo que la cantidad de cemento no fue suficiente para promover su disolución y reacción. Por otro lado, las mezclas ternarias con el 30% CPO + 35% CV + 35% TPJ o AV, obtuvieron resultados por encima de los 10 MPa, siendo la mezcla ternaria CPO-CV-TPJ/4N, la que tuvo mejor resultado respecto a las activadas alcalinamente con 13.88 MPa, debido a que la hidratación del cemento, en conjunto con la reacción de la CV, pudieron promover la disolución del TPJ considerado como un efecto sinérgico [79], donde se combinan más de un MCS para potencializar las propiedades de cada uno. Del mismo modo, podemos observar que la mezcla de referencia (CPO/A), tiene mayor resistencia que las mezclas de CPO + Activador Alcalino, esto es debido a que el cemento presenta una hidratación diferente en medios altamente alcalinos, causando una disminución de la solubilidad del calcio [23], aunque del mismo modo, una reacción temprana con las fases C_3S y C_2S se ven beneficiadas por este entorno alcalino [171]. Sin embargo, con el paso del tiempo, el calcio pierde solubilidad o incluso pueden desaparecer o no formarse las fases de portlandita del cemento, también debido al aumento en el calor de hidratación de las fases del cemento en un entorno alcalino, se promueve la contracción por secado, provocando microgrietas y disminuyendo la resistencia a edades posteriores a los 28 días [171]. Este análisis nos servirá más adelante al comparar la mezcla CPO-CV-TPJ/4N con la adición de activadores alcalinos.

Otro de los factores a considerar es el tipo y porcentaje de activador alcalino en las mezclas binarias y ternarias. Comenzando por las mezclas activadas con 1% de Na_2SO_4 en la Tabla X, y como se observa en la Figura 15, podemos darnos cuenta que las mezclas binarias ya se encuentran por encima de los 8.3 MPa (30% de resistencia de la referencia), debido a que la adición de un activador alcalino incrementa el pH de la solución promoviendo la disolución de las puzolanas TPJ y AV, contribuyendo al calor y generación de productos

de reacción. También se repite la tendencia de la sinergia entre las puzolanas, donde las mezclas ternarias obtuvieron mejores resultados hasta de 13 MPa, cerca del 50% de la referencia con tan solo un 30% de CPO.

Tabla X. Resistencia a la compresión de especímenes Etapa 2

	No. Mezcla	Series	Rel. Na/Si	Rel. K/Si	Resistencia a la Compresión en. MPa		
					Promedio 1 día	Promedio 7 días	Promedio 28 días
REFERENCIA	1	CPO/A	0.000	0.021	9.59	24.23	27.75
	2	CPO-CV/A	0.011	0.008	1.79	6.27	9.85
	3	CPO-TPJ/A	0.050	0.022	2.36	5.50	6.91
	4	CPO-AV/A	0.065	0.021	1.72	3.33	6.72
	5	CPO-CV-TPJ/A	0.031	0.015	2.30	5.69	13.88
	6	CPO-CV-AV/A	0.038	0.015	2.30	5.56	12.47
	7	CPO-TPJ-AV/A	0.058	0.021	1.60	4.09	10.10
	8	CPO/1N	0.020	0.021	8.25	19.89	17.07
	9	CPO/4N	0.079	0.021	8.38	15.98	20.01
	10	CPO/1K	0.001	0.029	7.42	17.97	23.98
	11	CPO/4K	0.004	0.052	6.39	15.99	17.91
Na_2SO_4 1%	12	CPO-CV/1N	0.022	0.008	1.73	8.25	10.62
	13	CPO-TPJ/1N	0.060	0.022	1.66	4.86	8.89
	14	CPO-AV/1N	0.076	0.021	2.68	4.60	9.27
	15	CPO-CV-TPJ/1N	0.041	0.015	1.79	6.65	11.13
	16	CPO-CV-AV/1N	0.049	0.015	2.36	5.95	13.11
	17	CPO-TPJ-AV/1N	0.068	0.021	1.73	4.54	10.62
Na_2SO_4 4%	18	CPO-CV/4N	0.054	0.008	1.73	8.76	11.13
	19	CPO-TPJ/4N	0.092	0.022	1.53	5.12	11.00
	20	CPO-AV/4N	0.108	0.021	2.36	5.69	9.98
	21	CPO-CV-TPJ/4N	0.073	0.015	2.24	9.34	13.17
	22	CPO-CV-AV/4N	0.081	0.015	1.86	7.35	12.41
	23	CPO-TPJ-AV/4N	0.100	0.021	1.44	5.43	10.17
K_2SO_4 1%	24	CPO-CV/1K	0.011	0.012	1.98	6.14	9.97
	25	CPO-TPJ/1K	0.050	0.026	1.47	4.67	9.78
	26	CPO-AV/1K	0.066	0.025	2.36	4.80	9.02
	27	CPO-CV-TPJ/1K	0.031	0.019	2.75	7.23	11.19
	28	CPO-CV-AV/1K	0.039	0.019	2.50	4.60	10.81
	29	CPO-TPJ-AV/1K	0.058	0.025	1.34	4.48	10.29
K_2SO_4 4%	30	CPO-CV/4K	0.013	0.025	1.92	7.74	10.30
	31	CPO-TPJ/4K	0.052	0.038	1.40	4.80	7.55
	32	CPO-AV/4K	0.067	0.038	2.11	6.27	8.82
	33	CPO-CV-TPJ/4K	0.032	0.032	2.30	8.31	10.10
	34	CPO-CV-AV/4K	0.040	0.031	2.17	6.72	11.89
	35	CPO-TPJ-AV/4K	0.059	0.038	1.53	4.99	9.98

Del mismo modo, las mezclas binarias de las puzolanas TPJ y AV, así como en las mezclas ternarias, exhiben un comportamiento similar, con mínimas diferencias.

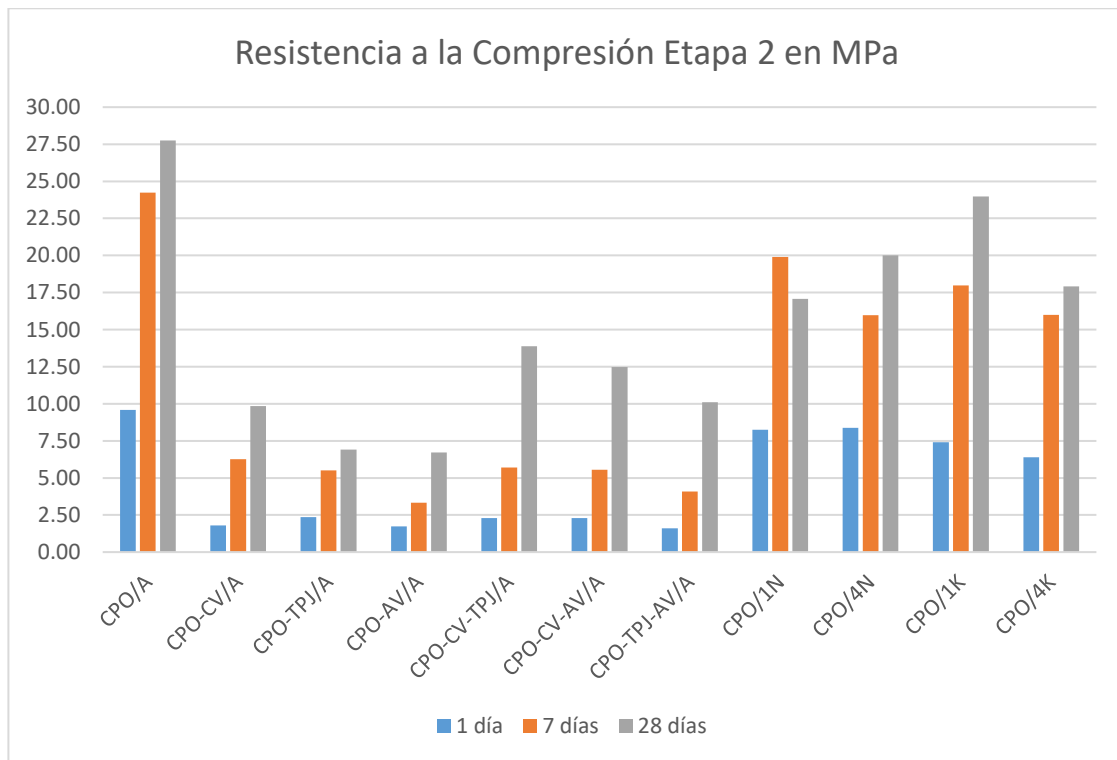


Figura 14. Resistencia a la compresión Etapa 2: Mezclas activadas con agua

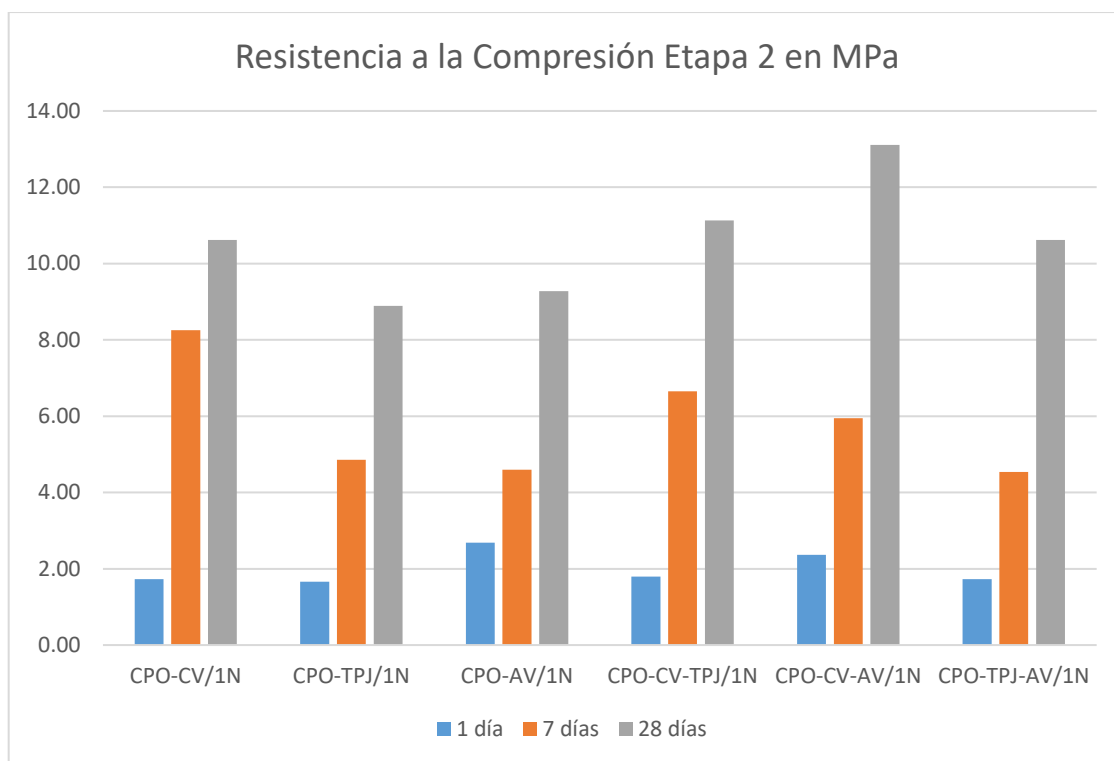
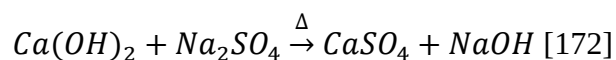


Figura 15. Resistencia a la compresión Etapa 2: Mezclas activadas con 1% Na₂SO₄

En cuanto a las mezclas binarias y ternarias activadas con un 4% de Na₂SO₄, tal como se observa en la Figura 16, se sigue manteniendo la tendencia de las mezclas ternarias sobre las binarias por efecto de sinergia, pero en modo de comparación acerca del porcentaje de activador alcalino, aumentando al 4%, se obtuvo un aumento de la resistencia en la mayoría de las mezclas, esto debido al aumento en la disponibilidad de cationes alcalinos que equilibran las cargas de los silicatos y aluminatos [113] y por el aumento del pH por el incremento en la producción de NaOH, proveniente de la reacción del Ca(OH)₂ con el Na₂SO₄ de la siguiente manera:



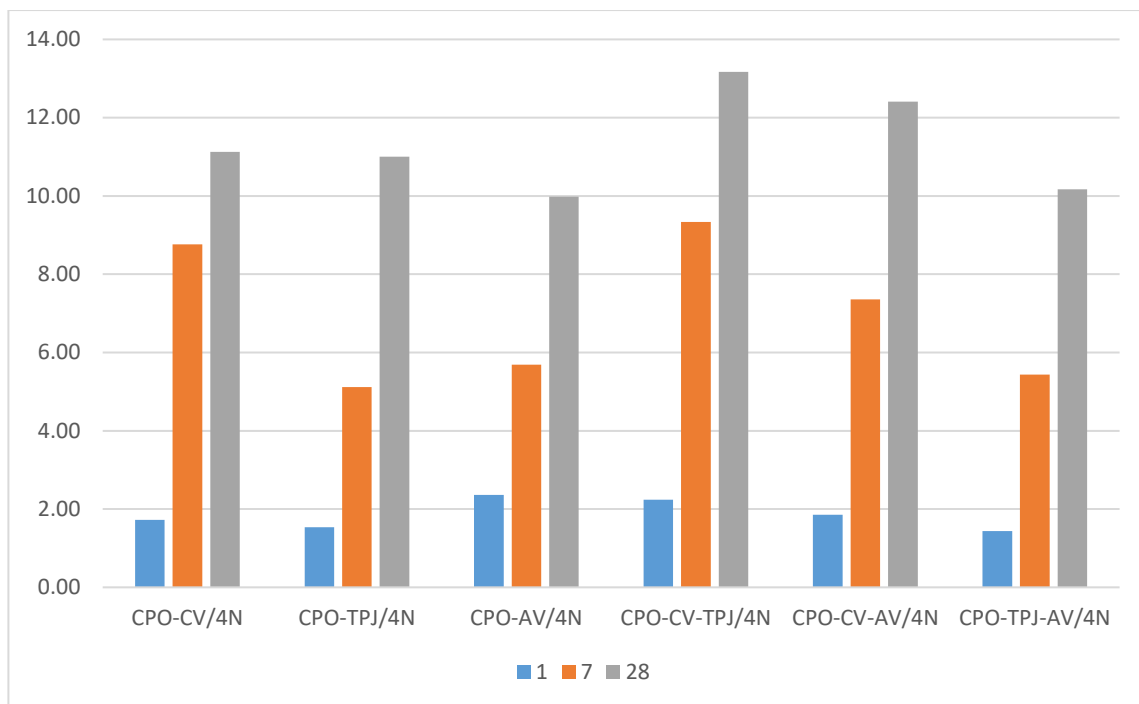


Figura 16. Resistencia a la compresión Etapa 2: Mezclas activadas con 4% Na₂SO₄

Por último, tomando en cuenta las mezclas de CPO-TPJ, siendo una de las puzolanas que se van a utilizar, veremos aspectos generales sobre los factores de esta etapa, tal como se observa en la Figura 17.

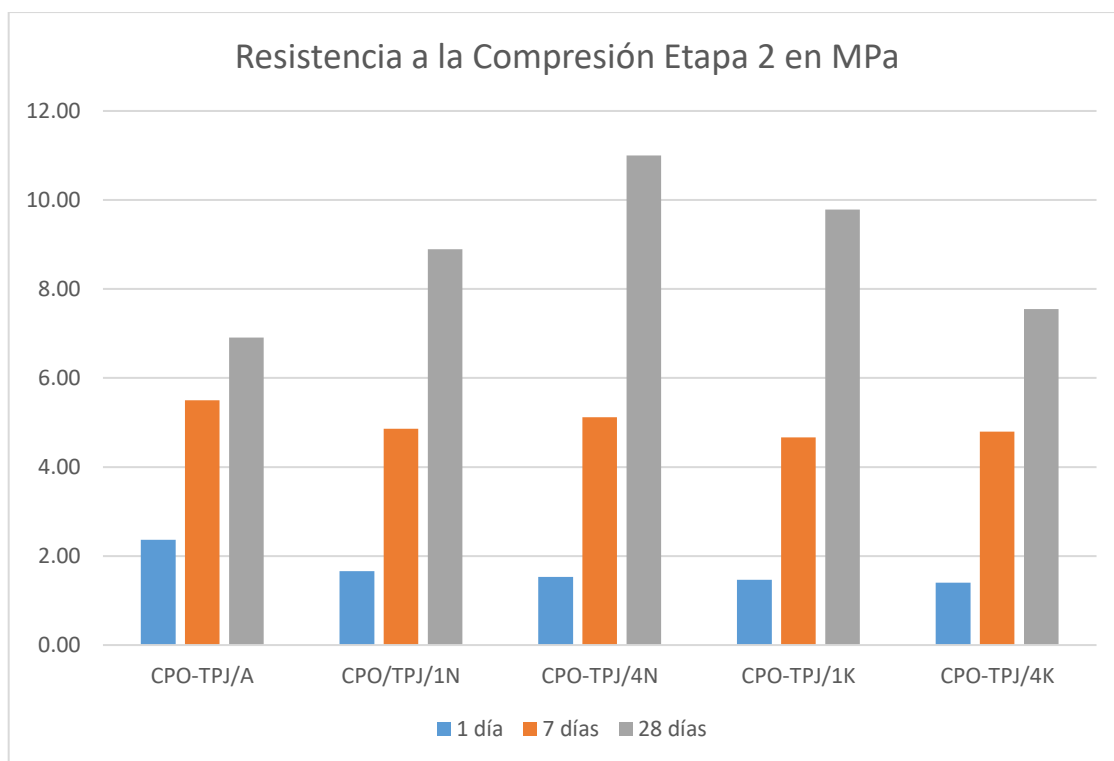


Figura 17. Resistencia a la compresión Etapa 2: Análisis de activadores

Aquí podemos concluir que el activador más eficiente fue el Na_2SO_4 al 4%, esto debido a dos cosas, por parte del porcentaje, como ya se había comentado, hay un incremento en la disponibilidad de cationes alcalinos, un aumento en el pH que promueve la disolución y formación de productos de reacción de las puzolanas y del CPO. Por otra parte, conforme a la diferencia del cation alcalino, el Na^+ presentó mejores resultado y respecto a la literatura, esto se debe a la diferencia en sus radios, siendo más pequeños los del sodio, aumentando su capacidad de zeolitización/geopolimerización, así como, por su mayor densidad de carga [113], [173]. Pero para entender mejor el comportamiento de estas mezclas y la diferencia entre las binarias y ternarias, continuaremos con el análisis de calorimetría isotérmica.

4.2.2 Calorimetría Isotérmica (IC)

La IC se basa en el análisis de la cantidad de calor liberado y acumulado a lo largo del tiempo a través de la reacción de los materiales, con esto podemos darnos una idea de la cinética de hidratación de los cementantes. A modo de una comparación sobre el factor del tipo y porcentaje de activador alcalino, en la Figura 17, se puede observar el comportamiento del TPJ con los diferentes activadores y porcentajes, dentro del cual, a diferencia de la cinética de hidratación del CPO que se veía en el apartado 2.1.3 “Hidratación del Cemento Portland”, que contaba con diferentes zonas, el TPJ solo cuenta con un pico de reacción exotérmico, el cual cambia dependiendo del tipo y cantidad de precursor alcalino. Se puede observar que ambos activadores, tanto el Na_2SO_4 y el K_2SO_4 , aumentan la generación de calor liberado y acumulado hasta un 100% comparado con la mezcla sin activador en el caso de las puzolanas sin cemento. También, se muestra que para ambos activadores, el 1% de adición se encuentra por encima del 4%, esto puede deberse a dos factores: el primero, es debido a que una menor cantidad de sulfato de sodio genera una disolución más rápida del mismo [174], por ende una mayor generación de calor, a diferencia de una retardada disolución con el aumento de la dosis de activador. El otro factor puede ser debido a la inhibición de la reacción por el exceso de activador alcalino [175], dado que la generación de productos tempranos puede limitar el contacto de las partículas con el activador. Del mismo modo, podemos observar la diferencia de calor generado respecto al tipo de activador alcalino donde el ion Na^+ genera una mayor cantidad de calor, esto debido a los factores que se mencionaron anteriormente.

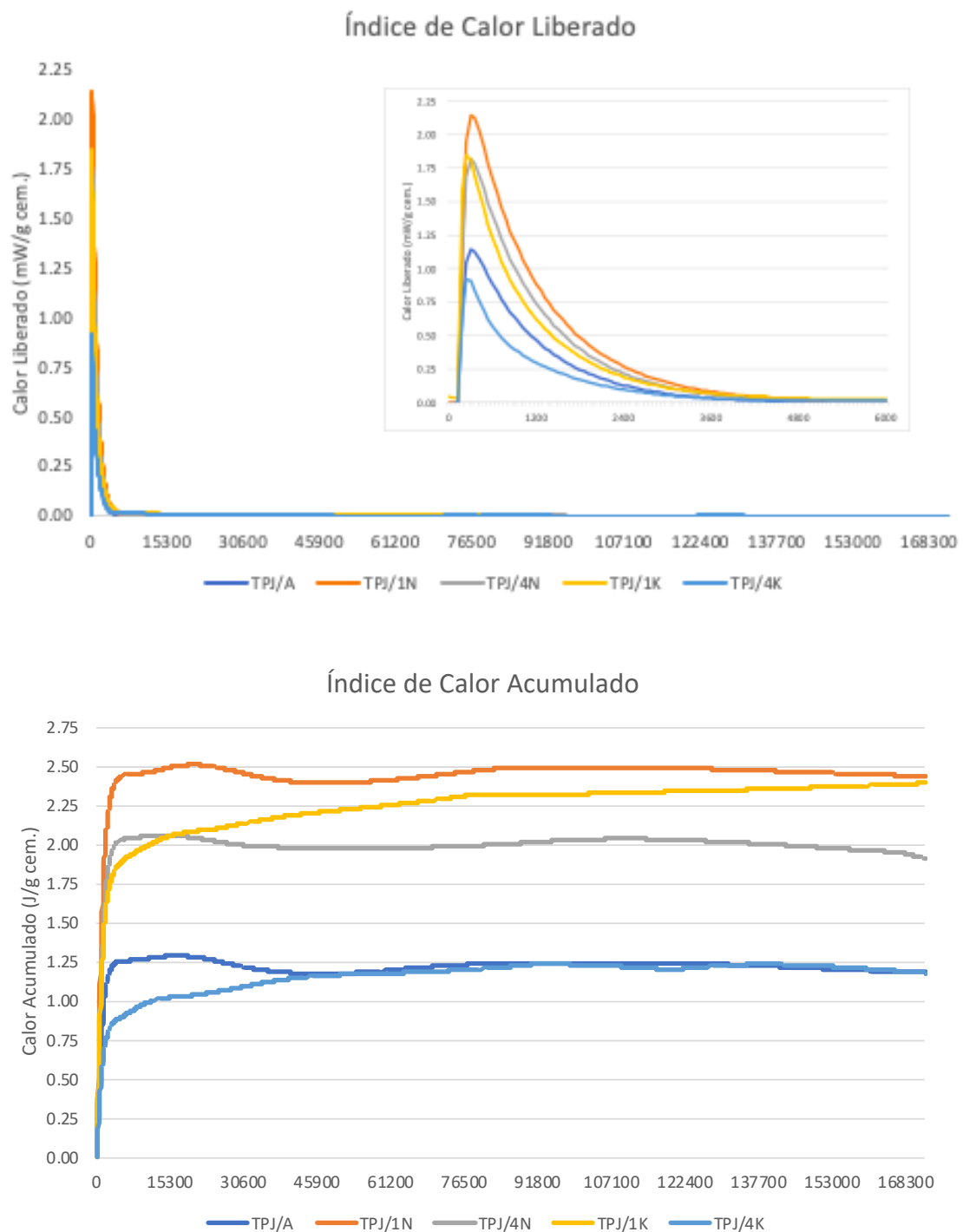


Figura 17. Calorimetría Isotérmica del TPJ con diferentes activadores

Una vez que resaltamos la importancia del activador alcalino en la reacción de las puzolanas, analizaremos los resultados de IC respecto al comportamiento del CPO con

adición de los activadores alcalinos, que complementen los resultados de resistencia a la compresión. Para esto, se puede observar en la Figura 18, que a pesar de que el calor acumulado de las mezclas es muy similar, los resultados a la compresión de 1 día varían un poco, siendo la mezcla CPO/4K la que tiene una mayor generación de calor liberado y acumulado pero la menor resistencia a la compresión, esto puede deberse a que el aumento de calor haya aumentado la contracción por secado creando microgrietas y reduciendo la resistencia a la compresión a diferencia de las otras mezclas. Respecto a las demás series y la explicación de la disminución de la resistencia [176], puede deberse a la pérdida de solubilidad que se mencionaba anteriormente, donde el aumento del entorno alcalino en las pastas de cemento, reduce la solubilidad del calcio, disminuyendo la cantidad de productos de reacción. Por último, de acuerdo con el análisis de IC, se mide el comportamiento del calor generado por un periodo de 48 horas, por lo que podemos analizar su reacción con los resultados a la edad de 1 día, para esto, en el segundo pico exotérmico, referenciado como la zona de aceleración, donde se desarrolla el fraguado de la pasta de cemento, podemos observar que las mezclas activadas de Na_2SO_4 , tanto el 1 como el 4%, reducen la zona de inducción, esto debido a que como se comentaba, los factores del radio atómico y densidad de carga, resulta en una mejor reacción con los componentes de los cementantes, aumentando su resistencia a comparación del sulfato de potasio, con resultados de 8.25 con 1% y 8.34 MPa con un 4%. De manera contraria, el K_2SO_4 , aplaza el periodo de inducción, aumentando el tiempo de fraguado y obteniendo menores resultados de compresión con 7.42 y 6.39 MPa con un 4%.

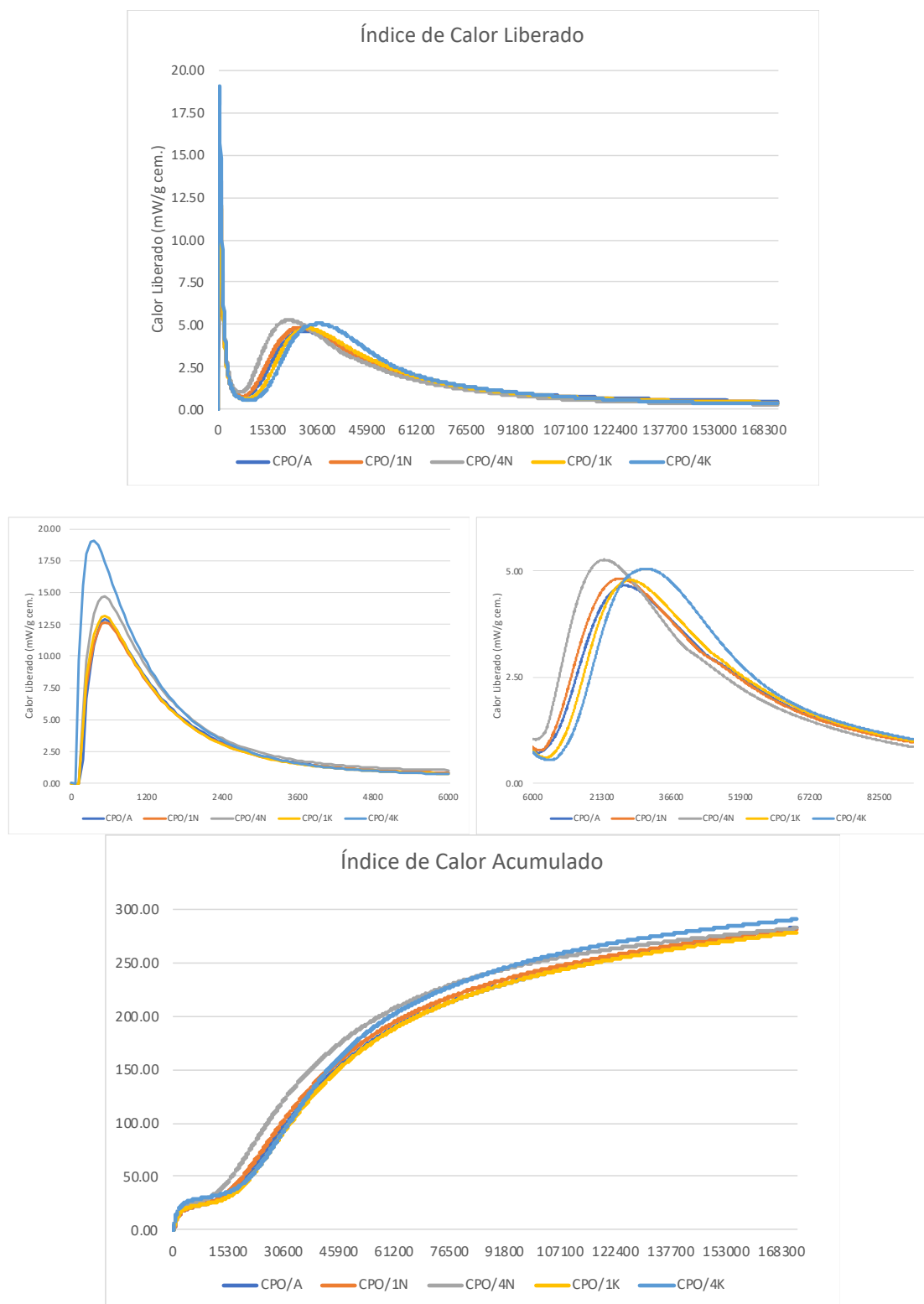
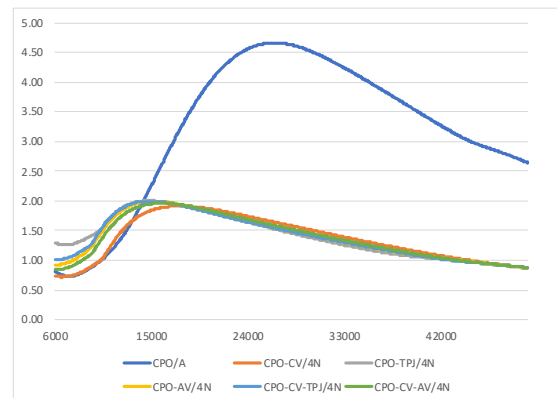
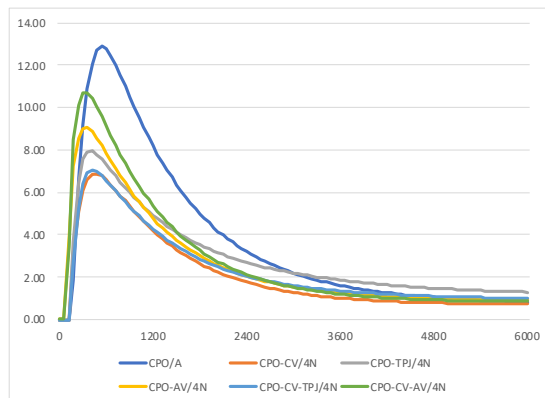
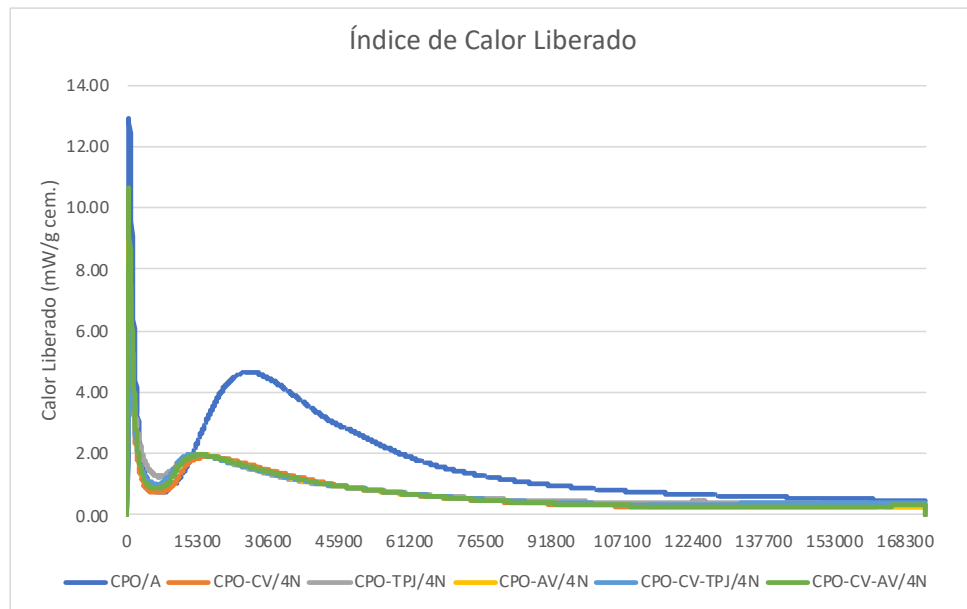


Figura 18. Calorimetría Isotérmica del CPO con diferentes activadores

Por último, analizaremos la cinética de hidratación de las diferentes mezclas activadas con 4% de Na_2SO_4 que fue el tipo y porcentaje de activador alcalino más eficiente. Para esto, podemos basarnos en la Figura 19, donde podemos observar de primera instancia que en el segundo pico exotérmico, en la zona de aceleración, las mezclas binarias y ternarias comparadas con la referencia, el calor liberado se reduce más de la mitad, disminuyendo también el tiempo de fraguado de las pastas de cemento híbrido. De la misma forma, el calor acumulado de las mezclas binarias y ternarias activadas alcalinamente respecto a la referencia, también se reduce a la mitad, factor importante en la disolución de los precursores de aluminosilicato y en la generación de productos de reacción. Sin embargo, a pesar de que solo cuenta con un 30% de CPO, la cantidad de calor liberado en el primer pico exotérmico de reacción en el caso de la mezcla CPO-CV-AV/4N es solo un 15% menor que la referencia. También, como se mencionó anteriormente, las mezclas de cemento híbrido reducen el tiempo de fraguado aproximadamente a la mitad del tiempo que la pasta de cemento de CPO.

Adentrando un poco al comportamiento entre las mezclas de cemento híbrido, observamos que la liberación de calor en el primer pico de reacción tiene resultados diferentes. Primeramente, las mezclas con AV, tienen una mayor cantidad de liberación de calor que las mezclas de TPJ, pudiendo haber un mejor comportamiento puzolánico y efecto de sinergia entre las mezclas de CPO-CV-AV que las de CPO-CV-TPJ. Aquí también podemos demostrar que el efecto en las mezclas ternarias es más benéfico que las mezclas binarias, generando una mayor tasa de liberación de calor y calor acumulado, que ayudan en la disolución de las puzolanas y la formación de productos de reacción. Sin embargo, el efecto de la AV sobre el TPJ, es diferente en las zonas de inducción y aceleración, aquí entra la reacción alcalina, cuando se disuelven los activadores y entran en contacto con

los productos del cemento y los componentes disueltos de las puzolanas para formar los productos primarios (geles amorfos) y los productos secundarios (minerales y compuestos cristalinos). En esta transición el TPJ reduce el tiempo de inducción y acelera aún más el tiempo de fraguado, a diferencia de la AV, que a pesar de que reduce el tiempo de fraguado comparado con la referencia, es mayor que las mezclas con TPJ. Esto puede deberse a que la reacción puzolánica de la CV con la AV produce un mayor pico de reacción, disolviendo una mayor cantidad de compuestos de ambas puzolanas, retardando el proceso de polimerización en los geles amorfos.



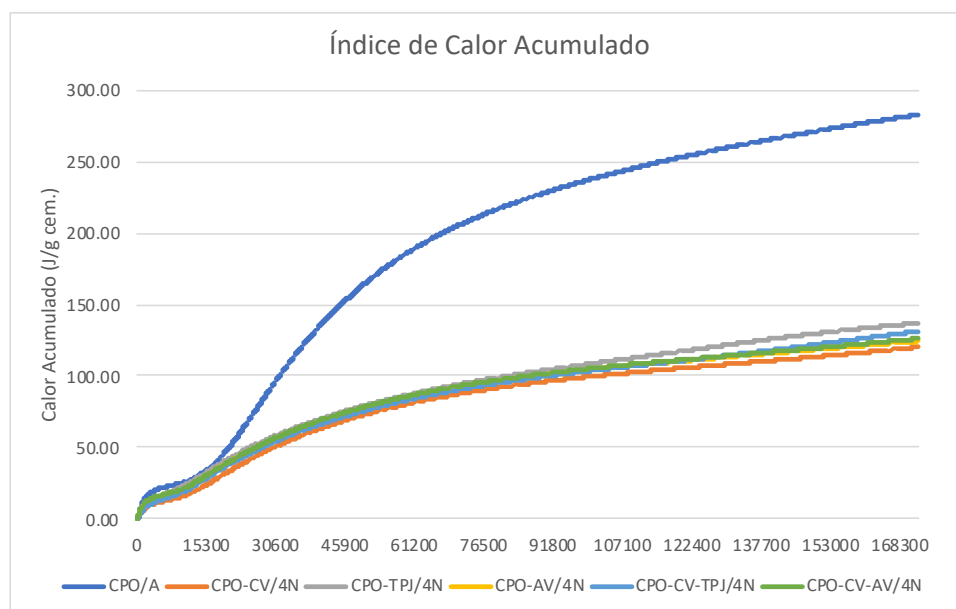


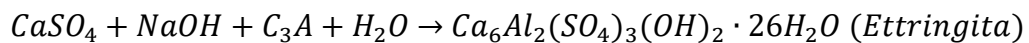
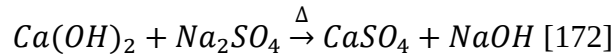
Figura 19. Calorimetría Isotérmica de diferentes proporciones de cementantes con 4% Na₂SO₄

4.2.2 Difracción de Rayos X (XRD)

Complementando la caracterización, el análisis de XRD nos ayudará a obtener de manera cualitativa los minerales y/o componentes cristalinos presentes en cada mezcla. De la misma forma que los apartados anteriores, verificaremos los factores presentes en esta etapa como el comportamiento del CPO en entornos alcalinos, los cementos híbridos y su comparación con los diferentes tipos y porcentajes de activador alcalino.

Comenzando con un análisis del cemento en un entorno alcalino, podemos observar en la Figura 20, que ligeramente es más tenue el difractograma de 1 día que el de 28 días debido a la cristalización de las pastas, incluso entre ellas, es más tenue la del cemento de referencia (CPO/A) por la disminución de reacción en el entorno alcalino de la mezcla CPO/4N. También podemos observar que son muy similares, la resistencia en la edad de 1 día era de solo el 12% más bajo la mezcla alcalina, esta reducción puede deberse a que la mezcla de CPO/4N cuenta con mayor cantidad de etringita, un producto secundario

expansivo que puede llegar a formar tensiones internas y disminuir su resistencia a la compresión. En el caso de la mezcla alcalina es más propenso a que ocurra este tipo de situación con las mezclas de 100% cemento debido a que la adición de Na_2SO_4 , producirá un efecto similar al del ataque por sulfato debido a las siguientes reacciones:



Donde la generación extra de sulfato de calcio (CaSO_4) e hidróxido de sodio (NaOH) reaccionarán con las fases libres de C_3A del CPO para formar lo que se conoce como una ettringita retardada que se genera en los poros de los geles de hidratación, aumentando la expansión y provocando una tensión [177], [178]. Cualquiera de los dos fenómenos ocurridos por la adición del activador alcalino perjudica la pasta de cemento. Esto se puede observar con el simple hecho de que la mezcla de CPO/A cuenta con algunos picos de C-S-H, a diferencia de la mezcla CPO/4N. Sin embargo, el uso de activador, como vimos en las calorimetrías, acelera el proceso de fraguado y de reacción donde a diferencia de la mezcla CPO/A que aún cuenta con algunos componentes de alita sin reaccionar, en la mezcla CPO/4N aparecían como carbonatos, ettringita o parte del gel amorfo C-S-H. A pesar de ello, el uso de este activador es para aumentar el pH y promover la disolución de las puzolanas, por lo que su uso será en las mezclas híbridas, donde la disminución de un 70% de cemento y la cantidad de componentes libres por parte de las puzolanas, reducirán la generación de este producto expansivo.

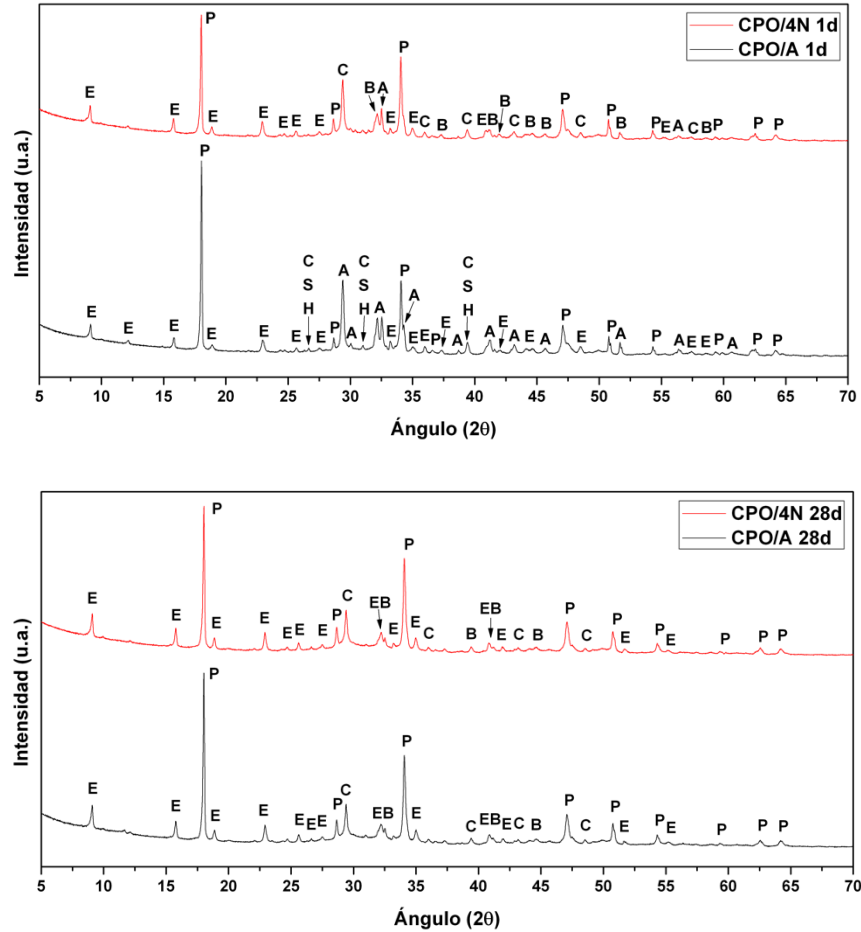


Figura 20. XRD del CPO activado con agua y 4% de Na_2SO_4 . A=Alita; B=Belita; C=Calcita; C-S-H; Gel Amorfo; E=Ettringita; P=Portlandita.

Comenzando con el análisis de los factores de esta etapa que son el tipo y porcentaje de activador alcalino y tipo y porcentaje de puzolana, empezaremos con la justificación del uso del activador alcalino. En el tema anterior de calorimetría vimos como el uso de activador incrementaba el calor generado y acumulado, esto con el fin de beneficiar la disolución de los compuestos de las puzolanas. Para esto, analizaremos las series de mezclas 6 (CPO-CV-AV/A) y 22 (CPO-CV-AV/4N).

4.3 Etapa 2.1: Pastas de Cemento Híbrido con Ca(OH)_2

De acuerdo a lo expuesto en la descripción de la metodología y conforme a los resultados obtenidos dentro de la etapa 2, la Tabla X muestra también la relación Na/Si, donde la mayoría no supera el valor de 0.1, y aún así, el valor que presentó las mejores propiedades mecánicas fue el de las mezclas ternarias activadas con 4% de Na_2SO_4 , con una relación Na/Si = 0.073 y 0.081 donde de acuerdo a la literatura, la relación óptima debe ser alrededor de 0.16-0.2 [146], por lo que se decidió aumentar la dosis de sulfato de sodio para alcanzar el óptimo de 0.2, lo que requirió un aumento a 16% de Na_2SO_4 . Del mismo modo, se agregó un curado sumergido en agua potable para evaluar la diferencia en el desarrollo de microestructura y resistencia a la compresión, así como también se añadió el uso de Ca(OH)_2 , para un aumento en la generación de geles amorfos, calor liberado y acumulado y un aumento en el pH. Se seguirá utilizando la misma nomenclatura que la etapa 2.

4.2.1 Resistencia a la Compresión

Se añadieron otras 24 serie de mezclas, evaluando dos tipo de curado, indirecto y sumergido, dos porcentajes de Ca(OH)_2 , 5 y 10%, y dos porcentajes de Na_2SO_4 (4 y 16%). Utilizando las dos series con mejor desempeño mecánico, CPO-CV-TPJ/4N y CPO-CV-AV/4N, las cuales se evaluaron por los mismos métodos de caracterización que la etapa 2. Comenzando con la resistencia, en la tabla XI, se puede observar la rel. Na/Si de todas las mezclas, donde el aumento del 16%, presenta la relación óptima según la literatura.

Con ello también se presentan todos los resultados a compresión, los cuales analizaremos a detalle según los factores dispuestos en esta etapa.

Tabla XI. Resistencia a la compresión de especímenes Etapa 2.1

	Series	Series	Rel. Na/Si	Resistencia a la Compresión en MPa		
				Promedio 1 día	Promedio 7 días	Promedio 28 días
TPJ 4% Na ₂ SO ₄	36	CPO-CV-TPJ/4N/ID	0.073	1.60	8.89	12.47
	37	CPO-CV-TPJ/4N/5HC/ID	0.073	1.34	7.23	15.60
	38	CPO-CV-TPJ/4N/10HC/ID	0.073	0.96	9.34	14.07
	39	CPO-CV-TPJ/4N/SM	0.073	1.15	5.69	9.46
	40	CPO-CV-TPJ/4N/5HC/SM	0.073	1.15	8.06	12.73
	41	CPO-CV-TPJ/4N/10HC/SM	0.073	1.34	7.74	12.66
TPJ 16% Na ₂ SO ₄	42	CPO-CV-TPJ/16N/ID	0.200	1.28	6.33	10.23
	43	CPO-CV-TPJ/16N/5HC/ID	0.200	1.21	7.10	12.21
	44	CPO-CV-TPJ/16N/10HC/ID	0.200	1.47	7.29	14.96
	45	CPO-CV-TPJ/16N/SM	0.200	1.41	2.75	8.18
	46	CPO-CV-TPJ/16N/5HC/SM	0.200	1.02	3.90	9.40
	47	CPO-CV-TPJ/16N/10HC/SM	0.200	0.96	4.28	11.00
AV 4% Na ₂ SO ₄	48	CPO-CV-AV/4N/ID	0.081	1.09	7.35	12.98
	49	CPO-CV-AV/4N/5HC/ID	0.081	1.53	9.14	14.65
	50	CPO-CV-AV/4N/10HC/ID	0.081	1.53	9.59	18.93
	51	CPO-CV-AV/4N/SM	0.081	1.28	6.52	9.91
	52	CPO-CV-AV/4N/5HC/SM	0.081	1.47	6.71	11.64
	53	CPO-CV-AV/4N/10HC/SM	0.081	1.92	6.20	13.30
AV 16% Na ₂ SO ₄	54	CPO-CV-AV/16N/ID	0.209	1.53	4.99	10.36
	55	CPO-CV-AV/16N/5HC/ID	0.209	1.34	5.57	10.81
	56	CPO-CV-AV/16N/10HC/ID	0.209	1.15	7.03	17.20
	57	CPO-CV-AV/16N/SM	0.209	1.34	3.07	8.25
	58	CPO-CV-AV/16N/5HC/SM	0.209	1.34	5.76	13.24
	59	CPO-CV-AV/16N/10HC/SM	0.209	1.34	4.80	12.02

Lo primero que se puede observar en dicha tabla es que el aumento de la dosis de Na₂SO₄, no mejoró la resistencia a la compresión, sino que la disminuyó, esto debido al exceso del entorno alcalino [179][175], que disminuye la solubilidad del calcio y a su vez, debido al exceso de activador, este mismo se inhibe, dejándolo inerte para su reacción con los componentes de los cementantes. Otra problemática en el exceso de Na₂SO₄, es que debido a la saturación de activador en el sistema, en los sistemas sumergidos principalmente, quedan sales libres que se lixivian, postrándose en la superficie y dejando

una porosidad en el material, reduciendo también la resistencia [174]. Aún así, se presentan algunas posibilidades para el uso de un curado sumergido, con otro tipo de solución. Continuando con el análisis, pasamos a las mezclas ternarias con TPJ, las cuales se muestran en la Figura 21, en ella podemos observar algunos puntos importantes. El primero es el aumento de la resistencia al añadir $\text{Ca}(\text{OH})_2$, esto se debe a su reacción con el Na_2SO_4 , lo cual produce CaSO_4 y NaOH , donde también resulta en un incremento del pH debido al aumento de iones OH^- , ayudando a promover la disolución de las puzolanas y liberar iones de Ca^{2+} , Al^{3+} y Si^{4+} [180], este aumento de pH también acelera la reacción de los compuestos del cemento reduciendo la trabajabilidad y el tiempo de fraguado.

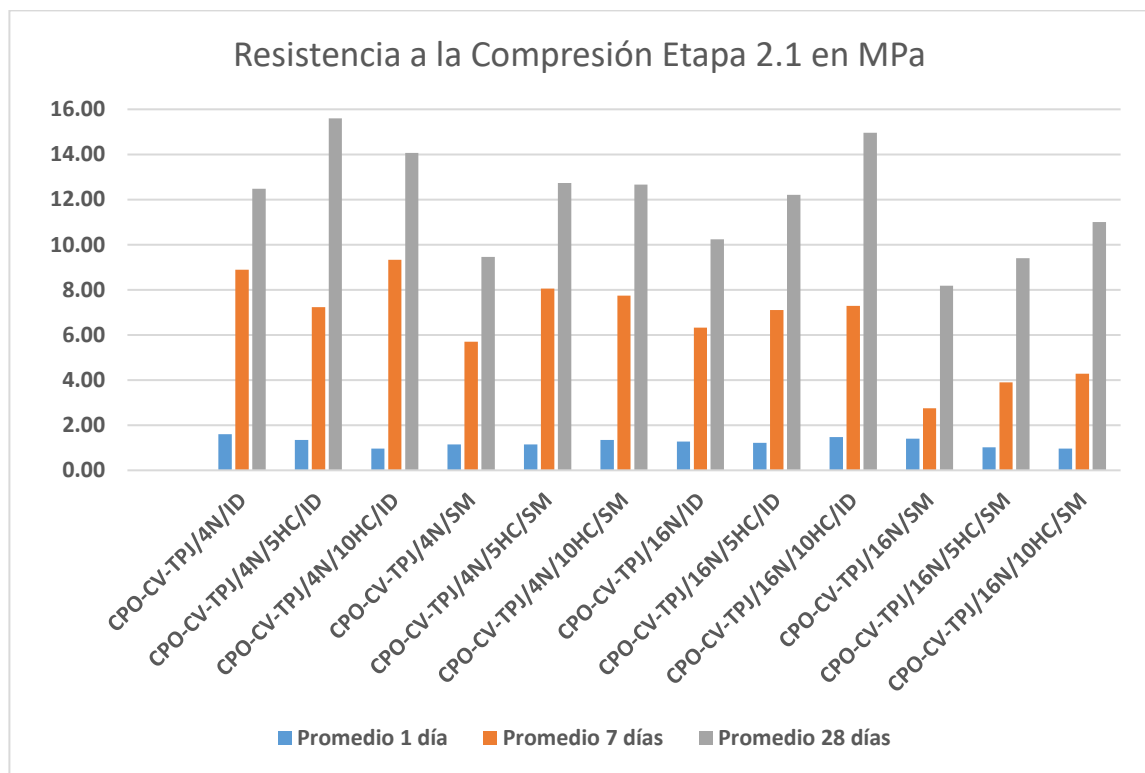


Figura 21. Resistencia a la compresión en MPa de mezclas con TPJ Etapa 2.1

Así mismo, como se mencionaba anteriormente, el aumento de la dosis de activador alcalino, perjudicó el desempeño mecánico al saturar e inhibir la reacción de las puzolanas

con el Na_2SO_4 . Y del mismo modo, en el curado sumergido, las especies de sales lixiviadas aumentan la porosidad y disminuye la cantidad de cationes alcalinos disponibles para reaccionar, lo que termina por disminuir la resistencia a la compresión.

En el caso de las mezclas ternarias a base de AV, Figura 22, se presenta un comportamiento similar que en las mezclas de TPJ. Hay un aumento en el desempeño mecánico al adicionar el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de manera lineal, al aumentar la dosis de 5 a 10%. También se observa la disminución de la resistencia en los especímenes curados en agua, respecto a los de curado indirecto. El aumento de activador alcalino disminuyó la resistencia a la compresión, de igual forma que las mezclas con TPJ. Además, comparando el tipo de puzolana entre el TPJ y la AV, la AV tuvo un mejor desempeño, siendo la mezcla CPO-CV-AV/4N/10HC/ID, la que obtuvo un mejor resultado a compresión con 18.93 MPa, lo que es solo una disminución del 30% de la resistencia del CPO, tomando en cuenta una sustitución del 70% del mismo, y comparándolo con la mezcla de la etapa 2, CPO-CV-AV/4N sin la adición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, se tiene un aumento del 52%. Esto debido a lo que se mencionaba anteriormente donde la adición del hidróxido de calcio, beneficia el entorno alcalino, promoviendo la disolución, aumentando el calor liberado y generando productos de hidratación adicional.

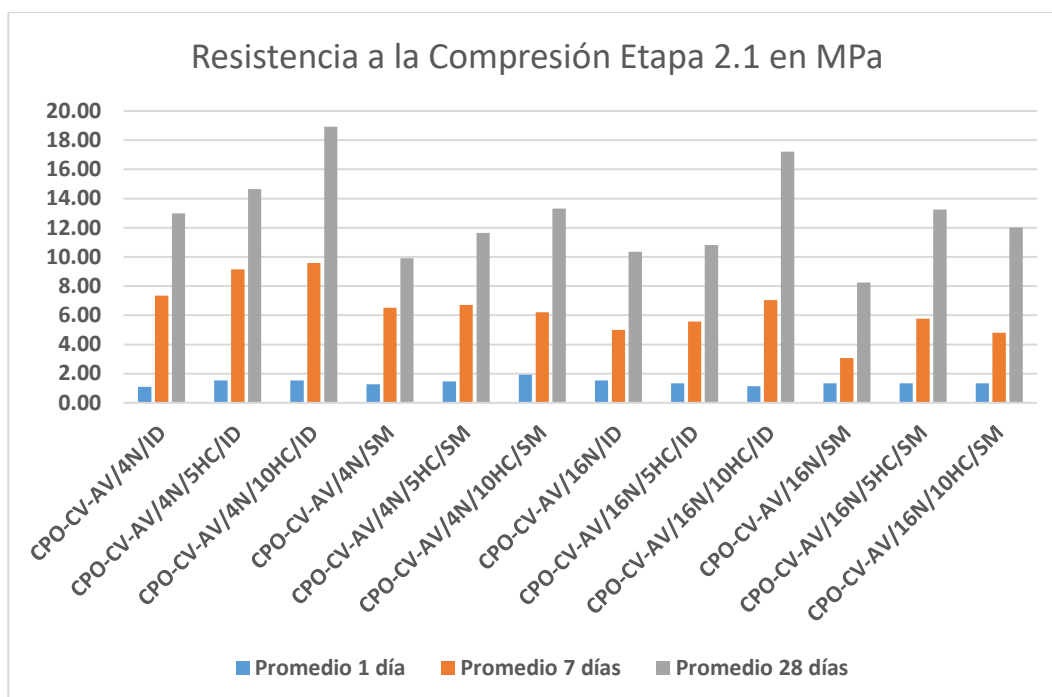


Figura 22. Resistencia a la compresión en MPa de mezclas con AV Etapa 2.1

Por último de manera visual se evaluó la eflorescencia de los especímenes, donde los que se encontraban en el curado sumergido, mostraron una mayor eflorescencia a los de curado indirecto. Así mismo, los especímenes un con 16% de Na_2SO_4 , debido a la saturación y liberación de sales alcalinas, presentaron los mayores casos de eflorescencia, la cual se pudo determinar que eran cristales de sulfato de sodio, tal como se muestra en la Figura 23 con los análisis de XRD y SEM, que al encontrarse en saturación, no reaccionaban con los componentes cementantes y terminaban por lixivarse por los poros generados en la matriz de los especímenes. Aunque estos disminuyeron en el caso del 16% de activador, y con el 4% fueron casi eliminados al adicionar el $\text{Ca}(\text{OH})_2$, esto se debe a distintas razones, primeramente, a la reacción del mismo con los componentes de los cementantes, mejorando la unión del cation Na^+ generando productos adicionales y el posible aumento del gel C-A-S-H, reduciendo también la porosidad y disminuyendo la tasa de absorción

del agua [181], por lo que la vía de migración del sodio para entrar en contacto con el CO_2 fue reducida de igual forma que se disminuyó el agua dentro de la pasta y por ende, controlando la eflorescencia.

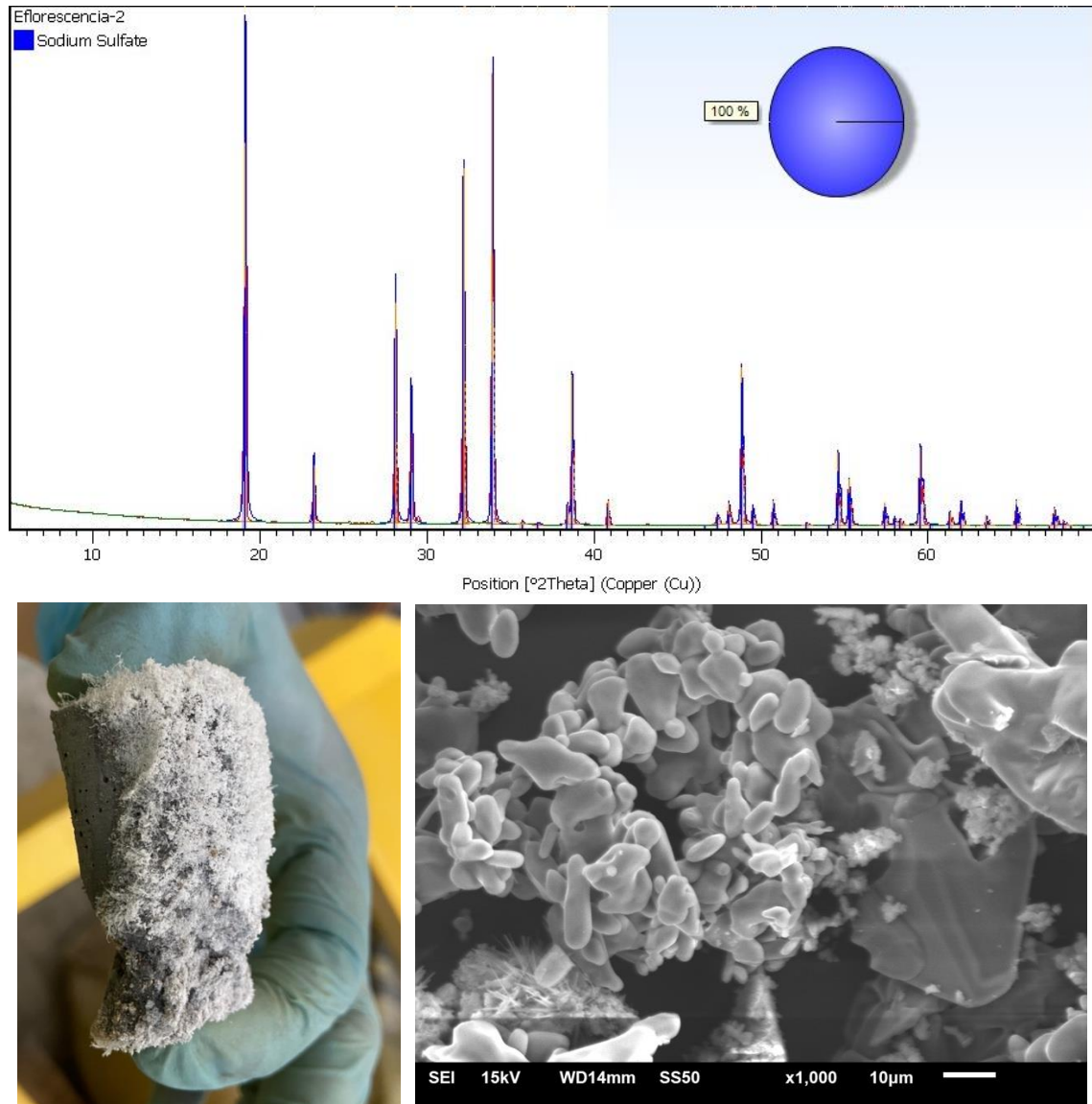


Figura 23. Calorimetría Isotérmica de mezclas ternarias de TPJ con $\text{Ca}(\text{OH})_2$

4.3.2 Calorimetría Isotérmica (IC)

Respecto a la IC de esta etapa, solo se evaluarán los factores del incremento de activador alcalino, así como la adición de hidróxido de calcio. Esto debido a que no se puede analizar el tipo de curado en la reacción inicial puesto que las primeras 24 h todos

los especímenes permanecen en el molde cuidando la pérdida de humedad, por lo que los resultados deberían ser los mismos. Para esto, nos apoyaremos en la Figura 23, donde podemos observar ambos factores. Comenzando por el primer pico de reacción y por el aumento en la dosis de activador alcalino, podemos observar que el aumento de Na_2SO_4 también aumentó la cantidad de calor liberado, aproximadamente de un 43%, sin embargo, aún se encuentra muy bajo el primer pico exotérmico de reacción, a comparación de la referencia. El incremento de calor liberado por el aumento de activador se debe principalmente a que existe mayor cantidad de activador alcalino disponible, que al contacto con el agua genera una mayor reacción exotérmica por su disolución, dejando libres los óxidos de SO_3 y los iones de Na^+ . A pesar de ello, los efectos que tiene sobre la pasta de cemento y sus propiedades, perjudican el desempeño del material. De este modo pasamos al siguiente factor que es la adición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, donde se puede observar un aumento en la cantidad de calor liberado en el primer pico de manera lineal al aumentar el contenido de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, logrando un aumento de hasta un 60% que es un 17% más que el añadir 4 veces más sulfato y sin los efectos que perjudican a la pasta. La razón de ello, es debido a que el pH que posee el sulfato de sodio es de aproximadamente 7, a diferencia de los hidróxidos que alcanzan hasta un pH de 13 [113], por lo que el aumento de iones hidroxilo, promueve la ruptura de los enlaces de la estructura de las puzolanas y genera mayor cantidad de calor liberado. Así mismo, como se mencionaba anteriormente, el hidróxido de calcio genera beneficios como el aumento en los productos de reacción, disminución de porosidad y la reducción de la absorción del agua. Con esto, podemos considerar la anulación en el aumento de activador alcalino, sustituyendo su finalidad en el aumento de calor, con el uso del hidróxido de calcio.

Pasando al análisis del segundo pico exotérmico del calor liberado, nos podemos dar cuenta que de igual forma que con la etapa pasada, los cementos híbridos reducen el tiempo en la zona de inducción y al mismo tiempo, disminuyen el tiempo de fraguado. Respecto a la etapa anterior, se mencionó que el uso de Na_2SO_4 , reducía el tiempo de inducción, caso contrario del activador de K_2SO_4 , donde este lo aplazaba. Aquí se confirma que con el uso del sulfato de sodio, se reduce el tiempo de inducción, al mismo tiempo, se puede observar que en las mezclas con 4% del activador alcalino, al ir aumentando la dosis de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, se reduce también la curva de aceleración, lo que se reduce el tiempo de fraguado, tal como se menciona en la literatura debido a la generación extra de iones hidroxilo, al aumento del pH y al incremento en la tasa de disolución y reacción. En el caso de las mezclas con 16% de activador alcalino, el caso es el mismo, un aumento de hidróxido de calcio, genera un incremento en la velocidad de reacción y una disminución del tiempo de fraguado. En este apartado podemos concluir que las mezclas de CPO-CV-(TPJ,AV)/4N/10HC/ID son las que presentan un comportamiento similar al del CPO, a diferencia de que se reduce ligeramente el primero pico exotérmico, lo cual se compensó con el uso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y una disminución del tiempo de fraguado, de todas formas, se continuará analizando los resultados pendientes para complementar cada uno de los factores y su desempeño en las pastas de cemento híbrido.

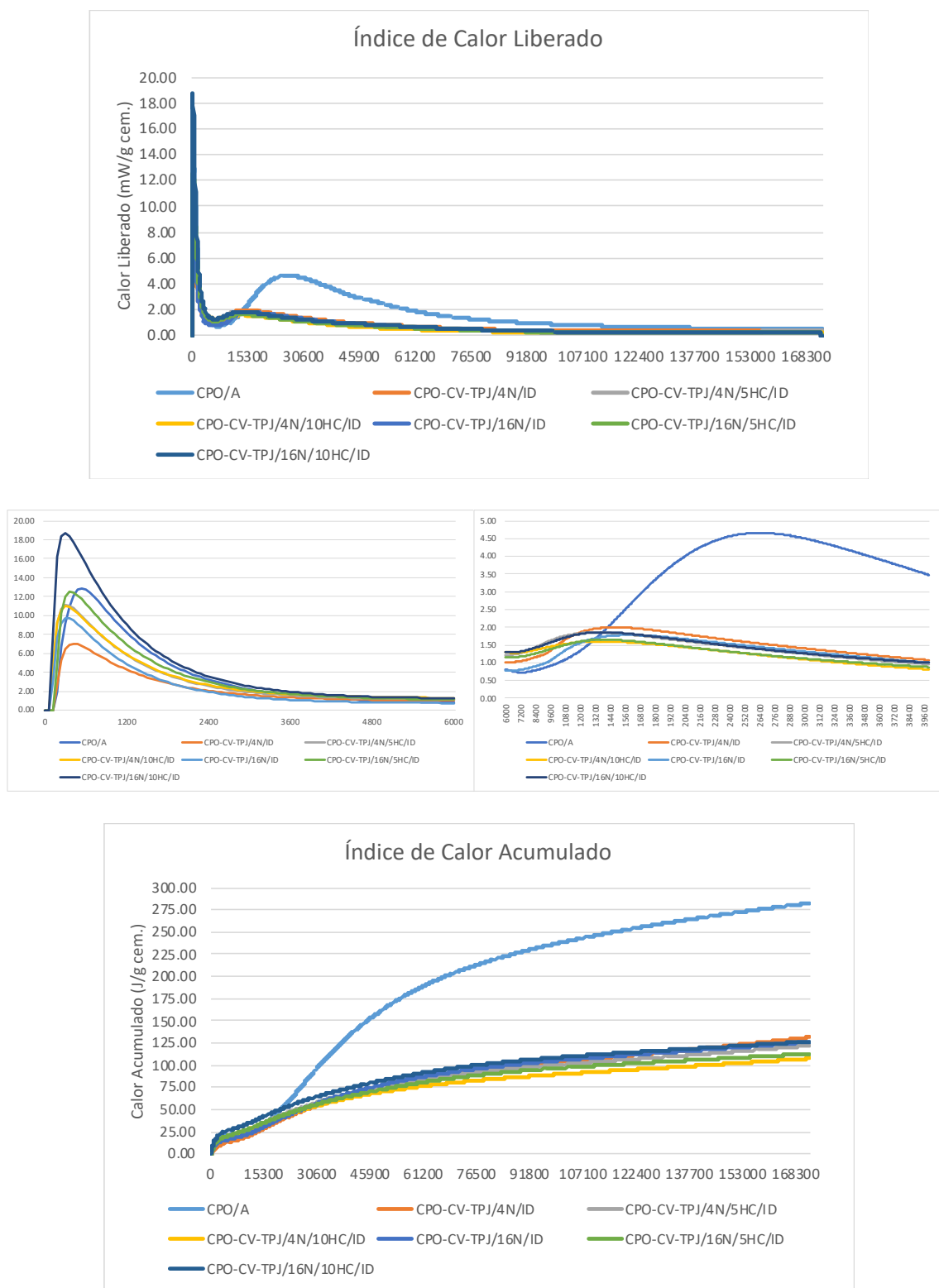


Figura 23. Calorimetría Isotérmica de mezclas ternarias de TPJ con $\text{Ca}(\text{OH})_2$

4.4 Etapa 3: Mortero de Cemento Híbrido

La última etapa de experimentación tuvo por objetivo el evaluar las propiedades físicas y mecánicas de un mortero de cemento híbrido con adición de un aditivo superplastificante base policarboxilato (SPP) o naftaleno (SPN), donde el cemento o pasta de cemento utilizado fue a base de las dosificaciones con mejor desempeño, en cuanto a la resistencia a la compresión, de la etapa anterior. Estas dosificaciones fueron las mezclas CPO-CV-TPJ/4N/10HC/ID y CPO-CV-AV/4N/10HC/ID, donde se siguió evaluando el comportamiento de ambas puzolanas naturales, debido a que los resultados de calorimetría y resistencia son similares, con muy poca variación. A partir de ello, se añadió en una relación 1:3 (cemento:arena), la arena sílica como agregado fino y un aditivo superplastificante base SPP o SPN para la elaboración del mortero de cemento híbrido. Para poder hacer un análisis de las propiedades físicas y mecánicas se utilizaron las pruebas de fluidez, tiempo de fraguado, calorimetría isotérmica y resistencia a la compresión.

4.4.1 Determinación de la relación w/b

Antes de comenzar a evaluar las propiedades físicas y mecánicas del mortero de cemento híbrido, tuvimos que establecer una relación w/b en base a una cantidad de aditivo superplastificante ya establecida por los fabricantes, debido a que se había utilizado anteriormente en este tipo de materiales híbridos. La dosificación para ambos aditivos fue de 6 ml/kg de cementante. A partir de ello, se hicieron una serie de mezclas, donde a partir de las dosificaciones eficientes de la etapa 2.1 y tomando en cuenta la trabajabilidad óptima en base a la fluidez con un rango de $110\% \pm 5\%$, se encontraron los siguientes resultados de fluidez mostrados en la Figura 24.

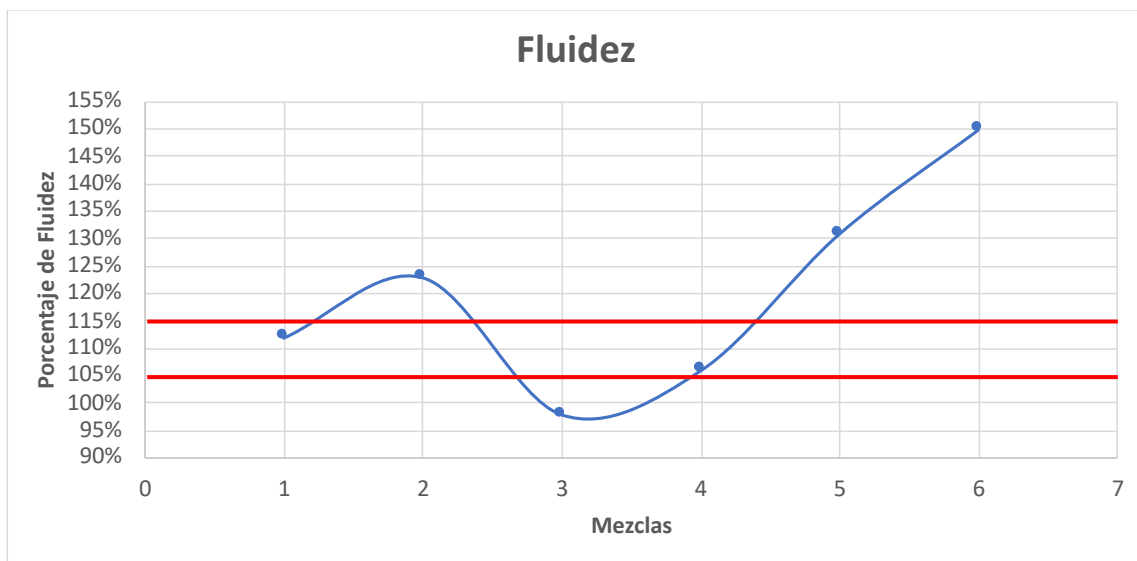


Figura 24. Fluidez de mortero de cemento híbrido con diferentes relaciones w/b

En el caso de las mezclas, cada una establecía una relación w/b, en el caso de la mezcla 1 la relación fue de 0.6 sin aditivo, para la mezcla 2 la relación fue de 0.6 con aditivo, en la mezcla 3 la relación fue de 0.5 con aditivo, para la mezcla 4 la relación fue de 0.55 con aditivo, la mezcla 5 tuvo una relación de 0.65 con aditivo y por último la mezcla 6 tuvo una relación de 0.7. En el caso de la mezcla 6, se colocó un porcentaje de 150%, sin embargo, no se pudo obtener un porcentaje de fluidez debido a que la mezcla fue demasiado líquida que sobrepasaba el diámetro de la mesa de fluidez, se colocó un porcentaje con el fin de representarlo en la figura, sin embargo, se establece que la trabajabilidad de esa mezcla no se puede evaluar con la mesa de fluidez. Con estos resultados se pudo obtener la relación w/b óptima para la elaboración de morteros de cemento híbrido, la cual fue de 0.55 con el uso de aditivos debido a que se encuentra dentro del porcentaje de fluidez óptimo ($110\% \pm 5\%$).

4.4.2 Fluidiez

Comenzando con el análisis de propiedades en estado fresco, la fluidez se basó en las mezclas de la Tabla V, no se evalúa el tipo de fraguado debido a que la prueba de fluidez ocurre inmediatamente realizada la mezcla y el tipo de fraguado se compara a partir del primer día, lo mismo pasa con las calorimetrías. La prueba se realizó con la mesa de fluidez y según lo establecido con la norma ASTM C1437.

Siguiendo una secuencia de los factores establecidos en esta etapa de morteros, se comenzará analizando el comportamiento de fluidez de las mezclas respecto al porcentaje de Na_2SO_4 , podemos observar en la Tabla XIII que el aumento del porcentaje de activador alcalino del 4 al 16% también aumenta el porcentaje de fluidez, respecto a la literatura, pudimos encontrar que este efecto es debido a que se crea un efecto de dispersión entre partículas y su contacto con el agua, Xie y col. [182] encontraron que al aumentar la dosis de activador alcalino, aparte de que se generaba una floculencia en las estructuras, conforme aumentaban la dosis, esta aglomeración de estructuras pasaba de estar en grupo a ser de cadena debido a un aumento en el efecto de dispersión por repulsión electrostática observada en un análisis por potencial zeta, donde conforme aumentaba la dosis, aumentaba el valor del potencial zeta, generando una mayor dispersión. Este efecto concuerda bien con los resultados de tiempo de fraguado, donde el aumento de la dosis de activador alcalino, presentaba un retraso en el tiempo de fraguado, anteriormente se argumentaba que era debido a que la saturación del activador alcalino dejaba inerte al mismo activador alcalino, sin embargo, podemos agregar que un efecto de repulsión electrostática por el aumento en la dispersión de iones, genera una mayor cantidad de agua libre que evita el contacto con partículas, retrasando el fraguado y aumentando la fluidez de las pastas en las primeras horas de curado.

Tabla XII. Fluidez de los morteros de cemento híbrido

SERIES	SERIES	%FLUIDEZ
60	CPO-CV-TPJ/4N/10HC/A1/ID	112%
61	CPO-CV-TPJ/4N/10HC/A2/ID	122%
64	CPO-CV-TPJ/16N/10HC/A1/ID	119%
65	CPO-CV-TPJ/16N/10HC/A2/ID	150%
68	CPO-CV-AV/4N/10HC/A1/ID	100.5%
69	CPO-CV-AV/4N/10HC/A2/ID	123.9%
72	CPO-CV-AV/16N/10HC/A1/ID	123.7%
73	CPO-CV-AV/16N/10HC/A2/ID	150%
76	CPO REF 0.6	76%
77	CPO-CV-TPJ/4N/10HC/ID REF 0.6	115%
78	CPO-CV-AV/4N/10HC/ID REF 0.6	117%

En cuanto al factor del tipo de puzolana respecto a los resultados de fluidez de la Tabla XII, se puede ver que en la mayoría, el uso de TPJ presenta un menor porcentaje de fluidez en comparación de las mezclas con AV, esto puede deberse a que el TPJ presenta una propiedad hidrofílica [159] que tiende a atraer mayor cantidad de agua en su estructura y por ende deja menor cantidad de agua libre, lo que provoca un menor porcentaje de fluidez. La variación entre los porcentajes es mínimo debido al porcentaje de sustitución de las puzolanas (35%) en el cemento híbrido.

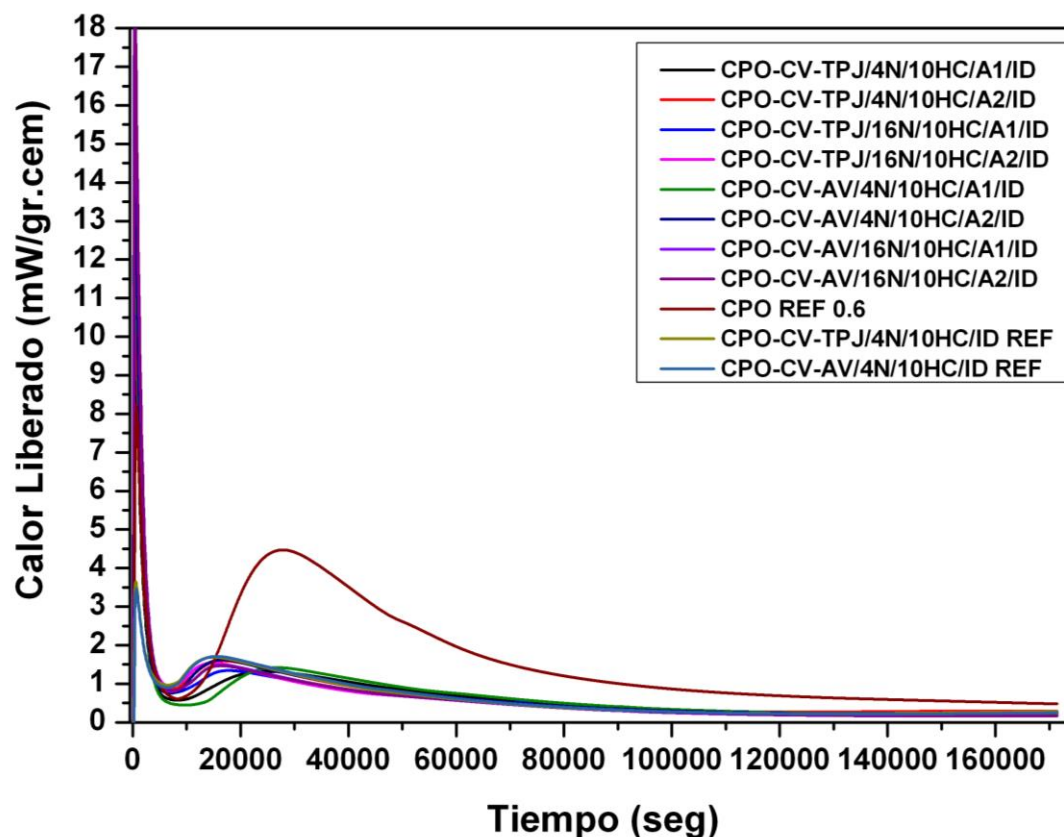
Respecto al tipo de aditivo superplastificante, entre el policarboxilato (A1) y el naftaleno (A2), en la tabla XII se puede determinar que el uso del aditivo base naftaleno resulta en un mayor porcentaje de fluidez a comparación del policarboxilato. Li y col. [183] hicieron un análisis de los efectos de superplastificantes a base de naftaleno, alifáticos y policarboxilato en un geopolímero a base de EAH de lodo rojo. Dentro de la investigación, analizaron la estabilidad en ambientes alcalinos, capacidad de adsorción, potencial zeta y fluidez. De acuerdo a sus resultados, se observó que el aditivo a base de naftaleno tenía una mayor estabilidad en ambientes alcalinos, una mayor capacidad de adsorción, un mayor potencial zeta y esto en conjunto generaba una mayor fluidez en las

mezclas del geopolímero esto debido a que la estabilidad del aditivo en ambiente alcalino deja una mayor cantidad de compuestos y debido a la gran capacidad de adsorción del aditivo genera una mayor repulsión electrostática entre partículas y moléculas, observado en el alto valor del potencial zeta y obteniendo valores más altos en la fluidez. Estos resultados concuerdan bien con los resultados de tiempo de fraguado, donde la característica de repulsión debido a la capacidad de adsorción del naftaleno, retarda más el fraguado a comparación del uso del aditivo a base de policarboxilato.

Por último, haciendo una comparativa con las mezclas de referencia sin aditivo. Primeramente podemos observar que la referencia de 100% CPO, comparada con el cemento híbrido con una misma rel. w/b ya genera una diferencia en el porcentaje de fluidez, esto debido a la sustitución de las puzolanas y a la morfología de las mismas, como el uso de la CV que por su morfología circular, genera una mayor fluidez. Del mismo modo, como se comentó anteriormente, el uso de un activador alcalino también presenta una variación en el potencial zeta de dispersión por lo que provoca una mayor fluidez debido a la mayor cantidad de agua libre. Ahora, comparando los cementos híbridos con y sin aditivos, podemos observar que la inclusión de los aditivos, independientemente de su tipo de base, exceptuando a las mezclas con 4% de Na_2SO_4 y el aditivo de policarboxilato, se ve aún más un aumento en el porcentaje de fluidez debido a la repulsión electrostática por parte del naftaleno y una repulsión estérica por parte del policarboxilato debido a la diferencia de cargas que aporta el aditivo en la adsorción a las partículas de los cementantes, evitando su contacto con el agua y aumentando el porcentaje de fluidez en las primeras horas de curado.

4.4.3 Calorimetría Isotérmica

Para la prueba de calorimetría, se uso el mismo procedimiento que en las etapas anteriores, solo que a diferencia de ellas, el aditivo se añadió al agua y por el uso de arena sílica como agregado fino, el procedimiento de mezclado llevo un poco más de tiempo y la adición de la arena se realizó una vez que se añadió el agua con el aditivo, asimilando el proceso de elaboración de morteros según la ASTM C305. Con ello pudimos observar la interacción del aditivo con las mezclas respecto a la tasa de liberación de calor y el calor acumulado y su comparación con las mezclas de referencia de 100% CPO y los cementos híbridos sin aditivo. Los resultados se muestran en las figuras 25 (calor liberado) y 26 (calor acumulado), seguiremos la misma secuencia que los puntos anteriores atendiendo cada uno de los factores para poder encontrar una tendencia que sea coherente con los resultados anteriores y que describan de mejor forma el desempeño de estos materiales.



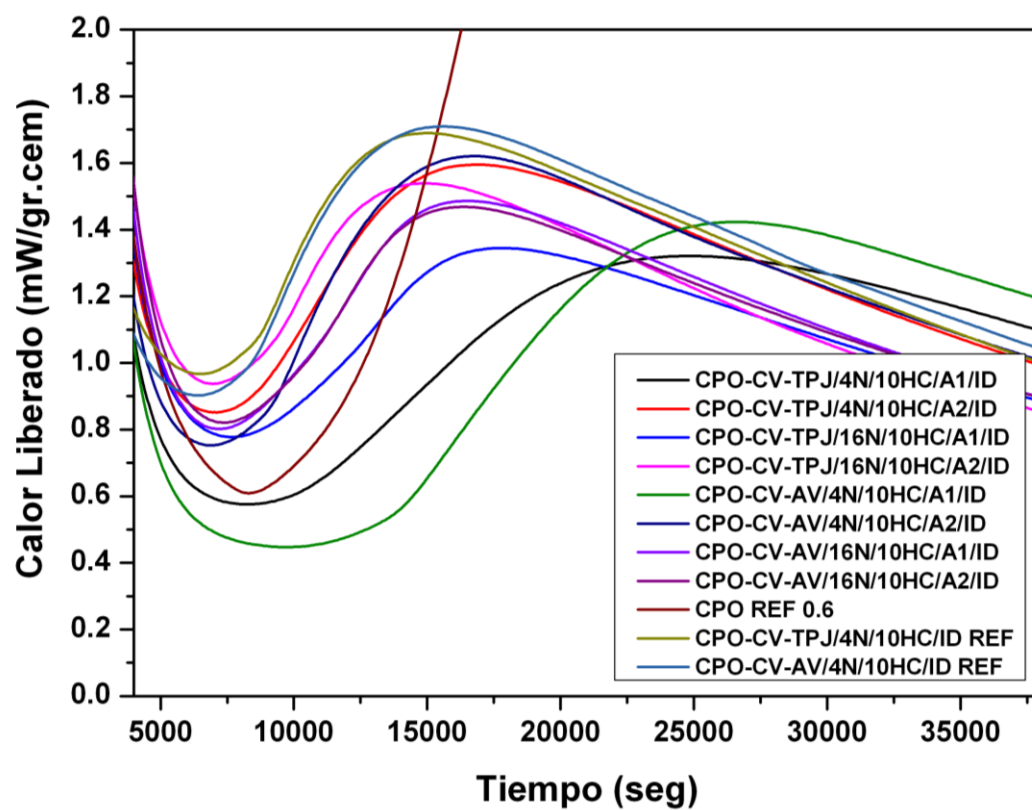
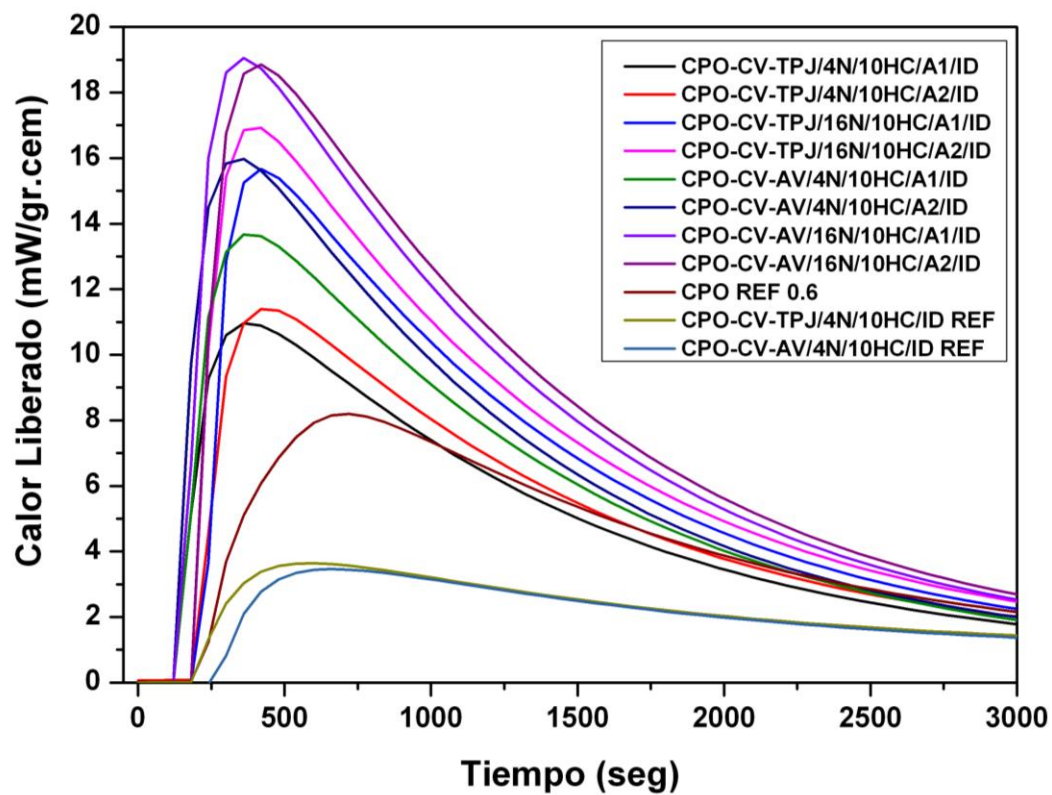
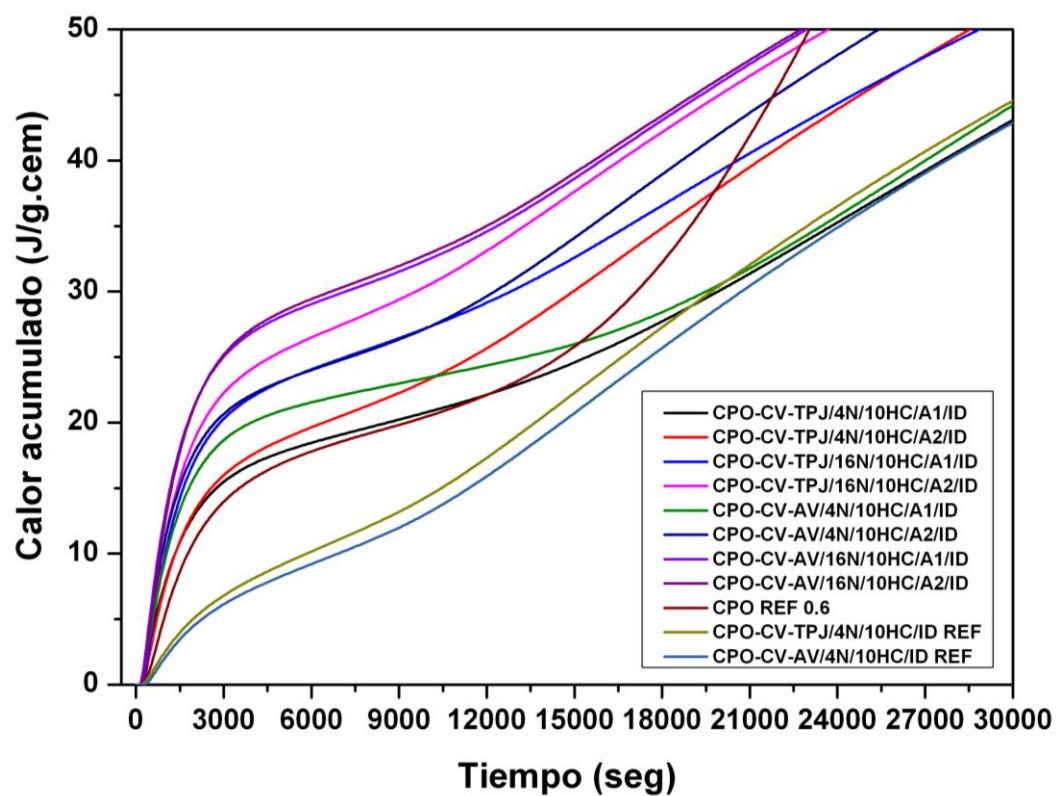
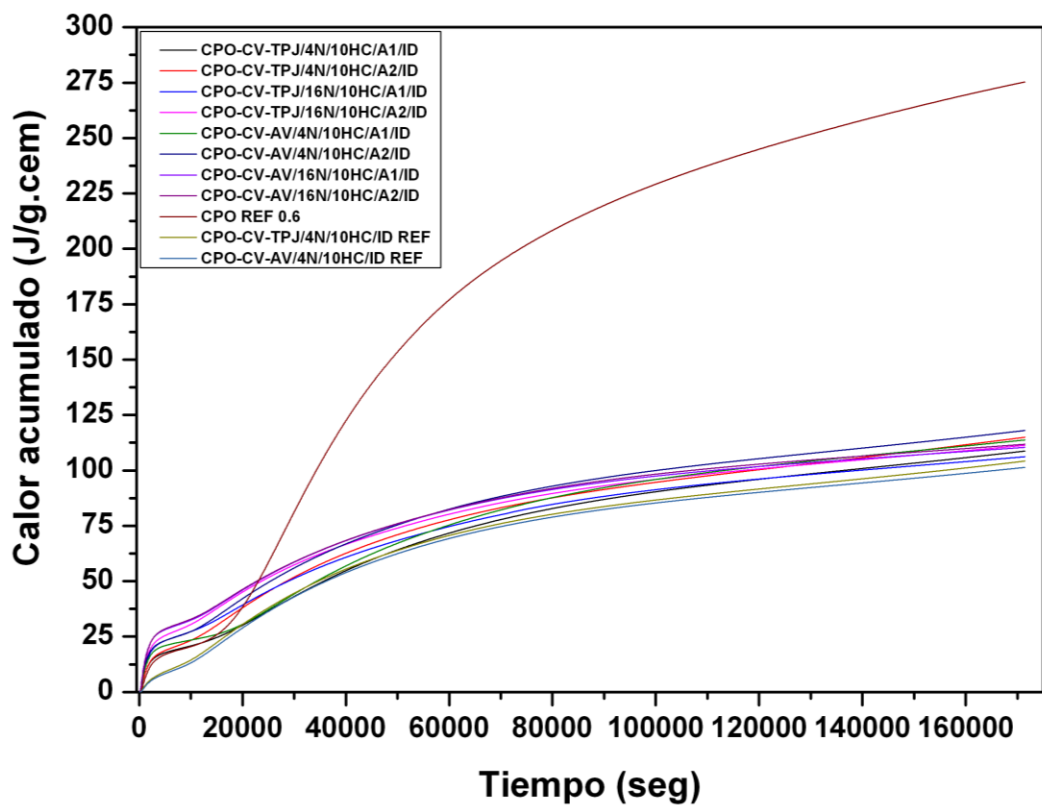


Figura 25. Calor liberado de los morteros de cemento híbrido



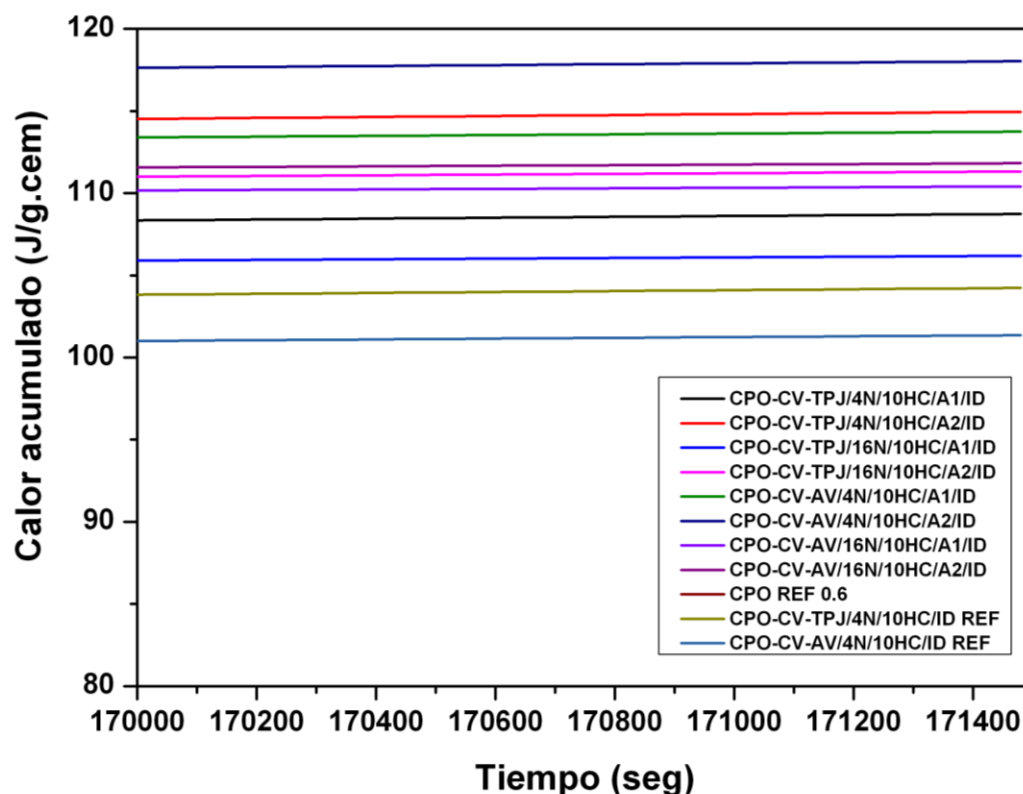


Figura 26. Calor acumulado de los morteros de cemento híbrido

Tabla XIII. Valores numéricos de la calorimetría de morteros de cemento híbrido

	Series	Fraguado Inicial (hr)	Valor Máxima Aceleración	Tiempo Máxima Aceleración (hr)	Fraguado Final (hr)	Tiempo de Fraguado (hr)	Valor Calor Acumulado al Fraguado Final (J/gr cem.)
60	CPO-CV-TPJ/4N/10HC/A1/ID	2.30	0.00007968	4.43	6.95	4.65	36.62
61	CPO-CV-TPJ/4N/10HC/A2/ID	1.98	0.00013816	3.05	4.68	2.70	33.02
64*	CPO-CV-TPJ/16N/10HC/A1/ID	2.15	0.00009921	3.68	4.95	2.80	36.32
65	CPO-CV-TPJ/16N/10HC/A2/ID	1.93	0.00015741	2.85	4.12	2.18	37.34
68*	CPO-CV-AV/4N/10HC/A1/ID	2.70	0.00011129	4.35	7.38	4.68	39.39
69	CPO-CV-AV/4N/10HC/A2/ID	1.93	0.00018860	2.82	4.63	2.70	36.80
72*	CPO-CV-AV/16N/10HC/A1/ID	2.02	0.00013442	3.35	4.58	2.57	40.84
73	CPO-CV-AV/16N/10HC/A2/ID	2.05	0.00013790	3.28	4.55	2.50	41.06
76	CPO REF 0.6	2.32	0.00037151	4.83	7.73	5.42	71.39
77	CPO-CV-TPJ/4N/10HC/ID REF	1.80	0.00018988	2.60	4.17	2.37	22.26
78	CPO-CV-AV/4N/10HC/ID REF	1.77	0.00019066	2.58	4.30	2.53	21.52

A partir de las figuras anteriores y comenzando con el análisis de comparación entre los porcentajes de Na_2SO_4 , podemos observar

4.4.4 Resistencia a la compresión

Para poder entender mejor el comportamiento en estado endurecido de las mezclas, primero se optó por analizar el estado fresco, tal como se realizó anteriormente. El estado endurecido se evaluó a partir de la resistencia a la compresión de especímenes cúbicos a edades de 1, 7 y 14 días respectivamente, siguiendo lo establecido por la norma ASTM C109. Los resultados que se muestran en la tabla XIII se analizarán de manera similar a lo establecido anteriormente, a diferencia que añadiremos el análisis del tipo de curado, tanto sumergido como indirecto.

Tabla XIII. Resistencia a la compresión de los morteros de cemento híbrido

SERIES	SERIES	COMPRESIÓN EN MPa		
		1 día	7 días	28 días
60	CPO-CV-TPJ/4N/10HC/A1/ID	1.20	9.60	18.05
61	CPO-CV-TPJ/4N/10HC/A2/ID	0.94	6.41	14.26
62	CPO-CV-TPJ/4N/10HC/A1/SM	1.18	6.00	12.52
63	CPO-CV-TPJ/4N/10HC/A2/SM	1.04	4.78	9.69
64	CPO-CV-TPJ/16N/10HC/A1/ID	1.20	3.73	11.60
65	CPO-CV-TPJ/16N/10HC/A2/ID	1.32	4.65	10.48
66	CPO-CV-TPJ/16N/10HC/A1/SM	1.04	2.04	7.05
67	CPO-CV-TPJ/16N/10HC/A2/SM	1.09	3.20	7.59
68	CPO-CV-AV/4N/10HC/A1/ID	1.41	6.04	13.11
69	CPO-CV-AV/4N/10HC/A2/ID	1.23	6.33	13.06
70	CPO-CV-AV/4N/10HC/A1/SM	1.13	5.14	11.02
71	CPO-CV-AV/4N/10HC/A2/SM	1.22	3.56	10.83
72	CPO-CV-AV/16N/10HC/A1/ID	1.15	3.62	9.78
73	CPO-CV-AV/16N/10HC/A2/ID	1.41	2.69	9.96
74	CPO-CV-AV/16N/10HC/A1/SM	0.97	1.71	5.78
75	CPO-CV-AV/16N/10HC/A2/SM	1.11	2.45	6.86
76	CPO REF 0.6	8.73	26.36	34.40
77	CPO-CV-TPJ/4N/10HC/ID REF	1.19	7.46	16.36
78	CPO-CV-AV/4N/10HC/ID REF	1.15	5.56	13.76

Comenzando con el análisis por el porcentaje de Na_2SO_4 , podemos resaltar que el incremento del activador alcalino reduce significativamente la resistencia a la compresión

hasta un 35%. Este resultado se produce en cada una de las muestras sin excepción, la variación en la reducción se da entre tipo de aditivo, tipo de puzolana e incluso tipo de curado pero eso se verá de manera detallada más adelante. Los resultados de la reducción por el aumento

BIBLIOGRAFÍA

- [1] F. A. C. Oliveira *et al.*, “Portland cement clinker production using concentrated solar energy – A proof-of-concept approach,” *Sol. Energy*, vol. 183, pp. 677–688, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.03.064>.
- [2] N. B. Singh, M. Kumar, and S. Rai, “Geopolymer cement and concrete: Properties,” *Mater. Today Proc.*, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.513>.
- [3] I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, and A. Palomo, “Variation in hybrid cements over time. Alkaline activation of fly ash–portland cement blends,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 52, pp. 112–122, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.03.022>.
- [4] B. Qu, A. Martin, J. Y. Pastor, A. Palomo, and A. Fernández-Jiménez, “Characterisation of pre-industrial hybrid cement and effect of pre-curing temperature,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 73, pp. 281–288, 2016, doi: [10.1016/j.cemconcomp.2016.07.019](https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.07.019).
- [5] A. Palomo, P. Monteiro, P. Martauz, V. Bilek, and A. Fernandez-Jimenez, “Hybrid binders: A journey from the past to a sustainable future (opus caementicium futurum),” *Cem. Concr. Res.*, vol. 124, no. March, p. 105829, 2019, doi: [10.1016/j.cemconres.2019.105829](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105829).
- [6] Ms. T. P. A. Castillo, Ms. L. B. C. Benítez, and Ms. J. G. S. Pereira, “Desarrollo sostenible y evolución de la legislación ambiental en las MIPYMES del Ecuador,” *Univ. y Soc.*, vol. 9, no. 1 SE-Artículos, Jan. 2017, [Online]. Available: <https://rus.ucf.edu.cu/index.php/rus/article/view/520>.
- [7] P. Cantú, “Ecoeficiencia y sustentabilidad,” *Cienc. UANL*, vol. 71, no. January, p. 6, Feb. 2015, doi: [2007-1175](https://doi.org/10.1016/j.cien.2015.01.006).
- [8] Y. Geng, Z. Wang, L. Shen, and J. Zhao, “Calculating of CO₂ emission factors for Chinese cement production based on inorganic carbon and organic carbon,” *J. Clean. Prod.*, vol. 217, pp. 503–509, 2019, doi: [10.1016/j.jclepro.2019.01.224](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.224).
- [9] R. Bajpai, K. Choudhary, A. Srivastava, K. S. Sangwan, and M. Singh, “Environmental impact assessment of fly ash and silica fume based geopolymer concrete,” *J. Clean. Prod.*, vol. 254, p. 120147, 2020, doi: [10.1016/j.jclepro.2020.120147](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120147).
- [10] K. L. Scrivener, V. M. John, and E. M. Gartner, “Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 114, no. March, pp. 2–26, 2018, doi: [10.1016/j.cemconres.2018.03.015](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.015).
- [11] J. L. Provis and J. S. J. Van Deventer, *Geopolymers*, 1st ed. Woodhead Publishing, 2009.

- [12] K. Kupwade-Patil, S. D. Palkovic, A. Bumajdad, C. Soriano, and O. Büyüköztürk, "Use of silica fume and natural volcanic ash as a replacement to Portland cement: Micro and pore structural investigation using NMR, XRD, FTIR and X-ray microtomography," *Constr. Build. Mater.*, vol. 158, pp. 574–590, 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.09.165.
- [13] A. Siddika, M. Abdullah Al Mamun, R. Alyousef, and H. Mohammadhosseini, "State-of-the-art-review on rice husk ash: A supplementary cementitious material in concrete," *J. King Saud Univ. - Eng. Sci.*, no. xxxx, 2020, doi: 10.1016/j.jksues.2020.10.006.
- [14] R. Mohamed, R. Abd, M. Mustafa, A. Bakri, R. Khimi, and J. Chaiprapa, "Geopolymerization of class C fly ash : Reaction kinetics , microstructure properties and compressive strength of early age," *J. Non. Cryst. Solids*, no. October, p. 120519, 2020, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2020.120519.
- [15] A. M. Rashad, "A short manual on natural pumice as a lightweight aggregate," *J. Build. Eng.*, vol. 25, no. December 2018, p. 100802, 2019, doi: 10.1016/j.job.2019.100802.
- [16] Ş. Ekmen, K. Mermerdaş, and Z. Algin, "Effect of oxide composition and ingredient proportions on the rheological and mechanical properties of geopolymer mortar incorporating pumice aggregate," *J. Build. Eng.*, no. October, 2020, doi: 10.1016/j.job.2020.101893.
- [17] K. Zulkifly *et al.*, "Effect of phosphate addition on room-temperature-cured fly ash-metakaolin blend geopolymers," *Constr. Build. Mater.*, no. xxxx, p. 121486, 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121486.
- [18] J. L. Provis, "Alkali-activated materials," *Cem. Concr. Res.*, vol. 114, pp. 40–48, 2018, doi: 10.1016/j.cemconres.2017.02.009.
- [19] G. Millán-Corrales, J. R. González-López, A. Palomo, and A. Fernandez-Jiménez, "Replacing fly ash with limestone dust in hybrid cements," *Constr. Build. Mater.*, vol. 243, pp. 1–9, 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118169.
- [20] Y. Alrefaei, Y. S. Wang, J. G. Dai, and Q. F. Xu, "Effect of superplasticizers on properties of one-part Ca(OH)₂/Na₂SO₄ activated geopolymer pastes," *Constr. Build. Mater.*, vol. 241, p. 117990, 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117990.
- [21] M. Kumar, L. Goswami, A. K. Singh, and M. Sikandar, "Valorization of coal fired-fly ash for potential heavy metal removal from the single and multi-contaminated system," *Heliyon*, vol. 5, no. 10, p. e02562, 2019, doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e02562.
- [22] B. Qu, A. Martín, J. Y. Pastor, A. Palomo, and A. Fernández Jiménez, "Microstructural characterisation of hybrid cement after exposure to high temperatures," *Constr. Build. Mater.*, vol. 262, pp. 1–10, 2020, doi:

10.1016/j.conbuildmat.2020.120843.

- [23] A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, G. Kovalchuk, L. M. Ordoñez, and M. C. Naranjo, “Opc-fly ash cementitious systems: study of gel binders produced during alkaline hydration,” *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 9, pp. 2958–2966, 2007, doi: 10.1007/s10853-006-0585-7.
- [24] A. Driouch *et al.*, “Optimization synthesis geopolymer based mixture metakaolin and fly ash activated by alkaline solution,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 544, no. December 2019, p. 120197, 2020, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2020.120197.
- [25] T. Luukkonen, Z. Abdollahnejad, J. Yliniemi, P. Kinnunen, and M. Illikainen, “One-part alkali-activated materials: A review,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 103, no. September 2017, pp. 21–34, 2018, doi: 10.1016/j.cemconres.2017.10.001.
- [26] M. Askarian, Z. Tao, B. Samali, G. Adam, and R. Shuaibu, “Mix composition and characterisation of one-part geopolymers with different activators,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 225, pp. 526–537, 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.07.083.
- [27] INEGI, “México - Encuesta Mensual de la Industria Manufacturera: Fabricación de cemento y productos a base de cemento en plantas integradas,” *Banco de Información Económica*, 2020.
<https://www.inegi.org.mx/rnm/index.php/catalog/337/study-description?idPro=>
(accessed Jul. 14, 2020).
- [28] K. Tosun-Felekoğlu, E. Gödek, M. Keskinates, and B. Felekoğlu, “Utilization and selection of proper fly ash in cost effective green HTPP-ECC design,” *J. Clean. Prod.*, vol. 149, no. x, pp. 557–568, 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.02.117.
- [29] Y. Wu *et al.*, “Geopolymer, green alkali activated cementitious material: Synthesis, applications and challenges,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 224, no. 206, pp. 930–949, 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.07.112.
- [30] Y. Wang, Y. Tan, Y. Wang, and C. Liu, “Mechanical properties and chloride permeability of green concrete mixed with fly ash and coal gangue,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 233, p. 117166, 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117166.
- [31] Y. S. Wang, Y. Alrefaei, and J. G. Dai, “Influence of coal fly ash on the early performance enhancement and formation mechanisms of silico-aluminophosphate geopolymer,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 127, no. June 2019, p. 105932, 2020, doi: 10.1016/j.cemconres.2019.105932.
- [32] A. R. K. Gollakota, V. Volli, and C. M. Shu, “Progressive utilisation prospects of coal fly ash: A review,” *Sci. Total Environ.*, vol. 672, pp. 951–989, 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.337.
- [33] C. Belviso, “State-of-the-art applications of fly ash from coal and biomass: A focus on zeolite synthesis processes and issues,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 65, pp. 109–135, 2018, doi: 10.1016/j.pecs.2017.10.004.

- [34] N. Gupta, V. V. Gedam, C. Moghe, and P. Labhasetwar, “Comparative assessment of batch and column leaching studies for heavy metals release from Coal Fly Ash Bricks and Clay Bricks,” *Environ. Technol. Innov.*, vol. 16, p. 100461, 2019, doi: 10.1016/j.eti.2019.100461.
- [35] B. Fu, G. Liu, M. M. Mian, M. Sun, and D. Wu, “Characteristics and speciation of heavy metals in fly ash and FGD gypsum from Chinese coal-fired power plants,” *Fuel*, vol. 251, no. December 2018, pp. 593–602, 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2019.04.055.
- [36] M. E. Munawer, “Human health and environmental impacts of coal combustion and post-combustion wastes,” *J. Sustain. Min.*, vol. 17, no. 2, pp. 87–96, 2018, doi: 10.1016/j.jsm.2017.12.007.
- [37] X. Zhang, *Management of coal combustion wastes*. 2014.
- [38] R. Çetintaş and S. Soyer-Uzun, “Relations between structural characteristics and compressive strength in volcanic ash based one-part geopolymer systems,” *J. Build. Eng.*, vol. 20, no. February, pp. 130–136, 2018, doi: 10.1016/j.jobbe.2018.07.011.
- [39] R. A. Robayo-Salazar and R. Mejía de Gutiérrez, “Natural volcanic pozzolans as an available raw material for alkali-activated materials in the foreseeable future: A review,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 189, pp. 109–118, 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.08.174.
- [40] A. R. Pourkhorshidi, M. Najimi, T. Parhizkar, F. Jafarpour, and B. Hillemeier, “Applicability of the standard specifications of ASTM C618 for evaluation of natural pozzolans,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 32, no. 10, pp. 794–800, 2010, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2010.08.007.
- [41] P. N. Lemougna *et al.*, “Effect of slag on the improvement of setting time and compressive strength of low reactive volcanic ash geopolymers synthesized at room temperature,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 239, no. June 2019, p. 122077, 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.122077.
- [42] H. Kouamo Tchakoute, A. Elimbi, B. B. Diffo Kenne, J. A. Mbey, and D. Njopwouo, “Synthesis of geopolymers from volcanic ash via the alkaline fusion method: Effect of Al₂O₃/Na₂O molar ratio of soda-volcanic ash,” *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 1, pp. 269–276, 2013, doi: 10.1016/j.ceramint.2012.06.021.
- [43] M. Ben Haha, G. Le Saout, F. Winnefeld, and B. Lothenbach, “Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 3, pp. 301–310, 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.11.016.
- [44] A. Fernández-Jiménez and A. Palomo, “Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 10, pp. 1984–1992, 2005, doi: 10.1016/j.cemconres.2005.03.003.

- [45] M. Ibrahim, M. A. Megat Johari, M. Maslehuudin, M. K. Rahman, B. A. Salami, and H. D. Mohamed, "Influence of composition and concentration of alkaline activator on the properties of natural-pozzolan based green concrete," *Constr. Build. Mater.*, vol. 201, pp. 186–195, 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.12.117.
- [46] X. Tian, W. Xu, S. Song, F. Rao, and L. Xia, "Effects of curing temperature on the compressive strength and microstructure of copper tailing-based geopolymers," *Chemosphere*, vol. 253, p. 126754, 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126754.
- [47] M. Zribi, B. Samet, and S. Baklouti, "Effect of curing temperature on the synthesis, structure and mechanical properties of phosphate-based geopolymers," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 511, no. August 2018, pp. 62–67, 2019, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.01.032.
- [48] T. R. Naik and T. R. Naik, "Sustainability of the Cement and Concrete Industries," *Sustain. Constr. Mater. Technol. TAYLOR Fr. Gr.*, 2007, Accessed: Nov. 03, 2021. [Online]. Available: <https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/summary?doi=10.1.1.473.3167>.
- [49] A. Forty, "Concrete and Culture: A Material History," *Technol. Cult.*, vol. 56, no. 1, pp. 279–281, 2015, doi: 10.1353/tech.2015.0034.
- [50] S. H. Kosmatka, B. Kerhoff, W. C. Panarese, and J. Tanesi, *Diseño y Control de Mezclas de Concreto*, 1st Editio. Skokie, Illinois, EE.UU: Portland Cement Association, 2004.
- [51] R. W. Lesley, "History of the Portland Cement Industry in the United States," *J. Franklin Inst.*, vol. 146, no. 5, pp. 324–348, Nov. 1898, doi: 10.1016/S0016-0032(98)90048-5.
- [52] M. A. SanJuan Barbudo and J. S. Chinchin Yepes, "Introducción a la fabricación y normalización del Cemento Portland," *Univ. Alicante.*, vol. 1, 2014, [Online]. Available: <https://publicaciones.ua.es/es/catalogo/introduccion-a-la-fabricacion-y-normalizacion-del-cemento-portland/978-84-9717-305-6>.
- [53] J. W. Bullard *et al.*, "Mechanisms of cement hydration," *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 12, pp. 1208–1223, 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.09.011.
- [54] E. Gartner, J. Young, D. Damidot, and I. Jawed, "Hydration of Portland Cement," 2001, pp. 57–113.
- [55] H. N. Stein and J. M. Stevels, "Influence of silica on the hydration of 3 CaO,SiO₂," *J. Appl. Chem.*, vol. 14, no. 8, pp. 338–346, Aug. 1964, doi: 10.1002/jctb.5010140805.
- [56] H. M. Jennings and P. L. Pratt, "An experimental argument for the existence of a protective membrane surrounding portland cement during the induction period," *Cem. Concr. Res.*, vol. 9, no. 4, pp. 501–506, 1979, doi:

[https://doi.org/10.1016/0008-8846\(79\)90048-6](https://doi.org/10.1016/0008-8846(79)90048-6).

- [57] F. Bellmann, D. Damidot, B. Möser, and J. Skibsted, “Improved evidence for the existence of an intermediate phase during hydration of tricalcium silicate,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 6, pp. 875–884, 2010, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.02.007.
- [58] S. Gauffinet, L. Nicoleau, and A. Nonat, *Tricalcium silicate hydration modeling and numerical simulations*. 2010.
- [59] S. Gauffinet, É. Finot, E. Lesniewska, and A. Nonat, “Direct observation of the growth of calcium silicate hydrate on alite and silica surfaces by atomic force microscopy,” *Comptes Rendus l’Academie des Sci. Ser. IIA Earth Planet. Sci.*, vol. 327, no. 4, pp. 231–236, 1998.
- [60] P. M. Dove and N. Han, “Kinetics of Mineral Dissolution and Growth as Reciprocal Microscopic Surface Processes Across Chemical Driving Force,” in *AIP Conference Proceedings*, 2007, vol. 916, pp. 215–234, doi: 10.1063/1.2751917.
- [61] J. Bullard, “A Determination of Hydration Mechanisms for Tricalcium Silicate Using a Kinetic Cellular Automaton Model,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, pp. 2088–2097, May 2008, doi: 10.1111/j.1551-2916.2008.02419.x.
- [62] S. Bishnoi and K. L. Scrivener, “Studying nucleation and growth kinetics of alite hydration using μ ic,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 39, no. 10, pp. 849–860, 2009, doi: 10.1016/j.cemconres.2009.07.004.
- [63] K. L. Scrivener and K. L. Scrivener, “The development of microstructure during the hydration of Portland cement,” 1984, Accessed: Jul. 15, 2020. [Online]. Available: <https://spiral.imperial.ac.uk/handle/10044/1/8567#.Xw5oH2sj-3E.mendeley>.
- [64] X. Deng, J. Li, Z. Lu, J. Chen, K. Luo, and Y. Niu, “Effect of hydrated lime on structures and properties of decorative rendering mortar,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 256, p. 119485, 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119485.
- [65] H. J. Schellnhuber, “Global warming: Stop worrying, start panicking?,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 105, no. 38, pp. 14239–14240, Sep. 2008, doi: 10.1073/pnas.0807331105.
- [66] N. Stern, *The Economics of Climate Change: The Stern Review*. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
- [67] G. Meehl *et al.*, “Global Climate Projections. In: Climate Change 2007: The Physical Science Basis,” in *Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, 1st ed., S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor, and H. L. Miller, Eds. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2007, pp. 747–847.

- [68] A. R. P. and S. B. J., “Atmospheric Warming and the Amplification of Precipitation Extremes,” *Science* (80-.), vol. 321, no. 5895, pp. 1481–1484, Sep. 2008, doi: 10.1126/science.1160787.
- [69] S. C. Liu, C. Fu, C.-J. Shiu, J.-P. Chen, and F. Wu, “Temperature dependence of global precipitation extremes,” *Geophys. Res. Lett.*, vol. 36, no. 17, Sep. 2009, doi: <https://doi.org/10.1029/2009GL040218>.
- [70] O. Zolina, C. Simmer, S. K. Gulev, and S. Kollet, “Changing structure of European precipitation: Longer wet periods leading to more abundant rainfalls,” *Geophys. Res. Lett.*, vol. 37, no. 6, Mar. 2010, doi: <https://doi.org/10.1029/2010GL042468>.
- [71] F. Pacheco Torgal and S. Jalali, *Eco-efficient Construction and Building Materials*. Springer London, 2011.
- [72] World Commission on Environment and Development., *Our common future*. Oxford; New York: Oxford University Press, 1987.
- [73] A. Pearce and L. Walrath, “Definitions of Sustainability from the Literature. Sustainable facilities and Infrastructure,” Atlanta, 2008.
- [74] C. J. Kibert, *Sustainable construction : green building design and delivery*. Hoboken, N.J.: John Wiley & Sons, 2008.
- [75] S. M. Bidoki, R. Wittlinger, A. A. Alamdar, and J. Burger, “Eco-efficiency analysis of textile coating materials,” *J. Iran. Chem. Soc.*, vol. 3, no. 4, pp. 351–359, 2006, doi: 10.1007/BF03245958.
- [76] A. Whitmore, “The emperors new clothes: Sustainable mining?,” *J. Clean. Prod.*, vol. 14, no. 3, pp. 309–314, 2006, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2004.10.005>.
- [77] C. Chen, G. Habert, Y. Bouzidi, and A. Jullien, “Environmental impact of cement production: detail of the different processes and cement plant variability evaluation,” *J. Clean. Prod.*, vol. 18, no. 5, pp. 478–485, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2009.12.014>.
- [78] B. Lothenbach, K. Scrivener, and R. D. Hooton, “Supplementary cementitious materials,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 12, pp. 1244–1256, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.12.001>.
- [79] N. De Belie, M. Soutsos, and E. Gruyaert, *Properties of Fresh and Hardened Concrete Containing Supplementary Cementitious Materials: State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee 238-SCM, Working Group 4*. 2018.
- [80] S. Shoji, M. Nanzyo, and R. A. Dahlgren, “Volcanic ash soils: genesis, properties and utilization,” *Volcan. ash soils genesis, Prop. Util.*, 1993, doi: 10.1016/0016-7061(95)90034-9.

- [81] N. Yoshinaga, "Mineralogy of Andisols," in *Ninth Int. Soil Classification Workshop, Japan, 20 July to 1 August, 1987.*, 1988, pp. 45–59.
- [82] I. Yamada, S. Shoji, S. Kobayashi, and J. Masui, "Chemical and mineralogical studies of volcanic ashes," *Soil Sci. Plant Nutr.*, vol. 21, no. 4, pp. 319–326, Dec. 1975, doi: 10.1080/00380768.1975.10432647.
- [83] F. Elsass, D. Dubroeuq, and M. Thiry, "Diagenesis of silica minerals from clay minerals in volcanic soils of Mexico," *Clay Miner.*, vol. 35, no. 3, pp. 477–489, 2000, doi: DOI: 10.1180/000985500546954.
- [84] F. Hedayatinia, M. Delnavaz, and S. S. Emamzadeh, "Rheological properties, compressive strength and life cycle assessment of self-compacting concrete containing natural pumice pozzolan," *Constr. Build. Mater.*, vol. 206, pp. 122–129, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.02.059>.
- [85] K. M. A. Hossain, "Volcanic ash and pumice as cement additives: pozzolanic, alkali-silica reaction and autoclave expansion characteristics," *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 6, pp. 1141–1144, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.09.025>.
- [86] K. M. Anwar Hossain, "Chloride induced corrosion of reinforcement in volcanic ash and pumice based blended concrete," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 27, no. 3, pp. 381–390, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2004.02.047>.
- [87] M. Najimi, J. Sobhani, B. Ahmadi, and M. Shekarchi, "An experimental study on durability properties of concrete containing zeolite as a highly reactive natural pozzolan," *Constr. Build. Mater.*, vol. 35, pp. 1023–1033, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.038>.
- [88] R. Siddique, "Effect of volcanic ash on the properties of cement paste and mortar," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 56, no. 1, pp. 66–70, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.09.005>.
- [89] N. Kabay, M. M. Tufekci, A. B. Kizilkanat, and D. Oktay, "Properties of concrete with pumice powder and fly ash as cement replacement materials," *Constr. Build. Mater.*, vol. 85, pp. 1–8, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.026>.
- [90] L. Turanli, B. Uzal, and F. Bektas, "Effect of large amounts of natural pozzolan addition on properties of blended cements," *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 6, pp. 1106–1111, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.07.022>.
- [91] S. Asare, "Comparing the Compressive Strength of Concrete Utilizing Natural Pozzolana as a Partial Replacement of Ordinary Portland Cement in Concrete Production," Cape Coast Polytechnic School of Engineering.
- [92] A. Özvan, M. Tapan, O. Erik, T. Efe, and T. Depci, "Compressive Strength of Scoria Added Portland Cement Concretes," *Gazi Univ. J. Sci.*, vol. 25, pp. 769–775, Jan. 2012.

- [93] R. Siddique and M. I. Khan, *Supplementary Cementing Materials*, vol. 37. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- [94] A. R. K. Gollakota, V. Volli, and C.-M. Shu, “Progressive utilisation prospects of coal fly ash: A review,” *Sci. Total Environ.*, vol. 672, pp. 951–989, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.337>.
- [95] M. Amran *et al.*, “Fly Ash-Based Eco-Efficient Concretes: A Comprehensive Review of the Short-Term Properties,” *Materials*, vol. 14, no. 15. 2021, doi: 10.3390/ma14154264.
- [96] C. Chandara, E. Sakai, K. A. M. Azizli, Z. A. Ahmad, and S. F. S. Hashim, “The effect of unburned carbon in palm oil fuel ash on fluidity of cement pastes containing superplasticizer,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 24, no. 9, pp. 1590–1593, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.02.036>.
- [97] N. Chernysheva, V. Lesovik, R. Fediuk, and N. Vatin, “Improvement of Performances of the Gypsum-Cement Fiber Reinforced Composite (GCFRC),” *Materials*, vol. 13, no. 17. 2020, doi: 10.3390/ma13173847.
- [98] K. Elert, C. Rodriguez-Navarro, E. S. Pardo, E. Hansen, and O. Cazalla, “Lime Mortars for the Conservation of Historic Buildings,” *Stud. Conserv.*, vol. 47, no. 1, pp. 62–75, Mar. 2002, doi: 10.1179/sic.2002.47.1.62.
- [99] M. Galván-Ruiz and R. Velázquez-Castillo, “Cal, un antiguo material como una renovada opción para la construcción,” *Ingeniería, investigación y tecnología*, vol. 12. scielomx, pp. 93–102, 2011.
- [100] M. L. Granizo, S. Alonso, M. T. Blanco-Varela, and A. Palomo, “Alkaline Activation of Metakaolin: Effect of Calcium Hydroxide in the Products of Reaction,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 85, no. 1, pp. 225–231, Jan. 2002, doi: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00070.x>.
- [101] S. Holmes, “An Introduction to Building Lime.”
- [102] S. A. Rizwan, S. Toor, and H. Ahmad, *Exploiting huge natural resources of lime in Pakistan for construction industry*. Pakistan: Pakistan Engineering Congress, Gulberg-III, Lahore Pakistan, 2005.
- [103] L. E. B. P. A. R. D. M. M. T. L. N. B. and K. E. Kurtis, “Alternative Cementitious Materials: Challenges And Opportunities,” *ACI Symp. Publ.*, vol. 305.
- [104] A. J. Schokker, *The Sustainable Concrete Guide: Applications*, First. Farmington Hills, MI USA: U.S. Green Concrete Council, 2010.
- [105] K. L. Scrivener, “100 Years of Calcium Aluminate Cements,” in *Calcium Aluminate Cements*, 2008.
- [106] European Standard, “EN 14647 - Calcium aluminate cement- Composition,

specification and conformity criteria.” European Committee for Standardization, pp. 4–7, 2005.

- [107] J. L. Provis, “Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what?,” *Mater. Struct.*, vol. 47, no. 1, pp. 11–25, 2014, doi: 10.1617/s11527-013-0211-5.
- [108] F. Pacheco-Torgal, J. A. Labrincha, C. Leonelli, A. Palomo, and P. Chindaprasirt, *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*, 1st Editio. Elsevier, 2015.
- [109] J. Davidovits, *Geopolymer Chemistry and Applications*, 5th ed. Saint-Quentin, France: Institut Géopolymère, 2008.
- [110] J. L. Provis Van Deventer, Jan Stephanus Jakob,, “Geopolymers : structure, processing, properties and industrial applications.” Woodhead ; CRC Press, Oxford; Boca Raton, FL, 2009, [Online]. Available: <http://site.ebrary.com/id/10833178>.
- [111] D. Li, Z. Xu, Z. Luo, Z. Pan, and L. Cheng, “The activation and hydration of glassy cementitious materials,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 32, no. 7, pp. 1145–1152, 2002, doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00755-X](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00755-X).
- [112] S. C. Pal, A. Mukherjee, and S. R. Pathak, “Investigation of hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 33, no. 9, pp. 1481–1486, 2003, doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00062-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00062-0).
- [113] A. M. Fernández Jiménez, “Cementos de escorias activadas alcalinamente: influencia de las variables y modelización del proceso,” 2000, Accessed: Jul. 15, 2020. [Online]. Available: <https://repositorio.uam.es/handle/10486/13323#.Xw5xK2lihdA.mendeley>.
- [114] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, and J. S. J. van Deventer, “Geopolymer technology: the current state of the art,” *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 9, pp. 2917–2933, 2007, doi: 10.1007/s10853-006-0637-z.
- [115] F. P. Glasser, “Cements from micro to macrostructure,” *Br. Ceram. Trans. J.*, vol. 89, no. 6, pp. 192–202, 1990.
- [116] F. Puertas, M. Palacios, H. Manzano, J. S. Dolado, A. Rico, and J. Rodríguez, “A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, no. 12, pp. 2043–2056, 2011, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.04.036.
- [117] A. Fernández-Jiménez and A. Palomo, “Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements,” *Fuel*, vol. 82, no. 18, pp. 2259–2265, 2003, doi: 10.1016/S0016-2361(03)00194-7.
- [118] G. N. Muriithi, L. F. Petrik, and F. J. Doucet, “Synthesis, characterisation and CO₂ adsorption potential of NaA and NaX zeolites and hydrotalcite obtained

- from the same coal fly ash,” *J. CO₂ Util.*, vol. 36, pp. 220–230, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.11.016>.
- [119] V. Glukhovskiy, “Ancient, modern and future concretes,” in *First Inter. Conf. Alkaline Cements and Concretes*, 1994, pp. 1–8.
 - [120] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, and M. M. Alonso, “Some key factors affecting the alkali activation of fly ash,” 2005.
 - [121] G. Xu and X. Shi, “Characteristics and applications of fly ash as a sustainable construction material: A state-of-the-art review,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 136, no. April, pp. 95–109, 2018, doi: 10.1016/j.resconrec.2018.04.010.
 - [122] A. Harwalkar and S. Awanti, “Laboratory and Field Investigations on High-Volume Fly Ash Concrete for Rigid Pavement,” *Transp. Res. Rec. J. Transp. Res. Board*, vol. 2441, pp. 121–127, Dec. 2014, doi: 10.3141/2441-16.
 - [123] M. Thomas, “Optimizing the use of fly ash in concrete,” *Portl. Cem. Assoc.*, Jul. 2007.
 - [124] Y. Kocak and S. Nas, “The effect of using fly ash on the strength and hydration characteristics of blended cements,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 73, pp. 25–32, 2014, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.09.048.
 - [125] S. A. Bernal *et al.*, “Gel nanostructure in alkali-activated binders based on slag and fly ash, and effects of accelerated carbonation,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 53, pp. 127–144, 2013, doi: 10.1016/j.cemconres.2013.06.007.
 - [126] C. K. Yip, G. C. Lukey, and J. S. J. Van Deventer, “The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 9, pp. 1688–1697, 2005, doi: 10.1016/j.cemconres.2004.10.042.
 - [127] A. Ríos, M. González, C. Montes, J. Vásquez, and J. Arellano, “Assessing the effect of fly ash with a high SO₃ content in hybrid alkaline fly ash pastes (HAFAPs),” *Constr. Build. Mater.*, vol. 238, p. 117776, 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117776.
 - [128] J. Qian, C. Shi, and Z. Wang, “Activation of blended cements containing fly ash,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, no. 8, pp. 1121–1127, 2001, doi: 10.1016/S0008-8846(01)00526-9.
 - [129] E. C. Eckel and E. F. Burchard, “Portland cement materials and industry in the United States,” Washington, D.C., 1913. doi: 10.3133/b522.
 - [130] V. H. Dodson, *Concrete Admixtures*. Boston, MA: Springer US, 1990.
 - [131] M. Collepardi, “Chemical Admixture Today,” in *Second International Symposium on Concrete Technology for Sustainable*, 2005, pp. 527–541.

- [132] J. Liu, C. Yu, X. Shu, Q. Ran, and Y. Yang, “Recent advance of chemical admixtures in concrete,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 124, p. 105834, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105834>.
- [133] P.-C. Aïtcin and R. Flatt, *Science and technology of concrete admixtures*. Woodhead Publishing, 2015.
- [134] B. Nematollahi and J. Sanjayan, “Efficacy of Available Superplasticizers on Geopolymers,” *Res. J. Appl. Sci. Eng. Technol.*, vol. 7, no. 7, pp. 1464–1468, Feb. 2014, doi: 10.19026/rjaset.7.420.
- [135] M. Piotte, “Caracterización del sulfonato de polinaftaleno) - Influencia de su contraíón de su masa molar en su interacción con el cemento.,” Universidad de Sherbrooke, 1993.
- [136] M. Piotte, F. Bossányi, F. Perreault, and C. Jolicoeur, “Characterization of poly(naphthalenesulfonate) salts by ion-pair chromatography and ultrafiltration,” *J. Chromatogr. A - J CHROMATOGR A*, vol. 704, pp. 377–385, Jun. 1995, doi: 10.1016/0021-9673(95)00226-D.
- [137] S. J. B.-G. Kim and P.-C. Aïtcin, “Effect of Sodium Sulfate Addition on Properties of Cement Pastes Containing Different Molecular Weight PNS Superplasticizers,” *ACI Symp. Publ.*, vol. 195, doi: 10.14359/9930.
- [138] A. M. M. Page and N. Spiratos, “Performance of Novel Naphthalene-Based Copolymer as Superplasticizer for Concrete,” *ACI Symp. Publ.*, vol. 195, doi: 10.14359/9937.
- [139] M. Y. A. Mollah, W. J. Adams, R. Schennach, and D. L. Cocke, “A review of cement–superplasticizer interactions and their models,” *Adv. Cem. Res.*, vol. 12, no. 4, pp. 153–161, 2000, doi: 10.1680/adcr.2000.12.4.153.
- [140] R. J. Flatt, I. Schober, E. Raphael, C. Plassard, and E. Lesniewska, “Conformation of Adsorbed Comb Copolymer Dispersants,” *Langmuir*, vol. 25, no. 2, pp. 845–855, Jan. 2009, doi: 10.1021/la801410e.
- [141] D. Rinaldi *et al.*, “RAFT copolymerization of methacrylic acid and poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate in the presence of a hydrophobic chain transfer agent in organic solution and in water,” *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 47, no. 12, pp. 3045–3055, Jun. 2009, doi: <https://doi.org/10.1002/pola.23374>.
- [142] F. Puertas, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, J. Izquierdo, and M. Granizo, “Effect of superplasticisers on the behaviour and properties of alkaline cements,” *Adv. Cem. Res. - ADV CEM RES*, vol. 15, pp. 23–28, Jan. 2003, doi: 10.1680/adcr.15.1.23.36730.
- [143] M. Criado, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, and P. F. G. Banfill, “Alkali activated fly ash: effect of admixtures on paste rheology,” *Rheol. Acta*, vol. 48, no. 4, pp. 447–455, 2009, doi: 10.1007/s00397-008-0345-5.

- [144] A. M. Zeyad, B. A. Tayeh, and M. O. Yusuf, “Strength and transport characteristics of volcanic pumice powder based high strength concrete,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 216, pp. 314–324, 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.05.026.
- [145] J. L. M. Pérez-Piña and A. Bocanegra-Soloria, *Acámbaro: Lugar de Magueyes*, 1^o Edición. Guanajuato: Gobierno del Estado de Guanajuato, 2010.
- [146] J. R. and N. C. and A. F.-J. and R. M. de Gutiérrez, “Synthesis of alkaline cements based on fly ash and metallurgic slag: Optimisation of the SiO₂/Al₂O₃ and Na₂O/SiO₂ molar ratios using the response surface methodology.” Elsevier, 2019, doi: doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.04.097.
- [147] M. C. Bignozzi, S. Manzi, M. E. Natali, W. D. A. Rickard, and A. van Riessen, “Room temperature alkali activation of fly ash: The effect of Na₂O/SiO₂ ratio,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 69, pp. 262–270, 2014, doi: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.07.062.
- [148] M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. G. de la Torre, M. A. G. Aranda, and A. Palomo, “An XRD study of the effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, no. 5, pp. 671–679, 2007, doi: 10.1016/j.cemconres.2007.01.013.
- [149] S. Dittrich, J. Neubauer, and F. Goetz-Neunhoeffler, “The influence of fly ash on the hydration of OPC within the first 44 h - A quantitative in situ XRD and heat flow calorimetry study,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 56, pp. 129–138, 2014, doi: 10.1016/j.cemconres.2013.11.013.
- [150] Z. Sun and A. Vollpracht, “Isothermal calorimetry and in-situ XRD study of the NaOH activated fly ash, metakaolin and slag,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 103, no. March 2017, pp. 110–122, 2018, doi: 10.1016/j.cemconres.2017.10.004.
- [151] G. Yilmaz, “Structural characterization of glass-ceramics made from fly ash containing SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃-CaO and analysis by FT-IR-XRD-SEM methods,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1019, pp. 37–42, 2012, doi: 10.1016/j.molstruc.2012.03.028.
- [152] G. V. P. Bhagath Singh and K. V. L. Subramaniam, “Quantitative XRD study of amorphous phase in alkali activated low calcium siliceous fly ash,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 124, pp. 139–147, 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.07.081.
- [153] S. Zhou, C. Lu, X. Zhu, and F. Li, “Upcycling of natural volcanic resources for geopolymer: Comparative study on synthesis, reaction mechanism and rheological behavior,” *Constr. Build. Mater.*, no. xxxx, p. 121184, 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121184.
- [154] A. Sarı, G. Hekimoğlu, V. V. Tyagi, and R. K. Sharma, “Evaluation of pumice for development of low-cost and energy-efficient composite phase change materials and lab-scale thermoregulation performances of its cementitious plasters,”

Energy, vol. 207, pp. 1–13, 2020, doi: 10.1016/j.energy.2020.118242.

- [155] S. Alraddadi and H. Assaedi, “Characterization and potential applications of different powder volcanic ash,” *J. King Saud Univ. - Sci.*, vol. 32, no. 7, pp. 2969–2975, 2020, doi: 10.1016/j.jksus.2020.07.019.
- [156] J. S. Ayala-Arenas, N. F. Cano, M. Rivera-Porras, C. D. Gonzales-Lorenzo, and S. Watanabe, “Dating volcanic ash and pumice stones from volcano El Misti, Peru, by thermoluminescence,” *Quat. Int.*, vol. 512, no. November 2018, pp. 1–5, 2019, doi: 10.1016/j.quaint.2018.11.013.
- [157] N. K. Koukoulzas, R. Zeng, V. Perdikatsis, W. Xu, and E. K. Kakaras, “Mineralogy and geochemistry of Greek and Chinese coal fly ash,” *Fuel*, vol. 85, no. 16, pp. 2301–2309, 2006, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.02.019>.
- [158] S. Dai *et al.*, “Abundances and distribution of minerals and elements in high-alumina coal fly ash from the Jungar Power Plant, Inner Mongolia, China,” *Int. J. Coal Geol.*, vol. 81, no. 4, pp. 320–332, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2009.03.005>.
- [159] A. T. Almalkawi, S. Hamadna, and P. Soroushian, “One-part alkali activated cement based volcanic pumice,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 152, pp. 367–374, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.139>.
- [160] E. J. Liu, K. V. Cashman, and A. C. Rust, “Optimising shape analysis to quantify volcanic ash morphology,” *GeoResJ*, vol. 8, pp. 14–30, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.grj.2015.09.001>.
- [161] J. Ma, D. Wang, S. Zhao, P. Duan, and S. Yang, “Influence of Particle Morphology of Ground Fly Ash on the Fluidity and Strength of Cement Paste,” *Materials*, vol. 14, no. 2, 2021, doi: 10.3390/ma14020283.
- [162] S. H. Lee, H. J. Kim, E. Sakai, and M. Daimon, “Effect of particle size distribution of fly ash–cement system on the fluidity of cement pastes,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 33, no. 5, pp. 763–768, 2003, doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)01054-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)01054-2).
- [163] G. Li and X. Wu, “Influence of fly ash and its mean particle size on certain engineering properties of cement composite mortars,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 6, pp. 1128–1134, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.08.014>.
- [164] S. Ferreiro, D. Herfort, and J. S. Damtoft, “Effect of raw clay type, fineness, water-to-cement ratio and fly ash addition on workability and strength performance of calcined clay – Limestone Portland cements,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 101, pp. 1–12, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.003>.
- [165] C.-L. Oproiu, M.-G. Parvan, G. Voicu, A.-I. Badanoiu, and R. Trusca, “Influence of a Chromium-rich Industrial Waste on the Hydration and Hardening Processes of Portland Cements with Slag and Limestone Additions,” *Rev. Chim.*, vol. 71,

no. 2, pp. 252–261, Mar. 2020, doi: 10.37358/RC.20.2.7923.

- [166] L. Falchi, E. Zendri, U. Müller, and P. Fontana, “The influence of water-repellent admixtures on the behaviour and the effectiveness of Portland limestone cement mortars,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 59, pp. 107–118, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.02.004>.
- [167] M. Horgnies, J. J. Chen, and C. Bouillon, “Overview about the use of Fourier Transform Infrared spectroscopy to study cementitious materials,” Jun. 2013, pp. 251–262, doi: 10.2495/MC130221.
- [168] N. Singh, S. S. Das, N. Singh, and V. N. Dwivedi, “Studies on SCLA composite Portland cement,” *Indian J. Eng. Mater. Sci.*, vol. 16, pp. 415–422, Dec. 2009.
- [169] F. Amor, A. Diouri, I. Ellouzi, and F. Ouanji, “Development of Zn-Al-Ti mixed oxides-modified cement phases for surface photocatalytic performance,” *Case Stud. Constr. Mater.*, vol. 9, p. e00209, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2018.e00209>.
- [170] S. N. Ghosh, “IR Spectroscopy,” in *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology*, Elsevier, 2001, pp. 174–204.
- [171] I. Jawed and J. Skalny, “Alkalies in cement: A review: II. Effects of alkalies on hydration and performance of Portland cement,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 8, no. 1, pp. 37–51, 1978, doi: [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(78\)90056-X](https://doi.org/10.1016/0008-8846(78)90056-X).
- [172] S. Donatello, A. Fernández-Jimenez, and A. Palomo, “Very High Volume Fly Ash Cements. Early Age Hydration Study Using Na₂SO₄ as an Activator,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, no. 3, pp. 900–906, Mar. 2013, doi: <https://doi.org/10.1111/jace.12178>.
- [173] C. Fu, H. Ye, K. Zhu, D. Fang, and J. Zhou, “Alkali cation effects on chloride binding of alkali-activated fly ash and metakaolin geopolymers,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 114, p. 103721, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103721>.
- [174] B. S. Mohammed, S. Haruna, M. M. A. Wahab, M. S. Liew, and A. Haruna, “Mechanical and microstructural properties of high calcium fly ash one-part geopolymer cement made with granular activator,” *Heliyon*, vol. 5, no. 9, p. e02255, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02255>.
- [175] J. Yuan *et al.*, “Effect of curing temperature and SiO₂/K₂O molar ratio on the performance of metakaolin-based geopolymers,” *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 14, pp. 16184–16190, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.139>.
- [176] S. Martinez-Ramirez and A. Palomo, “Microstructure studies on Portland cement pastes obtained in highly alkaline environments,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, no. 11, pp. 1581–1585, 2001, doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00603-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00603-2).
- [177] Y. Gu, R.-P. Martin, O. Omikrine Metalssi, T. Fen-Chong, and P. Dangla, “Pore

size analyses of cement paste exposed to external sulfate attack and delayed ettringite formation,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 123, p. 105766, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.05.011>.

- [178] H. F. W. Taylor, C. Famy, and K. L. Scrivener, “Delayed ettringite formation,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, no. 5, pp. 683–693, 2001, doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00466-5](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00466-5).
- [179] C. Y. Heah *et al.*, “Study on solids-to-liquid and alkaline activator ratios on kaolin-based geopolymers,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 35, pp. 912–922, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.102>.
- [180] Z. Bian, G. Jin, and T. Ji, “Effect of combined activator of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and Na_2CO_3 on workability and compressive strength of alkali-activated ferronickel slag system,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 123, p. 104179, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104179>.
- [181] D. Tang, C. Yang, X. Li, X. Zhu, K. Yang, and L. Yu, “Mitigation of efflorescence of alkali-activated slag mortars by incorporating calcium hydroxide,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 298, p. 123873, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123873>.
- [182] F. Xie, Z. Liu, D. Zhang, J. Wang, D. Wang, and J. Ni, “The effect of NaOH content on rheological properties, microstructures and interfacial characteristic of alkali activated phosphorus slag fresh pastes,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 252, p. 119132, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119132>.
- [183] S. Li, J. Zhang, Z. Li, Y. Gao, and C. Liu, “Feasibility study of red mud-blast furnace slag based geopolymeric grouting material: Effect of superplasticizers,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 267, p. 120910, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120910>.