

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



**ESTUDIO DEL DISEÑO EFICIENTE, OPTIMIZACIÓN, DURABILIDAD Y
SOSTENIBILIDAD DE UNA PASTA DE CEMENTO ACTIVADO
ALCALINAMENTE CON BASE EN METACAOLÍN Y PIEDRA CALIZA**

Por

JORGE HUMBERTO DÍAZ AGUILERA

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
DOCTOR EN INGENIERÍA con Orientación en Materiales de Construcción**

E n e r o , 2 0 2 4

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



**ESTUDIO DEL DISEÑO EFICIENTE, OPTIMIZACIÓN, DURABILIDAD Y
SOSTENIBILIDAD DE UNA PASTA DE CEMENTO ACTIVADO
ALCALINAMENTE CON BASE EN METACAOLÍN Y PIEDRA CALIZA**

Por

M.C. JORGE HUMBERTO DÍAZ AGUILERA

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
DOCTOR EN INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES DE
CONSTRUCCIÓN**

DIRECTOR

DR. JOSÉ MANUEL MENDOZA RANGEL

ASESORES EXTERNOS

DR. JOSÉ IVÁN ESCALANTE GARCÍA

DR. PEDRO CASTRO BORGES

San Nicolás de los Garza, Nuevo León.

Enero de 2024



Comprobante de corrección de escritos

ESTUDIANTE PROFESOR

NOMBRE: JORGE HUMBERTO DÍAZ AGUILERA

TIPO DE DOCUMENTO: ARTÍCULO TESIS PI OTRO

TÍTULO DEL DOCUMENTO A REVISAR:
ESTUDIO DEL DISEÑO EFICIENTE, OPTIMIZACIÓN, DURABILIDAD Y SOSTENIBILIDAD DE UNA PASTA DE CEMENTO ACTIVADO ALCALINAMENTE CON BASE EN METACAOLÍN Y PIEDRA CALIZA.

RECOMENDACIONES ADICIONALES:

REALIZAR LAS CORRECCIONES QUE APAREZCAN EN LA TESIS IMPRESA

*Este documento certifica la corrección DEFINITIVA del trabajo arriba identificado, en los aspectos: ortográfico, metodológico y estilístico.

Nombre y firma de quien corrigió:

Arq. Ramón Longoria Ramírez
Asesor Profesional de Apoyo

Dr. Gerardo Fajardo San Miguel
Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación
Ciudad Universitaria, 13 de febrero de 2024



SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN





UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

Cd. Universitaria, 2024/02/20

DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
PRESENTE.-

Estimado Dr. Fajardo San Miguel,

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de **TESIS**, cuyo título es “**ESTUDIO DEL DISEÑO EFICIENTE, OPTIMIZACIÓN, DURABILIDAD Y SOSTENIBILIDAD DE UNA PASTA DE CEMENTO ACTIVADO ALCALINAMENTE CON BASE EN METACAOLÍN Y PIEDRA CALIZA**”, que presenta el **M.C. JORGE HUMBERTO DÍAZ AGUILERA**, como requisito parcial para obtener el grado de **DOCTOR EN INGENIERÍA**, del programa **DOCTORADO EN INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN**.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que el documento **CUENTA** con la calidad y nivel **CIENTÍFICO**, adecuados para su defensa, por lo que dictamino que este trabajo sea **APROBADO**. Asimismo, anexo a este documento el formato de evaluación correspondiente, donde hago saber mis comentarios y observaciones al respecto.

Sin otro particular por el momento, me despido y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente,

Dr. José Manuel Mendoza Rangel

Director de Tesis



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

Cd. Universitaria, 2024/02/20

DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
PRESENTE.-

Estimado Dr. Fajardo San Miguel,

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de **TESIS**, cuyo título es “**ESTUDIO DEL DISEÑO EFICIENTE, OPTIMIZACIÓN, DURABILIDAD Y SOSTENIBILIDAD DE UNA PASTA DE CEMENTO ACTIVADO ALCALINAMENTE CON BASE EN METACAOLÍN Y PIEDRA CALIZA**”, que presenta el **M.C. JORGE HUMBERTO DÍAZ AGUILERA**, como requisito parcial para obtener el grado de **DOCTOR EN INGENIERÍA**, del programa **DOCTORADO EN INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN**.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que el documento **CUENTA** con la calidad y nivel **CIENTÍFICO**, adecuados para su defensa, por lo que dictamino que este trabajo sea **APROBADO**.

Asimismo, anexo a este documento el formato de evaluación correspondiente, donde hago saber mis comentarios y observaciones al respecto.

Sin otro particular por el momento, me despido y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente,

Dr. Cesar Antonio Juárez Alvarado

Evaluador





FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL

FECHA: 2024/02/21

DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
PRESENTE.-

Estimado Dr. Fajardo San Miguel,

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de **TESIS**, cuyo título es “**ESTUDIO DEL DISEÑO EFICIENTE, OPTIMIZACIÓN, DURABILIDAD Y SOSTENIBILIDAD DE UNA PASTA DE CEMENTO ACTIVADO ALCALINAMENTE CON BASE EN METACAOLÍN Y PIEDRA CALIZA**”, que presenta el **M. C. JORGE HUMBERTO DÍAZ AGUILERA**, como requisito parcial para obtener el grado de **DOCTOR EN INGENIERÍA**, del programa **DOCTORADO EN INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN**.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que el documento **CUENTA** con la calidad y nivel **CIENTÍFICO**, adecuados para su defensa, por lo que dictamino que este trabajo sea **APROBADO**.

Asimismo, anexo a este documento el formato de evaluación correspondiente, donde hago saber mis comentarios y observaciones al respecto.

Sin otro particular por el momento, me despido y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente,

Dr. Ismael Flores Vivión

Evaluador



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Av. Pedro de Alba S/N Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P. 66450

81 8329 4000 ext. 4060 • www.fic.uanl.mx

"2024, Año de Felipe Carrillo Puerto"



CINVESTAV-Mérida
Departamento de
Física Aplicada

Mérida, Yucatán, a 20 de febrero de 2024

DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
PRESENTE.-

Estimado Dr. Fajardo San Miguel,

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de **TESIS**, cuyo título es "**ESTUDIO DEL DISEÑO EFICIENTE, OPTIMIZACIÓN, DURABILIDAD Y SOSTENIBILIDAD DE UNA PASTA DE CEMENTO ACTIVADO ALCALINAMENTE CON BASE EN METACAOLÍN Y PIEDRA CALIZA**", que presenta el **M.C. JORGE HUMBERTO DÍAZ AGUILERA**, como requisito parcial para obtener el grado de **DOCTOR EN INGENIERÍA**, del programa **DOCTORADO EN INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN**.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que el documento **CUENTA** con la calidad y nivel **CIENTÍFICO**, adecuados para su defensa, por lo que dictamino que este trabajo sea **APROBADO**.

Asimismo, anexo a este documento el formato de evaluación correspondiente, donde hago saber mis comentarios y observaciones al respecto.

Sin otro particular por el momento, me despido y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente,

Dr. Pedro Castro Borges

Evaluador

Aguascalientes, Ags., a 21 de febrero de 2024

DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
PRESENTE.-

Estimado Dr. Fajardo San Miguel,

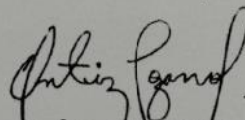
Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de **TESIS**, cuyo título es “**ESTUDIO DEL DISEÑO EFICIENTE, OPTIMIZACIÓN, DURABILIDAD Y SOSTENIBILIDAD DE UNA PASTA DE CEMENTO ACTIVADO ALCALINAMENTE CON BASE EN METACAOLÍN Y PIEDRA CALIZA**”, que presenta el **M.C. JORGE HUMBERTO DÍAZ AGUILERA**, como requisito parcial para obtener el grado de **DOCTOR EN INGENIERÍA**, del programa **DOCTORADO EN INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN**.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que el documento **CUENTA** con la calidad y nivel **CIENTÍFICO**, adecuados para su defensa, por lo que dictamino que este trabajo sea **APROBADO**.

Asimismo, anexo a este documento el formato de evaluación correspondiente, donde hago saber mis comentarios y observaciones al respecto.

Sin otro particular por el momento, me despido y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente,



Dr. José Ángel Ortiz Lozano

Evaluador

**ESTUDIO DEL DISEÑO EFICIENTE, OPTIMIZACIÓN, DURABILIDAD Y SOSTENIBILIDAD DE UNA
PASTA DE CEMENTO ACTIVADO ALCALINAMENTE CON BASE EN METACAOLÍN Y PIEDRA CALIZA**

Aprobación de la tesis

Dr. José Manuel Mendoza Rangel

Dr. Cesar Antonio Juárez Alvarado

Dr. Ismael Flores Vivían

Dr. Pedro Castro Borges

Dr. José Ángel Ortiz Lozano

DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL

SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

Dedicatoria

En primer lugar, a EL-SHADAY, quien merece toda kavod y a quien le debo todas las cosas.

A mis padres y a mi pareja por su apoyo y amor.

A mis asesores, profesores y amigos que me apoyaron y acompañaron durante la realización de este proyecto.

A las próximas generaciones de investigadores de los materiales de construcción.

Agradecimientos

En primer lugar, a EL-SHADAY, quien merece toda kavod y a quien le debo todas las cosas.

A mis padres y a mi pareja por su apoyo y amor.

A mi asesor de tesis, el Dr. José Manuel Mendoza Rangel. A mis asesores externos, el Dr. José Iván Escalante García y el Dr. Pedro Castro Borges por todo el tiempo y apoyo que me brindaron para llevar a cabo este proyecto de investigación.

A mis profesores, técnicos de laboratorio, personal administrativo, amigos y compañeros del Instituto de Ingeniería Civil. Así como a la Universidad Autónoma de Nuevo León y al CONACYT, por darme la oportunidad de realizar este estudio de posgrado y los recursos económicos, como la beca con CVU 929098.

ÍNDICE DE CONTENIDO

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES.	8
2.1. La transición de la industria del cemento hacia la sostenibilidad.....	8
2.2. Análisis de la industria del cemento Portland y los cementos activados alcalinamente como una alternativa sostenible.	14
2.3. Características clave del aprovechamiento del metacaolín y la piedra caliza pulverizada como precursores de los cementos activados alcalinamente.	22
2.4. Avances en el diseño y optimización de los cementos activados alcalinamente con base en metacaolín y piedra caliza pulverizada.	25
2.5. Avances en la durabilidad de los cementos activados alcalinamente con base en metacaolín y piedra caliza pulverizada.	27
2.6. Importancia de la cinética de reacción de los cementos activados alcalinamente con base en metacaolín y piedra caliza pulverizada.	31
CAPÍTULO 3. MARCO TEÓRICO.....	34
3.1. Los cementos activados alcalinamente.	34
3.2. Los cementos activados alcalinamente con base en piedra caliza pulverizada y metacaolín (CAA-PCMC).....	37
3.3. La reactividad del metacaolín y la metodología de diseño por compensación molar.....	49
3.4. Pureza del metacaolín.	56
3.5. Activación térmica del caolín y optimización de la ruta de calcinación. ..	58
3.6. Características del activador alcalino en CAA-PCMC.	62
3.7. Estudios de durabilidad de los CAA-PCMC.....	64
3.8. Cinética de reacción de los CAA-PCMC.....	70
3.9. Indicadores de sostenibilidad para las mezclas de cemento Portland y de CAA-PCMC.	71
3.10. Justificación.	73
3.11. Hipótesis y objetivos.	75
CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	79

4.1. Acondicionamiento de las materias primas.	81
4.2. Caracterización de los materiales.....	82
4.3. Diseño, optimización y selección de las formulaciones de estudio.....	83
4.4. Elaboración de las probetas.	88
4.5. Caracterización de la durabilidad de las mezclas.....	90
4.6. Determinación de los índices, parámetros y ensayos adecuados.	91
CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	92
5.1. Acondicionamiento y caracterización de las materias primas.....	92
5.2. Metodología para el diseño de mezclas de los CAA-PCMC.....	100
5.3. Comportamiento mecánico de los CAA-PCMC y optimización por método de superficie de respuesta.....	124
5.4. Comportamiento de durabilidad de los CAA-PCMC.	137
5.5. Determinación del indicador de economía circular para las mezclas cementantes.	155
5.6. Determinación de los ensayos y parámetros adecuados para las mezclas de CAA-PCMC.	163
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	174
PRODUCTOS GENERADOS.....	184
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS CONSULTADAS.....	189

Lista de figuras

Figura 2.1. Objetivos de desarrollo sostenible de la agenda 2030 de las Naciones Unidas [2].....	10
Figura 2.2. Modelo de economía circular para la industria de la construcción [28].....	13
Figura 2.3. (a) Emisiones de CO ₂ , (b) demanda energética y (c) costo de producción para pastas de cemento Portland (CP) mezclado, cemento activado alcalinamente elaborado con metacaolín (CAA-MC) o con metacaolín y piedra caliza pulverizada (CAA-PCMC) (adaptado a partir de [4]).....	20
Figura 2.4. Microestructuras de pastas de cementos activados alcalinamente de metacaolín y piedra caliza pulverizada (adaptado a partir de [15]).	24
Figura 2.5. Representación del gel NASH [59].....	27
Figura 2.6. Petrografías de la barra de acero embebida en un mortero de cemento activado alcalinamente de metacaolín y piedra caliza pulverizada (a) antes y (b-c) después de 180 días de exposición acelerada usando una concentración del 4%CO ₂ .	29
Figura 3.1. Clasificación de los cementos activados alcalinamente en función de su composición química, M ⁺ puede ser Na y/o K (adaptado de [66]).....	36
Figura 3.2. Evolución de la resistencia de compresión en función del contenido de piedra caliza pulverizada (%PC) para las mezclas optimizadas de CAA-PCMC (adaptado de [29]).....	38
Figura 3.3. Resistencia de compresión en función del tiempo para pastas y morteros de CAA-MC (adaptado de [9]). S/A: SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ; N/A: NaO ₂ /Al ₂ O ₃	39
Figura 3.4. Desarrollo de la resistencia para pastas y morteros elaborados con CAA-PCMC (adaptado de [15]). S/A: SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ; N/A: NaO ₂ /Al ₂ O ₃	40
Figura 3.5. Cantidad de metacaolín que reaccionó determinado por balance de masas a 1, 3, 7, 28 y 90 días en función de la pureza del metacaolín (MCp) para diferentes mezclas cementantes (adaptado de [68]).	43
Figura 3.6. Correlación entre la resistencia de compresión y la relación agua/cemento Portland utilizada para el diseño de concreto según el ACI 211.1 (adaptado a partir de [24]).	44
Figura 3.7. Distribución espacial de la matriz del diseño central compuesto [4,57].....	47

Figura 3.8. Estructura del caolín (adaptado a partir de [32]).	50
Figura 3.9. (a) Combinación de estructuras base aluminio con número de coordinación IV, V y VI y (b) resistencia de compresión en función de la temperatura para cementos activados alcalinamente base metacaolín (adaptado a partir de [33]).	51
Figura 3.10. Representación de los moles de alúmina, sílice y de las impurezas en mezclas de cemento alcalino asociados con el metacaolín de (a) alta y (b) media pureza.	53
Figura 3.11. Representación de los moles de alúmina, sílice y de las impurezas en mezclas de cemento alcalino asociados con el metacaolín de media pureza (a) por compensar y (b) compensada.	55
Figura 3.12. (a) Ruta de calcinación del caolín utilizada en [11,21] y (b) DRX del MC calcinado por 4, 5 y 6h [11].	61
Figura 3.13. Comparación del (a) coeficiente de corrosión y el (b) deterioro por ácido nítrico en pastas de cemento Portland (CP) y cementos activados alcalinamente (CAA) (adaptadas de [67]).	65
Figura 3.14. Patrón de DRX de morteros de CAA-PCMC a 90 días de exposición a CO ₂ a 2, 6 y 10 mm de profundidad. M5: mortero con 30%PC curado a temperatura ambiente; M6: mortero con 30%PC curado a 70°C [11].	68
Figura 4.1. Flujograma de actividades de la metodología experimental.	80
Figura 5.1.1. (a) ATG del caolín y del metacaolín de media-alta pureza obtenido por tratamiento térmico. (b) Patrones de DRX del caolín y del metacaolín de media-alta pureza obtenido mediante distintas rutas de calcinación.	94
Figura 5.1.2. (a) Gráfica de intervalos de confianza (IC) y (b) los IC para la prueba de Tukey de diferencia de medias para muestras de metacaolín calcinadas por 1, 1.5, 2, 4, 8 y 16 h a 750 °C.	96
Figura 5.1.3. (a) Patrón de DRX de los precursores y (b) su distribución de tamaño de partícula. MC1: metacaolín de media pureza; MC2: metacaolín de media-alta pureza; PC: piedra caliza pulverizada.	99
Figura 5.2.1. (a) Gráfica de la relación $WG/NaOH$ vs $H_2O/(WG+NaOH)$. (b) Cambio de la temperatura en el tiempo de las soluciones alcalinas. A: región donde el silicato de sodio pentahidratado ($Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 5H_2O(s)$) precipita parcialmente; B: región donde el silicato de sodio ($Na_2O \cdot SiO_2 \cdot H_2O(l)$) permanece en fase líquida.	118
Figura 5.2.2. (a) Patrón de difracción de rayos X de una mezcla del precipitado de silicato de sodio pentahidratado y NaCl. (b) Análisis termogravimétrico del precipitado de silicato de sodio pentahidratado	120

Figura 5.3.1. Gráfica de contorno de la resistencia de compresión a 28 días de curado para (a) CAA-PCMC1 y (b) CAA-PCMC2. RC: resistencia de compresión.....	129
Figura 5.3.2. Gráfica de contorno de la resistencia de compresión a 28 días de curado para CAA-PCMC asociado a una alta pureza de MC (generada a partir de los datos de [4]).	130
Figura 5.3.3. Gráfica comparativa de la resistencia de compresión a 28 días de curado para los CAA-PCMC con diferentes purezas de MC.	132
Figura 5.4.1. (a) Espectro de FTIR de O2 y (b) patrones de DRX de los CPO40 expuestos a cloruros y carbonatación a 28 días de curado. A: Alita; B: Belita; G: Yeso; E: Etringita; P: Portlandita; F: sal de Friedel; C: Calcita.....	143
Figura 5.4.2. Estimación del grado de reacción del C ₃ S en CPO40.	146
Figura 5.4.3. Estimación del grado de reacción del metacaolín en O1.	147
Figura 5.4.4. Estimación del grado de reacción del metacaolín en O2.	147
Figura 5.4.5. Ecuación de velocidad de Jander aplicada al grado de reacción en CPO40.....	150
Figura 5.4.6. Ecuación de velocidad de Jander aplicada al grado de reacción en O1.....	150
Figura 5.4.7. Ecuación de velocidad de Jander aplicada al grado de reacción en O2.....	151

Lista de tablas

Tabla 2.1. Composición del cemento Portland y algunos materiales adicionados [24-27].....	15
Tabla 3.1. Análisis de idoneidad* para la elaboración de cementos activados alcalinamente en función del tipo de precursor y activador (adaptado de [66]).	35
Tabla 3.2. Matriz experimental del diseño central compuesto.	46
Tabla 4.1. Diseño central compuesto de los cementos activado alcalinamente con base en metacaolín y piedra caliza pulverizada [4].....	87
Tabla 5.1.1. Composición química (obtenida por AA, FRX y EDX-MEB) de los materiales y la densidad relativa.....	100
Tabla 5.2.1. Resultados del número de moles para cada formulación asociados con el tipo de metacaolín utilizado.	102
Tabla 5.2.2. Resultados del número de moles para cada formulación de la masa compensada de MC1.....	105
Tabla 5.2.3. Resultados de la cantidad de moles para la solución alcalina de las formulaciones de CAA-PCMC1.....	108
Tabla 5.2.4. Resumen con las masas de la composición ternaria de la solución alcalina y su densidad obtenida experimentalmente.....	109
Tabla 5.2.5. Número de moles y relaciones molares para cada formulación compensada de MC1.....	110
Tabla 5.2.6. Resultados del volumen para el metacaolín, la piedra caliza pulverizada y la solución alcalina de cada formulación compensada.	111
Tabla 5.2.7. Primera aproximación del proporcionamiento de mezcla por compensación molar (antes de ajustar la cantidad de agua por fluidez).	113
Tabla 5.2.8. Ajuste experimental de la cantidad de agua por fluidez y la densidad relativa de la solución alcalina.	114
Tabla 5.2.9. Volumen para el metacaolín, la piedra caliza pulverizada y la solución alcalina de cada formulación debido al ajuste del agua de fluidez. ...	114
Tabla 5.2.10. Resultados experimentales para la densidad relativa del activador alcalino.....	116
Tabla 5.3.1. Resultados de resistencia de compresión a 28 días de curado de las pastas de CAA-PCMC1 y CAA-PCMC2.	126

Tabla 5.3.2. Comparación entre formulaciones optimizadas de CAA-PCMC2.....	133
Tabla 5.4.1. Resultados para la exposición a cloruros y CO ₂ de los CAA-PCMC2 y CPO40 a 28 días.....	138
Tabla 5.5.1. Datos usados para el análisis de las emisiones de CO ₂ asociadas a la obtención de las materias primas.....	158
Tabla 5.5.2. Resultados de las emisiones de CO ₂ asociadas a la elaboración de las pastas de CAA-PCMC2 optimizadas y de CPO40.	159
Tabla 5.5.3. Resultados de los I _{EC} asociados con las emisiones de CO ₂ para pastas de CAA-PCMC2 optimizadas.	161
Tabla 5.5.4. Resultados de los I _{EC} asociados con el desempeño por manufactura, optimización de resistencia mecánica y durabilidad para pastas de CAA-PCMC2 optimizadas.....	162
Tabla 5.6.1. Resumen de los parámetros más importantes relacionados con las pastas de CAA-PCMC.	167

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN.

Con base en los objetivos de desarrollo sostenible (ODS) de las Naciones Unidas, actualmente existe la urgencia por disminuir el deterioro del medio ambiente, debido a las emisiones de gases de efecto invernadero, como el dióxido de carbono (CO_2), lo que ha concientizado a la industria del cemento y la comunidad científica para desarrollar nuevas alternativas en materia de cementantes [1-10], esto con el objetivo de integrar a la industria del cemento y de la construcción con una economía basada en la circularidad [11-19], en la cual los procesos, los productos y los materiales de construcción cumplan principios como el diseño eficiente, el cual incluye la optimización en el uso de los recursos, la sostenibilidad, asociada con las materias primas y la manufactura de materiales o productos, la minimización de los residuos, la gestión de los desechos al final del ciclo de vida, criterios de durabilidad para alcanzar una maximización, el mantenimiento y la extensión de la vida útil, etc.

En este contexto, el problema principal de la fabricación del cemento Portland (CP) está relacionado con las emisiones de CO_2 generadas durante la calcinación de la piedra caliza, como lo muestra la Ec. (1.1); sin olvidar que otro factor preponderante para el desarrollo de nuevos cementantes es la ruta de manufactura, la cual preferentemente podría ser similar al proceso del CP para facilitar su adaptación a las tecnologías e infraestructuras existentes. Además, esto requiere materias primas abundantes, como las de origen arcilloso o calcáreo, lo cual impacta en los costos de procesamiento relativamente menores, en comparación con otros materiales [1-5,20-27].



Lo anterior promueve el desarrollo de cementantes basados en disminuir el factor clinker por diferentes medios, entre los cuales destaca [1-3,28-34]: la sustitución del CP por arcillas calcinadas como el metacaolín (MC) en los cementos puzolánicos, cementos mezclados con piedra caliza pulverizada (PC) como en los cementos compuestos, así como los cementos LC³ que combinan los materiales anteriores (por sus siglas en inglés, Limestone Calcined Clay Cements). Del mismo modo, tomó interés la investigación de cementantes activados alcalinamente (CAA) con base en metacaolín [5-10,35-41] o piedra caliza pulverizada [9,10-15,42-45], esto debido a los resultados prometedores en cuanto a resistencia mecánica y durabilidad.

En consecuencia, emerge una alternativa potencial de cementantes elaborados con 0% clinker, sin la necesidad de calcinar la piedra caliza, sólo pulverizarla, y que combinan las ventajas de los materiales caoliníticos y calcáreos, los cuales son activados por medio de una solución alcanina (p.ej., elaborada con silicato de sodio e hidróxido de sodio), estos son: los cementos activados alcalinamente con base en el metacaolín y la piedra caliza pulverizada (CAA-PCMC) [1-4]. Así lo demostró el trabajo de Pérez-Cortés y col. [4], que reportaron la optimización de la resistencia de compresión en función de la composición química en pastas de estas mezclas cementantes, utilizando como base el Método de Superficie de Respuesta (MSR). De hecho, lo anterior llevó a disminuir las emisiones de CO₂, los requerimientos energéticos y los costos de producción con respecto del CP hasta en un 75.1%, 41.1% y 42.6%, respectivamente [4]. No obstante, se han evaluado parámetros asociados con la sostenibilidad, como las emisiones de CO₂, la demanda energética, el costo o la razón de la resistencia mecánica con respecto a las emisiones de CO₂ [1-5,15-20], pero no existen parámetros que integren las diferentes propiedades de los materiales cementantes y los relacionen con el diseño eficiente y la economía circular.

Con relación a la resistencia de compresión, las pastas de CAA-PCMC son comparables con la matriz de CP, p. ej.: utilizando 80% de PC y MC de 90% de pureza, las pastas de estos cementantes alcanzaron 50 MPa a los 28 días de fraguado considerando un curado por activación térmica de 70°C durante las primeras 24 h después de su elaboración [4,9,15,46-55]; sin embargo, no existen reportes del diseño de mezcla o la optimización del comportamiento mecánico de estos sistemas con base en MC de menor pureza o bajo la condición de curado natural (sin activación térmica).

Esto es importante porque el grado de pureza del MC es variable en una escala industrial y la aplicación de curado natural es la condición convencional en la construcción, principalmente debido al menor costo de acondicionamiento y por practicidad [8-10,56-61]. Cabe mencionar que existe reporte acerca del efecto del curado para formulaciones de CAA con base en MC (CAA-MC) [9], obteniéndose que un curado natural a 20°C desarrolla la resistencia de compresión a 14 días que un curado acelerado a 75°C a las 24 h; por lo cual, un desarrollo similar para los CAA-PCMC permitiría prescindir de la activación térmica en función de la aplicación del material.

Respecto a la pureza del MC, se refiere a la fase reactiva del material y, conforme esta propiedad disminuya, habrá un menor desarrollo de fases que proporcionen resistencia mecánica después de la activación alcalina de los precursores (es decir, gel NASH, CASH, otros) [9-11,62-70]. No obstante, esto también involucra una mayor cantidad de impurezas en el material que pueden causar efectos de dilución, relleno u otros [8-11,71-75], así que estas variables deben considerarse con el fin de optimizar el comportamiento mecánico. Por lo tanto, la resistencia de los CAA-PCMC y los CAA-MC está asociada específicamente con la cantidad de moles de alúmina y sílice disponibles durante la reacción de geopolimerización, los cuales provienen de la fracción reactiva del MC y de la solución alcalina.

Entonces, considerando el resto de la composición del material, esta fracción reactiva de moles de aluminosilicatos en el MC también se asocia con una fracción de aluminosilicatos no-reactiva e impurezas, las cuales típicamente son cuarzo, anatasa u otras arcillas [8,10,16,76-81]. Consecuentemente, si se toman en cuenta dos metacaolines de diferente pureza, una mayor que la otra, teóricamente es posible ajustar e igualar la cantidad de moles de sílice y alúmina en dos mezclas cementantes análogas, así como las relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, por medio de modificar la cantidad de MC de menor pureza y/o el activador alcalino.

No obstante, hay que mencionar que este cambio en la dosificación de los materiales conlleva un aumento de las impurezas en el sistema cementante, lo cual tiene un efecto sobre sus propiedades microestructurales y macroestructurales [15-20,82-84]. De esta manera, la presente investigación se basó en la premisa de que es posible diseñar y optimizar la resistencia mecánica de las pastas de CAA-PCMC si se considera la fracción reactiva del metacaolín durante la etapa del diseño de mezclas, lo cual llevó a introducir el concepto de compensación molar de la fase reactiva del MC y evaluar su efectividad.

Por otra parte, existen muy pocos reportes relacionados con las propiedades de durabilidad de los CAA-PCMC o de estos cementantes optimizados en su resistencia de compresión. Debido a que existen diferencias en la composición química de las matrices del CAA-PCMC y CP [5-9], no se puede asegurar un comportamiento similar entre estos materiales ante los agentes agresivos en cuanto a su estabilidad o reactividad sin una investigación rigurosa y sistematizada, esto incluye todo tipo de fenómenos tales como la difusión de agentes agresivos, los cambios de pH, la cinética de reacción durante la interacción agente-matriz, agente-matriz-acero, etc. [17-20,35-42].

Entre las investigaciones previas, se encuentra la exposición a carbonatación de morteros de CAA-PCMC [11,12], no obstante, los resultados encontrados no son concluyentes con respecto del mecanismo de deterioro de la matriz o el acero de refuerzo. Esto puede asociarse con la interacción de los agregados pétreos, los límites de detectabilidad de los ensayos de caracterización utilizados como la difracción de rayos X (DRX) o la estabilidad del material, por lo que es necesario reducir los posibles efectos e interacciones desconocidas entre las variables, lo cual se logra simplificando el sistema de estudio mediante la utilización de pastas cementantes como una primera aproximación.

Adicionalmente, para las mismas mezclas de mortero de CAA-PCMC se reportó que algunos parámetros electroquímicos utilizados típicamente para caracterizar la corrosión del acero en mezclas con base en CP no se corresponden con los observados en estos cementantes [12]. Cabe mencionar que el deterioro en las pastas de CAA-PCMC sólo está reportado para una pureza alta de MC y sometiénolas a altas temperaturas y exposición a sulfatos [21], cuyos resultados mostraron también discordancia con respecto a mezclas de CP. Por ejemplo, para la primera exposición se observó que las pastas de CAA-PCMC aun presentaron una resistencia de compresión remanente después de la exposición a 900°C, mientras que el CP perdió su resistencia cerca de los 500°C [22]. Por otro lado, con respecto a la exposición a sulfatos se observó que las pastas de CAA-PCMC incrementaron la resistencia hasta en 84% después de un año, mientras que el CP presentó una pérdida progresiva de resistencia [23,24].

Esto sugiere que los parámetros que describen la durabilidad y caracterizan el deterioro de los CAA-PCMC pueden ser diferentes a los del CP, por lo tanto, se requiere validar las propiedades y fases microestructurales asociadas con la exposición a agentes agresivos tales como la carbonatación y los cloruros; la primera con el fin de profundizar en los resultados reportados para morteros por medio de validar otras técnicas de caracterización como la

espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y, la segunda, ya que no existe información respecto de este tipo de exposición para las pastas de CAA-PCMC, lo cual contribuye con un conocimiento más profundo de los mecanismos de deterioro. Todo lo anterior, para determinar los parámetros críticos y ensayos adecuados para estos cementantes en cuanto a diseño eficiente, optimización de la resistencia mecánica, durabilidad y sostenibilidad.

En resumen, este trabajo busca aportar un primer enfoque para la metodología de diseño eficiente y optimización de la resistencia de compresión de las pastas de CAA-PCMC utilizando metacaolín de pureza media (MC1) y media alta (MC2), para una condición de curado natural; con el posterior objetivo de evaluar el deterioro de la matriz optimizada del CAA-PCMC debido a la exposición a iones cloruro y dióxido de carbono. Lo primero se realizó con base en la combinación del MSR y un método de compensación molar propuesto para igualar la fracción reactiva del MC1 y MC2 con respecto de un MC de alta pureza; además, se analizó la influencia de las variables asociadas con la pureza del MC (grado de pureza del MC, cantidad de impurezas y la cantidad de agua) aunado con los típicos factores utilizados en el estudio de los CAA-PCMC (%LS, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$), así como la jerarquía de las variables y los modelos, los cuales fueron útiles para la optimización de la resistencia.

Asimismo, se realizó la evaluación de durabilidad que incluyó la determinación del efecto de los agentes agresivos sobre la micro y macroestructura, lo cual incluyó la caracterización del deterioro mediante las siguientes propiedades físicomecánicas, fisicoquímicas y microestructurales de las pastas: resistencia de compresión, cinética de reacción, pH, así como la penetración, concentración y coeficiente de difusión de los iones cloruro; por otra parte, la caracterización microestructural se realizó mediante ensayos de DRX y FTIR. Adicionalmente, se realizó un análisis de la idoneidad de los ensayos utilizados y un reporte de los parámetros críticos encontrados con base en esta

investigación; así como la determinación de un índice de economía circular para evaluar el grado de diseño eficiente de los CAA-PCMC con respecto del CPO40.

El objetivo fue establecer una metodología de diseño eficiente, optimización, así como la evaluación de la durabilidad y sostenibilidad de las pastas de CAA-PCMC basados en un mejor entendimiento de los parámetros de diseño eficiente, los mecanismos de deterioro y sus relaciones con la economía circular. Esto también servirá como base para el estudio de morteros y concretos de CAA-PCMC en futuros trabajos y acercarlos más al escalamiento industrial.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES.

2.1. La transición de la industria del cemento hacia la sostenibilidad.

Actualmente, diferentes organismos internacionales buscan disminuir los problemas ambientales asociados con el cambio climático y han propuesto diferentes planes de acción para lograrlo. Entre estos se encuentra la Organización de Naciones Unidas (ONU), la cual ha estipulado los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) en su Agenda 2030 (Figura 2.1) con el fin de brindar las directrices a los diferentes países, entre los cuales México se encuentra comprometido con estos acuerdos.

Algunos de los ODS se asocian directa o indirectamente con la disminución de emisiones de CO₂ generados durante la manufactura de los materiales de construcción, específicamente los siguientes seis [1-3]:

- i) ODS 7 de energía asequible y no contaminante: tiene como objetivo garantizar el acceso a una energía asequible, fiable, sostenible y moderna para todos, lo que incluye la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero asociadas con la producción de energía y de materiales de construcción, como el cemento.

- ii) ODS 9 de industria, innovación e infraestructura: busca fomentar la innovación y la infraestructura sostenibles, lo que incluye la promoción de tecnologías más limpias y eficientes en la producción de materiales.
- iii) ODS 11 de ciudades y comunidades sostenibles: se centra en lograr ciudades y comunidades sostenibles, lo que implica el impulso de prácticas de construcción más sostenibles y la reducción de la huella de carbono asociada con la construcción de edificios e infraestructuras.
- iv) ODS 12 de producción y consumo responsable: tiene como objetivo garantizar patrones de consumo y producción sostenibles, lo que incluye la reducción del uso de materiales no renovables y el desarrollo de materiales alternativos más sostenibles, como los cementos con menor contenido de clinker.
- v) ODS 13 de acción por el clima: busca tomar medidas urgentes para combatir el cambio climático y sus efectos, lo que incluye la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero asociados con la producción de materiales de construcción como el cemento.
- vi) ODS 17 de alianzas para lograr los objetivos: promueve la creación de alianzas para lograr los objetivos de desarrollo sostenible, lo que implica la colaboración entre distintos actores para promover la investigación y el desarrollo de nuevas tecnologías más sostenibles en la producción de materiales.



Figura 2.1. *Objetivos de desarrollo sostenible de la agenda 2030 de las Naciones Unidas [2].*

Asimismo, se han adherido diversas organizaciones internacionales para discutir y aportar al logro de estos objetivos, tales como [1-3, 23, 24]:

i) La Unión Internacional de Laboratorios y Expertos en Materiales (RILEM), la Federación Interamericana del Cemento (FICEM) y el World Business Council for Sustainable Development (WBCSD) han abordado el tema de la reducción del factor clinker en la producción del cemento a través de varios estudios que incluyen el uso de adiciones minerales y la activación alcalina, además han discutido estrategias para reducir la huella de carbono del cemento, como la utilización de materiales regionales y el empaquetamiento de cemento de acuerdo con la aplicación.

ii) La Asociación del Cemento Portland (PCA) y el Instituto Americano del Concreto (ACI) han publicado documentos que abordan la sostenibilidad en la industria del cemento y el concreto, incluyendo la reducción de emisiones de CO₂, el uso de materiales reciclados y combustibles alternativos para la mejora de la eficiencia energética.

En este contexto, actualmente se están desarrollando y promoviendo diversos modelos de economía circular (EC) aplicados a la industria del cemento y el concreto (ICC) en América Latina con base en las tecnologías emergentes, los cuales tienen un enfoque multidimensional que pretende orientar el desarrollo sostenible de manera perdurable, modelando el ciclo de vida desde el diseño hasta la disposición final de los materiales, optimizando la relación valor-impacto ambiental, permitiendo que la ICC sea más circular, resiliente y proactiva rumbo a la meta de lograr emisiones cero para 2050 y los ODS [3,24-28].

Esto permite a la ICC pasar de la ruta de consumo lineal convencional de producción-consumo-desecho a una circular donde los desechos se reincorporan como materias primas de otros materiales y extienden su ciclo de vida tanto como sea posible según los conceptos de las 5Rs (reducir, reutilizar, reciclar, recuperar y rediseñar) [85-93], los cuales descansan en cuatro objetivos fundamentales:

- 1) La regeneración de los sistemas naturales [85-87], lo cual se contrapone con el agotamiento de los recursos naturales y la subsecuente destrucción de los ecosistemas, promoviendo una interacción respetuosa y consiente con la naturaleza que se refleja en el uso adecuado de los recursos renovables y no-renovables del planeta. Por lo tanto, es necesario el diseño de productos y procesos que involucren la regeneración y la restauración de los recursos naturales, en lugar de sólo deteriorarlos.
- 2) El uso optimizado de los recursos [88,89], mediante tecnologías y procesos adecuados para minimizar residuos y subproductos industriales, así como el uso de materiales más eficientes, duraderos y de alta calidad.
- 3) Circularidad [90], lo cual involucra la extensión del ciclo de vida de los materiales desde el diseño, pero también para los subproductos con

los que se cuenta en la actualidad. El objetivo es utilizar los materiales por el mayor tiempo posible por medio de la reutilización, reparación, remanufacturación y reciclaje. Esto se puede lograr con productos modulares fácilmente montables y desmontables, eficientizando los procedimientos de reparación, mantenimiento o sustitución de los elementos, y permitiendo la recuperación y reintegración de los materiales en un siguiente ciclo de producción.

- 4) El ambiente de colaboración y sinergia es otro aspecto fundamental que promueve la EC, cuyo objetivo es lograr el máximo provecho de los recursos disponibles en el contexto del intercambio de conocimientos y diversificación de soluciones. Esto es posible promoviendo alianzas entre los involucrados: las empresas, los gobiernos, las organizaciones de la sociedad civil, los consumidores, etc. [91-99].

Así, un ejemplo de la aplicación de los principios de la EC en la ICC se ejemplifica en la Figura 2.2, que muestra un modelo que considera un ciclo completo para la manufactura y utilización de los materiales de construcción. Primero, se considera la extracción de las materias primas para la manufactura de los materiales de construcción, que posteriormente serán utilizados para realizar los elementos de construcción [28, 100-105]. En esta sección del modelo, se deben considerar los procedimientos y las tecnologías de reciclado en el sitio de la obra durante la construcción, uso y operación de la edificación, así como al final de su ciclo de vida, de tal forma que se recicle una parte de los productos de demolición como nuevas fuentes de materias primas dentro de la ICC, mientras que otra fracción pueda ser utilizada por otras industrias, evitando al máximo posible la disposición final en vertederos.

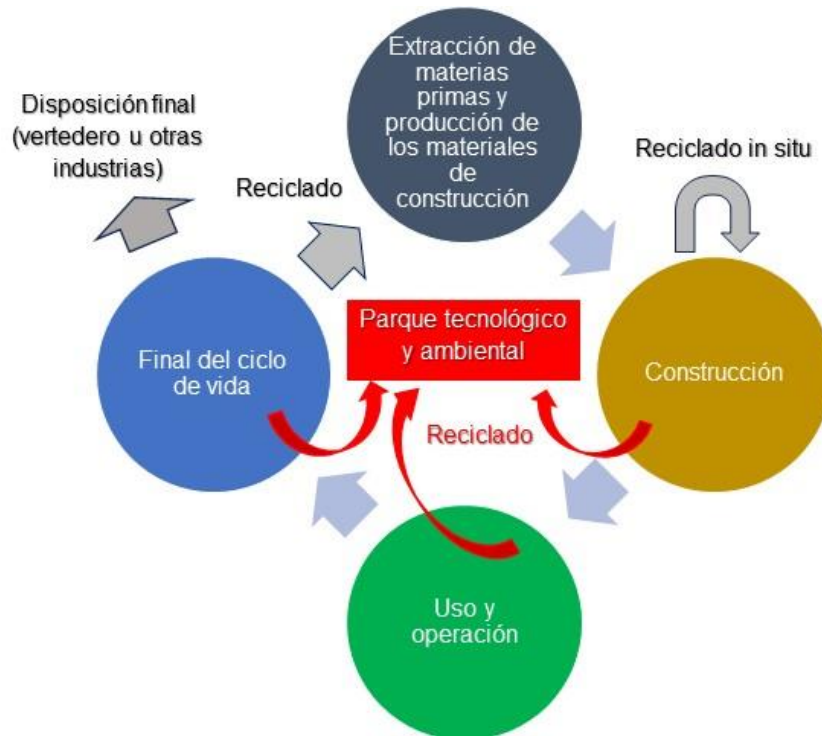


Figura 2.2. Modelo de economía circular para la industria de la construcción [28].

Cabe mencionar que el desarrollo de materiales de construcción dentro de los modelos de EC aplicada a la ICC, considera la utilización de nuevos materiales alternativos a los convencionales porque son más sostenibles (p.ej.: innovaciones tecnológicas como los CAA), además de la incorporación de criterios de maximización de la durabilidad para su operación (p.ej.: ante exposición a cloruros, carbonatación o sulfatos), la optimización de su composición química para minimizar el impacto ambiental y uso de recursos (p.ej.: el diseño eficiente mediante la optimización por métodos estadísticos avanzados), así como la posibilidad de ser utilizados con base en procedimientos de construcción de alta tecnología y digitalización de la industria (p.ej.: la impresión 3D de concreto) con el fin de aumentar la precisión durante el proceso de construcción y la disminución de la generación de desechos.

De este modo, los diversos modelos de EC para la ICC se pueden clasificar en las siguientes áreas: i) la digitalización del cemento, ii) proyectos de

diseño eficiente, iii) utilización responsable de agregados reciclados, iv) extensión del ciclo de vida de las estructuras de concreto, v) utilización de recursos locales, vi) optimización de los procesos y vii) de innovaciones tecnológicas, entre las cuales destacan desarrollos como los CAA [28, 106-110].

Por lo tanto, la necesidad de estudiar cementantes alternativos al cemento Portland (CP) es actualmente un esfuerzo de importancia internacional y cada vez son más los organismos que discuten el potencial de los CAA. Evidentemente, esto es debido a las limitaciones que la industria del CP está encontrando de cara a los objetivos sostenibles que debe cumplir [3,10,24, 111-115].

2.2. Análisis de la industria del cemento Portland y los cementos activados alcalinamente como una alternativa sostenible.

Con los avances actuales, las emisiones de CO₂ asociadas con la producción del CP rondan los 850 kg/ton de cemento en los cementos mezclados comercialmente disponibles y, según la FICEM, deben reducirse hasta 472 kg/ton de cemento para 2030 [3,9]. Consecuentemente, aunque se ha disminuido el factor clinker mediante cargas como la piedra caliza pulverizada (PC) o los materiales puzolánicos (escoria de alto horno (EGAH), el humo de sílice y la ceniza volante (CV)), el contenido de clinker de los cementos utilizados a escala industrial es significativo [15-17].

No obstante, la transición a nivel mundial hacia fuentes de energía sin carbono está disminuyendo la generación de la CV. Adicionalmente, se sabe que la producción global de EGAH no iguala la del CP, por lo que se espera un

problema asociado con la abundancia de estos materiales en un futuro cercano [24-30]. Otras propuestas como la sustitución del CP por materiales de desecho (polímeros triturados, productos de demolición, desechos agroindustriales, etc.), también presentan problemas que impiden su implementación a nivel industrial, tal como su disponibilidad, control de calidad, limitaciones de uso debido a las normativas vigentes o la falta de estándares de diseño, caracterización de propiedades, acondicionamiento, procesamiento, etc. [18,19,31].

La Tabla 2.1 presenta algunos ejemplos para la composición química del CP mezclado con los materiales anteriormente mencionados, destacando que la sustitución de clinker puede alcanzar el 45%. No obstante, se debe mencionar que las diferentes mezclas presentan cambios en las propiedades debido a la interacción del CP con los otros materiales, de tal forma que algunas aplicaciones se ven beneficiadas y otras desfavorecidas [24-27]. Por ejemplo, es bien conocido que la adición de humo de sílice, metacaolín (MC) o piedra caliza pulverizada (PC), pueden aumentar la resistencia de compresión de la mezcla, pero sólo la última llega a impactar positivamente las propiedades reológicas.

Tabla 2.1. *Composición del cemento Portland y algunos materiales adicionados [24-27].*

Composición del cemento Portland	Cantidad (% en peso)
Clinker	55-95
Yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}$), Anhidrita natural o sintética (CaSO_4)	2-7
Puzolanas (humo de sílice, escorias, ceniza volante, arcillas calcinadas, etc.)	2-45
Piedra caliza pulverizada (CaCO_3)	5-30
Materiales de desecho (escombro, polímeros, agroindustriales, etc.)	2-15

Esto lleva a la conclusión de que la sustitución del CP a escala industrial deberá realizarse a partir de diversos materiales simultáneamente según la aplicación. Sin embargo, este análisis sobre la transición a nuevos materiales cementantes también resalta la necesidad de un enfoque multidimensional que tome en cuenta la mayor cantidad de factores con el fin de aumentar el potencial de sustitución del CP.

Como se comentó anteriormente, uno de estos factores se centra en buscar materias primas abundantes para desarrollar dichos cementantes alternativos; otro factor es su ruta de manufactura, ya que, entre más similar sea al proceso de producción del CP, esto también facilitaría la adaptación de la infraestructura y la tecnología actuales [3,9,24,32].

Una propuesta que cumple potencialmente estos requisitos es la utilización de materiales aluminosilícicos como las arcillas caoliníticas y los materiales de origen calcáreo, ya que estas materias primas son las más abundantes a nivel mundial, por lo que se encuentran en cantidades que pueden satisfacer la demanda global para la producción de materiales a largo plazo (p.ej., excediendo la disponibilidad de las 5000 Mt/año vs las 4000 Mt/año asociadas con la producción del CP). Las arcillas caoliníticas suelen encontrarse en áreas geográficas húmedas, sobre el suelo o subsuelo cercano a la superficie, lo cual facilita su extracción en toda América, el Europa del Este, Rusia y gran parte de África [21], mientras que, los principales productores de caolín en México se encuentran en 10 entidades: Chihuahua, Querétaro, Guanajuato, Veracruz, Michoacán, Puebla, Hidalgo, Jalisco, San Luis Potosí y Zacatecas [116].

Por otro lado, la piedra caliza esta totalmente ligada a la producción del CP debido a que ocupa el 10% de la corteza terrestre; en México, existen 28 entidades productoras: Coahuila, Sinaloa, Sonora, Chihuahua, Baja California, Nuevo León, Tamaulipas, San Luis Potosí, Puebla, Querétaro, Guanajuato, Estado de México, Morelos, Hidalgo, Veracruz, Guerrero, Campeche, Yucatán,

Chiapas, Quintana Roo, Oaxaca, Tabasco, Aguascalientes, Jalisco, Colima, Michoacán y Zacatecas [117]. Cabe mencionar que existen más bancos explotables de caolín en México, pero los sitios de producción actual dependen de la demanda. La disponibilidad de estas materias primas en México es importante en términos de disminuir los impactos ambientales por transportación, siendo el aprovechamiento de los recursos locales lo más conveniente.

Es bien conocido que las arcillas caoliníticas y la piedra caliza son materias primas del CP y que se han utilizado para desarrollar los Limestone Calcined Clay Cement (LC³), logrando sustituciones de más del 50% de clinker y obteniendo propiedades mecánicas y de durabilidad similares al cemento Portland ordinario (CPO) [25,33-37]. Consecuentemente, a partir de comprender las reacciones de gelación del CP en presencia de los materiales puzolánicos, así como su relación con el desarrollo de las propiedades de estas matrices, otros investigadores han optado por producir nuevos materiales cementantes que utilicen 0% clinker [38-44]. Para lograrlo, básicamente es necesario contar con un activador alcalino y una fuente de aluminosilicatos que presente un cierto grado de desorganización en el arreglo atómico (amorficidad), esto con el fin de favorecer su reactividad con una cantidad suficiente de álcalis que puedan atacar químicamente la red de átomos, causando una disolución y detonando un proceso de reacción en cadena (geopolimerización) que permita la formación de geles cementantes semejantes a los que se encuentran en las mezclas de CP (gel CSH, NASH, CASH, SH y otros) [35-38]. A estos materiales se les denomina cementos activados alcalinamente (CAA), entre los cuales se encuentran los geopolímeros.

Como en el caso de mezclas de CP, los CAA también se han sintetizado a partir de precursores tales como EGAH, CV, vidrio pulverizado, puzolanas naturales o arcillas calcinadas como el metacaolín, las cuales han sido activadas por medio de soluciones alcalinas elaboradas a partir de hidróxido de calcio, hidróxido de sodio, sales de potasio, silicato de sodio (WG, por sus siglas en inglés) o combinaciones de estos [44-49].

Destacan los CAA con base en MC (CAA-MC) que son activados con soluciones alcalinas elaboradas con silicato de sodio e hidróxido de sodio; así, también se han logrado activar mezclas de cementos híbridos con base en PC. Las primeras lograron resistencias similares al CP y una durabilidad aceptable bajo ciertas condiciones; mientras que las últimas alcanzaron resistencias comparativamente menores que las asociadas con el MC, pero se reporta la formación de gel CASH y CSH en este caso [2,4,20-25].

Asimismo, en cuanto al impacto ambiental generado por las pastas de CAA-PCMC, se han realizado evaluaciones en términos de los componentes, es decir, aunque algunos de los precursores previamente mencionados son subproductos industriales, la fabricación de los componentes de la solución alcalina implican un mayor impacto ambiental al ser obtenidos de manera sintética (425 y 1,200 kg-CO₂/Ton de WG e NaOH, respectivamente), en contraste con materias primas naturales como el metacaolín (92 kg-CO₂/Ton), la cual es una arcilla calcinada, o la piedra caliza pulverizada (28 kg-CO₂/Ton) que sólo requiere de trituración.

Por lo tanto, el uso de estos activadores alcalinos ha sido señalado por algunos investigadores como una desventaja relacionada con estos cementantes; no obstante, la incorporación de PC en el CAA-MC reduce de manera significativa las emisiones de CO₂ (0.16 kg-CO₂/kg-pasta) con respecto del CP mezclado (0.622 kg-CO₂/kg-pasta) o del CAA-MC (0.32 kg-CO₂/kg-pasta), como se muestra en la Figura 2.3(a) [15,29,45,47]. Otra desventaja de los CAA-MC estaba asociada con los costos de producción, ya que se había obtenido a escala de laboratorio que una pasta de cemento Portland mezclado alcanzó los \$0.148 dólares EUA/kg, mientras que el CAA-MC costó \$0.200 dólares EUA/kg (Figura 2.3(b)). Eso es debido a que los costos del metacaolín de alta pureza, WG y NaOH rondan los \$220, \$150 y \$300 dólares EUA/ton, mientras que el CP mezclado alcanza los \$197 dólares EUA/ton.

Sin embargo, en el mismo estudio comparativo, se logró abatir el costo hasta \$0.085 dólares EUA/kg de pasta para un CAA-MC incorporando PC en el sistema, esto fue sustituyendo el 80% del MC, debido a que el costo de esta materia prima es de \$5 dólares EUA/ton y optimizando el uso de los activadores alcalinos, esto incluso considerando la aplicación de un tratamiento por activación térmica durante 24 h con un costo de \$16 dólares EUA/ton.

Cabe mencionar que estos costos de producción están directamente asociados con los resultados obtenidos para la demanda energética de producción en este análisis, es decir: 3.14, 4.00 y 1.85 MJ/kg-pasta para pastas del CP mezclado, CAA-MC y el CAA-PCMC, respectivamente [4,9,45]. Esto a pesar de que la demanda energética asociada con el MC, WG y NaOH fue de 2500, 4623 y 12000 MJ/ton, mientras que para el CP mezclado fue de 4235 MJ/ton; no obstante, el valor para la PC fue de 444 MJ/ton, lo cual permite volver más sostenibles las mezclas con respecto del CP (Figura 2.3(c)).

El análisis anterior presenta de manera independiente los tres parámetros asociados con la sostenibilidad de los materiales cementantes, no obstante, no existe algún parámetro que evalúe el impacto ambiental asociado con el diseño eficiente, las propiedades mecánicas y de durabilidad de estos cementantes, etc., es decir, integrando las propiedades en términos de sostenibilidad en un solo indicador para los materiales cementantes, lo cual es útil en términos de economía circular para profundizar en el análisis de los beneficios potenciales hacia el medio ambiente y la sostenibilidad de los CAA-PCMC, dando un paso más en el contexto de estandarizar la manera de determinar su impacto.

Por lo tanto, siguiendo estas líneas de investigación, es posible proponer una solución potencialmente sostenible de cementantes a partir de:

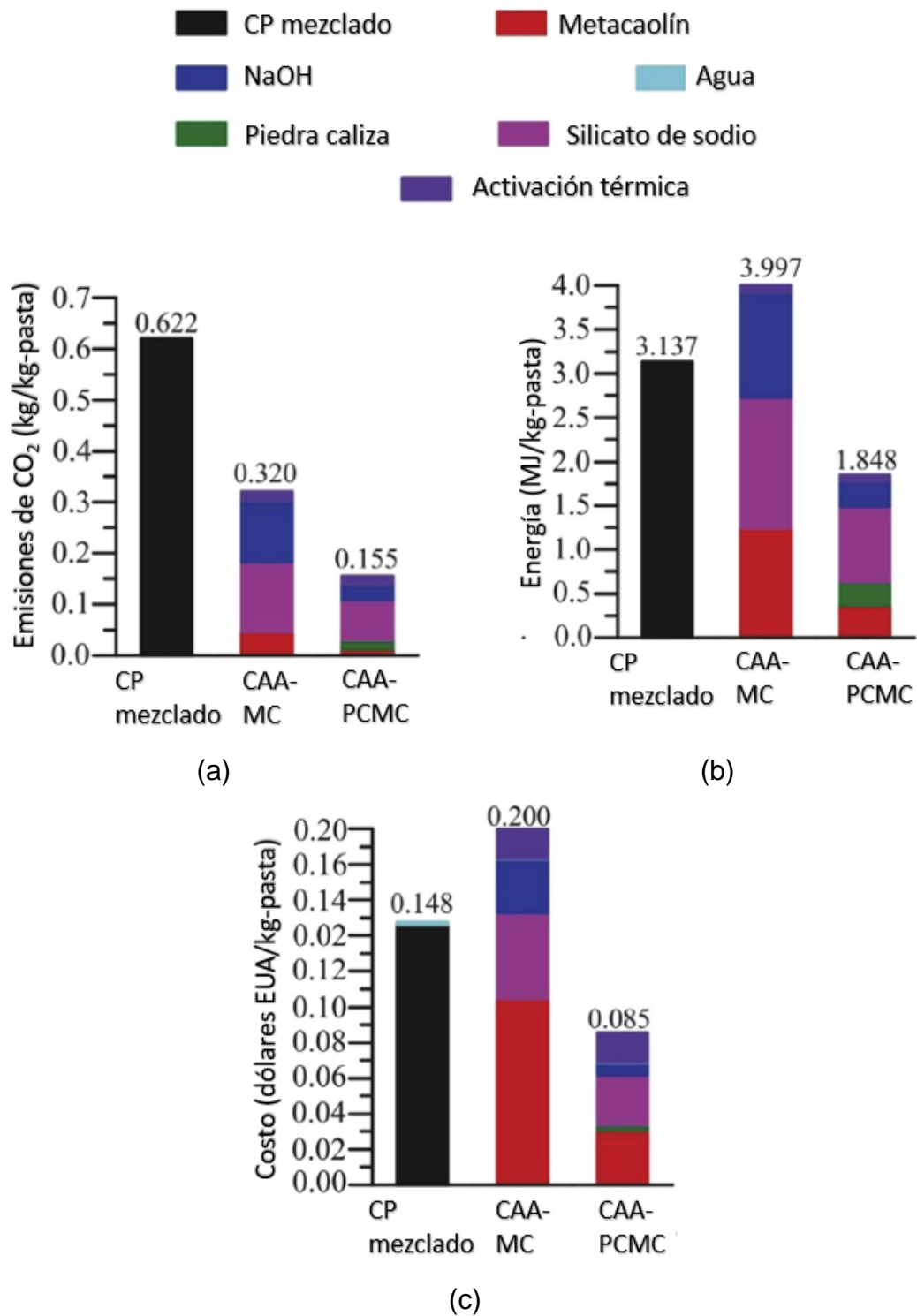


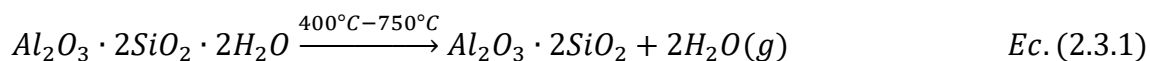
Figura 2.3. (a) Emisiones de CO₂, (b) demanda energética y (c) costo de producción para pastas de cemento Portland (CP) mezclado, cemento activado alcalinamente elaborado con metacaolín (CAA-MC) o con metacaolín y piedra caliza pulverizada (CAA-PCMC) (adaptado a partir de [4]).

- i) La fabricación de cementantes alternativos sin la necesidad de calcinar la piedra caliza, sólo pulverizándola.
- ii) La utilización de 0% de clinker como fase cementante.
- iii) Partiendo de materias primas abundantes y baratas, en similitud con el CP.
- iv) Las propiedades alcanzadas para estos cementantes pueden ser útiles para ciertas aplicaciones, incluso si se disminuye el grado de pureza de sus precursores.
- v) Se considera la minimización de la cantidad de los activadores alcalinos utilizados y, por lo tanto, el impacto ambiental asociado con éstos, así como los costos de producción, todo esto maximizando la resistencia.

Las anteriores son las características de los cementos activados alcalinamente con base en piedra caliza pulverizada y metacaolín (CAA-PCMC) de pureza variable, de los cuales se discuten sus posibilidades a continuación.

2.3. Características clave del aprovechamiento del metacaolín y la piedra caliza pulverizada como precursores de los cementos activados alcalinamente.

Una de las fuentes de aluminosilicatos más abundantes sobre la corteza terrestre son las arcillas caoliníticas, que calcinadas sufren un cambio de fase a metacaolín (MC), el cual es un precursor comúnmente utilizado para la manufactura de los CAA. Esto es así porque el MC es una alternativa más sostenible en comparación con las otras materias primas debido a que la deshidroxilación del caolín ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) entre 400-700°C no asocia emisiones de CO₂, como lo muestra la Ec. (2.3.1) [15,28,50]:



Asimismo, la energía requerida para su calcinación es menor comparada con la utilizada para producir clinker a ~1500 °C [25-28].

Cabe mencionar que el grado de pureza del MC modifica la concentración de la fase reactiva en el material y, por lo tanto, la cantidad de sílice y alúmina que puede participar en una reacción de geopolimerización, así como la cantidad de las impurezas. Esto debe considerarse durante la etapa del diseño de la mezcla para alcanzar las propiedades deseadas, tales como la resistencia, la trabajabilidad, la porosidad, la densidad, la estabilidad química en el tiempo, etc. [4,5,24,51].

Además, la pureza del caolín afecta la ruta de calcinación utilizada para su activación térmica, de tal forma que un menor grado de pureza puede disminuir el requerimiento energético debido a la cantidad de fase asociada con la deshidroxilación del material. No obstante, las impurezas también pueden absorber una mayor cantidad de energía térmica según su naturaleza, por lo que todos estos factores deben tomarse en cuenta con el objetivo de optimizar el proceso de calcinación y lograr la máxima concentración de la fase reactiva del MC [25-28, 51-53].

Por lo tanto, el grado de pureza del caolín es de sumo interés debido a que es directamente proporcional al costo de la materia prima o los requerimientos energéticos para su calcinación. De este modo, una pureza relativamente baja puede ser favorable en el contexto de la búsqueda de una mezcla cementante que alcance las propiedades deseadas con la máxima relación valor-impacto ambiental [24,53].

Por otra parte, aunque no es una fuente de aluminosilicatos, la piedra caliza también presenta alta disponibilidad sobre la superficie terrestre a través de diversos tipos de depósitos calcáreos y su composición mayoritariamente de CaCO_3 la hace útil como material de construcción por varias características. Por ejemplo, ya que los sistemas cementantes son aprovechados por sus propiedades mecánicas y la resistencia de compresión aumenta en función del módulo elástico de sus constituyentes, esta propiedad es de mayor importancia al seleccionar los materiales idóneos que pueden formar parte de una mezcla. El módulo de elasticidad de la piedra caliza es aproximadamente de 79.6 GPa, por lo que es un material de relleno adecuado en sistemas cementantes al trabajar mecánicamente en conjunto con fases como al gel CSH, portlandita o C_3S que alcanzan valores en el módulo de elasticidad de 22.4, 42.3 y 117.6 GPa, respectivamente, tal como sucede en el CP hidratado [24,33,54,55].

Sin embargo, la PC también puede aportar iones de Ca para formar geles cementantes como el CSH, NCSH, CASH, etc. (Figura 2.4), dependiendo del sistema en que se utilice (CP, CAA base PC, EGAH o MC), los cuales se asocian con resistencias adecuadas en aplicaciones de ingeniería civil entre 25 y 70 MPa [15,25,56].

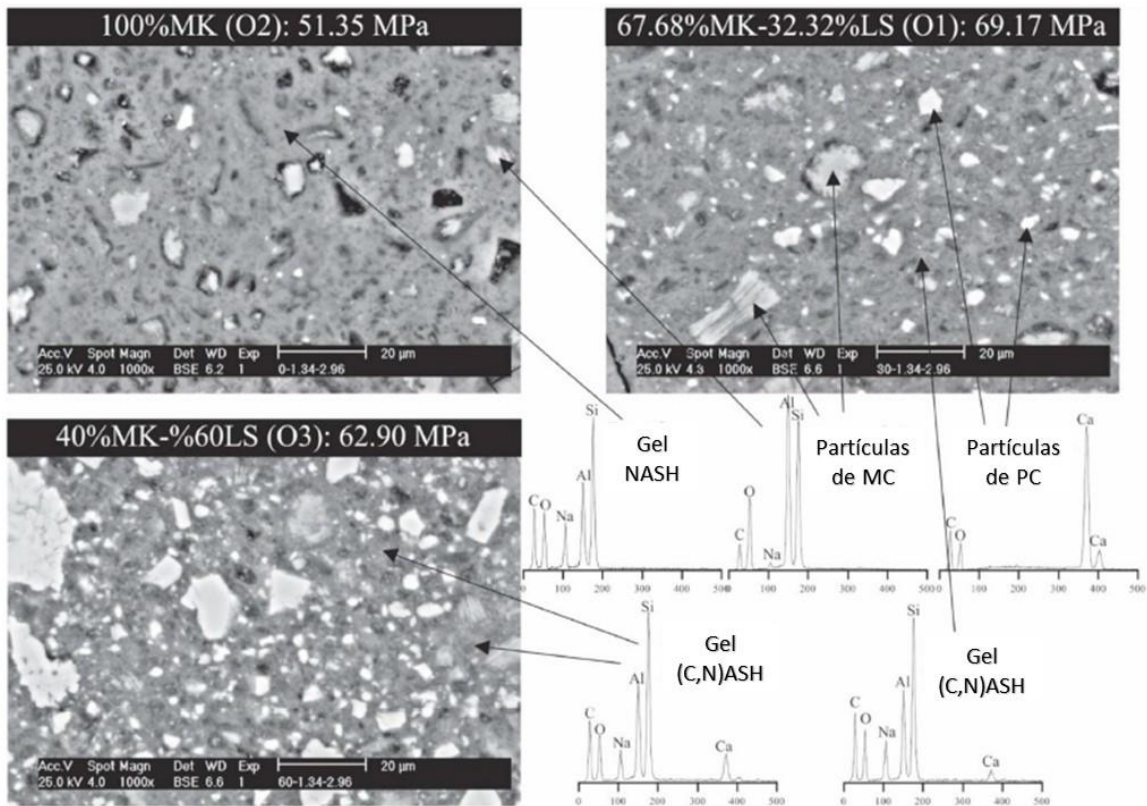


Figura 2.4. Microestructuras de pastas de cementos activados alcalinamente de metacaolín y piedra caliza pulverizada (adaptado a partir de [15]).

Luego, para utilizar la PC como precursor en cualquiera de los sistemas cementantes antes mencionados sólo se requiere de una molienda convencional, lo cual es relativamente sencilla debido a su dureza (Mohs= 3-4), permitiéndole alcanzar una amplia distribución de tamaños de partícula con una demanda de energía baja en comparación con otros materiales. Lo anterior favorece las condiciones en el material para aprovechar los efectos de una alta densidad de

empaquetamiento, baja demanda de agua y reactividad parcial en medios alcalinos, todo lo cual promueve la alta densificación de una matriz cementante.

2.4. Avances en el diseño y optimización de los cementos activados alcalinamente con base en metacaolín y piedra caliza pulverizada.

Pérez-Cortes y col. [9] propusieron un sistema de diseño y optimización de la resistencia de compresión (RC) para pastas de CAA-PCMC en función de su composición química utilizando el método de superficie de respuesta (MSR), esto es utilizando los factores del contenido de piedra caliza pulverizada (%PC), así como las relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Como resultado, estos cementantes alcanzaron una RC de 40 MPa a los 7 días de curado; mientras que, a los 28 días, obtuvieron 65 y 50 MPa a pesar de la alta sustitución del 60% y 80% de MC (90% de pureza) por PC, respectivamente [9,29], esto considerando una activación térmica durante las primeras 24 h a partir de su elaboración. No obstante, el desarrollo de resistencia se atribuyó a varios efectos, destacando los que se relacionaron con la PC: i) su efecto como material de relleno y ii) la aportación de iones de Ca para favorecer la formación de gel (C,N)ASH y CSH para una cierta cantidad de álcalis óptima.

Asimismo, el impacto ambiental de los activadores alcalinos disminuye con la optimización, ya que su dosificación se planteó como una función de la fase reactiva en el MC. Esto es utilizar la cantidad de álcalis mínima necesaria para activar la mayor parte de la fase reactiva del MC y alcanzar la máxima resistencia.

Esto también previene la presencia de álcalis libres que puedan formar eflorescencias o que se favorezca la inestabilidad de la matriz cementante ante los agentes agresivos, ya que los iones de Na no se enlazan químicamente en la red de átomos del gel NASH, sino que se integran por medio de compensar las cargas eléctricas internas de la red (Figura 2.5); esta situación hace a los cementantes propensos a la lixiviación y además aumentan la porosidad de la matriz [4,21,56-59].

Por otra parte, si se utiliza un metacaolín de pureza menor al 90%, otros factores podrían afectar el diseño y optimización del material como [57-61]:

- i) La necesidad de igualar la cantidad de moles de sílice y alúmina para cumplir con las relaciones molares asociadas al mejor comportamiento mecánico en las mezclas elaboradas con MC de alta pureza.
- ii) Una mayor cantidad de fases no-reactivas (piedra caliza pulverizada e impurezas) asociadas con la mayor cantidad de MC por unidad de volumen o una demanda diferente de agua, lo cual podría promover el aumento en los sitios de nucleación de grietas y porosidades.
- iii) Los álcalis disponibles podrían no entrar en contacto con los aluminosilicatos reactivos debido a un efecto de dilución en la matriz de CAA-PCMC.

En consecuencia, es necesario determinar una metodología de diseño y optimización considerando los ajustes debido a la pureza del MC, lo cual permite modelar los efectos e interacciones entre los diferentes factores y sus relaciones. Así es posible diseñar las propiedades del CAA-PCMC con un cierto intervalo de confianza y robustez. No obstante, también existen otros huecos en la bibliografía revisada relacionados con la elaboración y manejo de la solución alcalina, la cual debe mantener ciertas características de calidad para usarse adecuadamente,

tales como su homogeneidad. Por lo que en este trabajo se contribuyó con aspectos clave para la elaboración y manejo de la solución alcalina durante el proceso de diseño de los CAA-PCMC.

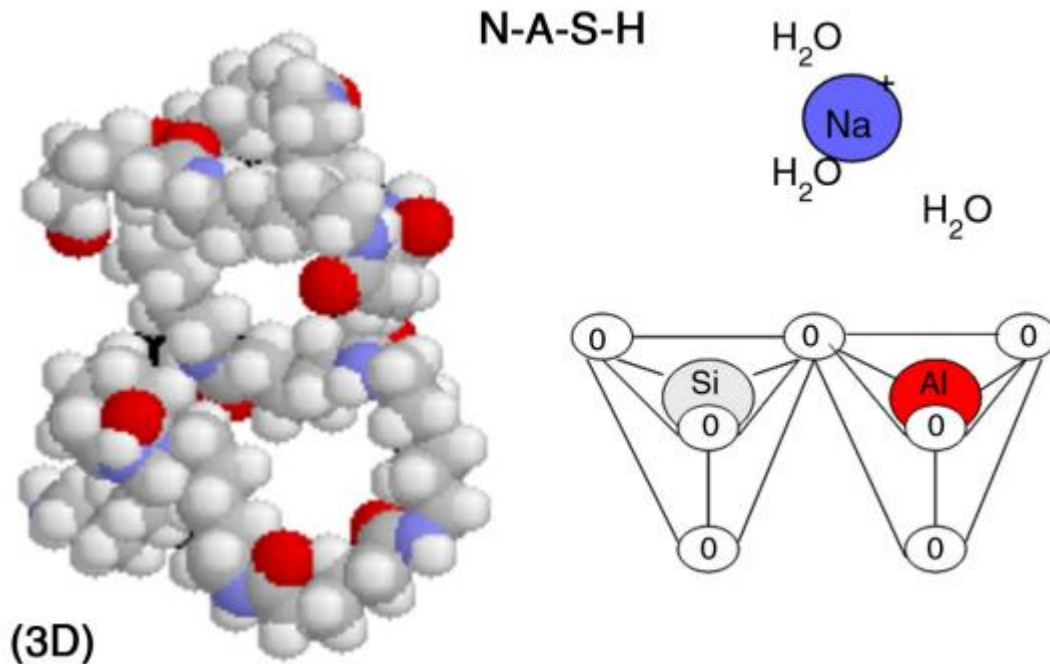


Figura 2.5. Representación del gel NASH [59].

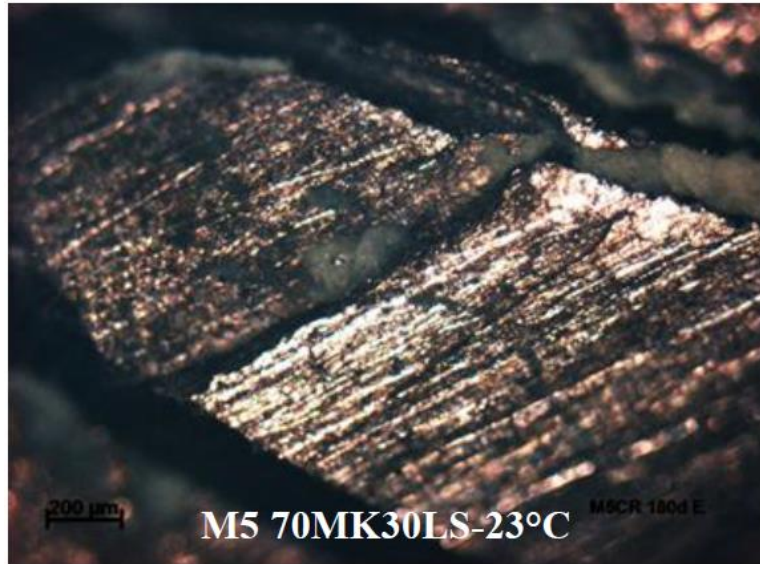
2.5. Avances en la durabilidad de los cementos activados alcalinamente con base en metacaolín y piedra caliza pulverizada.

Con respecto de la durabilidad, anteriormente se reportó la pasivación del acero embebido en morteros de CAA-PCMC, lo cual se determinó por medio de ensayos de Resistencia a la Polarización Lineal (RPL), DRX y pH para una exposición a carbonatación de hasta 180 días [12]. No obstante, es necesaria una mayor comprensión de las propiedades y mecanismos asociados con la durabilidad del CAA-PCMC a partir de pastas con el fin de aclarar los resultados

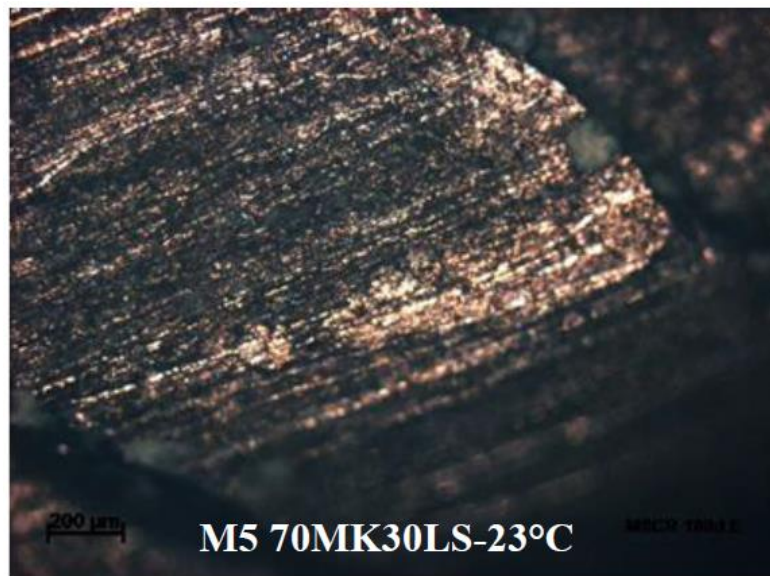
obtenidos en morteros. Esto es debido a que, aunque se presentó una tendencia de cambio en el pH del mortero de CAA-PCMC conforme aumentó el tiempo de exposición al CO₂, no se observaron nuevos productos de reacción en la DRX. Es posible que la alta concentración de PC proveniente del precursor y el agregado fino del mortero podrían estar enmascarando la formación de las nuevas fases, las cuales son subproductos de la carbonatación de los iones de sodio presentes en el cementante o por causa de la disolución de calcita en presencia de CO₂ en la solución de poro [12,21,25,62].

Por otra parte, a pesar de que el potencial de corrosión y la densidad de corriente asociados al acero ocasionalmente obtuvieron valores en el rango de alta probabilidad de corrosión según la convención para el CP, dicha barra no presentó productos visibles de corrosión (Figura 2.6) [12,54]. Aunque esto podría sugerir la estabilidad de la matriz ante el agente agresivo, es necesario aportar mayor evidencia acerca de las diferencias asociadas con los parámetros críticos entre los CAA-PCMC y el CP. Lo anterior se puede lograr a partir de conocer con mayor profundidad las características de la matriz, tales como el efecto sobre el pH, la cinética de reacción y la microestructura, lo cual está asociado con la difusión y reacción con el CO₂ [55,57]. Por tanto, se requiere evaluar la idoneidad de utilización de otras técnicas como la FTIR para seguir el posible avance del agente agresivo y realizar un análisis con mayor detalle de los patrones de DRX [63].

Adicionalmente, debido a que se desconoce el comportamiento de las pastas de CAA-PCMC ante la exposición de iones cloruro y siendo esta una de las condiciones de exposición de importancia para los materiales cementantes, es de interés aportar información acerca de los coeficientes de difusión, la penetración y concentración de cloruros (libres o totales), si existe la formación de sales de Friedel o fases similares, así como otras propiedades relacionadas.



(a)



(b)



(c)

Figura 2.6. Petrografías de la barra de acero embebida en un mortero de cemento activado alcalinamente de metacaolín y piedra caliza pulverizada (a) antes y (b-c) después de 180 días de exposición acelerada usando una concentración del 4%CO₂.

Por otra parte, se ha observado diferencias significativas entre los ensayos acelerados de carbonatación y en ambiente natural para ciertos CAA-MC [57,64-67], lo cual está relacionado con la alta reactividad de los iones sodio en presencia de iones carbonilo. Esto favorece la formación del bicarbonato de sodio adicionalmente al carbonato de sodio bajo ciertas concentraciones de CO₂, pero también está asociado con una cantidad excesiva de iones de sodio en el cementante [66,67].

No obstante, en el estudio de Vázquez-Leal y col. [11] para los morteros de CAA-PCMC no se observó tal discrepancia para un ensayo en ambiente bajo condición acelerada y natural. Es probable que esto fue así por las dosificaciones de los materiales utilizadas, las cuales se basaron en las relaciones molares óptimas encontradas previamente por Pérez-Cortes y col. [4]. Estos resultados significan que probablemente la cantidad de álcalis y silicoaluminatos reaccionaron de tal forma que se redujo la concentración de iones de sodio en solución que podían causar las eflorescencias [14,21,53], obteniéndose una buena correspondencia entre los dos tipos de ensayos hasta los 180 días [12].

Sin embargo, los morteros utilizaron para su elaboración un MC de pureza menor al 90% sin realizar un ajuste de las relaciones molares que asegurara la igualdad de las variables experimentales con respecto de [4]. Por lo tanto, es relevante corroborar los resultados obtenidos para la exposición de CO₂, por medio de pastas usando MC con una pureza menor al 90% y para las formulaciones optimizadas con respecto de su resistencia. Cabe mencionar que, debido a los buenos resultados obtenidos para una formulación sin ajustar, es plausible evaluar solamente la condición acelerada para corroborar su comportamiento. Por otra parte, el siguiente paso es evaluar la posible correspondencia para la condición acelerada y natural para la exposición a cloruros de las pastas de CAA-PCMC optimizadas, como se aborda en las subsiguientes secciones. Es interesante mencionar que, por un lado, esta investigación buscó corroborar la hipótesis de que las formulaciones con ajuste

molar y optimizadas por el MSR no contarán con álcalis libres que puedan reaccionar con el CO₂ del ambiente y que las matrices de CAA-PCMC son suficientemente densas para disminuir el ingreso de los iones cloruro, demostrando ser una opción competitiva con respecto del CP.

2.6. Importancia de la cinética de reacción de los cementos activados alcalinamente con base en metacaolín y piedra caliza pulverizada.

La cinética de reacción es un área de la fisicoquímica que estudia la velocidad con que ocurren las reacciones. En el caso de los materiales cementantes, entender la cinética de reacción es crucial por varias razones como [17,18,24,25,47,48,60,61]:

- i) **Predicción:** la cinética de permite predecir la velocidad que tendrá una reacción en condiciones determinadas de presión, temperatura, concentración y la presencia de un catalizador. En el caso de los materiales cementantes, esto puede ayudar a predecir el tiempo requerido para el endurecimiento y el desarrollo de la resistencia máxima.
- ii) **Mecanismo:** la cinética también contribuye en la determinación y comprensión del mecanismo que produce una reacción, esto es información sobre la interacción de los componentes del cemento durante el proceso de endurecimiento.
- iii) **Optimización:** la comprensión de la variación de la cinética de reacción en función de factores como la concentración de los

reactivos, la temperatura y la presencia de catalizadores, puede dar lugar a la optimización del proceso. Esto permite ajustar la composición del cemento o las condiciones de curado para acelerar el endurecimiento o mejorar la resistencia del material.

Por lo tanto, el estudio de la cinética de reacción en materiales cementantes es fundamental para optimizar su uso en la industria de la construcción. No obstante, también proporciona otra manera de profundizar en la comprensión del efecto de los agentes agresivos sobre las pastas de CAA-PCMC [5,60-58], ya que es bien conocido que la presencia de cloruros y el dióxido de carbono afectan esta propiedad fisicoquímica en el CP. El primero, tiene un radio iónico y una electronegatividad tal que le permite atacar y disolver con relativa facilidad las especies de silicato del C_3S sin reaccionar, lo cual puede llevar a una aceleración de la cinética de reacción; además de poder interactuar con las fases que contienen aluminatos en el cementante y formar sales de Friedel $(Ca_2Al(OH)_6(Cl, OH) \cdot 2H_2O)$.

Por su parte, la incorporación del CO_2 en la solución de poro puede favorecer la disolución parcial del $CaCO_3$, lo cual puede aumentar la concentración de iones de calcio en la solución de poro y su vez proporcionar sitios de nucleación para el gel CSH, acelerando la cinética de reacción [23,27,29,44-49].

Por el contrario, al disminuir el C_3S sin reaccionar y continuar la disolución de la calcita, puede precipitar carbonato de calcio amorfo, la cual es una fase menos resistente y más inestable que la calcita cristalina [38,44,59]; adicionalmente, la presencia de iones carbonato a una cierta concentración pueden llegar a competir por los iones de calcio y afectar la disponibilidad de estos para la formación de gel CSH, lo que puede llevar a una inhibición de la cinética de reacción [68-71].

En los CAA-PCMC, podrían suceder fenómenos similares además de la formación de NaCl, por lo que este trabajo evaluó dichas posibilidades y comparó las cinéticas de reacción encontradas con respecto de mezclas de CP bajo las mismas condiciones.

Resumen del capítulo 2

Por todo lo anteriormente descrito, se pretende aportar al acervo de los conocimientos acerca de los CAA-PCMC para continuar esclareciendo si su diseño eficiente y optimización, comportamiento mecánico y de durabilidad, así como en términos de sostenibilidad, es aceptable para sustituir al CP en alguna aplicación en el futuro, esto con base en el desempeño de pastas cementantes. Por lo tanto, se pretende cubrir los huecos en la bibliografía con respecto de la metodología de diseño y optimización de las pastas de CAA-PCMC asociados con el uso de diferentes purezas de MC, así como reducir la incertidumbre acerca de los estudios previos de morteros expuestos a CO₂, contribuir nueva información en relación con la exposición a iones cloruro tanto para un ambiente natural como acelerado, así como de los parámetros críticos y la idoneidad de los ensayos relacionados con el diseño eficiente, la optimización del comportamiento mecánico, caracterizar el comportamiento de durabilidad y determinar un indicador de economía circular y sostenibilidad para estos cementantes. Asimismo, se proporcionan aportaciones con respecto de la cinética de reacción de las pastas de CAA-PCMC; todos los resultados involucran un estudio comparativo con respecto del CP. Por otro lado, es necesario establecer parámetros para evaluar la sostenibilidad debido al diseño eficiente, las propiedades mecánicas y de durabilidad alcanzadas con estos cementantes con el fin de promover una economía circular en la industria de la construcción.

CAPÍTULO 3. MARCO TEÓRICO.

3.1. Los cementos activados alcalinamente.

Es bien conocido que durante la producción del clinker se genera aproximadamente el 10% de las emisiones de CO₂ a nivel mundial [1-3,18], por lo que diversos investigadores han propuesto sustituir parcial o totalmente el uso de este material. No obstante, para lograrlo eficientemente se debe considerar en el diseño de los nuevos cementantes aspectos como la abundancia de las materias primas asociadas o el desarrollo de los procesos de control de calidad y fabricación, ya que esto es relativamente económico para el CP, lo cual complica su sustitución en la mayoría de las aplicaciones [14,19,26].

Los cementos activados alcalinamente (CAA) son materiales que están asociados con la reutilización de subproductos industriales, la abundancia de los materiales como las puzolanas naturales, arcillas caoliníticas y calcáreos, menores emisiones de CO₂ que el CP, así como una resistencia mecánica de un nivel moderado a alto [3,4,9].

Las propiedades de los CAA se atribuyen a su gel cementante, el cual está compuesto por aluminosilicato de sodio, potasio o de calcio, gel de sílice hidratada o con base de aluminatos, dependiendo de los precursores y los componentes de la solución alcalina que se utilicen. Por ejemplo, se ha reportado que si se utiliza metacaolín (MC) como precursor y el proceso de activación se

realiza con hidróxido de calcio, es probable que los geles formados sean aluminosilicato de calcio hidratado (gel C-A-S-H) y silicato de calcio hidratado (C-S-H) [15-20]. La Tabla 3.1 muestra un resumen de precursores y activadores comúnmente utilizados para desarrollar CAA, junto con un análisis cualitativo acerca de la idoneidad de combinarlos para obtener propiedades satisfactorias de resistencia, durabilidad y trabajabilidad.

Tabla 3.1. Análisis de idoneidad* para la elaboración de cementos activados alcalinamente en función del tipo de precursor y activador (adaptado de [66]).

Precursores	MOH	M₂O•rSiO₂	M₂CO₃	M₂SO₄	Otros
Escoria de alto horno	A	D	B	AC	AA
Ceniza volante	D	D	AC	AC	-
Arcilla calcinada	A	D	P	AC	-
Ceniza volcánica y puzolana natural	A	D	-	-	-
Material base aluminosilicato	A	A	AC	AC	-
Vidrio reciclado	A	D	-	-	-
Escoria de hierro	-	D	-	-	-
Escoria de fósforo	-	D	-	-	-
Escoria de hierro níquel	-	D	-	-	-
Escoria de cobre	-	A	-	-	-
Lodo rojo	-	A	-	-	-
Ceniza de desechos sólidos municipales	-	A	-	-	-

*El análisis cualitativo indica si las propiedades de resistencia mecánica, durabilidad y trabajabilidad para la combinación precursor-activador fueron deseables (D), aceptables (A), buenas (B), pobres (P), aceptables sólo si se adiciona clinker (AC) o aceptables si se utiliza NaAlO₂ (AA). M es un catión de metal alcalino.

Por otra parte, si se parte del mismo precursor, pero si el activador alcalino se compone por hidróxido de sodio, el gel formado será aluminosilicato de sodio hidratado (gel N-A-S-H), los cuales forman parte de la categoría de los geopolímeros tal como el resto de los cementos activados alcalinamente con bajas concentraciones de Ca en su composición (Figura 3.1) [5-8]. Evidentemente, si el activador alcalino presenta en su composición una combinación de los hidróxidos de calcio y de sodio, habrá una combinación de los geles antes mencionados.

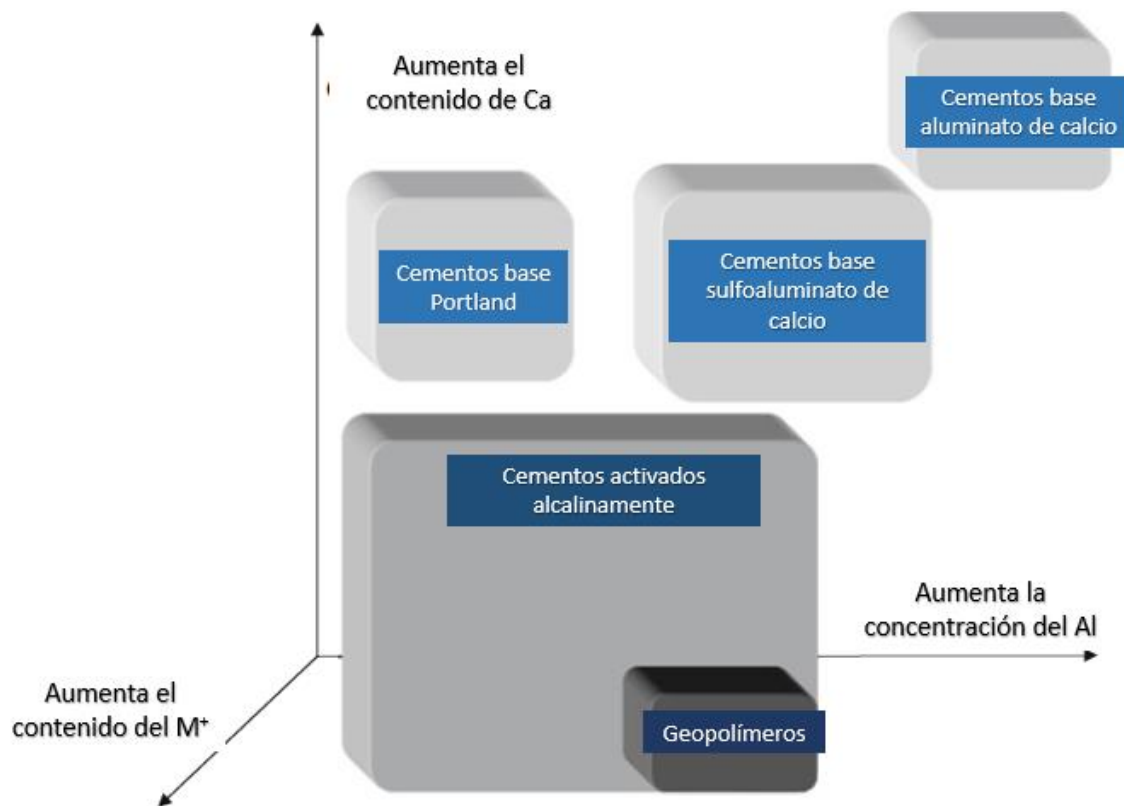


Figura 3.1. Clasificación de los cementos activados alcalinamente en función de su composición química, M^+ puede ser Na y/o K (adaptado de [66]).

3.2. Los cementos activados alcalinamente con base en piedra caliza pulverizada y metacaolín (CAA-PCMC).

En los CAA-PCMC pueden coexistir fases de aluminosilicato de sodio hidratado que contiene calcio (C,N)-A-S-H, aluminosilicato de sodio hidratado N-A-S-H, aluminosilicato de calcio hidratado C-A-S-H y silicato de calcio hidratado (C-S-H) como productos de reacción entre sus componentes, ya que los activadores alcalinos comunes en estas mezclas son el silicato de sodio en solución acuosa (Na_2SiO_3) e hidróxido de sodio (NaOH), cuya presencia promueve la disolución de los aluminosilicatos del MC ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) y la liberación de iones de Ca en la PC (CaCO_3). Asimismo, se reportó que la presencia de la PC no afecta la tasa de disolución del MC, pero si incrementa el contenido de Ca en los productos de reacción, por lo que aporta un efecto sobre la densidad de empaquetamiento de la matriz por medio de las partículas sin reaccionar, actuando como material de relleno, y las partículas que reaccionan parcialmente, las cuales disminuyen la porosidad [4,9,29].

De esta manera, los CAA-PCMC desarrollan una resistencia mecánica comparable o superior con una matriz de 100%MC (CAA-MC) si se consideran los mismos activadores en la mezcla. Para lograrlo, Escalante y col. [9,21] reportaron el uso de un método de diseño y optimización basado en el método de superficie de respuesta (MSR) y un MC de 90% de pureza, esto con el fin de investigar el efecto sobre la resistencia de compresión (RC) de la cantidad de PC y las relaciones molares de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, así como las interacciones entre estas variables, el modelamiento de la variable de respuesta y la optimización multivariable.

Los CAA optimizados por MSR para sustituciones de MC por PC entre 20-80%, alcanzaron resistencias de compresión de hasta 70 MPa [4]. En general, un aumento en la relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ incrementó la RC; mientras que las relaciones $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y MC/PC tienen un comportamiento no-lineal en la resistencia. De este modo, se pueden obtener resultados entre $50 \text{ MPa} < \text{RC} < 70 \text{ MPa}$ con un $30\% < \% \text{PC} < 80\%$ y utilizando $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = \sim 0.94$ y $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \sim 3.54$ (Figura 3.2). Este procedimiento de optimización permitió minimizar la cantidad del activador alcalino, por medio de ajustarla con base en la cantidad de la fase reactiva del MC, la cual disminuyó conforme la cantidad de PC en la mezcla fue mayor [21].

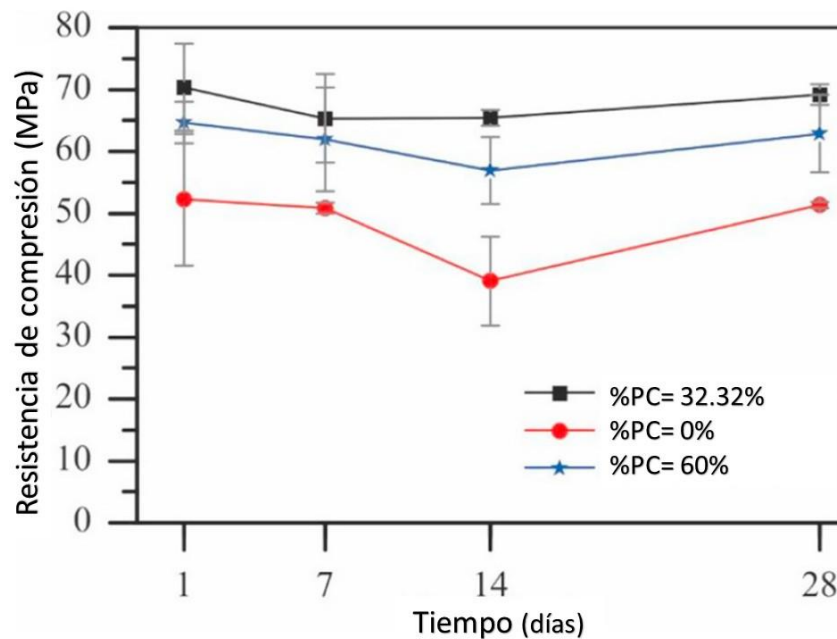


Figura 3.2. Evolución de la resistencia de compresión en función del contenido de piedra caliza pulverizada (%PC) para las mezclas optimizadas de CAA-PCMC (adaptado de [29]).

Al comparar las pastas de CAA-PCMC optimizadas con respecto del CP, la emisión de CO_2 , el consumo de energía y el costo de producción se puede disminuir hasta en un 75.1%, 41.1% y 42.6%, respectivamente; mientras que, con

relación en la pasta del CAA-MC, la disminución alcanza el 51.6%, 53.8% y 57.5%, respectivamente [21]. Esto corrobora la idoneidad de las mezclas para disminuir el impacto ambiental asociado a los materiales cementantes. No obstante, no existen parámetros que evalúen el impacto ambiental tomando en cuenta simultáneamente el efecto de la pureza del MC sobre el proceso de calcinación o evitar el uso del curado por temperatura durante la elaboración de las pastas de CAA-PCMC, el diseño eficiente, la optimización de la composición química, las propiedades mecánicas y la durabilidad; por lo que en esta investigación se propone un enfoque para conseguirlo.

Por otra parte, al incorporar en la matriz las cantidades de arena de origen calcáreo en proporción agregado:cementante de 3:1, 5:1 y 7:1, estos morteros de CAA-MC alcanzaron resistencias de hasta 57, 43 y 30 MPa a 28 días de curado en función de las relaciones molares, es decir, si la relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ tenía un valor de 3.0 o 3.3 para una relación fija de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.85$, mientras que la pasta de referencia alcanzó 85 y 99 MPa, respectivamente (Figura 3.3) [9].

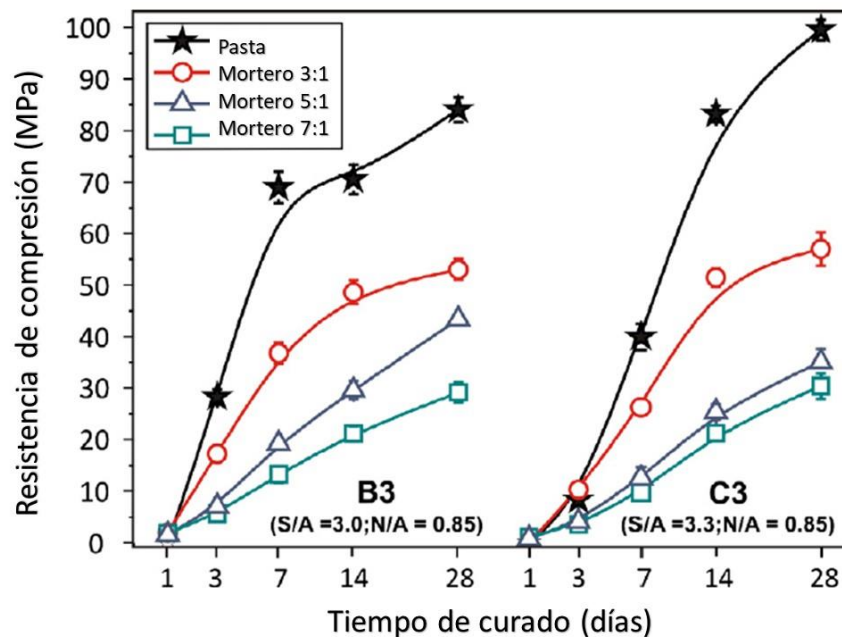


Figura 3.3. Resistencia de compresión en función del tiempo para pastas y morteros de CAA-MC (adaptado de [9]). S/A: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; N/A: $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Esto implicó un porcentaje de reducción (%r) con respecto de su pasta de referencia entre $36.5\% < \%r < 42.4\%$ para los morteros con las mayores resistencias con una proporción 3:1; se debe mencionar que el MC utilizado en esta investigación fue de baja pureza, con un contenido de alúmina de 22.9%. En cuanto a los morteros de CAA-PCMC elaborados con metacaolín de 90% de pureza [15], se reportó que al incorporar un contenido de $20\% < PC < 60\%$ y arena de origen calcáreo en proporción 3:1, se alcanzaron resultados entre $38 \text{ MPa} < RC < 58 \text{ MPa}$ a los 28 días de curado. En este caso, las pastas de referencia alcanzaron resultados entre $49 \text{ MPa} < RC < 61 \text{ MPa}$, lo cual implicó porcentajes de reducción con respecto de sus pastas de referencia entre $38.7\% < \%r < 14.7\%$ para los morteros asociados con las resistencias más altas con contenidos de PC de 60% y 20%, las cuales utilizaron relaciones de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.17$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.08$ para ambos %PC (Figura 3.4).

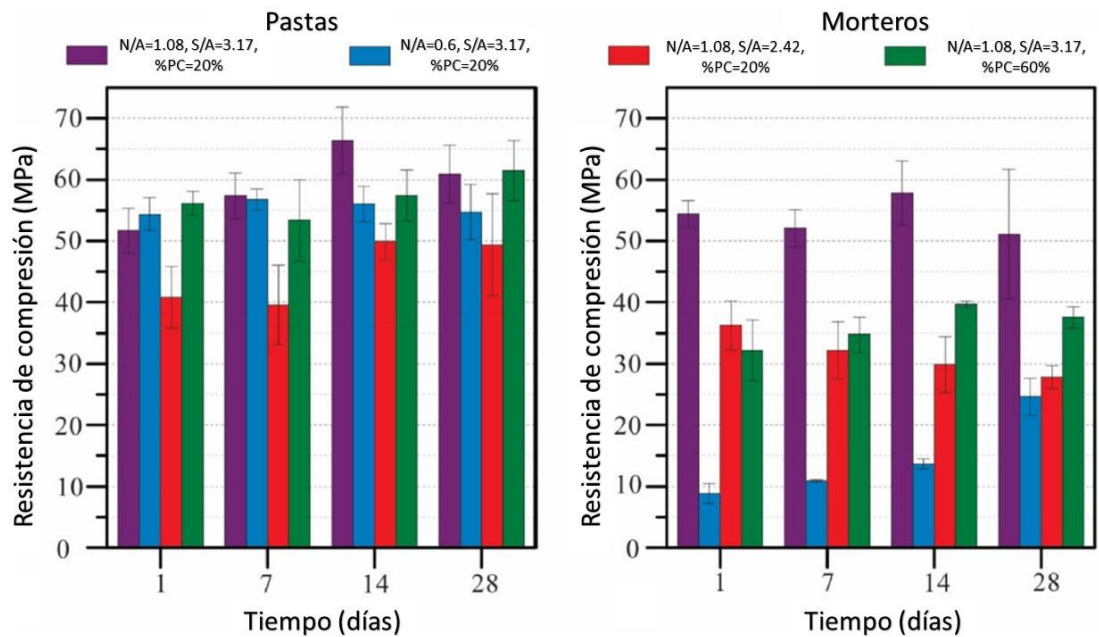


Figura 3.4. Desarrollo de la resistencia para pastas y morteros elaborados con CAA-PCMC (adaptado de [15]). S/A: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; N/A: $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Esto sugiere que los CAA-PCMC pueden contener la reducción de la resistencia debido a la cantidad de agregado adicionado de una forma similar o mejor que los CAA-MC. Estos resultados fueron adecuados para los CAA-MC con un grado de pureza de MC bajo, lo cual sugiere que los CAA-PCMC pueden obtener resistencias similares al variar esta propiedad. Además, cabe mencionar que los moteros de CAA-PCMC se elaboraron sin optimizar su composición química mediante algún método como el MSR, por lo que se podría esperar que estos materiales alcanzaran resistencias aún más altas.

En consecuencia, estas investigaciones sugieren que los CAA-PCMC tienen potencial para ser una alternativa al CP y son una propuesta de material diseñado bajo un criterio multidimensional que consideró el desempeño mecánico del sistema cementante, pero también la abundancia de los precursores, el impacto ambiental de las materias primas, la reducción de las emisiones del CO₂, el consumo energético y el costo de producción.

Además, las características de los precursores sugieren la posibilidad de escalar industrialmente la producción de estos CAA utilizando la infraestructura actual del CP debido a la similitud en el procesamiento [21,66]. Por otra parte, no existe en la bibliografía revisada reporte del comportamiento mecánico, el método de diseño y optimización de pastas de CAA-PCMC elaborados con MC de pureza menor que el 90%, de los efectos e interacciones entre los factores de diseño experimental, las impurezas no reactivas, el grado de pureza del metacaolín o el efecto de la relación agua/cementantes (a/cm). Además, tampoco existen modelos de correlación multivariable que permitan la predicción y optimización de las propiedades mecánicas como la RC con certeza estadística que permitan un diseño robusto y eficiente.

No obstante, se pueden encontrar diferencias en las propiedades de los cementos con base en CP como los LC³ y CAA-MC al comparar diversos estudios en función de la pureza del MC utilizada, las cuales se asocian con un efecto de

dilución causado por las impurezas en el material (principalmente, cuarzo, anatasa, así como arcillas de illita o montmorillonita), un menor grado de reactividad del metacaolín y la formación de fases inestables en la matriz [67-73].

Por ejemplo, D. Mierzwinski y col. [65] estudiaron el efecto sobre las propiedades microestructurales, térmicas y mecánicas a partir de tres fuentes de metacaolín con diferentes grados de pureza, los cuales presentaron contenidos de alúmina de 32%, 39% y 42% en peso. Los resultados mostraron que la temperatura máxima (T) alcanzada durante la geopolimerización varió entre $348.1 \text{ K} < T < 362.8 \text{ K}$, la microestructura mostró diferentes grados de porosidad y la resistencia varió entre $56.3 \text{ MPa} < RC < 4.2 \text{ MPa}$, siendo el MC de mayor pureza el que mostró la mayor temperatura y resistencia, así como la menor porosidad, lo cual fue atribuido al mayor grado de reactividad en el material.

Asimismo, Avet y col. [68] estudiaron y modelaron el efecto sobre el grado de reactividad de las mezclas con base en diferentes tipos de análisis para seis fuentes de MC, las cuales tenían purezas entre el $15\% < MCp < 94.2\%$ (Figura 3.5). Los resultados mostraron que el grado de reacción del MC obtenido por métodos gravimétricos aumentó conforme la pureza era mayor, esto puede asociarse con un mayor desarrollo de resistencia del sistema cementante conforme aumentó el tiempo de curado.

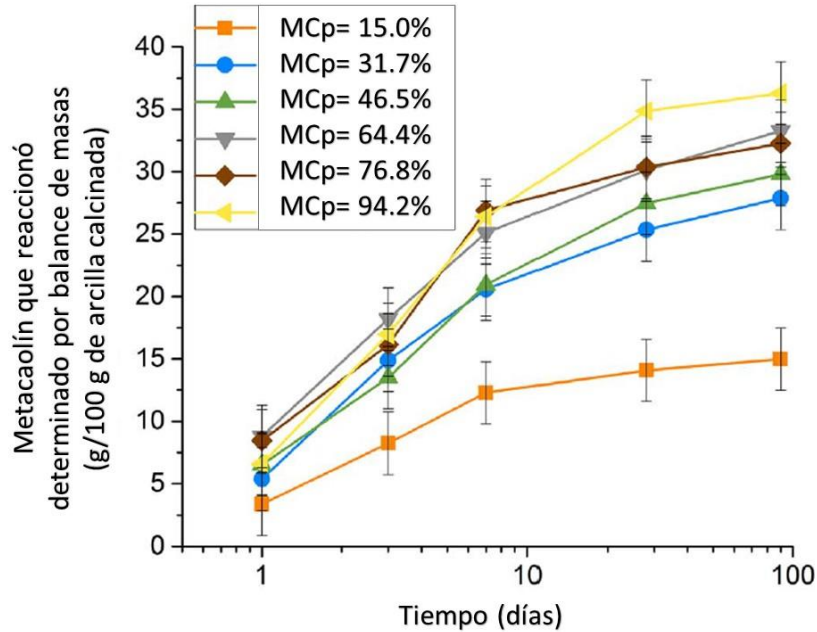


Figura 3.5. Cantidad de metacaolín que reaccionó determinado por balance de masas a 1, 3, 7, 28 y 90 días en función de la pureza del metacaolín (MCp) para diferentes mezclas cementantes (adaptado de [68]).

3.2.1. Diseño y optimización de las mezclas de CAA-PCMC por medio del método de superficie de respuesta.

El método de diseño de mezclas de CP se realiza comúnmente por medio de estándares como el ACI-211.1 o el ACI-318, basándose en el peso estimado de la mezcla por unidad de volumen, tomando en cuenta los requisitos de consistencia, trabajabilidad, resistencia y durabilidad [24,45,47]. La obtención del proporcionamiento de mezclas es un proceso que consiste en pasos dependientes entre sí: la selección de los ingredientes adecuados (cemento, agua, aditivos, etc.) y la determinación de sus cantidades relativas para producir

una mezcla de propiedades deseadas con base en relaciones que involucran la cantidad de agua, agregados, etc.

La Figura 3.6 muestra un ejemplo de las correlaciones establecidas por el ACI para obtener un valor aproximado para la relación a/c en función del requerimiento de resistencia de un concreto, el cual puede utilizarse como punto de partida del diseño de mezclas.

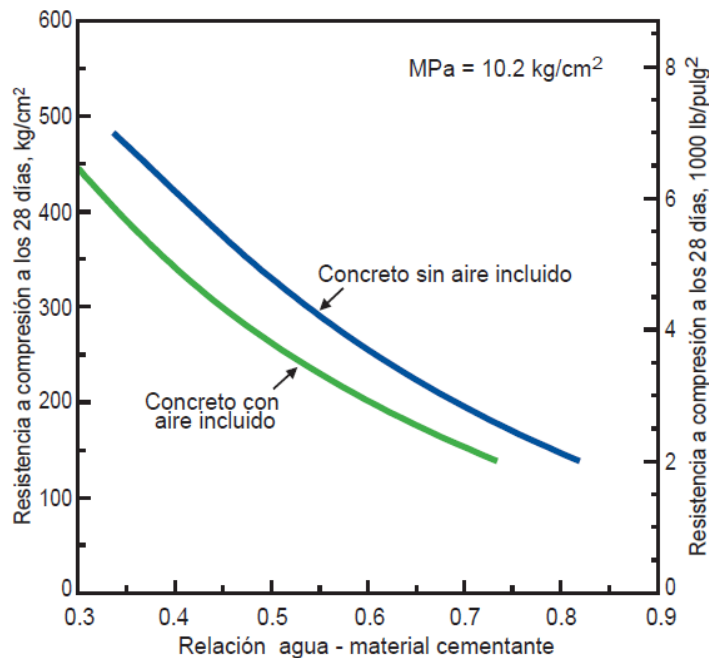


Figura 3.6. Correlación entre la resistencia de compresión y la relación agua/cemento Portland utilizada para el diseño de concreto según el ACI 211.1 (adaptado a partir de [24]).

Por otro lado, el diseño de los CAA-PCMC se realiza a partir de las relaciones molares y la cantidad de PC, pero en este caso la determinación del proporcionamiento y dosificación de los ingredientes se ve afectada por la interacción química entre los materiales durante el mezclado, la elaboración de la solución alcalina y los tiempos de elaboración, lo cual requiere de una metodología diferente a la utilizada para el CP. Esto es debido a fenómenos como la disolución de las hojuelas de NaOH en la solución de WG, las cuales cambian

su densidad durante la solvatación de los iones de Na, lo cual no permite el cálculo del proporcionamiento directamente a partir la densidad de las materias primas como en el caso del CP [35-38], sino que la determinación de la densidad de la solución alcalina es necesaria. Adicionalmente, no existen estándares de referencia que correlacionen las propiedades con las variables de diseño para estos cementantes.

El diseño de mezclas propuesto en la bibliografía para las pastas de CAA-PCMC se basa en métodos de análisis estadístico y diseño de experimentos, el cual requiere del diseño central compuesto (DCC) y el MSR para realizar un análisis sistemático que es capaz de [21,37,67]:

- i) Abarcar un amplio rango de estudio para los factores, aunque se utilicen pocos niveles, siempre y cuando su selección se fundamente adecuadamente a través de los reportes previos.
- ii) Es suficiente en términos de la potencia del diseño para estudiar los efectos e interacciones de forma que se obtenga una comprensión significativos de las tendencias en el comportamiento evaluado.
- iii) Puede realizarse con un número mínimo de experimentos, lo cual permite simplificar el estudio de sistemas complejos y el ahorro en costos y tiempos asociados con la experimentación.
- iv) Permite modelar una región de factores/niveles con el fin de predecir y optimizar una variable de respuesta de forma tan precisa y robusta como se requiera, lo cual involucra el uso de puntos centrales en el DCC.

Por todo lo anteriormente descrito, es posible mejorar la predicción matemática del modelo de correlación generado con respecto de otros diseños de experimentos como el diseño factorial n^k . No obstante, cabe recordar que esta metodología de diseño se estableció para una pureza alta de metacaolín, por lo que no se consideró el efecto de las impurezas, el grado de reactividad del MC u otros factores. Por lo tanto, se requiere la introducción de una metodología complementaria, basada en el concepto de la compensación molar para poder diseñar las propiedades de interés en función de diferentes purezas de MC y los factores de diseño asociados con esta variación, lo cual permite establecer el proporcionamiento inicial que precede a la aplicación del DCC y el subsecuente modelamiento por medio del MSR.

Se ha reportado que un DCC a partir de 15 corridas experimentales permite la robustez suficiente para modelar la RC de las pastas de CAA-PCMC usando un MC de alta pureza, lo cual requiere cinco niveles en el diseño (codificados como $-\alpha$, -1 , 0 , $+1$, $+\alpha$) para tres factores de estudio [4,21,41]. Este diseño se representa de la forma $2^3 + 2(3) + 1$ con un $\alpha = \pm 2$ y la distribución espacial mostrada en la Figura 3.7, donde cada punto representa un experimento de la matriz experimental detallada en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Matriz experimental del diseño central compuesto.

Formulación	PC (%)	Na ₂ O/ Al ₂ O ₃	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	Formulación	PC (%)	Na ₂ O/ Al ₂ O ₃	SiO ₂ / Al ₂ O ₃
E1	20	0.6	2.42	E9	0	0.84	2.8
E2	60	0.6	2.42	E10	80	0.84	2.8
E3	20	1.08	2.42	E11	40	0.36	2.8
E4	60	1.08	2.42	E12	40	1.33	2.8
E5	20	0.6	3.17	E13	40	0.84	2.05
E6	60	0.6	3.17	E14	40	0.84	3.54
E7	20	1.08	3.17	E15	40	0.84	2.8
E8	60	1.08	3.17				

Por otra parte, el modelo de regresión obtenido a partir del MSR puede ajustar una tendencia cuadrática en los resultados experimentales, lo cual es típico en los sistemas donde existe un punto de saturación para la relación entre los factores y la variable de respuesta, asociando un valor máximo en la curva de tendencia [21,41,68]. El modelo de regresión para el MSR se muestra en la se basa en la Ec. (3.2.1):

$$y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_1^2 + \beta_3x_2 + \beta_4x_2^2 + \dots + \beta_{10}x_5^2 + \beta_{11}x_1x_2 + \beta_{11}x_1x_3 + \dots + \beta_{20}x_4x_5 \quad \text{Ec. (3.2.1)}$$

donde y es la variable de respuesta de la resistencia de compresión, x_1, x_2, \dots, x_5 son los factores (%PC, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) y $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_{20}$ son coeficientes obtenidos a partir del modelo de regresión.

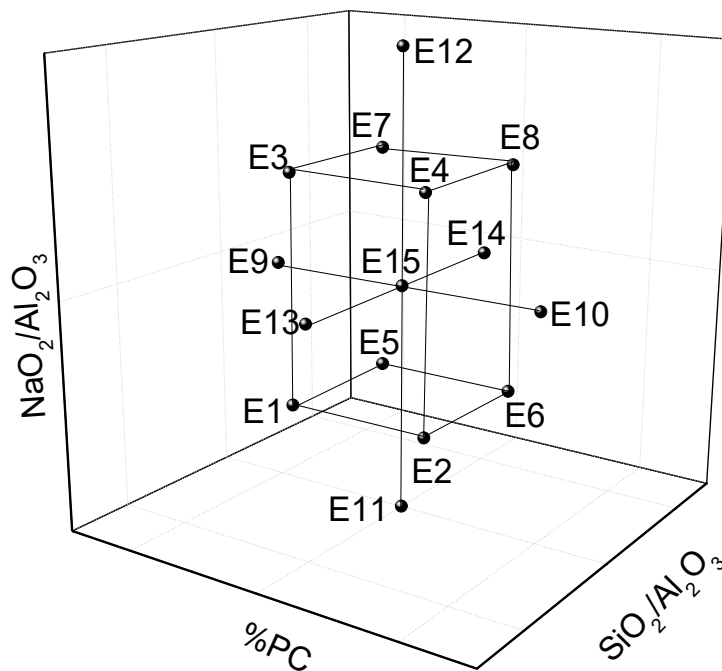


Figura 3.7. Distribución espacial de la matriz del diseño central compuesto [4,57].

Los términos de este modelo están relacionados con los efectos lineales, cuadráticos o las interacciones (dobles, triples, etc.) en la correlación evaluada; adicionalmente, la magnitud de los coeficientes del modelo muestra la importancia asociada con el efecto de los factores e interacciones y, por lo tanto, es posible determinar la jerarquía relativa del impacto sobre la variable de respuesta al comparar el valor entre los coeficientes [57].

Con respecto del procedimiento de optimización de la variable de respuesta, la función de deseabilidad se utiliza como un valor de referencia para determinar en qué medida los valores de los factores obtenidos a partir de la optimización satisfacen la condición especificada (p.ej., maximizar el valor de la RC), lo cual se evalúa entorno a un valor objetivo. Si la respuesta no puede cumplir el requisito especificado, la deseabilidad d_i tiende a cero; mientras que, d_i será cercano a 1 conforme el resultado de la optimización se aproxima al cumplimiento de la especificación de resistencia solicitada; el valor objetivo puede ser la resistencia máxima que el sistema cementante alcanzó u otra resistencia de interés [41,51, 57].

La función de deseabilidad se muestra en la Ec. (3.2.2):

$$d_i(Y_i) = \left\{ \begin{array}{c} 0 \\ \left(\frac{Y_i - L_i}{T_i - L_i} \right) \\ 1 \end{array} \right\}$$

$$d_i = 0 \text{ si } Y_i < L_i; \quad d_i = 0 - 1 \text{ si } L_i \leq Y_i \leq T_i; \quad d_i = 1 \text{ si } Y_i > T_i \quad \text{Ec. (3.2.2)}$$

donde L_i representa el límite inferior (definido por el investigador) y T_i representa el valor objetivo de la variable de respuesta; un valor igual o mayor que T_i se considera aceptable y un valor menor que L_i es inaceptable.

3.3. La reactividad del metacaolín y la metodología de diseño por compensación molar.

El metacaolín ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) es un aluminosilicato que le debe su reactividad a la estructura amorfa que resulta después de la transformación de fase por activación térmica del caolín ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), la cual desorganiza la estructura cristalina del material haciéndolo más susceptible al ataque químico en medios alcalinos y liberando especies de aluminio y silicio de su estructura atómica [26-29]. En general, el caolín es una arcilla formada por capas intercaladas de átomos coordinados en estructuras tetraédricas y octaédricas; las primeras están asociadas con átomos de silicio en su centro que están coordinados por átomos de oxígeno, mientras que, las capas de octaedros están asociadas con átomos de aluminio coordinados por átomos de oxígeno e hidroxilos (Figura 3.8) [31-33].

Después de la activación térmica, conforme avanza la deshidroxilación del caolín, esto implica que la coordinación del aluminio disminuye de VI a IV en función de la temperatura, coexistiendo fracciones de aluminio con los diferentes números de coordinación; de tal forma que la fracción con número de coordinación de IV y V es mayor conforme la temperatura es más cercana a los 800°C [47-49].

Se reportó que una combinación de aproximadamente 26%, 41%, 23% para las estructuras con base en aluminio asociadas con los números de coordinación IV, V y VI, respectivamente, alcanzó la mayor reactividad en solución alcalina de silicato de sodio, logrando un máximo en la resistencia de

compresión de 35 MPa para mezclas de CAA-MC; esto sucedió con un MC activado por temperatura cerca de los 750°C, resaltando que las estructuras con base en aluminio en coordinación IV alcanzaron el mínimo de concentración [33,48-51].

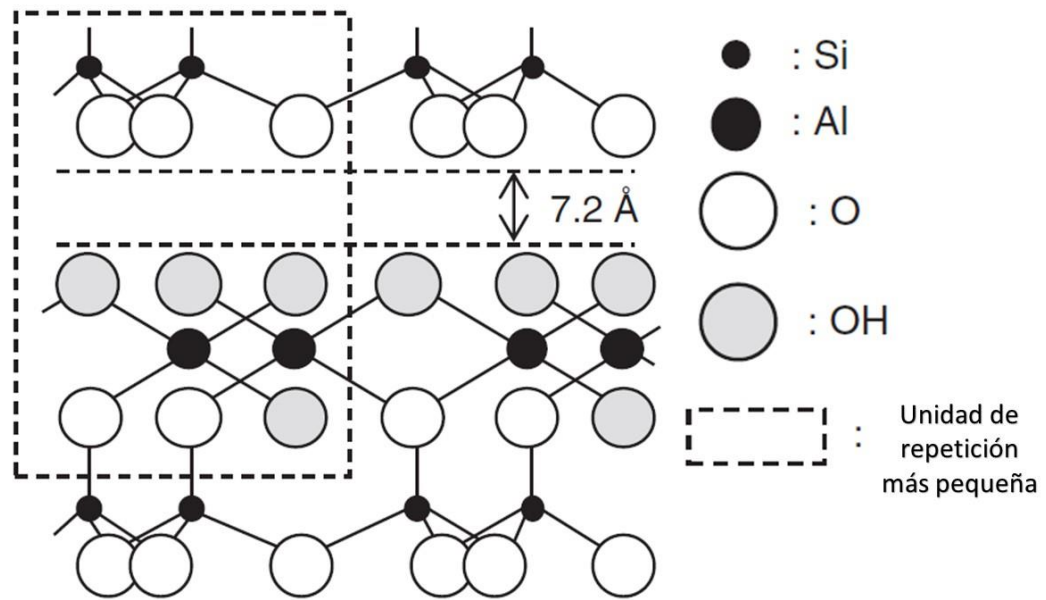
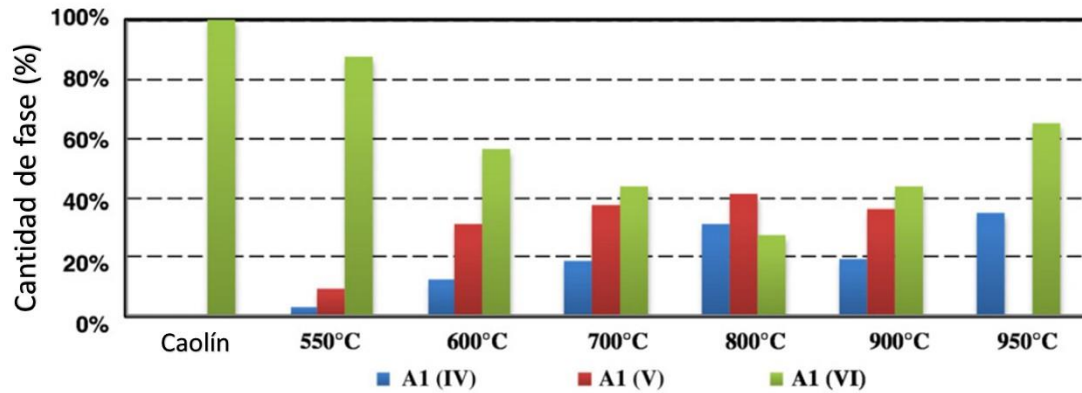


Figura 3.8. Estructura del caolín (adaptado a partir de [32]).

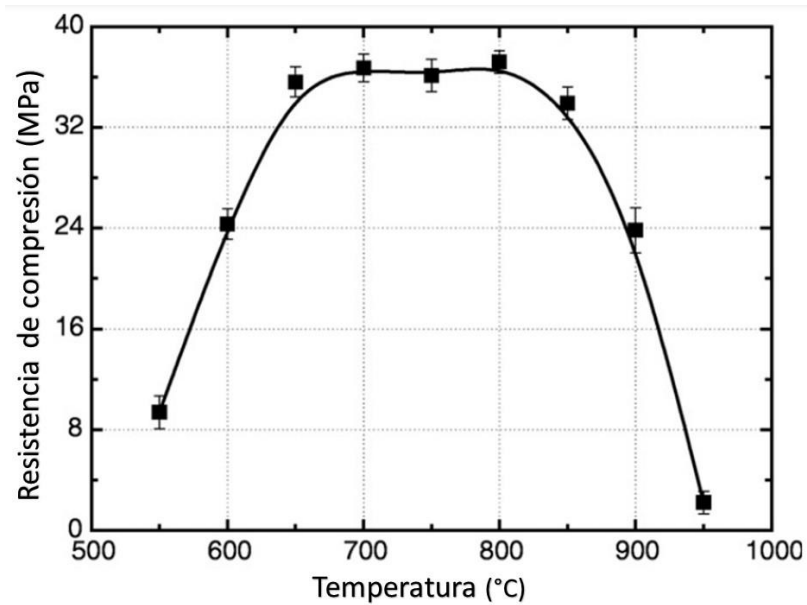
Una temperatura mayor o menor que ésta, causa el detrimento de la resistencia de compresión y el aumento de las estructuras con base en aluminio con número de coordinación IV, indicando que el metacaolín no obtuvo la suficiente deshidroxilación (<650°C) o que se recristalizó (>800°C), lo cual se asoció con una capacidad disminuida de disolución del Al (Figura 3.9).

La versión comercial del caolín normalmente contiene impurezas como el cuarzo y la anatasa, los cuales son materiales que también sufren una transformación de fase a medida que se eleva la temperatura. Por ejemplo, la anatasa comienza su transformación en la fase de rutilo entre los 500-600°C, mientras que el cuarzo cambia a la fase de tridimita cerca de los 870°C; no

obstante, no existe reporte de que estas fases presenten reactividad en los medios alcalinos utilizados en los CAA [28,34,50].



(a)



(b)

Figura 3.9. (a) Combinación de estructuras base aluminio con número de coordinación IV, V y VI y (b) resistencia de compresión en función de la temperatura para cementos activados alcalinamente base metacaolín (adaptado a partir de [33]).

Por lo anteriormente descrito, ya que la activación alcalina del MC comienza típicamente con el ataque químico provocado en las estructuras con base en aluminio, el grado de geopolimerización en el CAA depende en gran medida de su concentración, de tal forma que una menor pureza asociará una menor cantidad de alúmina, lo cual lleva a un menor grado de reacción con respecto de un MC de mayor pureza [46-49]. Esto se representa en la Figura 3.10, donde se compara la cantidad de moles de alúmina, sílice e impurezas para un metacaolín de alta y de media pureza.

En la sección 3.2 se analizó que existen reportes independientes entre ellos en los que se estudian CAA-MC de purezas diferentes [4,9,15,16,24,38,55,65,68], pero no se encontró algún estudio que proponga una metodología general para diseñar CAA utilizando diferentes grados de pureza de MC o que relacione la pureza con el grado de reacción del cementante.

No obstante, ya que se observó que la pureza del metacaolín (MCp) puede estar limitando el desarrollo de resistencia de los CAA-MC para formulaciones similares, independientemente del activador alcalino que se utilice. Esto lleva a considerar la MCp como una variable de diseño de los CAA-PCMC, el cual debe estudiarse en conjunto con los cambios introducidos en las formulaciones debido a su variación, tales como las cantidades de impurezas, la demanda de agua asociada con estos materiales, etc.

Las formulaciones de CAA se pueden diseñar con base en las relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$; pero si se suponen dos formulaciones, una con mayor MCp (formulación A) que la otra (formulación B), la última tendrá una desventaja para desarrollar resistencia debido a una menor cantidad de fase reactiva del MC.

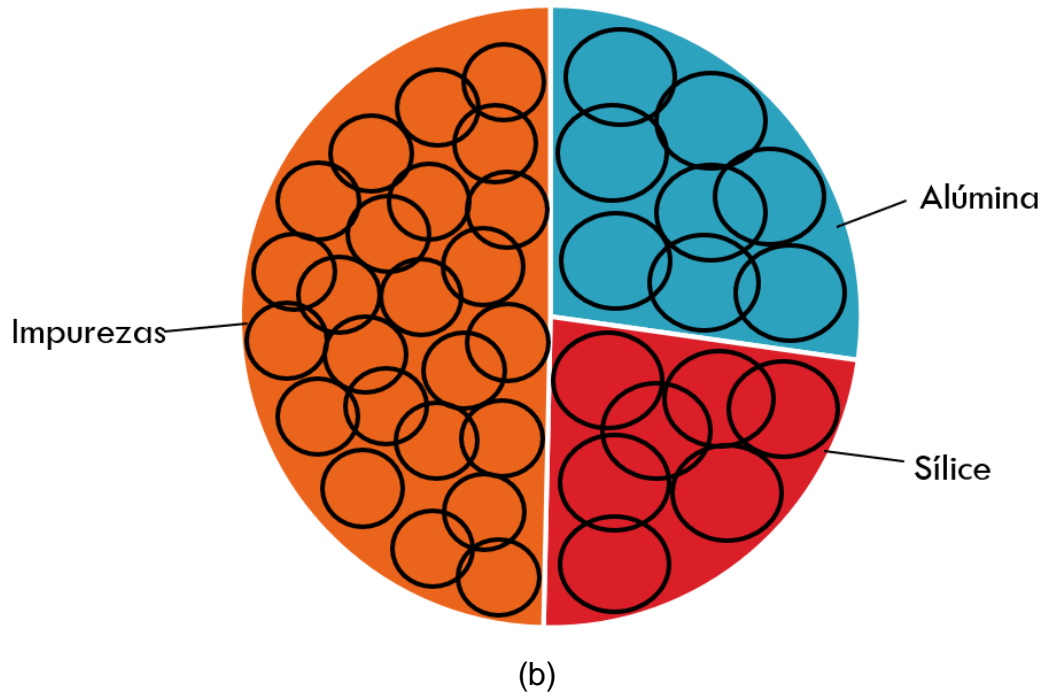
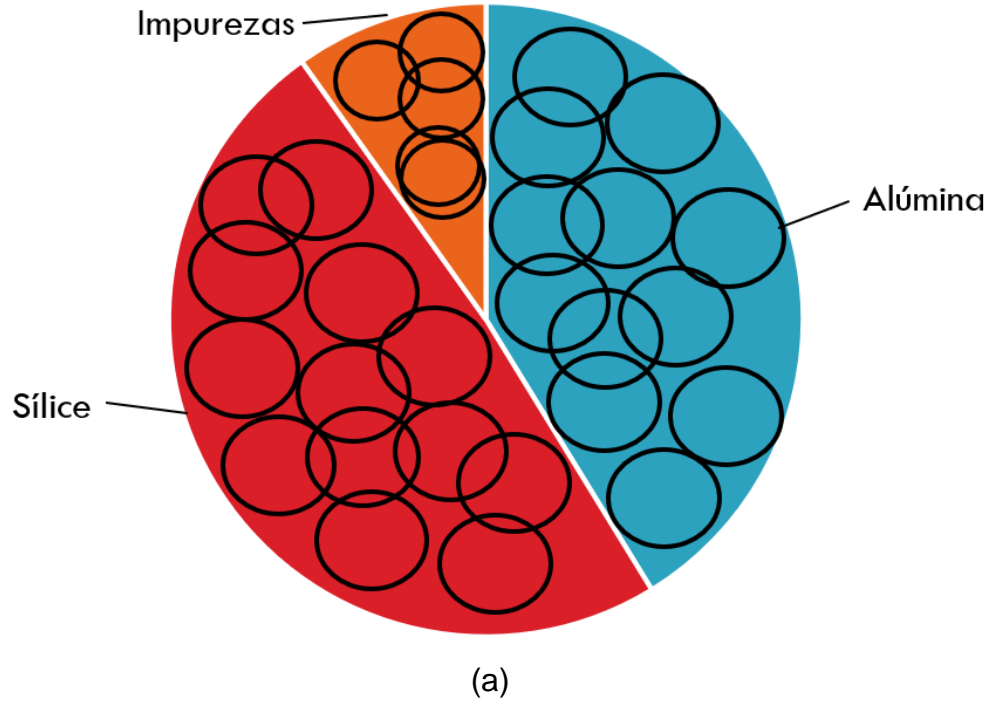
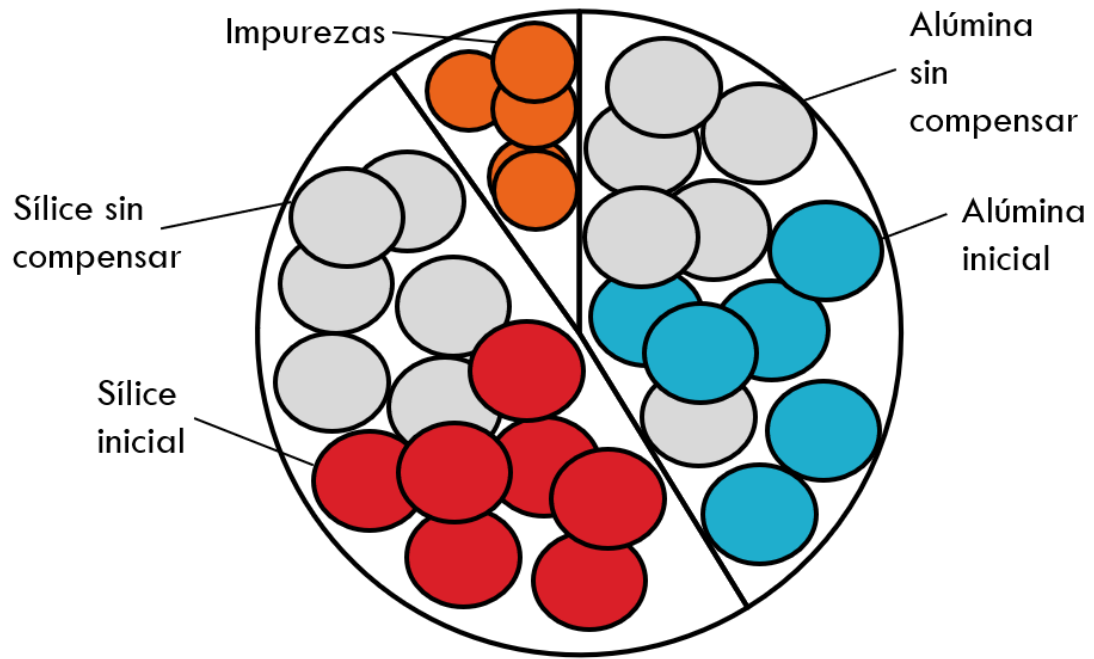


Figura 3.10. Representación de los moles de alúmina, sílice y de las impurezas en mezclas de cemento alcalino asociados con el metacaolín de (a) alta y (b) media pureza.

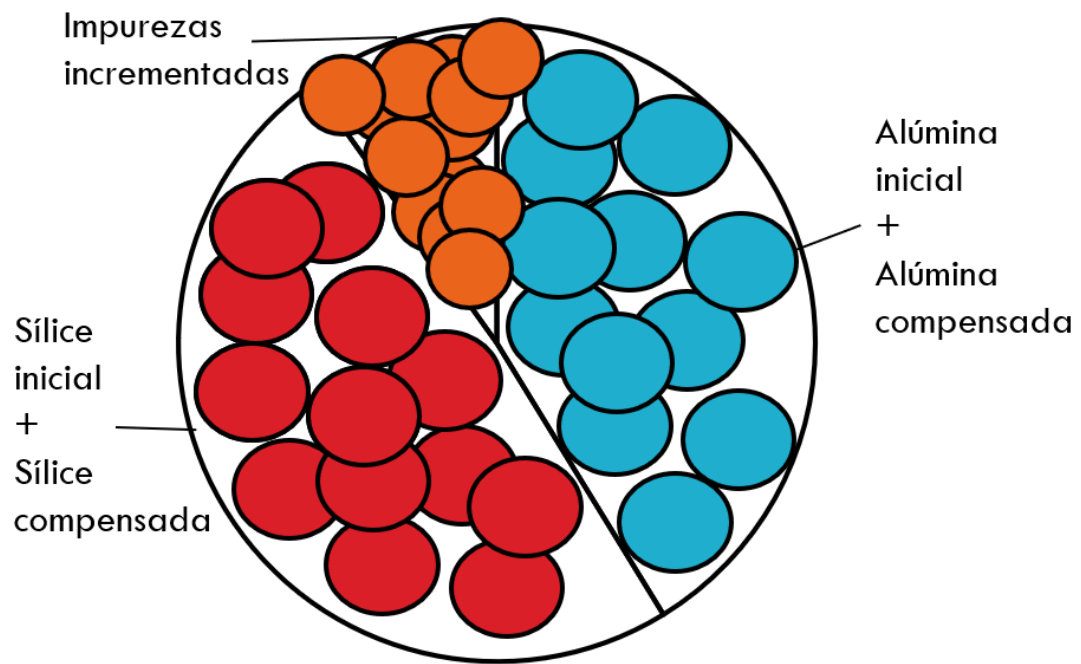
Por lo tanto, con el fin de igualar las relaciones molares de la formulación A y B (lo cual implicaría empatar las fases reactivas en ambas formulaciones), se puede aumentar la cantidad de MC de menor pureza en la formulación B, incrementando así la cantidad de moles de sílice y alúmina con respecto de una cantidad fija de Na_2O . De esta manera, se podrían igualar las relaciones molares para la formulación A y B en CAA elaborados con media y alta pureza de MC, todo lo cual se referirá de aquí en adelante como compensación molar. Sin embargo, se debe tomar en cuenta que el aumento de la cantidad de MC en la formulación B implicaría una mayor cantidad de impurezas en el sistema cementante, como se esquematiza en la Figura 3.11.

Consecuentemente, el presente trabajo propone tanto el concepto de compensación molar, como una metodología de diseño con base en éste para las formulaciones que utilicen MC de diferentes grados de pureza, el cual debe tomarse en cuenta antes de aplicar el diseño experimental por DCC y el MSR. Este ajuste debe resultar en el incremento de la resistencia mecánica hasta un máximo según la capacidad para cada sistema cementante en función de la MC_p , lo cual lleva a la consideración del efecto de dilución o de relleno que se puede esperar debido a las impurezas que no reaccionen durante la geopolimerización.

De esta manera se pretende contribuir con las bases para establecer una metodología general que pueda extenderse a más grados de pureza en futuros trabajos para pastas, morteros o concretos, ya sea para CAA-PCMC o para otros tipos de CAA que utilicen MC como precursor.



(a)



(b)

Figura 3.11. Representación de los moles de alúmina, sílice y de las impurezas en mezclas de cemento alcalino asociados con el metacaolín de media pureza (a) por compensar y (b) compensada.

3.4. Pureza del metacaolín.

Industrialmente existen diferentes grados de pureza para el metacaolín en función del yacimiento de caolín del que proviene o el procesamiento recibido para disminuir las impurezas en el material tales como la molienda, la desfloculación, la sedimentación, la decantación, la filtración y la calcinación [19-24]. Así, como se indicó anteriormente, la pureza es un parámetro que hace referencia a la fracción del material que corresponde a la fase de metacaolín efectiva en el material, es decir a la fase amorfa o reactiva de $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

Por lo tanto, la estequiometría del MC implica una relación de masas de $SiO_2/Al_2O_3 = 1.18$, ya que idealmente el MC contiene en peso un 54.1% de sílice y 45.90% de alúmina (si se considera un peso molecular de 60.08 y 1010.96 g/mol para la sílice y alúmina, respectivamente) [21-24]. Por ejemplo, un metacaolín de 90% de pureza indica que en el material existe un 90% de $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ y que el 10% son impurezas; de este modo, aproximadamente el 48.69% es sílice, el 41.31% es alúmina y el 10% son impurezas tales como caolín sin transformar, otras arcillas, TiO_2 , cuarzo, etc.

En el contexto de controlar la composición química del CAA, se entiende que el grado de pureza del MC es un parámetro imperante, por lo que es necesario conocer las diferentes maneras de obtenerlo en caso de desconocer su valor, las cuales son normalmente complementarias. A partir de ensayos de composición química es posible obtener el porcentaje en masa de sílice y alúmina en el MC, tales como: fluorescencia de rayos X (FRX), absorción atómica (AA) y plasma acoplado inductivamente (ICP); sin embargo, para un material de pureza

menor al 100%, la cantidad de sílice o alúmina estimada puede pertenecer a varias fuentes, como por ejemplo: i) la sílice del MC, ii) la sílice asociada con impurezas como cuarzo, iii) alúmina libre o iv) incluso a otra fuente de aluminosilicato tal como otra arcilla [18-22].

Por lo tanto, se requieren otras técnicas de caracterización como la DRX para determinar si las fases presentes en el MC no incluyen otras fuentes de aluminosilicatos. Si se corrobora que no hay otras fases asociadas con la sílice o la alúmina, se puede considerar que la concentración obtenida mediante el análisis composicional de la alúmina pertenece a la fase reactiva del MC y se puede estimar el porcentaje de sílice asociado por estequiometría [14-18]. El resto de la sílice estimada en el análisis composicional se puede considerar cuarzo si el DRX muestra su presencia como la única fuente adicional de SiO₂.

Igualmente, el DRX permite conocer el grado de pureza del metacaolín a partir del cálculo del grado de cristalinidad o amorficidad en el patrón, así como de un análisis de deconvolución [25-29]. De este modo se puede obtener una estimación de las áreas en el patrón asociadas con las fases cristalinas y los halos de amorficidad para estimar el grado de pureza. Similarmente, se pueden obtener los porcentajes de las impurezas cristalinas como el cuarzo por medio de refinamiento de Rietveld o análisis de deconvolución [35-38].

Otra técnica que puede utilizarse para conocer el grado de pureza del MC es análisis termogravimétrico (ATG) [27-32], por medio de comparar las pérdidas por deshidroxilación del MC 100% puro $M_{max} = 13.76-17.0\%$ a través de la Ec. (3.4.1):

$$\%MC_D = 1 - \left(\frac{M}{M_{max}} \right) \quad Ec. (3.4.1)$$

donde $\%MC_D$ es el grado de pureza del MC y M es la pérdida de peso residual después de la calcinación. Otra manera de calcular la pureza del MC es la Ec. (3.4.2):

$$\%MC = (\%_{CL-OH, inicial}) \left(\frac{PM_{MC}}{2PM_{H_2O}} \right) \left(\frac{100}{100 - \%_{CL-OH, inicial}} \right) - (\%_{CL-OH, calcinado}) \left(\frac{PM_{MC}}{2PM_{H_2O}} \right) \quad Ec. (3.4.2)$$

donde $\%MC$ es el porcentaje en peso del MC después de la calcinación a una temperatura dada, $\%_{CL-OH, inicial}$ es el porcentaje de pérdidas de agua por deshidroxilación del caolín a partir del ATG, $\%_{CL-OH, calcinado}$ es el remanente de pérdidas de agua asociado con el caolín sin calcinar, PM_{MC} y PM_{H_2O} son los pesos moleculares del MC (258.16 g/mol) y del H₂O (18.02 g/mol), respectivamente.

3.5. Activación térmica del caolín y optimización de la ruta de calcinación.

La transformación de fase del caolín en metacaolín por activación térmica ocurre entre los 400°C-800°C y se caracteriza por un proceso de tres pasos que incluye la destrucción de la estructura laminar del caolín (CL), la deshidroxilación y la recombinación de sílice y alúmina en la estructura amorfa del metacaolín [34-36]. La secuencia de estos pasos, su cinética y mecanismo se ven afectados por la tasa de calentamiento, el contenido de caolín inicial, así como la cantidad y la naturaleza de las impurezas en el material.

Por lo tanto, cada tipo de CL requiere un ajuste en su ruta de activación térmica para lograr la máxima cantidad de fracción reactiva después de la

transformación de fase. Existen reportes independientes utilizando diferentes grados de pureza de MC que muestran, tanto para mezclas con CP como de CAA, que una temperatura cercana a los 700°C (650-800°C) tiende a presentar el mejor grado de reactividad, lo cual puede asociarse con una combinación de estructuras de aluminio con número de coordinación de 4, 5 y 6 como se detalló en la sección 3.3 [30-33]. Sin embargo, Escalante y col [4] reportaron que la ruta de calcinación de 750°C por 4h para el MC de alta pureza obtenido en el norte del México fue útil para elaborar las pastas de CAA-PCMC; desafortunadamente, no se proporcionaron mayores detalles con respecto de los criterios utilizados para la selección de este procedimiento.

Por su parte, Vázquez y col. [11,12] siguieron la misma ruta de calcinación para obtener MC a partir de un caolín de media pureza con una concentración de alúmina de 23.11% de acuerdo con el análisis composicional, el cual también fue obtenido en el norte de México. El proceso de calcinación incluyó la realización de dos pruebas adicionales a 5 y 6h de activación térmica, a partir de las cuales se concluyó que un tiempo mayor que 4h no implicaba un cambio en el material. Esto se determinó con base en un criterio de comparación para los patrones de DRX, observándose la disminución en los picos de difracción del caolín (Figura 3.12).

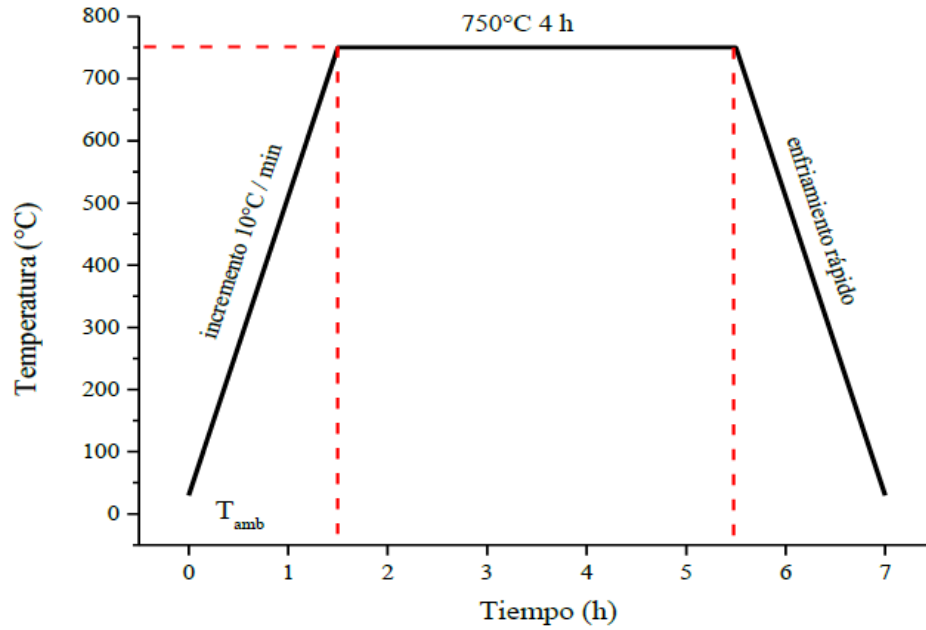
No obstante, debido a las diferencias de pureza entre los metacaolines utilizados en [21] y [11], las rutas de calcinación para maximizar la transformación de caolín a metacaolín podrían diferir; asimismo, a falta del reporte de más información, no es posible saber si tiempos inferiores que 4h no presentaron cambios en el material para ambos grados de pureza.

Por otra parte, el criterio basado únicamente en la evaluación cualitativa de los patrones de DRX es cuestionable debido a que existen reportes del seguimiento de la transformación de CL a MC en los cuales se aprecia que por encima de los 550°C los patrones suelen ser muy similares, sólo con pequeños

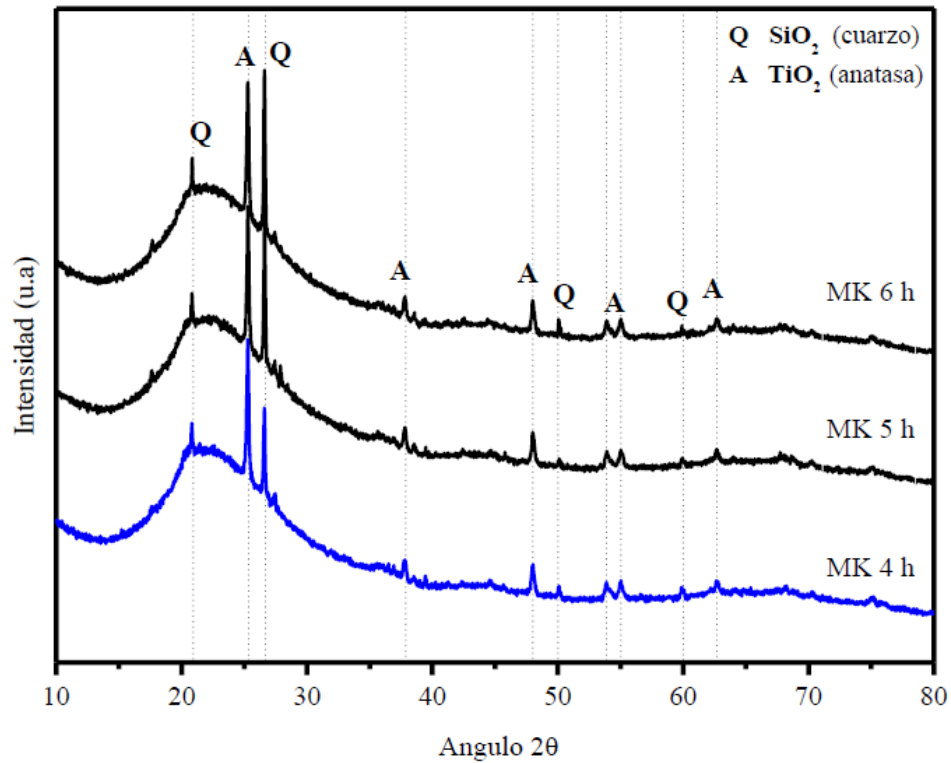
cambios en los ángulos de difracción de 12.5° y 25.1°; sin embargo, el proceso de deshidroxilación aún no está concluido [45-49]. De hecho, en los patrones reportados por [11] bajo este criterio, aun se observan cambios en el ángulo de 25.1° conforme se aplica un mayor tiempo de calcinación, lo que sugiere una falta de evidencia para determinar si la transformación de fase de caolín a metacaolín ha sido completada.

Por todo lo anteriormente descrito se propuso una metodología para determinar el proceso de activación del CL con base en criterios tanto cualitativos como cuantitativos, los cuales permitan la optimización de la transformación con confiabilidad estadística. Esto es por medio del seguimiento de los patrones de DRX y la determinación de la pérdida de peso por deshidroxilación del caolín; luego, se pueden evaluar diferentes tiempos de calcinación y determinar si existe diferencia estadísticamente significativa entre los cambios de masa.

Para la presente investigación se continuó utilizando la temperatura de calcinación de 750°C como una referencia comparativa de los trabajos anteriores; no obstante, en términos de economía circular es necesario estudiar también el efecto de diferentes temperaturas de calcinación en futuros trabajos para cada sistema de caolín utilizado con base en el procedimiento planteado en este trabajo, esto es con el fin de maximizar la activación del caolín de diferentes purezas y disminuir el impacto ambiental asociado con el procesamiento por calcinación. Por lo tanto, con esta aportación se pretende enriquecer la metodología de diseño eficiente de las pastas de CAA-PCMC.



(a)



(b)

Figura 3.12. (a) Ruta de calcinación del caolín utilizada en [11,21] y (b) DRX del MC calcinado por 4, 5 y 6h [11].

3.6. Características del activador alcalino en CAA-PCMC.

El activador alcalino utilizado en CAA-PCMC se elabora por medio de mezclar silicato de sodio + hidróxido de sodio + agua. Existen diferentes módulos o grados para el silicato de sodio (WG) y del hidróxido de sodio (NaOH), sin embargo, en las investigaciones de referencia de pasta y mortero de CAA-PCMC se utilizaron: WG en solución (29.85%SiO₂, 9.12%Na₂O y 61.03%H₂O, tipo O, módulo de silicato SiO₂/Na₂O= 3.22) y en hojuelas de NaOH (98% de pureza), con una densidad relativa de 2.13 y 1.41, respectivamente; mientras que el agua destilada se incorporó sólo para ajustar la relación a/cm dada una fluidez objetivo para la mezcla de 110 ± 5%. Además, el activador se elaboró 24h antes de mezclarlo con los precursores para elaborar el CAA-PCMC, esto con el fin de alcanzar el equilibrio térmico de 23 ± 3 °C (la temperatura ambiente) debido a la violenta reacción exotérmica entre el WG y el NaOH [4,9,11,12,21].

No obstante, no se ha reportado en la bibliografía revisada la presencia de precipitados en las soluciones alcalinas, lo cual es un tema clave para la elaboración de activadores de calidad suficiente sin afectar en detrimento las propiedades resultantes de los CAA en condiciones prácticas. Tampoco se han abordado los detalles acerca del manejo y las pruebas que se deben realizar asociadas con la carencia de una metodología de diseño de mezcla eficiente para estos cementantes, tales como el efecto del activador sobre la densidad del cementante y su predicción, así como la variación de la temperatura del activador después de su elaboración, etc.

Ya que el activador alcalino es la clave fundamental para la síntesis de los cementantes, es de interés controlar sus propiedades, tales como la homogeneidad de la solución, lo cual depende de factores como [55-57]: i) el procedimiento de mezclado que permita la correcta disolución del NaOH en la solución de WG; ii) la presencia de precipitados en la solución es una función de la temperatura, el pH y de la cantidad de agua; iii) la concentración de WG e NaOH puede saturar la solución y provocar la condensación de las especies de silicato. Por lo tanto, se estableció una metodología para identificar la naturaleza de los precipitados, así como las temperaturas y las concentraciones de los materiales que favorecen la condensación.

Otra propiedad de interés del activador alcalino es la densidad, ya que el diseño de mezcla requiere conocerla para determinar el proporcionamiento de mezcla. La densidad del activador puede conocerse por medio de métodos convencionales como la medición mediante un matraz de aforado, aunque la determinación de una gran cantidad de mezclas puede resultar un trabajo tedioso y un consumo importante de tiempo y de recursos, lo cual incide en la sostenibilidad del proyecto.

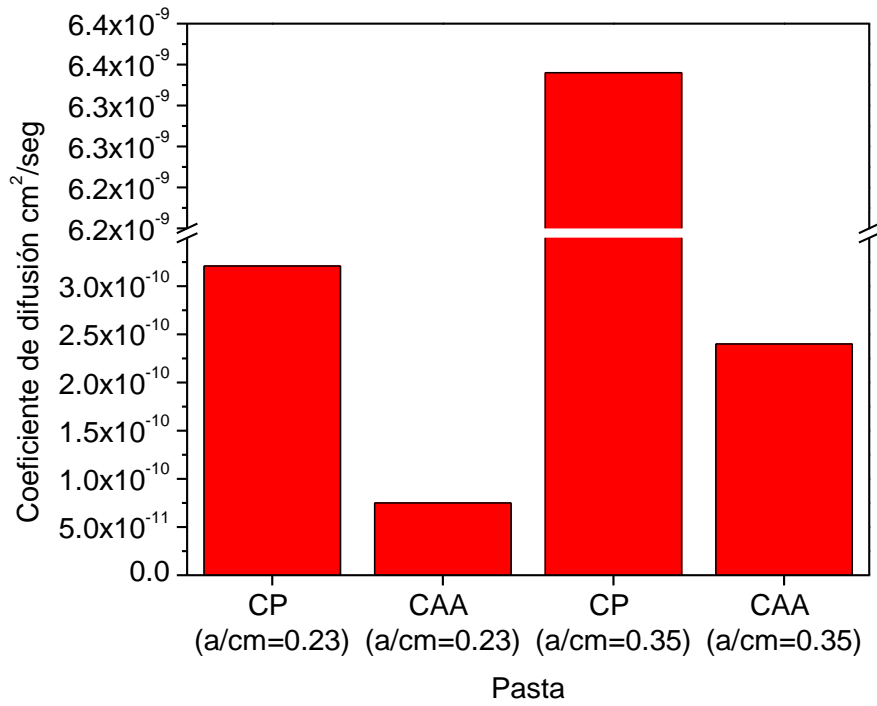
Por tanto, debido a la falta de reportes al respecto y en correspondencia con el desarrollo de una metodología de diseño de mezcla para las pastas de CAA-PCMC, se estableció también una metodología para modelar la densidad y facilitar su obtención, lo cual disminuye la experimentación, cumpliendo con la precisión que requieren los materiales utilizados en este trabajo. Cabe mencionar que este aporte puede extrapolarse a otras materias primas utilizadas en la elaboración de activadores alcalinos, ya que se establece por medio de un análisis de correlación basado en el MSR.

3.7. Estudios de durabilidad de los CAA-PCMC.

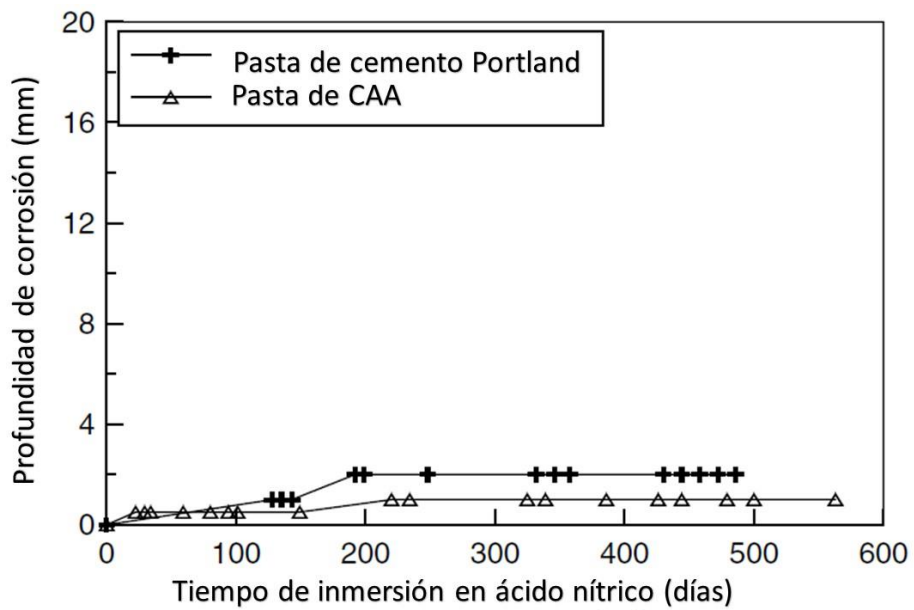
Ya que las propiedades de resistencia de compresión de las pastas de CAA-PCMC son comparables con el CP, el siguiente paso en el estudio de estos cementantes es corroborar si sus propiedades de durabilidad también son equivalentes. Esto debe realizarse tomando en cuenta las diferencias entre las propiedades fisicoquímicas de la matriz, las cuales afectarán la difusión en la matriz de agentes agresivos como el CO_2 y el ion Cl^- [4,10,11,48].

En general, algunos autores indican que la durabilidad de los CAA puede ser similar o superior que para el CP en ciertas formulaciones [12,13] frente a la degradación por sulfatos, ácidos, carbonatación o cloruros; algunos ejemplos comparativos se muestran en la Figura 3.13. Mientras que, el mecanismo de deterioro puede atribuirse a la disponibilidad de álcalis en la formulación, lo cual podría favorecer la reacción con los agentes agresivos y la desestabilización de la matriz cementante [8,54].

Cabe señalar que en mezclas con 100%MC se reportan discrepancias entre los ensayos de carbonatación acelerada y natural debido a que una alta disponibilidad de álcalis y CO_2 promueven la formación de bicarbonato de sodio, la cual es una fase que no se encontró para la exposición natural incluso después de tiempos prologados [52,60,61]. Por otra parte, al igual que en matrices con base en CP, se ha observado que los mecanismos de deterioro pueden ocurrir por la presencia del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y, normalmente, la forma de incluirlo en los CAA es por medio del activador alcalino.



(a)



(b)

Figura 3.13. Comparación del (a) coeficiente de corrosión y el (b) deterioro por ácido nítrico en pastas de cemento Portland (CP) y cementos activados alcalinamente (CAA) (adaptadas de [67]).

Sin embargo, si el cementante se activa sólo con NaOH, se puede esperar una mayor estabilidad de la matriz cementante, además de ser generalmente más económico [21,39,41,68].

Con respecto de las pastas de CAA-PCMC, existen pocos estudios de durabilidad, entre los cuales están las pastas cementantes que se han expuesto a altas temperaturas y a sulfatos [21]. Asimismo, para morteros se cuenta con estudios de durabilidad para exposición a CO₂ en ambiente natural en el área metropolitana de Monterrey y bajo condiciones aceleradas de carbonatación en laboratorio [11,12]. En estudios preliminares a los 21 días de fraguado, los morteros de CAA-PCMC mostraron que el acero embebido alcanzó potenciales eléctricos de corrosión (E_{corr}) entre $-300 \text{ mV} < E_{corr} < -500 \text{ mV}$, así como una densidad de corriente (i_{corr}) entre $2 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2 < i_{corr} < 3.5 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$ sin presentar corrosión visible.

Cabe resaltar que, en correspondencia con los resultados anteriores, el pH se mantuvo por encima de 10 incluso después de 180 días de exposición [11,12]. Por lo tanto, estos resultados difieren con respecto del comportamiento típicamente establecido para el CP, esto es que la corrosión del acero comienza en el $E_{corr} = -250 \text{ mV}$ y la $i_{corr} = 1 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$ [12,13], lo cual sugiere que nuevos parámetros son necesarios para evaluar las propiedades de durabilidad de los CAA-PCMC.

De hecho, en otros estudios con CAA se presentaron comportamientos similares, por ejemplo: en CAA-EGAH se produjeron ambientes reductores en el electrolito, promoviendo la formación de sulfuros de hierro (mackinawita) durante oxidación del hierro en la interfaz CAA/acero. Por otro lado, para CAA-CV se encontraron valores de E_{corr} y i_{corr} en el rango de corrosión del CP sin deterioro evidente en el acero [13-14]; no obstante, una mayor investigación se requiere para comprender estos fenómenos en todos los casos.

Con respecto del seguimiento mediante el pH para la carbonatación en el mortero de CAA-PCMC [11], se realizaron perfiles de profundidad a diferentes edades y se observó un decremento en algunas formulaciones. Esto se asoció con la disponibilidad de álcalis en la formulación, pero dicha afirmación no fue concluyente debido a que el seguimiento por DRX no mostró la formación de alguna fase cristalina asociada con el carbonato de sodio a ninguna edad de exposición (Figura 3.14). Sin embargo, ya que está reportada la formación de estos carbonatos en CAA-MC, esto sugiere que existen diversos factores que están afectando su observación, tales como [18-20,36]:

- i) Las formulaciones estudiadas contenían arena de base calcárea, por lo que los picos cristalinos de calcita podrían estar apantallando los picos del carbonato de sodio.
- ii) La matriz experimental incluía formulaciones cercanas a las óptimas para una pasta de CAA-PCMC, lo cual implicaría que existen muy pocos álcalis libres en la formulación para reaccionar con el CO₂. No obstante, el MC utilizado en esta investigación no fue de alta pureza, lo cual implica una mayor cantidad de impurezas que en conjunto con la arena de caliza, pueden generar un efecto de dilución que impide asegurar que la mayor cantidad de álcalis hayan reaccionado. Adicionalmente, Velázquez y col. [11] no reportaron la resistencia de compresión de las pastas o los morteros elaborados con este metacaolín de menor pureza que corroboren el efecto por la presencia o ausencia de los álcalis libres.
- iii) Es posible que la concentración de carbonatos de sodio en la matriz esté por debajo de los límites de detectabilidad del equipo de DRX.
- iv) La matriz es relativamente inerte ante la exposición a CO₂ y por esta razón no se encuentran productos asociados con la carbonatación;

adicionalmente, el cambio del pH es producto de la variabilidad experimental o de algún cambio microestructural debido a las reacciones de la matriz a largo plazo, pero que es propio de estos sistemas cementantes.

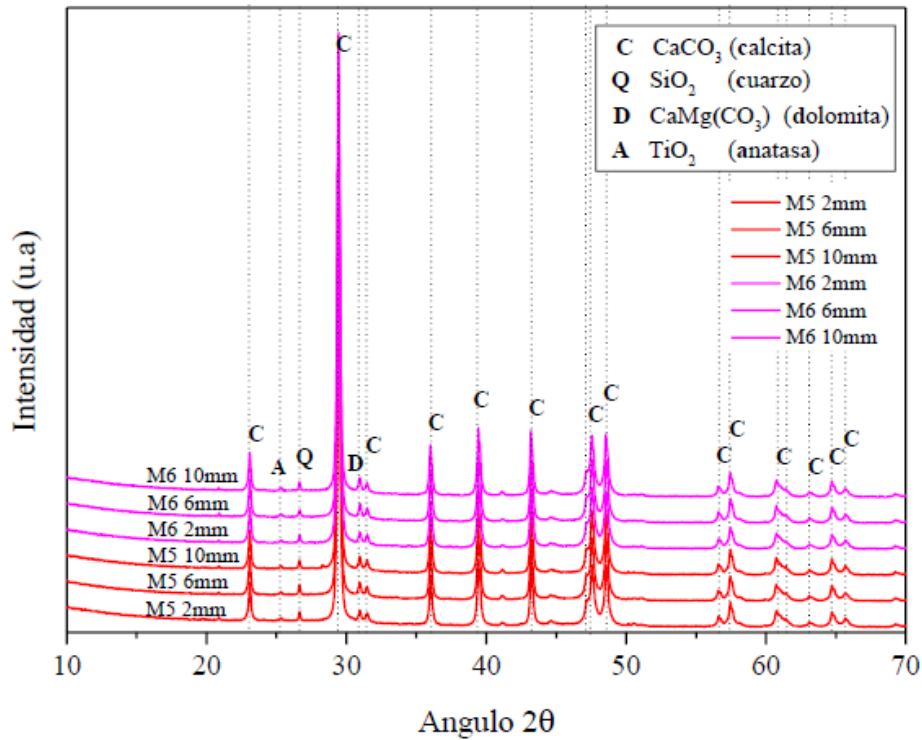


Figura 3.14. Patrón de DRX de morteros de CAA-PCMC a 90 días de exposición a CO₂ a 2, 6 y 10 mm de profundidad. M5: mortero con 30%PC curado a temperatura ambiente; M6: mortero con 30%PC curado a 70°C [11].

En general, se ha reportado la presencia de los carbonatos de sodio mediante DRX en los CAA-MC para los ángulos de difracción 2θ de 17.3°, 29.5°, 32.8° y 36.6° [65-68]. Asimismo, otra manera de dar seguimiento a la carbonatación es la espectroscopía por FTIR a partir de bandas como la 1410-1500, 870-900 y 650-750 cm⁻¹, las cuales están asociadas con las vibraciones del enlace C-O [69-71].

Del mismo modo, aunque DRX y FTIR son técnicas complementarias y sus límites de detectabilidad pueden variar dependiendo de varios factores (como el instrumento utilizado, las condiciones experimentales y las características de la muestra analizada), el límite de detección del FTIR suele ser más alto que en la DRX; inclusive, si los carbonatos de sodio llegaran a ser amorfos, se podrían detectar por medio de espectroscopía infrarroja [70-73]. Por lo tanto, en esta investigación se propuso complementar los ensayos de DRX y pH con FTIR para aportar más información en el seguimiento de la carbonatación.

Del mismo modo, con respecto del seguimiento de los cambios microestructurales para las pastas de CAA-PCMC expuesto a cloruros, se puede esperar la formación de NaCl, la cual fue observada en CAA-MC [58-60]. Por lo que se puede utilizar la técnica de DRX y FTIR para localizar los picos y bandas asociadas con NaCl, tales como en el ángulo de difracción de 27.7°, 32.3°, 46.6° y 54.6°, así como la banda en 600-800 cm⁻¹, respectivamente.

Cabe resaltar que no se ha reportado la formación de compuestos tipo sales de Friedel en este tipo de materiales debido a la ausencia de Ca y tampoco se tiene conocimiento de que la interacción del ion cloruro con el Na del activador o el Al del MC haya formado algún compuesto similar [49-52]. No obstante, la introducción de la piedra caliza pulverizada en este sistema podría proveer iones de Ca, por lo que debía corroborarse la formación de sales de Friedel a través de los picos de difracción de 11.25° y 25° para la DRX, así como para las bandas de 530-585 y 788 cm⁻¹ presentes en espectroscopía FTIR.

Adicionalmente se menciona que, aunque la investigación en morteros no mostró corrosión evidente en el nivel macroscópico, no existe reporte de la caracterización de la capa pasiva en el acero embebido en el CAA-PCMC. Esta capa puede alcanzar espesores entre 3-15 nm, por lo que se sugiere que en trabajos futuros se podría utilizar una técnica de caracterización de superficies nanométricas como XPS. Así, se determinará la presencia de los óxidos de Fe

de la capa pasiva (FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃ y FeOOH), la relación de óxidos de Fe²⁺/Fe³⁺ a diferentes profundidades y los óxidos de Fe²⁺ en la parte interna de la capa pasiva que otorgan la protección contra los Cl⁻ [11,16].

3.8. Cinética de reacción de los CAA-PCMC.

La cinética de reacción del cemento Portland ha sido estudiada por medio de la cantidad de fases sin reaccionar en función del tiempo mediante técnicas de caracterización microestructural como la DRX, lo cual es posible utilizando refinamiento de Rietveld o análisis de deconvolución de los patrones de DRX, esto con el objetivo de determinar las cantidades de fase asociadas a los picos cristalinos o los halos de amorficidad [34,35,67].

En general, el proceso de reacción en el CP presenta un periodo de aceleración inicial, seguido por un periodo de desaceleración asociado con la reducción en la tasa de reacción de las fases, lo cual sucede conforme la concentración de los compuestos químicos reactivos disminuye y una menor cantidad de agua está disponible para la reacción de hidratación [17,18,39]. Esta cinética para periodos largos de tiempo se puede modelar por medio de la ecuación de Jander (Ec. (3.8.1)) [18]:

$$\left[1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right]^2 = Kt \quad \text{Ec. (3.8.1)}$$

donde α es el grado de hidratación, t es el tiempo y K es la constante de tasa de reacción. Por medio del análisis de las pendientes en las tendencias lineales graficadas en $\left[1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right]^2$ vs. t , se puede estimar una velocidad general del proceso de reacción por medio de analizar las pendientes de las curvas. Ya que

actualmente no existen estudios relacionados con la cinética de reacción de las pastas de CAA-PCMC curados en ambiente natural o expuestos a agentes agresivos, en esta investigación se propuso utilizar el modelo de Jander y corroborar su correspondencia con los datos experimentales.

3.9. Indicadores de sostenibilidad para las mezclas de cemento Portland y de CAA-PCMC.

En la bibliografía existen diversos indicadores utilizados para evaluar la sostenibilidad de las mezclas cementantes. Algunos ejemplos son [1-5,26-29]:

- a) Emisiones de CO₂, evaluación que se realiza con base en las emisiones de CO₂ producidas durante la obtención de materias primas y el proceso de manufactura de los cementantes; puede medirse en kg CO₂/kg de pasta.
- b) Demanda energética, que se realiza con base en la demanda energética requerida para la obtención de las materias primas o el proceso de manufactura de los materiales cementantes; puede medirse en MJ/kg de pasta.
- c) Costo, su análisis se realiza con base en el costo de obtención de las materias primas o el proceso de manufactura de los materiales cementantes: puede medirse en dólares US/kg de pasta.
- d) Razón de la resistencia de compresión y las emisiones de CO₂, parámetro que se utiliza para comparar la sostenibilidad del material cementante para

adquirir resistencia de compresión por unidad de emisión de CO₂, de tal forma que un material que genere la mayor resistencia con la menor cantidad de emisiones de CO₂ será más sostenible en comparación con otro; puede medirse en MPa/(kg CO₂/kg de pasta).

- e) El análisis de ciclo de vida determina el impacto ambiental asociado con la vida útil del material cementante, p.ej., a partir de la demanda energética relacionada con las materias primas del material cementante, las emisiones de CO₂ relacionado con la manufactura del material y su transporte, el reciclaje de los desechos, etc. Las unidades utilizadas dependen del aspecto que se evalúa.

Los distintos tipos de análisis proporcionan una evaluación de la sostenibilidad para diferentes aspectos asociados con los materiales cementantes, no obstante, no se encontró en la bibliografía revisada un indicador que integre todos los aspectos del material cementante, sin importar si son propiedades mecánicas o de durabilidad, diseño y optimización, emisiones de CO₂, etc., proporcionando un parámetro del grado de diseño eficiente del material en términos de economía circular.

Resumen del capítulo 3

El presente capítulo reúne la información básica en: a) el estado del arte de los CAA y su clasificación general; b) avances asociados en el estudio del comportamiento mecánico de los CAA-MC en pastas y morteros; c) los avances en el estudio de los CAA-PCMC y las generalidades de su microestructura, métodos de diseño y optimización de las propiedades mecánicas, evaluación del

impacto ambiental; d) características generales del caolín y su transformación en MC, el grado de pureza y las técnicas para su determinación, así como el efecto de la reactividad del MC en las propiedades de los cementantes y la introducción del concepto de compensación en el diseño de mezcla de las pastas de CAA-PCMC; e) las características y las consideraciones generales a tomar en cuenta para el activador alcalino durante el diseño de los CAA-PCMC; f) los avances y limitaciones en términos de durabilidad de los CAA-PCMC; g) las generalidades acerca de la evaluación de la cinética de reacción de los cementantes; h) los aspectos generales acerca de los parámetros utilizados para evaluar la sostenibilidad de los materiales cementantes. Lo anterior sirvió de fundamento para establecer la metodología experimental y el subsecuente análisis de los resultados.

3.10. Justificación.

La tendencia actual de sustituir parcialmente al clinker del CP promueve el interés por el diseño eficiente de nuevos cementantes de acuerdo con el enfoque sostenible de la economía circular; esto es, considerando materias primas abundantes y económicas a nivel mundial, como las arcillas caolínicas calcinadas y materiales calizos. Estas nuevas alternativas son especialmente interesantes si se evalúan cementantes en ausencia de clinker y con un comportamiento similar al cemento Portland [7-10]. El estado del arte indica que es posible optimizar el comportamiento mecánico de las pastas de CAA con base en MC y PC (CAA-PCMC) para alcanzar entre 50 y 70 MPa de resistencia de compresión usando altas cantidades de PC (60%-80%), lo cual adicionalmente minimiza el impacto ambiental asociado con el uso de MC y los activadores alcalinos de silicato de sodio e hidróxido de sodio, evitando también la formación

de eflorescencias que eran considerabas un problema inherente a los CAA base MC [15-17].

No obstante, en la industria es común encontrar diferentes grados de pureza del MC, por lo que cabe resaltar que actualmente no existen reportes en la bibliografía revisada acerca de los métodos de diseño y optimización para las pastas de CAA-PCMC elaborados con MC de diferentes grados de pureza; no obstante, la optimización de la resistencia de compresión de este material elaborado con un MC de alta pureza del 90% demuestra su potencial para sustituir al CP; por lo tanto, toma relevancia el estudio de su comportamiento de durabilidad en condiciones de deterioro comunes en estructuras de concreto como la exposición a iones cloruro y dióxido de carbono.

Consecuentemente, el presente estudio pretende determinar una metodología de diseño y optimización para las pastas de CAA-PCMC con pureza media (MC1) y media-alta (MC2) para comparar su desempeño mecánico con respecto de un MC de alta pureza; es decir, cubriendo aspectos como procedimientos de optimización de la calcinación del MC, consideraciones de diseño para asegurar la calidad de los activadores alcalinos, generación de modelos robustos para la optimización de la resistencia de compresión en función del grado de pureza y el diseño de mezcla por resistencia objetivo, entre otros.

Asimismo, las pastas de CAA-PCMC optimizadas se utilizarán para evaluar la durabilidad ante cloruros y carbonatación, con el fin de aportar nueva información acerca de los mecanismos, parámetros y ensayos adecuados para evaluar el deterioro de la matriz del cementante alternativo, lo cual servirá para comprender el proceso de corrosión del acero embebido en el mismo en futuros trabajos de investigación. Esto es porque los métodos de diseño y optimización de mezcla, así como los mecanismos, parámetros y caracterizaciones convencionales utilizados para evaluar el comportamiento de deterioro en el CP pueden no ser aplicables en los CAA-PCMC. Adicionalmente, con base en todo

lo anteriormente mencionado se requiere determinar indicadores de sostenibilidad en términos de la economía circular para evaluar el grado de diseño eficiente de los materiales cementantes.

Cabe mencionar que esta investigación complementará los estudios de deterioro por carbonatación, sulfatos y exposición a altas temperaturas en morteros y pastas realizados previamente en el equipo de investigación multidisciplinario al cual pertenece la presente investigación, el cual está conformado por investigadores y estudiantes del Instituto de Ingeniería Civil de la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad Autónoma de Nuevo León, así como el Centro de Investigación Nacional de Estudios Avanzados del IPN unidad Saltillo y unidad Mérida. Adicionalmente, actualmente se está realizando en simultaneidad la caracterización y optimización de las propiedades reológicas de pastas de estos cementantes, con el objetivo de sentar las bases para sustituir al CP en alguna aplicación relacionada con impresión 3D de vivienda digna, asequible y sostenible. Se espera que todo lo anterior contribuya al acercamiento de estos cementantes a la aplicación industrial conforme su espectro completo de propiedades y desempeño como morteros y concretos sea determinado

3.11. Hipótesis y objetivos.

Hipótesis

Las pastas del CAA-PCMC optimizadas en la resistencia de compresión con 0%, 30%, 60% y 80% de piedra caliza pulverizada, aunque utilicen una

pureza de MC del 80%, mostrarán un desempeño similar o mejorado en términos de las propiedades de resistencia de compresión, durabilidad por exposición a cloruros y CO₂, así como de la sostenibilidad asociada con el diseño eficiente y la economía circular, con respecto de una matriz de cemento Portland con relación de a/c= 0.5. Esto considerando que: i) se optimiza la ruta de activación térmica del MC; ii) se introduce una metodología de compensación molar durante la etapa de diseño en conjunto con la metodología de superficie de respuesta para optimizar la resistencia de compresión; iii) se establecen los parámetros para mantener las propiedades y calidad del activador alcalino con base en la formación de precipitados vs la composición química, modelación y predicción de la densidad, así como las curvas del desarrollo de temperatura vs tiempo a partir de su elaboración; iv) se establecen los ensayos y parámetros que permitan evaluar sistemáticamente las propiedades de durabilidad asociadas con las exposiciones a iones cloruro y CO₂ a partir de la caracterización de propiedades físicas, composición química, microestructura y la cinética de reacción; v) se desarrollan indicadores de sostenibilidad de economía circular con base en el diseño eficiente de los materiales cementantes.

Objetivo general

Evaluar la metodología de diseño eficiente con base en la optimización de la resistencia de compresión, la durabilidad por exposición a cloruros y carbonatación, así como la sostenibilidad en términos de la economía circular de las pastas de CAA-PCMC con el fin de compararlas con una matriz de cemento Portland, aportando simultáneamente una mayor comprensión del efecto de la composición química en i) la optimización de la ruta de activación térmica del MC, ii) las propiedades del activador alcalino y iii) el desempeño de la resistencia

mecánica a partir de proponer un método de compensación molar asociado con la pureza del MC, los cambios microestructurales y la cinética de reacción debidos a la exposición a agentes agresivos, así como en el establecimiento de metodologías de diseño eficiente, ensayos, parámetros e indicadores de sostenibilidad y economía circular adecuados para los CAA-PCMC.

Objetivos específicos

- a) Acondicionar solamente el caolín de pureza media alta (CL) mediante una metodología propuesta para la optimización de la ruta de calcinación, cuyo fin de obtener el metacaolín de pureza media alta (MC2). Esto es debido a que el MC de media pureza (MC1) ya fue acondicionado en una investigación previa [11,12].
- b) Caracterizar las materias primas (CL, MC1, MC2, PC, hidróxido de sodio (NaOH), silicato de sodio (WG) y CP), así como la transformación de fase del CL/MC2 por medio de la composición química/mineralógica utilizando ensayos de difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX), absorción atómica (AA), análisis termogravimétrico (ATG) y energía dispersiva de rayos X (EDX-MEB), además de la distribución del tamaño de partícula (DTP) de los precursores utilizando difracción láser.
- c) Desarrollar un método de diseño y optimización de la composición química de las pastas de CAA-PCMC con base en la compensación molar en función de la pureza del MC (entre el 60% y 90%) y del modelo de superficie de respuesta [4,29] que utiliza el diseño central compuesto como diseño experimental, con el fin de determinar cuatro formulaciones

óptimas con sustitución de MC por PC de 0%, 30%, 60% y 80% en peso que serán expuestas a los agentes agresivos. Cabe mencionar que este estudio considera una pasta de CPO40 con una relación $a/cm = 0.5$ sólo con fines comparativos de referencia. Esta metodología de diseño incluye aportaciones relacionadas con el control de calidad del activador alcalino en términos de la homogeneidad en las propiedades de la solución, así como un modelo de estimación para su densidad.

- d) Evaluar a diferentes edades el comportamiento de las pastas de CAA-PCMC en condiciones de exposición a cloruros y carbonatación en ambiente natural y acelerado, con el fin de conocer el efecto sobre la resistencia de compresión, el pH, la penetración de cloruros, la concentración de cloruros libres y totales, así como el coeficiente de difusión de cloruros mediante los ensayos adecuados.
- e) Evaluar a diferentes edades las probetas expuestas a cloruros y dióxido de carbono con respecto de sus características microestructurales utilizando FTIR y DRX, con el fin de obtener el efecto sobre la cinética de reacción de los agentes agresivos sobre las pastas de CAA-PCMC y CPO40, así como su correlación con las propiedades macroestructurales.
- f) Determinar un indicador de economía circular para las pastas optimizadas de CAA-PCMC con respecto de las muestras de CPO40 que incluya aspectos de diseño eficiente, emisiones de CO_2 asociado con la manufactura de ambos tipos de cementantes, así como los resultados de resistencia de compresión y durabilidad.
- g) Determinar los parámetros de deterioro, los ensayos aplicables y sus limitaciones para las pastas de CAA-PCMC.

CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

Con el objetivo de estudiar las pastas del CAA-PCMC optimizadas en la resistencia de compresión con 0%, 30%, 60% y 80% de piedra caliza pulverizada, se determinó el efecto del método de compensación molar sobre la resistencia de compresión con relación en la pureza del MC de media y media-alta en comparación con una pureza alta. El mejor comportamiento de resistencia fue el criterio para seleccionar las pastas de CAA-PCMC a optimizar con el fin de evaluar el desempeño de durabilidad por exposición a cloruros y CO₂, así como de la sostenibilidad asociada con el diseño eficiente y la economía circular, todo lo cual se determinó con respecto de una matriz de cemento Portland usando una relación de $a/c = 0.5$.

Lo anterior se acotó tomando en cuenta que: i) se optimizó la ruta de activación térmica del MC; ii) se introdujo una metodología de compensación molar durante la etapa de diseño en conjunto con la metodología de superficie de respuesta para optimizar la resistencia de compresión; iii) se establecieron los parámetros para mantener las propiedades y calidad del activador alcalino con base en la formación de precipitados vs la composición química, modelación y predicción de la densidad, así como las curvas del desarrollo de temperatura vs tiempo a partir de su elaboración; iv) se establecieron los ensayos y parámetros para evaluar sistemáticamente las propiedades de durabilidad asociadas con las exposiciones a iones cloruro y CO₂ a partir de la caracterización de propiedades físicas, composición química, microestructura y la cinética de reacción; v) se

desarrolló un indicador de sostenibilidad de economía circular con base en el diseño eficiente de los materiales cementantes.

La Figura 4.1 muestra la metodología experimental utilizada en esta investigación, la cual fue dividida en tres etapas: Primera etapa) acondicionamiento y caracterización de las materias primas; Segunda etapa) optimización del diseño y la caracterización de la durabilidad de los cementantes; tercera etapa) determinación de los indicadores, los parámetros y los ensayos aplicables para los cementantes estudiados.

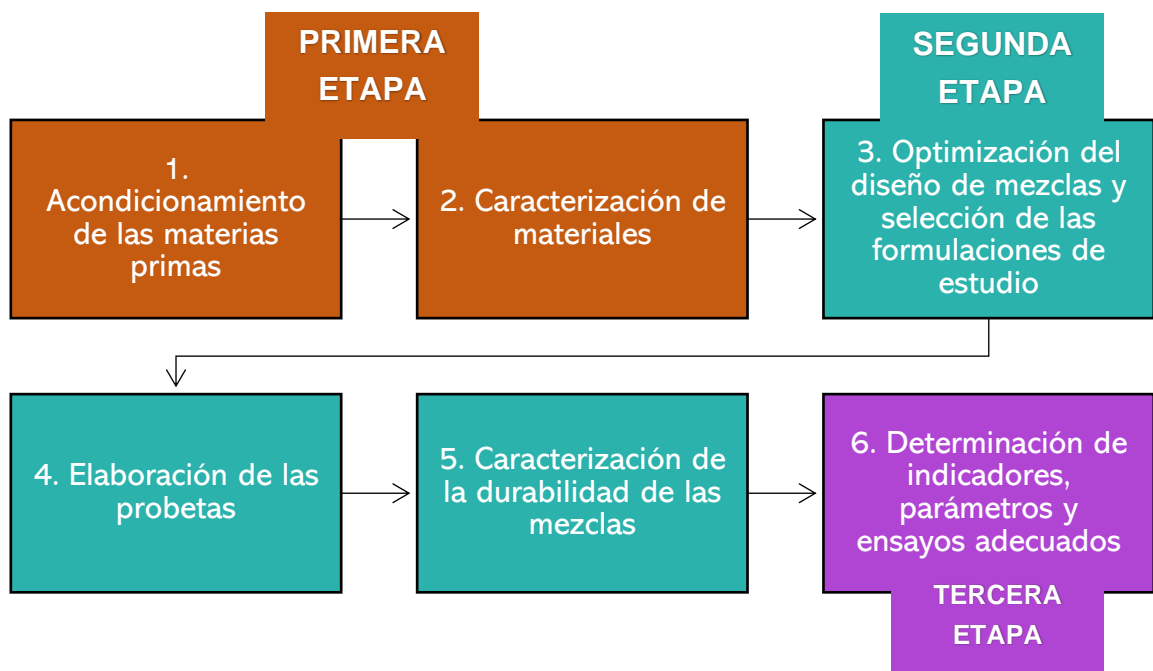


Figura 4.1. Flujograma de actividades de la metodología experimental.

4.1. Acondicionamiento de las materias primas.

Los precursores empleados para la elaboración de las pastas de CAA-PCMC fueron PC y dos tipos de MC: MC1 y MC2. La PC fue obtenida a partir de pulverizar grava de piedra caliza con tamaño nominal de 3/4", la cual se adquirió en la ciudad de Saltillo, Coahuila. La pulverización de la grava se realizó por impacto de bolas de acero en un molino rotatorio con relación de 1:10 con respecto del peso total de las bolas de acero, utilizando una velocidad de rotación de 56 rpm por 1 h y lotes de 20 kg [11,21]. El MC1 se obtuvo a partir de un caolín comercial marca IMERYS que fue calcinado a 750°C/4h en un trabajo previo [11,12], mientras que el MC2 se obtuvo por calcinación a 750°C a partir de CL (marca IMERYS) en una mufla convencional; no obstante, se propuso una metodología para optimizar el tiempo de activación térmica por calcinación del MC2 a partir de un seguimiento por medio de DRX, ATG y evaluando la pérdida de peso por deshidroxilación del CL para 1, 1.5, 2, 4, 8 y 16h de calcinación.

La metodología de calcinación se realizó en dos partes: i) un seguimiento cualitativo por DRX evaluó principalmente los cambios en los picos de difracción de 12.5° y 25.1° hasta que la concentración de la fase de caolín presente en el material fue menor que 1.0%; ii) la pérdida de masa en función del tiempo para las diferentes muestras se obtuvo a partir de ATG y una balanza convencional, mientras que, la efectividad de la ruta óptima para el proceso de calcinación del MC2 se realizó mediante la comparación de la pérdida de masa por deshidroxilación máxima del CL y la pérdida de masa residual obtenida a partir del tiempo óptimo de activación, lo cual se evaluó por medio de ensayos de ATG. Cabe mencionar que el criterio para determinar el tiempo óptimo de calcinación

del CL se basó en dejar de apreciar un cambio en función del tiempo para la pérdida de masa y en la evaluación cualitativa por DRX. Por lo tanto, a través de la media del peso de 5 muestras para cada tiempo de calcinación, se realizaron pruebas de diferencia de medias para todas las parejas de datos utilizando un intervalo de confianza del 95%. De este modo se estableció el tiempo óptimo de calcinación, es decir, el tiempo mínimo de calcinación para lograr el máximo grado de transformación del CL en MC2 para la temperatura de 750°C.

4.2. Caracterización de los materiales.

El CL, MC1, MC2, PC y el cemento Portland ordinario (CPO40) fueron caracterizados en su composición química por FRX (PANalytical EPSILON 3XL) y AA (SpectrAA-800 VARIAN). El MC2 se caracterizó por FTIR (PerkinElmer FT-IR/NIR, usando escaneos de 24 tiempos, resolución de 1 cm⁻¹ y el rango de 2000 a 400 cm⁻¹) y por EDX-MEB usando un Jeol JSM-6510 LV; 30 puntos por medición y un voltaje de operación de 20kV) [9].

El ATG (DTA-TGA-DSC Pelkin Elmer) se usó para evaluar el MC2 y los precipitados formados en las soluciones alcalinas, las últimas con el fin de conocer el punto de fusión y poderlos asociar con su composición química. La velocidad de calentamiento fue de 10°C/min, mientras que el programa de calentamiento fue de 23 hasta los 900°C.

El CPO40, la transformación de fase de CL a MC2 y los precipitados de la solución alcalina se caracterizaron mediante DRX para corroborar su composición mineralógica; se utilizó un PANalytical Empyrean, una radiación

$\text{CuK}\alpha=1.542 \text{ \AA}$, un ángulo $2\Theta= 7-60^\circ$, un tamaño de pase de 0.03° y tiempo de conteo de 2 segundos/pase [9,12].

Para obtener la pureza de los metacaolines, se usaron los resultados de DRX para determinar la presencia de fases asociadas con la alúmina además del MC; en caso contrario, es válido suponer que la concentración de alúmina obtenida por FRX y AA pertenecen sólo al MC [21]. Luego, con base en las relaciones estequiométricas del MC se calculó la concentración de sílice asociada a la alúmina, sumando las concentraciones de ambos compuestos para determinar la pureza o la fracción reactiva del MC1 y MC2. De igual modo, estos resultados se corroboraron por medio de obtener el grado de amorficidad de los patrones de DRX. Por otra parte, la DTP del CL, MC1, MC2 y la PC, se determinó por medio de difracción laser utilizando un equipo MICROTRAC S3500 [12].

4.3. Diseño, optimización y selección de las formulaciones de estudio.

Se desarrolló una metodología de diseño y optimización de pastas de CAA-PCMC con base en el diseño central compuesto (DCC), el método de superficie de respuesta (MSR) y un método de compensación molar (MCM) propuesto con base en tres grados de pureza de metacaolín (media, media alta y alta), el cual se explica en detalle en la sección 7.2. El MCM precedió a la aplicación del DCC y cabe resaltar que también derivó en la contribución de un modelo de regresión obtenido con base en el MSR para estimar la densidad del activador alcalino, evitando su repetitiva obtención experimental y en función en las cantidades de WG-NaOH-H₂O.

El diseño experimental utilizó el %PC y las relaciones molares ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$) como factores en el DCC y la resistencia de compresión como variable de respuesta, tal como fue reportado por Escalante y col. [4,29] para pastas de CAA-PCMC usando MC de alta pureza. Cabe señalar que el uso del DCC se estableció para asegurar un análisis sistemático de la variable de respuesta que permita la determinación clara de los puntos centrales asociados con la tendencia cuadrática que han presentado las pastas de CAA-PCMC usando alta pureza de MC, lo cual se modeló robustamente mediante el MSR debido a un excelente ajuste entre los datos experimentales y predichos por el modelo ($R^2= 94.31\%$), requiriendo un número mínimo de 15 corridas experimentales [21]. Respecto de los niveles de los factores de $0\% < \text{\%PC} < 80\%$, $2.05 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 3.54$ y $0.36 < \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1.33$, se seleccionaron para contar con una caracterización de la resistencia de compresión lo suficientemente amplia que abarque las diferentes posibilidades de aplicación para ambas purezas de MC estudiadas, las cuales aún están por determinar para estos cementantes en trabajos futuros.

Luego, el diseño experimental se realizó con el fin de comparar el comportamiento mecánico en función de los tres grados de pureza (alta, media alta y media) usando la resistencia de compresión (RC) a 28 días de curado como variable de respuesta; dicho diseño experimental se muestra en la Tabla 4.1. Asimismo, con base en los resultados de RC, se obtuvieron los modelos de regresión usando el MSR y se determinó el mejor comportamiento mecánico entre las pastas de CAA-PCMC en función de las dos purezas de MC (MC1 y MC2) evaluadas experimentalmente en esta investigación, lo cual se realizó por medio de analizar las superficies de respuesta y las gráficas de contorno generadas por los modelos de regresión, encontrando los CAA-PCMC con el comportamiento mecánico más cercano al reportado por [4], asociado con el MC de alta pureza. Una vez seleccionadas las pastas de CAA-PCMC con el mejor comportamiento mecánico, se optimizó la composición química de las mezclas

en función de la RC a los 28 días de curado utilizando los modelos de regresión obtenidos por el MSR, esto para determinar las cuatro formulaciones que fueron expuestas a Cl⁻ y CO₂, considerando la sustitución de MC por 0%, 30%, 60% y 80% de PC.

Esto significa que no se estableció una resistencia objetivo como criterio de diseño y optimización de las pastas de CAA-PCMC, principalmente debido al desconocimiento del comportamiento mecánico estos cementantes usando MC de pureza variable, en cambio se buscó determinar la máxima resistencia posible usando como criterio de diseño la cantidad de PC que sustituye al MC, ya que la sostenibilidad del cementante aumenta conforme la cantidad de PC utilizada es mayor [21].

Por otra parte, la pasta de CP de referencia se diseñó con una relación a/c=0.5 utilizando cemento Portland ordinario grado 40 (CPO40) para obtener una RC objetivo de 45 MPa a los 28 días de curado, la cual se utilizó con fines comparativos. Cabe mencionar que el cemento Portland ordinario no se comercia actualmente en las cementeras mexicanas, sino el cemento Portland compuesto, no obstante, la composición química del último se desconoce y no es proporcionada por los fabricantes, mientras que la composición del cemento Portland ordinario es conocida conforme a los estándares internacionales; por lo tanto, el cemento Portland ordinario fue seleccionado con el fin de discretizar estas variables y para tener un punto de comparación relativamente conocido (esto en vista de no contar con la capacidad de sintetizar clinker y yeso) [17,18].

Tomando en cuenta la falta de una mayor investigación para los CAA-PCMC, se eligió la propiedad de la RC a 28 días como el parámetro de partida para comparar su desempeño con el CP debido a diferentes razones:

- (i) La mayor parte de las investigaciones relacionadas con las mezclas de CAA-PCMC han sido realizadas en función de la resistencia de

compresión [4,15,21], ya que este sigue siendo un parámetro primordial en la utilización de los materiales cementantes a nivel industrial por practicidad. Esto incluye la estandarización de los 28 días de curado para realizar el ensayo, ya que adquirir una RC adecuada a edades mayores podría traer complicaciones a nivel industrial (p.ej., para su uso en prefabricados, la utilización de cimbra, impresión en 3D, etc.). No obstante, cabe mencionar que otras edades pueden ser relevantes dependiendo de la aplicación o propiedad que se busque comparar (p.ej., una edad de 1, 3 o 7 días puede ser relevante si se requiere comparar el desarrollo de resistencia temprana de los cementantes).

- (ii) Aunque se pueden utilizar otros parámetros microestructurales como la porosidad para realizar esta comparación, las fases que aportan la resistencia mecánica en las matrices de CAA-PCMC y CP tienen diferencias composicionales substanciales [15,17], lo cual puede llevar a que una porosidad similar no necesariamente asocie una resistencia similar debido a la presencia de estas fases en diferentes proporciones. De hecho, se cuenta con poca información respecto de la relación resistencia-microestructura para los CAA-PCMC usando diferentes grados e pureza de MC, por lo que se requiere más investigación para realizar el diseño de los cementantes con base en este parámetro.
- (iii) Con base en los resultados la resistencia, se determinó que alcanzar 45 MPa usando CPO40 iguala la mínima resistencia que se puede lograr a partir de la optimización de los CAA-PCMC usando una pureza media-alta de MC.
- (iv) La relación $a/c=0.5$ es uno de los parámetros más usado como referencia para comparar las propiedades de pastas de CP en la

bibliografía, por ejemplo, para obtener una consistencia normal [17,18].

Cabe mencionar que la RC se obtuvo por triplicado y se expresó con el valor de la media \pm la desviación estándar en todos los casos.

Con respecto del activador alcalino, el WG y el NaOH en hojuelas fueron obtenidos de manera comercial con una densidad de 1.41 y 2.13 g/cm³ [9]. El WG presentó una composición química de 29.85%SiO₂, 9.12%Na₂O y 61.03%H₂O, mientras que el NaOH fue de un 98% de pureza.

Tabla 4.1. *Diseño central compuesto de los cementos activado alcalinamente con base en metacaolín y piedra caliza pulverizada [4].*

Mezcla	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
MC (%)	80	40	80	40	80	40	80	40
PC (%)	20	60	20	60	20	60	20	60
Na₂O/Al₂O₃	0.6	0.6	1.08	1.08	0.6	0.6	1.08	1.08
SiO₂/Al₂O₃	2.42	2.42	2.42	2.42	3.17	3.17	3.17	3.17
Mezcla	E9	E10	E11	E12	E13	E14	E15	
MC (%)	100	20	60	60	60	60	60	
PC (%)	0	80	40	40	40	40	40	
Na₂O/Al₂O₃	0.84	0.84	0.36	1.33	0.84	0.84	0.84	
SiO₂/Al₂O₃	2.8	2.8	2.8	2.8	2.05	3.54	2.8	

MC: metacaolín; PC: piedra caliza pulverizada.

4.4. Elaboración de las probetas.

La cantidad de agua de cada formulación se ajustó para alcanzar una fluidez de $110 \pm 5\%$ (ASTM-C109 [29,30]) en todos los casos, modificando la relación agua/cementante (a/cm) de las pastas de CAA-PCMC, por lo tanto, no se requirió utilizar un aditivo superplastificante. La metodología de elaboración de las probetas fue [4]:

- i) Preparar la solución alcalina 24h antes del mezclado.
- ii) Mezclar en seco el MC y la PC a 85 rpm durante 2 minutos.
- iii) Agregar la solución alcalina a la mezcla en seco de los precursores y mezclar a 160 rpm durante 5 minutos.
- iv) Verter la pasta en los moldes para ser vibradas durante 30 segundos y emplear con película plástica para evitar la reacción de los álcalis en la mezcla con el CO_2 ambiental; posteriormente las muestras se almacenaron a temperatura ambiente ($20 \pm 3^\circ\text{C}$). Cabe mencionar que en este procedimiento de curado natural, las probetas se mantuvieron almacenadas hasta el día del ensayo correspondiente; es decir, las pastas de CAA-MCPC no requieren un curado en agua saturada con cal para desarrollar adecuadamente la RC como los cementos base CP y no utilizaron un curado por temperatura durante las primeras 24 h para obtener la máxima resistencia, como en investigaciones anteriores [11,21], esto con el objetivo de disminuir el impacto ambiental del

procedimiento de elaboración de los CAA-MCPC y demostrar la idoneidad del curado natural, evitando las complicaciones que el curado por temperatura pudiera asociar a nivel industrial.

Para asegurar la homogeneidad del activador alcalino, se desarrolló un diagrama de fases con base en la composición ternaria de WG-NaOH-H₂O y se establecieron las curvas de temperatura vs el tiempo para las soluciones; esta aportación permitirá predecir la formación de precipitados, los cuales también fueron caracterizados en su naturaleza química. Por otra parte, la pasta de CPO40 tuvo una relación a/cm= 0.5 y el curado de las probetas se realizó a 20 ± 3 °C en una solución saturada con cal [16].

Se requirieron dos grupos de probetas:

- a) Probetas cilíndricas de 10 cm de diámetro y 5 cm de altura. Pasta para realizar ensayos acelerados de Cl⁻ y CO₂ y evaluar el efecto sobre la resistencia de compresión, pH, FTIR, DRX, la penetración, la concentración y la difusión de los agentes agresivos. Tres probetas por edad de ensayo.
- b) Probeta cúbica de 5 x 5 x 5 cm. Pasta para evaluar la resistencia de compresión, pH, FTIR, DRX, la penetración y concentración del ion Cl⁻ en la matriz bajo una exposición natural. Tres probetas por edad de ensayo.

4.5. Caracterización de la durabilidad de las mezclas.

Las probetas fueron expuestas a Cl^- y CO_2 . La exposición a Cl^- se realizó por inmersión en solución salina al 3.5%NaCl o ensayo acelerado (NTBUILD 492 y 443) [31]; mientras que la exposición a CO_2 se realizó en una cámara (Fisher ISOTEMP) usando una concentración del 4%, HR=60-70% y temperatura de 25°C [16]. Las probetas contaminadas por Cl^- por solución salina (NTBUILD-443 [36]) se utilizaron para obtener el coeficiente de difusión (NTBUILD-492 [37,38]), la concentración de cloruros libres y totales, así como la penetración del ion cloruro. Estas probetas, en conjunto con las expuestas a CO_2 , fueron utilizadas para evaluar el efecto de los agentes agresivos sobre la RC, el pH, el espectro de FTIR y el patrón de DRX [26,39]. Los análisis microestructurales también se utilizaron para determinar el cambio en la cinética de reacción debido a la exposición de los agentes agresivos, lo cual se llevó a cabo por medio de la ecuación de Jander. El progreso de la reacción del C_3S en las muestras de CPO40 y del MC en los CAA-PCMC fueron obtenidos por medio de refinamiento de Rietveld y la deconvolución de los patrones de DRX, respectivamente. Cabe mencionar que el pH se obtuvo de muestras pulverizadas en una solución de agua destilada mediante un pH-meter Thermo Scientific [40,41]; mientras que la resistencia de compresión se evaluó en una máquina de ensayos de compresión con una velocidad de carga de 900 N/s. Todas las evaluaciones se realizaron a 1, 3, 7, 14, 21, 28 y 35 días, conforme el tipo de ensayo realizado.

4.6. Determinación de los índices, parámetros y ensayos adecuados.

Respecto de la determinación de un índice de economía circular (I_{EC}), se decidió establecer con base en las emisiones de CO_2 , la resistencia de compresión y los resultados de durabilidad, por lo que índice propuesto se asoció con una síntesis de parámetros que indicaron el diseño eficiente de los cementantes; el desarrollo del I_{EC} se explica en detalle en la sección 5.5. La determinación de los parámetros y ensayos adecuados para las mezclas evaluadas se realizó con base en el análisis e interpretación de los resultados obtenidos, lo cual se detalla en la sección 5.6.

CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

5.1. Acondicionamiento y caracterización de las materias primas.

En la presente sección se muestran los resultados para la caracterización y acondicionamiento de las materias primas. En este caso, se detalla el procedimiento propuesto para la optimización de la transformación del caolín de media alta pureza a metacaolín por medio de activación térmica. Por otra parte, se muestra la caracterización del caolín y el metacaolín de pureza de media y media-alta, la piedra caliza pulverizada y el CPO40.

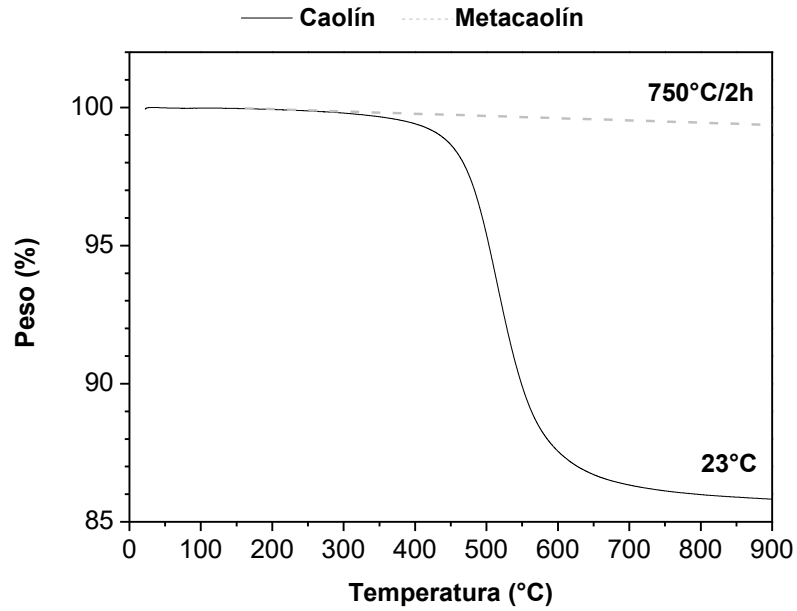
5.1.1. Optimización de la transformación caolín-metacaolín.

El caolín de media pureza (CL) presentó la siguiente composición química obtenida por FRX y AA: 53.7%SiO₂, 32.7%Al₂O₃, 0.31%CaO, 0.15% otros compuestos y P.I. del 13.14%. La densidad volumétrica, el tamaño de partícula medio y D₅₀ fueron 2.69 g/cm³, 8.61 y 4.99 μm, respectivamente. La Fig. 5.1.1.

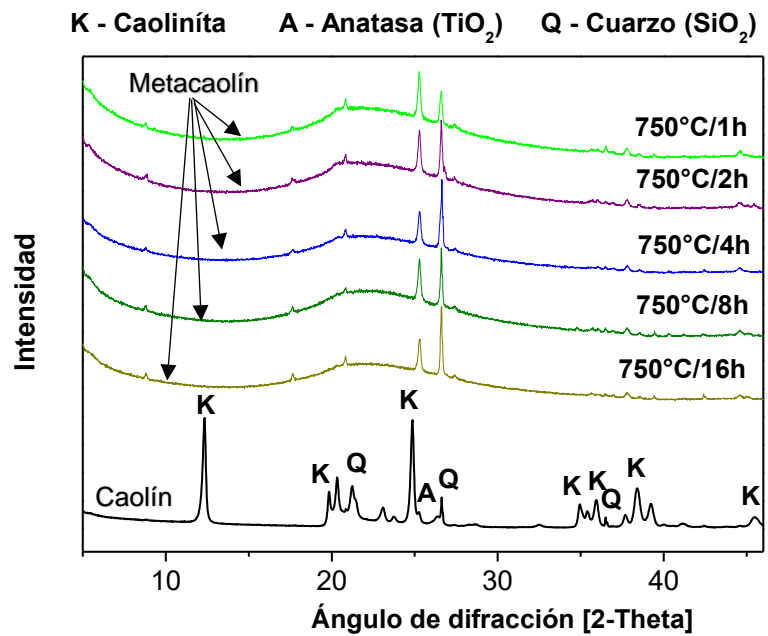
muestra el ATG y el patrón de DRX del CL y del metacaolín (MC2) obtenido mediante distintas rutas de calcinación. El primero presentó pérdidas de masa por deshidroxilación de 13.9% a 750°C (Fig. 5.1.1(a)), la cual es la temperatura de activación utilizada por un tiempo (t) de 4h en investigaciones anteriores [4,12]. No obstante, la ruta de transformación caolín en MC que permita el menor tiempo de activación y el mayor grado de transformación depende de las características del material, como la cantidad de fase reactiva, las impurezas que contiene y la naturaleza química de estas impurezas [5,9]. Por lo tanto, en esta investigación se propuso evaluar el efecto del tiempo de activación a 1, 1.5, 2, 4, 8 y 16 h, obteniéndose las pérdidas de masa de 12.98%, 13.24%, 13.5%, 13.52%, 13.54%, 13.53%, respectivamente. Esto se corresponde con la similitud entre los patrones de DRX para todos los tiempos excepto para 1h (Fig. 5.1.1(b)), de tal forma que se puede concluir de manera preliminar que un $t > 2h$ no genera un cambio en el CL, alcanzando el límite de las pérdidas por deshidroxilación debido a la falta de una mayor cantidad de fase de caolín en el material.

Entonces se procedió con una corroboración cuantitativa para evaluar la hipótesis de $t > 2h$ no genera un cambio en el CL. De este modo se obtuvieron los intervalos de confianza al 95% (IC95%) y se aplicó la prueba de la diferencia de medias de Tukey (Fig. 5.1.2), de lo cual se obtuvo que:

- a) Aunque un tiempo de activación de 1.5 h no presenta una diferencia estadísticamente significativa con respecto de un $t > 2 h$ ($p < 0.05$), se eligió el tiempo óptimo de 2h tomando en cuenta la dispersión de los IC95%, los cuales son más similares para el $t > 2 h$ (Fig. 5.1.2(a)).
- b) Lo anterior también se corrobora con la gráfica de diferencia de medias asociada con la prueba de Tukey (Fig. 5.1.2(b)), que muestra una diferencia estadísticamente significativa para 1 h de calcinación con respecto de 2, 4, 8 y 16 h; no obstante, 2, 4, 8 y 16 h son estadísticamente iguales.



(a)



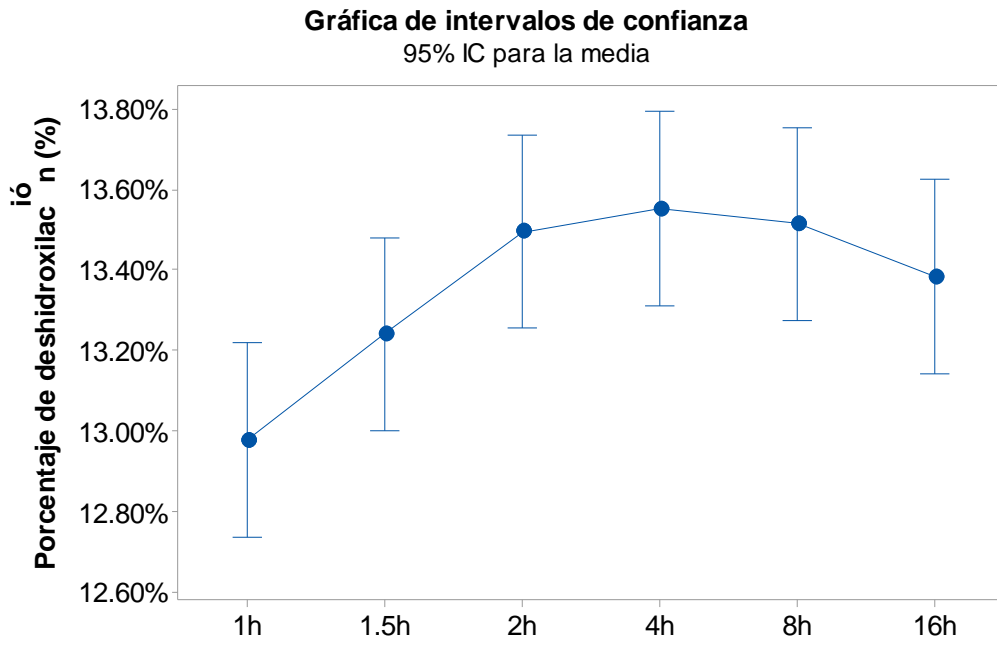
(b)

Figura 5.1.1. (a) ATG del caolín y del metacaolín de media-alta pureza obtenido por tratamiento térmico. (b) Patrones de DRX del caolín y del metacaolín de media-alta pureza obtenido mediante distintas rutas de calcinación.

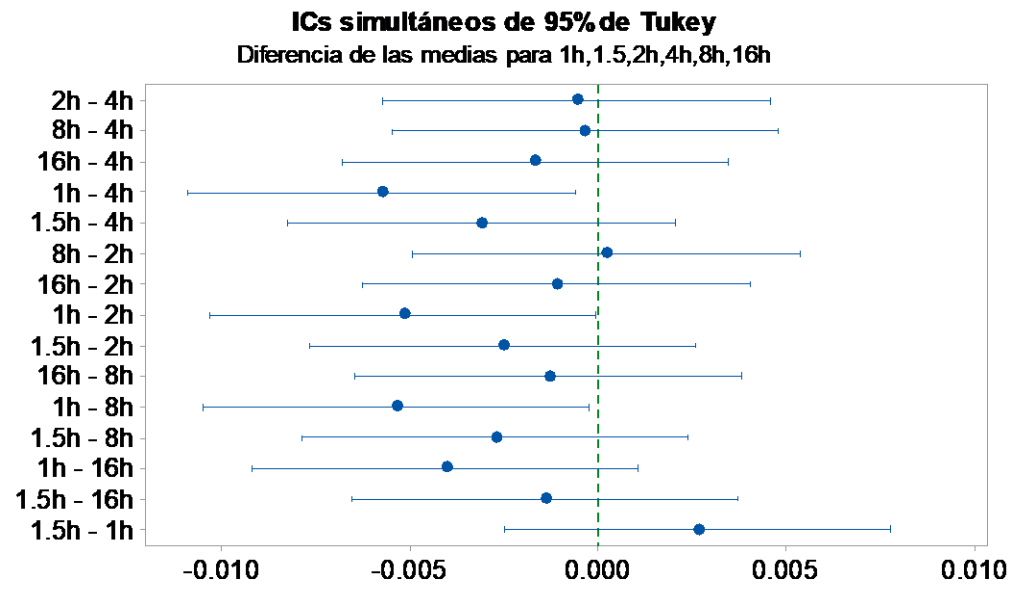
La eficiencia de la metodología propuesta y la ruta de activación de 750 °C por 2h se corroboró por ATG, mostrando una pérdida de masa del ~0.5% (Fig. 5.1.1(a)). Se debe mencionar que, en investigaciones anteriores con MC de alta pureza [4,21], no se reportó un procedimiento de optimización de los tiempos de activación térmica para el caolín por medio de la evaluación sistemática de las pérdidas de peso por deshidroxilación ni por medio de análisis estadístico.

Por su parte, en las investigaciones con MC de media pureza (MC1) se usó como referencia la ruta de 750 °C durante 4 h establecida para el MC de alta pureza y sólo se aumentó el tiempo a 5 y 6 h de activación para corroborar que no habría una mayor pérdida por deshidroxilación, pero la corroboración sólo se reportó con base en la evaluación cualitativa de los patrones de DRX [11,12], por lo que no es posible comparar y optimizar la ruta de activación térmica para un tiempo inferior y, por lo tanto, tampoco se estableció una metodología para encontrar el tiempo óptimo de activación.

La metodología propuesta en el presente trabajo para la optimización de la ruta de la activación térmica del CL se puede extender a otras purezas de MC y temperaturas en futuras investigaciones, con el fin de encontrar la ruta asociada con la mayor fracción reactiva y el mínimo de tiempo, el cual se relaciona con la menor demanda energética y costo de activación.



(a)



Si un intervalo no contiene cero, las medias correspondientes son significativamente diferentes.

(b)

Figura 5.1.2. (a) Gráfica de intervalos de confianza (IC) y (b) los IC para la prueba de Tukey de diferencia de medias para muestras de metacaolín calcinadas por 1, 1.5, 2, 4, 8 y 16 h a 750 °C.

Resumen de la contribución:
Optimización de la transformación de caolín en metacaolín

Se estableció una metodología de optimización adecuada para la ruta de activación térmica del caolín que involucró el seguimiento de las pérdidas por deshidroxilación por métodos gravimétricos y de ATG, en conjunto con evaluaciones cualitativas de los patrones de DRX, así como un análisis de diferencia de medias de Tukey y los IC95% para dar certeza a la toma de decisiones, con lo cual se corroboró que no había diferencia en la calcinación a 750°C por más de 2 h ($p < 0.05$), ya que las pérdidas por deshidroxilación no rebasaron el 13.55%. Esto permitió disminuir a la mitad la energía y el costo de producción de MC con respecto a las 4 h utilizadas en investigaciones anteriores [4,11].

5.1.2. Caracterización de los materiales.

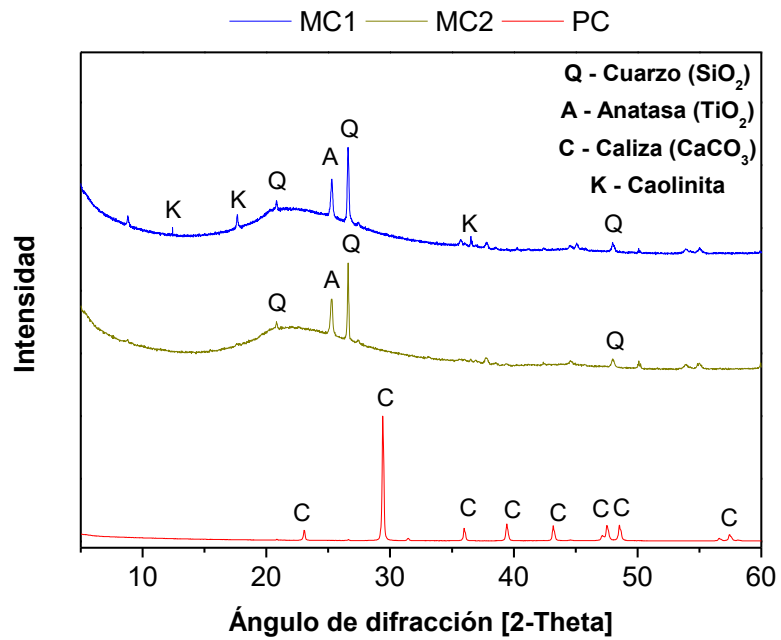
La Fig. 5.1.3 presenta el patrón de DRX para los precursores (MC1, MC2 y PC) y su distribución del tamaño de partícula, mientras que la Tabla 5.1.1 muestra la composición química de los materiales. Los patrones de DRX del MC1 y MC2 son similares y presentan las fases típicas de cuarzo (tarjeta de DRX estándar PDF#00-046-1045) y anatasa (tarjeta de DRX estándar PDF#01-084-1285) como impurezas principales [9,16,23]. No obstante, el MC1 presenta

posibles picos de caolinita (tarjeta de DRX estándar PDF#00-005-0143) tales como en el ángulo de difracción de 12.5° y 25.1° , lo cual se podría atribuir a una transformación parcial en metacaolín durante la calcinación [4,10].

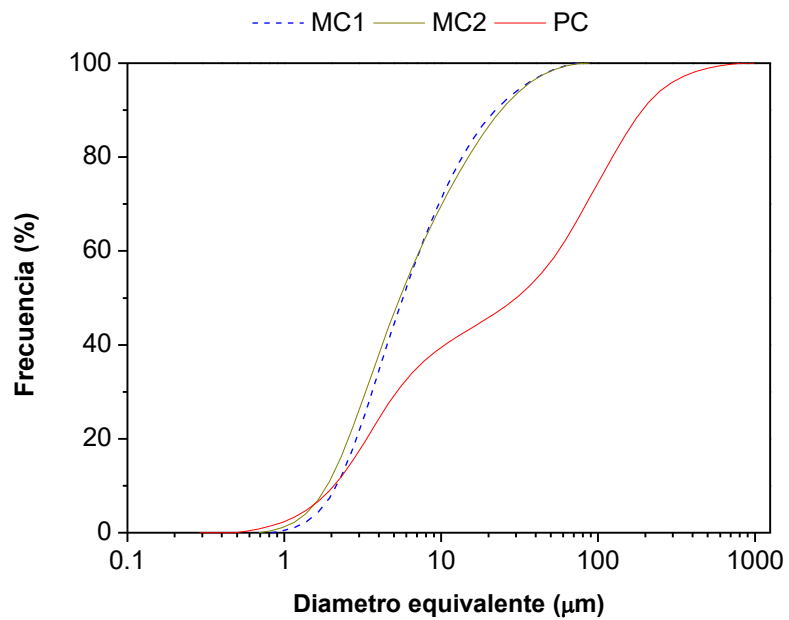
Asimismo, al revisar los patrones de DRX no se encontraron fases asociadas con Al_2O_3 además del MC y, por lo tanto, se puede asumir que la concentración de este compuesto obtenida en el análisis composicional pertenece únicamente al MC, de tal modo que se estimó el porcentaje de sílice asociado con la alúmina con base en las relaciones estequiométricas del metacaolín teórico de 100% de pureza ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$).

Por lo tanto, se estimó el grado de pureza o fracción reactiva del MC como la suma de las concentraciones de Al_2O_3 y SiO_2 obtenidas en el análisis anterior, de tal modo que el MC1 y MC2 presentaron una pureza del 60.23% ($\text{Al}_2\text{O}_3= 27.19\%$, $\text{SiO}_2= 33.04\%$) y 80.54% ($\text{Al}_2\text{O}_3= 38.34\%$, $\text{SiO}_2= 42.15\%$), respectivamente; adicionalmente, estas purezas se corroboraron mediante el grado de amorficidad de los patrones de DRX, obteniéndose valores muy cercanos (62.19% y 83.05%, respectivamente). Cabe resaltar que el metacaolín de 90% de pureza utilizado en [4] contenía $\text{Al}_2\text{O}_3= 41\%$ y $\text{SiO}_2= 49\%$.

Con relación a la PC, el patrón de DRX muestra una composición predominante de calcita (PDF#04-012-0489) [69]. Además, los tamaños de partícula del MC1, MC2 y la PC tienen un valor medio de 9.89, 9.66 y $71.94 \mu\text{m}$ y D_{50} de 5.54, 5.68 y $39.09 \mu\text{m}$, respectivamente. Por otra parte, el CPO40 tiene una composición de 72% de alita, 14% de belita, 3% de celita, 7% de aluminoferrato cálcico y 4% de yeso según el refinamiento de Rietveld obtenido a partir del patrón de DRX.



(a)



(b)

Figura 5.1.3. (a) Patrón de DRX de los precursores y (b) su distribución de tamaño de partícula. MC1: metacaolín de media pureza; MC2: metacaolín de media-alta pureza; PC: piedra caliza pulverizada.

Tabla 5.1.1. Composición química (obtenida por AA, FRX y EDX-MEB) de los materiales y la densidad relativa.

	Óxido (% en peso)							Densidad (g/cm ³)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MgO	Otros	P.I.	
MC1	69.45	27.19	0.04	1.18	0.17	0.41	1.56	2.75
MC2	57.40	38.34	0.32	2.30	0.04	0.79	0.81	2.67
PC	4.06	0.68	48.53	0.04	0.36	0.93	45.40	2.68
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Yeso	Otros	P.I.	Densidad (g/cm ³)
CPO40*	55	26	7	7	5	-	-	3.1

*Composición mineralógica obtenida por refinamiento de Rietveld a partir del patrón de DRX. C₃S: alita; C₂S: velita; C₃A: celita; C₄AF: aluminoferrato cálcico; Yeso: CaSO₄•1/2H₂O

5.2. Metodología para el diseño de mezclas de los CAA-PCMC.

Para obtener la composición química de las formulaciones utilizadas en el DCC, se desarrolló una metodología de diseño de cuatro pasos, basada en la compensación molar con respecto del proporcionamiento de las mezclas de referencia de MC de 90% de pureza [4,9], la cual fue la matriz experimental de referencia. En general, en el primer paso se obtuvo la cantidad de moles de las formulaciones en función del grado de pureza del MC a utilizar (MC1 o MC2) en la posterior elaboración de las pastas de CAA-PCMC, esto con el objetivo de igualar a la cantidad de moles de las mezclas de referencia. En el segundo paso se obtuvieron los volúmenes de material, por lo que fue necesario estimar las densidades de las soluciones alcalinas utilizadas en la matriz experimental de referencia. En el tercer paso se obtuvo la primera aproximación del proporcionamiento de mezcla. En el cuarto paso se ajustó la fluidez de la pasta y

se determinó el proporcionamiento de materiales final. Cabe mencionar que esta metodología presentó principalmente dos problemas asociados con:

- i) La densidad del activador alcalino y la pasta de CAA-PCMC.
- ii) La formación de precipitados en la solución alcalina.

Estas situaciones se detallan en la sección 5.2.2 y 5.2.3.

5.2.1. Método de diseño de mezclas por compensación molar

A continuación, se detallan los cuatro pasos de la metodología por compensación molar (MCM), que tiene como objetivo general obtener el proporcionamiento de mezclas de las pastas de CAA-PCMC elaboradas con metacaolín de pureza media (MC1) y media-alta (MC2) para comparar su comportamiento mecánico con las pastas de alta pureza (MC3). No obstante, como ejemplo del MCM en esta sección se utilizaron las mezclas de MC1. Por lo tanto, se definió la relación entre los grados de pureza de metacaolín según la Ec. (5.2.1):

$$\text{Relación GP} = \frac{MC1}{MC3} \qquad \text{Ec. (5.2.1)}$$

Asimismo, conviene recordar la relación general entre la masa molecular de un compuesto A (PMA), la masa m_A del compuesto A y la cantidad de moles del compuesto A ($[A]$) dentro de la m_A como muestra la Ec. (5.2.2):

$$m_A = [A](PM_A) \quad \text{Ec. (5.2.2)}$$

Primer paso

Por medio de la Ec. (5.2.3) y la Ec. (5.2.4), se estimó la cantidad de moles de SiO₂ y Al₂O₃ asociados tanto al metacaolín de alta pureza (MC3) como al metacaolín de media pureza (MC1), con base en el proporcionamiento de mezcla de las 15 formulaciones de pastas de cementos activados alcalinamente elaborados con piedra caliza pulverizada y metacaolín de alta pureza (CAA-PCMC3), los cuales se resumen en la Tabla 5.2.1:

$$[SiO_2]_i = \frac{m(\%SiO_2/100)}{PM_{SiO_2}} \quad \text{Ec. (5.2.3)}$$

$$[Al_2O_3]_i = \frac{m(\%Al_2O_3/100)}{PM_{Al_2O_3}} \quad \text{Ec. (5.2.4)}$$

donde el subíndice *i* de la concentración de moles de sílice ([SiO₂]_{*i*}) y de alúmina ([Al₂O₃]_{*i*}) es *a* o *m* si se obtuvo a partir del MC3 o del MC1, respectivamente. Asimismo, *m* es la masa de MC3 asociada con una formulación dada de la matriz experimental de referencia [4].

Tabla 5.2.1. Resultados del número de moles para cada formulación asociados con el tipo de metacaolín utilizado.

Formulación		E1 _i	E2 _i	E3 _i	E4 _i	
Masa de MC, m (kg)		944.7	574.95	860.41	530.45	
Cantidad de moles	MC3	SiO ₂	7687.48	4678.65	7001.57	4316.53
		Al ₂ O ₃	3821.05	2325.51	3480.12	2145.52
	MC1	SiO ₂	4616.76	2809.79	4204.84	2592.32
		Al ₂ O ₃	2308.38	1404.89	2102.42	1296.16
Formulación		E5 _i	E6 _i	E7 _i	E8 _i	

Masa de MC, m (kg)			879.02	568.2	838.96	549.28
Cantidad de moles	MC3	SiO₂	7153.01	4623.72	6827.02	4469.76
		Al₂O₃	3555.39	2298.21	3393.36	2221.69
	MC1	SiO₂	4295.78	2776.80	4100.01	2684.34
		Al₂O₃	2147.89	1388.40	2050.00	1342.17
Formulación			E9_i	E10_i	E11_i	E12_i
Masa de MC, m (kg)			997.85	328.83	763.96	691.31
Cantidad de moles	MC3	SiO₂	8119.99	2675.85	6216.71	5625.52
		Al₂O₃	4036.03	1330.03	3090.01	2796.16
	MC1	SiO₂	4876.51	1607.00	3733.48	3378.44
		Al₂O₃	2438.25	803.50	1866.74	1689.22
Formulación			E13_i	E14_i	E15_i	
Masa de MC, m (kg)			775.56	673.63	740.15	
Cantidad de moles	MC3	SiO₂	6311.11	5481.65	6022.96	
		Al₂O₃	3136.93	2724.65	2993.7	
	MC1	SiO₂	3790.17	3292.04	3617.12	
		Al₂O₃	1895.09	1646.02	1808.56	

MC3: metacaolín de alta pureza; MC1: metacaolín de media pureza; el subíndice “i” en la etiqueta de la formulación puede ser “a” o “m” si se asocia al MC3 o al MC1, respectivamente.

Cabe mencionar que las cantidades de moles para el MC1 se calcularon con base en la misma cantidad de masa que para el MC3, con el fin de comparar las cantidades de moles obtenidas. Los términos %SiO₂ y %Al₂O₃ representan los porcentajes en peso de sílice y de alúmina que están asociados con la fracción amorfa o reactiva del MC3 o del MC1, los cuales fueron respectivamente del 48.89% y 29.36% para el %SiO₂ y del 41.24% y 24.91% para el %Al₂O₃. Finalmente, PM_{SiO_2} y $PM_{Al_2O_3}$ son los pesos moleculares de SiO₂ y Al₂O₃, respectivamente, que en este estudio fueron de 60.08×10^{-3} y 101.96×10^{-3} kg/mol, respectivamente [22-24].

En la Tabla 5.2.1 se observó que la cantidad de moles asociados al MC3 es aproximadamente un 66.67% mayor con respecto del MC1 para cada formulación debido a la diferencia de purezas entre los metacaolines. Luego, se aproximó la cantidad de moles de SiO₂ y Al₂O₃ en el MC1 con respecto del MC3 para compensar la fracción reactiva en el material de menor pureza, lo que igualó las relaciones molares para las formulaciones análogas. Por lo tanto, se estableció una relación entre las cantidades de moles en el MC3 y en el MC1 por medio del factor f de la Ec. (5.2.5):

$$f = \frac{[Al_2O_3]_a}{2[Al_2O_3]_m} + \frac{[SiO_2]_a}{2[SiO_2]_m} \quad Ec. (5.2.5)$$

El factor f es el valor medio de las dos relaciones del número de moles (sílice y de alúmina) de MC3 respecto de MC1, el cual fue de 1.66. Así, se estimó una cantidad de masa compensada de MC1 (m_c) que igualó la cantidad de moles en la masa de MC3 (m) por medio del factor f como lo indica la Ec. (5.2.6):

$$m_c = m * f \quad Ec. (5.2.6)$$

Los resultados para la m_c de cada formulación análoga se presentan en la Tabla 5.2.2.

Las concentraciones de moles de sílice y alúmina de la m_c de MC1 para las formulaciones se calcularon, observándose que sus valores se corresponden con los del MC3 en un 97% y 100.3%, respectivamente. Por otra parte, se determinó la cantidad de sustitución de MC1 por PC en la formulación a partir de la m_c . Esto se consiguió mediante el porcentaje en peso de PC (%PC) establecido en la matriz experimental del DCC de referencia por medio de la Ec. (5.2.7):

$$PC = \frac{m_c}{(100/\%PC - 1)} \quad Ec. (5.2.7)$$

Tabla 5.2.2. Resultados del número de moles para cada formulación de la masa compensada de MC1.

Formulación			E1_m	E2_m	E3_m	E4_m
Masa de MC1, m_c (kg)			1568.40	954.54	1428.46	880.66
Cantidad de moles	MC3	SiO₂	7664.79	4664.84	6980.91	4303.79
		Al₂O₃	3832.40	2332.42	3490.45	2151.89
%PC			20	60	20	60
PC (kg)			392.10	1431.81	357.12	1320.99
Formulación			E5_m	E6_m	E7_m	E8_m
Masa de MC1, m_c (kg)			1459.36	943.33	1392.85	911.92
Cantidad de moles	MC3	SiO₂	7131.90	4610.07	6806.87	4456.56
		Al₂O₃	3565.95	2305.04	3403.44	2228.28
%PC			20	60	20	60
PC (kg)			364.84	1415.00	348.21	1367.88
Formulación			E9_m	E10_m	E11_m	E12_m
Masa de MC1, m_c (kg)			1656.64	545.93	1268.33	1147.72
Cantidad de moles	MC3	SiO₂	8096.02	2667.95	6198.36	5608.92
		Al₂O₃	4048.01	1333.98	3099.18	2804.46
%PC			0	80	40	40
PC (kg)			0.00	2183.71	845.56	765.15
Formulación			E13_m	E14_m	E15_m	
Masa de MC1, m_c (kg)			1287.59	1118.37	1228.80	
Cantidad de moles	MC3	SiO₂	6292.48	5465.47	6005.18	
		Al₂O₃	3146.24	2732.74	3002.59	
%PC			40	40	40	
PC (kg)			858.39	745.58	819.20	

MC1: metacaolín de media pureza; m_c: masa de MC1 compensada por medio del factor f; PC: masa de piedra caliza pulverizada compensada obtenida a partir de m_c.

Los resultados para la cantidad de PC compensada también se muestran en la Tabla 5.2.2.

Segundo paso

En general, ya que se compensó la concentración de moles en las formulaciones de MC1 por medio de las masas compensadas (m_c) de MC, las masas de los componentes que constituyen la solución alcalina deben conservarse sin cambio. Esto es así para alcanzar la cantidad de moles que igualaron las relaciones molares de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de las formulaciones análogas asociadas con el MC1 y MC3. No obstante, se debe notar que las nuevas cantidades de materiales implicaron un cambio en el proporcionamiento de mezcla en kg/m^3 de las formulaciones con respecto de la matriz experimental de referencia [4]. Asimismo, debido al cambio de densidad que sufren las materias primas al reaccionar en fase líquida, no fue posible obtener este proporcionamiento tomando en cuenta las densidades iniciales de todos los componentes [4,23-25]. Por lo tanto, se propuso medir experimentalmente la densidad de la solución alcalina para establecer el proporcionamiento de mezcla. Todo lo anterior se analizará a continuación.

En primer lugar, la Tabla 5.2.3 presenta los resultados para la cantidad de moles de silicato de sodio (WG), hidróxido de sodio (NaOH) y agua (H_2O) determinados a partir de las cantidades de masa en las formulaciones originales de la matriz experimental de referencia [4]. La cantidad de moles del WG se constituyeron por los compuestos de SiO_2 , Na_2O y H_2O ; mientras que el NaOH, se dividieron en moles de Na_2O y H_2O . La cantidad de moles $[j]$ para cualquier compuesto j que constituye al WG o NaOH, se pudo obtener a partir de la Ec. (5.2.8):

$$[j] = \frac{m_j(\%j/100)}{PM_j} \quad \text{Ec. (5.2.8)}$$

donde m_j es la masa de la materia prima J (WG o NaOH) que se analizó, la cual se obtuvo a partir del proporcionamiento de mezcla original asociado a MC3 [4]; el $\%j$ es el porcentaje en peso del compuesto j correspondiente (SiO_2 , Na_2O o H_2O) en función de la materia prima analizada; mientras que, PM_j es el peso molecular del compuesto j analizado.

En la presente investigación, el $\%\text{SiO}_2$, el $\%\text{Na}_2\text{O}$ y el $\%\text{H}_2\text{O}$ en el WG fueron de 29.85%, 9.12% y 61.03%, respectivamente; mientras que el $\%\text{Na}_2\text{O}$ y el $\%\text{H}_2\text{O}$ en el NaOH fueron del 75.93% y 22.07%, respectivamente. Cabe mencionar que el $PM_{\text{Na}_2\text{O}}$ y el $PM_{\text{H}_2\text{O}}$ utilizados fueron de 61.98×10^{-3} y 18.02×10^{-3} kg/mol, respectivamente [25,26]. Asimismo, la Tabla 5.2.3 presenta los resultados de la cantidad de moles para el H_2O asociada con la fluidez de las pastas, mientras que la Tabla 5.2.4 muestra los resultados para la densidad relativa de las soluciones alcalinas.

El agua contribuye en el grado de disolución del WG y el NaOH en la solución alcalina, la velocidad de la reacción, el calor de reacción liberado, etc. [26-29]; por lo que la densidad de la sustancia varía en función de esta composición ternaria y fue obtenida por medio de un matraz de aforación a las 24 h de su elaboración para las 15 formulaciones de la matriz experimental.

Cabe mencionar que un análisis por medio del coeficiente de correlación de Pearson (r) indicó que la cantidad de WG ($r= 0.740$, valor $p= 0.001$) y de NaOH ($r= 0.267$, valor $p= 0.01$) aumentaron la densidad relativa de la solución alcalina; aunque resaltó que el WG la incrementó con mayor intensidad. Sin embargo, la cantidad de H_2O ($r= -0.877$, valor $p < 0.001$) tiene la influencia más importante entre los tres componentes de la solución alcalina, pero con la tendencia de disminuir la densidad con una intensidad ligeramente mayor en relación con el efecto del WG.

Tabla 5.2.3. Resultados de la cantidad de moles para la solución alcalina de las formulaciones de CAA-PCMC1.

Formulación	Cantidad de moles					
	WG			NaOH		H ₂ O
	SiO ₂	Na ₂ O	H ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	
E1_m	1615.82	478.55	11017.41	1832.73	1832.73	21197.56
E2_m	983.39	291.25	6705.23	1115.44	1115.44	24071.23
E3_m	1470.94	435.64	10029.56	3372.79	3372.79	21154.82
E4_m	906.83	268.57	6183.19	2079.34	2079.34	23347.96
E5_m	4165.09	1233.56	28399.6	903.75	903.75	1783.49
E6_m	2692.31	797.37	18357.5	584.25	584.25	9431.99
E7_m	3971.87	1176.34	27082.13	2529.32	2529.32	1188.99
E8_m	2600.45	770.17	17731.12	1655.95	1655.95	8781.99
E9_m	3215.09	952.2	21922.01	2470.76	2470.76	8790.32
E10_m	1059.51	313.79	7224.23	814.19	814.19	19324.15
E11_m	2463.42	729.58	16796.79	376.47	376.47	15330.32
E12_m	2226.58	659.44	15181.89	3084.53	3084.53	13648.97
E13_m	154.96	45.90	1056.62	2621.69	2621.69	30708.38
E14_m	4206.92	1245.95	28684.84	1058.6	1058.6	1395.48
E15_m	2384.77	706.29	16260.52	1832.73	1832.73	13367.54

Adicionalmente, la Tabla 5.2.5 muestra un resumen de los moles totales de SiO₂, Al₂O₃ y Na₂O para cada formulación análoga compensada. La cantidad total de moles de SiO₂ se obtuvo con la sumatoria de los moles de SiO₂ pertenecientes al MC1 y del WG; mientras que la cantidad total de moles de Na₂O se obtuvo de la sumatoria de los moles de Na₂O pertenecientes al WG y al NaOH. La cantidad total de moles de Al₂O₃ son los asociados al MC1. Se puede corroborar que las relaciones molares de Na₂O/Al₂O₃ y SiO₂/Al₂O₃ se igualaron con las formulaciones originales elaboradas con MC3 de la matriz experimental de referencia [4].

Tabla 5.2.4. Resumen con las masas de la composición ternaria de la solución alcalina y su densidad obtenida experimentalmente.

Formulación	Masa (kg)			Densidad relativa
	WG	NaOH	H ₂ O	
E1 _m	325.22	149.6	381.88	1.35
E2 _m	197.93	91.05	433.65	1.24
E3 _m	296.06	275.31	381.11	1.45
E4 _m	182.52	169.73	420.62	1.33
E5 _m	838.32	73.77	32.13	1.47
E6 _m	541.89	47.69	169.92	1.35
E7 _m	799.43	206.46	21.42	1.60
E8 _m	523.4	135.17	158.21	1.47
E9 _m	647.11	201.68	158.36	1.52
E10 _m	213.25	66.46	348.13	1.24
E11 _m	495.82	30.73	276.18	1.27
E12 _m	448.15	251.78	245.89	1.51
E13 _m	31.19	214	553.22	1.30
E14 _m	846.74	86.41	25.14	1.49
E15 _m	479.99	149.6	240.82	1.44

Posteriormente, con base en la densidad previamente obtenida experimentalmente se determinaron los volúmenes de la solución alcalina, la masa m_c del MC1 y de PC, así como el volumen total de la mezcla de CAA-PCMC1. En esta investigación, la densidad del MC1 y de la PC fueron de 2540 y 2700 kg/m³, respectivamente. El volumen de cada material (MC1, PC o la solución alcalina) se obtuvo a partir de la Ec. (5.2.9):

$$V_i = \frac{m_i}{\delta_i} \quad \text{Ec. (5.2.9)}$$

Tabla 5.2.5. Número de moles y relaciones molares para cada formulación compensada de MC1.

Formulación		E1 _m	E2 _m	E3 _m	E4 _m
Cantidad de moles	SiO ₂	9280.61	5648.23	8451.84	5210.62
	Al ₂ O ₃	3832.40	2332.42	3490.45	2151.89
	Na ₂ O	2311.28	1406.69	3808.44	2347.92
Na ₂ O/Al ₂ O ₃		0.60	0.60	1.09	1.09
SiO ₂ /Al ₂ O ₃		2.42	2.42	2.42	2.42
Formulación		E5 _m	E6 _m	E7 _m	E8 _m
Cantidad de moles	SiO ₂	11296.99	7302.38	10778.74	7057.01
	Al ₂ O ₃	3565.95	2305.04	3403.44	2228.28
	Na ₂ O	2137.31	1381.62	3705.66	2426.12
Na ₂ O/Al ₂ O ₃		0.60	0.60	1.09	1.09
SiO ₂ /Al ₂ O ₃		3.17	3.17	3.17	3.17
Formulación		E9 _m	E10 _m	E11 _m	E12 _m
Cantidad de moles	SiO ₂	11311.11	3727.46	8661.78	7835.50
	Al ₂ O ₃	4048.01	1333.98	3099.18	2804.46
	Na ₂ O	3422.96	1127.98	1106.05	3743.97
Na ₂ O/Al ₂ O ₃		0.85	0.85	0.36	1.34
SiO ₂ /Al ₂ O ₃		2.79	2.79	2.79	2.79
Formulación		E13 _m	E14 _m	E15 _m	
Cantidad de moles	SiO ₂	6447.44	9672.40	8389.95	
	Al ₂ O ₃	3146.24	2732.74	3002.59	
	Na ₂ O	2667.59	2304.55	2539.02	
Na ₂ O/Al ₂ O ₃		0.85	0.84	0.85	
SiO ₂ /Al ₂ O ₃		2.05	3.54	2.79	

donde V_i , m_i y δ_i son el volumen, la masa y la densidad del material i . Con respecto de la solución alcalina, su masa m_{SA} se determinó a partir de la suma de la masa de WG, NaOH y H₂O para cada formulación. Los resultados para el

volumen del MC1, PC, la solución alcalina y el volumen total de la mezcla (V_T) se muestra en la Tabla 5.2.6.

Tabla 5.2.6. Resultados del volumen para el metacaolín, la piedra caliza pulverizada y la solución alcalina de cada formulación compensada.

Formulación		E1 _m	E2 _m	E3 _m	E4 _m	E5 _m	E6 _m	E7 _m	E8 _m
Volumen (m ³)	MC1	0.62	0.38	0.56	0.35	0.57	0.37	0.55	0.36
	PC	0.15	0.53	0.13	0.49	0.14	0.52	0.13	0.51
	SA	0.63	0.54	0.71	0.57	0.70	0.56	0.76	0.61
	Total (V _T)	1.40	1.44	1.40	1.41	1.41	1.46	1.44	1.47
Formulación		E9 _m	E10 _m	E11 _m	E12 _m	E13 _m	E14 _m	E15 _m	
Volumen (m ³)	MC1	0.65	0.21	0.50	0.45	0.51	0.44	0.48	
	PC	0.00	0.81	0.31	0.28	0.32	0.28	0.30	
	SA	0.75	0.47	0.59	0.70	0.59	0.71	0.64	
	Total (V _T)	1.40	1.49	1.41	1.44	1.42	1.49	1.43	

Tercer paso

Con base en el volumen total (V_T) del CAA-PCMC1 y la masa de cada materia prima (m_i) se obtuvo la primera aproximación del proporcionamiento de mezcla en kg/m³ de cada material (P_i) como lo indica la Ec. (5.2.10):

$$P_i = \frac{m_i}{V_T} \quad \text{Ec. (5.2.10)}$$

donde el subíndice i indica el material del cual se calculó la proporción P_i , ya sea MC1, PC, WG, NaOH o H₂O según corresponda (Tabla 5.2.7). Esta primera aproximación se ajustó al considerar la cantidad de H₂O necesaria para lograr la

fluidez objetivo de 110% (ASTM C109) [4,29], lo cual modificó la relación a/cm de las formulaciones que se obtuvo por medio de la Ec. (5.2.11):

$$a/cm = \frac{\sum m_a}{\sum m_{cm}} \quad \text{Ec. (5.2.11)}$$

donde la $\sum m_a$ representa la sumatoria de las masas de agua en la formulación, que es la suma de la masa de agua en el WG, el NaOH y el H₂O, las cuales fueron respectivamente de $0.6103m_{WG}$, $0.2207m_{NaOH}$ y m_{H_2O} en este estudio. Por otra parte, $\sum m_{cm}$ es la sumatoria de las masas de los precursores de MC1 y PC de cada formulación.

Cuarto paso

Posterior al ensayo de fluidez, se establecieron las nuevas cantidades de H₂O en las formulaciones y, por lo tanto, un nuevo valor para la densidad de la solución alcalina (Tabla 5.2.8), lo que llevó a obtener nuevos volúmenes de material (Tabla 5.2.9), del mismo modo que en el segundo paso del MCM. En general, se observó que las formulaciones compensadas contienen una mayor proporción de sólidos con relación en la fase líquida respecto de las formulaciones de la matriz experimental de referencia [4], lo que se asocia con una mayor demanda de agua en la mezcla para alcanzar la fluidez objetivo que para las formulaciones elaboradas con MC3. Finalmente, se estable el proporcionamiento de mezcla con base en las nuevas masas y volúmenes obtenidos debido al ajuste por fluidez de la mezcla. Esto se realiza del mismo modo que en el tercer paso del MCM y da como resultado el proporcionamiento de mezcla de las formulaciones utilizadas en esta investigación. Con respecto del MC3, el proporcionamiento de mezcla final para las pastas de CAA-PCMC1 presentaron un incremento de 7.19 ± 1.82 y 5.34 ± 3.47 kg/m³ para el MC1 y la PC, respectivamente.

Tabla 5.2.7. Primera aproximación del proporcionamiento de mezcla por compensación molar (antes de ajustar la cantidad de agua por fluidez).

Formulación		E1 _m	E2 _m	E3 _m	E4 _m
Composición en kg/m ³	MC1	1122.45	683.13	1022.30	630.26
	PC	280.61	1024.70	255.58	945.39
	WG	232.75	141.65	211.88	130.62
	NaOH	107.06	65.16	197.03	121.47
	H ₂ O	273.30	310.35	272.75	301.02
a/cm		0.31	0.24	0.35	0.26
Formulación		E5 _m	E6 _m	E7 _m	E8 _m
Composición en kg/m ³	MC1	1044.42	675.11	996.82	652.63
	PC	261.10	1012.67	249.20	978.95
	WG	599.96	387.81	572.13	374.58
	NaOH	52.79	34.13	147.76	96.74
	H ₂ O	22.99	121.61	15.33	113.23
a/cm		0.31	0.22	0.32	0.22
Formulación		E9 _m	E10 _m	E11 _m	E12 _m
Composición en kg/m ³	MC1	1185.60	390.70	907.71	821.39
	PC	0.00	1562.81	605.14	547.59
	WG	463.12	152.62	354.84	320.73
	NaOH	144.34	47.56	21.99	180.19
	H ₂ O	113.33	249.15	197.65	175.98
a/cm		0.36	0.18	0.28	0.30
Formulación		E13 _m	E14 _m	E15 _m	
Composición en kg/m ³	MC1	921.49	800.38	879.42	
	PC	614.33	533.59	586.28	
	WG	22.32	605.99	343.51	
	NaOH	153.15	61.84	107.06	
	H ₂ O	395.92	17.99	172.35	
a/cm		0.29	0.30	0.28	

Tabla 5.2.8. Ajuste experimental de la cantidad de agua por fluidez y la densidad relativa de la solución alcalina.

Formulación		E1 _m	E2 _m	E3 _m	E4 _m	E5 _m	E6 _m	E7 _m	E8 _m
Masa (kg)	WG	232.75	141.65	211.88	130.62	599.96	387.81	572.13	374.58
	NaOH	107.06	65.16	197.03	121.47	52.79	34.13	147.76	96.74
	H ₂ O	453.74	515.25	452.82	499.76	38.18	201.89	25.45	187.98
Densidad relativa		1.26	1.16	1.35	1.24	1.46	1.30	1.59	1.41
Formulación		E9 _m	E10 _m	E11 _m	E12 _m	E13 _m	E14 _m	E15 _m	
Masa (kg)	WG	463.12	152.62	354.84	320.73	22.32	605.99	343.51	
	NaOH	144.34	47.56	21.99	180.19	153.15	61.84	107.06	
	H ₂ O	188.16	413.63	328.14	292.16	657.31	29.87	286.13	
Densidad relativa		1.46	1.17	1.21	1.43	1.20	1.48	1.35	

Tabla 5.2.9. Volumen para el metacaolín, la piedra caliza pulverizada y la solución alcalina de cada formulación debido al ajuste del agua de fluidez.

Formulación		E1 _m	E2 _m	E3 _m	E4 _m	E5 _m	E6 _m	E7 _m	E8 _m
Volumen (m ³)	MC1	0.44	0.27	0.40	0.25	0.41	0.27	0.39	0.26
	PC	0.10	0.38	0.09	0.35	0.10	0.38	0.09	0.36
	SA	0.63	0.57	0.68	0.60	0.55	0.50	0.59	0.52
	Total	1.18	1.22	1.18	1.20	1.06	1.14	1.08	1.14
Formulación		E9 _m	E10 _m	E11 _m	E12 _m	E13 _m	E14 _m	E15 _m	
Volumen (m ³)	MC1	0.47	0.15	0.36	0.32	0.36	0.32	0.35	
	PC	0.00	0.58	0.22	0.20	0.23	0.20	0.22	
	SA	0.63	0.49	0.56	0.63	0.66	0.55	0.59	
	Total	1.10	1.22	1.14	1.16	1.25	1.07	1.15	

Se debe resaltar que el presente método de compensación molar puede servir como base para obtener las formulaciones de las pastas de CAA-PCMC asociadas a cualquier grado de pureza de MC con respecto de MC3. Además,

puede adaptarse a un MC de mayor pureza y sobre todo puede servir como referencia incluso para otro tipo de CAA. Esto debido a que no se encontró descrita en la literatura revisada una metodología de diseño para CAA que abarque uno o diferentes grados de pureza de MC, ya sea que se utilice PC o no.

5.2.2. Modelo de regresión para la densidad de la solución alcalina.

En el tercer paso del MCM se ajustó la cantidad de agua de las pastas de CAA-PCMC1, lo que modificó la densidad del activador. En general, la densidad depende de las proporciones de sus componentes y se puede obtener experimentalmente por medio de un matraz de aforación [25]. No obstante, con la finalidad de facilitar su obtención, se propuso la determinación de un modelo de regresión para estimar la densidad de la solución alcalina.

Con base en los resultados experimentales de la densidad de las 15 soluciones alcalinas de la matriz experimental de referencia [4] resumidos en la Tabla 5.2.10, se estableció por medio del MSR el modelo de regresión de la Ec. (5.2.12):

$$d = 1.3611 + 0.2003\%WG + 0.1843 \%NaOH - 0.0533(\%WG)^2 - 0.0061 (\%NaOH)^2 + 0.0833 (\%H_2O)^2 \quad Ec. (5.2.12)$$

donde d es la densidad relativa; $\%WG$, $\%NaOH$ y $\%H_2O$ son los valores en porcentaje en peso del silicato de sodio, hidróxido de sodio y agua de la solución alcalina. Cabe resaltar el excelente ajuste entre los datos experimentales y el obtenido a partir del modelo de regresión, como lo mostró el coeficiente de determinación $R^2 = 99.94\%$.

Asimismo, el ANOVA del MSR indicó que el efecto lineal y cuadrático preponderantes sobre el comportamiento de la densidad se asociaron con el %NaOH y $(\%H_2O)^2$, respectivamente ($p < 0.0001$), lo cual coincide con los resultados previamente obtenidos por medio del coeficiente de Pearson. Cabe resaltar que en investigaciones anteriores [4,9,11,12,42,43] no se había establecido un modelo de regresión de la densidad a partir de la composición del activador alcalino que sirvieran para elaborar CAA, lo cual suma otra aportación a la metodología de diseño propuesta del MCM. Además, el presente modelo de regresión puede adaptarse sin importar la composición ternaria del activador alcalino.

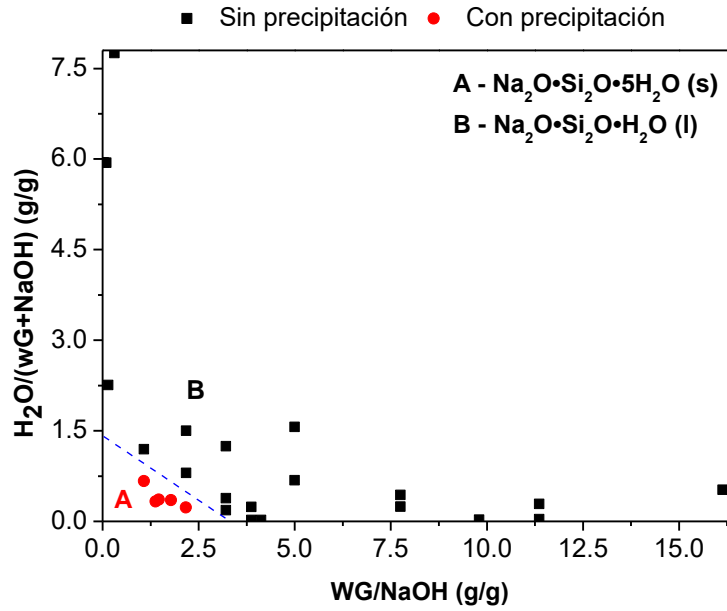
Tabla 5.2.10. Resultados experimentales para la densidad relativa del activador alcalino.

Solución alcalina	1	2	3	4	5	6	7	8
Densidad relativa	1.26	1.16	1.35	1.24	1.46	1.30	1.59	1.41
Solución alcalina	9	10	11	12	13	14	15	
Densidad relativa	1.46	1.17	1.21	1.43	1.20	1.48	1.35	

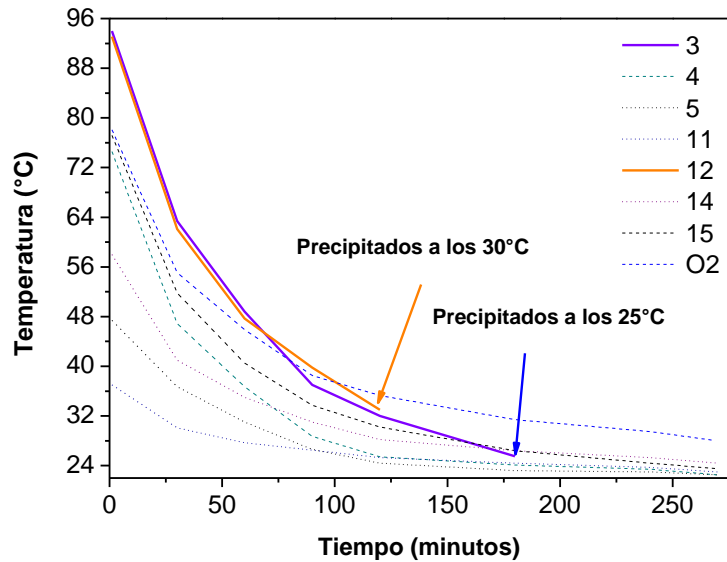
5.2.3. Diagrama de fases sintetizado para el sistema ternario NaOH-WG-H₂O.

Se debe mencionar que en esta investigación se detectó la formación de precipitados en la solución alcalina en función de la composición química, lo cual afecta la homogeneidad de las propiedades de la fase líquida en la mezcla cementante y puede modificar la geopolimerización del CAA [4-10], no obstante, también se observó que su formación dependió de alcanzar una temperatura límite [10]. Por lo tanto, se propuso determinar un diagrama de fases sintetizado y las temperaturas de precipitación con el fin de prever estos problemas prácticos durante la elaboración de las soluciones alcalinas, todo lo cual no se encontró reportado en la bibliografía revisada para CAA.

La Fig. 5.2.1 presenta la región con precipitados asociada a la composición de la solución y las curvas la temperatura (T) vs tiempo (t) obtenidas a partir del momento en que se mezclaron los componentes del activador. Por cuestiones de simplificación del diagrama de fases se utilizaron las relaciones de masa de WG/NaOH y H₂O/(WG+NaOH) para delimitar las regiones de interés en la Fig. 5.2.1(a), mostrando que los precipitados aparecieron para relaciones de WG/NaOH < 3 y H₂O/(WG+NaOH) < 1.5. Esto podría sugerir que la condensación fue una función de la cantidad de agua en el activador para mantener en solución principalmente a las especies de silicato y los iones de sodio, ya sea que se asoció con el agua por fluidez o el WG [25-31].



(a)



(b)

Figura 5.2.1. (a) Gráfica de la relación WG/NaOH vs $\text{H}_2\text{O}/(\text{WG}+\text{NaOH})$. (b) Cambio de la temperatura en el tiempo de las soluciones alcalinas. A: región donde el silicato de sodio pentahidratado ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (s)) precipita parcialmente; B: región donde el silicato de sodio ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (l)) permanece en fase líquida.

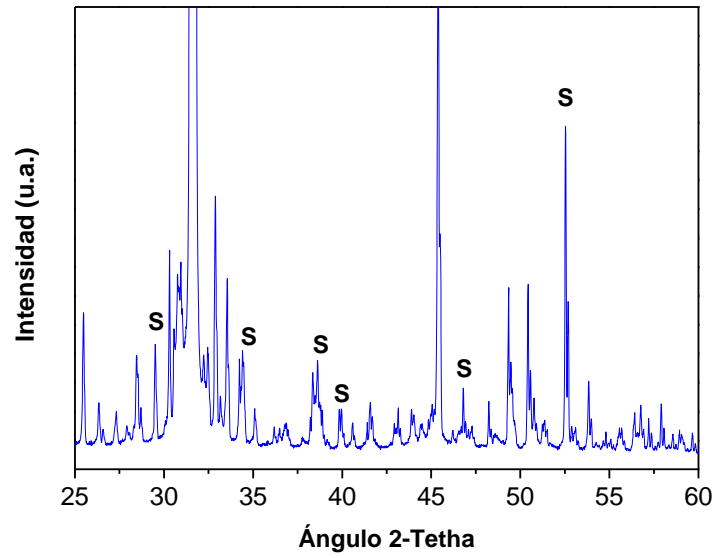
Asimismo, se observó que los cristales precipitaron por debajo de las temperaturas de 30 y 25°C como se observa en la Fig. 5.2.1(b), en la cual también se presentaron curvas representativas de la tendencia general de las quince soluciones alcalinas de la matriz experimental de referencia [4], distinguiéndose tres grupos con respecto de la velocidad de enfriamiento. Esto son las soluciones que alcanzaron temperaturas iniciales entre: i) 57-35°C; ii) 72-76°C; y iii) 92-93°C.

Se observó que conforme las temperaturas iniciales fueron más altas, los grupos de soluciones tienen una menor variabilidad para la temperatura inicial; no obstante, el tercer grupo alcanzó las tasas de enfriamiento más abruptas de todos los grupos, siendo estas soluciones las que presentaron los precipitados. Es bien conocido que la reacción entre el WG e hidróxido de sodio durante el mezclado para obtener una solución alcalina es altamente exotérmica, por lo que una mayor temperatura de reacción puede estar asociada con una menor cantidad de agua que disuelva el medio, regulando la reacción y favoreciendo la solvatación de las especies en la solución [5,10,25, 60, 61].

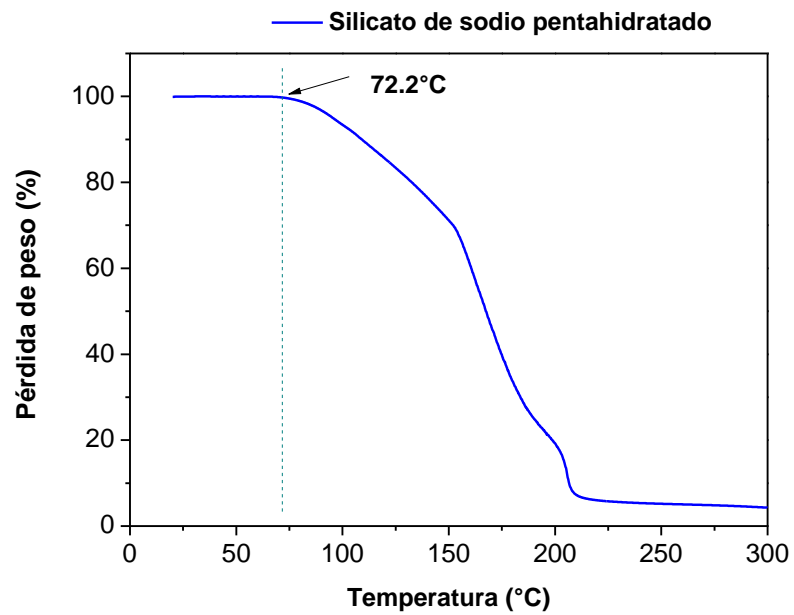
Como un aporte adicional con respecto del manejo de las soluciones alcalinas, cabe mencionar que contar con las curvas de temperatura vs tiempo permite conocer el momento en que se alcanzó el equilibrio térmico con el medio ambiente para utilizarlas en la elaboración de los CAA sin la necesidad de esperar 24 h. Esto efficientiza el procedimiento de elaboración, reduciendo tiempos de espera, costos por almacenamiento, previene la formación de precipitados, etc., lo cual también es importante en términos de diseño eficiente y economía circular.

Por otro lado, los precipitados se caracterizaron por varios medios (Fig. 5.2.2):

S - Silicato de sodio pentahidratado



(a)



(b)

Figura 5.2.2. (a) Patrón de difracción de rayos X de una mezcla del precipitado de silicato de sodio pentahidratado y NaCl. (b) Análisis termogravimétrico del precipitado de silicato de sodio pentahidratado.

- i) El punto de fusión (T_f), encontrándose que estuvo asociado con el silicato de sodio pentahidratado ($T_f = 72.2^\circ\text{C}$) en todos los casos [44,45].
- ii) Difracción de rayos X (Fig. 5.2.2(a)), con el fin de corroborar la composición mineralógica de los precipitados.
- iii) Análisis termogravimétrico (Fig. 5.2.2(b)), con el fin de corroborar la prueba por punto de fusión y la presencia de diferentes fases en el precipitado.

Respecto del patrón de DRX (Fig. 5.2.2(a)), se obtuvo a partir de una mezcla del precipitado con NaCl y mostró algunos picos característicos del silicato de sodio pentahidratado, tales como los asociados con los ángulos 2θ de 29.6° , 38.7° y 52.5° ; el resto de los picos de difracción en el patrón pertenecen al NaCl) [44,45]. Por otra parte, los resultados del análisis termogravimétrico confirman que el precipitado comienza a fundirse a una temperatura cercana a los 72.2°C , para continuar con la posterior deshidroxilación del material [45].

Se debe mencionar que en la literatura existen diagramas reportados para la elaboración de silicato de sodio industrial (pentahidratado, heptahidratado, etc.) [44,45-57]. No obstante, se asocian con una ruta de elaboración y materias primas distintas a la utilizada para elaborar la solución alcalina para CAA, por lo que las condiciones termodinámicas pueden generar productos diferentes. Asimismo, no están reportadas las curvas de temperatura vs tiempo, por lo que esta aportación en la metodología de diseño también es útil para determinar procedimientos de almacenamiento de la solución alcalina mediante temperatura controlada o para conocer la temperatura en la que pueden realizarse las mezclas de CAA partiendo de una solución homogénea.

Resumen de la contribución:

Metodología de diseño de los CAA-PCMC usando MC de pureza variable.

Se estableció una metodología de diseño adecuada para las pastas de CAA-PCMC con el propósito de abarcar el uso de diferentes grados de pureza del metacaolín (60% y 80%), lo cual complementó la metodología basada en el uso del diseño experimental central compuesto (DCC) y el modelo de superficie de respuesta (MSR) por medio de la introducción de un método de compensación molar (MCM) de la fase reactiva del MC, desarrollado con respecto de las pastas de CAA-PCMC que utilizaron MC de 90% de pureza [4]. El MCM constó de cuatro pasos: i) se estimó la cantidad de moles de las formulaciones asociadas con MC de 60% y 80% de pureza para determinar su compensación, lo cual resultó en una nueva cantidad de precursores; ii) se obtuvieron los volúmenes de las materias primas; iii) se estableció el proporcionamiento de mezcla inicial; iv) se estableció el proporcionamiento de mezcla final mediante el ajuste del agua de fluidez. De este modo, el MCM aumentó en las mezclas cerca de 7.2 y 5.3 kg/m³ la cantidad de metacaolín (MC) y piedra caliza pulverizada (PC) respectivamente, cumpliendo el objetivo de igualar las relaciones molares entre las formulaciones análogas, sin importar el grado de pureza de MC utilizado. Asimismo, se volvió imperativo conocer y controlar más detalladamente las propiedades de la solución alcalina, por lo que:

- a) Como parte de la metodología de diseño de mezcla, se propuso establecer un modelo de predicción por el MRS ($R^2= 99.94$) para la densidad del activador con base en su composición química, la cual obtuvo valores experimentales desde 1.16 hasta 1.59 g/cm³ usando activadores con

composiciones de 25.7%-11.9%-62.4% y 74,6%-19.3%-6.2% de WG-NaOH-H₂O, respectivamente. Los análisis mostraron que el mayor efecto para incrementar la densidad del activador fue causado por el WG según el coeficiente de correlación de Pearson ($r= 0.740$, valor $p= 0.001$), mientras que el mayor efecto que disminuye la densidad se asoció con el agua ($r= -0.877$, valor $p <0.001$). Establecer estos modelos de predicción permite disminuir los ensayos experimentales para obtener la densidad del activador, lo cual promueve un ahorro de recursos y de tiempo durante la etapa de diseño y manufactura de los CAA-PCMC.

- b) Se propuso la elaboración de un diagrama de fases sintetizado para el sistema ternario de NaOH-WG-H₂O con el fin de predecir la formación de precipitados en función de la composición química del activador alcalino, los cuales se formaron durante la elaboración de las soluciones alcalinas y pueden afectar las propiedades de las mezclas cementantes. No obstante, se deben conocer también la temperatura crítica donde se forman los precipitados y el tiempo en que ocurre dentro de las primeras 24h después de la elaboración de las soluciones con fines de manejo o almacenamiento. El diagrama de fases sintetizado propuesto se basó en las relaciones de masa de WG/NaOH y H₂O/(WG+NaOH), mostrando que los precipitados aparecen para las relaciones de WG/NaOH < 3 y H₂O/(WG+NaOH) < 1.5 del DCC, a una T < 30°C y en un t > 120 min después de la elaboración de la solución alcalina, por lo que se sugiere utilizar estos parámetros para controlar la homogeneidad de las soluciones alcalinas durante el procedimiento de mezclado para los CAA-PCMC. Asimismo, los precipitados se identificaron como silicato de sodio pentahidratado por el punto de fusión de 72.2°C y el patrón de DRX, el cual mostró sus picos característicos en los ángulos 2 Θ de 29.6°, 38.7° y 52.5°.

5.3. Comportamiento mecánico de los CAA-PCMC y optimización por método de superficie de respuesta.

A continuación, se muestran los resultados de resistencia de compresión (RC) para las pastas de CAA-PCMC asociadas con la pureza media (MC1) y media-alta (MC2) de metacaolín, los modelos de regresión obtenidos por la metodología de superficie de respuesta (MRS), la selección del sistema con el mejor comportamiento mecánico y las formulaciones optimizadas en su RC.

5.3.1. Resistencia de compresión de las pastas cementantes.

La Tabla 5.3.1 muestra los resultados de RC a 28 días para las pastas de CAA de PC y MC1 (CAA-PCMC1), así como para las elaboradas con MC2 (CAA-PCMC2), las cuales obtuvieron una resistencia máxima de 56.07 MPa (E14 en CAA-PCMC2) y de 49.94 MPa (E9 en CAA-PCMC1) utilizando 40% y 0% de PC, respectivamente.

Cabe resaltar que, en las pastas elaboradas con MC de alta pureza, la mayor resistencia alcanzó los 64.62 MPa en la formulación análoga E14 [4,9,21]; además se observó que al aumentar el %PC, la RC tiende a disminuir excepto para relaciones molares cercanas a $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.84$ y $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.54$. Se ha observado en pastas de CAA-PCMC usando MC alta pureza que el efecto sobre

la RC de la PC es no-lineal, siguiendo una tendencia cuadrática, de tal modo que la resistencia aumenta hasta un máximo cerca del 30% de PC. A nivel microestructural, se ha observado que la incorporación de PC aporta iones de calcio al gel N-A-S-H haciendo un intercambio iónico con el sodio, formando gel N-(C)-A-S-H y C-S-H, las cuales son fases que favorecen la RC. No obstante, aparentemente la cantidad de PC que se disuelve es parcial, funcionando predominantemente como un filler conforme su concentración en la mezcla cementante aumenta, causando un efecto de dilución con respecto del MC y el activador alcalino, lo cual resulta en una disminución de la RC [21].

En general se observó que la resistencia es comparativamente menor para todas las formulaciones análogas conforme se disminuye la pureza del metacaolín, esto sin importar que cumplieron con las mismas relaciones molares, es decir, que cada formulación cuenta con la misma cantidad de moles de todos los compuestos reactivos. Asimismo, las muestras con 80.54% y 90% de pureza mostraron una tendencia más cercana en comparación con las mezclas asociadas a una menor pureza de 60.23%. Todo esto sugiere un efecto del grado de pureza sobre la RC que podría estar asociado a un efecto de dilución por las impurezas no-reativas (principalmente SiO₂ en forma de cuarzo) y una mayor porosidad en la matriz que se puede relacionar con una mayor demanda de agua por fluidez [3,15,59].

Por una parte, es probable que la activación de la fase reactiva del MC mediante la solución alcalina tiene un límite debido a la mayor cantidad de impurezas inertes en el material, a pesar de contar con la misma cantidad de moles reactivos. Esto podría implicar diferencias en las fases de la microestructura de la pasta debido a un efecto de dilución similar al que provoca la incorporación de piedra caliza pulverizada que permanece inerte en la matriz cementante [9,43]. Aunado a esto, una cantidad de agua comparativamente mayor se puede relacionar con una mayor probabilidad de poros interconectados en la matriz del CAA, lo cual también promueve una menor RC [4,9,25].

Tabla 5.3.1. Resultados de resistencia de compresión a 28 días de curado de las pastas de CAA-PCMC1 y CAA-PCMC2.

Formulación	Diseño experimental			Resistencia de compresión (media \pm D.E.), MPa	
	%PC	Na ₂ O/Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	CAA-PCMC1	CAA-PCMC2
E1	20	0.60	2.42	22.12 \pm 2.93	28.35 \pm 3.10
E2	60	0.60	2.42	1.15 \pm 0.50	3.79 \pm 0.33
E3	20	1.08	2.42	30.82 \pm 9.30	39.99 \pm 7.50
E4	60	1.08	2.42	5.13 \pm 0.43	17.00 \pm 0.45
E5	20	0.60	3.17	34.13 \pm 5.08	43.20 \pm 5.41
E6	60	0.60	3.17	5.15 \pm 2.27	17.52 \pm 3.50
E7	20	1.08	3.17	37.99 \pm 5.26	47.48 \pm 5.10
E8	60	1.08	3.17	38.49 \pm 5.48	54.63 \pm 5.50
E9	0	0.84	2.80	49.94 \pm 8.15	51.90 \pm 8.83
E10	80	0.84	2.80	1.15 \pm 0.53	5.28 \pm 0.68
E11	40	0.36	2.80	0.00 \pm 0.00	0.00 \pm 0.00
E12	40	1.33	2.80	11.11 \pm 3.28	22.66 \pm 3.32
E13	40	0.84	2.05	7.26 \pm 1.64	14.62 \pm 2.45
E14	40	0.84	3.54	41.98 \pm 7.34	56.07 \pm 6.42
E15	40	0.84	2.80	32.10 \pm 7.63	46.16 \pm 5.59

*D.E.: desviación estándar.

Se debe resaltar el comportamiento de la formulación E11 en las pastas de CAA-PCMC1 y CAA-PCMC2, la cual no logró adquirir resistencia sin importar el grado de pureza del MC; mientras que, E2 y E10 son formulaciones con resistencias cercanas o menores a 5 MPa. Todo lo anterior es cierto incluso para las muestras con MC de alta pureza [4,9]. Estos resultados se pueden atribuir a las relaciones molares utilizadas (p.ej.: $Na_2O/Al_2O_3 = 0.6$ y $SiO_2/Al_2O_3 = 2.8$), las cuales asocian una cantidad insuficiente de activador alcalino para desarrollar las fases resistentes en la microestructura [4,9,21].

5.3.2. Modelos de regresión para los CAA-PCMC.

A partir del MSR se obtuvieron los modelos de regresión de la Ec. (5.3.1) y Ec. (5.3.2) para CAA-PCMC1 ($R^2 = 94.57\%$) y CAA-PCMC2 ($R^2 = 97.05\%$):

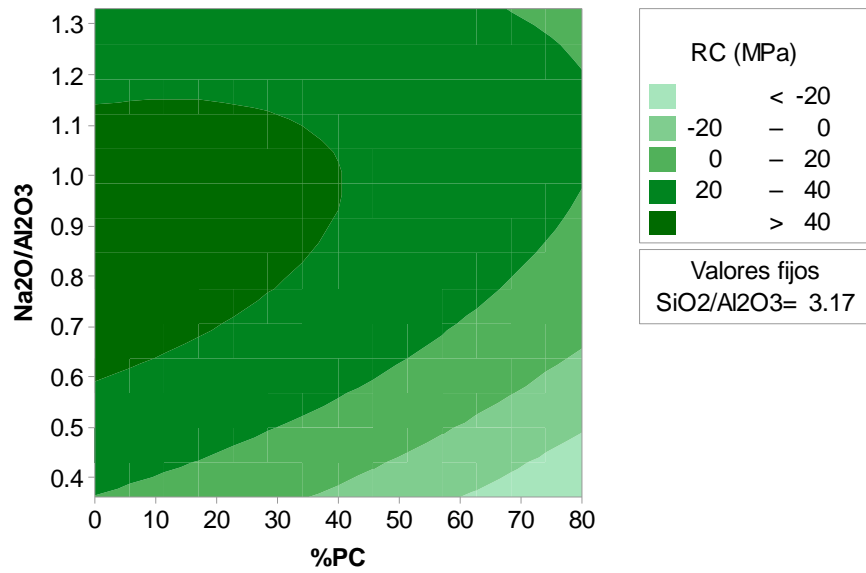
$$\begin{aligned}
 RC1 = & -78.5 - 1.590(\%PC) + 90.1 \left(\frac{Na_2O}{Al_2O_3} \right) + 55.7 \left(\frac{SiO_2}{Al_2O_3} \right) - 0.00415(\%PC)^2 \\
 & - 113.9 \left(\frac{Na_2O}{Al_2O_3} \right)^2 - 13.43 \left(\frac{SiO_2}{Al_2O_3} \right)^2 + 0.645(\%PC) \left(\frac{Na_2O}{Al_2O_3} \right) \\
 & + 0.301(\%PC) \left(\frac{SiO_2}{Al_2O_3} \right) \\
 & + 33.8 \left(\frac{Na_2O}{Al_2O_3} \right) \left(\frac{SiO_2}{Al_2O_3} \right)
 \end{aligned}
 \tag{Ec. (5.3.1)}$$

$$\begin{aligned}
RC2 = & -236.9 - 1.242(\%PC) + 202.1 \left(\frac{Na_2O}{Al_2O_3} \right) + 135.0 \left(\frac{SiO_2}{Al_2O_3} \right) \\
& - 0.01395(\%PC)^2 - 153.6 \left(\frac{Na_2O}{Al_2O_3} \right)^2 - 25.76 \left(\frac{SiO_2}{Al_2O_3} \right)^2 \\
& + 0.817(\%PC) \left(\frac{Na_2O}{Al_2O_3} \right) + 0.4326(\%PC) \left(\frac{SiO_2}{Al_2O_3} \right) \\
& + 18.65 \left(\frac{Na_2O}{Al_2O_3} \right) \left(\frac{SiO_2}{Al_2O_3} \right) \qquad \qquad \qquad Ec. (5.3.2)
\end{aligned}$$

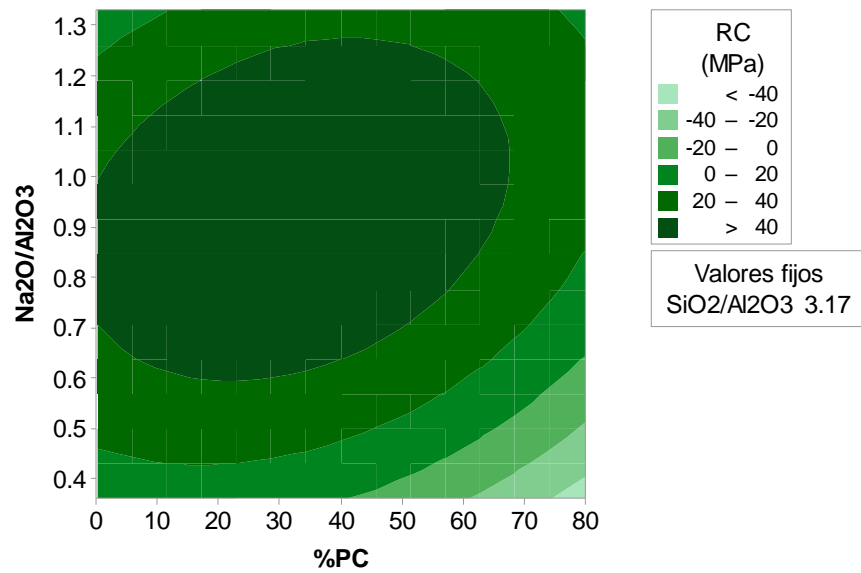
donde RC1 y RC2 son la resistencia de compresión para las pastas de CAA-PCMC1 y CAA-PCMC2, respectivamente; mientras que, %PC, Na₂O/Al₂O₃ y SiO₂/Al₂O₃ son la cantidad de piedra caliza pulverizada en porcentaje y las relaciones molares de la formulación, respectivamente.

El ANOVA del modelo indicó que el efecto lineal, cuadrático e interacciones predominantes para los dos modelos son el %PC, (Na₂O/Al₂O₃)² y %PC*Na₂O/Al₂O₃, respectivamente (p< 0.05). Estos resultados son consistentes con los obtenidos para las pastas elaboradas con MC de alta pureza, lo cual está se atribuye al efecto de dilución causado por la incorporación de la PC, así como por la cantidad de NaOH necesaria en el activador para provocar la disolución del metacaolín mediante el ataque químico a los aluminatos [21-25].

Considerando los efectos más significativos indicados por el ANOVA, la Fig. 5.3.1 muestra la gráfica de contorno de los modelos de regresión para los CAA-PCMC para los grados de pureza (a) media y (b) media-alta en función de la relación molar de Na₂O/Al₂O₃ y el %PC para un valor fijo de SiO₂/Al₂O₃= 3.17. Resalta que, además de haber alcanzado la RC más alta, la región con la máxima resistencia (verde oscuro) es más amplia para las pastas de CAA-PCMC2, la cual queda circunscrita para una relación molar de 0.6<Na₂O/Al₂O₃<1.25 (Fig. 5.3.1(b)) en comparación con las pastas de CAA-PCMC1 que abarcan un área limitada por una relación molar de 0.6<Na₂O/Al₂O₃<1.13 (Fig. 5.3.1(a)).



(a)



(b)

Figura 5.3.1. Gráfica de contorno de la resistencia de compresión a 28 días de curado para (a) CAA-PCMC1 y (b) CAA-PCMC2. RC: resistencia de compresión.

Asimismo, cabe mencionar que las pastas de CAA-PCMC2 pueden compensar la dilución de la matriz con hasta un 67% de PC para mantener la máxima resistencia, mientras que las pastas de CAA-PCMC1 pueden aceptar hasta un 39%. Por lo tanto, las pastas de CAA-PCMC2 asocian el mejor comportamiento mecánico y fue seleccionado para estudiar su durabilidad frente a agentes agresivos (Cl^- y CO_2). Respecto de la gráfica de contorno para la resistencia asociada con las formulaciones de alta pureza de MC (Fig. 5.3.2), ésta fue obtenida a partir de los datos de [4]. Al compararla con las gráficas para los otros dos grados de pureza, se observó que la región con la resistencia más alta (verde oscuro) mayores a 40 MPa es comparativamente más amplia, por lo que el cementante puede admitir una cantidad de hasta 72% de PC y para un rango mayor de la relación molar de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 0.55-1.3. Por tanto, se observa que conforme la pureza del MC disminuye, la región de mayor resistencia se desplaza hacia un valor menor de %PC y la relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

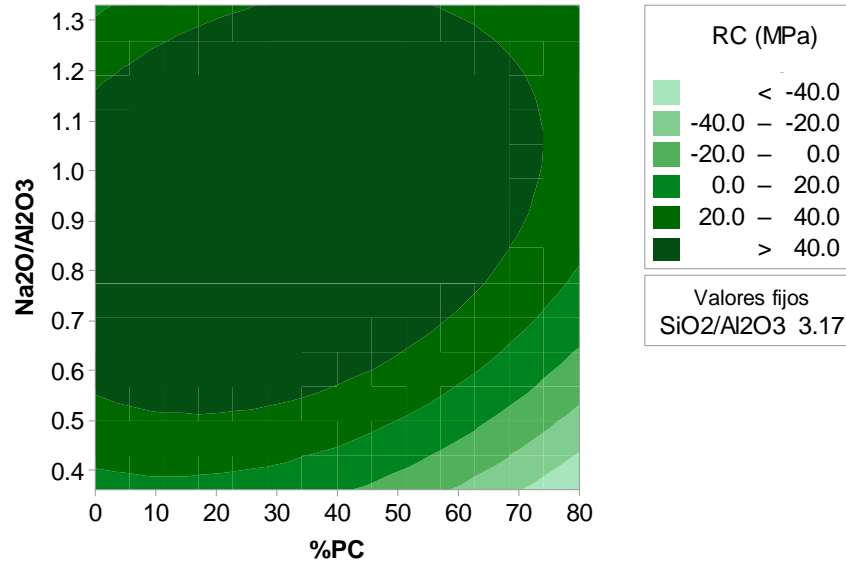


Figura 5.3.2. Gráfica de contorno de la resistencia de compresión a 28 días de curado para CAA-PCMC asociado a una alta pureza de MC (generada a partir de los datos de [4]).

La Fig. 5.3.3. es una gráfica de la RC para las 15 formulaciones análogas en función de las tres purezas de MC, la cual muestra que la tendencia de la resistencia es similar entre los tres grados de pureza, excepto para la formulación E9 con 100%MC. Esta última obtuvo un valor similar a sus formulaciones análogas con pureza media-alta y alta cercano a 50 MPa, lo cual se corroboró por medio de una prueba de diferencia de medias que indicó que no existe una diferencia estadísticamente significativa ($p < 0.001$). Este resultado se puede atribuir al efecto favorable resultado del ajuste o compensación molar previamente realizado durante la etapa de diseño, mostrando que es posible alcanzar estadísticamente la misma RC para las mezclas de CAA con 100%MC, si se aplica el MCM propuesto en este trabajo durante la etapa de diseño y para una pureza de MC entre 60%-90%.

También resaltaron formulaciones como E12, la cual presentó para el CAA-PCMC2 una RC equivalente a aproximadamente el 80% de la alcanzada usando MC de alta pureza, mientras que el CAA-PCMC1 obtuvo tan sólo un 40%. Esto significa que, en este caso, las pastas de CAA-PCMC1 tienden a mantener una diferencia mayor entre las resistencias con respecto de sus formulaciones análogas, asociadas con una pureza media-alta y alta de MC, la cual es un 40% menor que las pastas de CAA-PCMC2 sí se comparan con la formulación de alta pureza de MC. No obstante, existen otros casos como las formulaciones E5 que presentaron una diferencia de tan sólo un 11% menor que las pastas de CAA-PCMC2.

Por lo tanto, la efectividad mayor o menor del MCM se puede atribuir a los factores experimentales, de tal forma que una menor efectividad se asocia con una alta cantidad de PC y unas relaciones molares insuficientes para lograr la activación de los precursores y el desarrollo de la resistencia [19-22]. Por lo tanto, se corrobora que la metodología de diseño funciona y también presenta limitaciones conforme la pureza es menor, pero esta metodología propuesta

podría extenderse a otros grados de pureza de metacaolín en futuros trabajos, para continuar evaluando su efectividad.

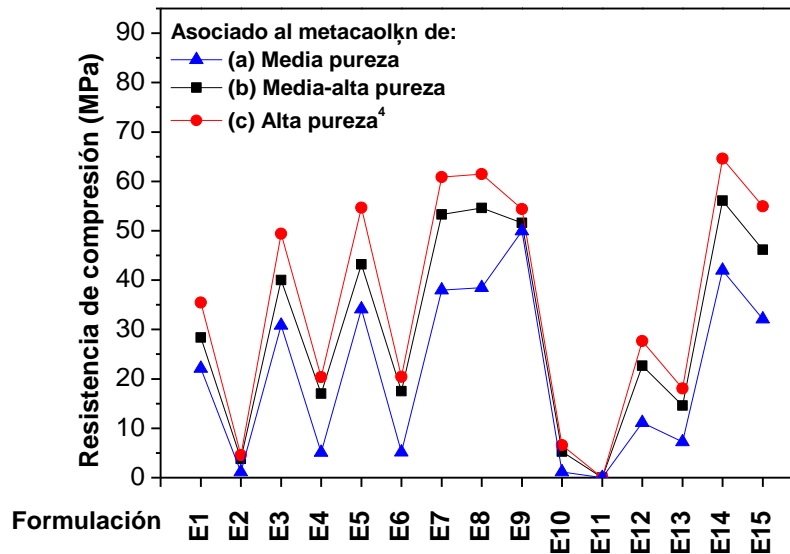


Figura 5.3.3. Gráfica comparativa de la resistencia de compresión a 28 días de curado para los CAA-PCMC con diferentes purezas de MC.

5.3.3. Optimización de la resistencia de compresión asociado al MC de pureza media alta.

Con el modelo de regresión de la Ec. (5.3.2) obtenido por medio del MSR se determinaron las relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para las formulaciones O1, O2, O3 y O4 que maximizan la RC usando 0%, 30%, 60% y 80% de PC. La Tabla 5.3.2 muestra los resultados experimentales y predichos por la Ec. (5.3.2) para la RC a 28 días de curado, el cual obtuvo un coeficiente de determinación $R^2= 97.81\%$ ($p=0.011$) al realizar la prueba de correlación entre

los valores experimentales y predichos, corroborando una excelente correspondencia entre ambos. Cabe resaltar que [21] mostró valores similares en las relaciones molares para optimizar las formulaciones con los mismos contenidos de PC y usando MC de alta pureza, por lo que se corrobora que la optimización de estos cementantes requiere un conjunto similar de valores para los factores, a pesar del grado de pureza del MC. No obstante, también se aprecia que el aumento en la cantidad de PC incrementa ligeramente ambas relaciones molares. Esto indica que conforme aumenta el efecto de dilución asociado con la PC, mayor es la cantidad de activador que se requiere para que la matriz cementante pueda alcanzar el desarrollo óptimo de la RC [4,42,65]. De este modo, el MSR sigue siendo adecuado para realizar la optimización de CAA-PCMC de 80-90% de pureza de MC, los cuales alcanzaron valores entre los 44.1 y 56.5 MPa para las pastas de CAA-PCMC2 optimizadas. Por otra parte, se observó que la pasta de CPO40 ($a/cm = 0.5$) alcanzó una RC de 43.65 ± 5.32 MPa a 28 días de curado.

Tabla 5.3.2. Comparación entre formulaciones optimizadas de CAA-PCMC2.

Formulación		O1	O2	O3	O4
Variables	%PC	0	30	60	80
	Na ₂ O/Al ₂ O ₃	0.83	0.93	1.03	1.08
	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2.92	3.21	3.49	3.54
Proporcionamiento de mezcla (kg/m ³)	MC2	797.59	699.73	540.25	318.99
	PC	0	299.88	810.37	1275.96
	WG	813.68	713.84	551.15	371.99
	NaOH	137.04	120.23	92.83	47.98
	H ₂ O	41.46	19.85	61.38	128.98
di		0.79	1	0.87	0.59
RC predicha	MPa	54.78±1.75	60.42±1.31	59.07±2.53	43.05±4.97
RC experimental	MPa	52.08±2.77	59.81±5.50	56.46±6.90	44.06±7.13

RC: resistencia de compresión a 28 días de curado.

Resumen de la contribución:
**Comportamiento mecánico y optimización de los CAA-PCMC de media-
alta pureza.**

La RC se evaluó para pastas de CAA-PCMC asociadas a una pureza de metacaolín (MCp) de 60% (CAA-PCMC1) y 80% (CAA-PCMC2) con base en el DCC con $0\% < \%PC < 80\%$, $0.36 < Na_2O/Al_2O_3 < 1.33$ y $2.05 < SiO_2/Al_2O_3 < 3.54$, el cual se empleó para evaluar el comportamiento mecánico de las formulaciones de 90% de pureza en investigaciones previas con una buena efectividad [4]. Cabe recordar que se aplicó un MCM propuesto con el objetivo de asegurar que las formulaciones análogas fueran comparables en términos de cantidad de moles reactivos, esto es, independientemente del grado de pureza de MC utilizado. Los resultados mostraron que la RC varió desde 0 hasta 49.9 MPa usando MCp= 60% y desde 0 hasta 56.1 MP usando MCp= 80%, alcanzando la máxima resistencia de 49.94 MPa para E9 en CAA-PCMC1 y de 56.07 MPa para E14 en CAA-PCMC2 con 0%-0.84-2.80 y 40%-0.84-3.54 de %PC-Na₂O/Al₂O₃-SiO₂/Al₂O₃, respectivamente. En general, estos resultados mostraron que:

- a) La RC disminuyó conforme la MCp fue menor al comparar todas las formulaciones análogas independientemente de igualar la cantidad de moles reactivos entre formulaciones análogas, lo cual sugirió que el efecto de dilución de las impurezas también afectó la RC, por lo que se propone investigar con mayor profundidad su influencia con el objetivo de compensar su efecto en detrimento.

- b) La tendencia de los resultados de RC en función de los factores experimentales es más similar usando la MCp del 80% que para la MCp del 60% al compararla con respecto de las formulaciones con la MCp del 90%. Por ejemplo, esto se observó con respecto de la RC más alta, la cual se observó la formulación de E9 (0%PC) para el MCp= 60%, mientras que para la MCp del 80% y 90% [21] se relacionó con la formulación E14 (40%PC); no obstante, también resaltó que el valor de la formulación E9 es similar para los tres grados de pureza, mostrando el efecto favorable de la compensación molar aplicada en las formulaciones.
- c) Diferentes combinaciones de los factores experimentales resultaron en los rangos de RC entre 0-5 MPa, 7-22 MPa, 30-50 MPa para los dos grados de pureza evaluados y de RC > 50 MPa sólo para la MCp= 80%. Los valores más bajos de RC se pueden asociar con combinaciones de valores extremos del DCC en las relaciones molares de $0.36 < \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1.08$ y $2.05 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 3.17$; mientras que, RC altas se asociaron con combinaciones de relaciones molares de $0.84 < \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1.08$ y $2.80 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 3.54$ en las cuales $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ tuvo valores altos. En asociación con lo anterior y con respecto del %PC, una $37 \text{ MPa} > \text{RC} > 42 \text{ MPa}$ se alcanzó usando $20\% > \% \text{PC} > 60\%$ usando MCp= 60% y una $39 \text{ MPa} > \text{RC} > 56 \text{ MPa}$ se alcanzó usando $20\% > \% \text{PC} > 60\%$ usando MCp= 80%. Estos resultados revelan una resistencia mecánica suficiente para aplicaciones tanto estructurales como no-estructurales en la industria de la construcción, que además pueden contener altas cantidades de PC (sin calcinar), lo cual las vuelve una opción competitiva y sostenible en comparación con el CPO.
- d) A partir de los resultados de RC, se obtuvieron los modelos de regresión para las dos MCp del 60% y 80% a partir del MSR, mostrando para ambos casos una buena correlación entre los datos experimentales y predichos con un R^2 de 94.57% y 97.05%, respectivamente. El análisis de los

modelos mostró que los efectos más importantes sobre la RC se corresponden con los términos del %PC, $(\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3)^2$ y la interacción del %PC* $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Asimismo, las gráficas de contorno revelaron que la región de la RC > 40 MPa se alcanzó con una relación molar de $0.6 < \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1.13$ para las pastas de CAA-PCMC1, permitiendo incorporar hasta 39% de PC sin reducir la RC; mientras que las pastas de CAA-PCMC2 alcanzaron la RC > 40 MPa con $0.6 < \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1.25$ e incorporando hasta un 67% de PC sin disminuir la RC, siendo mayor la región para la MCp de 80%. Estos resultados indicaron un buen compromiso entre la RC y el %PC que puede aceptar la matriz cementante en comparación con las mezclas asociadas con la MCp del 90%, la cual puede aceptar hasta 72% de PC y mantener una RC similar [21], pero con la ventaja de utilizar un MC de menor pureza, lo cual disminuye los costos de manufactura y el impacto ambiental asociado (p.ej., debido a una menor energía requerida para la activación térmica, como mostró la optimización propuesta en esta investigación).

- e) Dado el mejor comportamiento mecánico de las formulaciones con la MCp del 80%, estas mezclas se seleccionaron para realizar el procedimiento de optimización de la RC con el objetivo de obtener las formulaciones que se estudiaron en sus propiedades de durabilidad, características microestructurales y cinética de reacción. La optimización para 0%, 30%, 60% y 80% de PC se limitó debido al efecto del activador alcalino y la compensación molar de la fase reactiva para incrementar la RC en función del %PC. Por lo tanto, la máxima RC de 59.8 MPa se alcanzó para un 30%PC, así como relaciones de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.93$ y $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.21$; mientras que una RC de 52.1, 56.5 y 44.1 MPa se alcanzaron al optimizar las pastas de CAA-PCMC2 con 0%, 60% y 80% de PC.

5.4. Comportamiento de durabilidad de los CAA-PCMC.

En esta sección se presentan los resultados para el comportamiento de durabilidad de la matriz en los CAA-PCMC expuestos a CO₂ y iones Cl⁻. Las probetas estudiadas están asociadas con el 80.54% de pureza de MC, ya que obtuvieron un mejor desempeño mecánico con respecto a las de pureza media, según el análisis de los modelos de regresión para la RC obtenidos con base en el método de superficie de respuesta. A continuación, con el objetivo de estudiar la durabilidad de las pastas de CAA-PCMC2 se analizaron los cambios a partir de las propiedades de la RC, el pH, la concentración del agente agresivo, etc., la caracterización microestructural y la cinética de reacción.

5.4.1. Exposición a cloruros y dióxido de carbono.

La Tabla 5.4.1. muestra los resultados para la exposición a Cl⁻ y CO₂ de las pastas de CAA-PCMC2 y CPO40 para diferentes variables de respuesta, tales como el cambio porcentual de la RC (%RC) y el pH (%pH), la concentración de iones Cl⁻ libres (%Cl⁻) y totales (%Cl⁻_T), la profundidad de penetración de iones Cl⁻ (x_{Cl}) y el coeficiente de difusión de los iones cloruro (D_{Cl}). Se debe mencionar que los valores relativos a la RC y al pH se compararon contra una matriz sin exposición a agentes agresivos para cada formulación.

Tabla 5.4.1. Resultados para la exposición a cloruros y CO₂ de los CAA-PCMC2 y CPO40 a 28 días.

	Variable	%RC (%)			%pH (%)			%Cl ⁻	
	Exposición	*Cl ⁻	Cl ⁻	CO ₂	*Cl ⁻	Cl ⁻	CO ₂	*Cl ⁻	Cl ⁻
Formulación	CPO40	+9	+16	+7	-1.4	+1.8	-0.1	0.18	0.16
	O1	+10	+10	+9	-1.5	+1.9	-3.1	0.15	0.13
	O2	+8	+7	+5	+0.2	+0.8	-2.5	0.04	0.07
	O3	+11	+12	+13	+0.1	+1.3	-4.9	0.16	0.15
	O4	+15	+16	+15	+1.2	+1.8	-5.6	0.21	0.19
	Variable	%Cl ⁻ _T		x _{Cl} (cm)		D _{Cl} (x10 ⁻¹² m ² /s)			
	Exposición	*Cl ⁻	Cl ⁻	*Cl ⁻	Cl ⁻	*Cl ⁻			
Formulación	CPO40	0.25	0.27	1.5	0.6	16.4			
	O1	0.14	0.16	0.8	0.6	8.4			
	O2	0.05	0.06	0.3	0.5	2.8			
	O3	0.16	0.13	1.1	1.5	14.7			
	O4	0.18	0.20	2.0	1.7	36.9			

*Corresponde al ensayo de penetración acelerada de Cl⁻. Respectivamente, %RC y %pH son la variación porcentual de la resistencia de compresión y pH con respecto de una matriz sin exposición; mientras que %Cl⁻_T, %Cl⁻, x_{Cl} y D_{Cl} son la concentración de iones Cl⁻ totales, concentración de iones Cl⁻ libres, la profundidad de penetración del ion Cl⁻ y el coeficiente de difusión del ion Cl⁻ en la matriz, respectivamente.

En general se observó que:

- a) Los resultados de RC mostraron un incremento para la exposición acelerada de Cl^- , la exposición natural de Cl^- y en cámara de CO_2 . Resaltó que los menores efectos del 5% se presentaron en O2; mientras que los mayores cambios del 16% se encontraron en O4 y CPO40. Estos resultados se pueden atribuir a que O2 desarrolló una mayor resistencia y, en consecuencia, una mayor densidad y una menor porosidad, lo cual reduce el acceso de los agentes agresivos en la matriz para causar el efecto de incremento de la RC [14,21,55].
- b) Con relación al pH, las exposiciones a Cl^- causaron cambios de ~1% en todos los casos; mientras que el CO_2 disminuyó el pH de los cuatro CAA. El menor efecto de -2.5% se presentó en O2, mientras que el mayor efecto de -5.6% se observó en la formulación O4. No obstante, cabe mencionar que todos los pH obtenidos para los CAA estuvieron por encima de 12. En una investigación anterior [11,12], al evaluar morteros de CAA-PCMC se encontraron valores similares de $\text{pH} > 11.5$ a los 28 días de curado. En general, la diferencia con respecto a las pastas está relacionada probablemente con el efecto de dilución de la arena de caliza utilizada en estos morteros [12-18].
- c) Por otra parte, la concentración de cloruros libres y totales, la profundidad de penetración del Cl^- y el coeficiente de difusión presentaron un comportamiento similar a los resultados de pH y de RC; es decir, O2 obtuvo los menores efectos, mientras que CPO40 y O4 muestran los mayores efectos.
- d) Resaltó que los resultados para la concentración de iones Cl^- libres y totales no presentó una diferencia estadísticamente significativa en ninguno de los casos ($p < 0.01$) excepto para las pastas de CPO40, lo

cual podría indicar que la matriz cementante no presenta una interacción entre los compuestos y los iones cloruro para las pastas de CAA-PCMC2 optimizadas, mientras que las pastas de CPO40 deben presentar sales de Friedel en su estructura como resultado de que existan iones cloruro ligados en la microestructura, los cuales son evidenciados debido a la diferencia entre los iones cloruro totales y libres [10,35,65-70].

- e) Asimismo, se observó una correlación directamente proporcional entre la concentración de iones cloruro, la penetración del ion cloruro y el coeficiente de difusión del ion cloruro ($p < 0.05$), de tal forma que la concentración es mayor conforme aumenta la penetración, lo cual también coincide con un mayor valor en el coeficiente de difusión. Esto sucedió independientemente del tipo de exposición a iones cloruro realizada. Con respecto de la pasta de CPO40, las formulaciones O1 y O2 tienden a tener una menor penetración, concentración y coeficiente de difusión de iones cloruro; mientras que las formulaciones O3 y O4 tienden a tener resultados similares a CPO40. Cabe resaltar que los resultados del coeficiente de difusión en el orden de 10^{-12} , suelen asociarse con mezclas cementantes bastante durables [68-71].

La tendencia fue consistente para todas las propiedades evaluadas, la formulación de mayor resistencia mecánica de O2 puede asociarse con una menor porosidad, causada principalmente por la falta de reactividad de la PC en la matriz, lo que conlleva zonas interfaciales débiles o porosas [68-72], pero que es suficientemente densa como para impedir con mayor efectividad el acceso de los agentes agresivos en la matriz en comparación con las formulaciones de O3 u O4, las cuales además tienen una mayor cantidad de PC y, consecuentemente, una cantidad menor de MC en la formulación para llevar a cabo la gelación y geopolimerización de la matriz [52,74-76]. No obstante, para profundizar el entendimiento acerca del efecto de los agentes agresivos sobre las propiedades

evaluadas de las pastas de CAA-PCMC2 optimizadas, se realizaron análisis microestructurales y de cinética de reacción, los cuales se discutirán en las siguientes secciones.

Adicionalmente, se realizaron análisis de correlación multivariada para las seis variables de respuesta en ambos tipos de cementantes, el cual mostró una asociación entre la RC y las propiedades de durabilidad para todas las pastas de CAA-PCMC2 y el CPO40 ($p < 0.05$), de tal forma que:

- a) La formulación O3 tendió a superar el comportamiento de O1 en todos los casos, pero O4 es la formulación más afectada por los agentes agresivos.
- b) El comportamiento de CPO40 tiende a ser estadísticamente similar a O4 y O3, lo cual sugiere que una matriz con 60% a 80% de PC tuvo propiedades similares al CPO40.
- c) Por otro lado, las formulaciones de O2 (con 30% de PC) y O1 (con 100% de MC) estadísticamente superó las propiedades del CPO40 de referencia.
- d) Asimismo, se debe mencionar que el comportamiento de menor desempeño lo obtuvo generalmente la mezcla O4, el cual se asocia con 80% de PC.

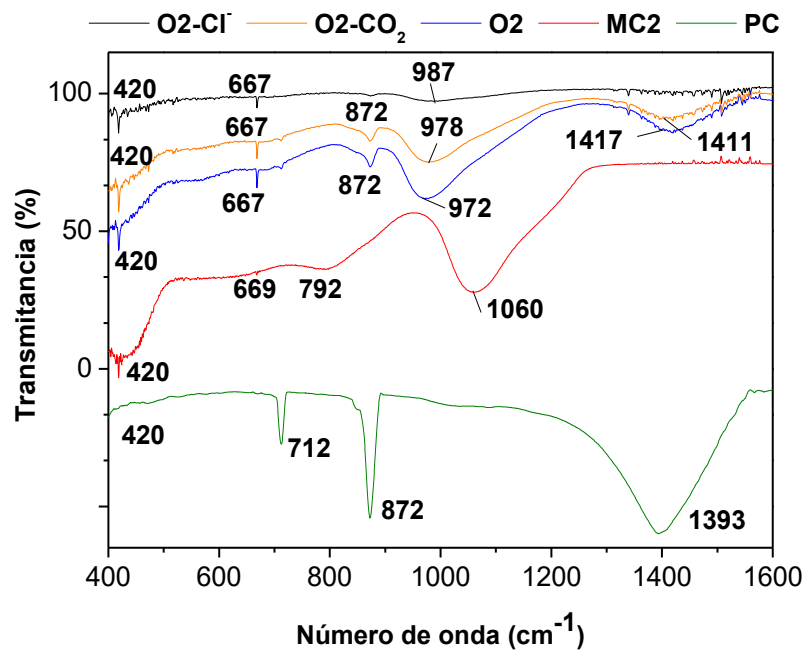
Destaca que en la bibliografía revisada no existe reporte acerca del comportamiento de durabilidad de las pastas de CAA-PCMC debido a la exposición a iones Cl^- o para pastas expuestas a CO_2 , de tal forma que se establecen los primeros parámetros de durabilidad bajo un diseño eficiente y optimización de la RC asociados con estos cementantes.

5.4.2. Efecto de los agentes agresivos sobre la microestructura de los CAA-PCMC optimizados.

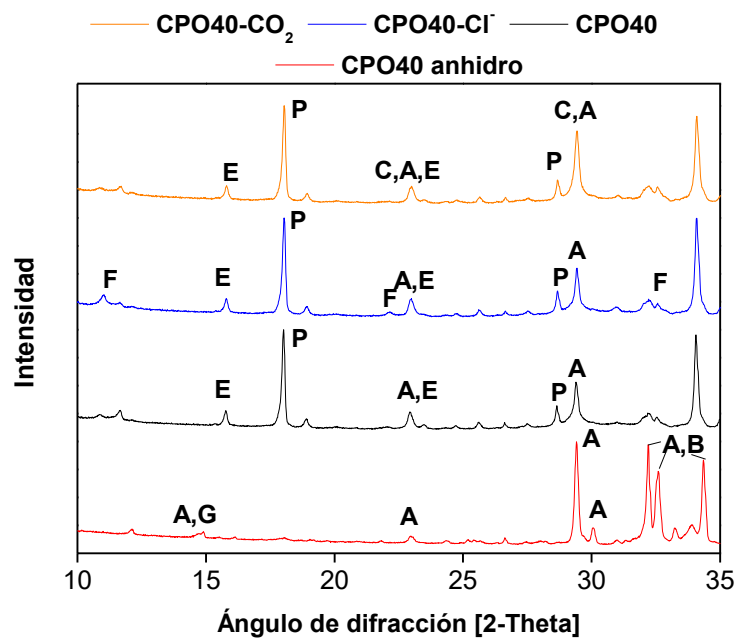
Para profundizar en la comprensión del efecto causado por los iones cloruro y el CO₂ sobre las diferentes clases de matrices cementantes, se caracterizaron las microestructuras por medio de DRX y FTIR (Fig. 5.4.1). La formulación O2 que fue expuesta a Cl⁻ mostró un espectro de FTIR casi horizontal (cerca del 100% de transmitancia) en comparación con la misma formulación expuesta a CO₂ y la referencia (sin exposición) (Fig. 5.4.1(a)). Además del cambio en el tamaño de las bandas, el desplazamiento del espectro hacia una transmitancia inferior sugirió un menor grado de polimerización en la matriz del CAA [57-61].

Lo anterior indicó que los efectos de los agentes sobre las variables de la Tabla 5.4.1 podrían asociarse con dos aspectos: i) la variabilidad propia de la aleatoriedad experimental o ii) un cambio en la cinética de reacción del CAA [38-40], lo cual se discutirá en la siguiente sección.

Cabe mencionar que en [11,12] se evaluó el seguimiento de la carbonatación de los morteros de CAA-PCMC por medio de DRX sin observar efectos apreciables, lo cual podría reforzar la hipótesis de la variabilidad experimental; aunque se debe recordar que esta suposición no puede ser concluyente debido a las limitaciones de la técnica de DRX para estudiar los CAA-PCMC, razón por la cual se procedió a utilizar FTIR.



(a)



(b)

Figura 5.4.1. (a) Espectro de FTIR de O2 y (b) patrones de DRX de los CPO40 expuestos a cloruros y carbonatación a 28 días de curado. A: Alita; B: Belita; G: Yeso; E: Etringita; P: Portlandita; F: sal de Friedel; C: Calcita.

Por otra parte, es posible que los iones de sodio disponibles en la solución de poro reaccionen con el CO_2 o el Cl^- para formar carbonatos de sodio o NaCl [25,39-41]; adicionalmente, cabe mencionar que no existe reporte de la presencia de sales de Friedel o compuestos similares en la bibliografía revisada de CAA, lo cual coincide con los resultados de las propiedades de durabilidad descritas en la sección anterior. En las pastas de CAA-PCMC optimizadas no ha sido posible identificar alguno de estos compuestos por medio de DRX o FTIR, lo cual puede deberse a su poca concentración o su ausencia.

El patrón de DRX del CPO40 (Fig. 5.4.1(b)) muestra la formación de calcita y sales de Friedel para la exposición a CO_2 y Cl^- , respectivamente, lo cual coincide con investigaciones anteriores y, en general, se debe a las reacciones asociadas con [26,31]: i) la presencia de CO_2 y el hidróxido de calcio, lo cual resulta en la formación de calcita (CaCO_3); ii) la presencia del ion Cl^- y las fases compuestas por aluminatos en el CP, lo cual da lugar a la formación de las sales de Friedel ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{Cl}, \text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

5.4.3. Cambio de la cinética de reacción por la exposición a cloruros y carbonatación.

Las Fig. 5.4.2, 5.4.3 y 5.4.4, muestran los resultados del progreso de la reacción para las pastas de CPO40, así como de los CAA-PCMC de O1 y O2, en función de la exposición a iones cloruro y CO_2 , lo cual fue obtenido a partir de los patrones de DRX para el C_3S y el metacaolín, utilizando refinamiento de Rietveld y método de deconvolución, respectivamente.

Una prueba de diferencia de medias de los resultados para el progreso de la reacción del C_3S en el CPO40 (Fig. 5.4.2) muestran que existe un efecto acelerante de los iones cloruro, lo cual es suficiente para separar la curva de tendencia correspondiente de la referencia ($p < 0.05$); mientras que, la exposición a CO_2 parece acelerar la reacción del C_3S en los primeros días de exposición tal como los cloruros y después la retardan hasta alcanzar a la referencia, todo lo cual se pudo corroborar con pruebas de diferencias de media ($p < 0.05$).

Por otro lado, no existe una clara distinción entre las líneas de tendencia en función de los agentes agresivos para las pastas de CAA-PCMC en las formulaciones O1 (Fig. 5.4.3) y O2 (Fig. 5.4.4) con respecto de la referencia o de las dos clases de exposiciones ($p < 0.01$); no obstante, se observó que hay una mayor diferencia entre las líneas de tendencia para O2. Cabe resaltar el grado de reacción del metacaolín en O2 de 0.77 (77%) que es ligeramente superior con respecto de O1 de 0.69 (69%), lo cual podría asociarse con un mayor grado de reacción en el MC debido a la presencia de la PC [15,47].

Es bien conocido que la presencia de sustancias químicas en el agua de mezcla puede tener un efecto en la reacción del C_3S en el CP [16-18], como es el caso del NaCl o el CO_2 . Mientras que los cloruros pueden tener un efecto acelerante al favorecer la disolución de silicatos, el CO_2 puede causar efectos tanto de aceleración como de inhibición [17-20]:

- i) La primera situación puede deberse a la disolución de la calcita presente intencionalmente en la mezcla (como en el caso de las pastas de CAA-PCMC) o a causa de la carbonatación (como en el caso del CPO40). Esta disolución es causada por la alcalinidad de la solución de poro y la presencia de CO_2 , lo que podría liberar iones de calcio que sirvan como sitios de nucleación y favorezcan la reacción del C_3S o el MC.

- ii) Bajo ciertas condiciones, puede ocurrir una competición por los iones de calcio para formar calcita, lo que modifica su disponibilidad para que se continúe formando gel CSH o CASH, etc., llevando a un efecto de inhibición [18].

Por lo tanto, los cambios significativos observados en el progreso de la reacción para el CPO40, así como los cambios no tan significativos observados para las pastas de CAA-PCMC2 optimizadas, podrían asociarse con los efectos previamente descritos. No obstante, es necesario un análisis más detallado a partir de las constantes de velocidad de la reacción para distinguir los cambios en la cinética de reacción de las mezclas cementantes [80-87]. Así, se procesaron los resultados obtenidos para el progreso de la reacción del C_3S y el metacaolín mediante la ecuación de Jander, obteniéndose las Fig. 5.4.5, 5.4.6 y 5.4.7 que muestran las curvas asociadas con la cinética de reacción para las pastas de CAA-PCMC de O1 y O2, así como para las mezclas de CPO40, en función de la exposición a los iones cloruro y el CO_2 .

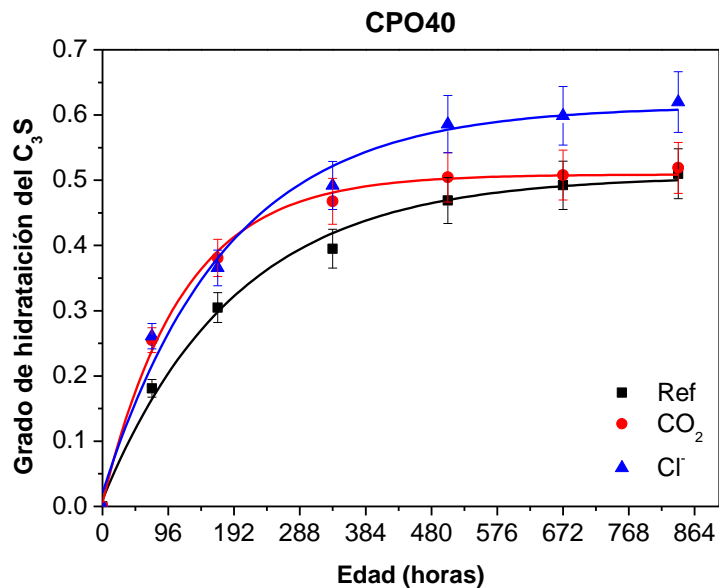


Figura 5.4.2. Estimación del grado de reacción del C_3S en CPO40.

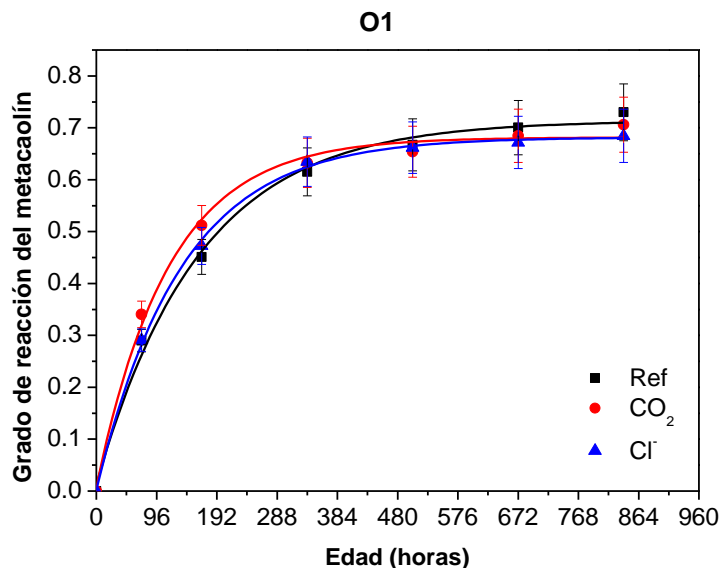


Figura 5.4.3. Estimación del grado de reacción del metacaolín en O1.

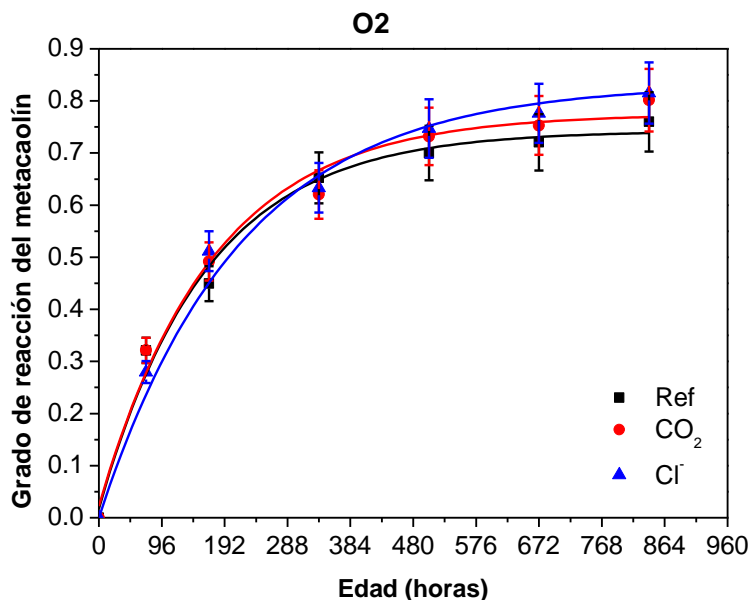


Figura 5.4.4. Estimación del grado de reacción del metacaolín en O2.

Cabe mencionar que las curvas del progreso de reacción mostraron una tendencia similar en el grado de reacción de las pastas de CAA-PCMC2 optimizadas y del CPO40, por lo que es viable suponer que la utilización de la ecuación de Jander puede ser adecuada para establecer una primera

aproximación de cinética de reacción de estos CAA y que permitirá comparar las diferencias para ambos materiales bajo el mismo modelo [18,47,48]. Adicionalmente, se reporta la obtención de un R^2 de 98.5%, 99.5% y de 97.0% para la prueba de correlación entre los resultados experimentales de la cinética y el modelo de Jander para O1, O2 y el CPO40, respectivamente, lo cual sugiere una correlación adecuada para utilizar el modelo con confiabilidad estadísticamente significativa ($p < 0.001$).

Resalta que en todas las curvas de cinética de reacción se distinguieron dos zonas lineales para las mezclas, excepto para el CPO40 expuesto a CO_2 (Fig. 5.4.5). En general, esto indicó una reacción en los cementantes en dos fases: i) una zona con una velocidad de reacción rápida al inicio y ii) que después se vuelve hacia una menor velocidad de reacción, probablemente por un cambio en el proceso difusional en los cementantes [17,18,24,25]. Por otra parte, la presencia de un tercer cambio en la pendiente de CPO40 expuesto a CO_2 puede estar asociado con la superposición de partículas de carbonato de calcio sobre los granos de clinker, lo cual impide una mayor hidratación de C_3S [49,50,72-75].

En cualquier caso, lo más importante fue observar que la tendencia dibujada por la ecuación de velocidad de Jander del CPO40, O1 y O2 muestra nuevamente un cambio menos pronunciado en las constantes de velocidad para las pastas de CAA-PCMC2 optimizadas. Por ejemplo, para la formulación O1 (Fig. 5.4.6) se obtuvieron constantes de velocidad iniciales entre $2.3 \times 10^{-4} < K_1 < 2.69 \times 10^{-4}$ y constantes de velocidad finales entre $7.7 \times 10^{-5} < K_2 < 1.41 \times 10^{-4}$, para la formulación O2 (Fig. 5.4.7) se obtuvieron constantes de velocidad iniciales entre $2.39 \times 10^{-4} < K_1 < 3.0 \times 10^{-4}$ y constantes de velocidad finales entre $9.24 \times 10^{-5} < K_2 < 1.37 \times 10^{-4}$, siendo muy similares entre éstas; mientras que las mezclas de CPO40 alcanzaron constantes de velocidad iniciales entre $7.22 \times 10^{-5} < K_1 < 1.28 \times 10^{-4}$ y constantes de velocidad finales entre $9.94 \times 10^{-6} < K < 3.31 \times 10^{-5}$, las cuales difieren hasta en un orden de magnitud con respecto de las pastas de CAA-PCMC2 optimizadas. La variabilidad de las constantes de

velocidad K significa que las pastas de CAA-PCMC2 optimizadas no presentan un cambio significativo debido a las exposiciones a iones cloruro y CO_2 ($p < 0.001$), a diferencia de las pastas de CPO40 [17,57,61,88-91].

Estos resultados pueden ser un indicativo de que O1 y O2 presentan una mayor estabilidad ante los agentes agresivos en comparación con el CPO40, lo cual coincide con investigaciones previas de CAA elaborados con precursores de MC o escorias [75-84]. Asimismo, las constantes de velocidad K de las formulaciones de O2 (con 30% de PC) son ligeramente mayores que O1 (formulación sin PC), lo cual podría atribuirse al favorecimiento de la cinética de reacción del MC causado por la presencia de la PC en las formulaciones [18,61]. Igualmente, ya que las pastas de los CAA-PCMC de O1 y O2 son más inertes que los especímenes de CPO40 ante los iones cloruro y el CO_2 ; esto podría corroborar la ausencia de productos como el NaCl y carbonatos de sodio en los espectros de FTIR y DRX. Del mismo modo, los resultados de la cinética de reacción sugieren que los cambios observados en las propiedades de durabilidad, tales como la RC o el progreso de la reacción, se pueden atribuir a la variabilidad propia de la aleatoriedad experimental [18,57]. Además, podrían corroborar que los morteros de CAA-PCMC expuestos a carbonatación estudiados previamente no presentaron carbonatos de sodio o cambios significativos en las propiedades evaluadas debido a la estabilidad química de la matriz cementante.

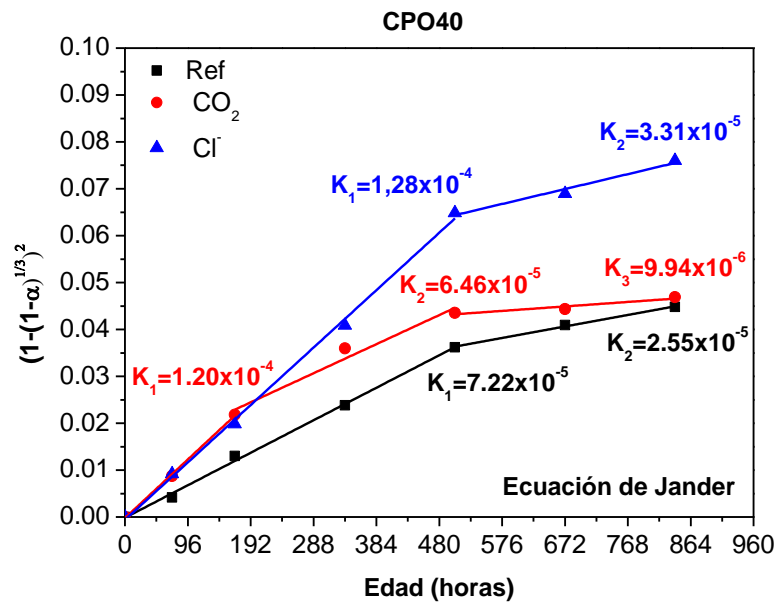


Figura 5.4.5. Ecuación de velocidad de Jander aplicada al grado de reacción en CPO40.

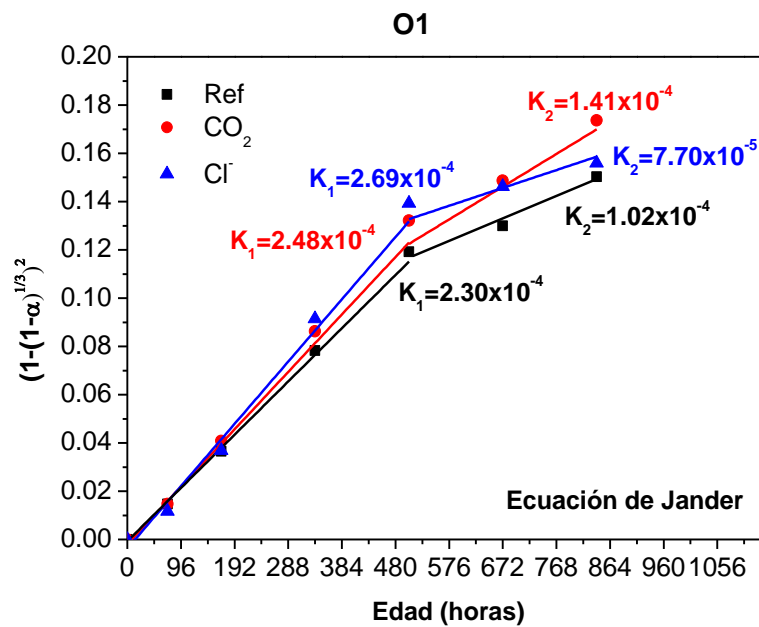


Figura 5.4.6. Ecuación de velocidad de Jander aplicada al grado de reacción en O1.

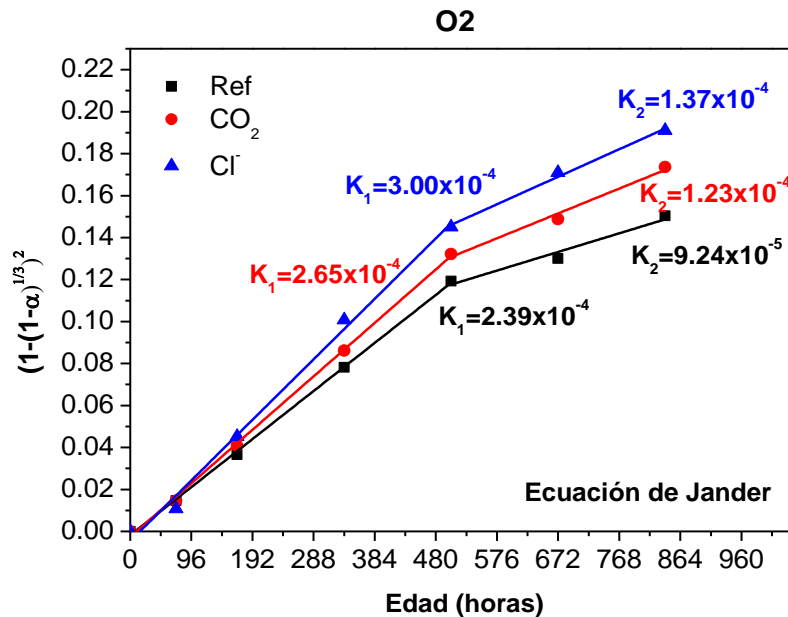


Figura 5.4.7. Ecuación de velocidad de Jander aplicada al grado de reacción en O₂.

Resumen de la contribución:

Comportamiento durabilidad de las pastas de CAA-PCMC de media-alta pureza optimizadas.

La durabilidad de las pastas de CAA-PCMC2 optimizadas se evaluó por medio del efecto de la exposición a los iones cloruro y CO₂ sobre la RC y el pH, la concentración de iones cloruro libres y totales, la penetración de iones cloruro y el coeficiente de difusión de los iones cloruro. Asimismo, se llevó a cabo un análisis microestructural y de cinética de reacción para profundizar en los efectos de la exposición sobre las mezclas cementantes. En general, los resultados mostraron un comportamiento similar o superior de las pastas CAA-PCMC2 optimizadas con respecto del CPO40 para la mayoría de las variables estudiadas:

- a) La pasta del CAA-PCMC2 optimizada con 30%PC (O2) presentó el mejor comportamiento de durabilidad, ya que mostró el menor cambio en la RC de 5%-7%, concentración de cloruros libres de 0.04%-0.07%, concentración de cloruros totales de 0.05%-0.06%, profundidad de penetración de 0.3-0.5 cm y coeficiente de difusión del ion cloruro de $2.8 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$; mientras que el CPO40 alcanzó un cambio en la RC de 7%-16%, concentración de cloruros libres de 0.16%-0.18%, concentración de cloruros totales de 0.25%-0.27%, profundidad de penetración de 0.6-1.5 cm y coeficiente de difusión del ion cloruro de $16.4 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$. Es importante señalar que la concentración de los iones cloruro libres y totales no presentó una diferencia estadísticamente significativa ($p < 0.01$) como en el caso del CPO40, lo cual sugiere la ausencia de iones cloruro ligados en la microestructura de las pastas de CAA-PCMC2 optimizadas. Con base en todo lo anterior, se puede concluir que las pastas de CAA-PCMC2 optimizadas también puede alcanzar un desempeño superior con respecto del CPO40 en términos de durabilidad de la matriz cementante.
- b) Aunque el CO_2 afecto mayormente el pH de las pastas de CAA-PCMC2 optimizadas, todos presentaron valores por encima de 12 después de la exposición, siendo O2 la formulación menos afectada con un 2.5% de disminución del pH y O4 (con 80% de PC) la más afectada con un 5.6% de disminución del pH; mientras que CPO4 presentó un cambio de 0.1%. Respecto al cambio del pH debido a la exposición por cloruros, las pastas de CAA-PCMC2 mostraron el menor cambio para O2 con 0.2%-0.8% y el mayor cambio para O4 con 1.2%-1.8%, mientras que CPO40 presentó un cambio de -1.4%-1.8%.
- c) Un análisis de correlación multivariada mostró que las propiedades de durabilidad se asociaron con la RC ($p < 0.05$); asimismo, las matrices con 30% y 0% de PC se comportan de manera estadísticamente similar, al

igual que las formulaciones optimizadas con 60% y 80% de PC se comportaron de manera estadísticamente similar al CPO40. Adicionalmente en este análisis estadístico, el menor desempeño por durabilidad se asoció con la formulación con 80% de PC.

- d) El análisis microestructural realizado mediante FTIR y DRX no mostró la presencia de productos por la exposición a los agentes agresivos en las pastas de CAA-PCMC2 optimizadas, tales como NaCl o carbonatos de sodio. No obstante, los espectros de FTIR mostraron una disminución en todas las bandas del espectro entre $400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$, lo cual sugiere una posible aceleración en las reacciones de geopolimerización. Cabe señalar que el mayor efecto se asoció con la exposición a cloruros, seguido por la exposición a CO_2 . Por otra parte, los patrones de DRX del CPO40 mostraron la formación de sales de Friedel después de la exposición a cloruros y la formación de CaCO_3 después de la exposición a CO_2 ; asimismo, se observó un cambio importante en el pico de alita, lo cual también sugirió un efecto sobre la cinética de reacción.
- e) Por lo tanto, se procedió a evaluar la cinética de reacción de las pastas de CAA-PCMC2 optimizadas con el fin de comparar el cambio debido a las exposiciones a iones cloruro y CO_2 con respecto del CPO40. Los resultados del grado de reacción del C_3S y metacaolín fueron evaluados por medio de los patrones de DRX, mostrando un grado de hidratación del C_3S de 0.5 para la mezcla de referencia y la exposición a CO_2 a las 864 h, mientras que la mezcla con exposición a iones cloruro presentó un grado de hidratación de 0.62. Cabe señalar que la curva de la exposición a CO_2 mostró un comportamiento catalizador del grado de hidratación similar a la exposición de cloruros durante las primeras 192 h, el cual cambió para igualar la tendencia de la mezcla de referencia a las 864 h. De hecho, no existió una diferencia estadísticamente significativa entre la referencia y la exposición a CO_2 para esta edad, pero sí hubo diferencia con respecto de

la exposición a cloruros ($p < 0.05$). Respecto de O1 (con 0% de PC), las dos exposiciones se comportaron de manera muy similar a la referencia, alcanzando un grado de reacción de 0.67-0.71 a las 864 h, por lo que no se encontró una diferencia estadísticamente significativa. Cabe señalar que se observó lo mismo para O2 (con 30% de PC), la cual alcanzó un grado de reacción de 0.75-0.81. Con base en los resultados del grado de reacción, se establecieron las curvas de la ecuación de velocidad de Jander y las constantes de velocidad para las diferentes condiciones, mostrando una buena correlación entre los resultados experimentales y predichos, de acuerdo con un R^2 de 98.5%, 99.5% y de 97.0% para O1, O2 y CPO40, respectivamente. Todas las curvas de Jander mostraron dos zonas lineales, excepto para CPO40 expuesto a CO_2 , el cual presentó tres zonas lineales, sugiriendo una desaceleración de la velocidad de reacción en dos y tres pasos, respectivamente. Con respecto de las constantes de velocidad K , los cambios más significativos se observaron para CPO40, obteniéndose constantes de velocidad iniciales entre $2.3 \times 10^{-4} < K_1 < 2.69 \times 10^{-4}$ y constantes de velocidad finales entre $7.7 \times 10^{-5} < K_2 < 1.41 \times 10^{-4}$ para la formulación O1, constantes entre $2.39 \times 10^{-4} < K_1 < 3.0 \times 10^{-4}$ y constantes de velocidad finales entre $9.24 \times 10^{-5} < K_2 < 1.37 \times 10^{-4}$ para O2, mientras que para CPO40 se alcanzaron constantes entre $7.22 \times 10^{-5} < K_1 < 1.28 \times 10^{-4}$ y constantes de velocidad finales entre $9.94 \times 10^{-6} < K < 3.31 \times 10^{-5}$, las cuales difieren hasta en un orden de magnitud. Así, las constantes de velocidad también mostraron un cambio poco significativo en la cinética de reacción de las pastas de CAA-PCMC2 optimizadas, en contraste con el CPO40. Por lo tanto, tomando en cuenta los resultados de la cinética de reacción en conjunto con todos los anteriores relacionados con la durabilidad, quedó demostrado sistemáticamente que las pastas de CAA-PCMC2 optimizadas pueden ser más estables ante ambientes agresivos de iones cloruro y CO_2 respecto del CPO40.

5.5. Determinación del indicador de economía circular para las mezclas cementantes.

El diseño eficiente de los materiales en términos de la economía circular abarca una amplia gama de condicionantes que aseguren un impacto profundo y positivo en la sostenibilidad de los materiales y productos generados [15-19,28]. Con respecto de los materiales cementantes, como el CPO40 y los CAA-PCMC, esto puede incluir la minimización de las emisiones de CO₂ relacionadas con la manufactura de los materiales, la optimización de la ruta de activación térmica para el metacaolín, la optimización de la resistencia de compresión en función de la aplicación, la optimización de la composición química del cementante en función de la resistencia de compresión de diseño, la simplificación del diseño de experimentos y minimización de corridas experimentales para maximizar la eficiencia de los modelos de predicción de la resistencia de compresión, la capacidad con respecto de las propiedades de durabilidad y otros más, todo lo cual puede indicar que el material cementante se elaboró bajo un diseño eficiente. Por lo tanto, en esta investigación se utilizó el desempeño de tres aspectos de las mezclas cementantes para proponer un indicador de economía circular (IEC):

- a) El desempeño por manufactura de los materiales, el cual se basa en las emisiones de CO₂ generadas para elaborar los cementantes. Los análisis se realizaron con base en un m³ de cementante endurecido que incluye los precursores (MC y PC), el activador alcalino (WG y NaOH) y agua. Los datos sobre las emisiones se obtuvieron a partir de distintas bases de datos (Ecoinvent Satabase vol. 3.10 [94], GaBi 4.2003 [95], la Comisión Europea [96,97] y EFDB [98]) asociadas a las etapas del procesamiento

de las materias primas y materiales cementantes, aunque cabe resaltar que estos datos difieren en la bibliografía reportada por diferentes consideraciones, tales como el impacto del transporte, mezclado, colocación, vida útil y otros [99-102].

- b) El desempeño por optimización de la resistencia mecánica, el cual es evaluado en términos de las unidades de RC que puede alcanzar el cementante por unidad de emisiones de CO₂ asociadas con la manufactura del material; este desempeño mecánico se optimizó debido a las metodologías aplicadas a partir del DCC, el MSR y el MCM.
- c) El desempeño por durabilidad, el cual se determinó mediante las exposiciones a iones cloruro y CO₂, así como las propiedades evaluadas en este trabajo, es decir, el cambio en la RC y el pH, la concentración de iones cloruro libres, ligados y totales, la penetración de los iones cloruro, coeficiente de difusión de los iones cloruro, así como el cambio en las constantes de velocidad de la cinética de reacción.

De este modo, el I_{EC} se determinó siguiendo las siguientes condiciones:

- a) Primera condición. El I_{EC} es un parámetro que indica cualitativamente el grado de diseño eficiente de un material o producto evaluado en comparación con otro. En el presente caso, el I_{EC} se utilizó para comparar el grado del diseño eficiente de las pastas de los CAA-PCMC2 optimizadas en comparación con las pastas de CPO40. Por lo tanto: i) el valor de I_{EC}= 0 sólo indicó a la referencia de CPO40; ii) el valor de I_{EC}> 0 indicó para la pasta de CAA-PCMC2 optimizada que fue más eficiente que CPO40; iii) el valor de I_{EC}< 0 para la pasta de CAA-PCMC2 optimizada indicó que es menos eficiente que CPO40.

- b) Segunda condición. El I_{EC} es un parámetro que tiene la cualidad de ser aditivo, por lo que no se limita a la evaluación del desempeño por manufactura, optimización del desempeño mecánico, desempeño por durabilidad o las subcategorías y propiedades evaluadas en este trabajo. De tal forma que conforme el I_{EC} considera una mayor cantidad de variables, extiende su significado como indicador del grado de diseño eficiente.
- c) Tercera condición. La obtención del I_{EC} se basa en los resultados de las propiedades sin procesar, los cuales se utilizan para obtener la diferencia o cambio entre un estado inicial y final de la propiedad a evaluar. Posteriormente, la diferencia se normaliza con respecto del material o producto de referencia en dos pasos: i) el primer paso consiste en analizar la diferencia entre el cambio de la propiedad evaluada en el material de interés y el cambio observado en el material de referencia, lo cual debe considerar el resultado de esta diferencia con un signo negativo si la propiedad del material representó un detrimento; ii) el segundo paso de normalización consiste en obtener la razón entre la diferencia obtenida en el primer paso de normalización y el cambio observado en el material de referencia mencionado en el primer paso de normalización, de tal forma que se obtendrá un valor adimensional que al multiplicar por 100 dará como resultado el I_{EC} de la propiedad evaluada. Finalmente, al ser el I_{EC} un parámetro aditivo, se realizará la sumatoria de los I_{EC} calculados para todas las propiedades evaluadas para obtener el I_{EC} global, el cual representa el grado de diseño eficiente del material de interés con respecto del material de referencia.

A continuación, se presenta un ejemplo de cálculo del I_{EC} para una de las propiedades de interés de esta investigación y los resultados obtenidos para el I_{EC} global.

5.5.1. Ejemplo y resultados para la determinación del indicador de economía circular.

La Tabla 5.5.1 muestra los valores de kg CO₂/t utilizados para obtener las emisiones de CO₂ a partir de las materias primas de las pastas cementantes y el proporcionamiento de mezcla mostrado en la Tabla 5.3.2. Cabe señalar que el valor para el MC de 92 kg CO₂/t utilizado por [4] relacionado con la obtención de un MC de alta pureza usando la ruta de activación térmica de 750 °C durante 4 h, se ajustó a 69 kg CO₂/t debido a la optimización de la activación térmica realizada en esta investigación para el MC2, reduciendo el tiempo de calcinación a la mitad y cambiando la ruta de procesamiento a 750°C durante 2 h. Este ajuste se realizó ya que el procesamiento por activación térmica representó el 50% de las emisiones de CO₂ del valor utilizado [96,100,101,103].

Tabla 5.5.1. Datos usados para el análisis de las emisiones de CO₂ asociadas a la obtención de las materias primas.

Variable	Material					
	MC	PC	WG	NaOH	H2O	CPO40
Emisiones de CO ₂ (kg CO ₂ /t)	69 [94,101,104]	28 [94,104]	425 [96,98,103]	1200 [94,96,97,105]	-	995 [106,107]

La Tabla 5.5.2. muestra los resultados obtenidos para las emisiones de CO₂ de las pastas cementantes, los cuales alcanzaron valores de 565.3 a 273.4 kg CO₂/m³ para las pastas de CAA-PCMC2 optimizadas, mientras que el CPO40

alcanzó los 1216.9 kg CO₂/m³; esto significa una reducción de las emisiones de CO₂ del 53.5%, 58.6%, 66.7% y 77.5% para O1, O2, O3 y O4 respecto de CPO40.

Tabla 5.5.2. Resultados de las emisiones de CO₂ asociadas a la elaboración de las pastas de CAA-PCMC2 optimizadas y de CPO40.

Formulación	CO ₂ (kg CO ₂ /m ³ de pasta)						
	MC2	PC	WG	NaOH	H ₂ O	CPO40	Total
O1	55.0	0.0	345.8	164.4	0.0	-	565.3
O2	48.3	8.4	303.4	144.3	0.0	-	504.3
O3	37.3	22.7	234.2	111.4	0.0	-	405.6
O4	22.0	35.7	158.1	57.6	0.0	-	273.4
CPO40	-	-	-	-	0.0	1216.9	1216.9

Cabe resaltar que se reportaron resultados similares a los obtenidos en esta investigación para las formulaciones análogas elaborada con MC de alta pureza de O1 (con 30% de PC) y O4 (con 80% de PC), las cuales alcanzaron un 61% [29] y 75.1% [4] de reducción de las emisiones de CO₂ con respecto de un cemento Portland mezclado. Esta reducción se asoció principalmente con la optimización de la composición química de las formulaciones, lo que permitió la minimización en el uso de los componentes de los activadores alcalinos y, consecuentemente, en las emisiones de CO₂ asociadas con estos [9,21,38,84].

Con los resultados de las emisiones de CO₂ para las mezclas cementantes, se procede a establecer el estado inicial y final de la propiedad de evaluada. En este caso no existe un estado inicial, es decir, la propiedad evaluada de las emisiones de CO₂ cambió de un valor de 0 kg CO₂/m³ de pasta al mostrado en la Tabla 5.5.2 después de la manufactura de los cementantes, el cual podría considerarse el estado final de la propiedad durante el proceso de

manufactura que se está analizando. Por lo tanto, el cambio entre el estado inicial y final de la propiedad evaluada continúan siendo los valores de la Tabla 5.5.2. Para una mayor claridad se proporcionan otros dos ejemplos: 1) si se considera la propiedad de la concentración de cloruros libres, el estado inicial de la propiedad evaluada es nuevamente cero, ya que no existen cloruros en las pastas cementantes antes de la exposición; 2) no obstante, cuando se evaluó el cambio de la RC debido a la exposición a iones cloruro en las pastas cementantes, el estado inicial de la propiedad evaluada corresponde a la RC obtenida para una pasta que no fue expuesta a iones cloruros, mientras que el estado final es la RC para la misma pasta después de la exposición a iones cloruros, por lo que la diferencia del estado inicial y final de la propiedad evaluada consiste en obtener el valor absoluto de la diferencia entre los dos valores de la RC previamente descritos.

Con los resultados de la diferencia o cambio entre el estado inicial y final de las emisiones de CO₂, se realizó la normalización de los resultados para el material de interés de las pastas de CAA-PCMC2 optimizadas con respecto del material de referencia de CPO40. Por tanto, se analizó la diferencia de dicho cambio para cada formulación de las pastas de CAA-PCMC2 optimizadas con respecto del cambio obtenido para CPO40; por ejemplo: la formulación O1 presentó un cambio de estado inicial al final en las emisiones de CO₂ de 565.3 kg CO₂/m³ de pasta, mientras que el CPO40 mostró un cambio de 1216.9 kg CO₂/m³ de pasta, por lo tanto, el valor absoluto de la diferencia entre el cambio de O1 y CPO40 es $|1216.9 - 565.3| = 651.6$ kg CO₂/m³ de pasta, el cual tiene un signo positivo porque las emisiones de O1 son menores que las de CPO40, indicando que el I_{EC} asociado con las emisiones de CO₂ será favorable para O1 con respecto de CPO40. Posteriormente, en el segundo paso para lograr la normalización de las emisiones de CO₂ para O1, se obtuvo la razón de 651.6/1216.9 para obtener el número adimensional de 0.535, que al multiplicarse por 100 resulta en el I_{EC} = 53.5 asociado a las emisiones de CO₂ para O1. Los

resultados para todas las formulaciones de CAA-PCMC2 optimizados del I_{EC} relacionado con las emisiones de CO₂ se muestran en la Tabla 5.5.3.

Tabla 5.5.3. Resultados de los I_{EC} asociados con las emisiones de CO₂ para pastas de CAA-PCMC2 optimizadas.

Formulación	Emisiones de CO ₂ (kg CO ₂ /m ³ de pasta)	I _{EC}
	CAA-PCMC2 opt. – CPO40	
O1	651.6	53.5
O2	712.5	58.6
O3	811.3	66.7
O4	943.5	77.5

El procedimiento previamente descrito se realizó para obtener el I_{EC} para todas las propiedades evaluadas en las tres categorías de desempeño, sumando todos los valores del I_{EC} obtenidos para cada formulación. El resumen de resultados del I_{EC} por categoría de desempeño y el I_{EC} global se muestran en la Tabla 5.5.4. Los resultados obtenidos para el I_{EC} global mostraron que las cuatro formulaciones de los CAA-PCMC2 optimizados tienen un mayor grado de diseño eficiente que el CPO40, destacando la pasta de O2 con un I_{EC} global de 1147.2 mientras que O1 y O3 obtuvieron valores relativamente similares de 647.7 y 554.0, respectivamente. Asimismo, O4 alcanzó el valor de 228.5 puntos en el indicador global de I_{EC}, siendo el más cercano a la referencia de CPO40. No obstante, se debe mencionar que el análisis hasta este punto reveló que los puntajes más bajos obtenidos para las pastas de CAA-PCMC2 optimizadas se relacionan con los indicadores de deterioro por exposición a CO₂, los cuales incluso fueron ligeramente negativos en una razón de -54.2/1147.2 para O3 y -36.5/1147.2 para O4, lo cual representa un -4.7% y -3.2% respectivamente, en comparación con el valor máximo alcanzado para el I_{EC} global.

Tabla 5.5.4. Resultados de los I_{EC} asociados con el desempeño por manufactura, optimización de resistencia mecánica y durabilidad para pastas de CAA-PCMC2 optimizadas.

Formulación	Categoría de desempeño					I_{EC} global
	Por manufactura	Por optimización de resistencia mecánica	Por durabilidad			
	Emisiones de CO ₂	RC/Emisiones de CO ₂	*Cl ⁻	Cl ⁻	CO ₂	
O1	53.5	117.5	228.3	217.6	30.7	647.7
O2	58.6	199.8	482.5	329.9	76.4	1147.2
O3	66.7	246.6	236.3	58.6	-54.2	554.0
O4	77.5	232.4	-92.7	47.7	-36.5	228.5
CPO40	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

RC: resistencia de compresión. *Corresponde a la exposición acelerada de iones cloruro.

Esto podría indicar que el desempeño de O3 y O4 es similar al CPO40, ya que se relaciona principalmente con los resultados del pH, los cuales parecen presentar tendencias de cambio ligeramente superiores para las pastas de CAA-PCMC2 optimizadas, aunque estos valores no alcanzaron un pH cercano a 9 que pueda ser problemático para materiales cementantes [10-14,16,23,26,31], sino superior a 12. Por lo tanto, estos resultados también sugieren que se debe realizar más investigación para determinar con mayor profundidad el indicador asociado con la exposición a CO₂ [39,40,49,73,74]. Además, por la naturaleza aditiva del I_{EC} es necesario analizarlo con respecto de otras propiedades, como el ataque por sulfatos, su desempeño en diversas aplicaciones como la impresión 3D, la elaboración de prefabricados, bloques o la construcción modular, la clasificación de los cementantes conforme a la aplicación, etc., ya que este indicador permite integrar todo tipo de necesidades. Existen algunos trabajos que analizan por diferentes medios el impacto ambiental de las mezclas cementantes

tales como los análisis de ciclo de vida [19,93,107], el análisis de optimización multivariable [9], entre otros [28,108-115], pero no existe reportado en la bibliografía revisada un indicador que resuma los diferentes aspectos del diseño eficiente en términos de economía circular de manera aditiva, por lo que se espera que la propuesta del IEC contribuya a su evaluación y el desarrollo de nuevas herramientas que promuevan la sostenibilidad de la industria de la construcción.

5.6. Determinación de los ensayos y parámetros adecuados para las mezclas de CAA-PCMC.

Con base en los resultados obtenidos de la presente investigación, se puede mencionar lo siguiente acerca de los ensayos utilizados para evaluar las pastas de CAA-PCMC:

- a) Respecto de los ensayos de composición química de FRX, estos resultaron útiles para evaluar la pureza del MC, pero es necesario contar con los estándares adecuados para obtener datos estadísticamente confiables ya que los ensayos composicionales son la base para realizar los diseños de mezcla optimizados de manera adecuada. Por lo tanto, se sugiere complementar los resultados por medio de otras técnicas como ATG, AA y pérdidas por ignición. Otra alternativa que mostró excelentes resultados de correlación ($R^2= 99.9\%$, $p < 0.001$) fue utilizar refinamiento de Rietveld para conocer el grado de amorficidad del patrón de DRX.

- b) En relación con el proceso de activación térmica, antes se mencionó la importancia de optimizar la ruta de activación térmica según el tipo de MC utilizado, por lo cual se propuso un seguimiento estadísticamente confiable a partir de ensayos gravimétricos y ATG para dar determinar las pérdidas por deshidroxilación, siempre y cuando se realicen las pruebas estadísticas adecuadas para acompañar la toma de decisiones en la optimización del tiempo de activación, tales como los intervalos de confianza al 95% y pruebas de diferencia de medias de Tukey; esto como complemento de los ensayos cualitativos por DRX.
- c) En cuanto a la preparación y control de las soluciones alcalinas, los ensayos para conocer la densidad por medio de matraz de aforación presentaron una buena correlación con respecto del modelo de predicción generado ($R^2= 99.94\%$). demás, la identificación de precipitados en las soluciones alcalinas fue posible a partir de ensayos para determinar el punto de fusión, ATG y los patrones de DRX. No obstante, es importante realizar los ensayos de temperatura vs tiempo (T-t) para proporcionar un control de calidad en el uso del activador alcalino, anticipando la aparición de precipitados con base en el conocimiento de la temperatura límite de condensación, lo cual incluso sirve para establecer protocolos de almacenamiento a temperatura constante. Aunque el DCC empleado para estos CAA-PCMC parece cubrir los requerimientos de optimización para la RC usando MC de pureza entre el 60% y 90%, es posible que el cambio en la calidad de los precursores o de los componentes del activador (p.ej., el módulo de silicato del WG) modifique la matriz experimental, la densidad de la solución alcalina o los precipitados formados, haciendo necesarios otros ensayos de caracterización.
- d) En general, los ensayos para la obtención de las propiedades de durabilidad mostraron ser adecuados de acuerdo con el análisis correlacional realizado entre las variables evaluadas ($R^2= 93.54\%$), no

obstante, algunos detalles deben resaltarse. El ensayo de inmersión en solución salina al 3.5% y el ensayo acelerado por medio de la NTBUILD 492 y 443 cumplieron el objetivo de permitir el ingreso de los iones cloruro en las pastas de CAA-PCMC, por lo que es adecuado evaluar el efecto de ciclos de mojado y secado en solución alcalina y en ambiente marino, además de explorar con mayor profundidad las correlaciones entre los ensayos acelerados y los naturales. Similarmente, se deben explorar las correlaciones entre los ensayos de exposición a CO₂ acelerados y los naturales. Respecto a los ensayos de pH en pastas, parecen corresponderse con los ensayos realizados en morteros [12], por lo que se sugiere continuar utilizándolos para estos cementantes. En relación con los ensayos de penetración del ion cloruro y concentraciones de ion cloruro (libres y totales), se sugiere realizar perfiles mediante ensayos composicionales (FRX o AA) para complementar los resultados presentados en este trabajo, además de explorar otros métodos colorimétricos. En cuanto al ensayo para obtener el coeficiente de difusión de iones cloruros, se sugiere realizar más investigación por medio de modelación matemática avanzada bajo otras condiciones de exposición tanto de iones cloruro como de CO₂. Respecto a los ensayos de caracterización microestructural con FTIR para evaluar los cambios debido a la presencia de los agentes agresivos, se lograron percibir cambios en las bandas convencionales de los precursores, pero sin encontrar nuevas señales que indiquen la formación de nuevos compuestos, lo cual se correspondió con el resto de los ensayos realizados. Asimismo, los ensayos de DRX fueron congruentes al analizar por deconvolución los patrones para obtener el grado de avance de reacción del MC en las pastas de CAA-PCMC. Siendo los ensayos de DRX y FTIR relativamente accesibles con respecto de otros, se sugiere continuar explorando nuevas correlaciones en los cambios microestructurales (p.ej., analizar el progreso de la reacción por medio de los espectros de FTIR en correlación con los resultados obtenidos por medio de DRX). Adicionalmente, se sugiere

realizar ensayos de índole electroquímico y de caracterización de la capa pasiva del acero embebido en estos cementantes.

Con respecto a los parámetros que caracterizan a las pastas de CAA-PCMC, la Tabla 5.6.1 presenta un resumen con base en los resultados de esta investigación y [4,11,15,21,29], abarcando los parámetros de referencia para las materias primas, parámetros de referencia para la RC, parámetros óptimos para la RC, parámetros de durabilidad, así como parámetros de economía circular y sostenibilidad. Con la determinación de los ensayos y los parámetros adecuados para los CAA-PCMC se espera contribuir a este campo del conocimiento con el objetivo de acercar más a la aplicación práctica esta opción de materiales cementantes novedosos y sostenibles, ya que las ventajas demostradas a partir de este trabajo en comparación con el CPO40 tales como la capacidad de optimizar la manufactura de los cementantes, las resistencias en el rango de medias a altas aun con una pureza de MC entre el 60% y el 80%, la durabilidad comparable o superior al CPO40 ante la exposición a cloruros y CO₂, así como unas mejores características de sostenibilidad, etc., permiten señalar el potencial de estos materiales para aplicaciones estructurales y no-estructurales, en prefabricados, construcción modular e impresión 3D, por lo que se sugiere continuar su investigación y desarrollo.

Tabla 5.6.1. Resumen de los parámetros más importantes relacionados con las pastas de CAA-PCMC.

Parámetros de referencia para las materias primas				
Material	Ruta de procesamiento	Densidad (g/cm³)	D₅₀ (μm)	Nota
MC (MCp= 90% [15])	Calcinación, 750°C por 4 h [4]	2.49 [4]	9.22 [4]	-
MC (MCp= 80%)	Calcinación, 750°C por 2 h	2.67	5.68	Se optimizó la activación térmica.
MC (MCp= 60%)	Calcinación, 750°C por 4 h [11]	2.75	5.54	-
PC	Molienda [4,11]	2.71	11.3 [4] - 39.09	La distribución de tamaño de partícula fue binomial.
WG	-	1.41	-	El MS fue 3.22.
NaOH	-	2.13	-	La pureza fue del 98%.
<p>Nota: se sugiere utilizar relaciones de masa WG/NaOH > 3 y H₂O/(WG+NaOH) > 1.5 para evitar la formación de precipitados en el activador alcalino. En caso de tener que utilizar soluciones alcalinas propensas a precipitación, se recomienda mantener su homogeneidad controlando la temperatura de almacenamiento por encima de los 35°C por no más de 24 h.</p>				
Parámetros de referencia para la RC				
MCp	Variables			RC (MPa)
	%PC	Na₂O/Al₂O₃	SiO₂/Al₂O₃	
90% [15]	0-80 [21]	0.36-1.33 [21]	2.05-3.54 [21]	0.0-64.6 [21]
80%	0-80	0.36-1.33	2.05-3.54	0.0-56.1
60%	0-80	0.36-1.33	2.05-3.54	0.0-49.9
<p>Nota: las mezclas con MCp= 90% requieren tratamiento térmico a 70°C durante las primeras 24h [21]; las mezclas con MCp de 60% y 80% utilizan curado natural.</p>				

Parámetros de optimización para la RC				
Formulación	Variables			RC (MPa)
	%PC	Na₂O/Al₂O₃	SiO₂/Al₂O₃	
MCp= 90%				
O1 [21,29]	0 [21,29]	0.96 [21,29]	3.35 [21,29]	51.4 [21,29]
O2 [21,29]	30 [21,29]	0.96 [21,29]	3.35 [21,29]	69.2 [21,29]
O3 [21,29]	60 [21,29]	0.96 [21,29]	3.35 [21,29]	62.9 [21,29]
O4 [4]	80 [4]	1.32 [4]	3.13 [4]	51.9 [4]
Nota: requiere tratamiento térmico de 70°C durante las primeras 24h [21].				
MCp= 80%				
O1	0	0.83	2.92	52.1
O2	30	0.93	3.21	59.8
O3	60	1.03	3.49	56.5
O4	80	1.08	3.54	44.1
Nota: resultados esperados con curado natural.				
Parámetros de durabilidad				
MCp= 90%				
Exposición a alta temperatura [21]				
Variables		Condición	Temperatura (T)	
%PC	60	Evita pérdida de peso y fisuración	T < 600 °C	
	20		T > 900 °C	
	60	Mantiene o disminuye ligeramente RC	T > 300 °C	
Na₂O/Al₂O₃	0.6	Mantiene o disminuye ligeramente RC	300 °C < T < 600 °C	
	1.08	Mantiene o disminuye ligeramente RC	300 °C < T < 600 °C	
Nota: Presentan buena resistencia al deterioro por altas temperaturas. Las mezclas descritas usaron una relación molar de SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 3.17 [21].				
Exposición a ataque por sulfatos (5%MgSO₄) [21]				

Formulación	Variables			RC (MPa)					
	%PC, Na ₂ O/Al ₂ O ₃ , SiO ₂ /Al ₂ O ₃			Tiempo de exposición					
				28 d	365 d				
1	0, 0.84, 2.8			54	32				
2	20, 0.6, 3.17			55	61				
3	40, 0.84, 3.54			55	59				
4	60, 1.08, 3.17			44	63				
Nota: En general, tienen buena resistencia al ataque por sulfatos. Conforme el %LS es menor y SiO ₂ /Al ₂ O ₃ es mayor, se espera un cambio menor en el peso después de la exposición a soluciones con una concentración menor que 5%MgSO ₄ [21].									
MCp= 80%									
Exposición a CO₂ (4%CO₂, HR= 60-70%)									
Formulación	Variables			%RC	%pH	K ₁	K ₂		
	%PC	Na ₂ O/ Al ₂ O ₃	SiO ₂ / Al ₂ O ₃						
O1	0	0.83	2.92	+9	-3.1	2.48 x10 ⁻⁴	1.41 x10 ⁻⁴		
O2	30	0.93	3.21	+5	-2.5	2.65 x10 ⁻⁴	1.23 x10 ⁻⁴		
O3	60	1.03	3.49	+13	-4.9	2.58 x10 ⁻⁴	1.51 x10 ⁻⁴		
O4	80	1.08	3.54	+15	-5.6	2.38 x10 ⁻⁴	1.31 x10 ⁻⁴		
Exposición a Cl⁻ (solución salina al 3.5%)									
F.	Variables	%RC	%pH	%Cl ⁻	%Cl ⁻ _T	x _{Cl}	D _{Cl}	K ₁	K ₂
	%PC, Na ₂ O/Al ₂ O ₃ , SiO ₂ /Al ₂ O ₃								

O1	0, 0.83, 2.92	+10	+1.9	0.13	0.16	0.6	8.4	2.69 x10 ⁻⁴	7.70 x10 ⁻⁵
O2	30, 0.93, 3.21	+7	+0.8	0.07	0.06	0.5	2.8	3.00 x10 ⁻⁴	1.37 x10 ⁻⁴
O3	60, 1.03, 3.49	+12	+1.3	0.15	0.13	1.5	14.7	2.89 x10 ⁻⁴	7.90 x10 ⁻⁵
O4	80, 1.08, 3.54	+16	+1.8	0.19	0.2	1.7	36.9	2.49 x10 ⁻⁴	7.50 x10 ⁻⁵
Parámetros de economía circular y sostenibilidad									
MCp= 90%									
F.	Variables	ECO₂	E	C	RC/ CO₂	RC/E	RC/C		
	%PC, Na₂O/Al₂O₃, SiO₂/Al₂O₃								
-	0-80, 0.36- 1.33, 2.05- 3.54 [21]	0.12-0.34 [21]	1.47-4.09 [21]	0.07-0.2 [21]	0-271.6 [21]	0-22.7 [21]	0-489.97 [21]		
O1	0, 0.96, 3.35	-	-	-	228.9 [20]	18.9 [29]	403.7 [29]		
O2	30, 0.96, 3.35	-	-	-	142.2 [29]	11.7 [29]	249.8 [29]		
O3	60, 0.96, 3.35	-	-	-	272.1 [29]	22.6 [29]	483.9 [29]		
O4	80, 1.32, 3.13	0.155 [4]	1.845 [4]	0.085 [4]	-	-	-		
MCp= 80%									
Formulación	Variables			Emisiones de CO₂ (kg CO₂/m³ de pasta)	RC/ECO₂ (MPa/(kg CO₂/m³ de pasta))	I_{EC} global			
	%PC	Na₂O/Al₂O₃	SiO₂/Al₂O₃						

O1	0	0.83	2.92	565.3	0.07	647.7
O2	30	0.93	3.21	504.3	0.10	1147.2
O3	60	1.03	3.49	405.6	0.12	554.0
O4	80	1.08	3.54	273.4	0.11	228.5

MC: metacaolín; PC: piedra caliza pulverizada; MCp: pureza de metacaolín; RC: resistencia de compresión a los 28 días de curado a menos que se indique otra edad; %RC: variación porcentual de la resistencia de compresión con respecto de una matriz sin exposición; %pH: variación porcentual del pH con respecto de una matriz sin exposición; %Cl⁻: concentración de iones Cl⁻ libres; %Cl_T⁻: la concentración de iones Cl⁻ totales; x_{Cl}: profundidad de penetración del ion Cl⁻ en cm; D_{Cl}: coeficiente de difusión del ion Cl⁻ en x10⁻¹²m²/s; K₁: constante de velocidad inicial para la cinética de reacción; K₂: constante de velocidad final para la cinética de reacción; F.: formulación; E_{CO₂}: Emisiones de CO₂ en kg CO₂/kg de pasta; E: Consumo energético en MJ/kg de pasta; C: Costo en dólares US/kg de pasta; RC/ CO₂: razón entre la resistencia de compresión y las emisiones de CO₂ en MPa/kg CO₂; RC/E: razón entre la resistencia de compresión y el consumo energético en MPa/MJ; RC/C: razón entre la resistencia de compresión y el costo en MPa/dólares US; I_{EC}: índice de economía circular por diseño eficiente de materiales.

Resumen de la contribución:

Determinación de índice de economía circular, los ensayos y parámetros base para los CAA-PCMC.

Se estableció un índice de economía circular (I_{EC}) con el propósito de evaluar el grado de diseño eficiente de las pastas de CAA-PCMC optimizadas con respecto del CPO40, el cual se basó en el desempeño por manufactura de los materiales (emisiones de CO₂ asociadas con las materias primas de los

materiales cementantes), el desempeño por optimización de la resistencia mecánica (razón entre la RC y las emisiones de CO₂ asociadas a la manufactura del material cementante) y el desempeño por durabilidad (evaluado con respecto de cada propiedad de durabilidad estudiada en esta investigación).

El I_{EC} tiene la característica de ser aditivo, por lo que puede considerar propiedades adicionales a las utilizadas en esta investigación para obtener una evaluación más completa del grado de diseño eficiente de los materiales. No obstante, con las consideraciones actuales se obtuvo que O1, O2, O3 y O4 alcanzaron un I_{EC} global de 647.7, 1147.2, 554.0 y 228.5 puntos, mostrando que son relativamente más sostenibles en términos de diseño eficiente que CPO40, el cual es representado por el cero en la escala del índice propuesto. Cabe resaltar que O1, O2, O3 y O4 presentaron una reducción del 53.5%, 58.6%, 66.7% y 77.5% en las emisiones de CO₂ con respecto de la manufactura del CPO40 y que la RC/Emisiones de CO₂ alcanzaron los 0.07, 0.10, 0.12 y 0.11 MPa/(kg CO₂ por m³ de pasta), en contraste con los 0.03 MPa/(kg CO₂ por m³ de pasta) del CPO40.

En cuanto a los ensayos adecuados para evaluar las pastas de CAA-PCMC, se resaltaron las combinaciones más adecuadas para evaluar la composición química del MC y su grado de pureza (FRX, AA, ATG, DRX), el seguimiento de la activación térmica del caolín (gravimétricos, termogravimétricos, IC95% y Tukey), la preparación y control de soluciones alcalinas (densidad, MSR, ATG, DRX, T-t), la durabilidad (correlacionales, NTBUILD 492 y 443, titulación química, etc.), la microestructura y la cinética de reacción (FTIR, DRX en conjunto con análisis de deconvolución). Con respecto a los parámetros que caracterizaron a las pastas de CAA-PCMC, se presentó un resumen detallado en la Tabla 5.6.1, que incluyó parámetros de referencia para las materias primas, parámetros de referencia para la RC, parámetros de referencia para la optimización de la RC, parámetros de durabilidad y parámetros

de economía circular y sostenibilidad, todos los cuales integran los resultados de trabajos anteriores y de esta investigación.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

Esta investigación presentó un estudio de pastas de los cementos activados alcalinamente con base en piedra caliza pulverizada y metacaolín (CAA-PCMC), con el fin de contribuir con una comprensión más profunda acerca de su diseño, optimización y durabilidad, lo cual involucró los requerimientos de sostenibilidad actuales de la industria de la construcción y la economía circular, tales como reducir el uso de clinker por medio del desarrollo de cementantes alternativos con el potencial de sustituirlo parcial o totalmente en diferentes aplicaciones.

Las aportaciones de este trabajo abarcan: i) la propuesta de metodologías para la optimización para la transformación del caolín en metacaolín, así como para ii) el diseño de mezcla con base en un método de compensación molar debido a diferentes grados de pureza del metacaolín (MC) entre 60%-90%; iii) una aportación al control de calidad, manejo y diseño acerca de las soluciones alcalinas que aborda el problema de la formación de precipitados y la predicción de la densidad; iii) un análisis comparativo del comportamiento mecánico por medio de la resistencia de compresión entre formulaciones análogas asociadas con los diferentes grados de pureza, así como los modelos de predicción para la resistencia; iv) la obtención de los parámetros de optimización de las pastas de CAA-PCMC de 80% de pureza con el fin de obtener la composición química que maximizó la resistencia mecánica; v) la evaluación del comportamiento de durabilidad de las pastas de CAA-PCMC optimizadas con base en el efecto de los iones cloruro y CO₂ sobre la resistencia de compresión, el pH, la concentración de Cl⁻ libres, totales y ligados, la penetración de iones cloruro, el

coeficiente de difusión de iones cloruro, así como vi) el estudio del efecto de dichas exposiciones sobre la microestructura por medio del análisis de los espectros de FTIR y DRX; adicionalmente vii) se aportó información acerca de la cinética de reacción de las pastas de CAA-PCMC optimizadas en condición natural y después de la exposición a los agentes agresivos; todo lo anterior se complementó por medio de viii) la determinación de un indicador de economía circular para evaluar el grado de diseño eficiente de las pastas de CAA-PCMC optimizadas con respecto de CPO40, así como ix) un análisis de los ensayos y parámetros adecuados para estos cementantes alternativos.

Cabe resaltar que las aportaciones de esta investigación se basan fuertemente en el procesamiento de datos por métodos de análisis estadísticos y diseño de experimentos, a lo cual se trata de dar una mayor difusión, ya que su utilización en el área de la ciencia e ingeniería de materiales de construcción no está tan extendida como es deseable, esto por las ventajas que ofrece para comprender sistemáticamente las tendencias de las propiedades y los factores involucrados en los fenómenos de estudio y como la manera de generar certeza, confiabilidad y robustez estadística ante los efectos de la aleatoriedad y el error experimental. Con estas aportaciones se espera contribuir al diseño eficiente y sostenible de materiales cementantes alternativos al CPO40, que puedan sustituirlo parcialmente a corto y mediano plazo en algunas aplicaciones, ya que este trabajo complementa otras investigaciones de CAA-PCMC respecto a las propiedades reológicas en pastas para su potencial uso en impresión 3D, durabilidad por sulfatos en morteros y otras.

A continuación, se presentan las principales conclusiones y aportaciones ordenadas por sección:

1. Optimización de la transformación de caolín en metacaolín. Se estableció una metodología de optimización basada en el seguimiento de las pérdidas por deshidroxilación y evaluaciones cualitativas, así como un análisis de diferencia

de medias de Tukey y los IC95%, con lo cual se corroboró que no había diferencia en la calcinación a 750°C por más de 2 h ($p < 0.05$), ya que las pérdidas por deshidroxilación no rebasaron el 13.55%.

2. Metodología de diseño de los CAA-PCMC usando MC de pureza variable. Se estableció una metodología de diseño adecuada para las pastas de CAA-PCMC usando diferentes grados de pureza del metacaolín (60% y 80%), aplicando el diseño experimental central compuesto (DCC), el modelo de superficie de respuesta (MSR) y un método de compensación molar (MCM) propuesto. El MCM constó de cuatro pasos y su objetivo fue igualar las relaciones molares entre las formulaciones análogas, sin importar el grado de pureza de MC utilizado. Asimismo, se propusieron herramientas para conocer y controlar las propiedades de la solución alcalina, como un modelo de predicción para la densidad del activador, lo cual disminuye los ensayos experimentales para su obtención, promoviendo un ahorro de recursos y de tiempo. Adicionalmente, se propuso la elaboración de un diagrama de fases sintetizado para el sistema NaOH-WG-H₂O con el fin de predecir la formación de precipitados en función de la composición química del activador alcalino, resaltando la importancia de conocer las temperaturas y tiempos críticos de precipitación, con fines de manejo o almacenamiento. Cabe mencionar, que los precipitados se identificaron como silicato de sodio pentahidratado.

3. Comportamiento mecánico y optimización de los CAA-PCMC de media-alta pureza. La RC se evaluó para pastas de CAA-PCMC asociadas a una pureza de metacaolín (MCp) de 60% (CAA-PCMC1) y 80% (CAA-PCMC2) para compararlas con la pureza del 90% [4]. El MCM permitió que la RC alcanzara desde 0 hasta 49.9 MPa usando MCp= 60% y desde 0 hasta 56.1 MP usando MCp= 80%. En general, la RC disminuyó conforme la MCp fue menor independientemente de igualar la cantidad de moles reactivos, mostrando un efecto de dilución debido a las impurezas inertes de PC y cuarzo. Asimismo, la RC resultó más similar entre la MCp del 80% y 90%, alcanzando la mayor RC

con estas MCp para la formulación E14 (40%PC); no obstante, el mayor efecto del MCM se observó en la formulación E9, ya que su RC es similar para los tres grados de pureza. En general, las RC altas se asociaron con $0.84 < \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1.08$, $2.80 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 3.54$ y $20\% < \% \text{PC} > 60\%$, mostrando una resistencia mecánica suficiente para aplicaciones tanto estructurales como no-estructurales usando altas cantidades de PC, lo cual sugiere que estos cementantes son una opción competitiva y sostenible. Los modelos de regresión para la RC obtenidos por el MSR para las dos MCp del 60% y 80, indicaron un buen compromiso entre la RC y el %PC en comparación con las mezclas asociadas del 90% de pureza, pero con la ventaja de utilizar un MC de menor pureza, lo cual implica una disminución de los costos de manufactura y del impacto ambiental asociado con una menor demanda energética por la activación térmica. El mejor comportamiento mecánico se relacionó con la MCp del 80% y la máxima RC de 59.8 MPa se alcanzó para la formulación optimizada con 30%PC (formulación O2).

4. Comportamiento durabilidad de los CAA-PCMC de media-alta pureza optimizados.

Los resultados mostraron un comportamiento similar o superior de las pastas CAA-PCMC2 optimizadas con respecto del CPO40 para la mayoría de las variables estudiadas. O2 presentó el mejor comportamiento de durabilidad al analizar la RC, concentración de cloruros, profundidad de penetración y coeficiente de difusión del ion cloruro. El CO₂ afectó mayormente el pH de las pastas de CAA-PCMC2 optimizadas, aunque presentaron valores por encima de 12 después de la exposición. Respecto al cambio del pH debido a la exposición por cloruros, las pastas de CAA-PCMC2 mostraron el menor cambio para O2. El análisis microestructural realizado mediante FTIR y DRX no mostró la presencia de productos por las exposiciones a los agentes agresivos en las pastas de CAA-PCMC2 optimizadas. Por otra parte, el análisis de la cinética de reacción mostró que el CPO40 expuesto a CO₂ presentó un comportamiento catalizador y que hubo diferencia con respecto de la exposición a cloruros ($p < 0.05$); mientras que en O1 (con 0% de PC) y O2, ambas exposiciones se comportaron de manera

muy similar a la referencia. Todas las curvas de Jander mostraron dos zonas lineales, excepto para CPO40 expuesto a CO₂, el cual presentó tres zonas lineales, sugiriendo una desaceleración de la velocidad de reacción en dos y tres pasos, respectivamente. Las constantes de velocidad también mostraron un cambio poco significativo en la cinética de reacción de las pastas de CAA-PCMC2 optimizadas. Tomando en cuenta todos los resultados de durabilidad, quedó demostrado sistemáticamente que las pastas de CAA-PCMC2 optimizadas pueden ser más estables ante ambientes agresivos de iones cloruro y CO₂ respecto del CPO40.

5. Determinación de índice de economía circular, los ensayos y parámetros base para los CAA-PCMC. Se estableció un índice de economía circular (I_{EC}) para evaluar el grado de diseño eficiente de las pastas de CAA-PCMC optimizadas con respecto del CPO40, con base en el desempeño por manufactura, por optimización de la resistencia mecánica y por durabilidad; resultando que O1, O2, O3 (con 60% de PC) y O4 (con 80% de PC) son relativamente más sostenibles de acuerdo con el I_{EC} global. El I_{EC} tiene la característica de ser aditivo, por lo que puede considerar propiedades adicionales a las consideradas en esta investigación. Respecto de los ensayos adecuados se discutió la idoneidad de utilizar ensayos de FRX, AA, ATG, DRX, gravimétricos, termogravimétricos, IC95% y Tukey, densidad, MSR, ATG, DRX, curvas T-t, correlaciones multivariable, NTBUILD 492 y 443, titulación química, FTIR y análisis de deconvolución. Además, se presentó un resumen detallado de los parámetros de referencia para las materias primas, diseño y optimización de la RC, durabilidad, economía circular y sostenibilidad, integrando los resultados de trabajos anteriores y de esta investigación.

Con esta investigación se espera contribuir al acervo de los cementantes sostenibles, acercándolos más a la industrialización como una alternativa viable en términos de propiedades, beneficios económicos y sobre todo que aporten

una mejora en la calidad de vida de la sociedad en general mediante un menor impacto ambiental.

Recomendaciones y trabajos futuros

- 1) Se sugiere utilizar la temperatura como otro factor para realizar la optimización de la calcinación de caolín con diferentes grados de pureza.
- 2) Evaluar el efecto de las impurezas diferentes al cuarzo relacionadas con otras calidades y grados de pureza de metacaolín.
- 3) Continuar con la investigación de los parámetros que promueven la formación de los precipitados en la solución alcalina y su naturaleza química, esto con el objetivo de asegurar el diseño eficiente y control de propiedades de los CAA-PCMC.
- 4) Continuar investigando en pastas, morteros y concretos, con respecto de las propiedades mecánicas y de durabilidad de los CAA-PCMC, con el fin de determinar las posibles aplicaciones en la industria de la construcción (pisos, grouts, recubrimientos, prefabricados, elementos en industrias expuestas a ambientes químicos agresivos, impresión 3D, etc.) u otras industrias (cerámica, composites, médica, etc.). No obstante, se debe mencionar que existe actualmente en los grupos de normalización una gran discusión sin conclusión, porque después de años de sustituir parcialmente el cemento Portland por diferentes materiales, se han estado descubriendo problemas prematuros de durabilidad. Independientemente del coeficiente de difusión al oxígeno, agua o etc., estos cementantes

presentan una menor reserva alcalina que lleva a problemas de durabilidad en un tiempo menor al esperado según los modelos de predicción convencionales, manifestándose en forma de corrosión y grietas. Los cementeros mexicanos ya manejan sustituciones del 50% de clinker y están buscando alcanzar hasta el 80%, pero hay datos de edificios construidos a partir de estos cementos compuestos que muestran graves daños en mucho menos tiempo del previsto, como lo ha demostrado el Dr. Andrés Torres [118] en sus investigaciones. De este modo, la discusión intenta esclarecer si el problema proviene de los cementos o los concretos utilizados. Por lo tanto, los CAA-PCMC se deben estudiar exhaustivamente con el fin de asegurar que no presentarán problemas a largo plazo durante su aplicación práctica.

- 5) Realizar ensayos electroquímicos a las pastas de CAA-PCMC, además de profundizar en las correlaciones entre los ensayos por exposición a agentes agresivos en ambientes naturales y acelerados. Cabe mencionar que los resultados del pH tienen una tendencia similar entre las pastas y morteros, lo que sugiere que el potencial de corrosión y la velocidad de corrosión pueden resultar similares también, resultando en valores de alta probabilidad de corrosión respecto del CP y, no obstante, sin mostrar corrosión evidente de la varilla. Esto lleva a la necesidad de establecer los nuevos parámetros electroquímicos aplicables para los CAA-PCMC, así como caracterizar la formación de la capa pasiva de la varilla de acero embebida en la matriz cementante por técnicas como XPS.
- 6) Determinar a largo plazo el desarrollo y estabilidad de la RC y la permeabilidad de los CAA-PCMC.
- 7) Estudiar la reología y trabajabilidad de los CAA-PCMC, con el fin de proponer los ensayos y aditivos adecuados, así como establecer el

esfuerzo de fluencia umbra, modelos reológicos o deformaciones a largo plazo en estado endurecido (creep).

- 8) Continuar estudiando las propiedades microestructurales de los CAA-PCMC para diferentes grados de pureza de MC por medio de MEB, BET, MAS-NMR, etc.
- 9) Integrar más variables en el Indicador de Economía Circular por Diseño Eficiente, para enriquecer el análisis de sostenibilidad.
- 10) Los precursores de los CAA-PCMC siguen siendo materias primas no-renovables, por lo que se sugiere incorporar desechos industriales y evaluar su efecto.
- 11) Continuar investigando la cinética de reacción de los CAA-PCMC para tiempos cortos y realizar una correlación a partir de ensayos de FTIR.
- 12) Comparar las propiedades de los CAA-PCMC con el CP usando como referencia propiedades microestructurales como la porosidad en vez de la RC.
- 13) Desarrollar las normativas aplicables a los CAA-PCMC en función de las aplicaciones determinadas para estos.

Problemas y limitaciones del estudio

- (i) Contar con una caracterización adecuada de la composición química del metacaolín, con el apoyo de diferentes técnicas. Esto es porque el diseño de mezclas por el método de ajuste molar, diseño central compuesto y método de superficie de respuesta dependen de conocer adecuadamente la composición química.
- (ii) El tiempo para realizar la investigación, por lo que los conocimientos en diseño y análisis de experimentos fueron fundamentales para lograr resultados significativos, analizar las tendencias y descartar las variables no significativas, requiriendo la menor cantidad de experimentos.
- (iii) Debido a que el estudio de los CAA-PCMC aún es limitado, las variables y mecanismos de estudio por conocer son demasiados, lo que limitó el alcance del estudio a pastas, sin utilizar el acero embebido ni agregados pétreos.
- (iv) Las normativas y procedimientos estándar utilizados para mezclas de cemento Portland arrojan resultados aparentemente coherentes para los CAA-PCMC, pero no se debe descartar la necesidad de continuar corroborando las correlaciones y establecer normativas nuevas con base en los parámetros críticos para estos cementantes alternativos.

- (v) El Indicador de Economía Circular de Diseño Eficiente integró diferentes tipos de propiedades, efectos y consideraciones de diseño lo cual requiere de una referencia para lograrse (en este caso el CPO40). No obstante, hay factores cualitativos para los cuales aún debe encontrarse la manera de integrarlos en el indicador, tales como la aplicación de una optimización en el diseño de experimentos, si se optimizó la composición química de una mezcla o no, etc.

PRODUCTOS GENERADOS.

Los siguientes son productos generados a partir del presente trabajo de investigación:

- Presentación en la mesa de diálogo “Nuevo materiales de construcción y su aplicación en México y en el mundo” realizada en el 31 Congreso Nacional de Ingeniería Civil: Infraestructura para un Futuro Sostenible en octubre de 2021.

- Participación en el Heineken Green Challenge 2022 con el proyecto “Centro de Investigación Aplicada en Materiales de Construcción CIAmaco: Desarrollo e Innovación Sustentable” en conjunto con el Dr. José Manuel Mendoza Rangel, el Dr. Francisco René Vázquez Leal y el M.C. Jorge Isaac Galindo Barajas.

- Integrante del Comité Organizador del Curso de Educación Continua de la FIC-UANL de “Diseño y Análisis de Experimentos” impartido por el Dr. Pedro Pérez Cortés del Instituto Eduardo Torroja (Madrid, España) realizado en octubre-diciembre de 2022.

- Integrante del Comité Organizador de los Ciclos de Charlas Técnicas del Instituto de Ingeniería Civil de la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad Autónoma de Nuevo León realizados entre 2022-2023, para las ponencias tituladas: 1) “Conocimiento y aplicación de los sistemas constructivos con elementos prefabricados de concreto reforzado” por el Ing. Samuel Ramírez, 2)

“Construcción del Puente Baluarte” por el MCVT. Manuel Pérez Martínez, 3) “Problemas patológicos y rehabilitación de cimentaciones de un hospital en Monterrey” por el Dr. José Manuel Mendoza Rangel, 4) “Métodos optimizados para la caracterización de materiales del patrimonio cultural: aplicación de dispositivos multiusos de espectroscopia Raman de superficie mejorada (SERS)” por la Dra. Daniela Reggio.

- Miembro del Capítulo Estudiantil de la Universidad Autónoma de Nuevo León de la Sociedad Mexicana de Materiales A.C. en 2022 y 2023.

- Publicación del artículo científico “Circular economy in the Latin American cement and concrete industry: a sustainable solution of design, durability, materials, and processes” en la revista arbitrada ALCONPAT de la Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción (ALCONPAT), disponible en: <https://doi.org/10.21041/ra.v13i3.697>

- Publicación del artículo de difusión “Economía circular en la industria del cemento y el concreto: Una visión general para Latinoamérica de las tendencias internacionales” en la revista arbitrada Cemento & Concreto de Iberoamérica y el Caribe de la Federación Interamericana del Cemento (FICEM), disponible en: <https://ficem.org/revista-edicion-2023/>

- La presentación “Effect of metakaolin purity on the compressive strength of alkali-activated cements based on metakaolin and limestone” realizada en el International Materials Research Congress 2023 en agosto de 2023.

- La presentación “Efecto de la pureza del metacaolín en la resistencia de compresión de cementos activados alcalinamente con base en metacaolín y piedra caliza” realizada durante los Seminarios de Investigación de la Facultad de Ingeniería Civil de la UANL en septiembre de 2023.

- Miembro del Padrón Nacional de Investigadores(as) en Ciencias e Ingeniería de Materiales de la Sociedad Mexicana de Materiales A.C. y CONAHCYT desde octubre de 2023.

- Integrante del Comité Organizador del 4to Encuentro de Estudiantes 2023 del Instituto de Ingeniería Civil de la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad Autónoma de Nuevo León realizado en septiembre del 2023.

- La presentación “Efecto de la pureza del metacaolín en la resistencia de compresión de los cementos activados alcalinamente con base en metacaolín y piedra caliza” realizada en el 4to Encuentro de Estudiantes 2023 del Instituto de Ingeniería Civil de la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad Autónoma de Nuevo León en septiembre del 2023.

- Integrante del Comité Organizador del 1er Simposio del Cuerpo Académico Consolidado de Tecnología del Concreto “La Industria de la Construcción y la Economía Circular: Estrategias y Avances en Sostenibilidad” del Instituto de Ingeniería Civil de la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad Autónoma de Nuevo León realizado en noviembre del 2023.

- Colaborador del proyecto “Diseño de Cementantes Sustentables para Aplicaciones en la Construcción de Vivienda Digna mediante su Impresión en 3D” en conjunto con el Dr. José Manuel Mendoza Rangel, activo en el Programa de Apoyo a la Ciencia, Tecnología e Innovación ProACTI 2023 de la UANL, desde septiembre de 2023.

- Participación en conjunto con el Dr. José Manuel Mendoza Rangel, en el Concurso Estatal de Soluciones Ambientales de la Secretaría de Medio Ambiente del Estado de Nuevo León con los proyectos: 1) “3DCrete-ViDAS: Vivienda digna, asequible y sostenible con impresión 3D”, 2) “Centro de Investigación Aplicada

(CIA) y Centro de Investigación Aplicada en Materiales de Construcción (CIAmaco)", 3) "US-NL: Universidad para la Sostenibilidad de Nuevo León".

- Publicación del artículo científico "Flow modeling for the design of basalt microfiber-reinforced mortars" en la revista arbitrada MRS Advances, disponible en: <https://doi.org/10.1557/s43580-023-00703-1>

- Colaborador del Dr. José Manuel Mendoza Rangel en el proyecto "Soluciones nacionales como aporte a la mitigación el cambio climático desarrollando materiales de construcción circulares para lograr la vivienda diga, asequible y sostenible" sometido a evaluación en la convocatoria de Ciencia Básica y de Frontera 2023 de CONAHCYT desde diciembre de 2023.

- El artículo científico "Effect of Metakaolin Purity on the Compressive Strength of Alkaline-Activated Cements Based on Metakaolin and Limestone" que se encuentra en revisión desde enero de 2024 en la revista arbitrada Journal of Materials in Civil Engineering de la ASCE.

- El artículo científico "Factorial analysis and modeling of the chemical admixtures influence on the rheological properties of portland cement pastes" que se encuentra en revisión desde enero de 2024 en la revista arbitrada Iranian Journal of Science and Technology, Transactions of Civil Engineering de la editorial Springer.

- Publicación del artículo científico "Evaluation of the rheological behavior for alkaline-activated cements of metakaolin and limestone for its potential application in 3d printing" en la revista arbitrada Iranian Journal of Science and Technology, Transactions of Civil Engineering, disponible en: <https://doi.org/10.1007/s40996-024-01363-3>

- El artículo científico “Design and optimization of metakaolin-limestone alkali cements using high and medium purity metakaolin” que se encuentra en revisión desde febrero de 2024 en la revista arbitrada Construction & Building Materials de la editorial Elsevier.

- Actualmente se encuentra en preparación una patente relacionada al diseño de mezclas de CAA-PCMC.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS CONSULTADAS.

[1] Olivier, J. G., Janssens-Maenhout, G., Muntean, M., Peters, J. A. (2015). Trends in global CO₂ emissions. En *The Hague: PBL Netherlands Environmental Assessment Agency*.

<https://www.pbl.nl/en/publications/trends-in-global-co2-emissions-2015-report>

[2] México Agenda 2030, ¿Qué es la agenda 2030 para el desarrollo sostenible?, Gobierno de México. Accedido el 10 de mayo de 2023 en <https://www.gob.mx/agenda2030>

[3] Villagrán-Zaccardi, Y., Pareja, R., Rojas, L., Irassar, E.F., Torres-Acosta, A., Tobón, J., John, V.M. (2022) Overview of cement and concrete production in Latin America and the Caribbean with a focus on the goals of reaching carbon neutrality, *RILEM Tech. Lett.*, 7, 30-46.

<https://doi.org/10.21809/rilemtechlett.2022.155>

[4] Perez-Cortes, P., Escalante-García, J.I. (2020). Design and optimization of alkaline binders of limestone-metakaoline- A comparison of strength, microstructure and sustainability with portland cement and geopolymers. *J. Clean. Prod.*, 273, 123118.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123118>

[5] Provis, J., Deventer, J. V. (2007). Geopolymerisation kinetics. 2. Reaction kinetic modelling. *Chem. Eng. Sci.*, 9, 2318–2329.

<https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.01.028>

- [6] Richardson, I., Brough, A., Groves, G., Dobson, C. (1994). The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (C–S–H) paste. *Cem. Concr. Res.*, 5, 813–829.
- [7] Wang, S., Scrivener, K. (1995). Hydration products of alkali-activated slag cement. *Cem. Concr. Res.*, 3, 561-571.
- [8] García-Lodeiro, I., Fernández-Jiménez, A., Blanco, M., Palomo, A. (2008). FTIR study of the sol–gel synthesis of cementitious gels: C–S–H and N–A–S–H, *J. Sol-Gel. Sci. Technol.*, 1, 63-72. <https://doi.org/10.1007/s10971-007-1643-6>
- [9] Arellano-Aguilar, R., Burciaga-Díaz, O., Gorokhovskiy, A., Escalante-García, J.I. (2014). Geopolymer mortars based on a low grade metakaolin: Effects of the chemical composition, temperature and aggregate:binder ratio. *Construction and Building Materials*, 50, 642-648.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.023>
- [10] Pierre, R. & Roberge, R. (2012). *Handbook of corrosion engineering* (2nd Ed). McGraw-Hill Education.
- [11] Vázquez-Leal, F.R. (2021). Evaluación de la durabilidad de mortero a base de cemento de metacaolín-caliza activado por álcalis expuesto a CO₂ y cloruros. *Universidad Autónoma de Nuevo León, México*.
<http://eprints.uanl.mx/id/eprint/22889>
- [12] Vázquez-Leal, F.R. (ed.), Mendoza-Rangel, J.M., Pérez-Cortés, P., Escalante-García, J.I. (2019). *Actas del XV Congreso Latinoamericano de Patología de Construcción, Chiapas, México, 2019*. CONPAT.

- [13] Franco-Luján, V.A., Maldonado-García, M.A., Mendoza-Rangel, J.M., Montes-García, P. (2019). Chloride-induced reinforcing steel corrosion in ternary concretes containing fly ash and untreated sugarcane bagasse ash. *Constr. Build. Mater.*, 198, 608-618. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.004>
- [14] Mundra, S., Bernal, S. A., Criado, M., Hlaváček, P., Ebell, G., Reinemann, S., Gluth, G. J., Provis, J. (2017). Steel corrosion in reinforced alkali-activated materials. *RILEM Technical Letters*, 20, 33-39. <https://doi.org/10.21809/rilemtechlett.2017.39>
- [15] Perez-Cortes, P., Escalante-García, J. (2020). Gel composition and molecular structure of alkali-activated metakaolin-limestone cements. *Cem. & Concr. Res.*, 137, 106211. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106211>
- [16] Campos-Silva, A.R., Fajardo, G., Mendoza-Rangel, J.M. (2016). STUDY OF CARBONATION BEHAVIOR IN REINFORCED CONCRETE IN NATURAL AND ACCELERATED CONDITIONS. *Concreto y Cemento. Investigación y Desarrollo*, 8 (1), 14-24. ISSN 2007-3011
- [17] Hewlett, P.C. (2006). *LEA'S Chemistry of Cement and Concrete (4th Ed.)*. Elsevier Butterworth Heinemann.
- [18] Taylor, H.F.W. (1997). *Cement chemistry (2nd Ed.)*. Thomas Telford Services Ltd.
- [19] Sivakrishna, A., Adesina, A., Awoyera, P.O., Rajesh-Kumar, K. (2019). Green concrete: A review of recent developments. *Materials Today: Proceedings*, 27, 54-58. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.08.202>

[20] Davidovits, J. (2013). *GEOPOLYMER CEMENT*. Geopolymer Institute Library.

[21] Pérez-Cortés, P., Escalante-García, J.I. (2021). Sustainable alkali activated cements of limestone and metakaolin – Design, optimization, characterization and durability. *Centro de Investigación de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional Unidad Saltillo, México*.

[22] Qu, B. (2018). Temperature effect on performance of Portland cement versus advanced hybrid cements and alkali-Fly ash cement. [Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Madrid].

[23] López-Sánchez, P. (2015). Estudio sobre durabilidad de los nuevos tipos de cemento para la evaluación del comportamiento de morteros y hormigones frente a la agresión química de los sulfatos y del agua de mar. [Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Madrid].

[24] Kosmatka, S.H. (2004). *Diseño y control de mezclas de concreto*. Portland Cement Association.

[25] Díaz-Aguilera, J.H., Rodríguez-Reyna, S.L., Flores-Véles, L.M., Dominguez, O. (2021). Improvement of Mechanical Behavior of Rubber–Cement Mortars by Catalytic Hydration. *J. Mater. Civ. Eng.* 33(10), 04021282. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0003897](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0003897)

[26] Ariza-Figueroa, H.A., Bosch, J., Baltazar-Zamora, M.A., Croche, R., Santiago-Hurtado, G., Landa-Ruiz, L., Mendoza-Rangel, J.M., Bastidas, J.M., Almeraya-Calderón, F., Bastidas, D.M. (2020). Corrosion Behavior of AISI 304 Stainless Steel Reinforcements in SCBA-SF Ternary Ecological Concrete Exposed to MgSO₄. *Maters.* 13(10), 2412. <https://doi.org/10.3390/ma13102412>

[27] Juárez-Alvarado, C.A., Magniont, C., Escadeillas, G., Terán-Torres, B.T., Rosas-Díaz, F., Valdez-Tamez, P.L., Lea. (2020). Sustainable Proposal for Plant-Based Cementitious Composites, Evaluation of Their Mechanical, Durability and Comfort Properties. *Sust.* 14, 14397. <https://doi.org/10.3390/su142114397>
<https://www.mdpi.com/journal/sustainability>

[28] Mendoza-Rangel, J.M., Díaz-Aguilera, J.H. (2023). Circular economy in the Latin American cement and concrete industry: a sustainable solution of design, durability, materials, and processes. *ALCONPAT*, 13(3), 328-348.
<https://doi.org/10.21041/ra.v13i3.697>

[29] Perez-Cortes, P., Escalante-García, J.I. (2020). Alkali activated metakaolin with high limestone contents – Statistical modelling of strength and environmental and cost analyses. *Cem. & Concr. Comp.*, 106, 103-450.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103450>

[30] ASTM-C109 (2020). *Método de prueba estándar para resistencia a la compresión de morteros de cemento hidráulico*. ASTM Internacional.

[31] Franco-Luján, V.A., Maldonado-García, M.A., Mendoza-Rangel, J.M., Montes-García, P. (2019). Chloride-induced reinforcing steel corrosion in ternary concretes containing fly ash and untreated sugarcane bagasse ash. *Constr. & Build. Mater.*, 198, 608-618. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.004>

[32] Fernandez, R., Martirena, F, Scrivener, K.L. (2011). The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. *Cem. & Concr. Res.*, 41, 113-122.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.01>

[33] Wan, Q., Rao, F., Song, S. (2017). Reexamining calcination of kaolinite for the synthesis of metakaolin geopolymers - roles of dehydroxylation and

recrystallization. *J. Non-Crystal. Sol.* 460, 74-80.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.01.024>

[34] Scrivener, K., Snellings, R., Lothenbach, B. (2016). *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*. Taylor & Francis Group.

[35] Brandon, D., Kaplan, W.D. (2008). *Microstructural Characterization of Materials (2nd Ed.)*. John Wiley & Sons Ltd.

[36] NTBUILD-443 (2011). *Concrete, Hardened: Accelerated Chloride Penetration*. Nord Test Method.

[37] NTBUILD-492 (2011). *CHLORIDE MIGRATION COEFFICIENT FROM NON-STEADY-STATE MIGRATION EXPERIMENTS*. NordTest Method.

[38] Bernal, S.A., Provis, J.L., Brice, D.G., Kilcullen, A., Duxson, P., van Deventer, J.S.J. (2012). Accelerated carbonation testing of alkali-activated binders significantly underestimates service life: the role of pore solution chemistry. *Cem. & Concr. Res.*, 42, 1317-1326.

<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.07.002>

[39] Pouhet, R., Cyr., M. (2016). Carbonation in the pore solution of metakaolin-based geopolymer. *Cem. & Concr. Res.*, 88, 227-235.

<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.05.008>

[40] Júnior, N.S.A., Neto, J.S.A., Santana, H.A., Cilla, M.S., Riveiro. D.V. (2021). Durability and service life analysis of metakaolin-based geopolymer concretes with respect to chloride penetration using chloride migration test and corrosion potential. *Constr. & Build. Mater.*, 27, 122970.

<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122970>

[41] Myers, R.H. (2016). *Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments (4th Ed.)*. Wiley.

[42] Mehta, A., Siddique, R. (2016). An overview of geopolymers derived from industrial by-products. *Construction and Building Materials*, 127, 183–198.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.09.136>

[43] Chan, C.L., Zhang, M. (2023). Effect of limestone on engineering properties of alkali-activated concrete: a review. *Constr. & Build. Mater.*, 362 (2), 129709.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129709>

[44] Gould, R.O., Lowe, B.M., Macgilp, N.A (1976). Thermal properties of sodium metasilicate hydrates. *Thermoch. Acta*, 14(3), 299-303.
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(76\)85006-X](https://doi.org/10.1016/0040-6031(76)85006-X)

[45] Schmid, R.L., Felsche, J. (1984). Thermal studies on sodium silicate hydrates. III. Trisodium hydrogensilicate dihydrate, $\text{Na}_3\text{HSiO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$: Thermal stability, thermal decomposition reactions and dimorphism. *Thermoch. Acta*, 79(1), 243-249. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(84\)87110-5](https://doi.org/10.1016/0040-6031(84)87110-5)

[46] Gunasingh, K.C., Hemalatha, G. (2017). Impact of sodium silicate pentahydrate as phase change material in concrete cubes for enhancing the thermal comfort. *Inter. J. Civ. Eng. and Technol.*, 8 (1), 999-1007.
<http://www.iaeme.com/IJCIET/issues.asp?JType=IJCIET&VType=8&IType=1>

[47] Zhang, Z., Wang, H., Provis, J.L., Bullen, F., Reid, A., Zhu, Y. (2012). Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide. *Thermochimica Acta*, July (539), 23-33.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.03.021>

[48] Zhang, M., Zhao, M., Zhang, G., El-Korchi, T., Tao, M. (2017). A multiscale investigation of reaction kinetics, phase formation, and mechanical properties of metakaolin geopolymers. *Cement and Concrete Composites*, April (78), 21-32. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.12.010>

[49] Zajac, M., Skibsted, J., Durdzinski, P., Bullerjahn, F., Skocek, J., Ben Haha, M. (2020). Kinetics of enforced carbonation of cement paste. *Cement and Concrete Research*, May (131), 106013. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106013>

[50] Morandea, A., Thiéry, M., Dangla, P. (2014). Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties. *Cement and Concrete Research*, February (56), 153-170. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.11.015>

[51] Briki, Y., Avet, F., Zajac, M., Bowen, P., Ben Haha, M., Scrivener, K. (2021). Understanding of the factors slowing down metakaolin reaction in limestone calcined clay cement (LC3) at late ages. *Cem. & Concr. Res.* 146, 106477. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106477>

[52] Ahmad, S., Bahraq, A.A., Shaqraa, A.A., Khalid, H.R., Al-Gadhib, A.H., Maslehuddin, M. (2022). Effects of key factors on the compressive strength of metakaolin and limestone powder-based alkali-activated concrete mixtures: An experimental and statistical study. *C. Stu. Constr. Maters.* 16, e00915. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e00915>

[53] Alghamdi, H., Shoukry, H., Abadel, A.A., Khawaji, M. (2023) Performance assessment of limestone calcined clay cement (LC3)-Based lightweight green mortars incorporating recycled waste aggregate, *J. Maters. Res. & Tech.* 23, 2065-2074. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.01.133>

[54] Kafodya, I., Basuroy, D., Marangu, J.M., Kululanga, G., Maddalena, R., Novelli, V.I. (2023). Mechanical Performance and Physico-Chemical Properties of Limestone Calcined Clay Cement (LC3) in Malawi. *Builds.* 13(3), 740. <https://doi.org/10.3390/buildings13030740>

[55] Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J.L., Lukey, G.C., Palomo, A., van Deventer, J.S.J. (2007) Geopolymer technology: the current state of art, *J. Mater. Sci.* 42, 2917-2933. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0637-z>

[56] Aouan, B., Alehyen, S., Fadil, M., Alouani, M.E., Khabbazi, A., Atbir, A., Taibi, M. (2021). Compressive strength optimization of metakaolin-based geopolymer by central composite design. *Chem. D. Coll.* 31, 100636. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2020.100636>

[57] Montgomery, D.C. (2013). *Design and Analysis of Experiments (8th Ed.)*, John Wiley & Sons Inc.

[58] Rose, K., Hope, B.B., Ip, A.K.C. (1989) Statistical analysis of strength and durability of concrete made with different cements, *Cem. & Concr. Res.* 19(3), 476-486. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(89\)90036-7](https://doi.org/10.1016/0008-8846(89)90036-7)

[59] Palomo, A., Krivenko, P., Garcia-Lodeiro, I., Kavalerova, E., Maltseva, O., Fernández-Jiménez, A. (2014). A review on alkaline activation: new analytical perspectives. *Maters. Constr.* 64(315), e022. <http://dx.doi.org/10.3989/mc.2014.00314>

[60] Chang, R., Goldsby, K.A. (2016). *Chemistry (12th Ed)*. McGraw-Hill Education.

[61] Atkins, P., de Paula, J. (2006). *Atkins' physical chemistry (8th Ed.)*. W. H. Freeman and Company.

- [62] Yahya, Z., Al Bakri Abdullah, M.M., Hussin, K., Ismail, K.N., Razak, R.A., Sandu, A.V. (2015) Effect of Solids-To-Liquids, Na₂SiO₃-To-NaOH and Curing Temperature on the Palm Oil Boiler Ash (Si + Ca) Geopolymerisation System. *Maters.* 8(5), 2227-2242. <https://doi.org/10.3390/ma8052227>
- [63] Ralli, Z., Pantazopoulou, S. (2020) State of The Art on Geopolymer Concrete, *Inter. Jour. Struct.Int.* 12(4), 511-533. <https://doi.org/10.1108/IJSI-05-2020-0050>
- [64] Kaplan, G., Öz, B. Bayrak, A., Alcan, H.G., Çelebi, O., Aydın, A.C. (2022). Effect of quartz powder on mid-strength fly ash geopolymers at short curing time and low curing temperature. *Constr. & Build. Mater.* 329, 127153. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127153>
- [65] Mierzwiński, D., Łach, M., Hebda, M., Walter, J., Szechyńska-Hebda, M., Mikuła, J. (2019). Thermal phenomena of alkali-activated metakaolin studied with a negative temperature coefficient system. *J. Therm. Anal. Calorim.* 138, 4167–4175. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08471-7>
- [66] Provis, J.L., van Deventer, J.S.J. (2014). *Alkali activated materials: state-of-the-art report RILEM TC 224-AAM*. Springer.
- [67] Shi, C., Krivenko, P.V., Roy, D. (2006). *Alkali-activated cements and concretes*. Taylor & Francis.
- [68] Avet, F., Li, X., Scrivener, K. (2018). Determination of the amount of reacted metakaolin in calcined clay blends. *Cem. & Concr. Res.* 106, 40-48. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.01.009>
- [69] Yip, C.K., Lukey, G.C., van Deventer, J.S.J. (2005). The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline

activation. *Cement and Concrete Research*, 35(9), 1688-1697.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.10.042>

[70] De Weerdt, K. (2011). Geopolymers – State of the art. COIN Project.

[71] Rashad, A.M. (2013). Alkali-Activated metakaolin: A short guide for civil engineer - An overview. *Construction and Building Materials*, 41, 751-765.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.12.030>

[72] Campos-Silva, H.G. (2015). Propuesta de modelo de deterioro por carbonatación de estructuras de concreto reforzado influenciado por la viabilidad climática. [Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Nuevo León].

[73] Volpi, E, Olietti, A., Stefanoni, M., Trasatti S. (2015). Electrochemical characterization of mild steel in alkaline solutions simulating concrete environment. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 736, 38-46.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.10.023>

[74] Koleva, D.A., Hu, J., Fraaij, A.L.A., Stroeven, P., Boshkov, N., de Wit J.H.W. (2006). Quantitative characterisation of steel/cement paste interface microstructure and corrosion phenomena in mortars suffering from chloride attack. *Corr. Sci.*, 48, 4001-4019.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.03.003>

[75] Zaitsev, A.I., Shelkova, N.E., Lyakishev, N.P., Mogutnov, B.M. (1999). Thermodynamic properties and phase equilibria in the Na₂O-Si₂O system. *Physical Chemistry Chemical Physics Journal*, 1, 1899-1907.
<https://doi.org/10.1039/A809003C>

[76] Steele-MacInnis, M., Schmidt, C. (2014). Silicate speciation in H₂O-Na₂O-SiO₂ fluids from 3 to 40mol% SiO₂, to 600°C and 2GPa. *Geoch. Et Cosmoc. Act.*, 136, 126-141.

<https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.04.009>

[77] Park, S., Jang, J.G., Kim, G., Lee, H.K. (2016). Strength development of Alkali Activated Fly Ash Exposed to a Carbon Dioxide-Rich Environment at an Early Age. *J. Kor. Cer. Soc.*, 53(1), 18-23.

<https://doi.org/10.1016/kcers.2016.53.1.18>

[78] Bernal, S.A. (2016). Microstructural changes induced by CO₂ exposure in alkali-activated slag/metakaolin pastes. *Front. Mater.*, 3, 3-4.

<https://doi.org/10.1016/fmats.2016.00043>

[79] Gunasekara, C., Law, D., Bhuiyan, S., Setunge, S., Ward, L. (2019). Chloride induced corrosion in different fly ash based geopolymer concretes. *Construction and Building Materials*, 200, 502-513.

[80] Khater, H. M., Ezzat, M., Nagar, A.M.E. (2016). Alkali Activated Eco-friendly Metakaolin/Slag Geopolymer. *Chemistry and Materials Research*, 8(1), 1-12. ISSN 2224- 3224

[81] He, P. (2016). Effects of Si/Al ratio on the structure and properties of metakaolin based geopolymer. *Ceramics International*, 42(13), 14416–14422.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.033>

[82] Cotto-Ramos, A., Dávila, S., Torres-García, W., Cáceres-Fernández, A. (2020). Experimental design of concrete mixtures using recycled plastic, fly ash, and silica nanoparticles. *Constr. & Build. Mater.* 254, 119207.

<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119207>

[83] Geopolymer cement a review, Geopolymer Institute Library. <https://www.geopolymer.org/wp-content/uploads/GPCement2013.pdf>, 2013 (accedido el 13 Julio de 2021).

[84] Juenger, M., Winnefeld, F., Provis, J., Ideker J. (2010). Advances in alternative cementitious binders. *Cement and Concrete Research*, 41(12), 21576903.

<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.11.012>

[85] Romero, C. A. T., Castro., D. F., Ortiz, J. H., Khalaf, O. I., Vargas, M. A. (2021), Synergy between Circular Economy and Industry 4.0: A Literature Review. *Sust.*, 13(8), 4331.

<https://doi.org/10.3390/su13084331>

[86] Van Wijk, A., Van Wijk, I. (2015). *3D Printing with biomaterials: Towards a sustainable and circular economy*. IOS Press - Delft University Press.

[87] Xavier, L. H., Giese, E. C., Ribeiro-Duthie, A. C., Lins, F. A. F. (2021), Sustainability and the circular economy: A theoretical approach focused on e-waste urban mining. *Res. Pol.*, 74, 101467.

<https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2019.101467>

[88] Hamam, M., Chinnici, G., Di Vita, G., Pappalardo, G., Pecorino, B., Maesano, G., D'Amico, M. (2021), Circular Economy Models in Agro-Food Systems: A Review. *Sust.*, 13(6), 3453.

<https://doi.org/10.3390/su13063453>

[89] Sehnem, S., Vasquez-Brust, D., Pereira, S. C. F., Campos, L. M. S. (2019), Circular economy: benefits, impacts and overlapping. *Sup. C. Manag. Inter. J.*, 24(6), 784-804.

<https://doi.org/10.1108/SCM-06-2018-0213>

- [90] Gallaud, D., Laperche, B. (2016). *Circular Economy, Industrial Ecology and Short Supply Chain*. John Wiley & Sons Inc.
- [91] Camilleri, M. A. (2020), European environment policy for the circular economy: Implications for business and industry stakeholders. *Sust. Dev.*, 28(6), 1804-1812. <https://doi.org/10.1002/sd.2113>
- [92] Corvellec, H., Stowell, A. F., Johansson, N., (2022). Critiques of the circular economy. *J. Indus. Eco.*, 26(2), 421-432.
<https://doi.org/10.1111/jieec.13187>
- [93] Marsh, A. T. M., Velenturf, A. P. M., Bernal, S. A. (2022), Circular Economy strategies for concrete: implementation and integration. *J. Clean. Produc.*, 362, 132486.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132486>
- [94] Ecoinvent (2023). Ecoinvent Database V, 3.10. En *Ecoinvent*.
<https://ecoinvent.org/the-ecoinvent-database/data-releases/ecoinvent-v3-10/>
- [95] P.E.G. (2003). *Handbook for Life Cycle Assessment (LCA): Manual GaBi 4, E Europe GmbH*. Leinfelden-Echterdingen.
- [96] E. Commission (2007). Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document. En *Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals - Solids and Others Industry*.
https://www.mpo.cz/assets/cz/prumysl/prumysl-a-zivotni-prostredi/ippc-integrovana-prevence-a-omezovani-znecistení/referencni-dokumenty-bref/2017/1/lvic_aaf.pdf

[97] Brinkmann, T., Santonja, G.G., Schorcht, F., Roudier, S., Sancho, L.D. (2014). *JRC Science and Policy Reports*. Best available techniques (BAT) reference document for the production of chlor-alkali 26844.

[98] E. Commission (2019). *Emission Factor Database*. Intergovernmental Panel on Climate Change.

[99] Turner, L.K., Collins, F.G. (2013) Carbon dioxide equivalent (CO₂-e) emissions: a comparison between geopolymer and OPC cement concrete, *Constr. Build. Mater.*, 43, 125–130.

<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.01.023>

[100] McLellan, B.C., Williams, R.P., Lay, J., van Riessen, A., Corder, G.D. (2011) Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement, *J. Clean. Prod.* 19(9–10), 1080–1090.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.02.010>

[101] Habert, G., d’Espinoze de Lacaillerie, J.B., Roussel, N. (2011). An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: reviewing current research trends, *J. Clean. Prod.* 19(11), 1229–1238.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.03.012>

[102] Teh, S.H., Wiedmann, T., Castel, A., de Burgh. J. (2017). Hybrid life cycle assessment of greenhouse gas emissions from cement, concrete and geopolymer concrete in Australia, *J. Clean. Prod.* 152, 312–320.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.122>.

[103] Fawer, M., Concannon, M., Rieber, W. (1999). Life cycle inventories for the production of sodium silicates. *Int. J. Life Cycle Assess.* 4(4), 207–212.

<https://doi.org/10.1007/BF02979498>

[104] Pacheco-Torgal, F., Labrincha, J., Leonelli, C., Palomo, A., Chindaprasit, P. (2014). *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*, Elsevier.

[105] Habert, G., Ouellet-Plamondon, C. (2016). Recent update on the environmental impact of geopolymers, *RILEM Tech. Lett.* 1, 17–23.
<https://doi.org/10.21809/rilemtechlett.2016.6>

[106] WBCSD (2016). GNR PROJECT Reporting CO₂, Cement Sustainability Initiative, Getting the Numbers Right, en 70 WBCSD.
www.wbcscement.org/index.php/key-issues/climate-protection/gnr-database.

[107] Motalebi, A., Khondoker, M.A.H., Kabir, G. (2023). A Systematic Review of Life Cycle Assessments of 3D Concrete Printing. *Sust. Operat. & Computs. J.* Pre-proof.
<https://doi.org/10.1016/j.susoc.2023.08.003>

[108] Rehman, A.U. & Kim J.H. (2021). 3D Concrete Printing: A Systematic Review of Rheology, Mix Designs, Mechanical, Microstructural, and Durability Characteristics. *Maters.* 14, 3800. <https://doi.org/10.3390/ma14143800>

[109] Adesina, A. (2020). Recent advances in the concrete industry to reduce its carbon dioxide emissions. *Env. Challen.* 1, 100004.
<https://doi.org/10.1016/j.envc.2020.100004>

[110] Al-Hamrani, A., Kucukvar, M., Alnahhal, W., Mahdi, E., Onat, N. C. (2021). Green Concrete for a Circular Economy: A Review on Sustainability, Durability, and Structural Properties. *Maters.* 14(2), 351.
<https://doi.org/10.3390/ma14020351>

[111] Al-Sinan, M. A., Bubshait, A. A. (2022). Using Plastic Sand as a Construction Material toward a Circular Economy: A Review. *Sust.* 14(11), 6446.

<https://doi.org/10.3390/su14116446>

[112] Anastasiades, K., Blom, J., Buyle, M., Audenaert, A. (2020). Translating the circular economy to bridge construction: Lessons learnt from a critical literature review. *Ren. & Sust. Ene. Rev.* 117,109522.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109522>

[113] Atta, I., Bakhoum, E. S., Marzouk, M. M. (2021). Digitizing material passport for sustainable construction projects using BIM. *J. Build. Eng.* 43,103233.

<https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2021.103233>

[114] Bourke, K., Kyle, B. (2019). Service life planning and durability in the context of circular economy assessments — initial aspects for review. *Can. J. Civ. Eng.* 46(11), 1074-1079.

<https://doi.org/10.1139/cjce-2018-0596>

[115] Colangelo, F., Navarro, T. G., Farina, I., Petrillo A. (2020). Comparative LCA of concrete with recycled aggregates: a circular economy mindset in Europe. *Inter. J. of LCA.* 25,1790-1804.

<https://doi.org/10.1007/s11367-020-01798-6>

[116] Secretaría de economía (2021). Perfil del mercado del caolín, Dirección de desarrollo minero, en Gobierno de México.

https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/624831/3Perfil_Caol_n_2020__T_.pdf

[117] Secretaría de economía (2022). Perfil del mercado de la caliza, Dirección de desarrollo minero, en Gobierno de México.

https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/692310/10._Perfil_Caliza_2021__T_.pdf

[118] Torres-Acosta, A.A. (2024). Overview, en Tecnológico de Monterrey.
https://research.tec.mx/vivo-tec/display/PID_334438

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Jorge Humberto Díaz Aguilera

**Candidato para el Grado de
Doctor en Ciencias de la Ingeniería con Orientación en Materiales de
Construcción**

Tesis: ESTUDIO DEL DISEÑO EFICIENTE, OPTIMIZACIÓN, DURABILIDAD Y SOSTENIBILIDAD DE UNA PASTA DE CEMENTO ACTIVADO ALCALINAMENTE CON BASE EN METACAOLÍN Y PIEDRA CALIZA

Campo de estudio: Ciencia e Ingeniería de Materiales de Construcción

Datos personales:

Nacido en Aguascalientes, Aguascalientes el 14 de noviembre de 1986, hijo de Jorge Díaz Cruz y Graciela Aguilera Rosales.

Educación:

Egresado de la Universidad Autónoma de Aguascalientes como Ingeniero Civil en 2009 con resultado sobresaliente en el examen

de egreso EGEL, cuarto lugar en la generación. Posteriormente, egresado de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí como Maestro en Ciencias en Metalurgia e Ingeniería de Materiales en 2020, primer lugar en la generación.

Experiencia Profesional:

Construcción sostenible y diseño estructural desde 2009, Investigador de materiales de construcción, metales y polímeros, consultor de análisis estadístico y metodología de la investigación desde 2020.