

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



**“ESTUDIO DE LA INCORPORACIÓN DE NANOMATERIALES EN CEMENTOS
ACTIVADOS ALCALINAMENTE”**

Por:

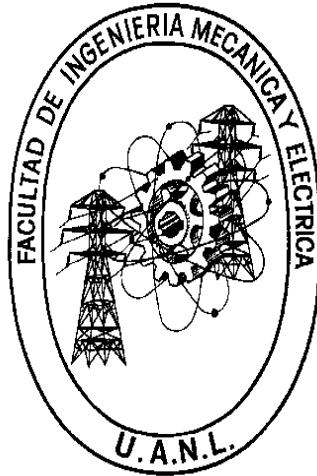
M.C. ERIKA AGUSTINA LLANO GUERRERO

**EN OPCIÓN AL GRADO DE:
DOCTORADO EN INGENIERÍA DE MATERIALES**

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN

DICIEMBRE 2023

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



**“ESTUDIO DE LA INCORPORACIÓN DE NANOMATERIALES EN CEMENTOS
ACTIVADOS ALCALINAMENTE”**

**Por:
M.C. ERIKA AGUSTINA LLANO GUERRERO**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE:
DOCTORADO EN INGENIERÍA DE MATERIALES**

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN

DICIEMBRE 2023

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Posgrado

Los miembros del Comité de Evaluación de Tesis recomendamos que la Tesis “Estudio de la incorporación de nanomateriales en cementos activados alcalinamente”, realizada por la estudiante Erika Agustina Llano Guerrero, con número de matrícula 1831353, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Doctor en Ingeniería de Materiales.

El Comité de Evaluación de Tesis

Dra. Lauren Yolanda Gómez Zamorano
Director

Dra. Ana María Guzmán Hernández
Revisor

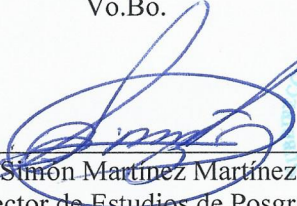
Dr. Edén Amaral Rodríguez Castellanos
Revisor

Dr. Juan Jacobo Ruiz Valdés
Revisor

Dr. Aldo Rubén Campos Silva
Revisor

Dr. Miguel Ángel Guerra Cossío
Revisor

Vo.Bo.



Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado

Institución 190001

Programa 122608

Acta Núm. 338

Ciudad Universitaria, a 27 de febrero de 2024.

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Lauren por permitirme entrar en su grupo de trabajo y facilitarme todas la herramientas para poder complementar mi proyecto de investigación.

A mis compañeros de laboratorio de cementos, Loth Barboza, Adriagni Barboza, Lucio López, Amy Farias, Mauricio Ramírez, Luis Otero, Soorya Pushpan y Aldo Campos por haberme acompañado, darme su amistad y apoyo.

Agradezco al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías por haberme facilitado el realizar mis estudios de Doctorado con su financiamiento.

Agradezco al Programa Doctoral en Ingeniería de Materiales de la FIME y a la Universidad Autónoma de Nuevo León por brindarme la oportunidad de utilizar sus instalaciones para llevar a cabo mi proyecto de tesis.

A la Dra. Maria G Juenger por abrirme las puertas de su laboratorio para complementar parte de mi investigación durante mi estancia en el Laboratory for Infrastructure Materials Engineering (LIME) de la University of Texas at Austin.

A mis compañeros de estancia de investigación Felipe Lima Costa y Bruno Fong por apoyarme para cumplir con mis objetivos de trabajo y por su amistad.

A Emmanuel Vélez de industrias EVONIK proporcionarme las nanopartículas de TiO₂ usadas en este trabajo.

DEDICATORIA

A mi Madre Maria del Rayo Guerrero Renteria por siempre escucharme y apoyarme y estar siempre cuando mas la necesito.

A mi Padre Manuel Arturo Llano por guiarme siempre en el camino, escucharme y cuidarme, gracias a ti por tu apoyo incondicional y tus consejos.

Para Lidia Catalina, Alma Guadalupe, Anahi Elizabeth y Elvia Paola ya que siempre he tenido su apoyo en los momentos buenos y malos.

A mis sobrinos Fatima, Paula, Luisa, Didier, Rodrigo y Arturito que son mi alegría y felicidad.

A Francisco Gustavo Serna Colunga por darme su amor y apoyo para terminar este trabajo.

A Lauren Zamorano por su valiosa amistad.

*And I choose to survive
Whatever it takes
You won't pull ahead
'Cause I'll keep up the pace
And I'll reveal my strength
to the whole human race
Muse -Survival*

LISTA DE SIMBOLOS Y ABREVIATURAS

Abreviatura	Significado
MK	Metacaolín
EGAH	Escoria granulada de alto horno
CV	Ceniza volante
NaOH	Hidróxido de sodio
SS	Silicato de sodio
S/A	Relación molar Sílice/Alúmina
N/S	Relación molar Oxido de sodio/ Sílice
H/N	Relación molar Agua/ Oxido de sodio
CSH	Silicato de calcio hidratado
CASH	Aluminosilicato de calcio hidratado
NASH	Aluminosilicato de sodio hidratado
CAA	Ceniza activada alcalinamente
EAA	Escoria activada alcalinamente
MKAA	Metacaolín activado alcalinamente
TiO₂	Dióxido de titanio
ZnO	Óxido de Zinc
SiO₂	Óxido de silicio
Al₂O₃	Óxido de aluminio
CaO	Óxido de calcio
Me	Metal alcalino
GP	Geopolímero
GPs	Geopolímeros
CAA	Cementos activado alcalinamente
MAA	Materiales activados alcalinamente

TABLA DE CONTENIDO

1	INTRODUCCIÓN.....	1
2	ANTECEDENTES	4
2.1	Descripción de los materiales activados alcalinamente.	4
2.2	Historia de la activación alcalina	4
2.3	Materias primas: Precursores y activadores	6
2.3.1	Escoria granulada de alto horno	7
2.3.2	Metacaolín	8
2.3.3	Ceniza Volante.....	9
2.3.4	Activadores.....	11
2.4	Síntesis y mecanismos de reacción	12
2.4.1	Materiales activados con bajo contenido calcio (geopolímeros)	13
2.4.2	Materiales activados con alto contenido calcio	18
2.4.3	Activación alcalina de compuestos binarios	21
2.5	Propiedades y aplicaciones	22
2.5.1	Propiedades	23
2.5.2	Aplicaciones	24
2.6	Nanotecnología en materiales cementantes	27
2.6.1	Clasificación de nanomateriales.....	28
2.6.2	Uso de nanopartículas en cementos y materiales activados alcalinamente .	29
2.6.3	Nanopartículas de TiO ₂	31
2.6.4	Nanopartículas de ZnO.....	34
2.7	Incorporación y métodos de dispersión de nanopartículas en matrices cementantes.....	35
2.8	Planteamiento del problema y justificación.....	38
2.9	Hipótesis	39
2.10	Objetivo general.....	39
2.11	Objetivos específicos	39
3	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	40
3.1	Materia prima	41
3.2	1er etapa: Pre-acondicionamiento de la materia prima (precursores)	42

3.3	2 ^{da} etapa: Caracterización de la materia prima.....	44
3.4	3 ^{er} etapa: Pruebas preliminares	45
3.5	4 ^{ta} etapa: Síntesis de pastas.....	46
3.6	5 ^{ta} etapa: caracterización de las muestras	49
3.6.1	Resistencia a la compresión	49
3.6.2	Microscopía electrónica de barrido	49
3.6.3	Difracción de rayos X.....	50
3.6.4	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	50
3.6.5	Espectroscopía Infrarroja por reflectancia total atenuada (ATR)	50
3.6.6	Calorimetría Isotérmica.....	51
4	RESULTADOS.....	52
4.1	Caracterización de la materia prima	52
4.1.1	Fluorescencia de rayos x.....	52
4.1.2	Distribución de tamaño de partícula	54
4.1.3	Blaine.....	56
4.1.4	Difracción de rayos x.....	57
4.1.5	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopía infrarroja de reflectancia total atenuada (ATR)	62
4.1.6	Microscopía electrónica de barrido	66
4.2	Resistencia a la compresión	68
4.3	Difracción de rayos x.....	76
4.4	Espectroscopía Infrarroja ATR	81
4.5	Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier	86
4.6	Microscopía electrónica de barrido	88
4.7	Calorimetría isotérmica	99
5	DISCUSION GENERAL	101
5.1	Efecto de la incorporación de nanoparticulas de TiO ₂ en sistemas de pastas binarios.	101
5.2	Efecto de la incorporación de nanoparticulas de ZnO en sistema de pastas binarios.....	103
5.3	Efecto de la incorporación de nanoparticulas de ZnO en sistemas de ceniza activada alcalinamente	104
6	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	105
6.1	Conclusiones.....	105

6.2	Recomendaciones.....	107
7	BIBLIOGRAFÍA.....	109

Lista de tablas

Tabla 1. Desarrollo histórico de los Materiales activados alcalinamente ^{2,23}	6
Tabla 2. Clasificación de ceniza volante de acuerdo con la norma ASTM C-618 ²⁸	11
Tabla 3. Revisión de literatura de relaciones molares en materiales activados alcalinamente ⁴⁶	46
Tabla 4. Proporcionamiento de la síntesis de materiales activados alcalinamente.	48
Tabla 5. Composición química del metacaolín.	52
Tabla 6. Composición química de la ceniza volante (CV).....	53
Tabla 7. Composición de la ceniza CV-N.	53
Tabla 8. Composición de la ceniza CV-ML.	54
Tabla 9. Composición de la EGAH.	54
Tabla 10. Finura Blaine.	56
Tabla 11. Bandas de enlace características de los MAA ¹²⁴	65
Tabla 12. Resultados de resistencia a la compresión de los materiales activados alcalinamente.....	71
Tabla 13. Resultados de resistencia a la compresión de las cenizas activadas alcalinamente.....	75
Tabla 14. Análisis EDS de los sistemas de pastas binarios (porcentaje atómico).....	90
Tabla 15. Análisis EDS de los sistemas de ceniza volante activada alcalinamente.....	96

Lista de figuras

Figura 1. Proceso esquemático de geopolimerización: a) reorganización de aluminosilicatos, b) formación de geles de la condensación de oligómeros y c) polimerización.....	14
Figura 2. Modelo de geopolimerización propuesto por Davidovits	15
Figura 3. Modelo de geopolimerización propuesto por Barboza y colaboradores ⁵¹	15
Figura 4. Modelo esquemático conceptual de geopolimerización (traducido) propuesto por Provis ⁵³	17
Figura 5. Estructura del gel C-A-S-H tipo tobermorita (los triángulos corresponden a los sitios tetraédricos del Si, el triángulo rojo representa la sustitución de Al en un sitio puente, los rectángulos verdes representan las capas de CaO, y los círculos muestran varias especies entre capas ¹⁶	19
Figura 6. Mapa conceptual de los probables productos resultantes de la activación alcalina del aluminosilicatos en presencia de una fuente de calcio (Traducido).....	22
Figura 7. Proyecto de concreto de geopolímeros en Brisbane West Wellcamp en Australia ⁷⁶	25
Figura 8. Productos fabricados con ASCEM: a) losetas, b) tuberías ⁴²	26
Figura 9. Microscopía electrónica de barrido, nano barras de ZnO en sustrato de zafiro (A) y sustrato de SiO ₂ (B) calentados a 700 C ⁸⁶	28
Figura 10. Microscopía electrónica de barrido en nanoestructuras jerárquicas 3D de anatasa cristalina de TiO ₂ . (A y B bajo magnificación) (C-F alta magnificación de nanoestructuras individuales) ⁸⁶	29
Figura 11. Representación gráfica de la estructura cristalina del dióxido de titanio Anatasa (Modelo realizado en programa Vesta).....	33
Figura 12. Representación gráfica de la estructura cristalina del óxido de zinc - wurtzita (Modelo realizado en programa Vesta) ¹⁰³	35

Figura 13. Metodología experimental.....	41
Figura 14. Preparación de materia prima: Metacaolín.....	43
Figura 15. Preparación de materia Prima: Escoria granulada de alto horno.	43
Figura 16. Preparación de muestras y medición mediante FT-IR.	45
Figura 17. Preparación de muestras y medición mediante ATR.....	45
Figura 18. DTP Materia prima; EGAH, CV, MK.....	55
Figura 19. Difracción de rayos x del metacaolín (K= caolinita, Q= cuarzo, R= rutilo).....	57
Figura 20. Difracción de rayos x ceniza volante (M= mulita, Q= cuarzo).	58
Figura 21. Difracción de rayos x ceniza volante USA (M= mulita, Q= cuarzo, H= hematita, Ca= cancrinita, C= calcita, A= anhidrita).	59
Figura 22. Difracción de rayos x de la escoria (C= calcita, A= akermanita).....	60
Figura 23. Difracción de rayos x de nanopartículas de ZnO.	61
Figura 24. Difracción de rayos x de nanopartículas de TiO ₂	61
Figura 25. FT-IR metacaolín.....	62
Figura 26. FT-IR ceniza volante.....	63
Figura 27. FT-IR escoria.	63
Figura 28. ATR-IR CV, EGAH y MK.	64
Figura 29. Microscopía electrónica de barrido metacaolín.	66
Figura 30. Microscopía electrónica de barrido ceniza volante (CV-1, CV-N, CV-ML).	67
Figura 31. Microscopía electrónica de barrido de la escoria.	68
Figura 32. Resistencia a la compresión de sistemas a) 25:75 MK-EGA, b) 50:50 MK-EGA, c) 75:25 MK-EGA.	72
Figura 33. Resistencia a la compresión de sistemas a) 75:25 EGAH-CV, b) 50:50 EGAH-CV, c) 25:75 EGAH-CV.	73
Figura 34. Resistencia a la compresión de sistemas de ceniza volante activada alcalinamente.....	75
Figura 35. Difracción de rayos x en sistemas: a) 25:75 MK-EGA, b) 50:50 MK-EGA, c) 75:25 MK-EGA.	78
Figura 36. Difracción de rayos x en sistemas: a) 75:25 EGAH-CV, b) 50:50 EGAH-CV, c) 25:75 EGAH-CV.	79
Figura 37. Difracción de rayos x en sistemas de CAA.	80
Figura 38. ATR Sistemas Metacaolín-Escoria.	84
Figura 39. ATR Sistemas Ceniza- Escoria.	85
Figura 40. FT-IR Sistemas Ceniza activada alcalinamente.	87
Figura 41. Análisis de las pastas de materiales activados alcalinamente mediante EDS, a) S-1,S-4,S-5, b) S-16,S19,S.20 y c) S-21,S24,S-25.	91
Figura 42. Micrografías de sistemas de pastas binarios 75:25 EGAH/MK con 0 y 2% de nanopartículas; a) S1, b) S4, c) S5.....	92
Figura 43. Micrografías de sistemas de pastas binarios 75:25 EGAH/CV con 0 y 2% de nanopartículas; a) S16, b) S19, c) S20.	93
Figura 44. Micrografías de sistemas de pastas binarios 50:50 EGAH/CV con 0 y 2% de nanopartículas; a) S21, b) S24, c) S25.	94
Figura 45. Micrografías de sistemas de pastas de ceniza activada alcalinamente 0 y 1% de nanopartículas; a) S31, b) S32, c) S33.	97

Figura 46. Micrografías de sistemas de pastas de ceniza activada alcalinamente 0 y 1% de nanopartículas; a) S34, b) S35, c) S36.	98
Figura 47. Calorimetría Isotérmica en sistemas Ceniza activada alcalinamente.	100
Figura 48 análisis de EDS en microscopía en sistemas EGAH/CV con nanopartículas de TiO ₂	103

RESUMEN

Los materiales activados alcalinamente, también conocidos como geopolímeros, son una nueva clase de materiales que reciben demasiada atención debido a sus buenas propiedades físicas y mecánicas, su buena resistencia al ataque de los ácidos y su bajo consumo de energía durante el procesamiento, en comparación con la energía necesaria para fabricar cemento Portland ordinario. Sin embargo, aunque estos materiales han demostrado tener buenas propiedades por sí mismos, investigaciones actuales han demostrado que la integración de nanotecnología en materiales de construcción, como en los cementos alternativos, han ayudado al mejoramiento de la durabilidad, así como al desarrollo de buenas propiedades químicas y mecánicas. Debido a esto, en este trabajo se estudió el efecto de la adición de nanopartículas de TiO_2 y ZnO al 0%, 1% y 2% en mezclas de sistemas binarios de materiales activados alcalinamente fabricados utilizando mezclas de precursores de metacaolín-escoria de alto horno y ceniza volante-escoria granulada de alto horno en proporciones específicas de 25%, 50% y 75% respectivamente, además se estudiaron sistemas de ceniza volante activada alcalinamente con la adición 1% de nanopartículas de ZnO , con el fin de establecer el efecto sobre las propiedades mecánicas y químicas. Durante la elaboración de estos materiales se obtuvieron pastas cementantes las cuales se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia infrarroja por reflectancia total atenuada (ATR) así como calorimetría isotérmica. Además, se examinó la resistencia a la compresión a los 7, 28 y 90 días con el propósito de evaluar el rendimiento mecánico. La difracción de rayos X mostró la formación de productos de reacción amorfo, con un desplazamiento del halo amorfo en comparación con las materias primas; por otro lado, un desplazamiento de la banda característica de los aluminosilicatos en los espectros infrarrojos también evidenció el proceso de geopolimerización. Asimismo, los resultados de resistencia se vieron favorecidos mediante la incorporación de las nano- TiO_2 y en algunos sistemas con ZnO y esto debido a la interacción química entre los precursores y las nanopartículas de ZnO .

ABSTRACT

Alkali-activated materials, commonly referred to as geopolymers, have garnered significant interest for their favorable physical and mechanical characteristics, outstanding resistance to acid corrosion, and reduced energy consumption in comparison to the production of conventional Portland cement. However, although these materials have demonstrated favorable properties independently, actual research has demonstrated that the introduction of nanotechnology in construction materials, both Portland cement and alternative cementitious materials, has enhanced durability, as well as the development of good chemical and mechanical properties. For this reason, In this study, the impact of incorporating of TiO_2 and ZnO nanoparticles at 0%, 1% and 2% in mixtures of binary systems of alkaline activated materials based on metakaolin/granulated blast furnace slag and fly ash/granulated blast furnace slag in mixtures proportions of the precursor of 25%, 50% and 75%, respectively, was studied, In addition, alkaline activated fly ash systems with the addition of 1% ZnO nanoparticles were investigated to determine their influence on the mechanical and chemical properties. The synthesis of these materials allowed obtaining cementitious pastes which were characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), attenuated total reflectance infrared (ATR) and isothermal calorimetry. Additionally, compressive strength was assessed at 7, 28, and 90 days to examine the mechanical performance. X-ray diffraction revealed the formation of amorphous reaction products, indicated by a shift in the amorphous halo compared to the raw materials. Furthermore, the infrared spectra displayed a shift in the characteristic band of aluminosilicates, providing evidence of the geopolymerization process. Likewise, the compressive strength results were favored with the addition of TiO_2 nanoparticles and in some systems with ZnO and this due to the chemical interaction between the precursors and the ZnO nanoparticles.

CAPÍTULO 1

1 INTRODUCCIÓN

La activación alcalina se refiere a la reacción entre un material sólido de aluminosilicato (llamado también precursor) y una solución alcalina (denominada activador alcalino)¹ cuando se combinan, estos componentes experimentan un endurecimiento que resulta en la formación de cementos alternativos con propiedades mecánicas destacadas.

Dentro de esta terminología se incluyen a los materiales activados alcalinamente, los cuales investigadores a nivel mundial, los han clasificado de acuerdo con las características de fabricación, uso de materia prima, productos de reacción y propiedades finales de diversas formas. Sin embargo, Palomo y colaboradores han clasificado a estos materiales de la siguiente manera: Como cementos de bajo calcio, cementos ricos en calcio y cementos híbridos. Los cementos de bajo contenido de calcio, conocidos como geopolímeros, incluyen la activación alcalina de materiales precursores como el metacaolín y la ceniza volante tipo F (un subproducto de la industria termoeléctrica). Cuando estos materiales se activan, generan geles como productos de reacción, conocidos como aluminosilicato de sodio hidratado (N-A-S-H). Los cementos ricos en calcio implican la activación alcalina de la escoria (un subproducto de la industria siderúrgica), dando como resultado un producto principal de reacción conocido como gel de aluminosilicato de calcio hidratado (C-A-S-H). Este gel es similar al gel C-S-H que se forma durante la hidratación del cemento Portland convencional, el cual está encargado de aportarle su resistencia mecánica. Por otro lado, los cementos híbridos se clasifican en dos grupos A y B dentro del grupo A se incluyen los materiales que contienen bajo porcentaje de cemento (alrededor de 20 a 30%) y un alto porcentaje de adiciones minerales (70 al 80%), sin embargo, en el grupo B

encontramos mezclas de materiales activados como escoria y ceniza volante los cuales cuando reaccionan forman combinaciones de geles del tipo N-A-S-H y C-A-S-H².

Cabe destacar que estos materiales poseen un considerable potencial para su empleo en aplicaciones de construcción, además, reciben considerable atención debido al bajo consumo energético durante su producción, hasta un 60% de reducción de energía en comparación con la requerida para la producción de cemento Portland³ esto es debido a que las temperaturas utilizadas en su fabricación son bajas (entre los 25° a los 90°C), otro punto de interés, es la disminución de las emisiones de gases que contribuyen al efecto invernadero (específicamente CO₂) durante su producción⁴, lo que los convierte en potenciales sustitutos del cemento portland ordinario, ya que su fabricación aporta alrededor del 7% de emisiones de CO₂ (de manera antropogénica) a nivel global, produciendo entre 0.7 y 1.1 toneladas de dióxido de carbono al fabricar una tonelada de cemento Portland⁵⁻⁶.

Por lo cual los materiales activados alcalinamente (MAA) se posicionan dentro de la química verde⁷, ya que pueden aportar importantes beneficios medioambientales y sociales, a causa de la oportunidad de utilizar de residuos industriales, y de acuerdo con las características de sostenibilidad como su bajo consumo energético y el impacto de su huella de carbono⁸.

Es importante señalar que los MAA destacan por mostrar propiedades mecánicas positivas de forma individual. Sin embargo, investigaciones han demostrado que la integración de nanotecnología en la industria de la construcción, como la incorporación de nanomateriales en pastas y morteros de cementos Portland y geopolímeros, contribuye al logro de elevadas resistencias mecánicas y propiedades químicas favorables⁹.

El estudio relacionado al uso de nanomateriales en geopolímeros es muy reciente, pero cabe destacar que investigadores como Nazari¹⁰ y Yang¹¹ estudiaron el efecto de nanopartículas de SiO₂ y Al₂O₃ para el desarrollo de la resistencia a la compresión, y desarrollo de sus productos de reacción en mezclas de geopolímeros base ceniza volante y cascarilla de arroz, obteniendo resultados favorables. Otros

investigadores analizaron los efectos de la inclusión de nanopartículas de TiO_2 , nanoarcilla y nanopartículas de plata, notando un aumento en la magnitud de la resistencia mecánica.

Nanomateriales más utilizados en los cementos ordinarios son nanopartículas de TiO_2 . En diversos reportes se ha demostrado que las nanopartículas de TiO_2 , pueden acelerar el proceso de hidratación durante las fases iniciales del cemento Portland, mejorar tanto la resistencia a la compresión como a la flexión, además de fortalecer la resistencia a la abrasión y aportarle excelentes propiedades mecánicas a los materiales de construcción, además, estas nanopartículas presentan características de alto impacto al poseer propiedades fotocatalíticas, presentar baja toxicidad, buena estabilidad térmica y bajo costo las cuales pueden utilizarse con propósitos de conservación del medio ambiente, de autolimpieza y auto-desinfección¹²⁻¹³.

En este estudio de investigación, se reporta el estudio de diferentes nanomateriales como Oxido de Titanio (TiO_2) y Óxido de Zinc (ZnO), en mezclas de materiales activados alcalinamente utilizando escoria de alto horno, metacaolín y ceniza volante como base, incorporando distintos porcentajes de nanopartículas para el estudio, además de mejorar las propiedades mecánicas del producto final.

CAPÍTULO 2

2 ANTECEDENTES

2.1 Descripción de los materiales activados alcalinamente.

Materiales activados alcalinamente (MAA) son un tipo de sistemas aglutinantes producidos a partir de la activación alcalina de precursores sólidos de aluminosilicato¹⁴ provenientes de subproductos industriales o productos naturales, cabe destacar, que estos difieren en cuanto a disponibilidad, reactividad, costo y valor en todo el mundo ¹.

Según la elección de materias primas y las variables de procesamiento, estos exhiben una diversidad de propiedades y características como la elevada resistencia a la compresión, tolerancia a los ácidos, fraguado rápido o lento, capacidad de resistencia al fuego y escasa conductividad térmica ¹⁵. Además, estos materiales se destacan por su baja huella de emisiones de CO₂ durante su fabricación y su valorización de desechos industriales ¹⁶.

Es importante mencionar que los MAA son clasificados de acuerdo con su composición química como materiales de bajo contenido de calcio (también conocidos geopolímeros) y elevado porcentaje de calcio (derivados de las escorias) ¹⁷.

2.2 Historia de la activación alcalina

La investigación sobre la activación alcalina se remonta a 1908, cuando Kühl¹⁸, patentó la reacción entre una fuente alcalina y un precursor sólido que contenía óxido de aluminio y silicio. Este proceso se diseñó para producir un material similar al cemento convencional. Sin embargo, años más tarde Glukhovsky ¹⁹, estudio la activación de mezclas de arcillas en combinación con metales alcalinos, a este

conjunto se le denomina “cementos minerales”, el cual se centraliza en la estructura de los materiales iniciales, este sistema puede clasificarse en dos categorías: Una combinación alcalina de mezclas $\text{Me}_2\text{O}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, seguida por una combinación alcalinotérrica de mezclas $\text{Me}_2\text{O}-\text{MeO}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. Además, se planteó un mecanismo de reacción que se desglosa en tres etapas: a) destrucción-coagulación; b) coagulación-condensación; c) condensación-cristalización¹⁵. Cabe mencionar que la idea de este nuevo sistema de mezclas y mecanismos de reacción alcalina fue retomada a comienzos de la década de 1980 por el científico francés J. Davidovits quien estudio algunas combinaciones de arcillas como la dolomita, metacaolín y piedra caliza con álcalis, por lo que denomino a esta clase de materiales como geopolímeros (GPs) debido a la formación de productos tridimensionales²⁰, así mismo Davidovits, fue el primer científico en estudiar la estructura de los geopolímeros base metacaolín mediante resonancia magnética nuclear²⁰. Estos hechos históricos sobre la investigación de la activación alcalina se muestran en la Tabla 1.

No obstante y a pesar del desarrollo tecnológico y al avance en la fabricación de nuevos materiales, hoy en día investigadores alrededor del mundo siguen estudiando la activación alcalina para obtener productos con mejores propiedades, mayor durabilidad y sustentables que aporten menor cantidad de contaminantes al medio ambiente tal es el caso de J.L Provis¹, quien continua investigando a los materiales activados alcalinamente no solamente para convertirlos en sustitutos del cemento portland ordinario, sino además, se ha encargado del análisis de mezclas para la obtención de formulaciones bien elaboradas mediante la utilización de materias primas locales, considerando además la huella ambiental de los activadores como componente clave para la elaboración de materiales de construcción sostenibles. Por otro lado, A. Palomo y colaboradores²¹, fueron los pioneros del estudio del proceso de activación de cenizas tipo F, sin embargo, hoy en día continúa investigando la activación alcalina para la producción de cementos híbridos los cuales podrían ser otra alternativa para sustituir al cemento portland y tener un acercamiento a la manufactura de cemento ecológico^{22, 23}.

Tabla 1. Desarrollo histórico de los Materiales activados alcalinamente ^{2,24,23}

Año	Nombre	Trabajo
1930	Kuhl	Estudio del proceso de endurecimiento de escorias en presencia de hidróxido de potasio.
1937	Chassevent	Evaluación de la reactividad de escorias mediante el empleo de hidróxido de potasio y solución de sosa.
1940	Purdon	Investigación de cementos investigados sin clínker a partir de escorias y sosa cáustica o escoria y álcalis producidos por una base y una sal alcalina.
1957	Glukhovsky	Síntesis de mezclas usando aluminosilicatos hídridos y anhídridos (rocas vídrias, arcillas, escorias metalúrgicas, etc.) y álcalis, propuso un sistema cementante $\text{Me}_2\text{O}-\text{MeO}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, llamado "cementos minerales"
1982	Davidovits	Mezcla de álcalis con una mezcla de caolín calcinado, y otras arcillas, además, registró diversos materiales como Geopolymer, Pyrament, Geopolycem, Geopolymite.
1986	Krivenko	Principios que rigen las propiedades del sistema $\text{Me}_2\text{O}-\text{MeO}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$; propuesta del nombre genérico "cementos alcalinos" y el nombre específico "geocemento".
1999	Palomo	Producción de materiales cementantes endurecidos a partir de cenizas volantes de tipo F activadas por álcalis.
2006	Shi & Krivenko & Roy	Primer libro sobre cementos activados por álcalis.
2014	Provis J., & van Deventer J.S.J	Informe estado del arte de los materiales activados alcalinamente. RILEM TC 224-AAM.
2020	N.B. Singh & B. Middendorf	Artículo sobre visión general de los geopolímeros como alternativa al cemento portland "Geopolymers as an alternative to Portland cement: An overview".
2022	Matsimbe J., Dinka M., & Olukanni D.	Artículo sobre revisión de metodologías de Geopolímeros "Geopolymer: A Systematic Review of Methodologies".

2.3 Materias primas: Precursores y activadores

De acuerdo con S. Bernal ²⁵, la activación alcalina puede aplicarse a cualquier material que posea alto contenido de especies reactivas de SiO_2 y Al_2O_3 , en base a esto los precursores generalmente utilizados en la investigación y en las etapas actuales de comercialización de los MAA se encuentran algunos residuos industriales, como las cenizas volantes generadas por la quema de carbón y las

escorias de los procesos de fabricación de hierro, así como las arcillas calcinadas como el metacaolín.

Por otro lado, los activadores comúnmente usados, son los metales alcalinos y algunas sales como NaOH y KOH. La combinación de estos dos elementos (precursores y activadores) conduce a la obtención de materiales con características mecánicas adecuadas para reemplazar al cemento Portland ordinario (CPO), estas materias primas se describen a continuación.

2.3.1 Escoria granulada de alto horno

Otro de los materiales que se le conoce por ser utilizado como sustituto parcial del cemento portland, mejorar las propiedades y durabilidad en el concreto, así como para reducir su costo es la escoria granulada de alto horno (EGAH). Esta es un subproducto de la industria siderúrgica (producción del arrabio) proveniente de la reacción entre la piedra caliza, la sílice y la alúmina presentes en el mineral de hierro, formando un líquido alrededor de los 1350- 1500° C, que cuando es enfriado rápidamente con agua, se producen gránulos o pellets con una fase predominantemente vítrea que tienen propiedades cementantes hidráulicas cuando finamente se muele ²⁶. Además, el rápido enfriamiento impide la formación de cristales más grandes, y el material granular resultante se compone por alrededor de un 95% de aluminosilicatos de calcio no cristalinos. Cabe mencionar que, la composición de la escoria varía según la composición del mineral, pero generalmente se encuentra en el rango 27-42% de SiO₂, 30-50% de CaO, 5-33% de Al₂O₃, y 0-21% de MgO ²⁷. Las escorias pueden manifestar diversas fases cristalinas que van desde la gehlenita (2CaO•Al₂O₃•SiO₂) hasta la akermanita (2CaO.MgO.2SiO₂), seguidas por fases vítreas que constan de redes de calcio y silicato despolimerizado ³⁵. Una propiedad notable de la Escoria Granulada de Alto Horno (EGAH) es su capacidad hidráulica latente o potencial. Esto implica que, al triturarse y mezclarse con agua, puede fraguar y endurecerse, dando lugar a la formación de productos de hidratación similares a los que se encuentran en las mezclas de cemento Portland, aunque con tiempos de reacción significativamente extendidos. El tamaño de partícula de las escorias se encuentra en un rango de 10

a 45 μm y su área superficial puede variar entre 4000 y 6000 cm^2/g la cual permite obtener un buen desarrollo de la resistencia en el concreto³⁵.

Se ha demostrado que la EGAH puede emplearse como reemplazo del cemento Portland ordinario en función del peso, algunos de los porcentajes de sustitución varían entre el 30% y el 85%, sin embargo, en la mayoría de las aplicaciones se utiliza el 50% de reemplazo en concreto. Las ventajas de usar a la escoria como sustituto parcial o total en el cemento se ven reflejada en las oportunidades para reducir el uso de energía y las emisiones de dióxido de carbono, además de ayudar a conservar los recursos naturales³⁷.

2.3.2 Metacaolín

El metacaolín (MK), al igual que otros materiales suplementarios han sido utilizados a lo largo de los años como sustitutos parciales del cemento en el concreto. El MK cuya formula química aproximada es $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ o AS_2 se produce mediante la calcinación del caolín ($2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) dentro de un rango de temperatura entre los 600-900°C²⁸. Cabe destacar que calentamiento del caolín por encima de los 550 °C lo transforma en MK debido a la eliminación de los grupos estructurales OH o deshidroxilación (se calcula que experimenta una pérdida de aproximadamente el 14% de su masa debido a la ruptura de enlaces de iones hidroxilos) dando lugar al reordenamiento de los átomos de Si y Al, lo que lleva a una disminución del Al octaédrico y a la aparición del Al penta y tetra-coordinado²⁹, por lo que al romper su estructura, las capas de óxido de aluminio y óxido de silicio se doblan y pierden su ordenamiento³⁰, convirtiéndolo en un material sin estructura cristalina con capacidad puzolánica, apto para aplicaciones cementantes³¹.

Es importante mencionar que, la temperatura de calcinación desempeña un papel crucial en la capacidad de reacción del producto resultante de MK, ya que temperaturas mayores dará lugar a la sinterización y formación de la fase cristalina mulita la cual no es reactiva. Además, las condiciones de calcinación son seleccionadas de acuerdo con cada tipo de caolín con el fin de proporcionar una reactividad óptima, estas condiciones de procesamiento podrían ser alteradas para

eliminar la presencia de impurezas en las arcillas como la eliminación de sulfatos^{32,33}. Diversos investigadores³⁰ llegaron a la conclusión que la temperatura óptima de calcinación se encuentra entre 750 y 850°C por un tiempo de 1 hora la cual es ideal para la activación térmica del caolín, sin embargo, el tiempo de calentamiento podría variar dependiendo las propiedades requeridas y el tipo de caolín por lo que se puede considerar un rango entre 1 y 12 horas de calcinación.

La distribución de tamaño de partículas del MK, generalmente es menor de 2 μm , más pequeño que las partículas de cemento, sin embargo, no tan finas como la sílica fume (SF), cuenta con un área superficial de alrededor de 10,000–29,000 m^2/kg ³⁴.

Dentro de su composición química, el MK contiene alrededor del 50–55 % SiO_2 y 40–45 % de Al_2O_3 y cantidades reducidas presentes de otros óxidos como Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , y MgO ³⁵.

Estudios han demostrado que el MK es una puzolana eficaz en el concreto, ya que mejora el rendimiento mecánico tanto a temprana edad como a largo plazo, también reduce la penetración del agua en el concreto por acción capilar, disminuye la permeabilidad, fortalece la resistencia frente al deterioro por sulfatos, incrementa la resistencia química y proporciona regulación de la expansión mediante la reacción álcali-sílice.²⁸ Además, se ha demostrado que el uso del metacaolín en materiales activados alcalinamente, les brinda buenas propiedades como resistencia al ataque de los ácidos, al ataque del agua de mar y al sulfato de sodio, así como buena estabilidad térmica comparado con el cemento portland convencional³⁶.

2.3.3 Ceniza Volante

Las cenizas volantes (CV) son un subproducto de la combustión del carbón pulverizado en centrales térmicas. El sistema de recogida de polvo elimina las cenizas volantes, como residuo de partículas finas de los gases de combustión antes de su descarga a la atmósfera. Estas son partículas esféricas, con un diámetro que varía entre $<1 \mu\text{m}$ hasta $150 \mu\text{m}$ ³⁵. La composición química de las cenizas volantes está determinada dependiendo la cantidad y el tipo de materia incombustible en el carbón utilizado, más del 85% de las cenizas volantes está

compuesta por vidrios y compuestos químicos formados por elementos de silicio, aluminio, hierro, calcio y magnesio.

Generalmente, las CV de la combustión de carbones subbituminosos contienen más calcio y menos hierro que las cenizas volantes del carbón bituminoso. El carbón no quemado se acumula con las partículas de carbón de cenizas volantes, cuya cantidad es determinada por factores tales como la velocidad de combustión, el aire/combustible y el grado de pulverización del carbón. En general, las cenizas volantes de carbones subbituminosos contienen muy poco carbono no quemado ³⁷. De acuerdo con la norma ASTM C-618³⁸ (ver Tabla 2) las cenizas volantes son clasificadas en dos categorías; La ceniza volante Clase F, la cual suele tener menor contenido de CaO, además presenta propiedades puzolánicas, muestra una fase predominantemente de sílice no cristalina del 70%, que es el factor determinante de la actividad puzolánica, y sus minerales cristalinos se componen generalmente de cuarzo, mullita y espinelas magnetita. Por otro lado, las cenizas clase C, contienen más del 15% de CaO, sin embargo, algunas pueden contener tan sólo un 10% de CaO, además, presentan predominantemente vidrio aluminoso-silíceo cálcico que es altamente reactivo, algunas de las fases cristalinas incluyen; cuarzo, cal, mullita, gehlenita y anhidrita²⁸.

Es importante destacar que, existen diversos factores que determinan la actividad puzolánica de una ceniza volante como por ejemplo su finura, el contenido de calcio, la estructura, el área superficial, la distribución de tamaños de las partículas y el contenido de materia orgánica (LOI) ³⁹.

Entre las aplicaciones principales de las cenizas volantes en materiales de construcción se incluyen su uso en aglomerados, la fabricación de cemento y concreto, así como la producción de ladrillos, materiales refractarios y algunos aditivos para la industria cerámica, también se utilizan en aplicaciones a granel, como las bases de carreteras y ferrocarriles, los pavimentos, el relleno de tierras en actividades mineras y el material de enmienda del suelo⁴⁰.

De manera similar a la escoria, la incorporación de cenizas volantes como reemplazo parcial del cemento Portland convencional disminuye la cantidad de cemento requerida para producir el concreto, lo que conlleva a una reducción de

energía por fabricación y emisiones de CO₂, por lo que a que los niveles de sustitución altos implican mejores rendimientos medioambientales⁴¹.

Tabla 2. Clasificación de ceniza volante de acuerdo con la norma ASTM C-618²⁸

Requerimientos de las cenizas volantes para su uso como aditivo mineral en el concreto de cemento Portland (ASTM C618-2015)		
Requisitos	Clasificación de Ceniza	
	F	C
Composición química SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ , min (%)	70	50
SO ₃ , máximo (%)	5	5
Contenido de humedad, máx. (%)	3	3
Pérdida de ignición, máx. (%)	6	6
Requisitos físicos. Cantidad retenida cuando se tamiza en húmedo en un tamiz de 45 µm, máx. (%)	34	34
Índice de actividad puzolánica, con cemento Portland a los 28 días, min (%) del control	75	75
Índice de actividad puzolánica con cal a los 7 días, min (MPa)	5.5	-
Necesidades de agua, máx. (%) del control	105	105
Expansión o contracción en autoclave, máx. (%)	0.8	0.8
Peso específico, variación máxima de la media	5	5
Porcentaje retenido en el tamiz de 45 µm, variación máxima, puntos porcentuales de media	5	5

2.3.4 Activadores

Los activadores alcalinos son compuestos formados entre cationes de metales alcalinos (Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Fr⁺), y aniones del tipo [OH]⁻, [SiO₃]²⁻, [CO₃]²⁻, [SiO₄]²⁻. De acuerdo con Provis y colaboradores ⁴² existen 4 grupos de activadores alcalinos; 1) Hidróxidos, 2) silicatos, 3) carbonatos y 4) sulfatos alcalinos.

Los hidróxidos alcalinos (1) comúnmente utilizados son los de sodio (Na⁺) y potasio (K⁺), además, dentro de este grupo se encuentran los de litio (Li⁺), rubidio (Rb⁺), y cesio (Cs⁺) los cuales son limitados para su uso en gran escala debido a su costo, disponibilidad y su baja solubilidad en agua. Por otro lado, dentro los silicatos alcalinos (2) los cationes más utilizados son los de sodio y potasio además de ser

lo más utilizados han demostrado mayor relevancia a nivel industrial en la activación alcalina, es importante mencionar que los silicatos de cesio y rubidio además de ser costosa su fabricación, es limitada la producción debido a sus restricciones del uso de ellos a gran escala⁶. Por último, a pesar de que tienen menor impacto de emisiones de gases de efecto invernadero durante su producción en comparación de los hidróxidos y silicatos, los activadores alcalinos a base carbonatos (3) y sulfatos (4) no son frecuentemente utilizados en la fabricación de los materiales activados alcalinamente debido a la baja reactividad en pastas de ceniza volante y a la formación de productos porosos. Cabe mencionar que, en este trabajo se estudiarán los activadores de hidróxido de sodio (NaOH) y silicato de sodio (SS).

A nivel mundial el NaOH es uno de los activadores más utilizados para la fabricación de pastas de geopolímeros, esto es debido a su disponibilidad, bajo costo y alta reactividad que ayuda al proceso de disolución y mejoramiento de las propiedades del producto final⁴³, sin embargo, la combinación de este con el silicato de sodio proporciona productos con mayor durabilidad y mejores propiedades mecánicas.

A.B. Malkawi y colaboradores⁴⁴ demostraron que, al incrementar la concentración del activador, el pH en las mezclas de MMA aumenta, resultando en una alta disolución de especies Si-O y Al-O, acelerando el proceso de geopolimerización. Para que exista una mayor disolución de especies, se necesita un pH superior al 11.5 en las soluciones activadores, cabe mencionar que, investigadores como F. Puertas y colaboradores⁴⁵ han encontrado que para el caso de las escorias activadas el pH óptimo se encuentra en el rango de los 13-13.6.

Por otro lado, el uso de altas concentraciones molares de los activadores resulta en un incremento en la viscosidad y reducción de la trabajabilidad en las mezclas, por lo que se ha demostrado que las concentraciones ideales de NaOH en la activación alcalina de ceniza volante se encuentran en el rango de 8-14 M⁴⁶.

2.4 Síntesis y mecanismos de reacción

Para llevar a cabo la síntesis de los materiales activados alcalinamente, es importante considerar ciertas variables de fabricación para obtener una formulación

ideal y un material con buenas propiedades tanto mecánicas como químicas. Entre estas variables de síntesis se encuentran la concentración del activador, así como la óptima relación de proporción entre el activador y el precursor, por lo que es importante conocer la composición química de los materiales de partida para calcular la relación de los óxidos presentes. K. L. Aughenbaugh y colaboradores⁴⁶ recomiendan el uso de las relaciones molares para el proporcionamiento de la mezcla, dentro del cálculo de estas relaciones molares generalmente se incluyen al $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $(\text{Na}_2\text{O} \text{ o } \text{K}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ y/o $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ presentes en la materia prima. Además del cálculo de las relaciones molares, otros de los métodos de síntesis utilizados es el cálculo del óxido de sodio (Na_2O) equivalente y concentración molar del sistema para obtener la cantidad óptima del activador dentro de la mezcla, combinado con la relación de agua/precursor o líquido/sólido (que incluyen precursor sólido + sólidos presentes del activador)^{47,48}.

Cabe destacar que otra de las variables importantes del procesamiento de los MMA es la temperatura y tiempo de curado la cuales son determinantes para el desarrollo de una microestructura eficiente y buenas resistencias a la compresión, ya que estas ayudan al desarrollo de las reacciones de geopolimerización.

Como ya se había mencionado anteriormente los materiales activados alcalinamente se clasifican como geopolímeros o materiales de bajo calcio y materiales con alto contenido de calcio², y esto es debido a que los productos de reacción que se obtienen durante la síntesis son distintos, sin embargo, ambos son los encargados de las propiedades finales del material, a continuación, se describen los métodos de síntesis para los dos grupos de los MMA.

2.4.1 Materiales activados con bajo contenido calcio (geopolímeros)

El término geopolímeros se aplica a los materiales activados alcalinamente de bajo calcio o sistemas libres de calcio, basados en aluminio y silicio [Sistemas $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$] derivados de la activación de cenizas volantes o arcillas calcinadas (como el metacaolín)⁴², además de estos se incluyen aquellos aluminosilicatos como humo de sílice (SF), arcillas calcinadas de lodo rojo (RM), residuos de vidrio, residuos de mina de cobre, zeolitas y cascarilla de arroz⁴⁹ en la

fabricación de estos. Para llevar a cabo la síntesis de los GPs, se requieren condiciones de trabajo con medios alcalinos y temperaturas de curado mayores (alrededor de los 60 a 200°C), comparadas con los cementos ricos en calcio.

La geopolimerización es un proceso exotérmico que ocurre mediante la disolución de los aluminosilicatos sólidos (precursores) dentro de la solución alcalina (activador), permitiendo la formación de monómeros de aluminato y silicato, posteriormente estos se convierten en oligómeros y finalmente en geopolímeros. Es de importancia mencionar que el tipo de solución alcalina y las concentraciones de esta, son las encargadas en dirigir el proceso de geopolimerización. Cabe destacar que el proceso de geopolimerización consiste en diferentes etapas como la disolución, reorganización, condensación y polimerización (véase Figura 1) ²⁴. La estructura fundamental en los sistemas activados alcalinamente de bajo calcio es un gel de aluminosilicato altamente desordenado y reticulado, (gel N-A-S-H) en donde tanto el Si como el Al se encuentran presentes en coordinación tetraédrica [SiO_4] y [AlO_4], que comparten esquinas de oxígeno) y cationes metálicos de carga equilibrada, y sus cargas están asociadas a los sitios tetraédricos de Al las cuales se equilibran a través de la combinación de cationes alcalinos con la estructura del gel.

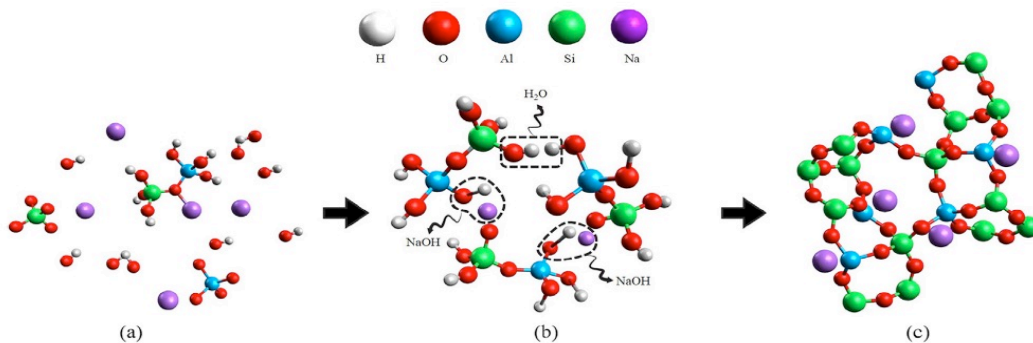


Figura 1. Proceso esquemático de geopolimerización: a) reorganización de aluminosilicatos, b) formación de geles de la condensación de oligómeros y c) polimerización⁵⁰

Uno de los primeros investigadores en proponer este modelo estructural de geopolimerización fue Davidovits en los 80's (Figura 2) basándose en el modelo Glukovski (en los 60's) de "cementos minerales" utilizando al MK como material de partida utilizando los monómeros de poli(sialato-siloxo) como unidad base, sin embargo Barbosa y colaboradores⁵¹ (año 2000) modificaron el modelo de Davidovits debido a que no tomaba en cuenta la presencia de moléculas de agua, por lo tanto propuso un nuevo modelo (Figura 3) asumiendo que los geopolímeros son similares a los cuerpos vitreos como el vidrio de aluminosilicato, este modelo consiste en la 1) oligomerización, 2) agregación y 3) condensación.

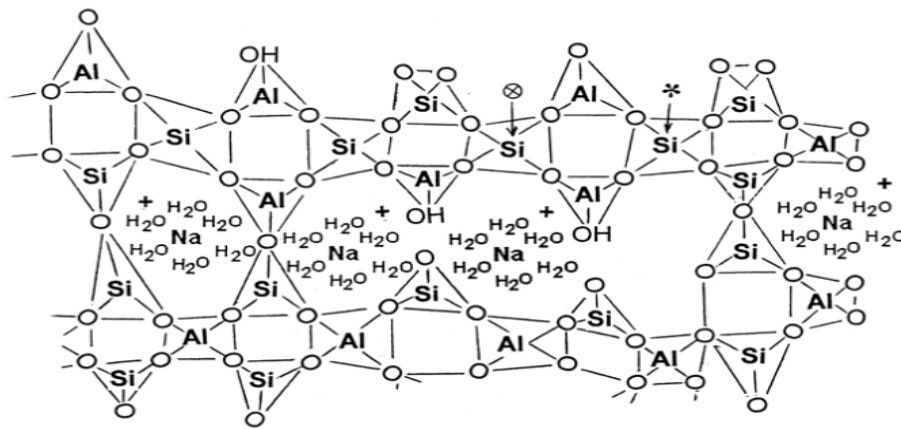


Figura 2. Modelo de geopolimerización propuesto por Davidovits⁵²

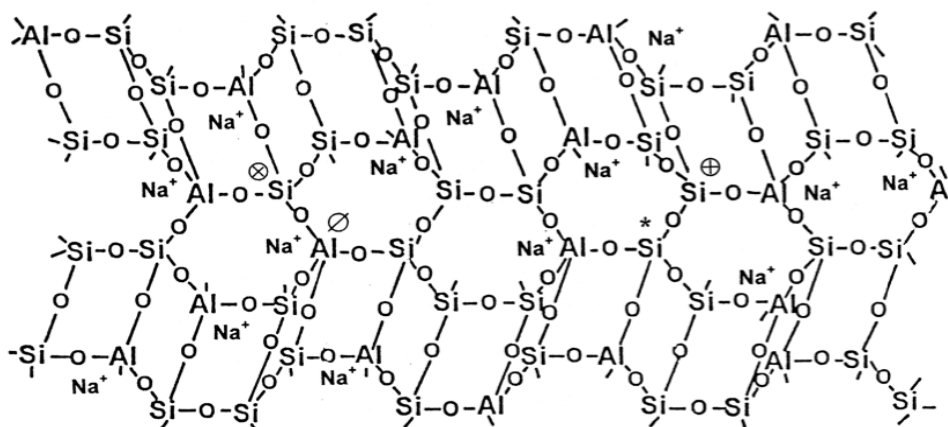


Figura 3. Modelo de geopolimerización propuesto por Barbosa y colaboradores⁵¹.

Por otro lado, Provis⁵³ propuso un modelo detallado de la geopolimerización basado en el metacaolín (MK) y la ceniza volante, el cual describe más a fondo sobre la presencia de oligómeros de silicato, que podrían estar incorporados en la solución alcalina, cabe mencionar que estos oligómeros se dividen en dos fases; en primer lugar se encuentra la fase amorfa, seguido por las fases nanocristalinas, dependiendo de la relación Si/Al, también se puede observar en la Figura 4 otra medio para la producción directa del gel de aluminosilicato, además de la fase de zeolita.

Diversos investigadores⁵⁴, consideran al gel geopolimérico como una fase similar a la zeolita, encontrándose en la matriz como un producto directo que es formado en paralelo a la geopolimerización. Esta conceptualización ofrece algunas ventajas de sostenibilidad, debido a que la síntesis de geopolímeros es más eficiente con respecto a la energía y tiempo en comparación con la síntesis convencional de zeolitas, que en la mayoría de los casos requiere un reactor hidrotérmico en autoclave. Además, la formación de éstas proporciona una mayor superficie, porosidad y capacidad de intercambio catiónico, y contribuye al desarrollo de buenas resistencias a la compresión.

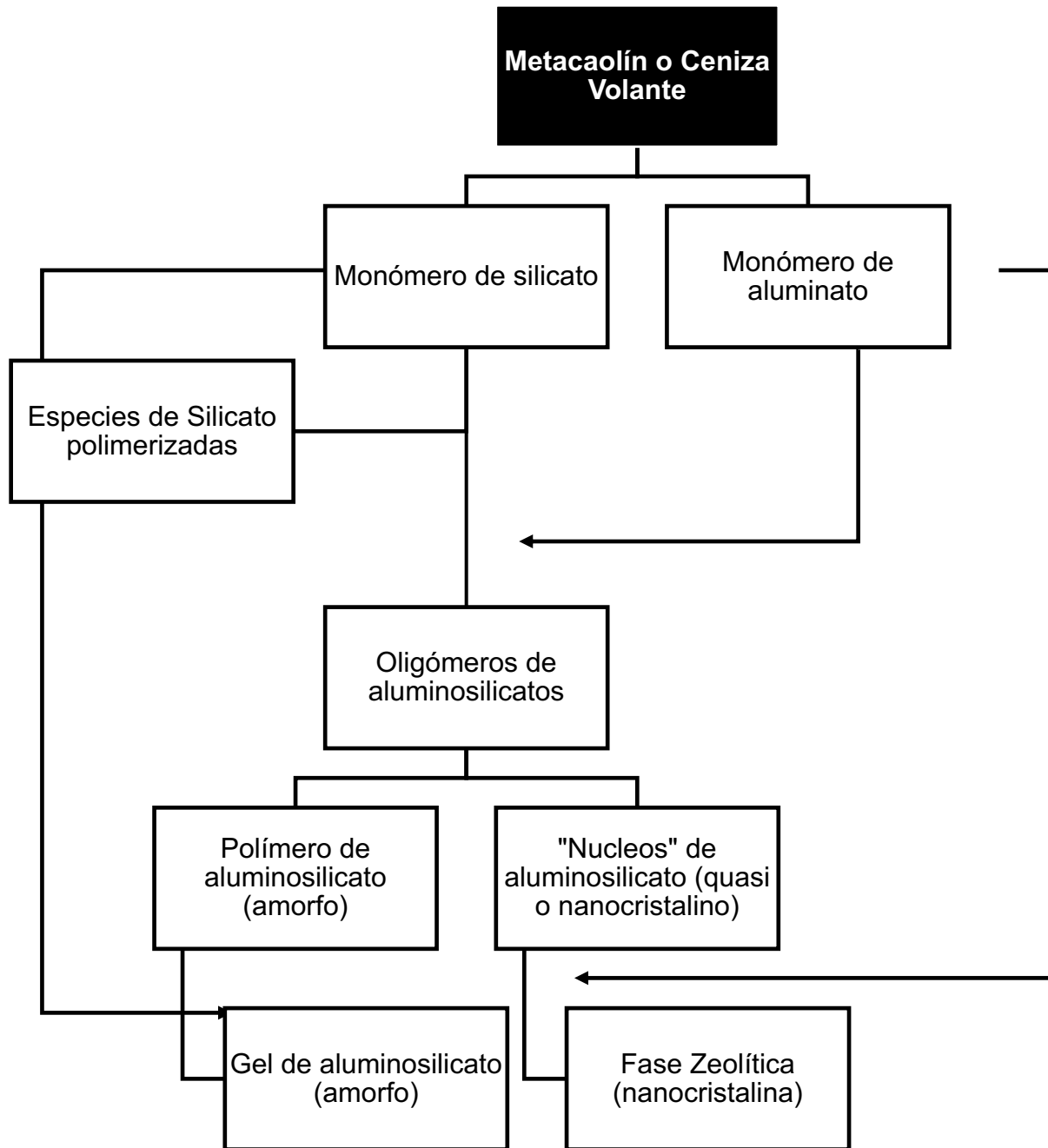


Figura 4. Modelo esquemático conceptual de geopolimerización (traducido) propuesto por Provis⁵³

2.4.2 Materiales activados con alto contenido calcio

La fabricación de los materiales activados alcalinamente con alto contenido de calcio [(Na,K)₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O], involucra la activación alcalina de precursores como las escorias metalúrgicas, una de las más estudiadas es la escoria de alto horno, la cual al mezclarse con soluciones activadores propicia la formación de productos de reacción como el gel C-A-S-H similar al gel C-S-H el cual se genera en la hidratación del CPO⁴⁵. Por lo general estos sistemas de alto contenido de calcio presentan una relación de Ca/(Si + Al) de alrededor de 1, comparado con la relación de Ca/SiO₂ que ronda entre 1.5 a 2 en el CPO. El gel C-A-S-H tiene una estructura desordenada tipo tobermorita la cual se puede observar en la Figura 5 este gel está conformado por capas de cadenas de silicato que se encuentran coordinadas de forma tetraédrica con una estructura dreierketten, en donde cada cadena contiene tetraedros para un valor entero de n (3n - 1), además, la región intercalar tiene cationes Ca²⁺, álcalis y el agua de hidratación incorporada químicamente a la estructura del gel. Cabe mencionar que algunos cationes alcalinos también equilibran la carga negativa neta generada cuando el Al³⁺ sustituye al Si⁴⁺ en los sitios tetraédricos en la cadena¹⁶. F. Puertas y colaboradores⁵⁵, realizaron un modelo dinámico del gel C-A-S-H donde encontraron diferencias en la estructura del gel dependiendo la naturaleza del activador, para escorias activadas con NaOH encontraron una longitud media de cadena de alrededor de 9 tetraedros, con Al en posiciones de puente de cadena y bajos porcentajes de Q³ (unidades de Silicio) comparada con la activación con silicato de sodio el cual obtuvieron una estructura de longitud media de cadena de alrededor de 11 tetraedros, con altos porcentajes de aluminio, así como un mayor contenido de unidades Q³ indicando un entrelazamiento entre las cadenas del gel con la formación de estructuras laminares en algunas zonas.

Al igual que en los sistemas de bajo contenido de calcio, el efecto de los activadores juega un papel importante en la síntesis de estos materiales, se ha demostrado que la escoria es más reactiva con un pH moderadamente alcalino comparada con que las cenizas volantes y el metacaolín, por lo que la activación de las escorias se

podría lograr con diversos activadores, como algunas soluciones de carbonatos y sulfato de metales alcalinos, al igual que los hidróxidos y silicatos^{20,56}.

Sin embargo, es importante mencionar que la solubilidad del calcio se reduce al utilizar concentraciones de pH más alto hasta alcanzar niveles de sobresaturación con respecto a la portlandita $[Ca(OH)_2]$, en el caso de escorias activadas alcalinamente (EAA) con hidróxidos con un pH inicial del activador >14 suelen resultar con un grado de reacción y resistencias mecánicas más bajas que los sistemas activados con silicatos (pH inicial del activador $\sim 11-13.5$) y esto es debido a que las especies de silicato presentes en el activador reaccionan con el calcio y el aluminio que se encuentran en las escorias en solución, favoreciendo la disolución de las especies y aumentando el grado de reacción^{57,58}.

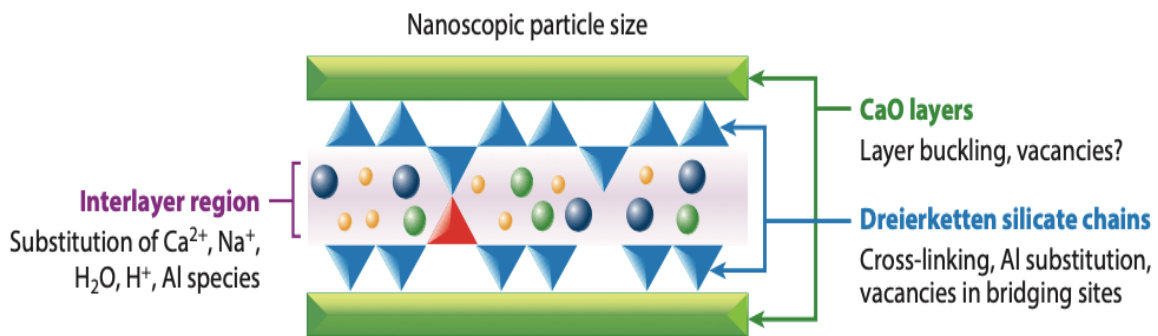
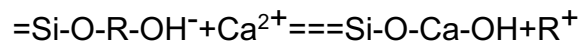
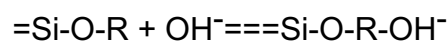
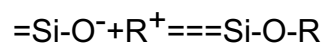


Figura 5. Estructura del gel C-A-S-H tipo tobermorita (los triángulos corresponden a los sitios tetraédricos del Si, el triángulo rojo representa la sustitución de Al en un sitio puente, los rectángulos verdes representan las capas de CaO, y los círculos muestran varias especies entre capas¹⁶).

El modelo que explica la activación alcalina de materiales ricos en SiO_2 y CaO que representa a las escorias de alto horno fue propuesto por Glukhovsky y Krivenko el cual se demuestra mediante una serie de reacciones que se describen a continuación:



En donde, el catión alcalino (R+) actúa como catalizador en las fases iniciales de la hidratación, mediante el intercambio catiónico con los iones Ca^{2+} , además, a medida que avanzan las reacciones, los cationes alcalinos se incorporan a la estructura^{2,59,60}.

Además de la formación del gel C-A-S-H, la activación alcalina de las escorias propicia la formación de productos secundarios tales como hidrotalcita, calcita y así como AFm (monosulfoaluminato), todos estos productos dependen del tipo de activador, concentración, estructura, composición de la escoria, así como y condiciones de curado de las pastas⁶¹. En escorias con alto contenido de magnesio (Mg) este tiende a reaccionar con el Al para formar fases de tipo hidrotalcita, caso contrario de las escorias con bajo contenido en Mg las cuales conducen a la formación de zeolitas tales como gismondina y garronita en lugar de hidrotalcita. Por otro lado, las fases del tipo AFm que se forman en los materiales activados alcalinamente a edades tempranas por lo regular suelen ser desordenada, sin embargo, estas se vuelven más definidas y cristalinas a edades más avanzadas¹⁷. M. Ben y colaboradores⁶², observaron que la presencia de alto contenido de MgO relacionado con la formación de la fase hidrotalcita en escorias activadas alcalinamente contribuye al desarrollo de buenas resistencias mecánicas, así como al mejoramiento de la resistencia a la carbonatación, no obstante, escorias con alto contenido de Al_2O_3 resulta en la disminución de las reacciones de hidratación seguido de un decremento en sus resistencias a la compresión.

2.4.3 Activación alcalina de compuestos binarios

La síntesis de compuestos binarios implica la activación alcalina de mezclas de dos precursores de bajo y alto contenido de calcio, esto con el propósito de aumentar sus propiedades de resistencia y durabilidad, así como propiedades químicas y a su vez obtener productos que puedan ser escalables en la industria de la construcción.

Se ha demostrado que existen dos diferentes productos de reacción en la mezcla de precursores activados, observándose una reactividad mayor a la activación alcalina de un solo precursor, por ejemplo Buckwad y colaboradores⁶³, analizaron mediante un estudio de resonancia magnética nuclear, que las mezclas de metacaolín con escoria activados alcalinamente presentaron una mayor reactividad que las de solo metacaolín activado alcalinamente, encontrando los principales productos de reacción como silicato de calcio hidratado rico en Al con Na en su estructura y aluminosilicato alcalino hidratado con una estructura tridimensional.

De igual manera, estudios indican que la fabricación de mezclas de ceniza/escoria activada da lugar a la formación de productos de reacción como el gel C-A-S-H y el gel N-A-S-H, además, de una fase híbrida llamada gel N-C-A-S-H producto de los dos geles anteriores, ayudando al desarrollo de mejores resistencias mecánicas. Uno de los factores importantes en la activación de mezclas ceniza/escoria, es la cantidad de estos precursores ya que, al aumentar la concentración de escoria en el sistema, contribuye al mejoramiento de su resistencia a la compresión, sin embargo, al aumentar la cantidad de ceniza volante suele influir en la prolongación del tiempo de fraguado y en la reducción de la contracción por secado^{64,65,66}.

Es importante mencionar que la naturaleza del producto final como resultado de la activación alcalina de un precursor de aluminosilicato en presencia de una fuente de calcio (ver Figura 6), tal es el caso de la activación de compuestos binarios, va a depender de varios factores, tales como la composición elemental, la mineralogía, las propiedades físicas (como propiedades de la superficie, distribución de tamaño de partículas), la alcalinidad, la naturaleza del metal alcalino, así como de las condiciones de curado⁶⁷.

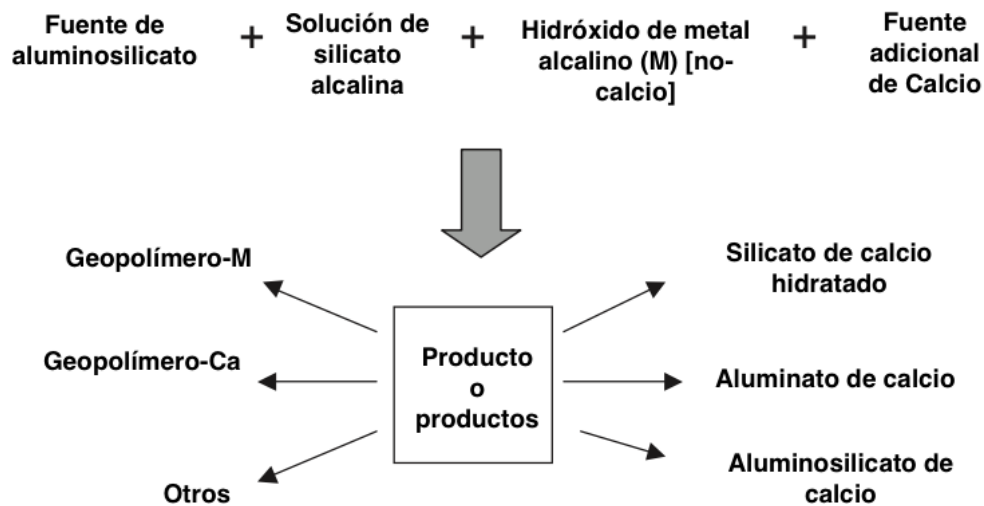


Figura 6. Mapa conceptual de los probables productos resultantes de la activación alcalina del aluminosilicatos en presencia de una fuente de calcio (Traducido).

Cabe destacar que, en la formación de geles con una relación elevada de Ca/Si en ausencia de Al, favorece la formación de portlandita como producto de reacción secundario, por otro lado, la modificación inducida con álcalis del gel C-S-H permite la formación del gel N-S-H con Ca en su estructura, el cual ha sido observado por investigadores como Susan Bernal y colaboradores en mezclas de MK/EGAH⁴².

2.5 Propiedades y aplicaciones

A lo largo de los años, los materiales activados alcalinamente se han destacado por sus buenas propiedades, bajo consumo energético y el uso de materiales de desecho, por lo cual se han posicionado como materiales amigables con el medio ambiente, debido a que su principal aplicación en la disminución de los gases de efecto invernadero, específicamente del CO₂. Por lo tanto, es importante estudiar las propiedades finales de los MAA, ya que está relacionado con la aplicación y/o función específica que realizara el producto obtenido. A continuación, se describen algunas de las propiedades y aplicaciones más relevantes que se han investigado a cerca de estos materiales cementantes alternativos.

2.5.1 Propiedades

El uso de materiales activados alcalinamente ha sido ampliamente investigado debido a sus buenas propiedades como, por ejemplo; su baja contracción, alta resistencia a edades tempranas, su buena resistencia al ataque de sulfatos, a la corrosión, así como su alta resistencia a la descongelación y a la congelación. También, se han estudiado aplicaciones en estructuras de ingeniería civil las cuales podrían ayudar a reducir el tiempo de desencofrado y mejorar la velocidad de trabajo.

Una de las observaciones más importantes dentro de la síntesis de los geopolímeros, es el diseño de mezclas mediante un correcto proporcionamiento de los componentes, junto con las condiciones de curado adecuadas para la obtención del producto final, para que sean capaz de desarrollar propiedades extraordinarias como una alta resistencia mecánica, alta resistencia adhesiva, alta resistencia al fuego, alta resistencia a los reactivos químicos y bajas concentraciones de metales pesados o tóxicos lixiviables^{68,69}.

Otras de las propiedades extraordinarias que se han estudiado en los MAA actualmente, es la propiedad de autodetección, esta indica que los materiales son capaces de detectar sus propias condiciones como la tensión, el estrés, grietas, daños la temperatura y la humedad, cabe mencionar que según el mecanismo de detección existen dos categorías de los MAA; como autodetectables intrínsecos los cuales pueden detectarse a sí mismos sin la ayuda de detectores externos y extrínsecos cuya capacidad de autodetección se realiza a través de sensores inteligentes interconectados. Generalmente son materiales conductores y sus propiedades eléctricas se alteran bajo la influencia de estímulos externos como la fuerza y la temperatura. Un caso de estudio de los materiales intrínsecos de autodetección es la introducción de fibras de carbono del 0,4% en peso en matrices de concreto geopolimérico base ceniza volante para la detección de la deformación, sometándose a una carga de flexión o de compresión para examinar el cambio en la resistencia eléctrica, mostrando una disminución en la resistencia eléctrica con el aumento de la tensión de flexión. Además, se han estudiado otras propiedades en

los materiales activados alcalinamente como propiedades de autocuración, autocompactación, algunas funciones mecánicas como resistencia al desgaste, propiedad antidesgastante, y funciones eléctricas como la conductividad eléctrica, etc^{70,71,72}.

El mejoramiento de algunas propiedades no solo depende de los precursores utilizados, si no también, del uso de nuevos productos innovadores que le ayuden al desarrollo de nuevas propiedades de alto impacto y por ende aplicaciones vanguardistas, es por ello que actualmente se ha estudiado el uso de nanotecnología en los materiales de construcción como la adición de nanomateriales los cuales tienen un funcionamiento como materiales de relleno y/o interaccionar con los compuestos presentes en los productos con la finalidad de brindarles una mejoría a estos, por ejemplo se han observado propiedades fotocatalíticas en materiales activados alcalinamente con el uso de nanopartículas de TiO_2 para la degradación de colorantes como azul de metileno y rodamina B mediante luz ultravioleta en matrices base ceniza volante y mezclas binarias de metacaolín/escoria en ambos caso de pudo observar que estos materiales presentan propiedades fotocatalíticas como autolimpieza, y/o degradación de contaminantes en la superficie^{73,74}.

2.5.2 Aplicaciones

Las aplicaciones que se han reportado sobre esta nueva generación de materiales, van guiadas de acuerdo al tipo de precursor y activador utilizado, así como de las propiedades finales obtenidas, por lo que, se han encontrado aplicaciones en todos los campos de la industria, como en la industria automotriz, aeroespacial, cerámica, del plástico, en las fundiciones no ferrosas y en la metalurgia, en la ingeniería civil (en los cementos y concretos), en la gestión de residuos, en el arte y la decoración, así como en la rehabilitación de edificios⁷⁵.

En el campo de la industria de la construcción se observan algunas las aplicaciones más atractivas de los materiales activados alcalinamente, uno de los ejemplos más grande hasta el momento es el proyecto de concreto in situ en el aeropuerto de Brisbane West Wellcamp en Australia (BWWA) que se realizó en el 2014 (Figura 7),

donde se utilizaron alrededor de unos 40,000 m³ de concreto geopolimérico base ceniza volante/escoria, además, se utilizaron otros 15,000 m³ de este material para la fabricación en diferentes aplicaciones en el BWWA que incluyen; el puente de entrada al aeropuerto, Bordillo extruido, barreras de carretera, alcantarillas prefabricadas, zapatas, pilotes, la losa del túnel para el edificio de la terminal, así como algunos tanques de alcantarillado⁷⁶.



Figura 7. Proyecto de concreto de geopolímeros en Brisbane West Wellcamp en Australia ⁷⁶.

Otra de las aplicaciones en la industria de la construcción es la fabricación del cemento ASCEM® (Figura 8), que es comercializado en los Países Bajos, esta combina la activación alcalina de los materiales de aluminosilicatos y la reutilización de materias primas secundarias. La preparación de este consiste en la mezcla de un vidrio reactivo en el sistema de CaO-Al₂O₃-SiO₂ hecho de una mezcla de materias primas (como las cenizas volantes con composiciones variables), un componente de relleno y un activador alcalino. Cabe mencionar que, aunque este proceso utiliza temperaturas altas de fabricación alrededor de 1450°C, el producto final libera menor cantidad de CO₂ que el cemento portland ordinario. Para evaluar el rendimiento de este cemento se fabricaron dos productos, Losas Stelcon® (placas de 2x2 m con espesor de 14 cm) para terrenos industriales y tubos para el tratamiento de aguas residuales (tubos de concreto con un diámetro de 800 mm)^{42,77}.

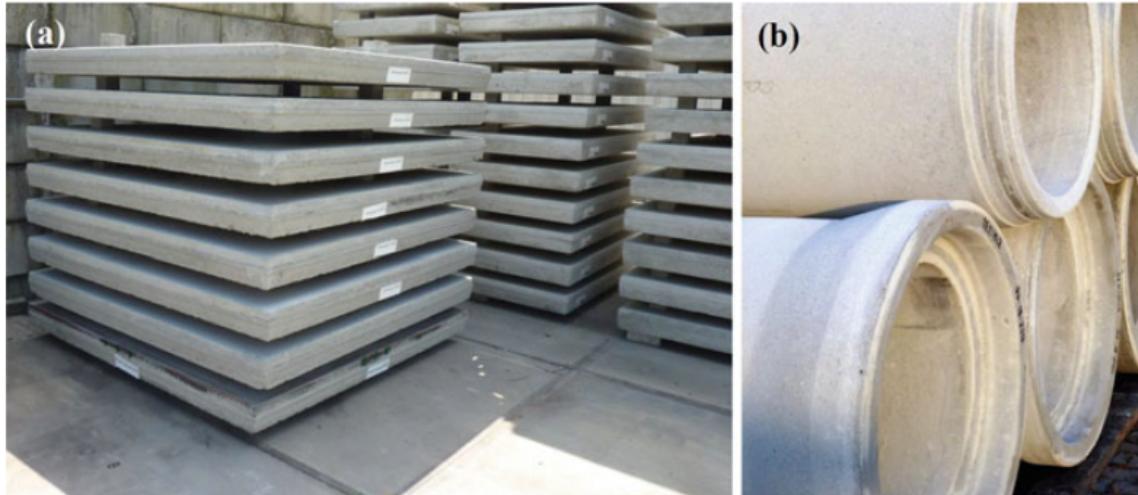


Figura 8. Productos fabricados con ASCEM: a) losetas, b) tuberías⁴².

Además, estos materiales han sido utilizados a lo largo de los años en la fabricación de algunas edificaciones como por ejemplo en 1974 en Kraków, Polonia se construyó un almacén con concreto de escoria activada alcalinamente con carbonato y reforzado con acero, utilizado en las losas del suelo y los paneles de las paredes, también entre 1986 y 1994 la empresa industrial Tsentrmetallurgremont ubicada en Lipetsk, Russia construyó algunos edificios residenciales con más de 20 plantas, estos fueron fabricados con concreto de escoria activada alcalinamente, de igual manera se construyó un edificio residencial en Mariupol, Ucrania, con bloques prefabricados de escorias activadas alcalinamente⁴².

De acuerdo a sus propiedades, en la actualidad se han propuestos diversas aplicaciones novedosas que se podrían utilizarse en la fabricación de materiales con alto valor agregado, entre estas destacan la fabricación de materiales sostenibles o sustentables, materiales de reparación, recubrimientos de protección (en estructuras de concreto marinas), materiales de inmovilización de metales tóxicos y gestión de residuos nucleares, para aislamiento térmico, concreto de geopolímeros autocompactable, concretos autolimpiables, materiales inteligentes de autodetección y monitorización, así como materiales de impresión tridimensional⁷⁸.

2.6 Nanotecnología en materiales cementantes

De acuerdo con Roco y colaboradores ⁷⁹ la nanotecnología es la capacidad de controlar y reestructurar la materia a nivel atómico y molecular en un rango aproximado de 1-100 nm, con el fin de explotar las distintas propiedades y características para el desarrollo y mejoramiento de estas.

Una de las ventajas del uso de la nanotecnología es que puede ser utilizada para mejoramiento del medio ambiente, mediante aplicaciones directas de nanomateriales para detectar, prevenir y eliminar contaminantes, además de aplicaciones indirectas para diseñar y replantear procesos industriales más limpios y fabricar productos más ecológicos ⁸⁰.

Cabe destacar que, el tamaño de las partículas tiene una gran influencia en las propiedades del material; por ejemplo, el tamaño puede tener un fuerte impacto en el punto de fusión, la fluorescencia, la reactividad química, la conductividad eléctrica y otras propiedades tanto físicas como químicas ⁸¹.

Uno de los puntos de interés de usar nanomateriales es el área superficial ya que esta aumenta exponencialmente con la reducción del tamaño de las partículas, esto sucede porque la cantidad de átomos en la superficie comparada con la cantidad de átomos en el interior se vuelve significativa aumentando la cantidad de material expuesto al medio circundante, y por lo tanto convierte a los nanomateriales mucho más reactivos que los materiales a granel.

La importancia de la nanotecnología en la industria de la construcción se está convirtiendo en el futuro de esta, algunos de los principales avances se han producido en la comprensión de los fenómenos básicos del cemento y el concreto a nanoescala, algunos de los ejemplos incluyen la estructura y las propiedades mecánicas de las principales fases de hidratación, los orígenes de la cohesión del cemento, la hidratación del cemento, las interfaces en el concreto y los mecanismos de degradación⁸².

Investigaciones han demostrado que las fases presentes durante la hidratación del cemento portland presentan partículas de un tamaño de 1 a los 100nm, demostrando que la reducción de las dimensiones de los ingredientes del concreto y la formación de las estructuras filamentosas específicas en la estructura

tridimensional dan lugar a una mejora en su rendimiento. Además, debido a las dimensiones controladas en la zona de transición entre el átomo y la molécula, los nanomateriales en el concreto pueden contribuir con funcionalidades adicionales, incluyendo mayor durabilidad, conductividad ajustable, o propiedades de purificación del aire⁸¹, sin embargo, el uso de la nanotecnología en los materiales de construcción a escala comercial continúa siendo limitada.

2.6.1 Clasificación de nanomateriales

Los nanomateriales se pueden clasificar de acuerdo con su dimensión, estas son conocidas como 0D,1D,2D,3D. un nanomaterial 0D se define como una partícula con todas sus dimensiones en la nanoescala, comúnmente son nanopartículas algunos ejemplos de estas son las nano-SiO₂, TiO₂, ZnO, y las nanopartículas de CaCO₃ se clasifican como 0D. Los nanomateriales de una dimensión (véase Figura 9), estas se describen como aquellas que tiene dos dimensiones en la cual la segunda dimensión que se extiende por encima de la nanoescala, algunos ejemplos de esta incluyen a los nanotubos de carbono (CNT) y las halloysitas.

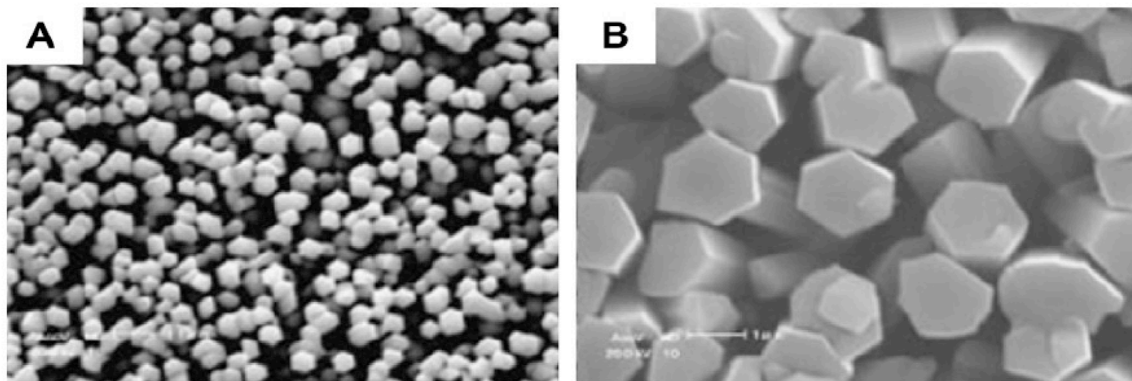


Figura 9. Microscopía electrónica de barrido, nano barras de ZnO en sustrato de zafiro (A) y sustrato de SiO₂ (B) calentados a 700 C^{86,83}.

Por otro lado, una nanopartícula 2D es originalmente una lámina con espesor en la nanoescala en donde sus lados se extienden más allá del criterio "nano", dentro de esta definición se encuentra un campo amplio dentro de los nanomateriales como las nanoarcillas, el grafeno y derivados de este. Por último, los nanomateriales

tridimensionales (ejemplo Figura 10) no están confinados a la nanoescala en ninguna dimensión, tienen una mayor superficie y proporcionan suficientes sitios de absorción para todas las moléculas involucradas en un espacio pequeño, algunos ejemplos se encuentran las nanobolas (estructuras dendríticas), los nanocables, los nanoconos, las nanopilas y las nanoflores ^{84,85,86}.

Cabe destacar que las propiedades de los nanomateriales son dependientes de la forma, tamaño y estructura de estas. El estudio de los nanomateriales en materiales cementantes es muy reciente y sigue explorándose para el mejoramiento de propiedades y fabricación de productos novedosos como se ha mencionado anteriormente, sin embargo, algunos de los nanomateriales o materiales nanoestructurados más estudiados en esta área son las nanopartículas de una dimensión (1D).

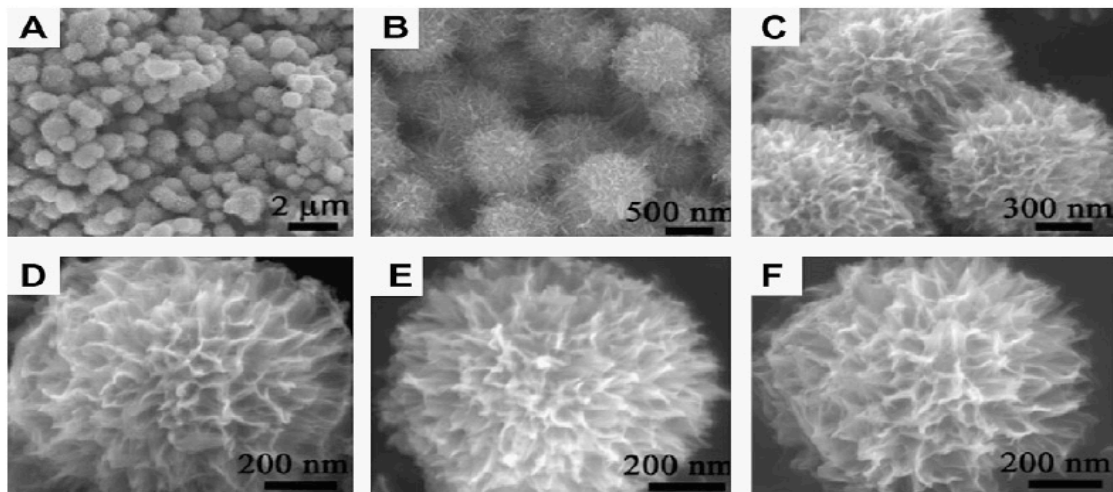


Figura 10. Microscopía electrónica de barrido en nanoestructuras jerárquicas 3D de anatasa cristalina de TiO₂. (A y B bajo magnificación) (C-F alta magnificación de nanoestructuras individuales) ⁸⁶.

2.6.2 Uso de nanopartículas en cementos y materiales activados alcalinamente

El uso de nanopartículas en cemento y materiales activados alcalinamente sigue siendo una novedad, por lo que investigadores a nivel mundial se han dado a la tarea de incursionar en este tema para la obtención de resultados que además de

favorecer sus trabajos puedan ayudar a las investigaciones futuras para la fabricación de nuevos materiales de construcción y el escalamiento comercial de estos.

Estudios han demostrado que la incorporación de nanomateriales como nano-SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ y nanoarcillas mejora la durabilidad, observándose un aumento en el rendimiento del mortero de cemento debido a que la permeabilidad al cloruro se ha visto favorecida en la resistencia a la penetración del cloruro ⁹.

K. Kumari y colaboradores ⁸⁷ estudiaron la incorporación de nanopartículas de TiO₂ (NT), CaCO₃ (NC) y combinación de estas en concreto para el mejoramiento de las propiedades mecánicas como durabilidad, resistencia a la compresión y la trabajabilidad, observando un aumento en la resistencia a la compresión al incrementar las NT (hasta un 3%) , sin embargo al incrementar las NC la resistencia disminuyó al igual que la trabajabilidad del concreto en fresco, por otro lado, en cuanto a su durabilidad se observó que una sustitución del 2% de las nanopartículas mostró una muy buena resistencia a la penetración del ion cloruro y también un alto valor de pH.

Se ha demostrado que la adición de 0.2-10% de nanopartículas por masa generalmente aumenta la resistencia a la compresión y a la tracción de los productos de cemento, sin embargo, en algunos casos puede disminuir si no existe un control en la dispersión de las nanopartículas en la matriz cementante o debido a una interacción química con algún material de remplazo ⁸⁸.

Nanopartículas de ZnO y TiO₂ han sido estudiadas en el área de la construcción debido a que poseen propiedades fotocatalíticas como antibacteriales y autolimpieza prometiendo un futuro sustentable para los materiales.

Por otro lado, se ha observado que las nanopartículas de SiO₂ actúan como un nanorrelleno en la formación del gel C-S-H provocando una mayor densificación de la matriz resultando en el aumento de la resistencia a la compresión y la durabilidad en los materiales cementantes, debido a la distribución uniforme de las nanopartículas en la matriz ⁸⁹.

No solamente el uso de nanopartículas de SiO_2 y Al_2O_3 ha sido estudiado en cemento portland, diversos reportes demuestran que la incorporación de estos nanomateriales en geopolímeros disminuye el tiempo de fraguado y forma microestructuras más densas debido a la reducción de poros en la matriz^{90,91}. Otros estudios demuestran que las matrices geopoliméricas se han reforzado con la incorporación de nanotubos de carbono (NTC), debido a las propiedades únicas como el alto módulo elástico, la resistencia a la tracción y el alto radio de aspecto⁹². G. Luz y colaboradores⁹³ fabricaron geopolímeros base metacaolín con nanotubos de carbono para observar el comportamiento mecánico, microestructural y reológico, encontrando que la adición del 0,1 % de nanotubos mejoró la resistencia a la compresión y a la flexión de los sistemas en un 13,2% y 28,7%, respectivamente, sin embargo, al aumentar el porcentaje de adición las resistencias disminuyeron 11,8% y el 31%, además se observó una influencia insignificante en el módulo dinámico de Young.

Hassaan M.M. y colaboradores⁹⁴ estudiaron el uso nanoarcillas en mezclas materiales activados alcalinamente bases metacaolín y escoria granulada de alto horno, reemplazando hasta un 7% del caolín antes de calcinarlo, obteniendo fases más amorfas y un mejoramiento en su resistencia, además de una microestructura más densa, debido a que la adición de nanoarcillas resulta en la distorsión de la intercalación de las cadenas de caolinita, aumentando su reactividad.

Las nanopartículas utilizadas en este trabajo son las nano ZnO y TiO_2 las cuales se describen a continuación.

2.6.3 Nanopartículas de TiO_2

En la naturaleza el dióxido de titanio se presenta en 3 diferentes polimorfos o estructuras cristalinas llamadas Anatasa, rutilo y broquita⁹⁵. En las tres formas, los átomos de titanio (Ti^{4+}) se coordinan en seis átomos de oxígeno (O^{2-}) formando el octaedro TiO_6 ⁹⁶ (véase Figura 11). El rutilo tiene simetría tetragonal, la estructura se construye uniendo octaedros, cada octaedro se coloca en una de las ocho esquinas de tal manera que dos de ellas comparten un ápice, los seis puntos de estos están conectados por un octaedro girado que se encuentra en el centro de la

unidad celular y los bordes estos se unen así juntos para dar cadenas a lo largo del eje z. Por otro lado, en la anatasa la disposición de los aniones y cationes es similar, esta se compone de vértices que comparten octaedros que forman planos (0 0 1) resultando en una estructura tetragonal, sin embargo, cada octaedro está algo distorsionado y comparte cuatro de sus aristas con otros octaedros. En cuanto a la brookita, su estructura es aún más complicada con los octaedros compartiendo ambos bordes y esquinas⁹⁷. El dióxido de titanio es típicamente un semiconductor tipo n debido a la deficiencia de oxígeno⁹⁸, TiO_2 es el fotocatalizador más ampliamente investigado debido a su alta fotoactividad, bajo costo, baja toxicidad y buena estabilidad térmica¹³.

Las nanopartículas de TiO_2 han sido utilizadas en la fabricación de cosméticos, células solares sensibilizadas con colorantes, Industria del papel, plástico y el caucho, fabricación de aditivos alimentarios, agricultura, recubrimientos, pigmentos, fabricación de dispositivos médicos, sensores de gas, protectores solares y materiales de construcción⁹⁹.

Cabe mencionar que las nanopartículas de dióxido de titanio han sido utilizadas para estudiar el comportamiento de la resistencia mecánica en los materiales base cemento, obteniendo un mejoramiento de esta, y es que, aunque se ha demostrado que las nano- TiO_2 son químicamente inertes, la gran área superficial que posee puede acelerar la hidratación temprana proporcionando sitios de nucleación. Sin embargo, algunos resultados indican que un incremento mayor al 4% de remplazo de nano- TiO_2 en los sistemas cementantes han mostrado efectos negativos, concluyendo que mayor volumen de nanopartículas de TiO_2 reduce la resistencia debido a la reducción de la cal hidratada¹⁰⁰.

Investigadores como E. Mohseni y colaboradores¹⁰¹ estudiaron la influencia de las nanopartículas de TiO_2 en un sistema compuesto de cemento parcialmente reemplazado por cascarilla de arroz obteniendo una mejora significativa en la resistencia a la compresión en comparación con las muestras de control.

Por otro lado, Gasca-Tirado y colaboradores¹⁰² investigaron la incorporación de TiO_2 fotoactivo dentro de una matriz de geopolímero base metacaolín como precursor y $\text{NaOH}+\text{SS}$ como activadores con el fin de observar la actividad

fotocatalítica del geopolímero evaluándolo mediante la degradación del azul de metileno mostrando una rápida y completa degradación en 100 min resultando en una excelente capacidad fotocatalítica.

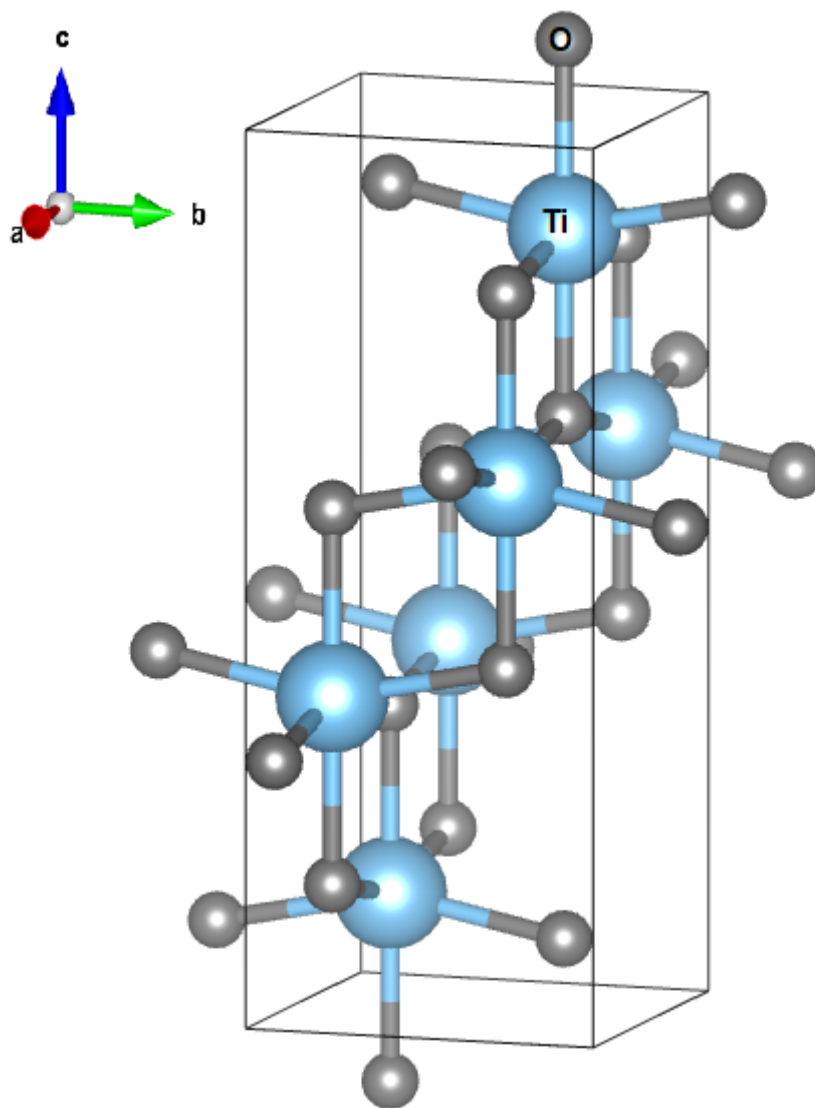


Figura 11. Representación gráfica de la estructura cristalina del dióxido de titanio Anatasa (Modelo realizado en programa Vesta)¹⁰³

2.6.4 Nanopartículas de ZnO

El óxido de zinc (ZnO) es un semiconductor compuesto que cristaliza en dos diferentes estructuras, wurzita y blenda de zinc. La estructura wurzita es la más utilizada, esta se compone de dos subredes hexagonales cerradas e interpenetradas, cada subred se compone de cuatro átomos por celda unitaria donde Zn y O están coordinados tetraédricamente ¹⁰⁴ (véase Figura 12). ZnO tiene un band gap de 3.3 eV a temperatura ambiente.

Una de las aplicaciones importantes en el campo de la electrónica del uso del ZnO se observa en la fabricación de varistores, además de este, existen otros usos importantes en diferentes campos industriales tales como aditivos en caucho, productos farmacéuticos, alimentos y pinturas¹⁰⁵. Aplicaciones más innovadoras de óxido de zinc en tamaños más pequeños como nanopartículas de ZnO se utilizan comúnmente por su actividad fotocatalítica, incluyendo la fotoluminiscencia, la autolimpieza y la remediación de la contaminación¹⁰⁶.

El uso de nanopartículas de ZnO en materiales de construcción se ha estudiado para el mejoramiento de propiedades e implementación de aplicaciones de acuerdo con el desarrollo del producto final en cuanto a propiedades. Por ejemplo, debido a la actividad fotocatalítica que brindan estos nanomateriales, Kenanakis G. y colaboradores¹⁰⁷ incorporaron nanopartículas de ZnO en estructuras de concreto para evaluar propiedades fotocatalíticas (autolimpieza). Además, las nanopartículas de ZnO han demostrado tener buena actividad antimicrobiana, T. Noeiaghah y colaboradores¹⁰⁸ demostraron la actividad antibacteriana en morteros de cemento contra el crecimiento de *Bacillus cereus* grampositivo y *Escherichia coli* gramnegativo, de igual manera Alaa Mohsen y colaboradores¹⁰⁹, estudiaron la incorporación de nanomateriales en sistemas activados alcalinamente base escoria encontrando un efecto significativo en la inhibición del crecimiento de hongos en la superficie de los materiales.

Por otro lado, se han realizado estudios de la adición de ZnO en matrices cementantes base cemento portland encontrando que esta mejora la reactividad de los materiales cementantes suplementarios, incrementando la tasa de hidratación del cemento y del calor liberado ¹¹⁰.

Los efectos del ZnO en la cinética de la reacción en materiales activados alcalinamente base escoria y metacaolín han sido estudiados por N. Garg y C. White¹¹¹ encontrando un retardo de esta y la formación de zincato de calcio cuando los precursores con calcio en su composición química son activados alcalinamente.

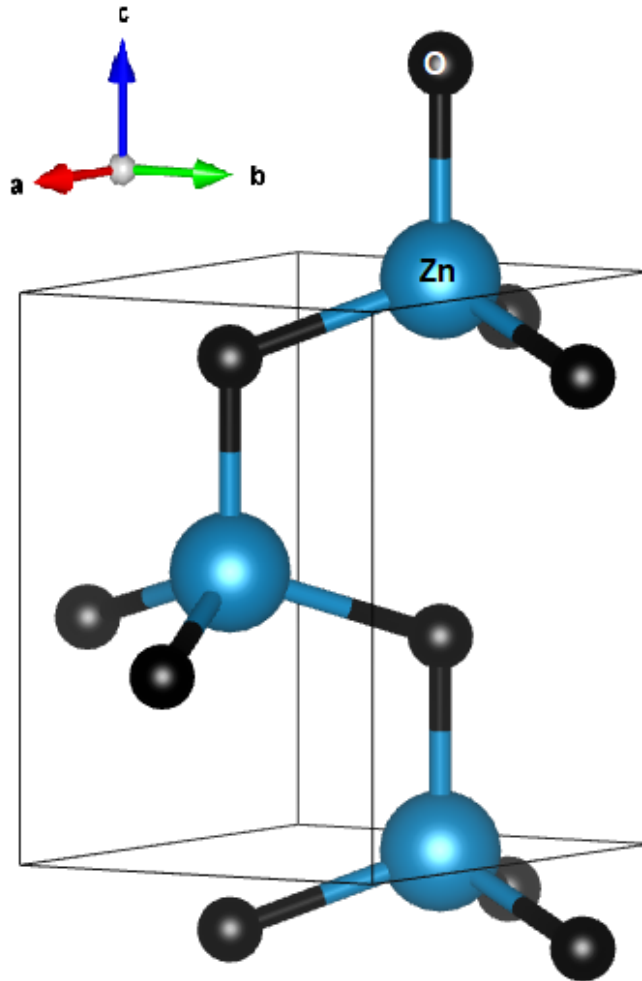


Figura 12. Representación gráfica de la estructura cristalina del óxido de zinc - wurtzita (Modelo realizado en programa Vesta)¹⁰³

2.7 Incorporación y métodos de dispersión de nanopartículas en matrices cementantes

Existen ciertos mecanismos de acción que ocurren al incorporar algunos nanomateriales en matrices cementantes, como por ejemplo de comportarse como

núcleos durante el proceso de hidratación gracias a su alta energía superficial y a la actividad de los átomos en su superficie permitiendo generar muchos sitios de nucleación para el desarrollo de las reacciones producidas en la hidratación del cemento, lo cual ayuda a mejorar la adherencia del cemento hidratado y aumenta la velocidad de hidratación, lo cual es favorable para la resistencia en morteros¹¹². Además, las nanopartículas incorporadas entre los productos de hidratación pueden absorber rápidamente o reaccionar para impedir el crecimiento de los cristales, tales como $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y AFm, que se forman durante el proceso de hidratación esperando que su durabilidad mejore, sin embargo, los mecanismos de acción cambian al incorporar diferentes nanomateriales. Otro de los mecanismos de acción que ocurre de incorporar las nanopartículas es que estas se comportan como rellenos en los poros del cemento, densificando la matriz y ayudando a la disminución de la porosidad y permeabilidad de pastas y morteros, lo cual ayuda al aumento de la resistencia¹¹³.

Uno de los problemas más comunes que se presentan al adicionar o incorporar los nanomateriales en diversos sistemas de materiales, es la aglomeración, esta reduce la superficie específica de las nanopartículas, lo que dificulta la explotación de estos materiales con el objetivo de mejorar las propiedades deseadas en el concreto y otras mezclas de cemento.¹¹⁴ Además, la formación y presencia de estos aglomerados dificulta la correcta dispersión de las nanopartículas dentro de las mezclas de materiales cementantes, dando lugar a la creación de zonas débiles en el producto final¹¹⁵.

El método correcto para mezclar y dispersar las nanopartículas que se añaden en una matriz cementante es importante para explotar el potencial de las nanopartículas para el desarrollo de las propiedades y aplicaciones del producto final. Para entender los problemas de aglomeración de materiales a nanoescala se deben tener en cuenta la relación dimensional de estos nanomateriales ya que juega un papel importante en el rendimiento en matrices cementantes, estas se pueden clasificar en 3 diferentes categorías como nanopartículas cero dimensionales (0D), unidimensionales (1D) y bidimensionales (2D), las cuales se describieron en la sección 2.6.1¹¹⁶.

Existen ciertos procesos que involucran la dispersión de partículas, estos se pueden dividir en tres pasos; como la humectación de la superficie de partículas sólidas, la dispersión la cual involucra la descomposición mecánica de las partículas asociadas de aglomerados y áridos) y el rompimiento de las fuerzas físicas de unión no químicas y la estabilización de las partículas más pequeñas. Una característica importante de las nanopartículas es que son pequeñas en comparación con el rango de fuerzas que gobiernan el comportamiento físico de las dispersiones coloidales. Cabe destacar que, la humectación de las partículas es esencial para que puedan estar finamente distribuidas en un líquido.

Además, para obtener una dispersión adecuada de nanopartículas se requiere utilizar diferentes cantidades de energía, las necesarias para descomponer los agregados y aglomerados de partículas en tamaños más pequeños e incluso, si es posible, en sus tamaños de partículas primarios. Después de descomponer los aglomerados, se prosigue a estabilizar los fragmentos e impedir su re-aglomeración, con la ayuda de mecanismos adecuados como la repulsión estereostática y electrostática, por lo tanto, para obtener el mejor estado de dispersión, es necesario utilizar una combinación de métodos de dispersión mecánica además de modificaciones químicas¹¹⁷.

Dentro de los métodos mecánicos se incluyen la mezcla de alto cizallamiento,¹¹⁸ la agitación mecánica¹¹⁹ y la ultrasonificación¹²⁰ estos han sido ampliamente utilizados para facilitar la dispersión de nanopartículas a través de soluciones acuosas y mezclas compuestas. Por otro lado, algunos métodos químicos de dispersión involucran la utilización de aditivos que ayudan a modificar las propiedades del coloide o la mezcla, los aditivos humectantes y dispersantes son compuestos anfifílicos, es decir, son a la vez hidrófilos y lipófilos. Su especial estructura molecular les permite facilitar la dispersión de los pigmentos y cargas en medio disolvente, debiendo además estabilizar la dispersión.

La dispersión de nanopartículas en cementos juega un papel importante, debido a que en las matrices cementantes se encuentran múltiples iones incluyendo sodio, potasio, calcio, azufre y iones de hidroxilo que son los principales componentes, junto con aluminio y silicio en bajas concentraciones, estos iones no mantienen una

concentración constante que está relacionado con la formulación y composición química de estos, por lo que tienden a fluctuar durante la hidratación del cemento. Durante las primeras horas después de la dispersión y fabricación, la concentración de calcio, sulfato e hidroxilo se mantiene casi estable, caso contrario ocurre con la concentración de iones de calcio y sulfato que disminuye significativamente en el rango de tiempo de 6-24 h después del inicio de la hidratación, mientras que la concentración de hidroxilo, Si y Al experimenta un incremento. Además, de las fuerzas atractivas de Van der Waals, la influencia puente de los iones de Ca^+ , que resulta de la naturaleza iónica del cemento, es responsable de la aglomeración de nanopartículas cuando se incorporan a los sistemas iónicos^{121 122 123}.

En el caso de los materiales activados alcalinamente, se han utilizado métodos de dispersión como la agitación mecánica a diferentes velocidades de cizallamiento para mejorar la incorporación de nanopartículas en las matrices, utilizando a la solución alcalina como medio para la agitación.

2.8 Planteamiento del problema y justificación

La gran demanda de cemento Portland (CP) usado en la fabricación de materiales de construcción, ha llevado al deterioro del medio ambiente debido a las altas cantidades de CO_2 que se liberan a la atmosfera (producido en la calcinación de la piedra caliza, producto empleado para la fabricación del CP), una de las consecuencias se ve reflejada en la alteración del cambio climático. El remplazo total del cemento portland por materiales activados alcalinamente fabricados a partir de desechos de la industria tales como la EGAH (subproducto de la industria siderúrgica) y ceniza volante (subproducto de la industria termoeléctrica) ayudara a la reducción del CO_2 liberado en la atmosfera, contribuyendo al mejoramiento del medio ambiente, además se pretende que, con el estudio de la adición de nanopartículas de TiO_2 y ZnO en materiales activados alcalinamente ayude al desarrollo de sus propiedades mecánicas, químicas, así como generación de información para el estudio de propiedades fotocatalíticas como la degradación de especies contaminantes (autolimpieza), teniendo como resultado productos con alto valor agregado y sustentables.

2.9 Hipótesis

El uso de nanomateriales en los materiales activados alcalinamente impactará en el desarrollo de la mejora de la resistencia mecánica, la microestructura y la formación de fases.

2.10 Objetivo general

Estudiar el comportamiento de los materiales activados alcalinamente con adiciones de nanomateriales como las nanopartículas de TiO_2 y ZnO para el desarrollo y mejora de la microestructura, así como de las propiedades químicas y mecánicas.

2.11 Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar sistemas binarios de materiales activados alcalinamente base escoria granulada de alto horno/metacaolín y ceniza volante/escoria variando los porcentajes de precursor y con la adición de nanopartículas de TiO_2 y ZnO para establecer una relación entre sus propiedades y proporciones de fabricación.
- ✓ Sintetizar sistemas de ceniza volante activada alcalinamente para evaluar el comportamiento con dos activadores diferentes y la adición de nanopartículas de ZnO .
- ✓ Evaluar la resistencia a la compresión a 7,28, 90 días de curado.
- ✓ Caracterizar las pastas de los MAA mediante diversas técnicas como microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos x, espectroscopía infrarroja, para evaluar el comportamiento de las nanopartículas en las matrices de los MAA.

CAPÍTULO 3

3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo la metodología experimental esta se dividió en las siguientes etapas que se observan en la Figura 13 y se describen a continuación:

- 1^{er} etapa: Pre-acondicionamiento de la materia prima, en esta etapa se preparó la materia prima (precursores) para su utilización y previa caracterización.
- 2^{da} etapa: En esta etapa se encuentra la caracterización de la materia prima, la cual es fundamental para obtener información específica que nos ayudó a la formulación de los materiales activados alcalinamente.
- 3^{er} etapa: por medio de una serie de pruebas preliminares se llevó a cabo la síntesis de materiales activados alcalinamente, variando la concentración de los elementos, obteniendo la formulación adecuada para la fabricación de estos materiales, para posteriormente fabricar las muestras finales con la adición de las nanopartículas de dióxido de titanio y óxido de zinc y así observar el efecto de estas en los MAA.
- 4^{ta} etapa: esta etapa incluye la síntesis de los MAA con la adición de diferentes porcentajes de nanopartículas, para su posterior caracterización.
- 5^{ta} etapa: Se llevó a cabo el análisis de datos de los MAA mediante las pruebas que se describirán a continuación.

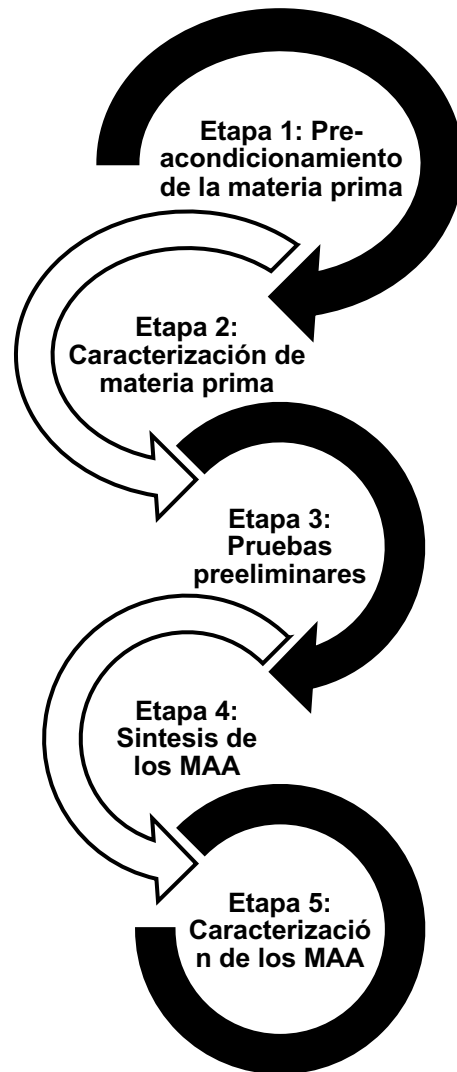


Figura 13. Metodología experimental.

3.1 Materia prima

A continuación, se describen los materiales usados en la fabricación de los MAA, la cual se divide a continuación; a) Activadores alcalinos: estos son los ayudan que se generen las reacciones de geopolimerización, b) Precursores: materiales suplementarios esenciales para la síntesis de los MAA que está compuesta esencialmente por aluminosilicatos y c) Nanopartículas: para el desarrollo de sus propiedades.

a) Activadores alcalinos:

Para realizar la activación alcalina se empleó hidróxido de sodio (NaOH) puro en pellets, así como silicato de sodio (SS) con modulo 3.15 (SiO_2 27.47, Na_2O =8.72).

b) Precursores:

- Ceniza volante tipo F, procedente de la CFE de Nava, Coahuila (CV) y 2 tipos de CV clase F proveniente de Estados Unidos (CV-N y CV-ML).
- Caolín rosa originario de industrias Koprino, el cual se le realizó un tratamiento térmico para transformarlo en metacaolín.
- Escoria granulada de alto horno que fue facilitada por AHMSA, localizada en Monclova, Coahuila.

c) Nanopartículas:

- Nanopartículas de TiO_2 donadas por Industrias Evonik, con nombre comercial AEROXIDE P-25 TiO_2 .
- Nanopartículas de ZnO provenientes de Industrias US Research nanomaterials, Inc.

3.2 1er etapa: Pre-acondicionamiento de la materia prima (precursores)

Para llevar a cabo el análisis de los materiales usados en la fabricación de los MAA, primero se preparó la materia prima, la cual se describe a continuación:

- Metacaolín:

La elaboración de este material se realizó mediante la calcinación del caolín a una temperatura de 800°C durante un periodo de 7 horas (Figura 14).

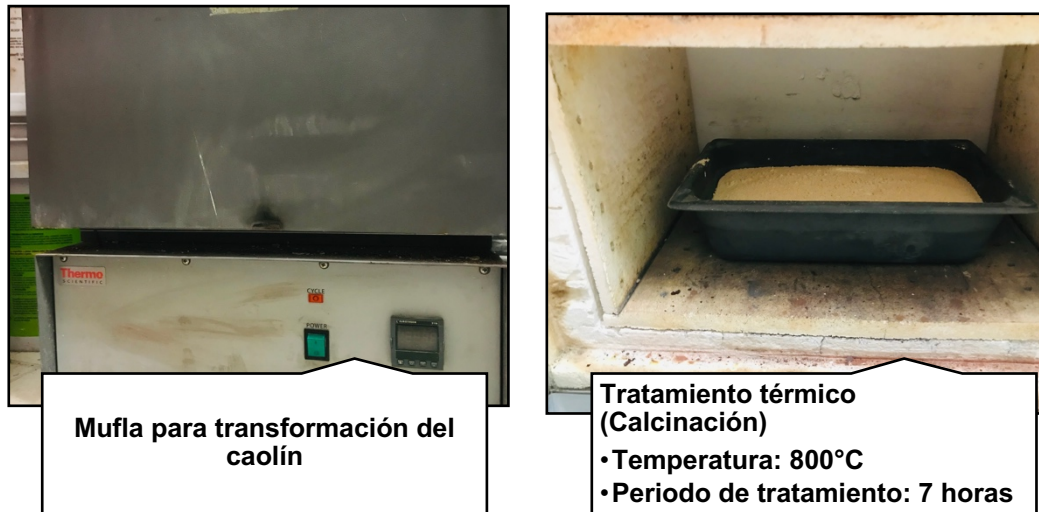


Figura 14. Preparación de materia prima: Metacaolín.

Para obtener la escoria granulada de alto horno, se realizó en primera instancia un proceso de secado a una temperatura de 120°C, para eliminar humedad debido a que es un material higroscópico, posteriormente, se sometió a molienda en un molino de bolas durante 70 minutos (Figura 15) con el objetivo de lograr un tamaño de partícula adecuado que pudiera pasar completamente a través de la malla No. 200 (granulometría de 75 micras).

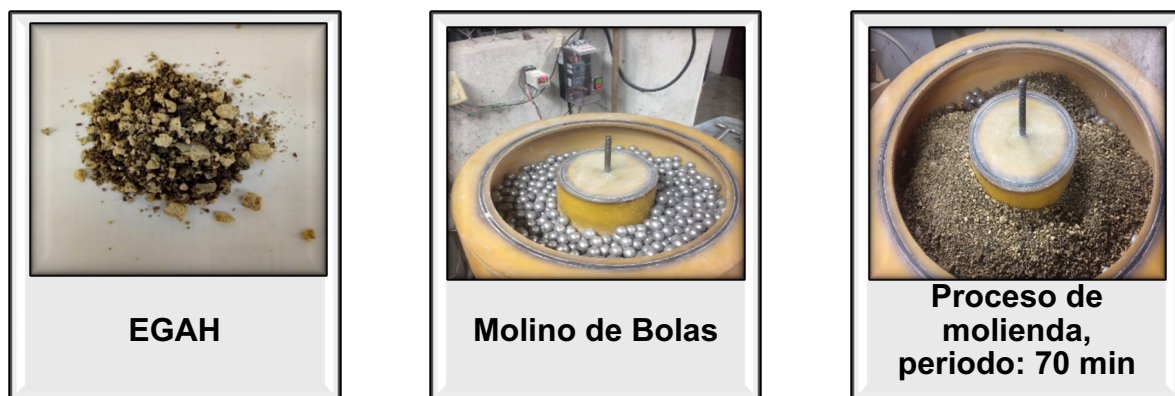


Figura 15. Preparación de materia Prima: Escoria granulada de alto horno.

- Por otro lado, la ceniza volante fue sometida a tamizado a través de una malla No. 200 con el propósito de eliminar cualquier rastro de carbón.

3.3 2^{da} etapa: Caracterización de la materia prima

Para la caracterización de la materia prima se utilizaron diferentes técnicas para obtener datos específicos de cada muestra las cuales se describen a continuación:

a) Fluorescencia de rayos x (FRX)

A través de este método, se logró determinar la composición química (porcentajes de óxidos principales) del MK, la EGHA, la CV y el SS.

b) Difracción de rayos x (DRX)

Las condiciones de análisis utilizadas para esta técnica fueron de 5 a 90° en 2 θ a un paso de 0.02°. Las materias primas se analizaron para observar las fases que conforman el material y la proporción de fases amorfas y cristalinas de los precursores, en el caso de metacaolín se pudo observar, además, la descomposición de la caolinita. Por esta técnica también se analizaron las nanopartículas de ZnO y TiO₂.

c) Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Se examinó la morfología de los precursores utilizando microscopía electrónica de barrido con electrones secundarios.

d) Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

Para llevar a cabo el análisis por medio de FT-IR se fabricaron películas transparentes utilizando bromuro de potasio (KBr) en una proporción de 1:100 polvo de MAA: KBr. La mezcla fue homogeneizada en un mortero de ágata y posteriormente se prensó manualmente en una prensa hidráulica para obtener las pastillas. Después, se analizaron las bandas características de los precursores como muestras de referencia, en un rango de 4000 a 400 cm⁻¹ para observar el cambio antes y después de realizar la síntesis de los materiales activados alcalinamente (véase Figura 16).

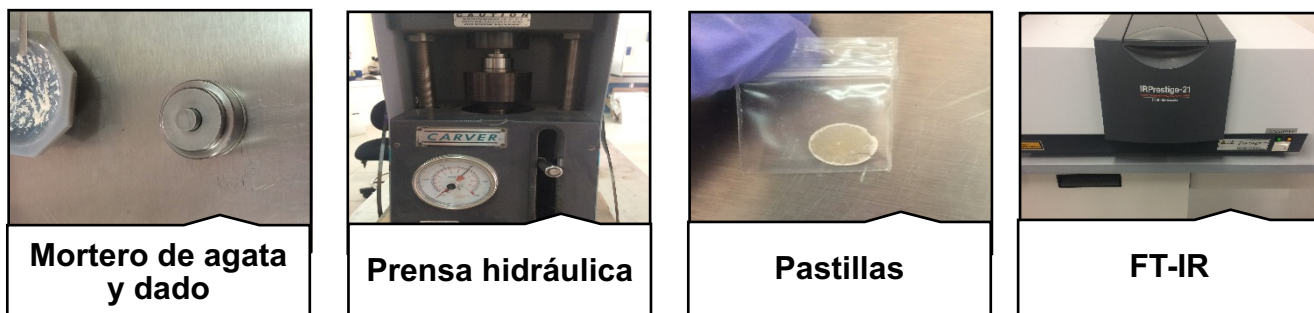


Figura 16. Preparación de muestras y medición mediante FT-IR.

e) Espectroscopía Infrarroja por reflectancia total atenuada (ATR)

Se analizaron la materia prima y las pastas de los cementos activados alcalinamente mediante ATR como técnica complementaria con FT-IR y observar las bandas características de las muestras, para a medición de estas se utilizaron las muestras en polvo previamente molidas en un mortero de ágata hasta obtener una muestra fina (Figura 17).

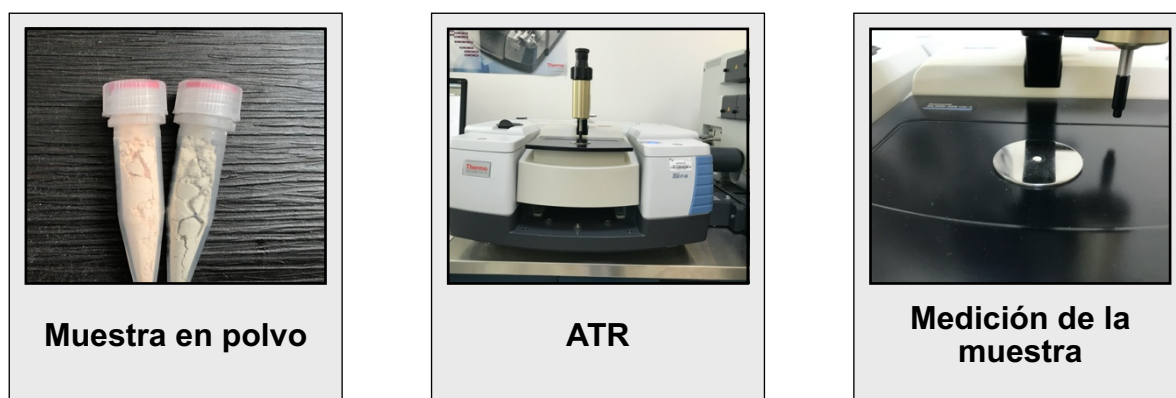


Figura 17. Preparación de muestras y medición mediante ATR.

3.4 3^{er} etapa: Pruebas preliminares

Con el fin de realizar la síntesis de los MAA se realizaron una serie de pruebas preliminares modificando las proporciones molares de agua/óxido de sodio (H/N), óxido de sodio/sílice (N/S), sílice/alúmina (S/A), así como la concentración de la

solución activadora y de los precursores. Para esto se utilizaron los estudios previamente realizados en el grupo de trabajo ¹²⁴ y de algunos autores los cuales se muestran en la Tabla 3, además, se evaluaron las propiedades de fluidez, porosidad, trabajabilidad así como la resistencia a la compresión.

Tabla 3. Revisión de literatura de relaciones molares en materiales activados alcalinamente⁴⁶.

Autor		Precursor	SiO₂/Al₂O₃	Na₂O/SiO₂	H₂O/Na₂O
Davidovits ¹²⁵		Metacaolín	4.0	0.25–0.28	16–17.5
Barbosa colaboradores ¹²⁶	y	Metacaolín	3.3	0.25	10
Fletcher colaboradores ¹²⁷	y	Metacaolín	2 -16	0.3	11
Aughenbaugh colaboradores ⁴⁶	y	Ceniza volante	3.64 - 7.2	0.20-0.28	-
Gómez-Zamorano colaboradores ¹²⁸	y	Metacaolín	2.8-3.2	0.32	10
Llano-Guerrero ¹²⁴		Metacaolín	4.4	0.28	10
González ¹²⁹		Escoria	7.4	0.15	14

Dentro de estas pruebas preliminares se realizó, además, un estudio de la dispersión de las nanopartículas para adicionarlas a los materiales activados alcalinamente y tener una mejor eficiencia de la incorporación de estas en las matrices de los MAA. El método utilizado fue la dispersión mecánica y se utilizó un agitador mecánico a diferentes velocidades cizallamiento.

El sistema acuoso utilizado para la agitación de las nanopartículas fue la solución alcalina compuesta por silicato de sodio, hidróxido de sodio y agua.

3.5 4^{ta} etapa: Síntesis de pastas

En esta etapa se procedió a realizar la síntesis de todos los sistemas de MAA, variando la concentración de los precursores y la cantidad de nanopartículas en los matrices cementantes, estas se describen en la Tabla 4. El procedimiento para la síntesis pastas de MAA se describe a continuación:

1. Para los sistemas binarios base metacaolín-escoria y ceniza Volante-escoria, la fabricación de la solución activadora se realizó de la siguiente manera: se mezcló agua destilada, SS y NaOH, debido a que se produce una reacción exotérmica, está es enfriada temperatura ambiente hasta que deje de reaccionar la solución y evitar el fraguado rápido de los sistemas cementantes. La relación molar utilizada S/A en estos sistemas fue la siguiente: Metacaolín 4.4 S/A, Escoria 7.4 S/A, y CV 8.3 S/A.
2. En cuanto a los sistemas activados alcalinamente base ceniza volante, se utilizó como activador únicamente hidróxido de sodio al 9M de concentración, este se enfrió a temperatura ambiente y se almacenó durante 24 h antes de su uso, y se utilizó una relación solución/sólido (polvos) de 0.33.
3. En las pastas con adiciones de nanopartículas, se incorporaron las nanopartículas en la solución alcalina y se mezclaron por un tiempo de 5 minutos para homogenizarlas y evitar la aglomeración.
4. Las pastas se prepararon mezclando los precursores con la solución alcalina en un agitador mecánico a 500 rpm durante 5 minutos. Después, se colocó la mezcla en moldes cúbicos de acrílico de 2.5 cm y se cubrió con una película plástica para prevenir la pérdida de agua, permitiéndose que se cure durante dos horas a temperatura ambiente.
5. Luego, se llevó a cabo un proceso de curado en una estufa a una temperatura de 60°C durante un período de 24 horas, para acelerar las reacciones de geopolimerización.
6. Finalmente, se extrajeron las muestras de los moldes y se colocaron en recipientes de polietileno sellados, resguardándolas en una cámara con temperatura constante para prevenir la carbonatación. Adicionalmente, se almacenaron las muestras durante distintos periodos de curado, que abarcaban desde los 7 hasta los 90 días, con el propósito de someterlas a futuros análisis y evaluaciones.

Tabla 4. Proporcionamiento de la síntesis de materiales activados alcalinamente.

Muestra	Metacaolín	Escoria	Ceniza Volante 1	Ceniza Volante N	Ceniza Volante ML	TiO ₂	ZnO
S-1	25	75	-			-	-
S-2	25	75	-			1	-
S-3	25	75	-			-	1
S-4	25	75	-			2	-
S-5	25	75	-			-	2
S-6	50	50	-			-	-
S-7	50	50	-			1	-
S-8	50	50	-			-	1
S-9	50	50	-			2	-
S-10	50	50	-			-	2
S-11	75	25	-			-	-
S-12	75	25	-			1	-
S-13	75	25	-			-	1
S-14	75	25	-			2	-
S-15	75	25	-			-	2
S-16	-	75	25			-	-
S-17	-	75	25			1	-
S-18	-	75	25			-	1
S-19	-	75	25			2	-
S-20	-	75	25			-	2
S-21	-	50	50			-	-
S-22	-	50	50			1	-
S-23	-	50	50			-	1
S-24	-	50	50			2	-
S-25	-	50	50			-	2
S-26	-	25	75			-	-
S-27	-	25	75			1	-
S-28	-	25	75			-	1
S-29	-	25	75			2	-
S-30	-	25	75			-	2
S-31				100		-	
S-32				100			0.5
S-33				100			1
S-34					100		-
S-35					100		0.5
S-36					100		1

3.6 5^{ta} etapa: caracterización de las muestras

Una vez fabricadas las pastas de los MAA se caracterizaron las muestras mediante diferentes técnicas las cuales nos proporcionarían datos específicos de cada muestra, estas son descritas a continuación.

3.6.1 Resistencia a la compresión

Las pruebas de resistencia a la compresión se realizaron utilizando una máquina de resistencia mecánica con una celda de carga de 250 kN, y se aplicó una velocidad de carga constante de 500 N/s. (esta velocidad es utilizada en base a los trabajos de Burciaga ¹³⁰). Las pastas se sometieron pruebas de resistencia a los 7, 28 y 90 días de curado, para observar si existen cambios en su resistencia con respecto al tiempo de almacenamiento. Tras las pruebas, se preservó el centro de cada muestra sumergiéndolo en alcohol isopropílico para detener la reacción de hidratación. Posteriormente, se secaron las muestras a una temperatura de 40°C para eliminar el alcohol y fueron empleadas para después realizar la caracterización de los MAA.

3.6.2 Microscopía electrónica de barrido

Con el objetivo de realizar el análisis mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), las porciones centrales de las muestras se prepararon en resina epóxica y posteriormente se sometieron a un proceso de pulido utilizando lijas de carburo de silicio (SiC) de granos 60, 80, 120, 240, 320, 600, 800, 1200 y 2400, así como paño con pasta de diamante de 0.5 y 1 μm , para eliminar trazas de lijas en las muestras, se sometieron a un proceso de lavado utilizando alcohol isopropílico en un baño de ultrasonido por un periodo de 15 segundos. Por último, al no ser materiales conductores estas se recubrieron con el fin de oro para conferirles capacidad conductora.

Se utilizó la técnica de electrones retrodispersados para examinar las pastas. Se llevaron a cabo análisis localizados y de área en diversas regiones de las muestras

mediante espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDS), con un tiempo de exposición de 60 segundos y un tiempo muerto de 15-25%.

3.6.3 Difracción de rayos X

Se llevaron a cabo análisis de los distintos sistemas de pastas a los 7 y 90 días de curado mediante DRX con el propósito de examinar la presencia de fases cristalinas y detectar posibles desplazamientos en el halo amorfo, indicativos de la reactividad del sistema. En el proceso de caracterización, se empleó la técnica de difracción de polvos, moliendo previamente las muestras en un molino planetario. La evaluación abarcó un rango de 5 a 90° en 2θ con intervalos de 0.02°.

3.6.4 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Se llevo a cabo el análisis mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) a 7 y 28 días de curado en los sistemas de ceniza volante activada alcalinamente, para la preparación de las muestras se fabricaron películas transparentes de las pastas, utilizando KBr en relación 1:100, MMA:KBr, homogenizando los polvos en un mortero de ágata, para después preparar las películas en una prensa hidráulica manual con una carga de 7 toneladas durante 5 minutos, las películas obtenidas se analizaron por FT-IR en el intervalo de 4000-400 cm^{-1} para la obtención de las bandas características de los materiales activados alcalinamente.

3.6.5 Espectroscopía Infrarroja por reflectancia total atenuada (ATR)

En el análisis de ATR para la materia prima y los MAA, se utilizó un equipo marca Thermofisher modelo NICOLET iS50 FT-IR con el módulo ATR. Las pastas de MAA fueron analizadas a 7 y 90 días de curado. El ATR se utilizó como técnica complementaria con FT-IR para observar las bandas características de las muestras, para la medición de estas se utilizaron las muestras en polvo previamente molidas en un mortero de ágata hasta obtener una muestra fina.

3.6.6 Calorimetría Isotérmica

Las pastas de los sistemas de ceniza volante activada se analizaron por medio de calorimetría Isotérmica en un equipo calorímetro de aire marca TAM, el ensayo se realizó por un período de 72 h a una temperatura de 65°C para reproducir la temperatura de curado en geopolímeros. Para realizar esta prueba, se mezclaron rápidamente 10 gr de precursores con los activadores y se agregaron en una ampolla la cual se insertó en el calorímetro para realizar la medición.

CAPÍTULO 4

4 RESULTADOS

4.1 Caracterización de la materia prima

4.1.1 Fluorescencia de rayos x

Mediante esta técnica se analizaron los componentes químicos de los precursores metacaolín, ceniza volante y EGAH, utilizados en la síntesis de los MAA para la obtención de los óxidos principales, cabe destacar que esta técnica es de las más importantes en el análisis de los materiales ya que nos permite conocer información para comenzar con la formulación de los MAA.

La Tabla 5 describe la composición del metacaolín, la cual presenta un porcentaje de óxidos promedio sílice (SiO_2) 44.4-73%, alúmina Al_2O_3 14.5-47.43 de acuerdo con diversos autores¹³¹.

Tabla 5. Composición química del metacaolín.

Composición química									
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	TiO_2	CaO	Na_2O	PbO	ZrO_2	SrO
63.24	30.67	1.47	1.27	1.12	0.12	0.04	0.04	0.18	0.03

Por otro lado, la Tabla 6 se observa la composición de la ceniza, procedente de la Comisión federal de electricidad en Coahuila, a partir de los resultados, esta ceniza se clasifico de acuerdo con la normativa ASTM C-618 como clase F, debido a que la totalidad de sus principales óxidos; óxido de silicio + óxido de aluminio + óxido de hierro es mayor a 70 ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > 70$)¹³².

Tabla 6. Composición química de la ceniza volante (CV).

Composición química									
SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	K₂O	TiO₂	CaO	MgO	SO₃	Na₂O	MnO
76.46	11.505	2.63	0.869	0.56	5.86	0.7366	1.441	0.147	0.01

En la Tabla 7 y Tabla 8 se observa la composición las cenizas provenientes de USA con alto contenido de Fe₂O₃ y CaO, comparada con la ceniza volante proveniente de Coahuila. Además, se observó que los porcentajes de óxido de silicio (45-65% SiO₂) y óxido de aluminio (4-20% Al₂O₃) están dentro del promedio de acuerdo con lo reportado en la literatura. Cabe resaltar que, aunque el contenido de CaO sea mayor al de la ceniza volante proveniente de Coahuila, la ceniza CV-N y CV-ML están catalogadas como cenizas de bajo calcio al tener un porcentaje menor del 10%, lo cual indica que están formadas por la combustión de cenizas bituminosas, otro punto a resaltar es el bajo contenido de álcalis que es menor al 3% en peso. de acuerdo con la norma ASTM C-618 estas cenizas están clasificadas como cenizas clase F³⁵.

Tabla 7. Composición de la ceniza CV-N.

Composición química									
SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	K₂O	TiO₂	CaO	MgO	SO₃	Na₂O	MnO
46.45	24.09	20.05	0.658	1.15	3.08	0.79	0.52	1.22	0.01

Tabla 8. Composición de la ceniza CV-ML.

Composición química									
SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	K₂O	TiO₂	CaO	MgO	SO₃	Na₂O	MnO
52.85	20.54	7.05	1.09	1.32	11.26	2.86	0.52	0.90	0.01

La Tabla 9 muestra la composición química de la EGAH, de acuerdo con los resultados, la escoria se encuentra dentro del promedio reportado en la literatura, en donde la mayor concentración de óxidos se encuentra en la calcita (30-50%) seguido por la sílice (27–42% SiO₂), alúmina (5–33% Al₂O₃), y óxido de magnesio (0-21 MgO). Como se mencionó anteriormente la composición química de esta varía dependiendo la fuente de hierro mineral, la composición del fundente de piedra caliza y la composición del coque^{35,26}.

Tabla 9. Composición de la EGAH.

Composición química									
SiO₂	CaO	Al₂O₃	MgO	SO₃	TiO₂	MnO	K₂O	Fe₂O₃	Na₂O
39.36	37.47	9.11	5.02	2.91	2.63	0.99	0.90	0.81	0.52

4.1.2 Distribución de tamaño de partícula

La finura de los materiales es de las propiedades físicas más importantes, ya que esta nos ayuda a controlar la reactividad de los materiales cementicios suplementarios como el metacaolín, la ceniza volante y la escoria granulada de alto horno, al tener un material más fino, este ayuda al desarrollo de la resistencia en materiales cementantes tales como los materiales activados alcalinamente¹³³.

A continuación, se muestran los resultados de distribución de tamaño de partícula (DTP) de las materias primas utilizadas en la fabricación de las pastas de materiales activados alcalinamente, para esto se utilizó un equipo espectrómetro de rayo láser marca Microtrac S3500.

En la Figura 18 se observan las gráficas de la DTP del MK, CV y la EGAH, de acuerdo con los resultados se pudo observar que, la escoria tiene un tamaño de partícula promedio de 16.89 μm , la ceniza volante 74.89 μm , y el metacaolín de 20.52 μm , lo que indica que tanto la escoria como el metacaolín tienen tamaños de partícula más pequeños comparado con la ceniza volante, en donde el área superficial de ambos es mayor y por ende tienen mayor área de reacción.

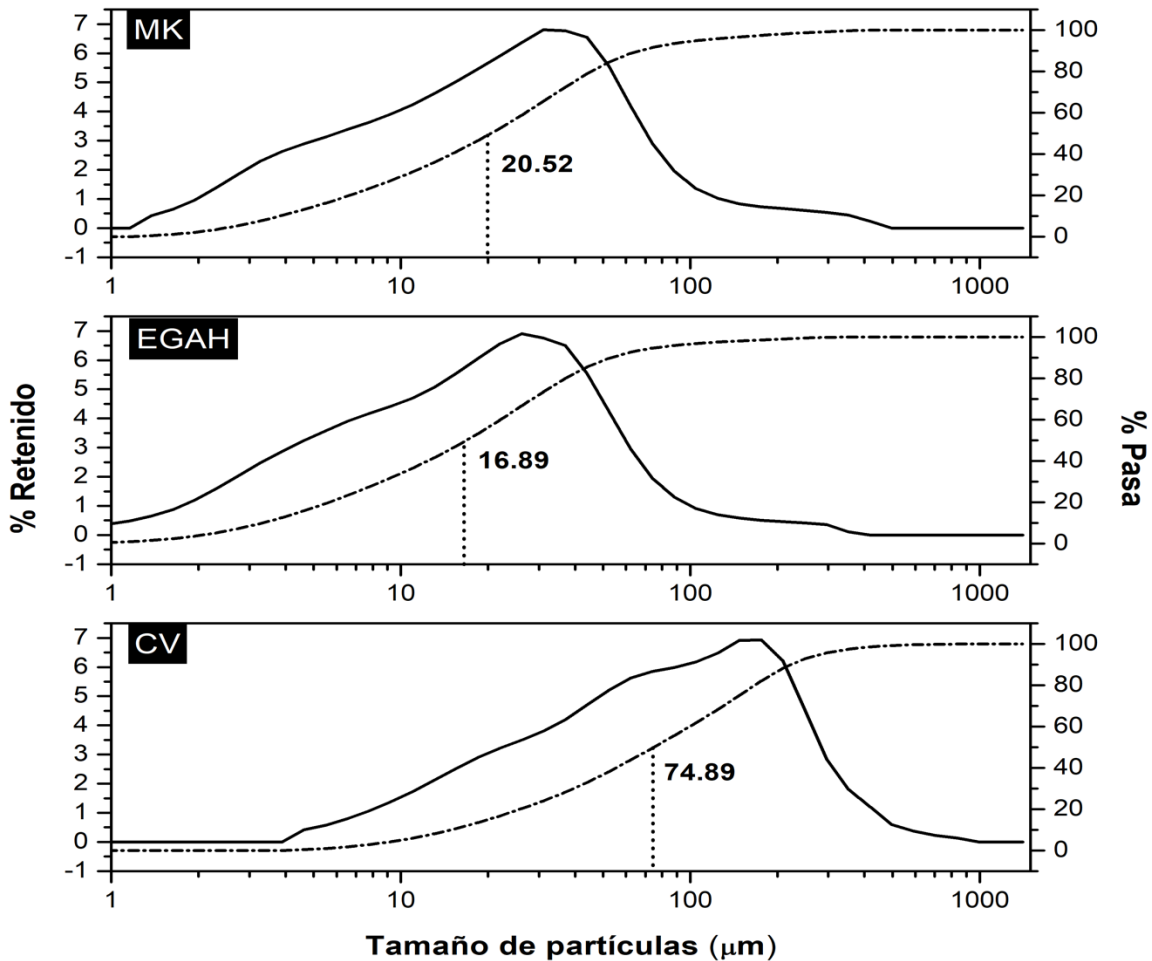


Figura 18. DTP Materia prima; EGAH, CV, MK.

4.1.3 Blaine

Mediante Blaine se analizó el área superficial de la materia prima, que es el área de una unidad de masa, esta mide la resistencia al flujo de aire de las partículas de cemento compactadas de dimensiones y porosidad conocidas, el tiempo que tarda una cantidad determinada de aire, la superficie específica del material comúnmente se le denomina finura de Blaine, para esto, se utilizó la técnica de la normativa ASTM C-204 y se presentan los resultados en la tabla 10 de los materiales utilizadas para la fabricación de los MAA.

Tabla 10. Finura Blaine.

ASTM C-204	
CV-1	366 m ² /kg
CV-N	345 m ² /kg
CV-ML	307.7 m ² /kg
MK	250 m ² /kg
EGAH	312.7 m ² /kg

Se pudo observar que en las cenizas volantes el mínimo el área específica superficial fue de 307.7 m²/kg (CV-ML) y el máximo de 366 m²/kg (CV1), de acuerdo con la literatura, se han encontrado valores mínimos de 366 m²/kg para ceniza volantes bituminosas hasta valores altos 366 m²/kg de cenizas volantes de lignitas, por lo que se encuentran dentro de los valores reportados en la literatura³⁵, sin embargo, el área superficial de las cenizas volantes normalmente se encuentra entre un rango de 300 a 500 m²/kg¹³⁴.

Para el caso de la EGAH, en conformidad con lo reportado en la literatura los valores para esta se encuentran en el rango de los 4000 and 6000 cm²/g (400 a 600 m²/kg), por lo que la EGAH utilizada, tiene un área superficial más pequeña.

Por otro lado, para el caso del metacaolín, se encontró que el área superficial es más pequeña (250 m²/kg), lo que indica que el ritmo de disolución en la síntesis de las pastas de los MAA aumentará, reflejándose en un incremento de la actividad puzolánica, además que facilitará a la nucleación y el crecimiento de los productos

de reacción para el caso de los geopolímeros con un 100% de MK de precursor en la mezcla¹³³.

4.1.4 Difracción de rayos x

Posteriormente se realizó un análisis por difracción de rayos x al caolín, antes y después de su tratamiento térmico, para observar la descomposición del caolín y la existencia de fases cristalinas, según los resultados obtenidos, se pudo observar claramente en la Figura 19 en el difractograma, que tras el proceso de tratamiento térmico, las reflexiones principales de la caolinita se desvanecen, permaneciendo únicamente las reflexiones del cuarzo SiO_2 (PDF 00-101-1097), además, fue posible observar también un halo amorfo característico del MK entre el 15 y 35 en 2θ , cabe destacar que otra de las reflexiones que se observan fueron las de rutilo las cuales están presentes debido a la presencia de óxido de titanio en su composición química que se pudo obtener mediante FRX.

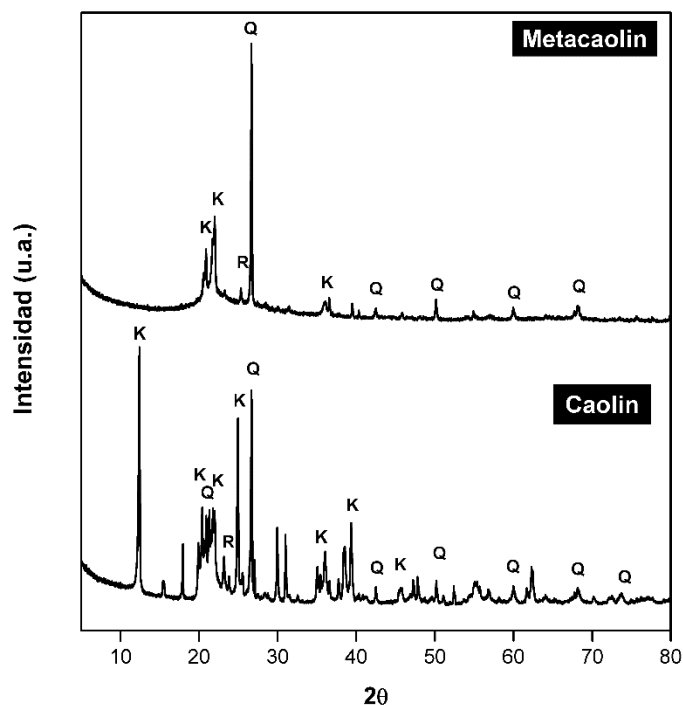


Figura 19. Difracción de rayos x del metacaolín (K= caolinita, Q= cuarzo, R= rutilo).

Las Figura 20 y Figura 21 se observan los difractogramas de las cenizas volantes, en la primera se muestra la CV proveniente de Coahuila y en la Figura 21 las CV provenientes de estados unidos, de acuerdo con los resultados, observó la existencia de las principales fases cristalinas como la mulita (PDF 00-154-9598) y el cuarzo (PDF 00-101-1097) que caracterizan a este tipo de materiales. Cabe destacar que en las cenizas provenientes de USA, para el caso de la CV-ML que tiene alto contenido de calcio se encontraron las fases calcita (PDF 00-900-6730) y cancrinita (perteneciente al grupo ABC-6 zeolita, PDFs 00-901-6613, 98-001-8104) [135], por otro lado, para la CV-N se observó claramente en el difractograma la fase hematita (PDF 00-901-4880), debido a su alto contenido de hierro en su composición química (20%), además se observó la fase anhidrita (PDF 00-900-4096).

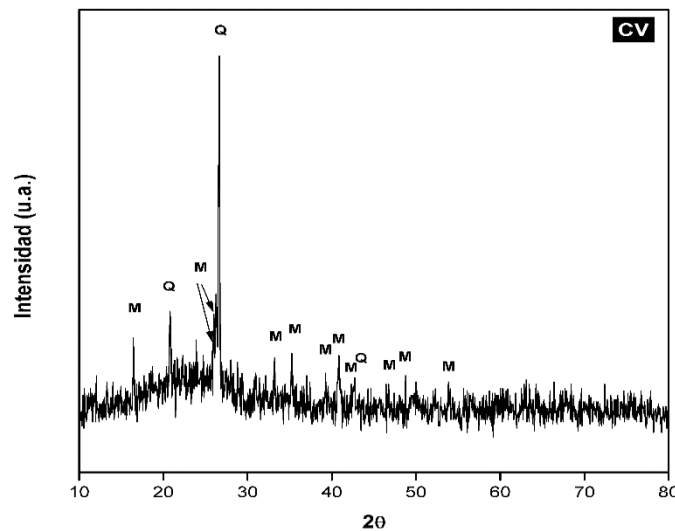


Figura 20. Difracción de rayos x ceniza volante (M= mulita, Q= cuarzo).

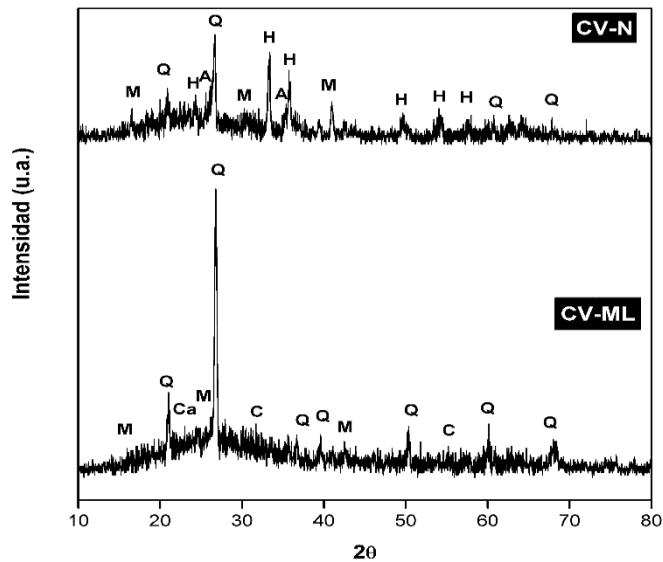


Figura 21. Difracción de rayos x ceniza volante USA (M= mulita, Q= cuarzo, H= hematita, Ca= cancrinita, C= calcita, A= anhidrita).

Por otro lado, en la Figura 22 el difractograma de la EGAH muestra los resultados de DRX, resultando en la aparición de fases cristalinas como la calcita (PDF 00-900-6730) que es característica en las escorias, debido a su alto porcentaje de óxido de calcio (37.47% obtenido por FRX), además se observó akermanita $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (PDF 00-035-0592) la cual junto con la merwinita es uno los productos de descomposición del grupo de la melilita¹³⁶.

Cabe destacar que predomina la presencia de un halo amorfo entre 20-40° 2θ que es característica en este tipo de escorias, producido durante el enfriamiento rápido de esta al salir del horno.

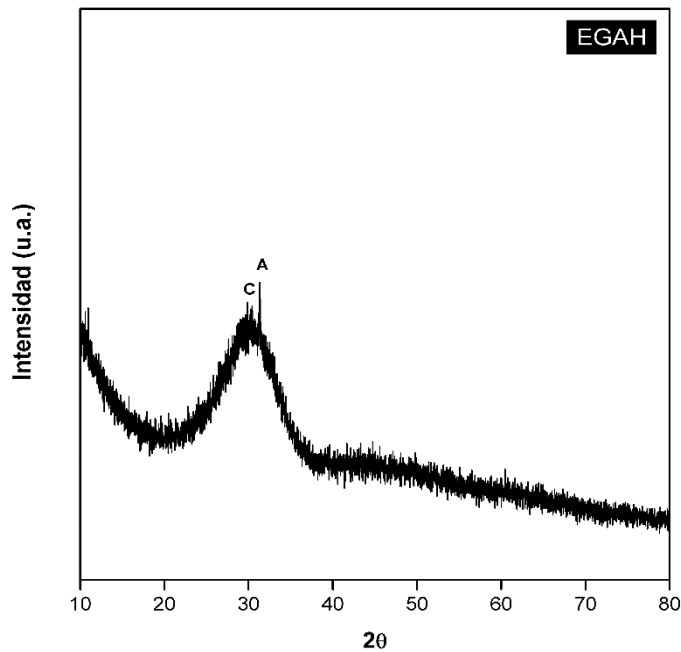


Figura 22. Difracción de rayos x de la escoria (C= calcita, A= akermanita).

El difractograma de las nanopartículas de óxido de Zinc (PDF 01-079-2205) se muestra en la Figura 23, las cuales demostraron tener una estructura cristalina hexagonal del tipo wurzita, en donde los iones de O^{2-} se sitúan en la matriz hexagonal del empaquetamiento compacto de los sitios de la red, mientras que los iones de Zn^{2+} se sitúan en huecos tetraédricos alternativos. Además, se observaron las reflexiones características del óxido de zinc, en donde la mayor intensidad se observa en 36.25 en $2\theta^{137}$. Por otro lado, en el difractograma de la Figura 24 se encontraron reflexiones características de las nanopartículas de TiO_2 , claramente se pudieron observar, las fases como de rutilo en la región $27^\circ, 36^\circ 2\theta$ y anatasa en la región 25° y $37^\circ 2\theta$, cabe mencionar que la relación Anatasa-Rutilo es de 80%:20% y, además, los dos polimorfos presentan una estructura cristalina tetragonal^{138,139}.

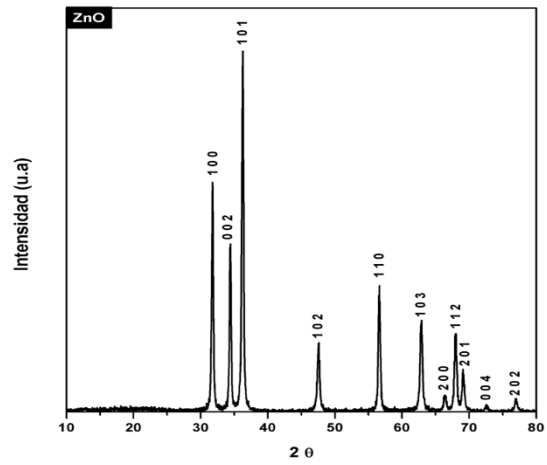


Figura 23. Difracción de rayos x de nanopartículas de ZnO.

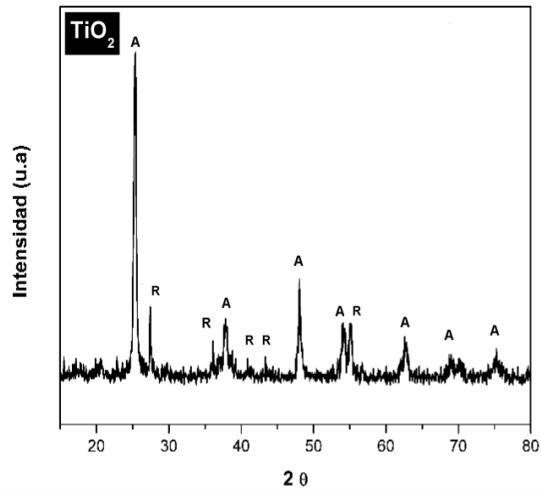


Figura 24. Difracción de rayos x de nanopartículas de TiO₂.

4.1.5 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopía infrarroja de reflectancia total atenuada (ATR)

Posteriormente, se analizó el caolín antes y después de su tratamiento térmico mediante FT-IR (véase Figura 25) según los resultados, los espectros revelaron que, al someter el caolín a tratamiento térmico, se observa una ruptura en las bandas ubicadas en la región de $3700-3600\text{ cm}^{-1}$, las cuales están asociadas a los enlaces OH. Este fenómeno se atribuye a la deshidroxilación experimentada por el caolín durante el proceso de calcinación.

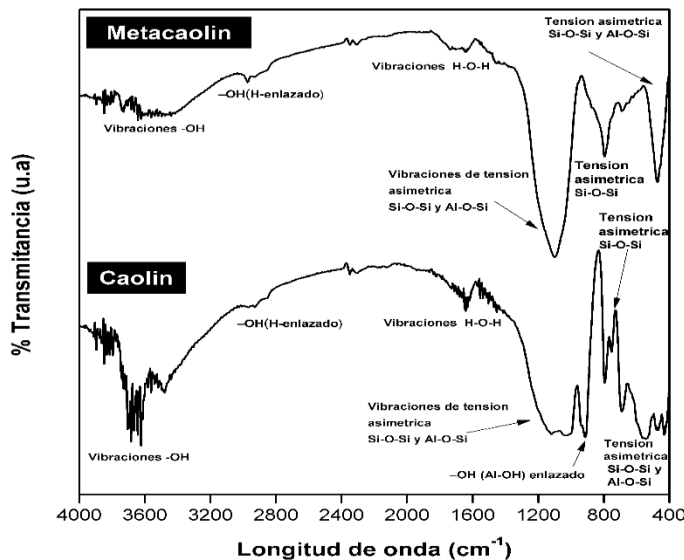


Figura 25. FT-IR metacaolín.

En relación con la ceniza volante, según los resultados obtenidos, se identificaron las bandas distintivas en la región de $500-400\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a los enlaces Si-O y Al-O. Estos enlaces son indispensables para la activación de la ceniza volante. (Figura 26).

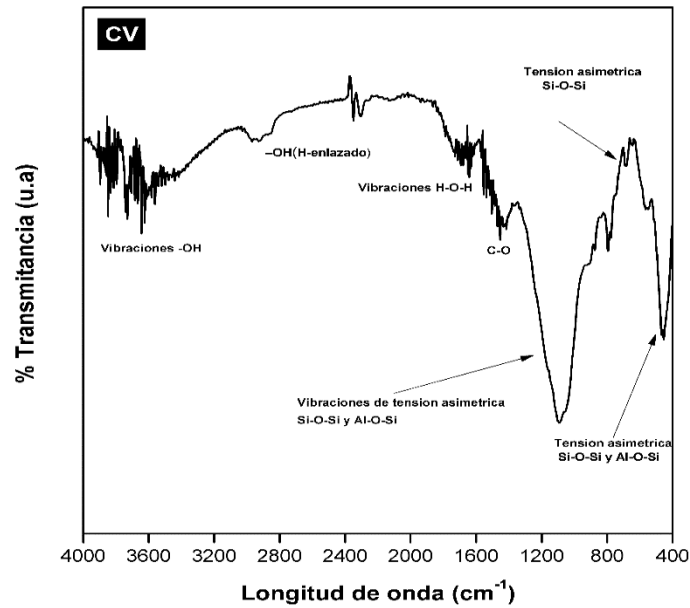


Figura 26. FT-IR ceniza volante.

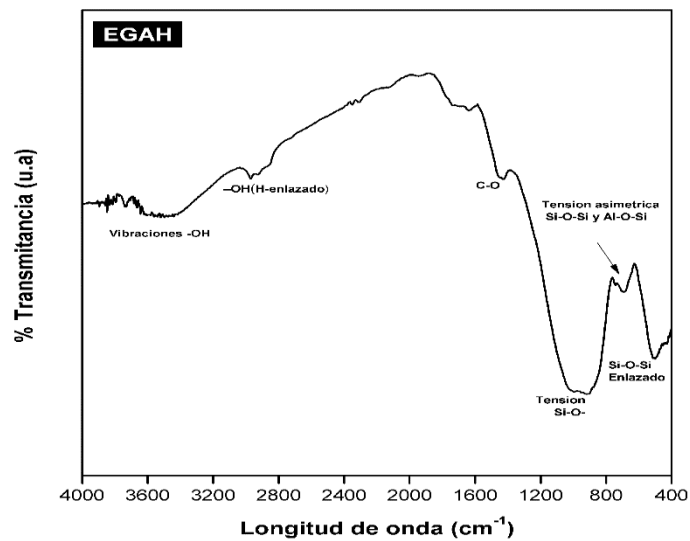


Figura 27. FT-IR escoria.

Por otro lado, la Figura 27 muestra la gráfica visual de FT-IR de la escoria granulada de alto horno, donde se pudo apreciar que tiene un comportamiento parecido a la ceniza volante y metacaolín en la región 500-400cm⁻¹ correspondientes a los enlaces O-Si-O y Si-, que son los enlaces importantes para que se propicie la formación de la escoria activada y por ende las reacciones de los materiales

activados alcalinamente. Otro de los puntos importantes es la presencia de una banda ubicada en la región 650cm^{-1} correspondiente al ion calcio, usualmente se encuentra en la región 654 cm^{-1} ¹⁴⁰.

Además, la Figura 28 muestra los resultados de ATR de la ceniza volante, la EGAH y metacaolín, según los resultados obtenidos, se observaron claramente las mismas bandas observadas mediante la técnica de FT-IR.

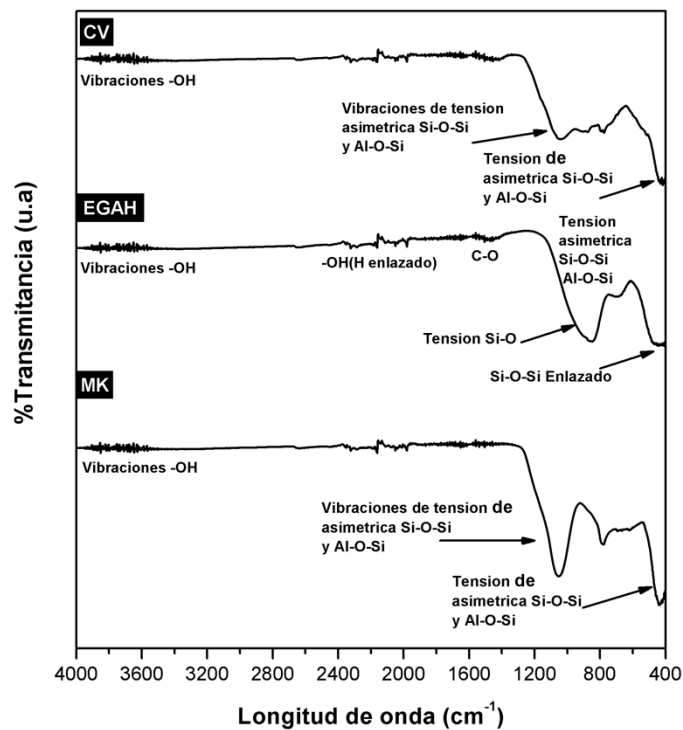


Figura 28. ATR-IR CV, EGAH y MK.

Tabla 11. Bandas de enlace características de los MAA^{124,141}.

Longitud de onda (cm ⁻¹)	Enlace
3700-3600	Vibraciones –OH
3600-2200	Tipo –OH(H-enlazado)
1700-1600	Vibraciones H-O-H
1460-1340	Presencia de Na ₂ CO ₃
1250-950	Vibraciones de tensión asimétrica Si-O-Si y Al-O-Si
1165-1100	Tensión asimétrica Si-O-Si
1115-1140	Tensión asimétrica Si-O-Si
1077	Tensión asimétrica Si-O y Al-O-Si
980-950	Tensión Si-O (Si-O-R ⁺)
900- 913	Banda de enlace –OH (Al-OH)
882	Tensión Si-O y enlace –OH (Si-OH)
870 y 702	Presencia de Na ₂ CO ₃
800	Vibraciones de AlO ₄
798	Tensión asimétrica Si-O-Si
727-620	Tensión asimétrica Si-O-Si y Al-O-Si
561	Tensión asimétrica Al-O-Si
466	Enlaces Si-O-Si y O-Si-O

4.1.6 Microscopía electrónica de barrido

Por microscopía electrónica de barrido se analizó la morfología del metacaolín, la cual se puede observar en la micrografía (Figura 29) partículas esponjosas irregulares. Con un tamaño de partícula promedio de 20.52 μm (DTP).

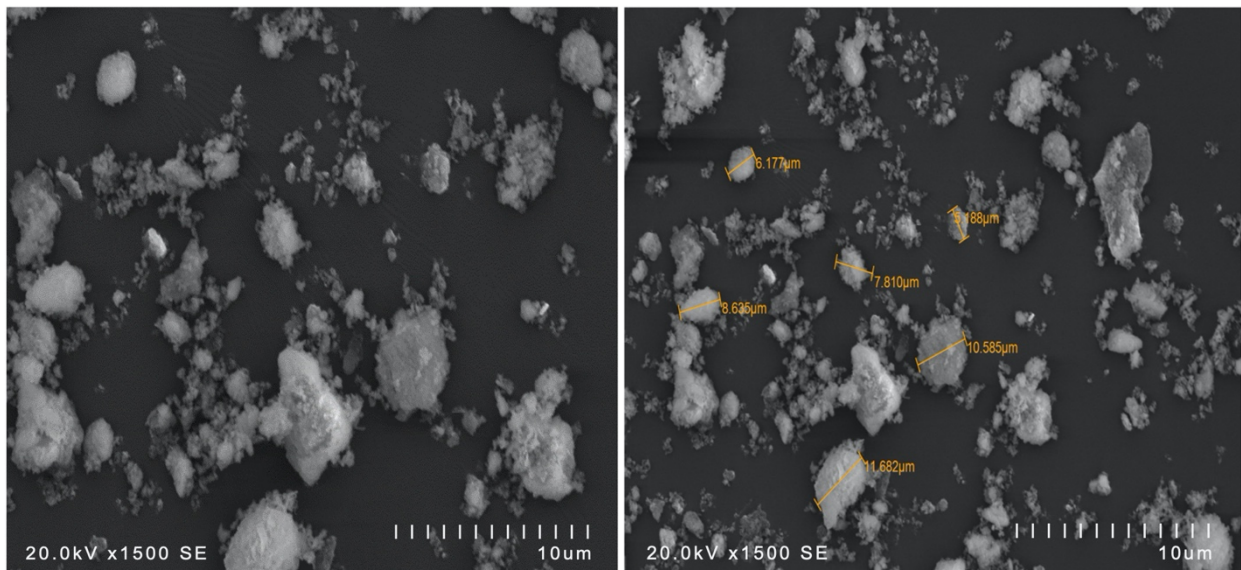


Figura 29. Microscopía electrónica de barrido metacaolín.

La morfología de la ceniza volante se puede observar en Figura 30, en donde se observan que las partículas son esferas sólidas, también se pueden observar cenosferas las cuales están huecas. En cuanto a la ceniza CV-ML, se observan partículas en forma de plenosferas que son esferas que contienen esferas menores¹³⁴.

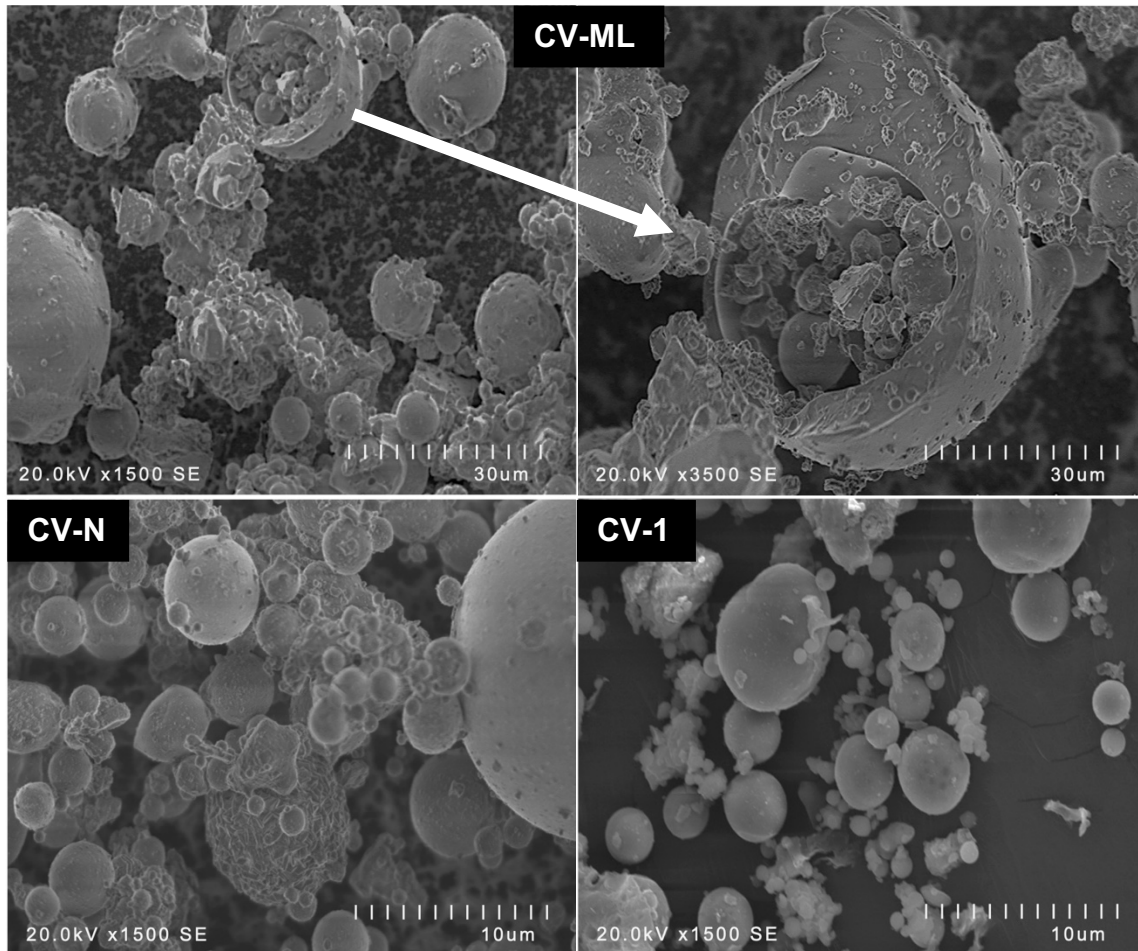


Figura 30. Microscopía electrónica de barrido ceniza volante (CV-1, CV-N, CV-ML).

Por otro lado, la Figura 31 muestra la micrografía de la escoria granulada de alto horno, en donde es posible notar la presencia de partículas angulares.

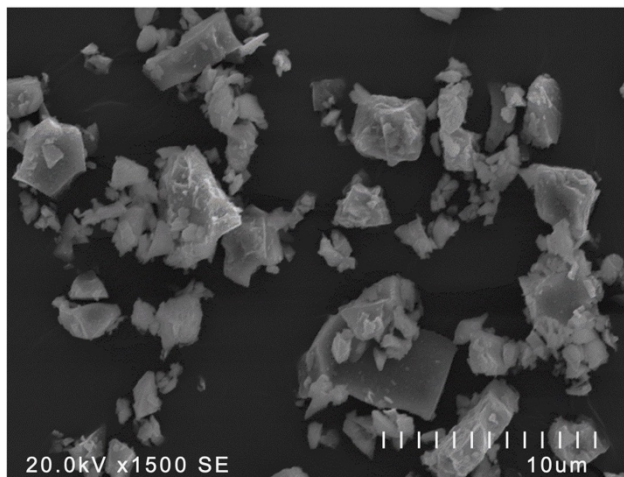


Figura 31. Microscopía electrónica de barrido de la escoria.

4.2 RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN

Se realizaron los ensayos de resistencia a la compresión de acuerdo con la normativa ASTM C-109 en un equipo de compresión ELE International modelo 1913B0001, los resultados se muestran en la Tabla 12 y en las Figura 32 y Figura 33.

La Figura 32 (a), se observan los resultados de resistencia a la compresión de los sistemas 25:75 MK-EGAH a diferentes porcentajes de nanopartículas de óxido de titanio y óxido de zinc, se pudo observar que la mayoría de las muestras a excepción de la muestra S-4 presentaron resistencias mayores a los 40 MPa a 28 días (muestra S-2 50.17 MPa), comparado con la resistencia del cemento Portland ordinario¹³⁴, además cabe resaltar que las muestras curadas a 90 días presentaron un mejoramiento en el desarrollo en la resistencia a compresión, obteniendo valores máximos de 70.20 MPa en la muestra S-4, demostrando que a edades tempranas los materiales activados alcalinamente con adición de nanopartículas no alcanzan su máxima resistencia, sin embargo, cuando se incrementa el tiempo de curado y aumentando el contenido de nanopartículas de TiO_2 la resistencia aumento hasta un 57%, indicando que las nanopartículas actúan como sitios de nucleación

adhiriéndose en los microporos, obteniendo una estructura más densa y compacta lo que ayuda al aumento de resistencia a la compresión¹¹.

La Figura 32 (b), muestra la gráfica de resistencia para los sistemas 50:50 MK y EGAH con 0%, 1% y 2% de nanopartículas de TiO₂ y ZnO, de acuerdo con los resultados se observó una disminución del 37% de resistencia a 7 días de curado de la muestra S-10 con 2% de nano-ZnO (16.12 MPa), comparada con la muestra sin adición de nanopartículas (25.53 MPa). Cabe destacar que, la muestra con 1% de nano-TiO₂ (S-7) desarrollo la mayor resistencia a 90 de días de curado con 49.84 MPa comparado con la resistencia a temprana edad (7 días) de 19.45 MPa, indicando que las nanopartículas de dióxido de titanio ayudan al refinamiento de la microestructura permitiendo el buen desarrollo de las propiedades mecánicas, disminuyendo las microgrietas en la matriz¹⁴², cabe mencionar que se ha demostrado que ayudan al aumento y desarrollo de productos de hidratación (geles C-S-H y C-A-S-H)¹¹.

Por otro lado, en la Figura 32 (c), se puede observar que para los sistemas 75:25 MK-EGA, las muestras con 0% de nanopartículas presentaron un desempeño superior en el aumento de la resistencia a la compresión a 90 días obteniendo valores de 40.04 MPa, comparado con los sistemas con 1 y 2% de nano-TiO₂ y Nano-ZnO. En los sistemas con adición de nanopartículas de titanio se observó un comportamiento favorable con el incremento de 1 a 2% de nanopartículas del 28% a 7 días de curado y un 8% a 90 días de curado. Es importante mencionar que, al comparar los sistemas S-14 y S-15 (2% nano-TiO₂ y 2% nano-ZnO respectivamente), se observó una disminución del 20% de la resistencia a 90 días de curado para el caso de la muestra S-15, cabe mencionar que a edades tardías (90 días) presentaron un aumento de la resistencia del 13% comparado con edades tempranas (7 días), demostrando que las nanopartículas de ZnO inhiben la hidratación de los productos de reacción a edades tempranas¹⁴³.

Los resultados de los sistemas binarios de MAA fabricados a partir de ceniza volante/escoria granulada de alto horno se muestran en la Figura 33.

La Figura 33 (a), contiene los resultados de los sistemas 75:25 EGAH-CV con 0%,1% y 2% de nanopartículas de TiO₂ y ZnO, donde claramente pudo observar

que, a edades tardías (90 días) alcanzan su máxima resistencia con valores en la muestra S-20 de 75.85 MPa. Es importante remarcar que se evidenció en todas las muestras una tendencia de aumento de resistencia a la compresión al incrementar el tiempo de curado, tal es el caso de la muestra S-20 en donde se apreció un aumento del 16% en su resistencia mecánica, por otro lado, la muestra S-16 sin adición de nanopartículas es la que presentó un mayor porcentaje de aumento del 54% de resistencia a la compresión de 7 a 90 días de curado. Cabe mencionar que, se observó un mejor desarrollo en la resistencia en las muestras con adición del 2% nanopartículas de TiO_2 y ZnO , alcanzando resistencias de 71.49 MPa y 75.85 MPa respectivamente.

En la Figura 33 (b) se muestran los resultados de resistencia para los sistemas 50:50 EGAH-CV, en donde claramente se presentó una disminución en la resistencia al reducir el porcentaje de escoria, comparado con los sistemas 75:25 EGAH-CV, además, se observó una reducción de la resistencia para los sistemas S24 y S25 del 32 y 28% respectivamente comparado con el sistema S21 el cual no tiene adición de nanopartículas, lo que indica que al disminuir el porcentaje de Ca^+ en los materiales activados alcalinamente inhibe el desarrollo de los geles C-S-H y C-A-S-H no permitiendo el desarrollo de estructuras más densas y compactas, provocando una disminución en sus propiedades físico-mecánicas, ya que el calcio desempeña una función crucial en el proceso de geopolimerización determinando los productos de reacción y las propiedades físicas de los productos finales de hidratación¹⁴⁴. Cabe resaltar que se observa un mejor comportamiento de los MAA con adición de 2% nanopartículas de ZnO (S-25), comparado con los que contienen nano- TiO_2 (S-24) observándose una reducción del 7% de su resistencia a la compresión en un tiempo de curado de 90 días.

Además, la Figura 33 (c), muestra las gráficas de los resultados de resistencia a la compresión a 7, 28 y 90 días de los sistemas 25:75 EGAH-CV con 0%, 1% y 2% de nanopartículas de TiO_2 y ZnO , los resultados indicaron que, al igual que los sistemas 50:50 EGAH-CV se observó una reducción de resistencia del 46% en la muestra S-26 comparada con la S-16 a 7 días de curado, que contiene un 75% de escoria granulada de alto horno. Cabe mencionar que en estos sistemas de escoria-ceniza

volante se observó un mejor comportamiento en la resistencia a la compresión a edades tempranas al adicionar nanopartículas de ZnO, sin embargo, comparado con los sistemas 75:25 EGAH-CV la reducción del contenido de Ca⁺ en los materiales activados alcalinamente, inhibe el crecimiento y la nucleación del gel C-(N)-A-S-H¹¹¹, y por ende una disminución en su resistencia.

Tabla 12. Resultados de resistencia a la compresión de los materiales activados alcalinamente.

Resistencia a la compresión (MPa)			
Sistema	7 días	28 días	90 días
S-1	30.15	47.24	61.11
S-2	33.05	50.17	61.60
S-3	30.49	43.70	69.29
S-4	36.71	35.32	70.20
S-5	40.22	42.50	43.54
S-6	25.53	35.34	49.77
S-7	19.45	35.71	49.84
S-8	29.57	33.67	40.46
S-9	25.04	39.46	48.58
S-10	16.12	25.89	28.38
S-11	28.39	29.21	40.04
S-12	25.70	34.07	34.30
S-13	25.22	29.32	30.92
S-14	35.72	34.24	37.15
S-15	26.56	27.63	29.90
S-16	23.70	42.11	51.42
S-17	61.34	60.98	67.67
S-18	61.38	64.83	61.94
S-19	57.25	57.23	71.49
S-20	63.45	69.31	75.85
S-21	49.75	58.30	60.36
S-22	32.01	38.83	43.96
S-23	31.25	33.97	40.45
S-24	32.94	37.28	40.90
S-25	33.94	34.10	43.76
S-26	27.53	32.74	26.79
S-27	26.75	32.56	33.01
S-28	31.33	27.15	32.68
S-29	24.59	25.60	34.74
S-30	26.81	31.10	34.02

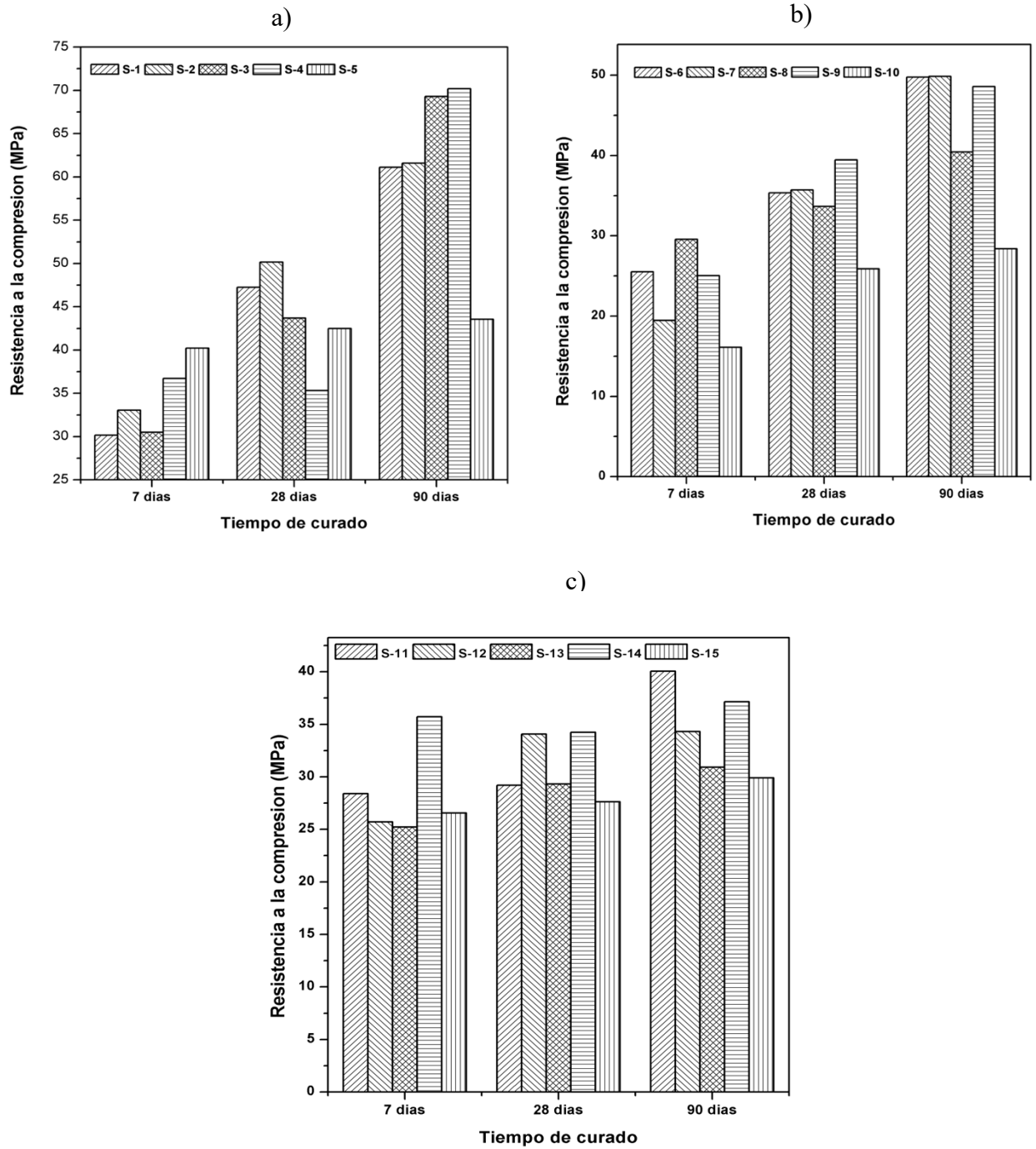


Figura 32. Resistencia a la compresión de sistemas a) 25:75 MK-EGAH, b) 50:50 MK-EGAH, c) 75:25 MK-EGAH.

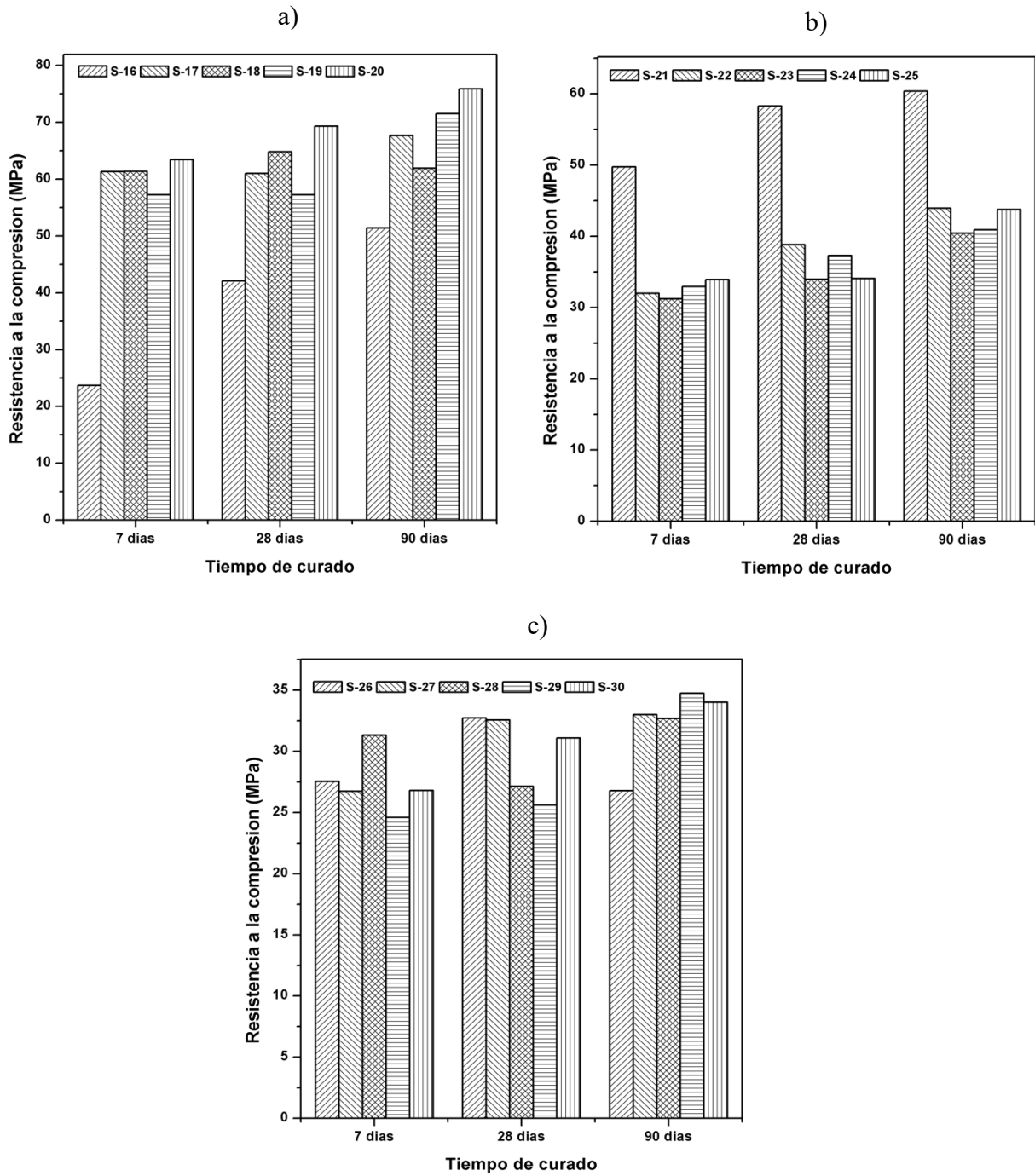


Figura 33. Resistencia a la compresión de sistemas a) 75:25 EGAH-CV, b) 50:50 EGAH-CV, c) 25:75 EGAH-CV.

Las muestras de ceniza volante activada alcalinamente CAA (S31 a S36), se ensayaron a las edades de curado de 7 y 28 días, en una máquina de resistencia a la compresión con una capacidad de 15 toneladas. En base con los resultados, (ver Figura 34 y Tabla 13) se pudo observar que, los sistemas de ceniza activada con alto contenido en calcio mostraron mayor resistencia (29.12 MPa) que las mismas con menor contenido, que mostraron un 66% menos de resistencia a los 28 días de curado. Este comportamiento podría deberse a la presencia de calcio que permite la formación de fases como un gel semicristalino C-S-H bajo en Ca^{+2} , coexistiendo con el gel N-A-S-H, y el hidrato de aluminosilicato cálcico (C-A-S-H), donde el Ca^{+2} se une en la red N-A-S-H contribuyendo al desarrollo de la resistencia a compresión¹⁴⁵.

De acuerdo con diversos estudios⁶⁷, se ha demostrado que la aparición de geles de unión con diferentes fases hidratadas y partículas sin reaccionar promueve la formación de fases homogéneas y matrices geopoliméricas densas que ayuda a mejorar la resistencia de las cenizas activadas. Además, se pudo observar un incremento de la resistencia a la compresión en las cenizas volantes de alto contenido en calcio con adición de nanopartículas de ZnO hasta un 33% a los 28 días de curado, esto puede explicarse porque la adición de nanopartículas mejora su resistencia mecánica debido a que las nanopartículas pueden actuar como relleno reduciendo la porosidad y mejorando su densidad¹⁴⁶. Por otro lado, se observó claramente una disminución de la activación alcalina de las cenizas volantes con alto contenido en hierro. Fernández y colaboradores¹⁴⁷, encontraron que, la activación alcalina en las cenizas volantes con alto contenido en óxido de hierro presentaba una menor resistencia a la compresión debido al alto contenido de fase cristalina en su estructura, lo que resultaba en una reducción de la capacidad de reactividad de las cenizas.

Tabla 13. Resultados de resistencia a la compresión de las cenizas activadas alcalinamente.

Resistencia a la compresión sistemas CAA (Mpa)		
Sistema	7 días	28 días
S-31	10.0	11.1
S-32	3.92	3.99
S-33	5.00	6.48
S-34	26.98	29.12
S-35	31.54	35.23
S-36	39.37	43.57

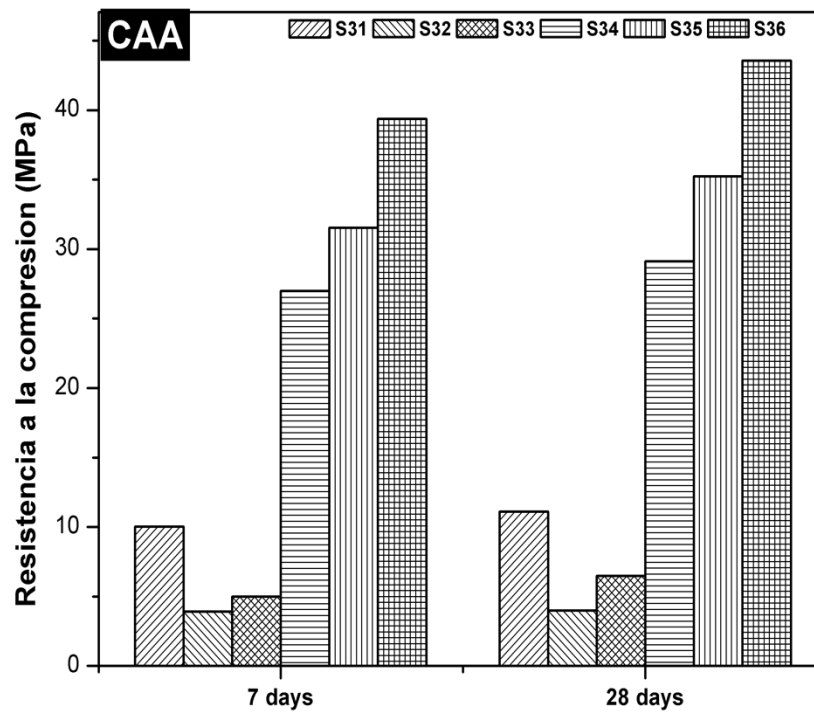


Figura 34. Resistencia a la compresión de sistemas de ceniza volante activada alcalinamente.

4.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se analizaron las muestras de pastas de los MAA a edades de curado de 7 y 90 días, los resultados se observan en las Figura 35 y Figura 36.

En la Figura 35 se muestran los resultados de los sistemas de pastas con escoria granulada de alto horno y metacaolín con diferentes porcentajes de precursor 25:75, 50:50 y 75:25 MK-EGAH respectivamente y con la adición de nanopartículas de TiO_2 y ZnO con 0% y 2%. Para todos los sistemas se pudo observar una reflexión ubicada en 26.6° en 2θ con un 100% de intensidad correspondiente a cuarzo (PDF 01-078-1252) con una estructura hexagonal, también se observó una reflexión en 30° en 2θ correspondientes al desarrollo de fases de gel C-A-S-H (carbonato de calcio CaCO_3 , PDF 01-0791454).

Por otro lado, claramente se observó un halo amorfo en la región $25-45^\circ 2\theta$ correspondiente a la formación de gel aluminosilicatos, es importante mencionar que las reflexiones ubicadas entre 20 y $40^\circ 2\theta$ están asociadas con una mayor producción de producto de reacción amorfo, que muy probablemente se deba al gel de hidrato de aluminosilicato de sodio y de igual manera se observa que el halo ubicado entre 35° y $50^\circ 2\theta$ indica el desarrollo de fases de gel CASH¹⁴⁸, además, en todos los sistemas EGHAH-MK se observó claramente una reflexión ubicada en la región $21.9^\circ 2\theta$ correspondiente a la estilbita proveniente del grupo de las zeolitas (aluminosilicato de calcio-sodio hidratado PDF 00-003-0269)¹⁴⁹.

En las muestras S4 de 7 y 90 días de curado se detectó en el difractograma, que al adicionar nanopartículas de TiO_2 , aparece una reflexión ubicada en la región $25.37^\circ 2\theta$ que corresponde a la fase anatasa el cual es un polimorfo del dióxido de titanio en forma cristalina tetragonal (PDF 01-073-1764), cabe mencionar que las nano- TiO_2 de acuerdo con EVONIK¹³⁹ tienen una relación 80:20 Anatasa-Rutilo, predominando más la fase anatasa en los sistemas activados alcalinamente.

Además, los resultados de los sistemas de pastas con diferente porcentaje de CV-EGAH 25:75, 50:50 y 75:25 con y sin la incorporación de nanopartículas de TiO_2 y ZnO son presentados en la Figura 36. Para todos los sistemas binarios CV/EGAH se observó una reflexión entre el 15° y 29° en 2θ que corresponde a la cancrinita

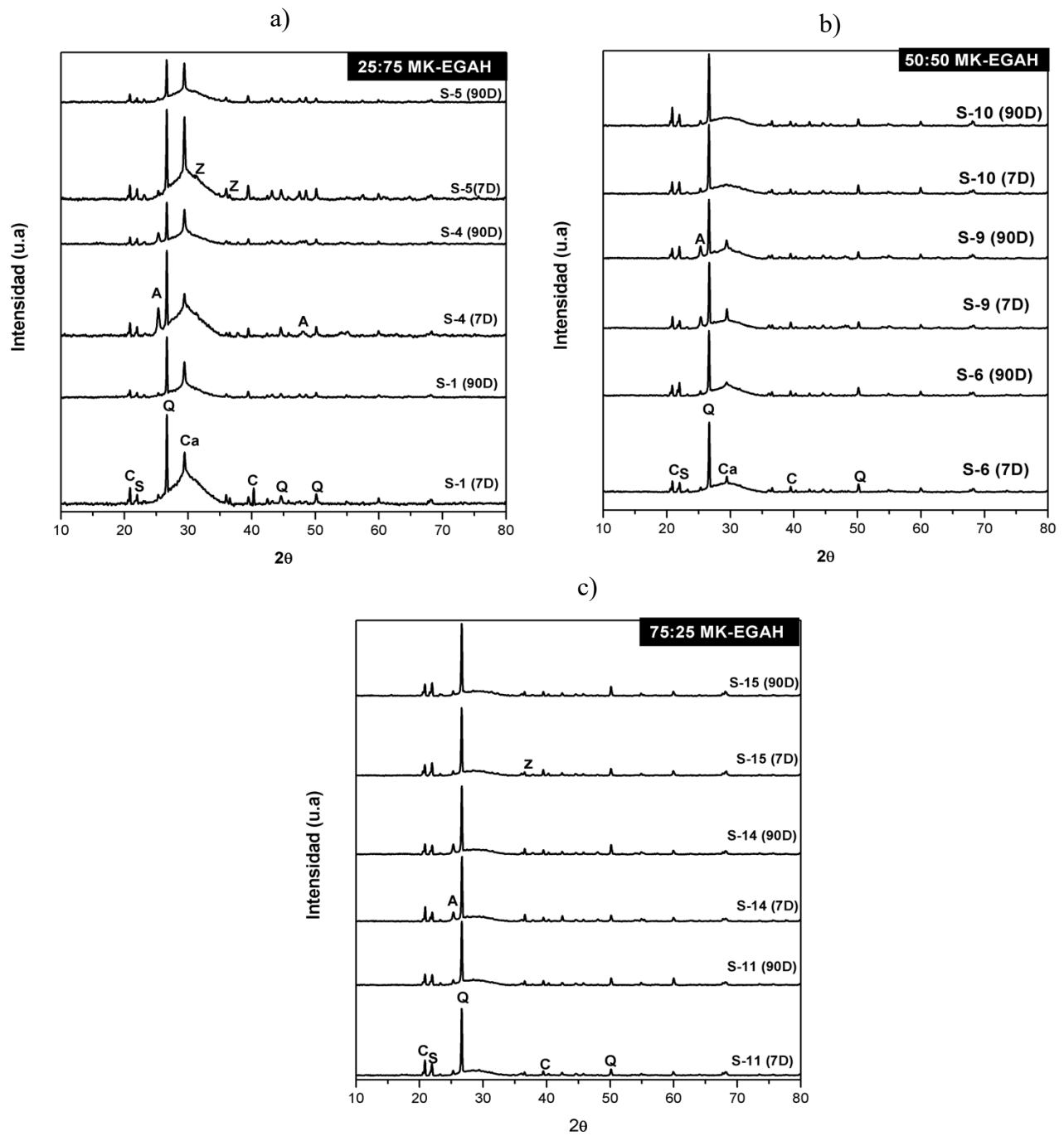
($\text{Na}_6\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}\text{Ca}_{1.5}(\text{CO}_3)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_2$, PDF 01-084-0516). Además, en los sistemas binarios con mayor porcentaje de escoria (75%,50%), se encontró una reflexión con mayor intensidad comparada con los sistemas con 25% de EGAH en 30° en 2θ correspondiente a calcita (carbonato de calcio CaCO_3 , PDF 01-0791454).

Cabe mencionar que, en el difractograma se observó una fase en la región 26.26° en 2θ correspondiente a la mulita ($\text{Al}_{4.59}\text{Si}_{1.41}\text{O}_{9.7}$ PDF 01-079-1455) la cual proviene de la ceniza volante.

Al igual que los sistemas MK/EGAH se encontró, una reflexión ubicada en la región 26.62° en 2θ correspondiente al cuarzo proveniente de a ceniza volante (PDF 01-078-1252).

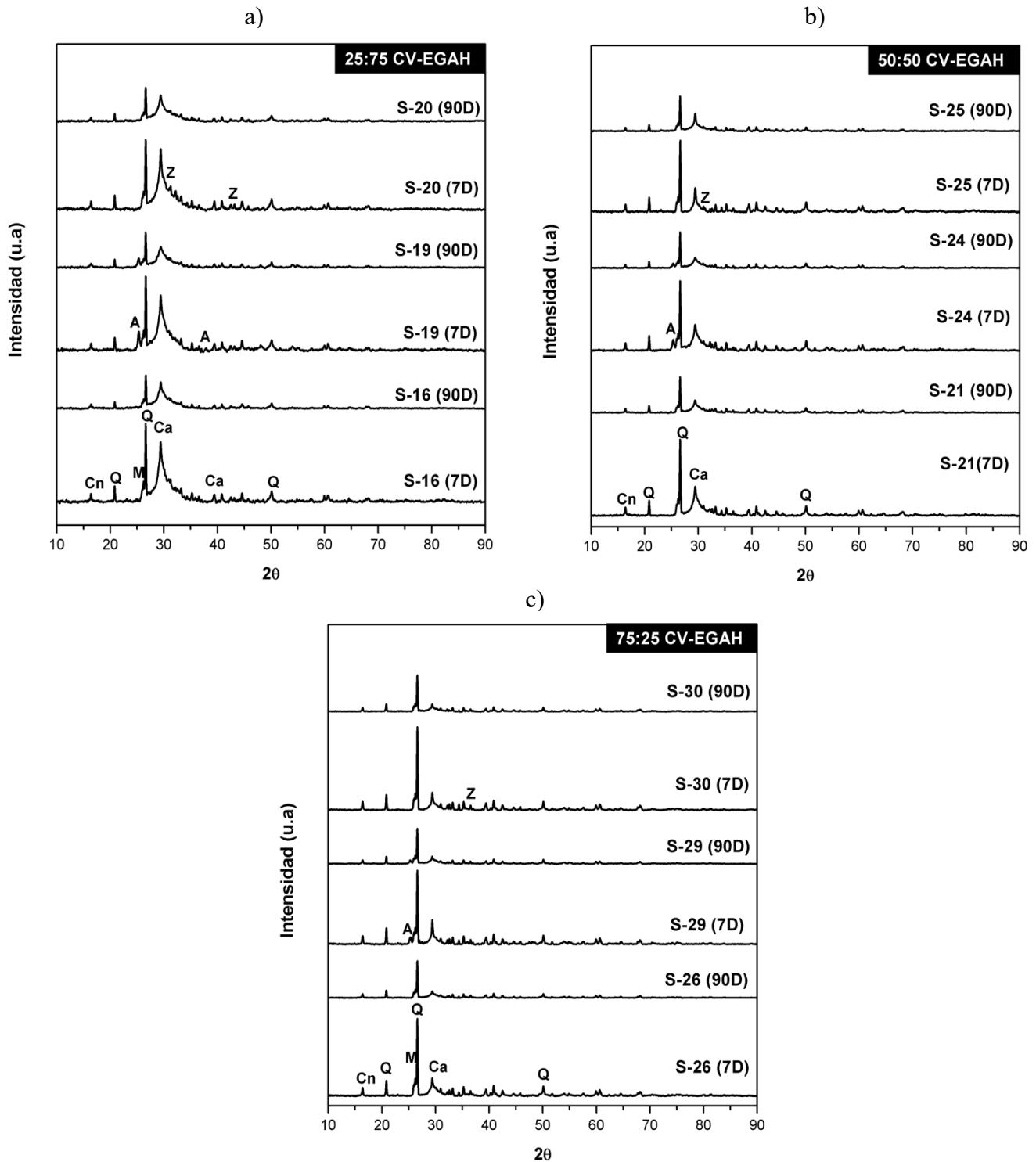
Bhagath y colaboradores encontraron que al activar la ceniza volante es visible un desplazamiento del halo ubicado en la región entre 15° y 30° 2θ el cual se asocia a los productos de reacción del sistema activado alcalinamente el cual propicia la formación de gel N-A-S-H. Además, ha sido comprobado que, el producto de reacción resultante de la activación alcalina es amorfo a los rayos X y el patrón de difracción del producto de reacción se solapa parcialmente con el patrón de difracción de la porción vítrea de las cenizas volantes¹⁴⁸.

En los sistemas de pastas S20 y S25, se pudo observar una fase correspondiente al óxido de zinc (zincita PDF 01-075-1526), lo cual es claramente observado en sus reflexiones ubicadas en la región 32° y 34.46° en 2θ .



A= Anatasa, Ca= Calcita, Q= Cuarzo, C= Caolinita, S=Stilbita, Z=Zincita

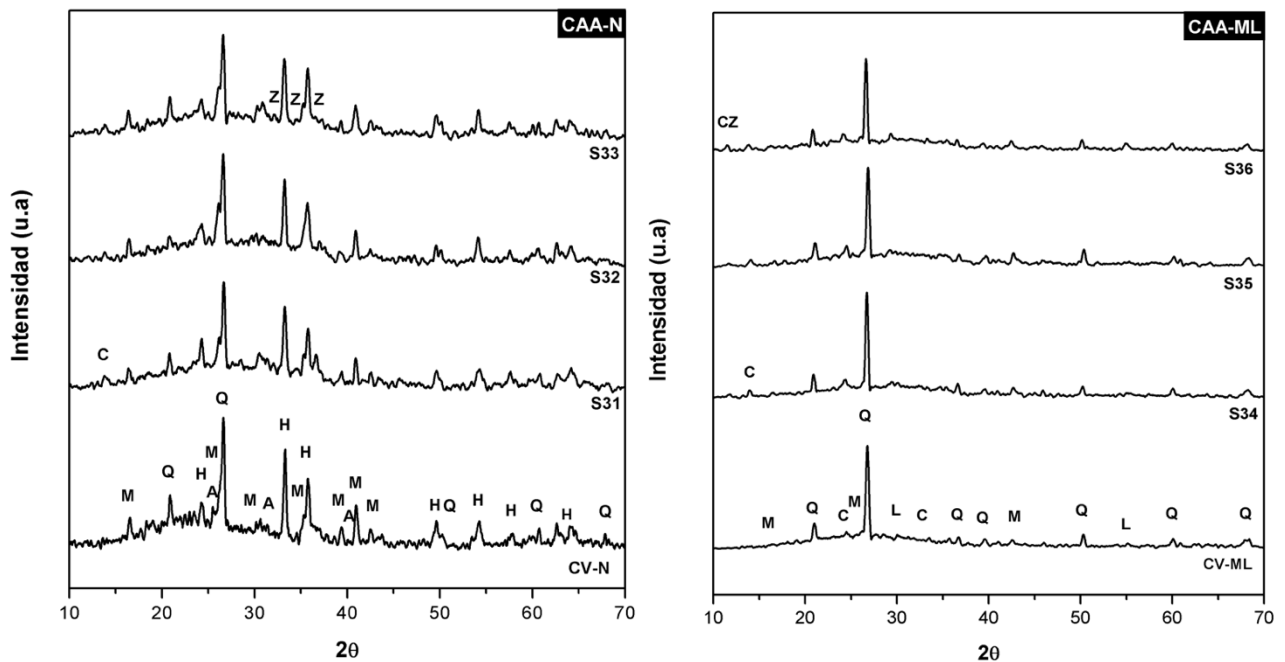
Figura 35. Difracción de rayos x en sistemas: a) 25:75 MK-EGAH, b) 50:50 MK-EGAH, c) 75:25 MK-EGAH.



A= Anatasa, Ca= Calcita, Q= Cuarzo, Cn= Cancrinita, Z=Zincita, M= Mulita

Figura 36. Difracción de rayos x en sistemas: a) 75:25 EGAH-CV, b) 50:50 EGAH-CV, c) 25:75 EGAH-CV.

Los sistemas de ceniza activada alcalinamente (CAA) se observan en la Figura 37, para todos los sistemas se visualizó la fase de silicato de sodio, además, se observó una fase de zincato cálcico en las cenizas volantes activadas con álcali con alto contenido en calcio. Esta fase se observa claramente en la muestra S36, que tiene la mayor cantidad de nanopartículas de ZnO. Esto podría deberse al elevado pH, que tiene una gran influencia en las nanopartículas de óxido de zinc. El óxido de zinc es un óxido anfótero y puede disolverse fácilmente en ácidos y bases, y como los geopolímeros necesitan un medio básico para reaccionar, se promueve la hidrólisis, creando hidróxido de zinc (ZnOH) en la superficie. Sin embargo, se ha observado que se produce un equilibrio entre las especies de ZnOH a concentraciones de 9M. Además, cantidades elevadas de nanopartículas de ZnO evitan una disolución importante de todas las especies¹⁵⁰.



A= Anhidrita, Ca= Calcita, Q= Cuarzo, C= Cancrinita, Z=Zincita, M= Mulita, H= Hematita, CZ= zincato de

Figura 37. Difracción de rayos x en sistemas de CAA.

4.4 Espectroscopía Infrarroja ATR

La espectroscopia infrarroja de reflectancia total atenuada con transformada de Fourier (ATR-FTIR) es utilizada para medir los cambios relativos de concentración de los principales grupos funcionales implicados durante las etapas iniciales de formación del gel geopolimérico, y permite realizar el análisis directo de las diferentes fases en la superficie de suspensiones y geles de geopolímeros parcialmente reaccionados⁶.

Los sistemas de pastas de materiales activados alcalinamente fueron analizados mediante ATR a 7 y 28 días de curado, los cuales se describen a continuación:

Los resultados de los análisis por ATR de los compuestos activados alcalinamente, que incluyen metacaolín y escoria granulada de alto horno. con 0% y 2% de nanopartículas de óxido de titanio y ZnO se presentan en la Figura 38, de acuerdo con los resultados de los espectros infrarrojo, para todos los sistemas MK-EGAH con diferentes porcentajes de precursor, a) 25:75%, b) 50:50% y c) 75:25% no se observaron cambios significativos con la adición de nanopartículas.

Cabe mencionar que después de la activación alcalina del metacaolín se observó un corrimiento en la región 1058 cm^{-1} correspondiente a los enlaces Si-O-T (tensión asimétrica) ubicados en la región entre los 1000 a 1080 cm^{-1} que indican la hidratación de los productos de reacción de los geopolímero además estos corresponden a la sustitución parcial del tetraedro SiO_4 por el tetraedro AlO_4 que generan un cambio en el entorno químico local del enlace Si-O, indicando un desorden general en la red Si(Al)-O-, que se ve reflejado en la amplia distribución de los sitios $\text{SiQ}^n(\text{mAl})$ en las cadenas moleculares poliméricas¹⁵¹.

En la Figura 38 a) se encontró, una banda en la región $870\text{-}872\text{ cm}^{-1}$, de acuerdo con Zhang y colaboradores¹⁵², estas bandas asociadas con los grupos OH al enlazarse con el silicio (Si) formando Si-OH, probablemente relacionado con los sitios Q^3 o solución activadora sin reaccionar.

Además, en la Figura 38 para los sistemas b, c se observaron bandas de enlace en la región $959\text{-}967\text{ cm}^{-1}$ que corresponden al estiramiento del enlace Si-O en las estructuras de Si-O-Na asociado con los álcalis presentes en la solución activadora, y los sitios Q^3 o menor subordinados desprotonados en la red del aluminosilicato

inmaduro¹⁵². De acuerdo con W. Mozgawa¹⁵³, la intensidad de las bandas localizadas en la región 960cm^{-1} provee información sobre el contenido de la fase vítrea en la estructura de la escoria, generalmente se encuentran en aluminosilicatos vitreos provenientes del grupo de las gehlenitas y melilitas.

Además, las bandas ubicadas en la región 976cm^{-1} , se les atribuyen a las vibraciones de estiramiento de enlaces Si-O ($\nu_3(\text{Si-O})$) en los tetraedros SiO_4 que comprenden al gel C-S-H y gel C-A-S-H⁵⁵.

Por otro lado, en todos los sistemas MK-EGAH (Figura 38), se observaron un rompimiento en las bandas de enlace ubicadas en 870cm^{-1} atribuidas a los enlaces C-O-C¹⁵⁴, en donde al disminuir la cantidad de precursor del 50 al 25% estas desaparecen, además, en la muestra S10 (50:50 MK-EGAH) se observó una disminución de esta banda al adicionar nanopartículas de óxido de zinc.

Cabe mencionar que las bandas ubicadas en la región 442cm^{-1} , y 460cm^{-1} corresponden a vibraciones de flexión de bandas de enlace O-Si-O⁵⁵.

Se observan los espectros infrarrojos de los sistemas ceniza volante/escoria granulada de alto horno con diferente porcentaje de precursor a) 25:75%, b) 50:50% y c) 75:25% CV: EGHAH respectivamente con adición de 0% y 2% de nanopartículas de óxido de titanio y óxido de zinc en la Figura 39.

Es fundamental destacar que, en la Figura 39 (a, b y c) se observaron bandas de enlace entre la región $943\text{-}956\text{cm}^{-1}$ correspondientes a las bandas de enlace Si-O-T, se observó un mayor desplazamiento en la Figura 39 b y c de las bandas de enlace, lo que indica una mayor concentración de ceniza volante, resultando en la formación de un gel de tipo álcali-aluminosilicato más reticulado, por lo que se concluye, que propicio la formación tanto del gel de aluminosilicato de calcio como el gel de tipo álcali-aluminosilicato (C-A-S-H y N-A-S-H)¹⁵⁵, además esta bandas son atribuidas a las vibraciones de los tetraedros $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$, y las vibraciones de estiramiento antisimétricas Si(Al)-O¹⁵³¹⁵⁶.

Las bandas de enlace observadas en la región $779\text{-}792\text{cm}^{-1}$ para la muestra S-24 y S-29 (Figura 39 b y c), corresponden a la existencia de cuarzo¹⁵⁷ en la ceniza volante.

Cabe mencionar que en la región 860 cm^{-1} se observaron bandas de enlace correspondientes a los enlaces de Si-O - puente Si-O (Si) y los enlaces Si-O-terminales ligados a las bandas de enlace ubicadas en la región $943\text{-}956\text{ cm}^{-1}$ estas bandas generalmente se forman cuando los tiempos de curado son largos, indicando que un avance en las reacciones de geopolimerización en donde el gel de aluminosilicato adquiere una estructura más ordenada, con un aumento del número de enlaces puente¹⁵⁷.

Las bandas encontradas en la región de los $1406\text{-}1460\text{ cm}^{-1}$ y $844\text{ a }872\text{ cm}^{-1}$ corresponden a los enlaces de tensión asimétrica O-C-O relacionados con la carbonatación de la muestra, que se forman con la preparación de materiales activados alcalinamente con alto contenido de álcalis (Na^+), que al estar libres pueden reaccionar con el CO_2 del ambiente¹⁴¹.

Cabe mencionar que, para cada uno de los sistemas, se observaron bandas de enlace en la región $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ corresponden a las vibraciones de enlace O-H, grupos hidroxilo que se encuentran en la superficie enlazados por hidrogeno en el agua absorbida ¹⁵⁴.

Es importante mencionar que, las bandas de enlace ubicadas en la región $430\text{-}460\text{ cm}^{-1}$ corresponden a las vibraciones de deformación interna de los enlaces T-O (T= Al, Si)¹⁵⁷.

Además, cabe destacar que, para todos los sistemas ceniza/escoria, no se detectaron alteraciones variaciones significativas en los espectros infrarrojo al incorporar tanto nanopartículas de ZnO como las nanopartículas de TiO_2 .

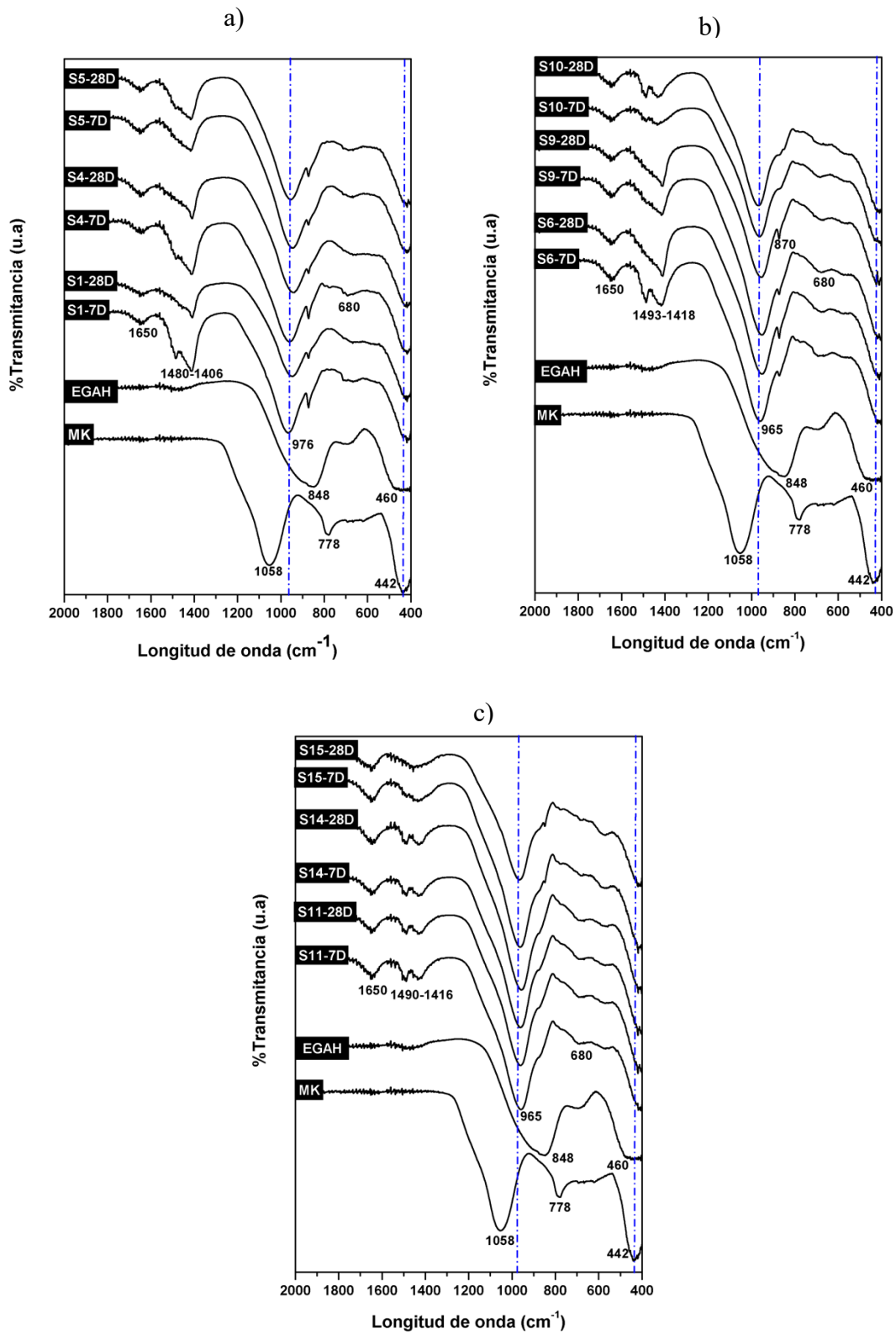


Figura 38. ATR Sistemas Metacaolín-Escoria.

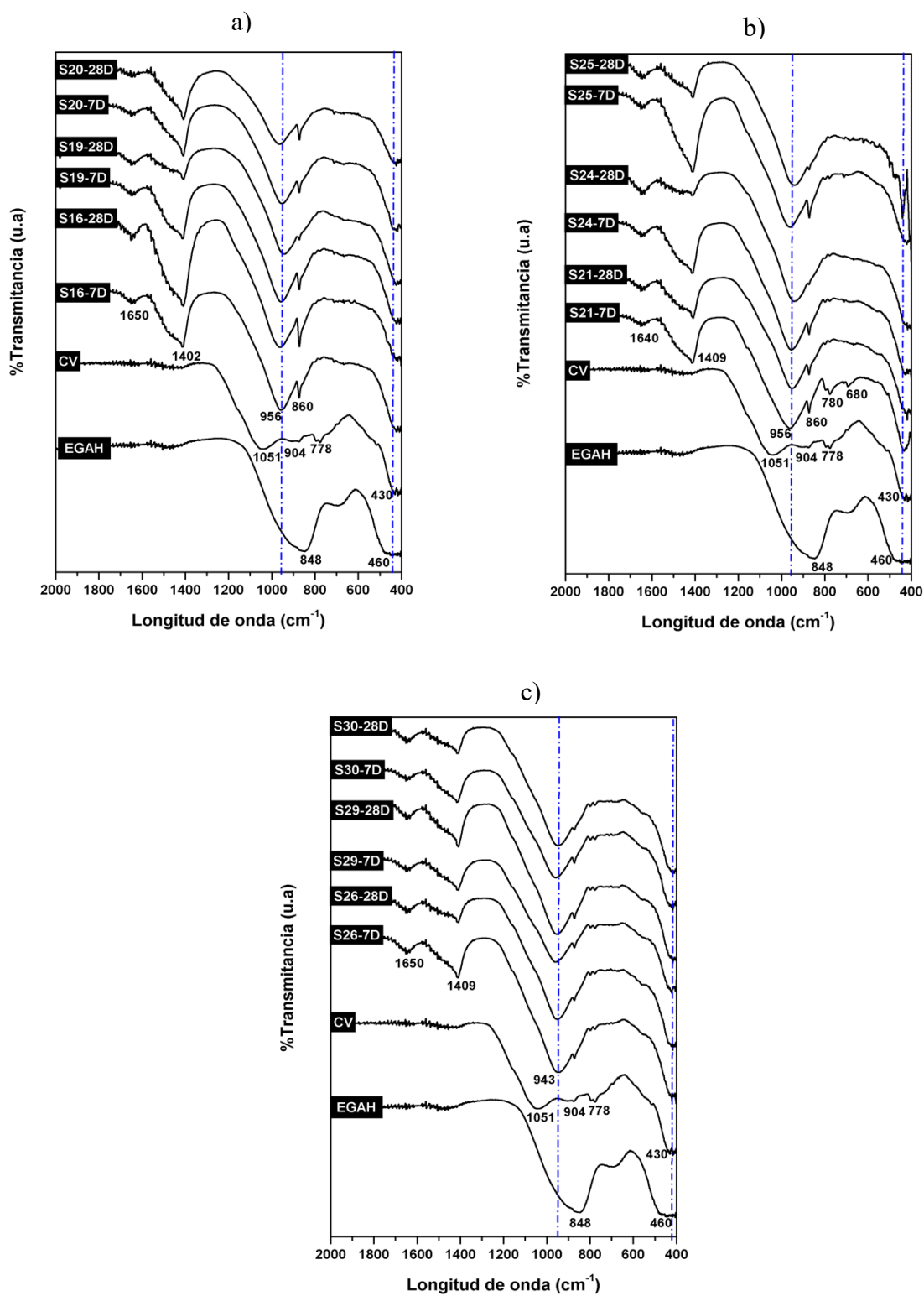


Figura 39. ATR Sistemas Ceniza- Escoria.

4.5 Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier

Las muestras de ceniza volante activadas alcalinamente se evaluaron mediante FT-IR, los resultados de ambos sistemas de ceniza volante se observan en la Figura 40, se pudo percibir claramente un incremento de las bandas de enlace asimétricas Si-O-T entre 1073-995 cm^{-1} las cuales están asociadas a los enlaces Al-O y Si-O que resultan en la generación de productos de geopolimerización¹⁵⁸, en donde la fase vítrea de la ceniza debería disminuir con el tiempo, e iniciar con el crecimiento del producto principal de gel de aluminosilicato¹⁵⁷.

Por otro lado, se observaron las bandas de absorción entre 1650-1640 cm^{-1} atribuidas a productos de reacción hidratados debido a la vibración de los grupos O-H¹⁵⁹. se encontró una banda característica entre 560 cm^{-1} en los sistemas con CV-N que indica la presencia de mullita que representa al aluminio en estructura octaédrico presente en la misma fase¹⁵⁷. Además, también se observa la presencia de bandas de enlace en la zona 890-870 cm^{-1} que pueden atribuirse al estiramiento Si-O y a la flexión OH (Si-OH)¹⁶⁰. Cabe destacar, que las vibraciones de estiramiento simétricas de Si-O-Si y Al-O-Si que se localizan entre 760-560 cm^{-1} están asociadas al desarrollo de materiales aluminosilicatos amorfos a semicristalinos⁴³.

La presencia de nanopartículas de ZnO se observa generalmente entre el pico 470-430 cm^{-1} atribuido a la absorción del enlace Zn-O^{161,162}, Además, se observó una reflexión entre 460-430 cm^{-1} en todas las muestras de ceniza activada alcalinamente que corresponden a la deformación interna del enlace Si-O-Si¹⁶³, por lo tanto, la presencia de nanopartículas de ZnO es inciertamente visible en las muestras. Cabe mencionar que en longitudes de onda más bajas se produce un desplazamiento de las principales bandas Si-O-T durante la formación de las cenizas activadas alcalinamente debido a la presencia de Al en la red de gel a longitudes de onda altas como resultado de la condensación y reorganización con una gran cantidad de Si en la estructura del gel¹⁶⁴.

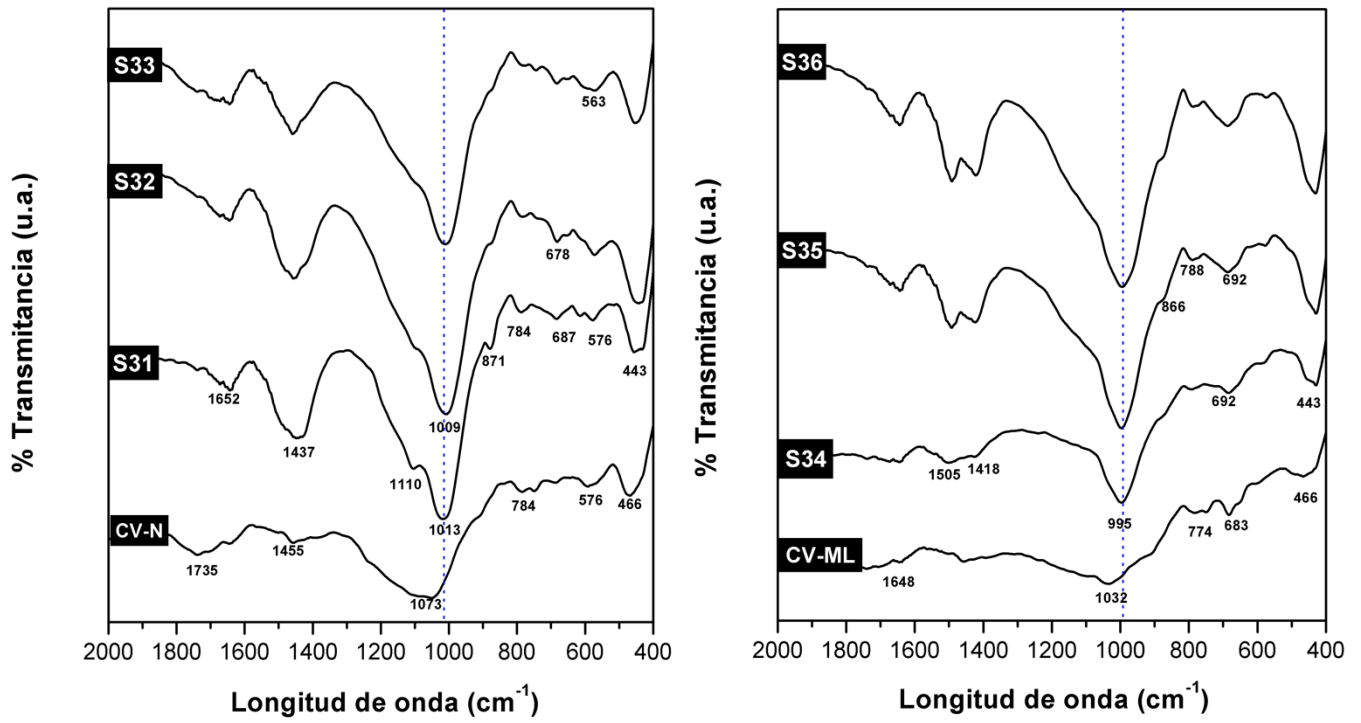


Figura 40. FT-IR Sistemas Ceniza activada alcalinamente.

4.6 Microscopía electrónica de barrido

Los análisis de MEB se llevaron a cabo (ver sección 3.6.2) en los sistemas de pastas binarias base MK/EGAH y CV/EGAH a 90 días de curados, los cuales se muestran en las Figura 42, Figura 43 y Figura 44.

Partículas de escoria sin reaccionar fueron observadas en todos los sistemas binarios de MAA, para el caso de los sistemas S-16, S-19, S-20, S-21, S-24 y S-25, y, además, se observaron partículas de ceniza volante sin reaccionar distribuidas alrededor de la matriz. Cabe mencionar que, aun cuando estas partículas no “reaccionen”, en la fabricación de los MAA, al formarse los geles de reacción C-A-S-H y N-A-S-H, se presenta un mecanismo de coexistencia entre estos geles, el cual actúa relleno los poros y huecos en la matriz del material activado alcalinamente, en este caso en los sistemas binarios, comportándose como microagregados que ayudan, además, a rellenar los huecos entre los diferentes productos de reacción y las partículas sin reaccionar, generando una estructura más compacta^{67,165}.

Para los sistemas S-4, S-19 y S-24 (ver Figura 42b, Figura 43b, y Figura 44b), se pudieron observar mediante análisis químico, partículas ricas de titanio en la matriz, confirmando la existencia de las nanopartículas de dióxido de titanio incorporadas, es importante mencionar que las nanopartículas al no reaccionar con los geles de reacción de los MAA, estas actuaron como microrrellenos, densificando la matriz¹⁴², lo cual se ve reflejando en las buenas resistencias a la compresión descritas en el capítulo 4.2., comparado con los sistemas sin nanopartículas de TiO₂.

Para los sistemas con alto porcentaje de escoria (S-16, S-19 y S-20), se pudo observar una microestructura más densa, con menos poros, que se confirma con los trabajos de Yigang Lv y colaboradores¹⁶⁶, indicando que los sistemas binarios de materiales activados alcalinamente EGAH/CV presentan mayor reactividad con altos porcentajes de escoria en su estructura, lo que promueve las reacciones de hidratación, generando grandes cantidades de geles C-A-S-H y N-A-S-H ayudando a formar microestructuras más uniformes y reducir la porosidad.

Los elementos más importantes identificados en análisis elemental por EDS (ver Tabla 14) en todos los sistemas de pastas fueron Al, Si, Na, Ca, los cuales confirman la presencia de los geles de aluminosilicato de calcio hidratado gel C-A-S-H y aluminosilicato de sodio hidratado gel N-A-S-H, más remarcado se evidenció la producción de geles C-A-S-H para los sistemas 75:25 EGAH-MK mostrando una relación $\text{Ca/Si} = 1.1, 0.8$ y 0.8 (S-16, S-19, S-20), estos valores se pueden visualizar en la Figura 41b, de acuerdo con la literatura valores de Ca/Si alrededor de 1 indican la presencia de estos geles¹⁶⁷.

En los sistemas 50:50 EGAH/CV y 75:25 EGAH/MK se observaron grietas en las micrografías, cabe mencionar que la formación de grietas en los sistemas de escoria activados con silicato de sodio podría estar asociada con la evaporación de agua no combinada generada por el vacío usado en el microscopio provocando contracción en las muestras o por la preparación de las muestras que implica cortar-aplastar para obtener muestras en trozos así como secar-congelar para detener la reacción provocando microfisuras en las muestra^{168,169}.

Por otro lado, en los sistemas S-5, S-20 y S-25 (Figura 42c, Figura 43c, Figura 44c), mediante análisis puntuales por EDS se observó Zn con un máximo de 0.6% en muestra S-25 en la matriz, proveniente de las nanopartículas de ZnO, indicando de las nanopartículas actuaron como microrellenos ayudando a obtener una estructura más densa y compacta que se vio reflejado en las micrografías de las muestras S-5, S-20 y S-25¹⁴⁶.

Tabla 14. Análisis EDS de los sistemas de pastas binarios (porcentaje atómico).

Microanálisis EDS (porcentaje atómico)												
Muestra	Punto	Na	Ca	Al	Si	Zn	Mg	Ti	Na/Al	Si/Al	Ca/Si	Al/Si
S-1	1	4.9	5.7	3.3	10.6		1.6		1.5	3.2	0.5	0.31
	2	6.6	5.5	3.4	10.0		1.2		2.0	3.0	0.6	0.34
S-4	3	2.0	1.0	0.7	5.7		0.3		3.0	8.7	0.2	0.12
	4	5.5	4.8	2.8	9.4		1.1	0.5	2.0	3.4	0.5	0.30
	5	5.1	2.2	2.2	17.0		0.5	0.2	2.3	7.6	0.1	0.13
S-5	6	6.1	5.5	2.8	8.8	0.2	1.1		2.2	3.2	0.6	0.32
	7	9.6	2.5	5.3	10.0	0.3	0.8		1.8	1.9	0.3	0.53
S-16	8	7.3	6.1	2.6	9.0		1.4		2.8	3.5	0.7	0.28
	9	1.1	0.5	9.4	20.7				0.1	2.2	0.0	0.46
	10	2.2	15.0	4.2	14.0		4.0		0.5	3.3	1.1	0.30
	11	8.0	4.6	3.6	10.1		1.0		2.2	2.8	0.5	0.36
S-19	12	4.6	7.7	3.0	10.2		1.8	0.7	1.6	3.4	0.8	0.29
	13	7.9	7.0	3.6	12.2		2.6	1.0	2.2	3.4	0.6	0.29
	14	3.6	3.6	2.7	8.9				1.3	3.3	0.4	0.31
S-20	15	10.2	5.9	2.5	7.3	0.1	1.2		4.2	3.0	0.8	0.34
	16		4.1	7.7	8.3	0.5	0.5		0.0	1.1	0.5	0.93
S-21	17	5.2	7.3	3.3	10.3		1.5		1.6	3.2	0.7	0.32
	18	8.6	6.3	5.7	13.0		0.9		1.5	2.3	0.5	0.44
	19	1.8	1.0	8.0	24.6		0.7		0.2	3.1	0.0	0.33
S-24	20	6.6	6.2	2.8	10.2		1.3	0.5	2.3	3.6	0.6	0.28
	21	4.7	2.7	2.5	25.9		0.7	0.4	1.9	10.4	0.1	0.10
	22	8.2	3.8	2.4	8.4		0.9	0.5	3.4	3.5	0.5	0.29
S-25	23	4.6	4.1	4.2	10.4	0.2	1.1		1.1	2.5	0.4	0.40
	24	7.4	6.3	6.8	14.7	0.2	1.0		1.1	2.2	0.4	0.46
	25	5.2	3.3	7.1	20.8	0.6	0.9		0.7	2.9	0.2	0.34

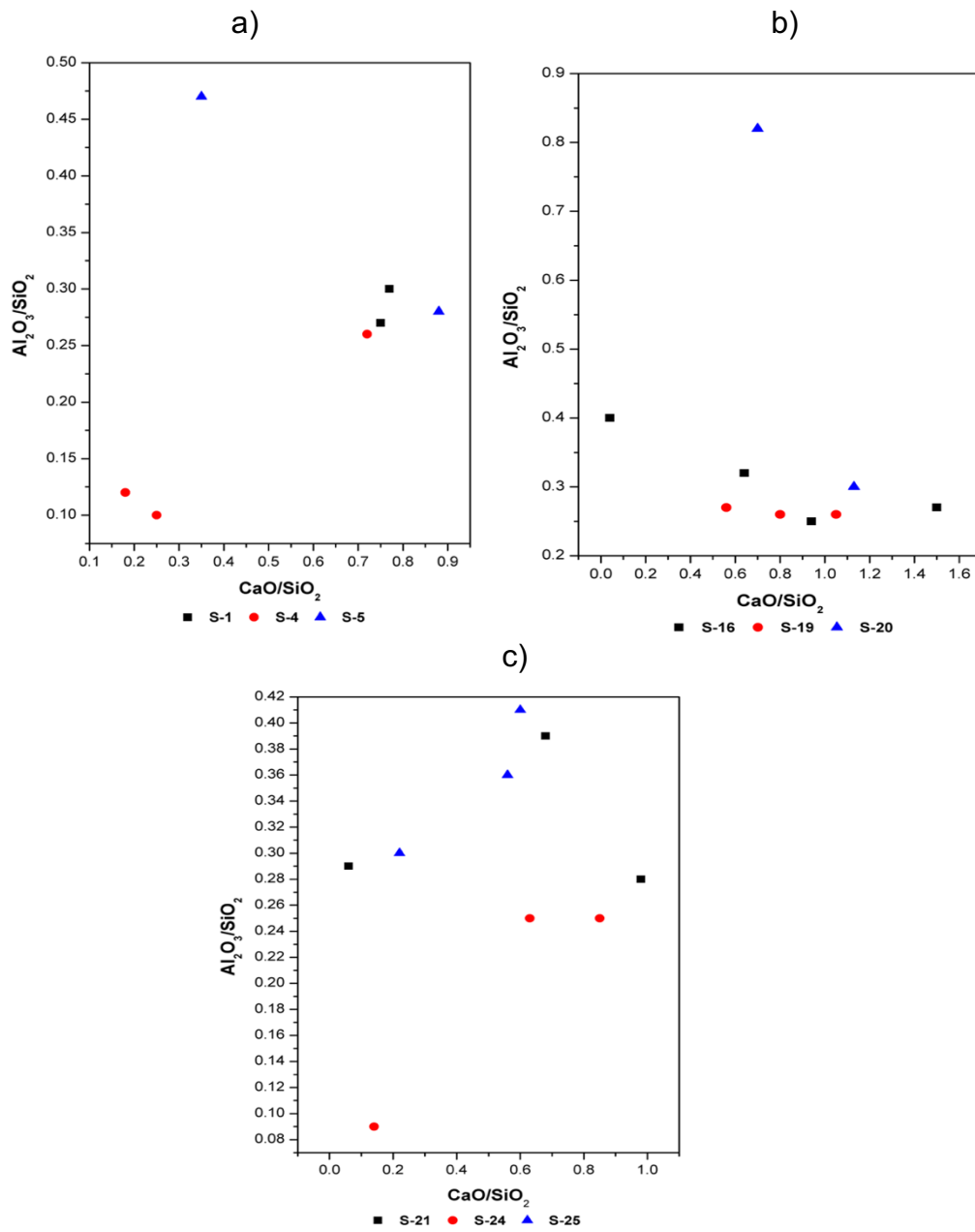


Figura 41. Análisis de las pastas de materiales activados alcalinamente mediante EDS, a) S-1,S-4,S-5, b) S-16,S19,S.20 y c) S-21,S24,S-25.

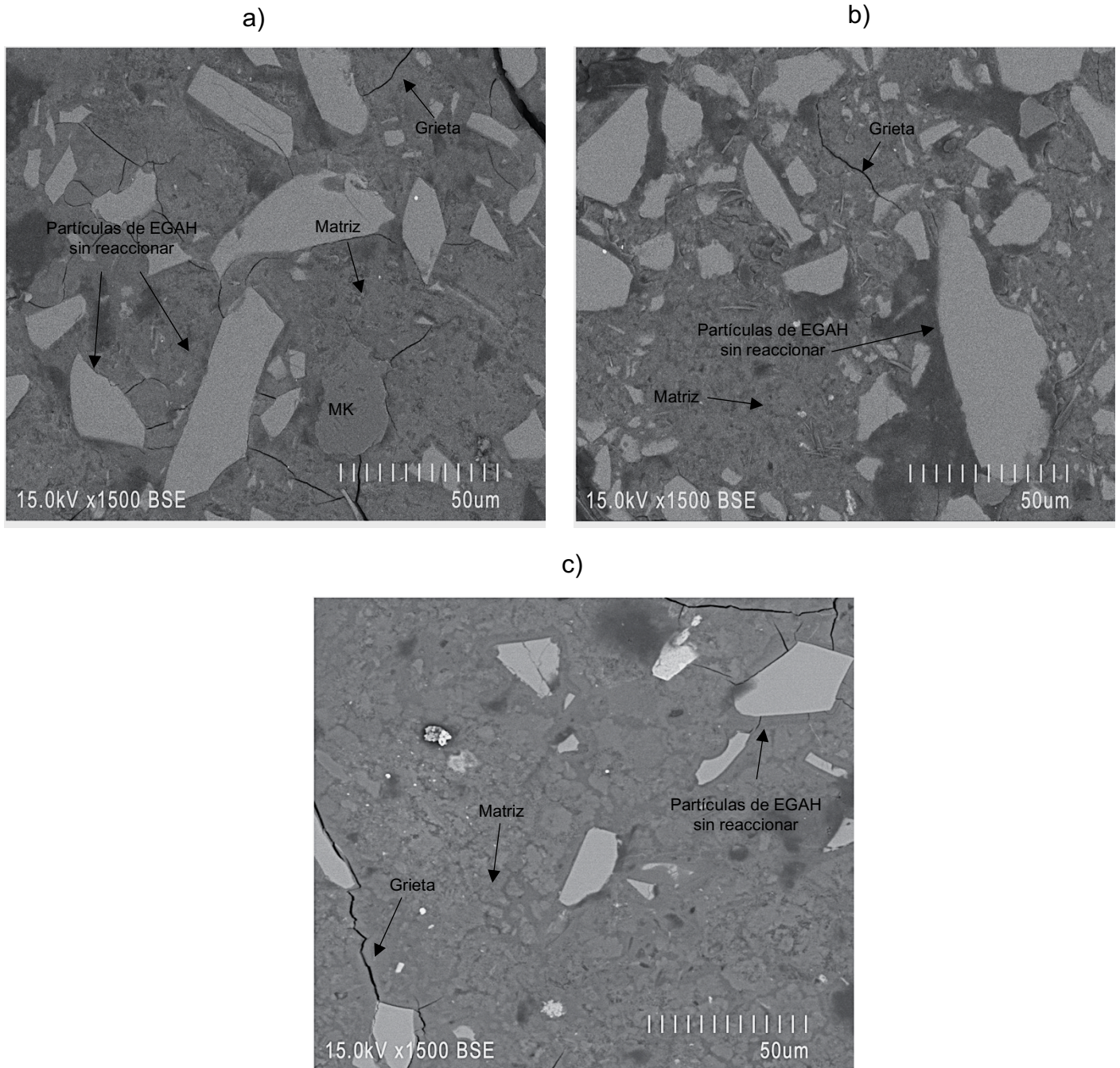


Figura 42. Micrografías de sistemas de pastas binarios 75:25 EGAH/MK con 0 y 2% de nanopartículas; a) S1, b) S4, c) S5.

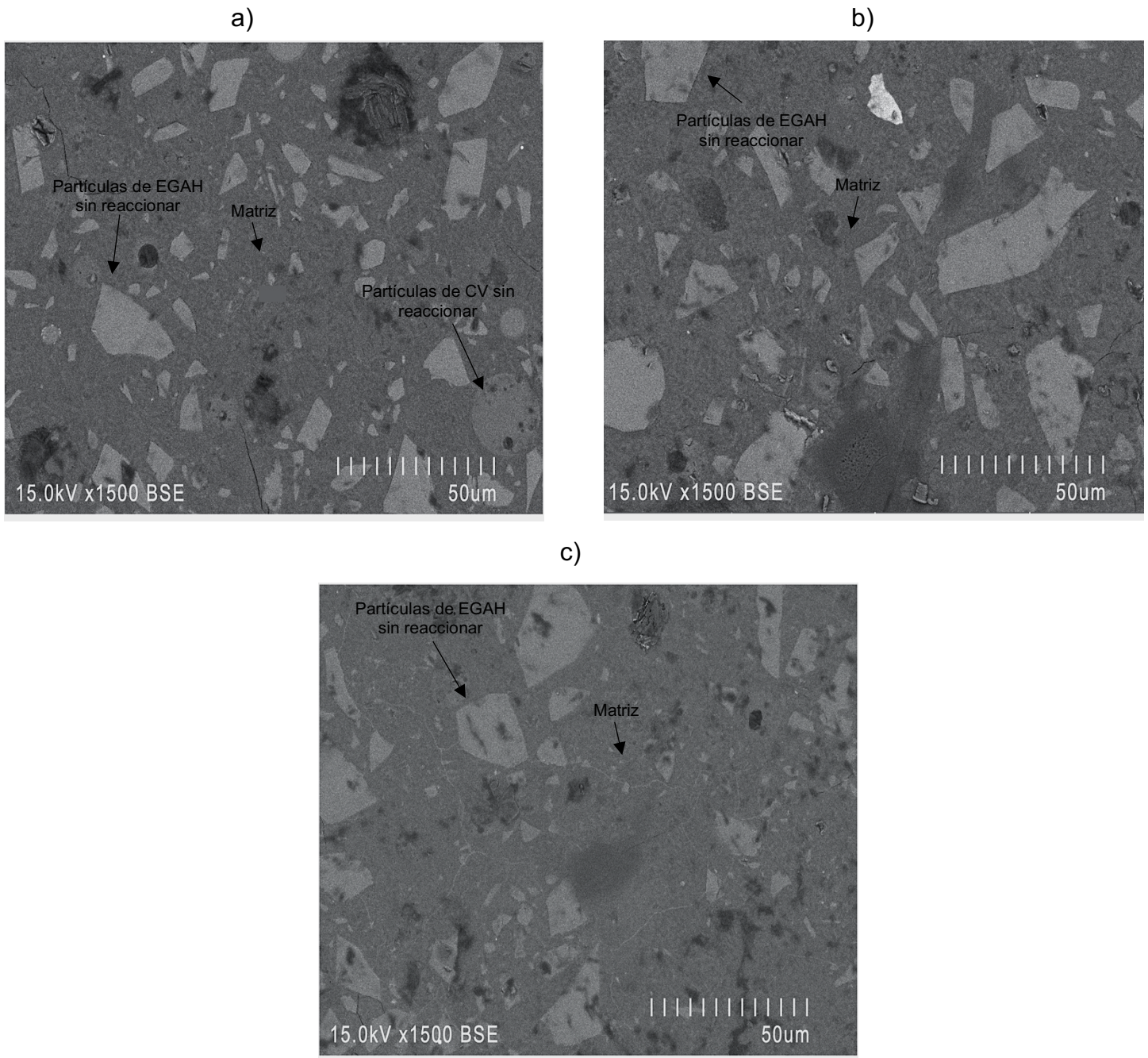


Figura 43. Micrografías de sistemas de pastas binarios 75:25 EGAH/CV con 0 y 2% de nanopartículas; a) S16, b) S19, c) S20.

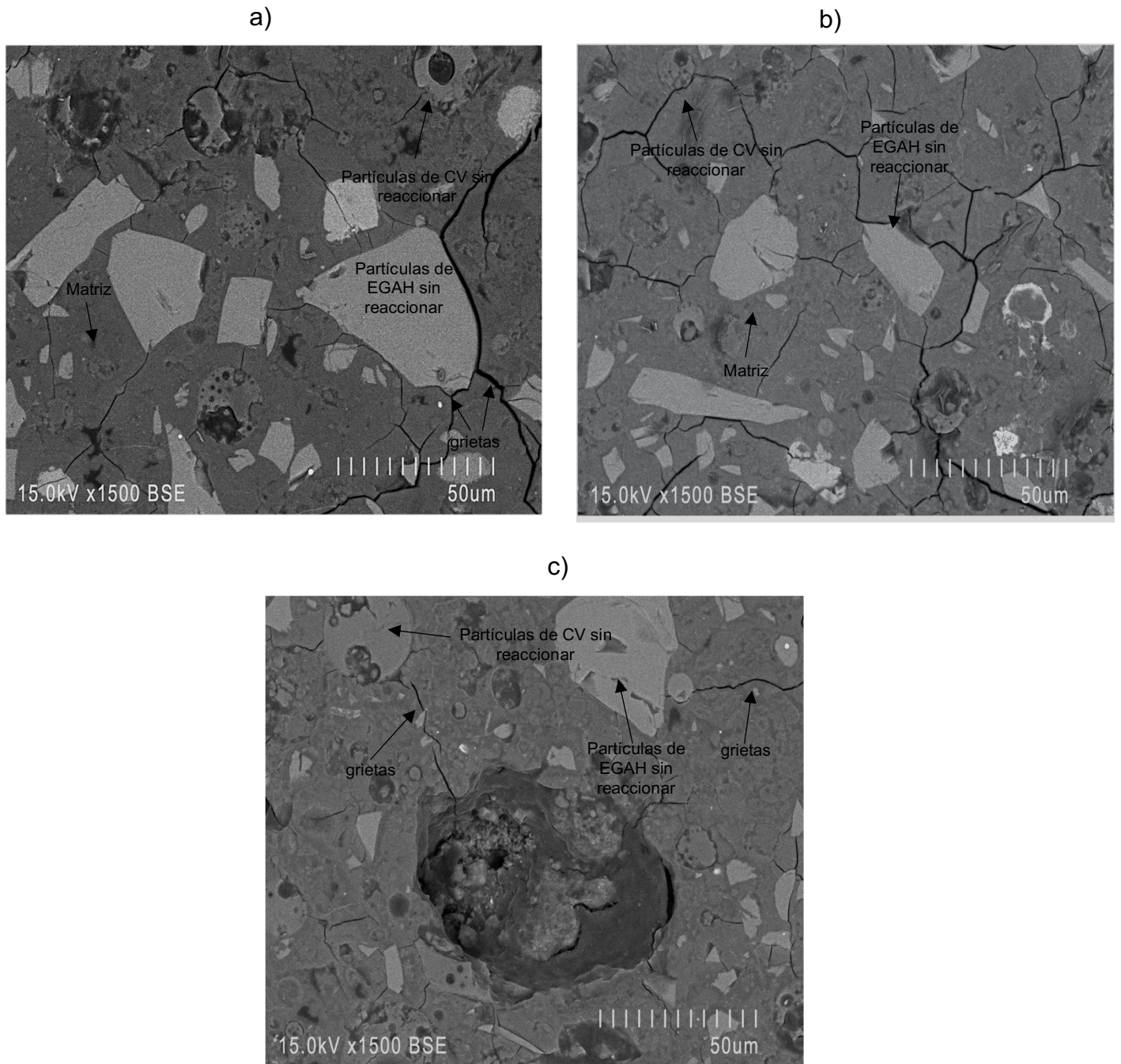


Figura 44. Micrografías de sistemas de pastas binarios 50:50 EGAH/CV con 0 y 2% de nanopartículas; a) S21, b) S24, c) S25.

Los análisis de la ceniza activada se observan en la Figura 45 y 46, las muestras se analizaron a 28 días de curado a 1500X de magnificación. De acuerdo con los resultados, se observaron partículas sin reaccionar de ceniza en todos los sistemas de ceniza volante activada alcalinamente (CAA), y anillos de reacción alrededor de las esferas de ceniza.

Partículas ricas en hierro con una pequeña cantidad de Si, Al, Ca y C fueron encontradas a través del análisis EDS y pueden ser observadas en la Figura 45 (a, b y c) de los sistemas S-31, S-32 Y S-33, en donde claramente es visible la morfología esférica con dendritas alrededor de la superficie, de acuerdo con B. G. Kutchko¹⁷⁰, el óxido de hierro en las cenizas volantes podría presentar diferentes texturas en la superficie y en el interior tales como polígonos, dendritas, textura de espiga, así como esfera hueca, Sin embargo, es importante señalar que el tamaño de las partículas puede variar en función de la temperatura de combustión y enfriamiento y de la composición de las partículas de ceniza volante¹⁷¹.

Las muestras S-34, S-35 y S-36 (Figura 46) exhiben una microestructura más densa, que se asocia con su alta resistencia comparada con los otros sistemas, debido a que la ceniza volante ML utilizadas para fabricar los sistemas de ceniza volante activada alcalinamente, contienen mayor contenido de Ca⁺ en su composición química en comparación con los sintetizados con la ceniza volante N, lo que permitió la formación del gel C-A-S-H¹⁶⁷, esto se confirma con los análisis EDS (ver Tabla 15), en donde se observó para la muestra S-36 con 1% de nanopartículas de ZnO una relación Ca/Si=0.73 comparado con la muestra S-33 la cual tiene un promedio de Ca/Si =0.08.

Por otro lado, para los sistemas de ceniza activada con alto porcentaje de hierro (S-33) se pudo observar un porcentaje mayor de relación Al/Si= 0.90 comparado con los sistemas de pastas S-36 (con máximo de Al/Si= 0.70 y mínimo Al/Si= 0.24), indicando que en estos sistemas de pastas no se formaron los geles tipo C-A-S-H debido a que esta ceniza volante tiene muy bajo porcentaje de Ca en su estructura, solamente permitió que se formara el gel N-A-S-H⁶⁷.

Además, se observa claramente una matriz homogénea para ambos sistemas cuando se incorporan nano-zinc en su estructura, cabe destacar que mediante EDS, se observó Zn correspondiente a la incorporación de las nanopartículas de ZnO en las pastas, con porcentajes de S-33= 1.07%ZnO, S-36 =0.1819% ZnO.

Tabla 15. Análisis EDS de los sistemas de ceniza volante activada alcalinamente.

Microanálisis EDS (porcentaje atómico)												
Muestra	Punto	Na	Fe	Ca	Al	Si	Zn	Si/Al	Na/Si	Ca/Si	Na/Al	Al/Si
S-33	1	1.29	21.16	0.34	4.78	7.38	0.86	1.54	0.17	0.05	0.27	0.65
	2	1.92	-	-	13.16	15.2	-	1.16	0.13		0.15	0.87
	3	0.85	0.65	0.52	4.17	4.61	-	1.11	0.18	0.11	0.20	0.90
S-36	4	0.34	-	1.98	13.8	19.79	0.17	1.43	0.02	0.10	0.02	0.70
	5	2.65	-	1.54	1.54	6.43	-	4.18	0.41	0.24	1.72	0.24
	6	2.83	-	6.28	3.45	8.59	-	2.49	0.33	0.73	0.82	0.40

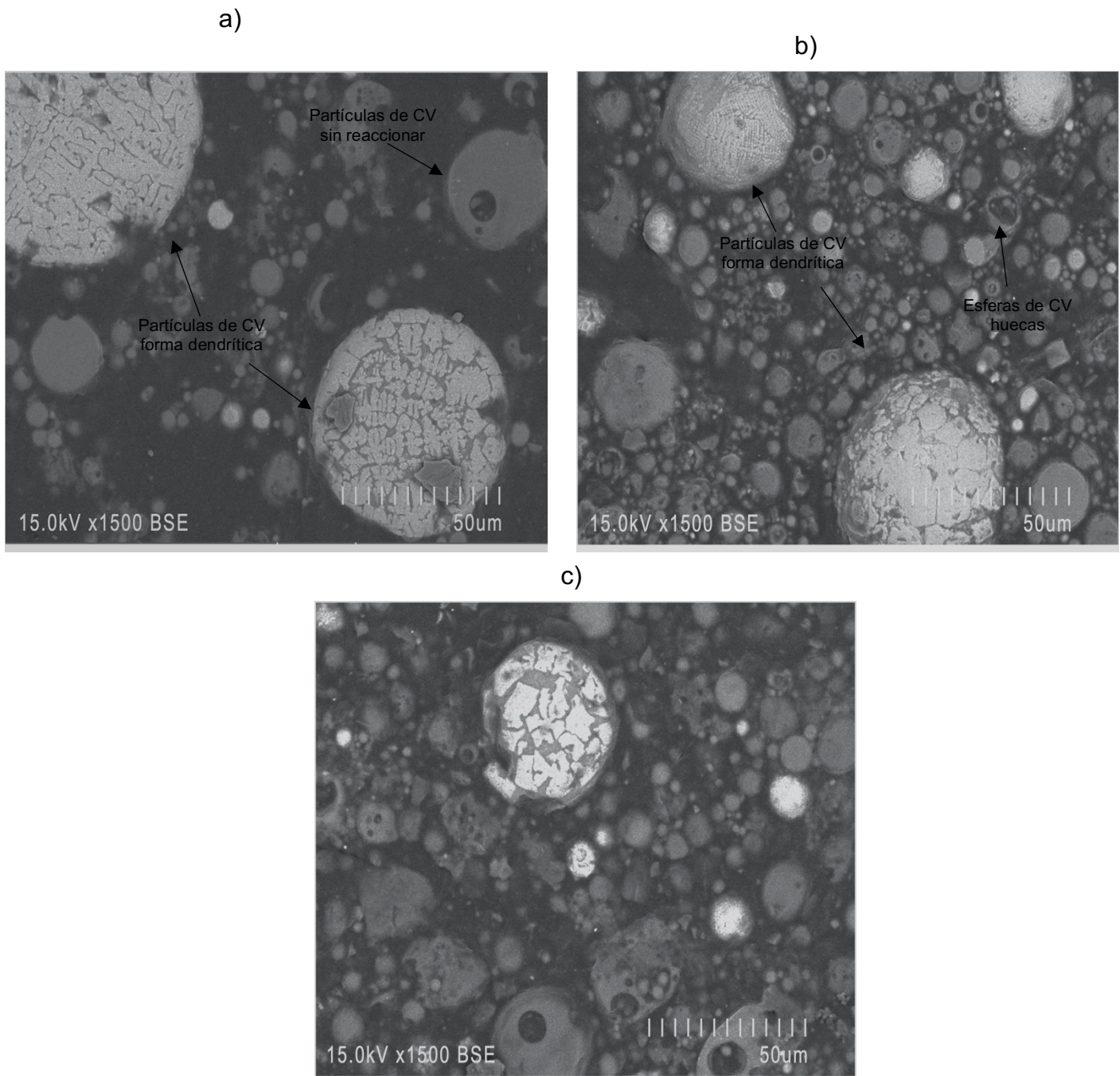


Figura 45. Micrografías de sistemas de pastas de ceniza activada alcalinamente 0 y 1% de nanopartículas; a) S31, b) S32, c) S33.

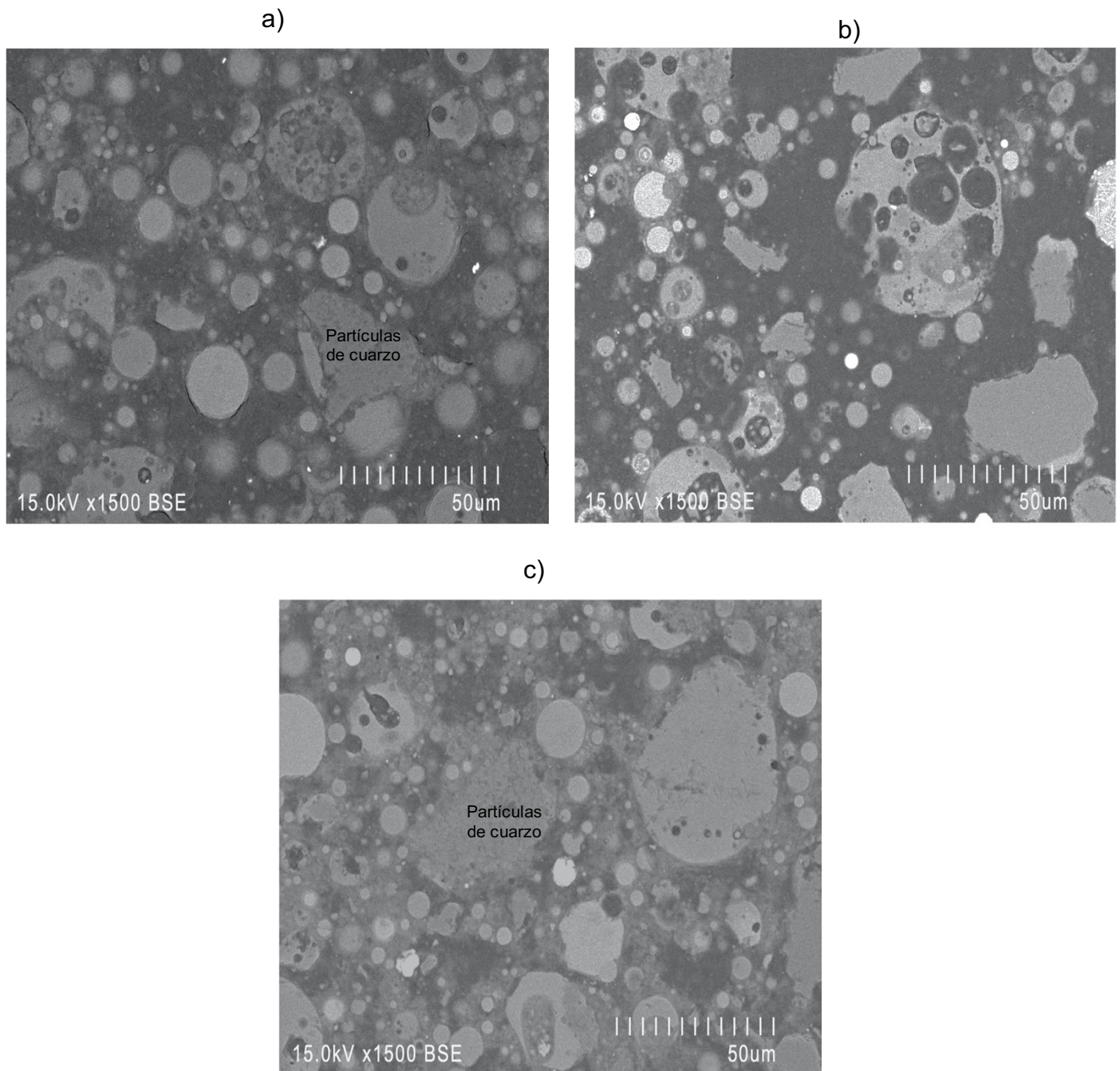


Figura 46. Micrografías de sistemas de pastas de ceniza activada alcalinamente 0 y 1% de nanopartículas; a) S34, b) S35, c) S36.

4.7 Calorimetría isotérmica

La prueba de calorimetría se llevó a cabo para las muestras sin y con 1% de nanopartículas de ZnO respectivamente en las muestras de ceniza ML y N al 100% (S31 a S36). Las curvas de evolución térmica de las cenizas volantes activadas se muestran en la Figura 47 se observa un pico exotérmico inicial para los dos sistemas en los primeros minutos que representa la homogeneización de las partículas de cenizas con la solución alcalina, después de ~ 2h termina el período de inducción, por lo tanto, se observa claramente un aumento del flujo de calor como resultado de la disolución de la ceniza volante dentro de la solución alcalina rompiendo los enlaces Si-O y Al-O en la superficie de las partículas ¹⁷².

Se puede observar un mayor flujo de calor para ambas muestras sin adiciones de nanopartículas de ZnO, en comparación con aquellas con nanopartículas, de acuerdo con investigaciones anteriores el ZnO se ha utilizado como retardante en el cemento portland, sin embargo, no se puede observar un efecto retardante en materiales activados alcalinamente debido a un aumento en el calor de hidratación al final del período de inducción que resulta en el crecimiento y nucleación de los productos de hidratación ¹⁷³. Vale la pena señalar que se observó una disminución de los períodos de inducción para ambas muestras cuando se añaden nanopartículas en sus estructuras, sin embargo la muestra S-36 en comparación con la S-33 puede tener un efecto retardante, resultados similares se observaron para materiales suplementarios que tienen una cierta cantidad de Ca^{+2} en su composición química, según N. Garg y colaboradores¹¹¹, el calcio juega un papel importante cuando se añade ZnO a materiales activados alcalinamente, las nanopartículas de ZnO comienzan a disolverse en la solución alcalina y como resultado las especies de zinc reaccionan con los iones de calcio permitiendo la formación de zincato cálcico (CZ) que puede estar correlacionado con una disminución en la nucleación del gel C-(N)-A-S-H, conduciendo a la subsaturación local de calcio en la solución de poros. Sin embargo, aunque la alta concentración de iones OH disuelve las nanopartículas, algunas de ellas pueden estar presentes en la estructura de ceniza activada alcalinamente que ayuda a densificar la matriz

mejorando la resistencia mecánica como puede verse en los resultados de resistencia a la compresión.

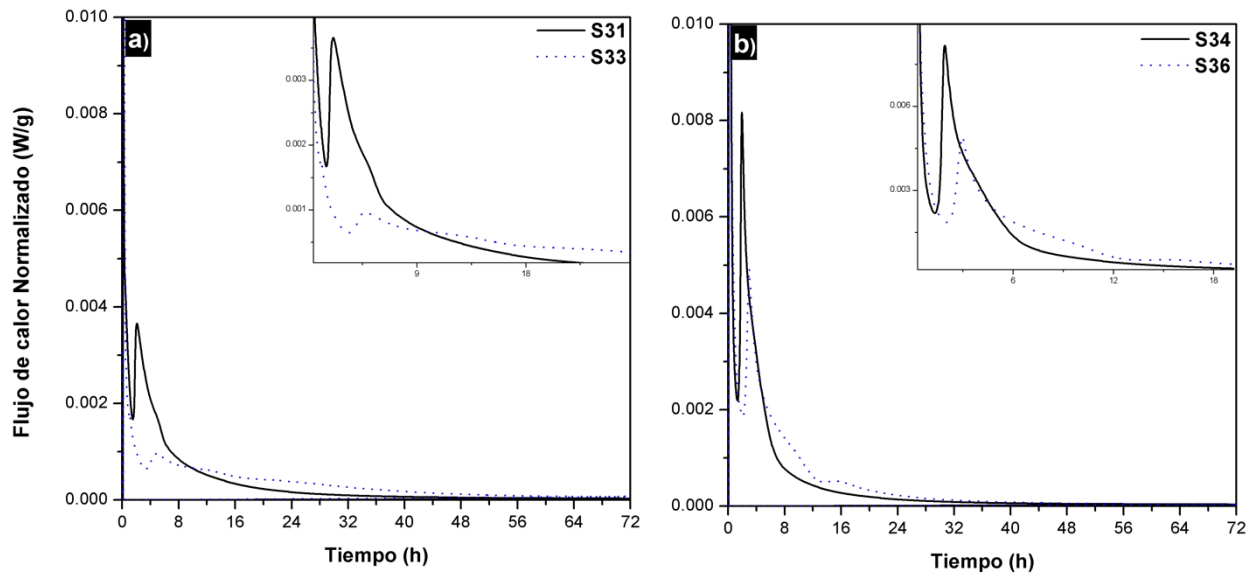


Figura 47. Calorimetría Isotérmica en sistemas Ceniza activada alcalinamente.

CAPÍTULO 5

5 DISCUSION GENERAL

En esta sección, se describen los resultados como discusión general de la caracterización de las pastas de materiales activados alcalinamente con y sin la incorporación de nanopartículas, haciendo énfasis en el efecto de estas en materiales cementantes alternativos.

5.1 Efecto de la incorporación de nanopartículas de TiO_2 en sistemas de pastas binarios.

Por un lado, se describe la incorporación de nanopartículas de TiO_2 en pastas de MAA binarios, las cuales fueron dosificadas con los siguientes porcentajes 0%, 1% y 2%. Es importante mencionar en todos los sistemas de pastas se observó un comportamiento similar en su resistencia mecánica, aun con la variación de porcentaje de precursor, estas nanopartículas al no reaccionar con los productos de hidratación mostraron un comportamiento de fillers o relleno, de acuerdo con diversos investigadores ^{11, 174}, la presencia de nanopartículas de TiO_2 en los materiales activados alcalinamente, ayuda relleno los microporos y los espacios huecos alrededor, actuando como nanofillers en la matriz, lo que contribuye al reforzamiento de la microestructura, resultando en una matriz más densa y compacta la cual es responsable del mejoramiento de su resistencia a la compresión, dicho esto, los resultados de esta técnica, están alineados con la literatura ya que, se pudo observar de manera más remarcada en los sistemas EGAH-CV con 75:25% respectivamente (S-19) con un desarrollo del 39% de su resistencia a la compresión comparado con esos que no tienen nanopartículas, cabe mencionar que al aumentar el porcentaje de nanopartículas de 1 a 2% mejoró el desarrollo de su resistencia hasta un 6% más. Además, mediante MEB-EDS, se pudo confirmar la existencia de las nano- TiO_2 distribuidas en la matriz con un porcentaje atómico de hasta 0.96 de Ti.

Aunque todos los sistemas presentaron una mejoría de su resistencia mecánica con la incorporación de nanopartículas de TiO_2 , los mejores resultados se presentaron en las muestras que tienen mayor contenido de Ca^+ en su estructura interna, como aquellos con arriba del 50% de escoria como precursor, ya que el calcio ayuda a la formación de productos de reacción como los geles tipo C-A-S-H y C-(N)-A-S-H, estudios han demostrado^{175,176}, que es usual que se formen estos geles durante el proceso de activación de la escoria con silicato de sodio (Na_2SiO_3), en donde se han identificado especies del tipo Q^3 en deconvoluciones de espectros de resonancia magnética nuclear (RMN MAS) de ^{29}Si .

Otro de las variables importantes que influyen en la resistencia mecánica de los MAA es la finura en las materias primas o los precursores, y es que aun así la influencia de las nanopartículas y el porcentaje de calcio presente en la escoria, tienen una tendencia favorable en su resistencia mecánica, se pudo observar una diferencia en la resistencia a la compresión de aquellos sistemas binarios con 25% de escoria y 2% de nanopartículas al variar el precursor para la formación de sistemas binarios de pastas como el metacaolín y la ceniza volante de un 7% mayor en sistemas EGAH/MK comparado con los sistemas EGAH/CV y esto es debido a que el tamaño de partícula en el metacaolín utilizado es menor que la ceniza volante (20.52 vs 74.89) lo que indica que presenta una mayor reactividad en las pastas ayudando al buen desarrollo de sus buenas resistencias¹³³.

También es importante mencionar que, en el análisis elemental mediante EDS en microscopía electrónica de barrido, la muestra S-19 mostro una relación Ca/Si 0.75 contra un Ca/Si 0.39 en la muestra S29 (ver Figura 48), explicando la producción del gel C-A-S-H el cual se desarrolla en valores cercanos de $\text{Ca/Si} = 1$ ¹⁷⁷.

Es importante aclarar que en los análisis de ATR, no fue posible identificar las nanopartículas, sin embargo, mediante DRX, se pudieron visualizar la fase anatasa la cual de acuerdo con la información proporcionada por EVONIK¹³⁹ que indica que están compuestas por un 75% de fase anatasa contra 25% fase rutilo.

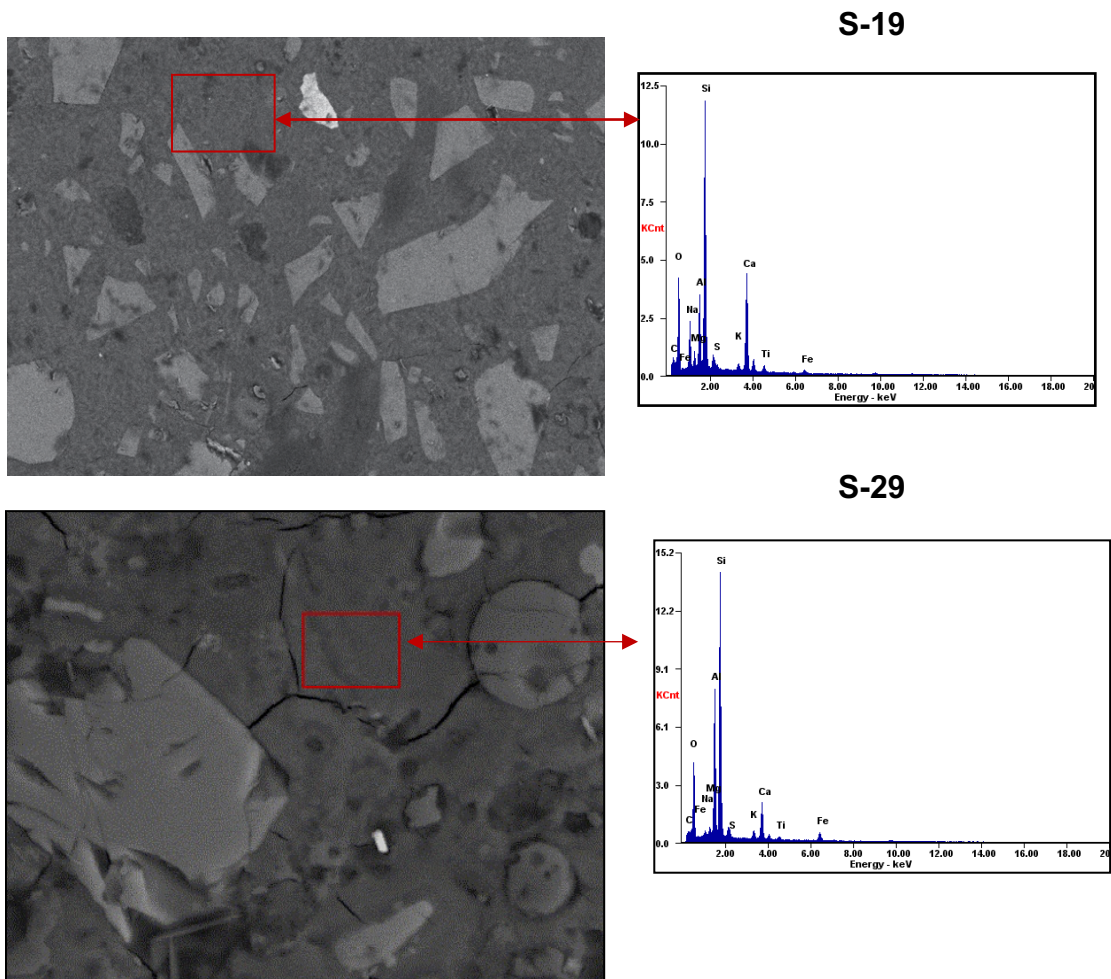


Figura 48 análisis de EDS en microscopía en sistemas EGAH/CV con nanopartículas de TiO_2 .

5.2 Efecto de la incorporación de nanopartículas de ZnO en sistema de pastas binarios

En la incorporación de nanopartículas de ZnO se describen dos frentes, el primero es la influencia de estas, en sistemas de ceniza activada alcalinamente y el segundo en sistemas de pastas binarios EGHA/MK y EGAH/CV.

Para el caso de los sistemas de ceniza volante, la incorporación de nanopartículas mostró buenos resultados en la resistencia a la compresión para el caso de los

sistemas con alto porcentaje de Ca en la ceniza, comparado con la ceniza con alto porcentaje de hierro.

Cabe mencionar que al igual que los sistemas con nanopartículas de TiO_2 , para todos los materiales activados alcalinamente con nanopartículas de ZnO no se observaron las nano-ZnO mediante la técnica de infrarrojo ATR, sin embargo, fueron visiblemente observadas mediante el análisis de MEB con EDS.

5.3 Efecto de la incorporación de nanopartículas de ZnO en sistemas de ceniza activada alcalinamente

En el caso de los sistemas de ceniza activada se observaron mejores resistencias mecánicas para los sistemas S-34, S-35 y S-36, los cuales se fabricaron a partir de ceniza volante con alto porcentaje de Ca^+ con un 11.26% comparado con sistemas de ceniza volate tipo N con 3.08%, cabe mencionar que al incrementar el porcentaje de nanopartículas en estos sistemas de 0.5 a 1% (S-35 y S-36), se observó un mejor comportamiento con un aumento su resistencia a la compresión de 19% a 28 días de curado, esto se confirma en los análisis de microscopía donde se pudo observar mediante EDS la existencia de nanopartículas de ZnO distribuidas homogéneamente en la matriz, lo cual ayudo al desarrollo de estructuras más densas, mejorando los valores de resistencia mecánica¹⁴⁶, además se observó que para los sistemas S-36 el porcentaje de ZnO analizado fue menor de 0.018% ZnO, lo que podría confirmar que estas reaccionaron con el Ca^+ presente en su estructura formando una fase de zincato de calcio, la cual se forma por la disolución del ZnO en soluciones de pH altos¹¹¹.

CAPÍTULO 6

6 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1 Conclusiones

La investigación presentada en este trabajo evaluó la incorporación de nanopartículas de TiO_2 y ZnO en materiales activados alcalinamente, la incorporación de ambas nanopartículas se estudió en los sistemas binarios base MK-EGAH y CV-EGAH de alto horno con diferentes porcentajes de precursores. Además, se realizó la evaluación de la incorporación de nano- ZnO en ceniza volante activada alcalinamente, utilizando dos tipos cenizas volantes provenientes de estados unidos, de acuerdo con los resultados se realizaron las siguientes observaciones:

Para el caso de los sistemas de ceniza activada se observó que, las diferencias entre las composiciones químicas de ambas cenizas volantes afectaron a las propiedades finales y al comportamiento. La ceniza volante ML, que en su composición química tiene un mayor porcentaje de calcio, presento mejores propiedades mecánicas al realizarse la activación alcalina, presentando una resistencia a la compresión de un 60% superior a la ceniza CV-N activada alcalinamente, debido a la formación de geles del tipo C-(N)-A-S-H y N-A-S-H.

Además, se observó que las nanopartículas de ZnO mejoraron la resistencia a la compresión de los materiales activados base ceniza volante con alto contenido de calcio.

Por otro lado, la calorimetría isotérmica mostró una disminución del flujo de calor cuando se incorporaron nanopartículas. Sin embargo, la incorporación de nanopartículas en cenizas volantes activadas alcalinamente ML dio lugar a una mayor liberación acumulada de calor comparado con las muestras de ceniza activada con ceniza CV-N que contienen alto contenido en hierro, observándose claramente una relación directa entre la liberación acumulada de calor y los resultados de resistencia a la compresión.

No se observó formación de nuevas fases por FT-IR en presencia de nanopartículas ZnO, sin embargo, se observó por DRX una fase rica en calcio y zinc en las muestras que contenían ZnO.

Microestructuras más densas y homogéneas fueron observadas mediante microscopía electrónica de barrido en ambas cenizas volantes activadas alcalinamente con la incorporación de nanopartículas de ZnO en comparación con los sistemas de ceniza volante sin ZnO.

Es importante estudiar la incorporación de nanopartículas en materiales activados alcalinamente debido a que la adición de nanopartículas puede ayudar a mejorar algunas propiedades de estos materiales.

En este estudio es interesante observar que las cenizas con mayor contenido en calcio se comportaron mejor que las cenizas con alto contenido en hierro, y que las nanopartículas de ZnO mejoraron la resistencia a la compresión a pesar de que su presencia retrasó la cinética de reacción.

Por otro lado, en las muestras de pastas binarias de MAA se observó lo siguiente: En los resultados de resistencia a la compresión, los sistemas con un mayor porcentaje de EGAH (75%) se observa una mayor resistencia a la compresión, comparada con los sistemas de menor porcentaje de EGAH lo cual se debe a que el calcio presente en la composición química de la escoria juega un papel importante en la formación de hidróxido de calcio que permite la formación de productos de hidratación como C-S-H y gel C-A-S-H, y gel N-A-S-H, los cuales ayudan al desarrollo de buenas resistencias mecánicas.

Además, se observó que al incrementar el porcentaje de nanopartículas de TiO₂ de 1 a 2% se observa un incremento de la resistencia a la compresión para todos los sistemas de hasta un 5%, indicando que las nanopartículas de TiO₂ actúan como relleno en los microporos, convirtiendo la microestructura más densa y compacta.

Una de las propiedades físicas más importantes, que se observó en esta investigación para el mejoramiento de buenas resistencias mecánicas, fue el tamaño de partícula de los precursores, ya que partículas más pequeñas presentan un área superficial mayor, debido a que tienen más área de reacción, lo cual, se pudo destacar que los sistemas binarios MK/EGAH que mostraron mejores valores

de resistencia aun con menor porcentaje de escoria, comparado con los sistemas CV/EGAH, ya que el tamaño de partícula del metacaolín es menor que el de la ceniza volante, aumentando la reactividad de las mezclas y favoreciendo al desarrollo de los productos de reacción de los geles d N-A-S-H y C-A-S-H.

Por otro lado, en los resultados de ATR en todos los sistemas no se observaron variaciones notables en los espectros infrarrojos al adicionar tanto nanopartículas de dióxido de zinc como de dióxido de titanio.

Sin embargo, se visualizó la producción de los geles C-A-S-H y N-A-S-H en altas y bajas longitudes de onda en todos los sistemas binarios tanto como en los de ceniza/escoria como los de metacaolín/escoria.

6.2 Recomendaciones

Para llevar a cabo una adecuada fabricación de cementos activados alcalinamente se recomienda seguir las siguientes recomendaciones:

- Elegir cuidadosamente las materias primas a utilizar, en este trabajo se utilizaron la escoria de alto horno, ceniza volante y metacaolín, los cuales son algunos de los materiales suplementarios comúnmente utilizados en la activación alcalina, sin embargo, antes de seleccionar cualquier material es importante evaluar las características químicas y físicas para garantizar la calidad del producto final.
- Ajustar la relación agua/sólidos adecuada en la mezcla, ya que es crucial para obtener la consistencia deseada y buena resistencia mecánica.
- Utilizar y dosificar los activadores alcalinos de manera apropiada. En este trabajo, se emplearon el hidróxido de sodio (NaOH) y el silicato de sodio (Na_2SiO_3). La elección del tipo y la cantidad de activador influye en las propiedades finales del material.
- Implementación de un proceso de curado, ya que estos materiales pueden requerir condiciones de curado específicas como temperaturas elevadas y/o alta humedad relativa para el desarrollo de buenas propiedades. El control de la temperatura es muy importante durante la mezcla y el curado, ya que esta

puede afectar significativamente las reacciones químicas involucradas en el proceso de activación.

- Se recomienda estudiar el uso de adiciones que puedan mejorar sus propiedades mecánicas o ayuden a desarrollar propiedades específicas. En este estudio se evaluó la incorporación de nanopartículas de TiO_2 y ZnO , estas ayudaron al desarrollo de buena resistencia mecánica, sin embargo, se recomienda realizar un estudio más intensivo para analizar propiedades fotocatalíticas de autolimpieza.
- Evaluar el impacto ambiental del proceso y buscar formas de optimizarlo desde el punto de vista sostenible, se recomienda realizar un análisis de ciclo de vida.

7 BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Provis, J. L. (2018). Alkali-activated materials. *Cement and Concrete Research*, 114, 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.009>.
- ² Palomo, A., Krivenko, P., Garcia-Lodeiro, I., Kavalerova, E., Maltseva, O., & Fernández-Jiménez, A. (2014). A review on alkaline activation: new analytical perspectives. *Materiales de Construcción*, 64(315), e022. <https://doi.org/10.3989/mc.2014.00314>
- ³ Muñoz-Villarreal, M. S., Manzano-Ramírez, A., Sampieri-Bulbarela, S., Gasca-Tirado, J. R., Reyes-Araiza, J. L., Rubio-Ávalos, J. C., Pérez-Bueno, J. J., Apatiga, L. M., Zaldivar-Cadena, A., & Amigó-Borrás, V. (2011). The effect of temperature on the geopolymerization process of a metakaolin-based geopolymer. *Materials Letters*, 65(6), 995–998. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.12.049>.
- ⁴ Komnitsas, K., & Zaharaki, D. (2007). Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry. *Minerals Engineering*, 20(14), 1261–1277. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.07.011>.
- ⁵ Vatopoulos, K., & Tzimas, E. (2012). Assessment of CO₂ capture technologies in cement manufacturing process. *Journal of Cleaner Production*, 32, 251–261. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.03.013>.
- ⁶ Provis, J. L., & van Deventer, J. S. J. (2009). *Geopolymers: Structures, processing, properties and industrial applications* (J. L. Provis & J. S. J. van Deventer, Eds.). Woodhead Publishing.
- ⁷ Davidovits, J. (2005). *Geopolymer, green chemistry and sustainable development solutions: Proceedings of the world congress geopolymer 2005*. Geopolymer Institute.
- ⁸ Lanjewar, B. A., Chippagiri, R., Dakwale, V. A., & Ralegaonkar, R. V. (2023). Application of alkali-activated sustainable materials: A step towards net zero binder. *Energies*, 16(2), 969. <https://doi.org/10.3390/en16020969>.
- ⁹ Sumesh, M., Alengaram, U. J., Jumaat, M. Z., Mo, K. H., & Alnahhal, M. F. (2017). Incorporation of nano-materials in cement composite and geopolymer based paste

and mortar – A review. *Construction and Building Materials*, 148, 62–84. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.206>.

¹⁰ Nazari A, Riahi S (2013) Predicting the effects of nanoparticles on compressive strength of ash-based geopolymers by gene expression programming. *Neural Comput Appl* 23:1677–1685. <https://doi.org/10.1007/s00521-012-1127-7> .

¹¹ Yang, L. Y., Jia, Z. J., Zhang, Y. M., & Dai, J. G. (2015). Effects of nano-TiO₂ on strength, shrinkage and microstructure of alkali activated slag pastes. *Cement & Concrete Composites*, 57, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.11.009>.

¹² Maggos, T., Plassais, A., Bartzis, J. G., Vasilakos, C., Moussiopoulos, N., & Bonafous, L. (2007). Photocatalytic degradation of NO_x in a pilot street canyon configuration using TiO₂-mortar panels. *Environmental Monitoring and Assessment*, 136(1–3), 35–44. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-9722-2>.

¹³ Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95(1), 69–96. <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>.

¹⁴ Van Deventer, J. S. J., Provis, J. L., Duxson, P., & Brice, D. G. (2010). Chemical research and climate change as drivers in the commercial adoption of alkali activated materials. *Waste and Biomass Valorization*, 1(1), 145–155. <https://doi.org/10.1007/s12649-010-9015-9>.

¹⁵ 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 the art. *Journal of Materials Science*, 42(9), 2917–2933. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0637-z>.

¹⁶ Provis, J. L., & Bernal, S. A. (2014). Geopolymers and related alkali-activated materials. *Annual Review of Materials Research*, 44(1), 299–327. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070813-113515>.

¹⁷ Provis, J. L. (2014). Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what? *Materials and Structures*, 47(1–2), 11–25. <https://doi.org/10.1617/s11527-013-0211-5>.

-
- ¹⁸ Kuehl, H. (1908). Slag cement and process of making the same (Patent Núm. 900939). En *US Patent* (Núm. 900939).
- ¹⁹ Glukhovsky, V.D. (1967) Soil silicate articles and structures, in Russian, Budivel'nyk Publish., Kiev.
- ²⁰ Shi, C., Krivenko, P., & Roy, D. (2005). *Alkali-activated cements and concretes*. Routledge. <https://doi.org/10.4324/9780203390672>.
- ²¹ Palomo, A., Grutzeck, M. W., & Blanco, M. T. (1999). Alkali-activated fly ashes. *Cement and Concrete Research*, 29(8), 1323–1329. [https://doi.org/10.1016/s0008-8846\(98\)00243-9](https://doi.org/10.1016/s0008-8846(98)00243-9).
- ²² Qu, B., Fernández Jiménez, A., Palomo, A., Martín, A., & Pastor, J. Y. (2020). Effect of high temperatures on the mechanical behaviour of hybrid cement. *Materiales de Construcción*, 70(337), 213. <https://doi.org/10.3989/mc.2020.13318>.
- ²³ Matsimbe, J., Dinka, M., Olukanni, D., & Musonda, I. (2022). Geopolymer: A systematic review of methodologies. *Materials*, 15(19), 6852. <https://doi.org/10.3390/ma15196852>.
- ²⁴ Singh, N. B., & Middendorf, B. (2020). Geopolymers as an alternative to Portland cement: An overview. *Construction and Building Materials*, 237(117455), 117455. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117455>.
- ²⁵ Bernal, S. A., Rodríguez, E. D., Kirchheim, A. P., & Provis, J. L. (2016). Management and valorisation of wastes through use in producing alkali-activated cement materials. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology (Oxford, Oxfordshire: 1986)*, 91(9), 2365–2388. <https://doi.org/10.1002/jctb.4927>.
- ²⁶ Juenger, M. C. G., Monteiro, P. J. M., & Gartner, E. M. (2006). In situ imaging of ground granulated blast furnace slag hydration. *Journal of Materials Science*, 41(21), 7074–7081. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0941-7>.
- ²⁷ Hewlett, P. (2003). *Lea's chemistry of cement and concrete* (P. Hewlett, Ed.; 4a ed.). Butterworth-Heinemann.
- ²⁸ De Belie, N., Soutsos, M., & Gruyaert, E. (Eds.). (2018). *Properties of fresh and hardened concrete containing supplementary cementitious materials: State-of-the-*

art report of the RILEM technical committee 238-SCM, working group 4 (1a ed.). Springer International Publishing.

²⁹ Brown, I. W. M., Mackenzie, K. J. D., Meinhold, R. H., & Bowden, M. E. (1985). Outstanding problems in the kaolinite-mullite reaction sequence investigated by ²⁹Si and ²⁷Al solid-state nuclear magnetic resonance: II. High-temperature transformations of metakaolinite. *J Am Ceram Soc*, 68, 298–301.

³⁰ Rashad, A. M. (2013). Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition - A comprehensive overview. *Construction and Building Materials*, 41, 303–318.

³¹ Kostuch, J. A., Walters, V., & Jones, T. R. (1993). High performance concretes incorporating metakaolin: a review". En R. K. Dhir & M. R. Jones (Eds.), *Concrete 2000, economic and durable concrete through excellence*. London: E & FN Spon (pp. 1799–1811).

³² Badogiannis, E., Kakali, G., & Tsvilis, S. (2005). Metakaolin as supplementary cementitious material. Optimization of kaolin to metakaolin conversion. *J Therm Anal Calorim*, 81, 457–462.

³³ Castillo, R., Fernández, R., Antoni, M., Scrivener, K., & Alujas, A. (2010). Activation of low grade clays at high temperatures. *Revista Ingeniería de Construcción*, 25, 329–352.

³⁴ Murray, H. H. (1991). Overview: clay mineral applications. *Appl Clay Sci*, 5(5–6), 379–395.

³⁵ Ramezani pour, A. A. (2013). *Cement replacement materials: Properties, durability, sustainability* (2014a ed.). Springer.

³⁶ Rashad, A. M. (2013a). Alkali-activated metakaolin: A short guide for civil Engineer-An overview. *Construction and Building Materials*, 41, 751–765.

³⁷ Siddique, R., & Khan, M. I. (2011). *Supplementary Cementing Materials* (2011a ed.). Springer.

³⁸ Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete. (2019). En *ASTM C618-19*. ASTM International.

-
- ³⁹ Joshi, R. C. (1979). Sources of pozzolanic activity in fly ashes-a critical review. En *Proceedings of the 5th international fly ash utilization symposium* (pp. 610–623).
- ⁴⁰ Querol, X., Moreno, N., Uman, J. C., Alastuey, A., Hernández, E., López-Soler, A., & Plana, F. (2002). Synthesis of Zeolites from coal fly ash: an overview. *International Journal of Coal Geology*, *50*, 413–423.
- ⁴¹ Rahla, R. M., & Mateus, L. (2019). Bragança Comparative sustainability assessment of binary blended concretes using Supplementary Cementitious Materials (SCMs) and Ordinary Portland Cement (OPC). *J. Clean. Prod.*, *220*, 445–459.
- ⁴² Provis, J., & Deventer, J. (Eds.). (2013). *Alkali activated materials: State-of-the-art report, RILEM TC 224-AAM* (2014a ed.). Springer.
- ⁴³ Papias, D., Giannopoulou, I. P., & Perraki, T. (2007). Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers. *Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects*, *301*(1–3), 246–254. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.12.064>.
- ⁴⁴ Malkawi, A. B., Nuruddin, M. F., Fauzi, A., Almattarneh, H., & Mohammed, B. S. (2016). Effects of alkaline solution on properties of the HCFA geopolymer mortars. *Procedia Engineering*, *148*, 710–717. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.581>.
- ⁴⁵ Torres-Carrasco, M., & Puertas, F. (2017). La activación alcalina de diferentes aluminosilicatos como una alternativa al Cemento Portland: cementos activados alcalinamente o geopolímeros. *Rev Ing Constr*, *32*(2), 5–12.
- ⁴⁶ Aughenbaugh, K. L., Williamson, T., & Juenger, M. C. G. (2015). Critical evaluation of strength prediction methods for alkali-activated fly ash. *Materials and Structures*, *48*(3), 607–620. <https://doi.org/10.1617/s11527-014-0496-z>.
- ⁴⁷ Fernández-Jiménez, A., & Palomo, A. (2005). Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator. *Cement and Concrete Research*, *35*(10), 1984–1992. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.03.003>.

-
- ⁴⁸ Rakngan, W., Williamson, T., Ferron, R. D., Sant, G., & Juenger, M. C. G. (2018). Controlling workability in alkali-activated Class C fly ash. *Construction and Building Materials*, *183*, 226–233. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.174>.
- ⁴⁹ Zhang, Z., Provis, J. L., Reid, A., & Wang, H. (2014). Geopolymer foam concrete: An emerging material for sustainable construction. *Construction and Building Materials*, *56*, 113–127. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.01.081>.
- ⁵⁰ Hua, X., & Van Deventer, J. S. J. (1999). The geopolymerisation of natural aluminosilicates. En *Proc. 2nd Internat. Conf. Geopolymere '99* (pp. 43–63).
- ⁵¹ Barbosa, V. F. F., MacKenzie, K. J. D., & Thaumaturgo, C. (2000). Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *International Journal of Inorganic Materials*, *2*(4), 309–317. [https://doi.org/10.1016/s1466-6049\(00\)00041-6](https://doi.org/10.1016/s1466-6049(00)00041-6).
- ⁵² Davidovits, J. (1994). Geopolymers: man-made rock geosynthesis and the resulting development of very early high strength cement. *Journal of Materials*.
- ⁵³ Provis, J. L. (2006). Modelling the Formation of Geopolymers Modelling the Formation of Geopolymers. *The University of Melbourne*.
- ⁵⁴ Rožek, P., Król, M., & Mozgawa, W. (2019). Geopolymer-zeolite composites: A review. *Journal of Cleaner Production*, *230*, 557–579. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.152>.
- ⁵⁵ Puertas, F., Palacios, M., Manzano, H., Dolado, J. S., Rico, A., & Rodr, J. (2011). A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements. *J. Eur. Ceram. Soc*, *31*, 2043–2056.
- ⁵⁶ Shi, C., & Day, R. L. (1996). Selectivity of alkaline activators for the activation of slags. *Cem Concr Aggress*, *18*(1), 8–14.
- ⁵⁷ Wang, S.-D., Pu, X.-C., Scrivener, K. L., & Pratt, P. L. (1995). Alkali-activated slag cement and concrete: a review of properties and problems. *Adv. Cem. Res*, *7*, 93–102.
- ⁵⁸ Wang, S. D., Scrivener, K. L., & Pratt, P. L. (1994). Factors affecting the strength of alkali-activated slag. *Cem. Concr. Res*, *24*, 1033–1043.

-
- ⁵⁹ Krivenko, P. (1994). Progress in alkaline cements. En *Proceedings of the 1st Inter. Conf. Alkaline cements and Concretes* (pp. 11–129).
- ⁶⁰ Glukhovskiy, V. (1994). Ancient, Modern and Future Concretes. *First Inter. Conf. Alkaline Cements and Concretes, 1*, 1–8.
- ⁶¹ Fernández-Jiménez, A. (2000). *Cementos de escorias activadas alcalinamente: influencia de las variables y modelización del proceso*.
- ⁶² Ben Haha, M., Lothenbach, B., Saout, G. L., & Winnefeld, F. (2011). Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag - part I: effect of MgO. *Cem. Concr. Res*, 41(9), 955–963.
- ⁶³ Buchwald, A., Hilbig, H., & Kaps, C. (2007). Alkali-activated metakaolin-slag blends- performance and structure in dependence of their composition. *J Mater Sci*, 42(9), 3024–3032.
- ⁶⁴ Bernal, S. A., Provis, J. L., Walkley, B., Nicolas, S., Gehman, R., & Brice, J. D. (2013). Gel nanostructure in alkali-activated binders based on slag and fly ash, and effects of accelerated carbonation. *Cem Concr Res*, 53, 127–144.
- ⁶⁵ Kumar, S., Kumar, R., & Mehrotra, S. P. (2010). Influence of granulated blast furnace slag on the reaction, structure and properties of fly ash based geopolymer. *Journal of Materials Science*, 45(3), 607–615. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3934-5>.
- ⁶⁶ Marjanović, N., Komljenović, M., Baščarević, Z., Nikolić, V., & Petrović, R. (2015). Physical-mechanical and microstructural properties of alkali- activated fly ash-blast furnace slag blends. *Ceram Int*, 41, 1421–1435.
- ⁶⁷ Yip, C. K., Lukey, G. C., & Van Deventer, J. (2005). The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation. *Cem Concr Res*, 35(9), 1688–1697.
- ⁶⁸ Strozi Cilla, M., Colombo, P., & Raymundo Morelli, M. (2014). Geopolymer foams by gelcasting. *Ceramics International*, 40(4), 5723–5730. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.11.011>.

-
- ⁶⁹ Fernando, P.-T., & Said, J. (2011). Resistance to acid attack, abrasion and leaching behavior of alkali-activated mine waste binders. *Materials and Structures*, 44(2), 487–498. <https://doi.org/10.1617/s11527-010-9643-3>
- ⁷⁰ Han, B., Wang, Y., Dong, S., Zhang, L., Ding, S., Yu, X., & Ou, J. (2015). Smart concretes and structures: A review. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 26(11), 1303–1345. <https://doi.org/10.1177/1045389x15586452>.
- ⁷¹ Vaidya, S., & Allouche, E. N. (2011). Strain sensing of carbon fiber reinforced geopolymer concrete. *Materials and Structures*, 44(8), 1467–1475. <https://doi.org/10.1617/s11527-011-9711-3>.
- ⁷² Tang, Z., Li, W., Hu, Y., Zhou, J. L., & Tam, V. W. Y. (2019). Review on designs and properties of multifunctional alkali-activated materials (AAMs). *Construction and Building Materials*, 200, 474–489. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.157>
- ⁷³ Maiti, M., Sarkar, M., Maiti, S., Malik, M. A., & Xu, S. (2020). Modification of geopolymer with size controlled TiO₂ nanoparticle for enhanced durability and catalytic dye degradation under UV light. *Journal of Cleaner Production*, 255(120183), 120183. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120183>.
- ⁷⁴ Llano-Guerrero, E. A., Gómez-Zamorano, L. Y., & Jiménez-Relinque, E. (2020). Effect of the addition of TiO₂ nanoparticles in alkali-activated materials. *Construction and Building Materials*, 245(118370), 118370. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118370>.
- ⁷⁵ Introduction: developments and applications in geopolymer. (s/f). Geopolymer.org. Recuperado el 12 de febrero de 2024, de <https://www.geopolymer.org/applications/introduction-developments-and-applications-in-geopolymer-2/>.
- ⁷⁶ Foster, S. (2021). *Performance of geopolymer concrete pavement at Wyndham street for city of Sydney: Update November 2020*. UNSWorks, UNSW.
- ⁷⁷ Buchwald, A. (2012). ASCEM® cement - A contribution towards conserving primary resources and reducing the output of CO₂. 10. 86-97.

-
- ⁷⁸ 1. Wu, Y., Lu, B., Bai, T., Wang, H., Du, F., Zhang, Y., Cai, L., Jiang, C., & Wang, W. (2019). Geopolymer, green alkali activated cementitious material: Synthesis, applications and challenges. *Construction and Building Materials*, 224, 930–949. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.112>
- ⁷⁹ Roco, M. C., Williams, R. S., & Alivisatos, P. (Eds.). (2000). *Nanotechnology research directions: IWGN workshop report*. Springer Netherlands.
- ⁸⁰ Palit, S., & Hussain, C. M. (2018). Engineered Nanomaterial for Industrial Use. En *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications* (pp. 3–12). Elsevier.
- ⁸¹ Lazaro, A., Yu, Q. L., & Brouwers, H. J. H. (2016). Nanotechnologies for sustainable construction. En *Sustainability of Construction Materials* (pp. 55–78). Elsevier.
- ⁸² Singh, N. B., Kalra, M., & Saxena, S. K. (2017). Nanoscience of cement and concrete. *Materials Today: Proceedings*, 4(4), 5478–5487. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.003>.
- ⁸³ Okada, T., Kawashima, K., Nakata, Y., & Ning, X. (2005). Synthesis of ZnO nanorods by laser ablation of ZnO and Zn targets in he and O₂ background gas. *Japanese journal of applied physics* (2008), 44(1S), 688. <https://doi.org/10.1143/jjap.44.688>.
- ⁸⁴ Pokropivny, V. V., & Skorokhod, V. V. (2008). New dimensionality classifications of nanostructures. *Physica. E, Low-Dimensional Systems & Nanostructures*, 40(7), 2521–2525. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2007.11.023>.
- ⁸⁵ Korayem, A. H., Tourani, N., Zakertabrizi, M., Sabziparvar, A. M., & Duan, W. H. (2017). A review of dispersion of nanoparticles in cementitious matrices: Nanoparticle geometry perspective. *Construction and Building Materials*, 153, 346–357. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.164>.
- ⁸⁶ Tiwari, J. N., Tiwari, R. N., & Kim, K. S. (2012). Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices. *Progress in Materials Science*, 57(4), 724–803. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.08.003>.

-
- ⁸⁷ Kumari, K., Preetha, R., Ramachandran, D., Vishwakarma, V., George, R. P., Sundaramurthy, C., Kamachi Mudali, U., & Sivathanu Pillai, C. (2016). Nanoparticles for enhancing mechanical properties of fly ash concrete. *Materials Today: Proceedings*, 3(6), 2387–2393. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.04.152>.
- ⁸⁸ Reches, Y. (2018). Nanoparticles as concrete additives: Review and perspectives. *Construction and Building Materials*, 175, 483–495. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.214>.
- ⁸⁹ Ltifi, Guefrech, A., Mounanga, P., & Khelidj, A. (2011). Experimental study of the effect of addition of nano-silica on the behaviour of cement mortars Mounir. *Procedia Engineering*, 10, 900–905. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.04.148>.
- ⁹⁰ Adak, D., Sarkar, M., & Mandal, S. (2014). Effect of nano-silica on strength and durability of fly ash based geopolymer mortar. *Construction and Building Materials*, 70, 453–459. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.07.093>.
- ⁹¹ Chindaprasirt, P., De Silva, P., Sagoe-Crentsil, K., & Hanjitsuwan, S. (2012). Effect of SiO₂ and Al₂O₃ on the setting and hardening of high calcium fly ash-based geopolymer systems. *Journal of Materials Science*, 47(12), 4876–4883. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6353-y>.
- ⁹² N.B.Singh, S.K.Saxena, & Kumar, M. (2018). Effect of nanomaterials on the properties of geopolymer mortars and concrete. *Materials Today: Proceedings*, 5(3), 9035–9040. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.10.018>.
- ⁹³ Da Luz, G., Gleize, P. J. P., Batiston, E. R., & Pelisser, F. (2019). Effect of pristine and functionalized carbon nanotubes on microstructural, rheological, and mechanical behaviors of metakaolin-based geopolymer. *Cement & Concrete Composites*, 104(103332), 103332. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.05.015>.
- ⁹⁴ Hassaan, M. M., Khater, H. M., El-Mahllawy, M. S., & El Nagar, A. M. (2015). Production of geopolymer composites enhanced by nano-kaolin material. *Journal of Advanced Ceramics*, 4(4), 245–252. <https://doi.org/10.1007/s40145-015-0156-y>.
- ⁹⁵ Nolan, N. T., Seery, M. K., & Pillai, S. C. (2009). Spectroscopic investigation of the anatase-to-rutile transformation of Sol-Gel-synthesized

TiO₂ photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry. C, Nanomaterials and Interfaces*, 113(36), 16151–16157. <https://doi.org/10.1021/jp904358g>.

⁹⁶ Nicholls, David, 1935-. (1974). *Complexes and first-row transition elements / David Nicholls*. London : Macmillan.

⁹⁷ Carter, C. B., & Grant Norton, M. (2007). *Ceramic materials: Science and engineering* (2007a ed.). Springer.

⁹⁸ Wisitsoraat, A., Tuantranont, A., Comini, E., Sberveglieri, G., & Wlodarski, W. (2009). Characterization of n-type and p-type semiconductor gas sensors based on NiOx doped TiO₂ thin films. *Thin Solid Films*, 517(8), 2775–2780. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.10.090>.

⁹⁹ Waghmode, M. S., Gunjal, A. B., Mulla, J. A., Patil, N. N., & Nawani, N. N. (2019). Studies on the titanium dioxide nanoparticles: biosynthesis, applications and remediation. *SN Applied Sciences*, 1(4). <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0337-3>.

¹⁰⁰ Paul, S. C., van Rooyen, A. S., van Zijl, G. P. A. G., & Petrik, L. F. (2018). Properties of cement-based composites using nanoparticles: A comprehensive review. *Construction and Building Materials*, 189, 1019–1034. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.062>.

¹⁰¹ Mohseni, E., Naseri, F., Amjadi, R., Khotbehsara, M. M., & Ranjbar, M. M. (2016). RETRACTED: Microstructure and durability properties of cement mortars containing nano-TiO₂ and rice husk ash. *Construction and Building Materials*, 114, 656–664. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.136>.

¹⁰² Gasca-Tirado, J. R., Manzano-Ramírez, A., Vazquez-Landaverde, P. A., Herrera-Díaz, E. I., Rodríguez-Ugarte, M. E., Rubio-Ávalos, J. C., Amigó-Borrás, V., & Chávez-Páez, M. (2014). Ion-exchanged geopolymer for photocatalytic degradation of a volatile organic compound. *Materials Letters*, 134, 222–224. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.07.090>.

¹⁰³ Momma, K., & Izumi, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6), 1272-1276.

-
- ¹⁰⁴ Rao, R., & Okada, T. (Eds.). (2013). *ZnO Nanocrystals and Allied Materials* (2014a ed.). Springer.
- ¹⁰⁵ Klingshirn, C. F., Meyer, B. K., Waag, A., Hoffmann, A., & Geurts, J. (2010). *Zinc oxide: From fundamental properties towards novel applications*. Springer Berlin Heidelberg.
- ¹⁰⁶ Ghahari, S., Ghafari, E., Hou, P., & Lu, N. (2018). Hydration Properties of Cement Pastes with Al-Zinc Oxide and Zinc Oxide Nanoparticles. *ES Mater. Manuf.*, 2, 51–59. <https://doi.org/10.30919/esmm5f172>.
- ¹⁰⁷ Kenanakis, G., Vernardou, D., & Katsarakis, N. (2012). Light-induced self-cleaning properties of ZnO nanowires grown at low temperatures. *Appl Catal A General*, 411(412), 7-e14.
- ¹⁰⁸ Noeiaghaei, T., Dhimi, N., & Mukherjee, A. (2017). Nanoparticles surface treatment on cemented materials for inhibition of bacterial growth. *Construction and Building Materials*, 150, 880–891. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.046>.
- ¹⁰⁹ Mohsen, A., Abdel-Gawwad, H. A., & Ramadan, M. (2020). Performance, radiation shielding, and anti-fungal activity of alkali-activated slag individually modified with zinc oxide and zinc ferrite nano-particles. *Construction and Building Materials*, 257(119584), 119584. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119584>
- ¹¹⁰ Taylor-Lange, S. C., Riding, K. A., & Juenger, M. C. G. (2012). Increasing the reactivity of metakaolin-cement blends using zinc oxide. *Cement & Concrete Composites*, 34(7), 835–847. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.03.004>.
- ¹¹¹ Garg, N., & White, C. E. (2017). Mechanism of zinc oxide retardation in alkali-activated materials: an in situ X-ray pair distribution function investigation. *Journal of Materials Chemistry. A, Materials for Energy and Sustainability*, 5(23), 11794–11804. <https://doi.org/10.1039/c7ta00412e>.
- ¹¹² Qing, Y., Zenan, Z., Deyu, K., & Rongshen, C. (2007). Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica

fume. *Construction and Building Materials*, 21(3), 539–545. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2005.09.001>.

¹¹³ Tobón, J. I., & Restrepo, O. J. (2007). Adición de nanopartículas al cemento portland, *Dyna*, Año 74. Nro, 277–291.

¹¹⁴ Mandzy, N., Grulke, E., & Druffel, T. (2005). Breakage of TiO₂ agglomerates inelectrostatically stabilized aqueous dispersions. *Powder Technol*, 160(2), 121–126.

¹¹⁵ Sanchez, F., Zhang, L., & Ince, C. (s/f). Multi-scale performance and durability of carbon nanofiber/cement composites. En *Nanotechnology in construction: proceedings of the NICOM3*.

¹¹⁶ Aliofkhazraei, M. (2016). *Handbook of Nanoparticles*. Springer International Publishing Switzerland.

¹¹⁷ Jafari Nadoushan, M., & Ramezani pour, A. A. (2016). The effect of type and concentration of activators on flowability and compressive strength of natural pozzolan and slag-based geopolymers. *Construction and Building Materials*, 111, 337–347. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.086>.

¹¹⁸ Baldyga, J. (2008). Dispersion of nanoparticle clusters in a rotor-stator mixer, *Ind. Eng. Chem. Res*, 47(10), 3652–3663.

¹¹⁹ Najigivi, A., Khaloo, A., Irajizad, A., & Abdul Rashid, S. (2013). Investigating the effects of using different types of SiO₂ nanoparticles on the mechanical properties of binary blended concrete. *Composites. Part B, Engineering*, 54, 52–58. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.04.035>.

¹²⁰ Nochaiya, T., & Chaipanich, A. (2011). Behavior of multi-walled carbon nanotubes on the porosity and microstructure of cement-based materials. *Applied Surface Science*, 257(6), 1941–1945. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.09.030>.

¹²¹ Le Saoût, G., Lothenbach, B., Hori, A., Higuchi, T., & Winnefeld, F. (2013). Hydration of Portland cement with additions of calcium sulfoaluminates. *Cement and Concrete Research*, 43, 81–94. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.10.011>.

¹²² Madani, H., Bagheri, A., & Parhizkar, T. (2012). The pozzolanic reactivity of monodispersed nanosilica hydrosols and their influence on the hydration characteristics of Portland cement. *Cem. Concr. Res*, 42(12), 1563–1570.

¹²³ Nazari, A., & Riahi, S. (2011). The role of SiO₂ nanoparticles and ground granulated blast furnace slag admixtures on physical, thermal and mechanical properties of self compacting concrete. *Materials Science & Engineering. A, Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing*, 528(4–5), 2149–2157. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.11.064>.

¹²⁴ Llano-Guerrero, E. (2016). Síntesis y caracterización de cementos activados alcalinamente base metacaolín/escoria granulada de alto horno con adiciones de nanopartículas de óxido de titanio. [Tesis de maestría, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León].

¹²⁵ Davidovits, J. (1982). September 14) Mineral polymers and methods of making them. *US Patent*, 4.

¹²⁶ Buchwald, A. (2006). Influence of geopolymer composition on their structure and properties. En A. Buchwald, K. Dombrowski, & M. Weil (Eds.), *Workshop proceeding geopolymer binders: interdependence of composition, structure and properties. Bauhaus- UniversityWeimar* (pp. 55–70). Shaker Verlag.

¹²⁷ Fletcher, R., Mackenzie, K., Nicholson, C., & Shimada, S. (2005). The composition range of aluminosilicate geopolymers. *J Eur Ceram Soc*, 25(9), 1471–1477.

¹²⁸ Gomez-Zamorano, L. Y., Vega-Cordero, E., & Struble, L. (2016). Composite geopolymers of metakaolin and geothermal nanosilica waste. *Construction and Building Materials*, 115, 269–276.

¹²⁹ González, R. (2012). Caracterización de geopolímeros base ceniza volante y escoria granulada de alto horno. [Tesis de maestría, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León].

¹³⁰ Burciaga-Díaz, O., & Escalante-García, J. I. (2015). Magallanes-Rivera “Resistencia a la compresión y evolución microestructural de geopolímeros base metacaolín expuestos a alta temperatura”. *Revista ALCONPAT*, 5, 58–73.

-
- ¹³¹ Rakhimova, N. R., & Rakhimov, R. Z. (2019). Reaction products, structure and properties of alkali-activated metakaolin cements incorporated with supplementary materials – a review. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(1), 1522–1531. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.07.006>.
- ¹³² ASTM International. (s. f.). Standard specification for coal ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete. Recuperado el 14 de septiembre de 2023, de <https://www.astm.org/standards/c618>.
- ¹³³ Juenger, Maria C. G., Snellings, R., & Bernal, S. A. (2019). Supplementary cementitious materials: New sources, characterization, and performance insights. *Cement and Concrete Research*, 122, 257–273. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.05.008>.
- ¹³⁴ Kosmatka, A., Kerkhoff, S. H., Autor Panarese, B. A., & Tanesi, W. C. (2004). *Diseño y control DE mezclas DE concreto*.
- ¹³⁵ Sun, Z., & Vollpracht, A. (2019). One year geopolymerisation of sodium silicate activated fly ash and metakaolin geopolymers. *Cement & Concrete Composites*, 95, 98–110. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.10.014>.
- ¹³⁶ Šyc, M., Simon, F. G., Hykš, J., Braga, R., Biganzoli, L., Costa, G., Funari, V., & Grosso, M. (2020). Metal recovery from incineration bottom ash: State-of-the-art and recent developments. *Journal of Hazardous Materials*, 393(122433), 122433. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122433>.
- ¹³⁷ Raha, S., & Ahmaruzzaman, M. (2022). ZnO nanostructured materials and their potential applications: progress, challenges and perspectives. *Nanoscale Advances*, 4(8), 1868–1925. <https://doi.org/10.1039/d1na00880c>.
- ¹³⁸ Macías, L. R., García, R., & De Ita De La, A. (s/f). Cuantificación de fases en óxidos de titanio por medio de difracción de rayos X”. *Amelia Chavez ii*.
- ¹³⁹ Evonik Industries. (s. f.). Technical Information 1243. Recuperado de <https://www.evonik.com>.
- ¹⁴⁰ Sitarz, M., Handke, M., Mozgawa, W., Galuskin, E., & Galuskina, I. (2000). The non-ring cations influence on silicoxygen ring vibrations. *Journal of Molecular Structure*, 555(1–3), 357–362. [https://doi.org/10.1016/s0022-2860\(00\)00621-9](https://doi.org/10.1016/s0022-2860(00)00621-9).

¹⁴¹ Balandrán, L. (2011). Síntesis de geopolímeros mediante diferentes precursores. [Tesis de licenciatura, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León].

¹⁴² Feng, D., Xie, N., Gong, C., Leng, Z., Xiao, H., Li, H., & Shi, X. (2013). Portland cement paste modified by TiO₂ nanoparticles: A microstructure perspective. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(33), 11575–11582. <https://doi.org/10.1021/ie4011595>.

¹⁴³ Liu, J., Jin, H., Gu, C., & Yang, Y. (2019). Effects of zinc oxide nanoparticles on early-age hydration and the mechanical properties of cement paste. *Construction and Building Materials*, 217, 352–362. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.05.027>.

¹⁴⁴ Li, C., Sun, H., & Li, L. (2010). A review: The comparison between alkali-activated slag (Si + Ca) and metakaolin (Si + Al) cements. *Cement and Concrete Research*, 40(9), 1341–1349. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.03.020>.

¹⁴⁵ Somna, K., Jaturapitakkul, C., Kajitvichyanukul, P., & Chindaprasirt, P. (2011). NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature. *Fuel (London, England)*, 90(6), 2118–2124. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.01.018>.

¹⁴⁶ Arefi, M. R., & Rezaei-Zarchi, S. (2012). Synthesis of zinc oxide nanoparticles and their effect on the compressive strength and setting time of self-compacted concrete paste as cementitious composites. *International Journal of Molecular Sciences*, 13(4), 4340–4350. <https://doi.org/10.3390/ijms13044340>.

¹⁴⁷ Fernández-Jiménez, A., & Palomo, A. (2003). Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements☆. *Fuel (London, England)*, 82(18), 2259–2265. [https://doi.org/10.1016/s0016-2361\(03\)00194-7](https://doi.org/10.1016/s0016-2361(03)00194-7).

¹⁴⁸ Bhagath Singh, G. V. P., & Subramaniam, K. V. L. (2016). Quantitative XRD study of amorphous phase in alkali activated low calcium siliceous fly ash. *Construction and Building Materials*, 124, 139–147. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.07.081>.

-
- ¹⁴⁹ Xu, H., van Deventer, J. S. J., & Lukey, G. C. (2001). Effect of alkali metals on the preferential geopolymerization of stilbite/kaolinite mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(17), 3749–3756. <https://doi.org/10.1021/ie010042b>.
- ¹⁵⁰ Fatehah, M. O., Aziz, H. A., & Stoll, S. (2014). Stability of ZnO nanoparticles in solution. Influence of pH, dissolution, aggregation and disaggregation effects. *Journal of Colloid Science and Biotechnology*, 3(1), 75–84. <https://doi.org/10.1166/jcsb.2014.1072>.
- ¹⁵¹ Zhang, Y., Sun, W., & Li, Z. (2008). Infrared spectroscopy study of structural nature of geopolymeric products. *Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science Edition)*, 23(4), 522–527. <https://doi.org/10.1007/s11595-007-4522-7>.
- ¹⁵² Zhang, Z., Provis, J. L., Wang, H., Bullen, F., & Reid, A. (2013). Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 2. Thermodynamics of sodium silicate activation of metakaolin. *Thermochimica Acta*, 565, 163–171. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.01.040>.
- ¹⁵³ Mozgawa, W., & Deja, J. (2009). Spectroscopic studies of alkaline activated slag geopolymers. *Journal of Molecular Structure*, 924–926, 434–441. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2008.12.026>.
- ¹⁵⁴ Longhi, M. A., Rodríguez, E. D., Walkley, B., Zhang, Z., & Kirchheim, A. P. (2020). Metakaolin-based geopolymers: Relation between formulation, physicochemical properties and efflorescence formation. *Composites. Part B, Engineering*, 182.
- ¹⁵⁵ White, C. E., Provis, J. L., Proffen, T., & Van Deventer, J. S. J. (2010). The effects of temperature on the local structure of metakaolin-based geopolymer binder: A neutron pair distribution function investigation. *Journal of the American Ceramic Society. American Ceramic Society*, 93(10), 3486–3492. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03906.x>.
- ¹⁵⁶ Zuo, Y., Nedeljković, M., & Ye, G. (2019). Pore solution composition of alkali-activated slag/fly ash pastes. *Cement and Concrete Research*, 115, 230–250. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.10.010>

-
- ¹⁵⁷ Criado, M., Fernández-Jiménez, A., & Palomo, A. (2007). Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO₂/Na₂O ratio. *Microporous and Mesoporous Materials: The Official Journal of the International Zeolite Association*, 106(1–3), 180–191. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.02.055>.
- ¹⁵⁸ Cui, Y., Wang, D., Wang, Y., Sun, R., & Rui, Y. (2019). Effects of the n(H₂O:Na₂Oeq) ratio on the geopolymerization process and microstructures of fly ash-based geopolymers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 511, 19–28. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.12.033>.
- ¹⁵⁹ Ismail, I., Bernal, S. A., Provis, J. L., San Nicolas, R., Hamdan, S., & van Deventer, J. S. J. (2014). Modification of phase evolution in alkali-activated blast furnace slag by the incorporation of fly ash. *Cement & Concrete Composites*, 45, 125–135. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.09.006>.
- ¹⁶⁰ Lee, W. K. W., & Van Deventer, J. S. J. (2003). *Use of Infrared Spectroscopy to Study Geopolymerization of Heterogeneous Amorphous Aluminosilicates*. 8726–8734.
- ¹⁶¹ Anu Ruba, A., Johny, L. M., Nirmala Jothi, N. S., & Sagayaraj, P. (2019). Solvothermal synthesis, characterization and photocatalytic activity of ZnO nanoparticle. *Materials Today: Proceedings*, 8, 94–98. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.02.085>.
- ¹⁶² Hong, R. Y., Li, J. H., Chen, L. L., Liu, D. Q., Li, H. Z., Zheng, Y., & Ding, J. (2009). Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles. *Powder Technology*, 189(3), 426–432. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2008.07.004>.
- ¹⁶³ Fernández-Jiménez, A., Kovalchuk, G., & Palomo, A. (2008). Activación alcalina de cenizas volantes. Relación entre el desarrollo mecánico resistente y la composición química de la ceniza. *Materiales de Construcción*, 58(291). <https://doi.org/10.3989/mc.2008.v58.i291.101>.
- ¹⁶⁴ Hajimohammadi, A., Provis, J. L., & van Deventer, J. S. J. (2011). Time-resolved and spatially-resolved infrared spectroscopic observation of seeded nucleation

controlling geopolymer gel formation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 357(2), 384–392. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.02.045>.

¹⁶⁵ Rakhimova, N. R., & Rakhimov, R. Z. (2019). Toward clean cement technologies: A review on alkali-activated fly-ash cements incorporated with supplementary materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 509, 31–41. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.01.025>

¹⁶⁶ Lv, Y., Wang, C., Han, W., Li, X., & Peng, H. (2023). Study of the mechanical properties and microstructure of alkali-activated fly ash–slag composite cementitious materials. *Polymers*, 15(8), 1903. <https://doi.org/10.3390/polym15081903>

¹⁶⁷ Gomez-Zamorano, L., Balonis, M., Erdemli, B., Neithalath, N., & Sant, G. (2017). C–(N)–S–H and N–A–S–H gels: Compositions and solubility data at 25°C and 50°C. *Journal of the American Ceramic Society. American Ceramic Society*, 100(6), 2700–2711. <https://doi.org/10.1111/jace.14715>.

¹⁶⁸ Li, Z., Chen, Y., Provis, J. L., Cizer, Ö., & Ye, G. (2023). Autogenous shrinkage of alkali-activated slag: A critical review. *Cement and Concrete Research*, 172(107244), 107244. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2023.107244>.

¹⁶⁹ Burciaga-Díaz, O., Gómez-Zamorano, L. Y., & Escalante-García, J. I. (2016). Influence of the long term curing temperature on the hydration of alkaline binders of blast furnace slag-metakaolin. *Construction and Building Materials*, 113, 917–926. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.111>.

¹⁷⁰ Kutchko, B., & Kim, A. (2006). Fly ash characterization by SEM–EDS. *Fuel (London, England)*, 85 (17–18), 2537–2544. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.05.016>.

¹⁷¹ Xu, G., & Shi, X. (2018). Characteristics and applications of fly ash as a sustainable construction material: A state-of-the-art review. *Resources, Conservation, and Recycling*, 136, 95–109. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.04.010>.

¹⁷² Yao, X., Zhang, Z., Zhu, H., & Chen, Y. (2009). Geopolymerization process of alkali–metakaolinite characterized by isothermal calorimetry. *Thermochimica Acta*, 493(1–2), 49–54. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.04.002>.

-
- ¹⁷³ Ataie, F. F., Juenger, M. C. G., Taylor-Lange, S. C., & Riding, K. A. (2015). Comparison of the retarding mechanisms of zinc oxide and sucrose on cement hydration and interactions with supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 72, 128–136. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.02.023>.
- ¹⁷⁴ Mohamed, H., Deutou, J. G. N., Kaze, C. R., Beleuk à MOUNGAM, L. M., Kamseu, E., Chinje Melo, U., & Leonelli, C. (2020). Mechanical and microstructural properties of geopolymer mortars from meta-halloysite: effect of titanium dioxide TiO₂ (anatase and rutile) content. *SN Applied Sciences*, 2(9). <https://doi.org/10.1007/s42452-020-03396-5>.
- ¹⁷⁵ Myers, R. J., Bernal, S. A., Nicolas, R., & Provis, J. L. (2013). Generalized structural description of calcium-sodium aluminosilicate hydrate gels: the cross-linked substituted tobermorite model. *Langmuir*, 29, 5294–5306.
- ¹⁷⁶ Fernández-Jiménez, Ana, Puertas, F., Sobrados, I., & Sanz, J. (2003). Structure of calcium silicate hydrates formed in alkaline-activated slag: Influence of the type of alkaline activator. *Journal of the American Ceramic Society. American Ceramic Society*, 86(8), 1389–1394. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03481.x>
- ¹⁷⁷ Myers, Rupert J., Bernal, S. A., & Provis, J. L. (2014). A thermodynamic model for C-(N-)A-S-H gel: CNASH_{ss}. Derivation and validation. *Cement and Concrete Research*, 66, 27–47. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.07.005>.