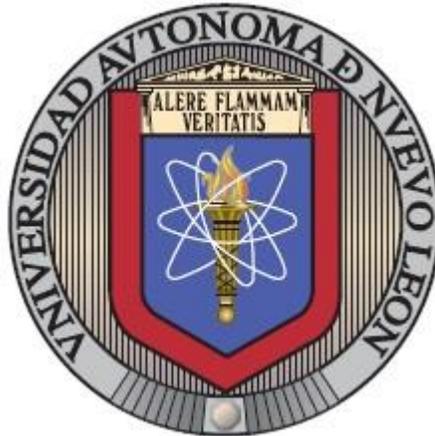


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**

**SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**TESIS.**

**“ESTUDIO DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y DE DURABILIDAD DE  
MATRICES CEMENTANTES HÍBRIDAS ACTIVADAS ALCALINAMENTE  
BASE METACAOLÍN, CENIZA VOLANTE Y CEMENTO PORTLAND.”**

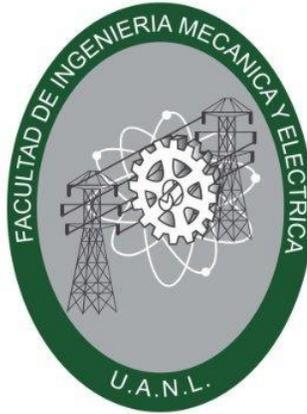
**POR**

**ADRIAGNI CAROLINA BARBOZA CHÁVEZ**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTORADO EN INGENIERIA DE  
MATERIALES**

**SEPTIEMBRE, 2024**

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



**TESIS.**

**“ESTUDIO DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y DE DURABILIDAD DE  
MATRICES CEMENTANTES HÍBRIDAS ACTIVADAS ALCALINAMENTE  
BASE METACAOLÍN, CENIZA VOLANTE Y CEMENTO PORTLAND.”**

**POR**

**ADRIAGNI CAROLINA BARBOZA CHÁVEZ**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTORADO EN INGENIERIA DE  
MATERIALES**

**SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NL. 05 DE SEPTIEMBRE 2024**

---

**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 propiedades mecánicas y de durabilidad de matrices cementantes híbridas activadas alcalinamente base metacaolín, ceniza volante y cemento Portland”, realizada por la estudiante Adriagni Carolina Barboza Chávez, con número de matrícula 1887287, 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

Dr. Jorge Leobardo Acevedo Dávila  
Co-director

Dr. Arturo Juárez Hernández  
Revisor

Dr. Edén Amaral Rodríguez Castellanos  
Revisor

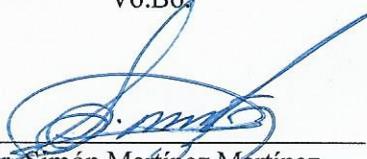
Dr. Juan Jacobo Ruíz Valdés  
Revisor

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. 348

## **AGRADECIMIENTOS.**

A Dios y a la china, por haberme puesto en este lugar, darme la fortaleza y la persistencia para culminar este proyecto.

A mi mamá y a mi papá por su apoyo en todo momento y por siempre confiar en cada cosa que hago.

A mi hermana por estar a mi lado siempre y escucharme cada vez que lo necesite.

A mis sobrinas por ser la razón principal de todo mi esfuerzo y ser las personitas que alegran mi día a día.

A mi madrina Linda Pineda por estar siempre dispuesta a escucharme y respaldarme en cada una de mis decisiones.

A mi asesora por tener la paciencia y la disposición a ayudarme a lo largo del desarrollo de esta investigación.

A mis compañeras Erika Llano y Loth Ivonne Barboza, por sus consejos y amistad, en esos momentos donde todo se confunde.

Al CONAHCYT por haber proporcionado la beca que cubrió tanto mi manutención como mi proyecto de investigación durante todo el período de mi doctorado.

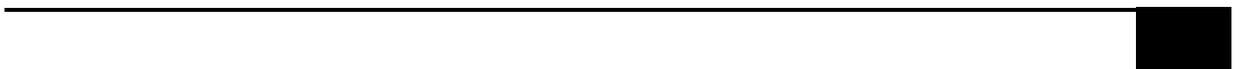
A la UANL y, en particular, a FIME, por brindarme la posibilidad invaluable de realizar mis estudios en sus infraestructuras.

Al posgrado de la Fac. de Químicas, por permitirme el acceso y la utilización de sus recursos técnicos y espacios, lo cual ha sido fundamental para la evolución de mi trabajo.



**DEDICATORIA.**

*A mis sobrinas Antonella Parra y Avril Parra por ser mi inspiración durante todo este tiempo, aunque lejos siempre están presentes en mis pensamientos y en mi corazón, quiero que recuerden que los sueños se cumplen y aquí una muestra de eso, esto es para ustedes princesas.*



## LISTA DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS.

Abreviatura	Significado
<b>CPO</b>	Cemento Portland Ordinario
<b>CK</b>	Clínker
<b>CV</b>	Ceniza Volante
<b>MK</b>	Metacaolín
<b>SS</b>	Silicato de Sodio
<b>a/c</b>	Relación Agua/Cemento
<b>C-S-H</b>	Silicato de Calcio Hidratado (sin estequiometría definida)
<b>A</b>	$Al_2O_3$
<b>H</b>	$H_2O$
<b>C</b>	Ca
<b>N</b>	NaOH
<b>S</b>	$SiO_2$
<b>C-A-S-H.</b>	Aluminosilicato de calcio hidratado; se forma cuando en presencia elevada de Ca son activados los materiales.
<b>C-(N)-A-S-H.</b>	Aluminosilicato de calcio con sodio hidratado; se forma en cementos híbridos durante su proceso de hidratación.
<b>N-A-S-H.</b>	Aluminosilicato de sodio hidratado; se forma cuando con una presencia pequeña de Ca son activados los materiales.

## RESUMEN.

El propósito de este proyecto de investigación fue estudiar el comportamiento mecánico de sistemas cementantes híbridos compuestos por ceniza volante, metacaolín y cemento Portland. Se llevó a cabo una evaluación de su comportamiento luego de la exposición a altas temperaturas y soluciones ácidas. Para analizar de las propiedades mecánicas, se sintetizaron los sistemas variando la presencia del metacaolín y la ceniza volante. El porcentaje de cemento Portland se mantuvo constante en todos los sistemas, representando un 20% en peso. El diseño de la solución alcalina implicó el empleo de hidróxido y silicato de sodio, con variaciones en el porcentaje de  $\text{Na}_2\text{O}$  presente en cada una, específicamente, 16% y 18% de  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Una vez que se prepararon todos los sistemas de acuerdo con las proporciones y cantidades de activador apropiadas, se procedió a verter la mezcla en moldes. Después de un desmoldado a las 24 horas, las muestras se curaron bajo agua saturada de hidróxido de calcio durante diferentes periodos de tiempo: 3, 7, 14, 28 y 90 días. Algunas de las muestras se curaron solo hasta 28 días, mientras que otras se sometieron a temperaturas que oscilaron entre  $100^\circ\text{C}$  y  $700^\circ\text{C}$  durante 2 horas.

Posteriormente, todos los especímenes son sometidos a ensayos de compresión y una parte de ellas se sumergió en una solución ácida compuesta por  $\text{HCl}$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Después de realizar las pruebas de compresión y las exposiciones mencionadas, se realizó un análisis basado en las magnitudes resultantes de resistencia a compresión.

Además, se desarrolló un estudio empleando las técnicas para caracterizar, mencionadas a continuación: microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia de infrarrojo a través de reflectancia total atenuada (ATR). El propósito de este análisis fue comprender la microestructura de los sistemas y cómo esta se vio afectada posterior a la exposición a condiciones adversas, como elevadas temperaturas y solución ácida.

## CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN .....	10
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	13
2.1 Cemento Portland.....	13
2.2 Proceso de fabricación del Clíinker. ....	13
2.2.1 Explotación de la materia prima .....	13
2.2.2 Acondicionamiento de las materias primas. ....	14
2.2.3 Homogenización.....	14
2.2.4 Clinkerización. ....	15
2.2.5 Enfriamiento. ....	17
2.3 Compuestos del clíinker del CPO.....	19
2.3.1 Alita o silicato tricálcico.....	19
2.3.2 Silicato dicálcico. ....	19
2.3.3 Aluminato tricálcico.....	20
2.3.4 Ferro aluminato de calcio. ....	20
2.4 Cemento activado alcalinamente.....	21
2.4.1 Primer grupo.....	21
2.4.2 Segundo grupo.....	22
2.5 Cementos híbridos.....	23
2.6 Esquema de hidratación en los cementos híbridos .....	23
2.7 Materiales cementicios suplementarios .....	24
2.7.1 Metacaolin .....	24
2.7.2 Ceniza volante.....	25
2.8 Activación alcalina .....	26
2.8.1 Activador alcalino .....	27

2.8.2 Hidróxido de sodio y silicato de sodio.....	27
2.9 Durabilidad .....	28
2.9.1 Exposición a altas temperaturas del cemento portland. ....	29
2.9.2 Ataque de ácidos en el cemento portland. ....	29
2.9.3 Efecto del empleo de metacaolin y ceniza volante en la durabilidad de los cementos híbridos. ....	30
2.10 Planteamiento del problema y justificación.....	31
2.11 Hipótesis.....	31
2.12 Objetivos.....	32
2.12.1 Principal.....	32
2.12.2 Específicos .....	32
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	33
3.1 Introducción .....	33
3.2 ETAPA I: Preparación y caracterización de los materiales iniciales ...	33
3.2.1 Ceniza Volante .....	33
3.2.2 Metacaolín.....	34
3.2.3 Cemento Portland ordinario.....	34
3.2.4 Caracterización de los materiales iniciales.....	34
3.3 ETAPA II: Síntesis de las mezclas definitivas.....	35
3.3.1 Elaboración de la solución alcalina .....	36
3.3.2 Preparación de las mezclas de los sistemas.....	36
3.4 ETAPA III: Descripción de los especímenes. ....	38
3.4.1 Resistencia a compresión.....	38
3.4.2 Ataque de ácidos .....	40
3.4.3 Exposición a altas temperaturas. ....	40

3.4.4	Difracción de rayos X.....	40
3.4.5	Espectroscopia Infrarroja por reflectancia total atenuada. ....	41
3.4.6	Microscopía electrónica de barrido. ....	42
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	45
4.1	Descripción de los materiales iniciales .....	45
4.1.1	Ceniza volante.....	45
4.1.2	Metacaolín .....	47
4.1.3	Cemento Portland .....	48
4.2	Activadores Alcalinos.....	50
4.3	Preparación de muestras.....	51
4.3.1	Mezclas preliminares.....	51
4.4	Estudio extensivo de los sistemas definitivos .....	53
4.4.1	Resistencia a la compresión.....	53
4.4.2	Difracción de rayos X (Método de polvos).....	59
4.4.3	Espectroscopia Infrarroja por Reflectancia Total Atenuada. ....	66
4.4.4	Microscopia electrónica de barrido.....	70
4.4.5	Discusión general. ....	83
5	CONCLUSIONES .....	88
5.1	Caracterización de los materiales iniciales .....	88
5.2	Síntesis de las pastas.....	88
5.3	Resistencia a la compresión.....	88
5.4	Difracción de rayos X.....	89
5.5	Espectroscopia Infrarroja por Reflectancia Total Atenuada.....	90
5.6	Microscopía electrónica de barrido .....	90
6	REFERENCIAS. ....	92

## INDICE DE FIGURAS.

Figura 2-1. Cantera de caliza para la generación de CPO. ....	13
Figura 2-2 Contenedores empleados para homogenizar las pastas.....	14
Figura 2-3. Silos de homogenización de la harina de crudo. ....	15
Figura 2-4. Horno giratorio empleado en la generación de Clinker de CPO. ....	16
Figura 2-5: Pellets de clínker. ....	18
Figura 2-6. Diseño del proceso de producción del Clínker de CPO.....	18
Figura 3-1: Tamiz usado para acondicionar la ceniza volante usada en esta investigación. ....	33
Figura 3-2: Horno empleado para calcinar el caolín usado en esta investigación. ....	34
Figura 3-3: Mezcladora empleada para fabricar los sistemas estudiados en esta investigación. ....	37
Figura 3-4: Moldes donde se posiciona la mezcla de los sistemas sintetizados en esta investigación .....	38
Figura 3-5: Representación de cubo de cemento .....	38
Figura 3-6. Máquina de Compresión marca ELE compresión. ....	39
Figura 3-7. Mortero usado para moler las muestras estudiadas.....	39
Figura 3-8. Difractómetro marca PANalytical modelo Empryan.....	41
Figura 3-9. Espectrofotómetro modelo NICOLET iS50 FT-IR.....	42
Figura 3-10. Instrumento utilizado en el proceso de recubrimiento con oro de las muestras sometidas a análisis.....	43
Figura 3-11. Microscopio electrónico de barrido empleado para el estudio de los sistemas.....	44
Figura 4-1. Patrón de DRX de la CV empleada. ....	46
Figura 4-2. Estructura de las partículas de CV .....	46
Figura 4-3. Patrón de DRX del caolín y metacaolin. ....	47
Figura 4-4. Morfología de las partículas de MK .....	48
Figura 4-5. Patrón de DRX del CPO. ....	49

Figura 4-6. Morfología de las partículas de CPO identificada por MEB .....	50
Figura 4-7 Respuesta a la compresión de sistemas previos curados a 7 días. 52	
Figura 4-8. Respuesta a la compresión de las mezclas a los distintos días de curado usando 16% (a) y 18% (b) de Na <sub>2</sub> O de activador alcalino. ....	55
Figura 4-9. Respuesta a la compresión de los especímenes posterior a la exposición a las temperaturas altas 16% (a) y 18% (b) de Na <sub>2</sub> O de activador alcalino.....	58
Figura 4-10 Sistemas: (a) Ensayados a 28 días, curados a temperatura ambiente activado con 16% Na <sub>2</sub> O, (b) Activados con 16% Na <sub>2</sub> O luego de ser expuestos a 700 °C, (c) Ensayados a 28 días, curados a temperatura ambiente activado con 18% Na <sub>2</sub> O, (d) Activados con 16% Na <sub>2</sub> O luego de ser expuestos a 700 °C.....	61
Figura 4-11. Sistemas activados con 16% Na <sub>2</sub> O, luego de ser expuestos a solución ácida y sin exposición, (a) 80 MK, (b) 80 CV y (c) 60MK-20CV. Fases cristalinas presente en los sistemas, Q= Cuarzo, M=Mulita, K= Cristobalita, C=Calcita, T= Anatasa, Y=Yeso. ....	64
Figura 4-12. Sistemas 80MK activado con 18% de Na <sub>2</sub> O luego de ser expuestas a 98 días bajo solución ácida, derecha: solución HCl, izquierda: solución H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	65
Figura 4-13. Sistemas 80CV activado con 18% de Na <sub>2</sub> O luego de ser expuestas a 98 días bajo solución acida, derecha: solución HCl, izquierda: solución H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	65
Figura 4-14. Sistemas 60MK 20CV activado con 18% de Na <sub>2</sub> O luego de ser expuestas a 98 días bajo solución ácida, derecha: solución HCl, izquierda: solución H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	66
Figura 4-15. Sistemas (a) Ensayados a 28 días, curados a temperatura ambiente activado con 16% Na <sub>2</sub> O, (b) Ensayados a 28 días, curados a temperatura ambiente activado con 18% Na <sub>2</sub> O.....	67
Figura 4-16. Sistemas activados con 16% Na <sub>2</sub> O, luego de ser expuestos a solución acida y sin exposición, (a) 80 MK, (b) 80 CV y (c) 60MK-20CV.....	69

Figura 4-17. Micrografía del sistema 60 MK – 20 CV activado con 16% de Na <sub>2</sub> O ensayado a 28 días y curados a temperatura ambiente, a) 500x y b) 1000x....	70
Figura 4-18. Mapeo químico del sistema 60MK-20CV activado con 16% de Na <sub>2</sub> O con un tiempo de curado de 28 días. ....	73
Figura 4-19. Micrografía del sistema 60MK-20CV activado con 16% de Na <sub>2</sub> O a los 28 días curado.....	74
Figura 4-20. Micrografía del sistema 60MK-20CV 16% de Na <sub>2</sub> O, ensayado luego de la exposición a 500°C.....	75
Figura 4-21. Micrografía del sistema 60MK-20CV 16% de Na <sub>2</sub> O, ensayado luego de la exposición a 700°C.....	76
Figura 4-22. Sistema 60MK-20CV activada con 16% de Na <sub>2</sub> O curado a 28 días a temperatura ambiente, expuesto a HCl, A= 500x, B=1000x. ....	78
Figura 4-23. Sistema 60MK-20CV activada con 16% de Na <sub>2</sub> O curado a 28 días a temperatura ambiente, expuesto a H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , a) 500x, b) 1000x. ....	79
Figura 4-24. Mapeo químico del sistema 60MK-20CV activado con 16% de Na <sub>2</sub> O expuesto a la solución ácida de HCl. ....	81
Figura 4-25. Mapeo químico del sistema 60MK-20CV activado con 16% de Na <sub>2</sub> O expuesto a la solución ácida de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	82
Figura 4-26. Respuesta a la exposición a temperaturas altas de las mezclas con más contenido de ceniza volante usando 16% (a) y 18% (b) de Na <sub>2</sub> O de activador alcalino. ....	84
Figura 4-27 Presencia de la fase yeso en los sistemas 80 CV. ....	85
Figura 4-28 Respuesta a la exposición de los sistemas a 700 °C usando 16% (a) y 18% (b) de Na <sub>2</sub> O de activador alcalino. ....	86
Figura 4-29. Respuesta a la exposición a temperaturas altas de las mezclas con mayor contenido de metacaolin usando 16% (a) y 18% (b) de Na <sub>2</sub> O de activador alcalino.....	87

## INDICE DE TABLAS.

Tabla 2.1 Alteraciones que suceden durante la clinkerización en el horno rotatorio [21].	17
Tabla 3.1: Formulación de cada uno de los sistemas híbridos sintetizados en esta investigación.	35
Tabla 4.1. Contenido químico de la CV	45
Tabla 4.2. Composición de óxidos del Cemento Portland.	49
Tabla 4.3. Composición del NaOH y Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , proporcionada por el fabricante.	51
Tabla 4.4. Composición de los sistemas evaluados en las pruebas preliminares.	52
Tabla 4.5. Respuesta a la compresión de todos los especímenes ensayados en el proceso de curado.	53
Tabla 4.6 Respuesta a la compresión de los sistemas luego de la exposición a las altas temperaturas.	56
Tabla 4.7. Resultado de la composición de óxidos de la matriz seleccionada usando EDS.	72

## INDICE DE ECUACIONES

Ecuación 2.1. Polimorfos del $C_3S$ . .....	19
Ecuación 2.2. Polimorfos conocidos del silicato dicálcico. ....	20
Ecuación 2.3. Reacción química observada durante la pérdida de los iones hidroxilo en el caolín. ....	25

## 1. INTRODUCCIÓN

La creación de residuos industriales se ha vuelto en un gran problema a lo largo de los años debido al aumento en la fabricación de nuevos productos a nivel industrial y a la incineración de combustibles derivados de fuentes como: petróleo, carbón, gas. De igual manera, la producción de Cemento Portland Ordinario (CPO) tiene un impacto considerable en lo que se refiere a la liberación de gases a la atmosfera causantes del llamado efecto invernadero, representando un 5% al 7% de las emisiones de CO<sub>2</sub> a escala mundial (M. Torres-Carrasco & Puertas, 2017). Además, las cementeras consumen una cantidad significativa de energía primaria, estimada en un 3% del consumo global (M. Torres-Carrasco & Puertas, 2017)

Dada esta problemática y los esfuerzos para reducir la contaminación ambiental, se ha planteado la necesidad de encontrar formas de dar un uso adecuado a estos desechos. Una alternativa viable es la sustitución de forma parcial del cemento Portland, lo que contribuiría al descenso de la expulsión de gases causantes del efecto invernadero al ambiente y permitiría la reutilización de los desechos industriales, obteniendo un material con propiedades similares a los materiales tradicionalmente utilizados en la actualidad.

Hasta el momento, la estrategia más efectiva para aminorar estas expulsiones de CO<sub>2</sub> en la generación del cemento Portland sería disminuir su presencia en el producto final y reemplazarlo con materiales cementicios suplementarios (SCMs) (Ludwig & Zhang, 2015). Estos materiales incluyen escoria molida, humo de sílice, metacaolin y cenizas volantes (Snellings et al., 2012). Conforme el porcentaje de sustitución va en aumento, se requiere adicionar un activador alcalino en forma líquida o sólida para acelerar las reacciones de hidratación y lograr buenas propiedades mecánicas desde etapas tempranas (Jafari Nadoushan & Ramezani pour, 2016).

Los cementos híbridos se originan a partir de la combinación del conocimiento acumulado sobre el comportamiento del cemento Portland tradicional y los

estudios de la química de los cementos activados alcalinamente (Ana Fernández-Jiménez et al., 2019). Se caracterizan por tener un bajo contenido de clinker (20-30% en peso) con un activador incorporado en proporciones aproximadas al 5% en peso. El resto de la mezcla (65-75% en peso) está compuesto por materiales cementicios suplementarios, que pueden ser arcillas calcinadas o desechos industriales (Bo Qu et al., 2016). Se ha reportado que un porcentaje inferior al 30% en peso de cemento Portland es suficiente para lograr un fraguado a temperatura ambiente similar al mostrado por el CPO (Barboza-Chavez et al., 2020). Además, una ventaja de los cementos híbridos es que, a diferencia de los geopolímeros (donde el cemento Portland es reemplazado completamente por materiales cementicios suplementarios), no necesitan temperaturas superiores a los 50°C para lograr un fraguado en las primeras 24 horas (Zhuang et al., 2016).

La principal ventaja del uso de la activación alcalina es la posibilidad de utilizar desechos con especies reactivas como  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que serían inadecuados en otras industrias. Esto promueve el uso de desechos o subproductos industriales, beneficiando así al medio ambiente (Habert et al., 2011). El activador alcalino utilizado debe proporcionar cationes alcalinos y un pH adecuado que facilite la disolución de los aluminosilicatos presentes (Provis, 2014). Al añadir el activador alcalino al cemento híbrido, aumenta potencialmente su actividad puzolánica, lo que permite el uso de grandes cantidades de materiales considerados de baja calidad (Snellings et al., 2012). Es relevante señalar que el efecto de la existencia de un activador alcalino en las mezclas dependerá completamente del pH de la solución. Cuando el pH es elevado, se promueve la disolución de los aluminosilicatos y se acelera la reacción. Los silicatos y los hidróxidos producen niveles elevados de pH; en contraste, los carbonatos y sulfatos resultan en soluciones medianamente alcalinas (M. Torres-Carrasco & Puertas, 2017).

No obstante, al hablar de las propiedades del cemento, también es crucial considerar su durabilidad. Esta se describe como la capacidad de resistir del concreto las distintas condiciones climáticas, ataques químicos, abrasión u otros

procesos de deterioro. Por lo tanto, el cemento debe conservar sus propiedades originales cuando se expone a diferentes entornos (GUZMAN, 1991).

En el CPO, el C-S-H y la Portlandita son responsables de las reacciones de hidratación que proporcionan las resistencias mecánicas a las mezclas (Emeritus, 1998). El C-S-H pierde la mayor cantidad de agua en el rango de 50 a 200°C, mientras que la Portlandita se descompone a temperaturas superiores a los 450°C (Scrivener et al., 2018).

Dado que fases como el C-S-H y la Portlandita tienen poca o nula presencia en los cementos híbridos, es crucial comprender la respuesta de estos materiales ante condiciones ambientales agresivos. Qu et al. (B. Qu et al., 2020) detalló que los cementos híbridos que contienen ceniza volante y cemento Portland mostraron mejores resistencias mecánicas residuales cuando se exponen a altas temperaturas en comparación con lo reportado en la literatura para el cemento Portland. Además, investigaciones previas han sometido distintos morteros de geopolímeros (escoria-ceniza) activados alcalinamente a diversos entornos agresivos, como soluciones ácidas, básicas y altas temperaturas, concluyendo que estos materiales geopoliméricos son estables en tales condiciones y presentan mejores resistencias a compresión que los morteros hechos de CPO (Khan et al., 2018)(Fernández-jiménez & Palomo, 2009)(S. A. Bernal et al., 2012). Con base en lo expuesto anteriormente, se ejecutó un estudio exhaustivo referido al comportamiento de las matrices cementantes híbridas cuando se exponen a entornos agresivos, como altas temperaturas y soluciones ácidas.

## 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Cemento Portland

La ASTM-C219 (ASTM Committee C01.91, 2007) describe al CPO de la siguiente forma: un material hidráulico que se produce al moler Clinker, que incluye una o varias configuraciones mineralógicas de sulfato de calcio como adiciones al procedimiento de trituración, que desempeña el papel de regulador durante el proceso de endurecimiento. (Carlos, 2015). El Clinker de cemento Portland es el resultado de la incineración, a temperaturas que favorecen una fusión inicial, de una combinación de materiales que incluyen  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , así como óxidos adicionales en proporciones menores (Massazza, 2004)

### 2.2 Proceso de fabricación del Clinker

#### 2.2.1 Explotación de la materia prima

El procedimiento de creación del Clinker de CPO comienza con la explotación de canteras de caliza (Figura 2-1), ingrediente clave del proceso, el cual una vez extraído es llevado para su posterior trituración (ASOCEM, 2011). Además, las arcillas para complementar la composición del cemento Portland son provenientes de suelos arcillosos o alguna fuente de roca sedimentaria.



**Figura 2-1. Cantera de caliza para la generación de CPO**

### **2.2.2 Acondicionamiento de las materias primas**

La caliza en forma de piedra es trasladada hacia la trituradora con el objetivo de obtener un tamaño de partícula de aproximadamente 25 mm. En el proceso semihúmedo, que actualmente se encuentra en desuso, las arcillas son dirigidas a un molino de lavado para descomponer los aglomerados sólidos y generar lo que se denomina lechada. Esta lechada se combina con la piedra caliza triturada y se agrega a un molino de bolas. El producto resultante es una mezcla con una magnitud promedio de partícula de 0.05 mm, con alrededor del 50% de contenido de agua. En el procedimiento de vía semiseca o seca, todas las materias primas (arcillas y calizas) en las proporciones adecuadas se agregan al molino de crudo, donde se secan (con una presencia de agua del 1 al 2%) y se reduce la magnitud de la partícula hasta obtener un polvo fino conocido como grano molido, crudo o harina cruda.

### **2.2.3 Homogenización**

Para llevar a cabo este proceso, en el caso de la vía húmeda se mantiene la pasta en contenedores (Figura 2-2), en donde se supervisa la homogeneidad química y se realizan ajustes cuando es necesario basándose en análisis químicos llevados a cabo en la misma.



**Figura 2-2** Contenedores empleados para homogenizar las pastas

Durante el ciclo de vía seca, la harina se transporta desde la salida del molino hasta los silos de homogeneización, se visualiza en la Figura 2-3, mediante sistemas mecánicos de transporte. Estos silos, de considerable altura y forma cilíndrica, sirven como el lugar donde se realizan los ajustes finales y se logra la homogeneización de la mezcla mediante la inyección de aire a presión desde la base del silo.



**Figura 2-3. Silos de homogeneización de la harina de crudo**

#### **2.2.4 Clinkerización**

La mezcla homogeneizada se expone a un proceso térmico en hornos rotativos., como el expuesto en la Figura 2-4. El horno consiste en un cilindro de acero de gran envergadura, el cual cuenta con un recubrimiento de material refractario, que protege la estructura del aumento de calor y disminuye la disipación de calor debido a la radiación, las medidas comúnmente utilizadas son 5 m de diámetro interno y alcanza hasta los 150 m de longitud, el cual rota de manera gradual alrededor de su propio eje.



**Figura 2-4. Horno giratorio empleado en la generación de Clinker de CPO**

El diseño del horno incluye una leve inclinación con respecto a la horizontal, permitiendo que el material que entra en extremo superior se desplace gradualmente en dirección a la salida en la parte más baja mientras el horno gira. Junto a la salida se ubican los quemadores, los cuales emiten la energía necesaria para alcanzar temperaturas entre 1400 y 1500°C hacia el interior del horno (GUZMAN, 1991). Los cambios que suceden dentro del horno se pueden detallar en la Tabla 2.1.

**Tabla 2.1 Alteraciones que suceden durante la clinkerización en el horno rotatorio (ASOCEM, 2011)**

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Proceso</b>	<b>Reacción</b>
<b>Hasta 100</b>	Perdida en forma de vapor del de H <sub>2</sub> O libre	Endo-térmica
<b>Por arriba de 500</b>	Deshidratación de minerales tipo arcillosos.	Endo-térmica
<b>A 800</b>	Expulsión de CO <sub>2</sub>	Exo-térmica
<b>Por arriba de 900</b>	Formación de cristales como consecuencia de la descomposición de minerales.	Exo-térmica
	Desintegración del Carbonato.	Endo-térmica
<b>Entre 900 y 1200</b>	Reacciona el CaO con los silicoaluminatos.	Exo-térmica
<b>Entre 1250 y 1280</b>	Comienza la generación de fluidos.	Endo-térmica
<b>Encima de 1280 y hasta 1500</b>	Proceso de creación de fluidos y de los constituyentes del CPO (clinkerización).	Endo-térmica

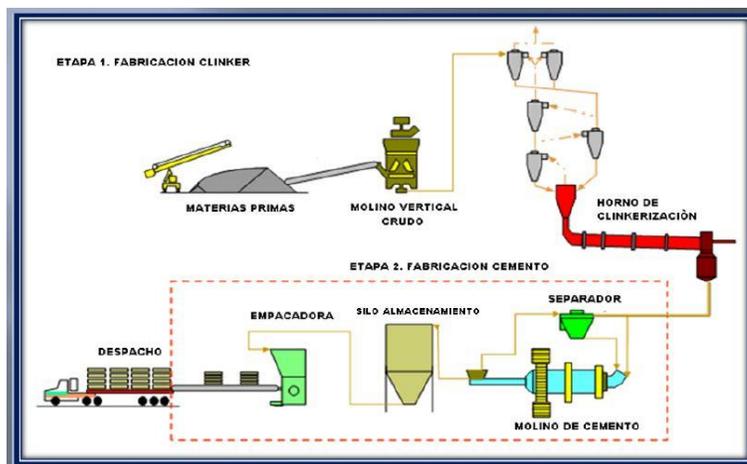
### **2.2.5 Enfriamiento**

Al salir del horno el material se encuentra con apariencia de *pellets* de dimensiones que se ubican en el rango de 3 y 300 mm. Este material es conocido como Clinker (ver figura 2-5), el cual sale a una temperatura aproximada a los 1200 a 1300°C, en este punto empieza el principio de enfriamiento.



**Figura 2-5: Pellets de Clinker**

La disminución de la temperatura del Clinker, en un rango de 50 a 70°C, debe realizarse de manera rápida y abrupta. Esto se debe a que un enfriamiento lento podría resultar en la formación de óxido de magnesio cristalino (periclasa), el cual, al hidratarse en el concreto, puede ocasionar expansión. La rápida y brusca reducción de la temperatura se logra al hacer circular aire frío a través del enfriador tipo parrilla, por donde pasa el Clinker al salir del horno rotatorio (GUZMAN, 1991). La Figura 2-6 resume de manera general todo el esquema de generación del clínter para el cemento Portland.

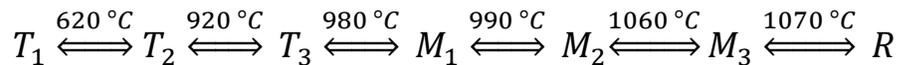


**Figura 2-6. Diseño del proceso de producción del Clinker de CPO**

## 2.3 Compuestos del Clinker del CPO

### 2.3.1 Alita o silicato tricálcico

Esta fase ( $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $\text{C}_3\text{S}$ ) constituye el compuesto más significativo, representando aproximadamente entre el 50% y el 70% del Clinker de CPO (Aldieb & Ibrahim, 2010). Durante el transcurso del calentamiento y enfriamiento del  $\text{C}_3\text{S}$ , se producen una cantidad de cambios reversibles relacionados con la temperatura. Según se ilustra en la Ecuación 2.1, las estructuras de estas fases se diferencian fundamentalmente en la posición de los tetraedros de  $\text{SiO}_4$  (Massazza, 2004). El  $\text{C}_3\text{S}$  determina la mayoría de las propiedades del CPO; al mezclarse con el  $\text{H}_2\text{O}$ , forma el producto más importante de hidratación, endureciéndose rápidamente y proporcionando al cemento una notable resistencia (Barbudo & Yepes, 2014).



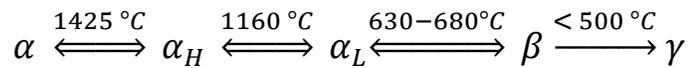
T = Triclínico; M = Monoclínico; R = Romboédrico

#### ***Ecuación 2.1.***

### 2.3.2 Silicato dicálcico

La fase de silicato de calcio ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ;  $\text{C}_2\text{S}$ ) constituye del 10-30% del Clinker. El  $\text{C}_2\text{S}$  posee cinco polimorfos conocidos, de acuerdo con lo presentado en la Ecuación 2.2. La configuración del  $\text{C}_2\text{S}$  está constituida por iones  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{SiO}_4^{-4}$ . A temperatura ambiente, el polimorfo  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  se mantiene en un estado termodinámicamente estable, pero al mismo tiempo, carece por completo de actividad hidráulica, es decir, no muestra reactividad alguna con el agua. El polimorfo  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  destaca por su elevada actividad hidráulica, convirtiéndolo así en el foco principal de estudio para la industria cementera. Cabe recalcar que, el polimorfo es intrínsecamente inestable a cualquier temperatura y, durante el

proceso de enfriamiento, su tendencia es a transformarse en la fase  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S, al menos que se establezca mediante la introducción de otros iones. Cuando se dota de estabilidad mediante la presencia de iones adicionales, la forma  $\beta$ -C<sub>2</sub>S se conoce como belita (Emeritus, 1998).



### **Ecuación 2.2.**

#### **2.3.3 Aluminato tricálcico**

El aluminato de calcio (3CaO•Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; C<sub>3</sub>A) representa aproximadamente el 5-10% del cemento Portland (Emeritus, 1998). Esta fase tiene una reacción rápida con el agua y puede provocar un fraguado no deseado y acelerado si no se incorpora un agente de control, comúnmente yeso (Bensted J. and Barnes P, 2002). La simetría de la cristalización experimenta cambios debido a la inclusión de metales alcalinos en su estructura, pasando de cúbica a ortorrómbica y monoclinica, lo que resulta en una mayor reactividad hidráulica (Barbudo & Yepes, 2014). No obstante, ambas estructuras pueden coexistir en el Clinker.

#### **2.3.4 Ferro aluminato de calcio**

La fase ferro aluminato de calcio, se encuentra en una proporción del 5 al 15% en la composición de los cementos Portland ordinarios, la composición del 2CaO(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) puede variar y la variación puede ser expresada de la siguiente manera C<sub>4</sub>(A,F). La presencia de C<sub>4</sub>(A,F), contribuye de manera variable al proceso de endurecimiento hidráulico, y su capacidad de reacción hidráulica se inclina a disminuir con el aumento del contenido de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el componente C<sub>4</sub>(A,F).

La fase ferroaluminato de calcio o  $2\text{CaO}(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3)$ , también conocida como  $\text{C}_4\text{AF}$ , se encuentra en una proporción de 5-15% en los cementos Portland convencionales. La composición específica del  $2\text{CaO}(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3)$  puede cambiar entre  $\text{C}_2(\text{A}_3, \text{F}_{0.7})$  y  $\text{C}_2(\text{A}_{0.7}, \text{F}_{0.3})$ , esta variabilidad se expresa mediante la expresión  $\text{C}_4(\text{A}, \text{F})$  (Emeritus, 1998). La contribución de esta fase al endurecimiento hidráulico es variable, y su reactividad hidráulica tiende a disminuir cuando aumenta el contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en el  $\text{C}_4(\text{A}, \text{F})$  (Barbudo & Yepes, 2014).

## **2.4 Cemento activado alcalinamente**

Un material activado alcalinamente se define como cualquier sistema con propiedades cementantes que se origina a partir de la reacción química entre una fuente de metal alcalino (ya sea sólida o líquida) y un polvo de silicato sólido (Shi et al., 2006)(Buchwald et al., 2003). Este sólido puede ser un precursor rico en silicio y calcio, como las escorias, o un precursor alto en aluminosilicatos, como las puzolanas naturales o las cenizas volantes (Provis, 2014). Estos materiales activados usando una solución alcalina se clasifican en dos grandes grupos:

### **2.4.1 Primer grupo**

En este grupo se encuentran los materiales activados que son altos en silicio y calcio ( $\text{Me}_2\text{O}-\text{MeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ ). Esto abarca la activación de escorias granuladas producidas en los altos hornos (con  $\text{SiO}_2+\text{CaO}>70\%$ ), utilizando niveles relativamente bajos de alcalinidad (Ana Fernández-Jiménez et al., 2003). Se ha reportado que el producto de hidratación principal generado en este conjunto es conocido como gel C-A-S-H, parecido al producido en el proceso de hidratación de un CPO (C-S-H), pero la relación  $\text{CaO} / \text{SiO}_2$  es inferior, usualmente en el intervalo de 0.9 a 1.2, comparándolo con la proporción  $\text{CaO} / \text{SiO}_2$  del C-S-H que oscilan entre 1.5 a 2.2 (M. Torres-Carrasco & Puertas, 2017). Ha sido identificada la presencia de tobermorita desordenada del tipo C-S-H(I), así como reacciones de hidratación secundarias del tipo AFm cuando se activa

con NaOH (Bonk et al., 2003)(Escalante-García et al., 2003) y la fase estralingita cuando se activa con silicatos (W. Chen & Brouwers, 2007)(B. Lothenbach & Gruskovnjak, 2007). Además, se ha identificado la presencia de hidrocalcita cuando las escorias tienen un alto contenido de óxido de magnesio (MgO) (Haha et al., 2011), y zeolitas como gismondina y garronita cuando el precursor tiene un elevado contenido de  $Al_2O_3$  y un pequeño contenido de MgO (<5%) (Susan A. Bernal, Provis, et al., 2011).

#### **2.4.2 Segundo grupo**

En este grupo se engloban los materiales activados que contienen abundante silicio y aluminio (sistema  $Me_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ ), con un bajo contenido de CaO. Aquí se incluyen al metacaolín y a la ceniza volante clase F, provenientes de las centrales que emplean carbón mineral como fuente de energía.

Para que este conjunto sea activado, se necesitan soluciones altamente alcalinas y temperaturas de curado en el rango de 40 a 150°C (Duxson et al., 2007)(A. Fernández-Jiménez et al., 2006)(Angel Palomo et al., 2004). El resultado de hidratación principal que se forma es un gel alcalino silicoaluminoso llamado N-A-S-H, cuya naturaleza es amorfa. Está compuesto por tetraedros de aluminio y silicio posicionados desordenadamente a través de cadenas poliméricas que se entrelazan para conformar la estructura de forma tridimensional (I. Garcia-Lodeiro et al., 2014)(Ana Fernández-Jiménez et al., 2013).

Actualmente, se menciona un tercer grupo que fusiona las propiedades de los dos grupos mencionados anteriormente. Se ha demostrado que, al agregar una cantidad pequeña de calcio, que puede estar presente en el Clinker de CPO, se logra que el resultado endurezca a temperatura ambiente sin necesitar aumentar la temperatura en las primeras 24 horas (I. García-Lodeiro et al., 2013). A estos se les llama cementos híbridos.

## **2.5 Cementos híbridos**

Estos materiales se componen por un porcentaje inferior al 30% de Clinker de cemento Portland y un porcentaje superior al 70% de materiales cementantes suplementarios (SCMs). Debido a su alto contenido de sustitución, este tipo de materiales debe ser combinado con una solución alcalina para su mezclado, los cementos híbridos están incluidos en la categoría de cementos con baja huella de carbono, ya que combinan las propiedades positivas que proporciona un cemento portland ordinario con las propiedades de los materiales activados alcalinamente (Rivera et al., 2014), dando como resultado generalmente un material con durabilidad y propiedades mecánicas buenas (García Lodeiro et al., 2009).

## **2.6 Esquema de hidratación en los cementos híbridos**

La cinética de los cementos híbridos cuando son hidratados proporciona no solo información de cómo se desarrollan las propiedades mecánicas de las matrices a lo largo del tiempo sino también con esta información se puede conocer cómo se puede mejorar y predecir las propiedades de estos cementos en un futuro. Por tal razón es importante conocerlas y estudiarlas.

De manera general el esquema de hidratación de los cementos híbridos se da por fases, en la primera etapa se presenta una mezcla de C-S-H resultado del proceso de humectación del CPO presente y de N-A-S-H resultado de la hidratación de los materiales activados alcalinamente (AAMs) (García-Lodeiro et al., 2018). Sin embargo, los geles C-S-H y N-A-S-H pueden cambiar su composición durante la reacción cuando hay suficiente calcio (Ca) y aluminio (Al) y está presente un pH de 12 en la solución alcalina, estos geles evolucionan a C-A-S-H y (N,A)-S-H respectivamente, estos tienen estructura tridimensional con un grado mayor de polimerización (I. Garcia-Lodeiro et al., 2011)(García-Lodeiro et al., 2013), el calor que se produce por la hidratación del CPO acelera las reacción de hidratación de los materiales cementicios suplementarios cuando se curan a temperatura ambiente, optimizando los niveles alcanzados en la

resistencia mecánica en el transcurso de las etapas primeras (Inés Garcia-Lodeiro et al., 2016).

## **2.7 Materiales cementicios suplementarios**

Un material hidráulico es aquel que puede fraguar al ser mezclado con agua, formando productos de reacción, un ejemplo de material hidráulico son las escorias de alto horno (Snellings et al., 2012). Una puzolana es definida por la ASTM C618 como un material silíceo o silicoaluminoso, que solo no tiene propiedades cementante pero al ser finamente molido, y estando en contacto con el H<sub>2</sub>O reacciona con el Ca(OH)<sub>2</sub> a temperatura ambiente creando de esta manera constituyentes con propiedades cementantes (Astm, 2010).

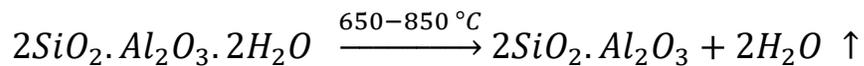
Entonces un material cementante suplementario se puede definir como un material que tiene las propiedades de un material hidráulico o puzolánico.

### **2.7.1 Metacaolín**

Comercialmente el metacaolín se encuentra disponible desde mediados de la década de los noventa, y es uno de los más recientes SCMs que conforman la norma ASTM C618 cuyas especificaciones pertenecen a las puzolanas clase N o puzolanas naturales. Este material se diferencia de la escoria y la ceniza, debido a que no es un desecho de la industria, y debe someterse a un proceso en específico para su obtención y su posterior uso (Badogiannis et al., n.d.).

La composición mineralógica del metacaolín es el caolín, que está conformado por láminas alternas de sílice y alúmina formando tetraedros y octaedros respectivamente (Ramezaniapour, 2014). La temperatura de calcinación del caolín define que tan alta será la reactividad del metacaolín (Moodi et al., 2011)(Peled et al., 2009).

Entre 100-200°C el caolín pierden toda el agua adsorbida (Ramezaniapour, 2014), entre 650-850°C se evapora el 14% aproximadamente de la masa en forma de hidroxilos, esta pérdida en peso sigue la reacción mostrada en la Ecuación 2.3. Este tratamiento se realiza con el objetivo de crear un desorden entre las capas de sílice y alúmina, el resultado de este proceso de pérdida de iones hidroxilo es la de un material amorfo con alta reactividad, cumpliendo con las características de un material cementicio suplementario (Rashad, 2013)(Krajči et al., 2015).



***Ecuación 2.3.***

Debido a esto, el metacaolín ha sido empleado en los últimos años como sustitución parcial o completa del cemento Portland, ya que para su adquisición se generan menos emisiones de CO<sub>2</sub> al ambiente y se obtiene a temperaturas inferiores a las usadas para el cemento Portland. Además reacciona con los productos de hidratación del CPO formando una pasta con una estructura modificada, aportando una mayor trabajabilidad, durabilidad y propiedades mecánicas al material final (Rashad, 2013).

**2.7.2 Ceniza volante**

Este material es un desecho industrial obtenido luego de incinerado el mineral carbón en las plantas que generan de energía, se consigue en forma de polvo fino, el cual es obtenido por métodos mecánicos especiales y separado de los gases de combustión (Emeritus, 1998).

La razón principal por la que la ceniza volante es usada como aditivo del cemento portland, es debido al aporte que realiza a la resistencia mecánica del material final, al actuar con el  $\text{Ca(OH)}_2$ , resultado del esquema de hidratación del CPO y generar una reacción puzolánica para producir más gel C-S-H (Rattanasak & Chindaprasirt, 2009).

Las cenizas volantes según la norma ASTM son clasificadas en clase F y C. En las cenizas tipo C, se observa alto contenido de CaO y se establece de acuerdo a la normativa que cuando se suma el contenido de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tiene que ser mínimo de 50% y para que la ceniza sea clase F, con contenido bajo de CaO, esta suma debe ser mínimo del 70% (Astm, 2010)

Posee una fracción amorfa entre el 60 y el 80% del total de la misma (Emeritus, 1998). La ceniza clase F por sí sola no reacciona con el agua; sin embargo la reactividad puzolánica se determina principalmente por las especificaciones de los aluminosilicatos vítreos presentes y por la magnitud de las partículas que posee el material, esta fracción amorfa puede poseer alta reactividad obteniendo productos tipo cementantes (A. Palomo et al., 1999)

Las partículas son esféricas en su mayoría, sin embargo también se puede obtener partículas irregulares (Ramezaniapour, 2014). Las fracciones amorfa y cristalina se define por el proceso de combustión y gasificación de la empresa generadora de energía, cuando la temperatura de combustión es mayor a 1200 °C y el tiempo de enfriado de la ceniza es muy corto, habrá mayor cantidad de fracción amorfa presente en el material (Chancey, 2008).

## **2.8 Activación alcalina**

Consiste en un proceso donde un material en polvo silicoaluminoso con o sin presencia de calcio, tal como los descritos en la sección anterior, se combina con un activador tipo alcalino para formar una mezcla con la habilidad de endurecerse en un tiempo corto (Davidovits, 1994). El primer aspecto que se debe tomar en cuenta en la activación alcalina son los dos modelos diferentes en los que se puede llevar a cabo, mencionados anteriormente.

Cabe señalar que la materia prima no es la única responsable de la generación del gel N-A-S-H en los materiales activados de bajo contenido de calcio, el activador alcalino también tiene un papel muy importante, por lo que se discutirá seguidamente (Manuel Torres-Carrasco et al., 2015).

### **2.8.1 Activador alcalino**

Para llevar a cabo la activación alcalina se necesita la presencia de una fuente de álcalis la cual puede ser hidróxidos alcalinos, silicatos, carbonatos, sulfatos, principalmente cualquier sustancia soluble capaz de aportar cationes de metales alcalinos y de esta manera elevar el pH de la solución (Zhao et al., 2007).

Los activadores en ocasiones son incluidos dentro de una disolución, o en estado sólido bien mezclados e integrados con los polvos de la materia prima utilizada. Los activadores más comunes usados son hidróxidos o silicatos alcalinos. La función primordial de un activador tipo alcalino es promover la disolución de la materia prima silicoaluminosa y acelerar las reacciones de hidratación, lo cual se logra con pH altos (M. Torres-Carrasco & Puertas, 2017).

Un medio alcalino alto es necesario para aumentar la hidrólisis superficial de las partículas de los materiales de partida, que consisten principalmente de una cierta cantidad de sílice y alúmina. Este medio se puede lograr usando soluciones alcalinas simples con un activador o con la combinación de dos activadores (De Vargas et al., 2011)

### **2.8.2 Hidróxido de sodio y silicato de sodio**

Uno de los activadores utilizado con mayor frecuencia es el hidróxido de sodio, esto se debe a que es muy fácil obtenerlo de manera comercial y su bajo costo. Las propiedades que han sido reportadas para disoluciones de NaOH y H<sub>2</sub>O son: (a) a concentraciones bajas la solución libera gran cantidad de calor, este calor sube cuando se incrementa la concentración hasta el 15%, (b) luego disminuye a cuando aumenta la concentración, (c) la viscosidad de esta solución aumenta

con la concentración (Krivenko, 2003), (d) el uso de este activador es como acelerador de las reacciones de hidratación (Görhan & Kürklü, 2014).

Los silicatos alcalinos en su mayoría se producen partiendo de sales de carbonatos y sílice a través de la calcinación y luego disolución en agua según las proporciones deseadas, ocasionando un gasto de energía y emisiones de CO<sub>2</sub>. Debido a que el contenido de activador usado es relativamente bajo (en masa) en la mayoría de los materiales que son activados con solución alcalina, las emisiones de CO<sub>2</sub> producidas por la calcinación de carbonatos es mucho menor por tonelada de activador que las expulsiones de CO<sub>2</sub> ocasionadas en la generación de cemento Portland, estas se reduce aproximadamente en un 80% (Provis, 2014).

La presencia del NaOH mezclado con Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> en la solución alcalina mejora la trabajabilidad de las pastas, esto se debe a que se logra obtener pH altos lo que incentiva la disolución más rápida de la materia prima en ambientes alcalinos y mientras más disueltas estén mayor será la trabajabilidad (Jafari Nadoushan & Ramezani pour, 2016)

## **2.9 Durabilidad**

Se puede definir durabilidad como la capacidad del cemento de mantener sus propiedades estructurales fijas con el tiempo, por lo que es de carácter fundamental en la determinación del tiempo de utilidad de las estructuras, la durabilidad va a depender de las características del cemento y de las condiciones del medio ambiente. La composición química del cemento, los agregados, la microestructura de pastas endurecidas, la composición química del aire, el agua, el suelo que rodea al concreto y las variaciones de temperatura son los diversos factores que afectan la durabilidad del concreto.

### **2.9.1 Exposición a altas temperaturas del cemento portland**

A altas temperaturas el cemento se expande por calentamiento cuando se expone a fuego, por ejemplo, a 300°C el cemento se contrae, esto está asociado a la pérdida de agua, si la temperatura sigue aumentando puede provocarse una pérdida considerable de las resistencias mecánicas, a 573°C aproximadamente se produce la expansión brusca de la fase cuarzo debido a la transformación polimórfica que sufre a esa temperatura (Emeritus, 1998).

Piasta *et al.* (Piasta et al., 1984) describe los daños en el cemento por efecto de la exposición a temperaturas altas, por debajo de los 500°C se produce carbonatación y engrosamiento del tamaño de los poros, la descomposición del CH se produce entre 450-550°C, la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) se descompone por encima de los 600°C produciendo óxido de calcio que se rehidrata al enfriarse, por encima de los 500°C la estructura de poros continúa aumentando de tamaño y se produce una cristalización incipiente de la fase  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ .

### **2.9.2 Ataque de ácidos en el cemento portland**

Cuando el cemento Portland es expuesto a ácidos, la principal consecuencia que se ocasiona en la matriz cementante es la descalcificación de la fase hidratada y no hidratada del Clinker de cemento, esto conduce a la disolución del cemento, y posterior pérdida de fuerza (Camilleri, 2011), la resistencia al deterioro por ataque de ácidos está relacionada al tipo de cemento (Li et al., 2017), el CH y el C-S-H son los productos principales de hidratación del cemento Portland ordinario (CPO), debido a su naturaleza poseen desventajas en cuanto a la resistencia a la exposición de ácidos.

Los iones de hidrógeno reducen la alcalinidad del fluido contenido en los poros, descalcificando, descomponiendo así el gel C-S-H. A su vez el ácido reacciona directamente con el CH y el gel C-S-H para formar sales de calcio y residuos de silicio con propiedades mecánicas pobres. El deterioro de estas dos reacciones de hidratación aumenta la porosidad de la pasta de CPO, formando poros de

mayor tamaño causando el deterioro y pérdidas de las propiedades mecánicas (Muthu et al., 2021)(Grandclerc et al., 2018)(Gutberlet et al., 2015).

### **2.9.3 Efecto del empleo de metacaolin y ceniza volante en la durabilidad de los cementos híbridos**

Resulta importante comprender como es el comportamiento de un material de construcción ante la exposición a altas temperaturas ya que esto va a garantizar la seguridad de la vida y la propiedad. La magnitud del agrietamiento y la resistencia mecánica residual de un material luego de ser expuesto a alta temperatura dan como resultado la resistencia de este al fuego.

En el caso de cementos híbridos debido a la coexistencia de los geles responsables de las resistencias mecánicas, la presencia de Ca va a definir las propiedades mecánicas a altas temperaturas ya que el calcio interrumpe la geopolimerización de estos geles y los vuelve propensos a la deshidratación y descomposición cuando se somete a elevadas temperaturas, por tal razón los geles N-A-S-H y C-A-S-H tienen un mejor comportamiento a bajo altas temperaturas que los geles con más Ca en su estructura (Luo et al., 2023). Se ha reportado que luego de exponer a altas temperaturas a cementos híbridos se pierde al halo amorfo característico y hay posibilidad de la aparición de nuevas fases como akermanita, ghlenita, nefelina y wollastonita, producto de la descomposición y posterior recristalización de los geles característicos de los cementos híbridos y silicatos de calcio amorfos presentes(Klima et al., 2022)(Park et al., 2016)

El estudio realizado por Poon et al. (Rao & Reddy, 2021) examinó el comportamiento de materiales puzolánicos en morteros expuestos a altas temperaturas, concluyendo que el metacaolin presenta un aumento de las resistencias mecánicas residuales hasta los 200 °C, en contraste con el comportamiento de los morteros con ceniza volante. Además, Sarker et al. (Sarker et al., 2014) llevaron a cabo un estudio sobre el comportamiento de geopolímeros elaborados con metacaolin y ceniza volante a altas temperaturas.

Los resultados indicaron que estos morteros presentaban menor formación de grietas superficiales en comparación con los morteros que utilizaban cemento Portland después de ser sometidos a 800 °C.

Albitar et al. (Albitar et al., 2017) sometió concretos realizados con distintos materiales cementicios suplementarios a distintos medios agresivos entre estos la solución acida al 3% de ácido sulfúrico, obteniendo un resultado de un decrecimiento entre el 7% y el 10% de las propiedades mecánicas luego de 9 meses de exposición en comparación con el 26% de disminución que sufrió el cemento Portland bajo las mismas condiciones. El uso de la ceniza volante en los cementos híbridos limita la porosidad reduciendo los poros presentes en la matriz previniendo la entrada de agentes agresivos como ácidos, sulfatos, dióxido de carbono y cloruros (Jo et al., 2019)

## **2.10 Planteamiento del problema y justificación**

El continuo crecimiento de la población mundial ha aumentado el consumo del cemento portland para la industria de la construcción, esto ha llevado al aumento de las emisiones de CO<sub>2</sub> al ambiente lo que agrava el calentamiento global, la sustitución parcial del cemento portland con desechos industriales como la ceniza volante y con arcillas calcinadas como el metacaolin, contribuirían a la disminución de la contaminación provocada por estas emisiones y por los desechos industriales, además le proporcionaría al cemento un aumento de las propiedades mecánicas y de durabilidad, resultando un material con mayor tolerancia a la exposición a medios ambientales agresivos como las altas temperaturas y el ataque de ácidos.

## **2.11 Hipótesis**

Es posible preparar matrices cementantes híbridas activadas alcalinamente a partir de Ceniza volante, Metacaolin y Cemento Portland, que cumplan con la normativa mexicana de durabilidad y resistencia a la compresión.

## **2.12 Objetivos**

### **2.12.1 Principal**

El objetivo principal de este estudio es analizar las propiedades mecánicas de una matriz cementante híbrida activada alcalinamente basada en metacaolín, ceniza volante y Cemento Portland.

### **2.12.2 Específicos**

1. Sintetizar matrices cementantes basadas en metacaolín, cenizas volantes y cemento Portland, activándolas con una solución alcalina de NaOH, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O bidestilada.
2. Evaluar los valores de la resistencia a la compresión durante el proceso de curado hasta el día 90 a temperatura ambiente.
3. Evaluar los niveles de resistencia a la compresión posterior de la exposición a temperaturas altas.
4. Evaluar el comportamiento de los sistemas después de 98 días de inmersión en una solución ácida de HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
5. Caracterizar las muestras mediante espectroscopia infrarroja por reflectancia total atenuada, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

### 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

#### 3.1 Introducción

La metodología experimental de esta investigación se compone de 3 partes. En la primera, se realiza el acondicionamiento y caracterización de los materiales iniciales utilizados. En la segunda, se ejecuta la síntesis de cada una de las mezclas a estudiar, y en la última, se realiza la caracterización de cada uno de los sistemas.

#### 3.2 ETAPA I: Preparación y caracterización de los materiales iniciales

Los materiales iniciales utilizados son: Cemento Portland ordinario, ceniza volante y metacaolin. Estas materias primas fueron acondicionadas siguiendo el procedimiento descrito a continuación:

##### 3.2.1 Ceniza Volante

La ceniza utilizada proviene de CEMEX Monterrey. Debido a las condiciones en las que se adquiere, es decir, con tamaños de partículas muy variables, se sometió la ceniza a un tamizado con malla 200 (ver Figura 3-1) para asegurar que el tamaño de las partículas fuera inferior a las 75 micras mayormente.



**Figura 3-1: Tamiz usado para acondicionar la ceniza volante usada en esta investigación**

### 3.2.2 Metacaolín

El metacaolín se obtiene mediante el proceso de calcinación de una arcilla denominada caolín. Este proceso se lleva a cabo para inducir un desorden en las capas de sílice y alúmina, aumentando así su reactividad. En base a investigaciones previas realizadas por el equipo de investigación en cementos de FIME-UANL, se optó por calcinar el caolín en un horno (ver *figura3-2*) a una temperatura de 800 °C durante 8 horas.



**Figura 3-2: Horno empleado para calcinar el caolín usado en esta investigación**

### 3.2.3 Cemento Portland ordinario

El Cemento Portland empleado fue un CPO proporcionado por Cemex 30R.

### 3.2.4 Caracterización de los materiales iniciales

Después de llevar a cabo el procedimiento descrito anteriormente para cada una de las materias primas, se procedió a su caracterización. Se tomó una muestra de cada materia prima y se caracterizó usando las siguientes técnicas: a) FRX, con la finalidad de identificar la presencia de los óxidos en la composición; b) DRX, con el objetivo de conocer las fases del tipo cristalinas presentes; y c) MEB,

para estudiar la forma de las partículas. Además, se extrajo una muestra de caolín con el propósito de caracterizarla y comparar los resultados con los obtenidos del metacaolín. Esto se realizó para asegurar que el proceso de calcinación realizado modificara la estructura, tal como se especificó anteriormente.

### 3.3 ETAPA II: Síntesis de las mezclas definitivas

Después de haber caracterizado todas las materias primas, se procedió a definir la composición de cada uno de los sistemas a estudiar. Se mantuvo el porcentaje de cemento Portland constante en un 20% y la relación agua/sólido (a/s) en 0.60 para todos los sistemas, variando únicamente el porcentaje de metacaolín y ceniza volante. El porcentaje de activador alcalino utilizado se estableció en un 16% y 18% de  $\text{Na}_2\text{O}$ , presente en el hidróxido y silicato de sodio, respectivamente. A continuación, se especifica la denominación de las mezclas en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1: Formulación de cada uno de los sistemas híbridos sintetizados en esta investigación**

Sistemas	MK	CV	% $\text{Na}_2\text{O}$	a/s
80MK. 16	80		16	0.60
80CV. 16		80	16	0.60
20CV.60MK. 16	60	20	16	0.60
30CV.50MK. 16	50	30	16	0.60
40CV.40MK. 16	40	40	16	0.60
50CV.30MK. 16	30	50	16	0.60
80MK. 18	80		18	0.60
80CV. 18		80	18	0.60
20CV.60MK. 18	60	20	18	0.60
30CV.50MK. 18	50	30	18	0.60
40CV.40MK. 18	40	40	18	0.60
50CV.30MK.18	30	59	18	0.60

Conociendo la composición de cada uno de los sistemas se procede a realizar el pesaje de cada una de las materias primas, para posteriormente mezclarlas y homogeneizarlas.

### **3.3.1 Elaboración de la solución alcalina**

Para llevar a cabo la elaboración de la solución alcalina, se utilizaron los siguientes componentes:  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , NaOH y  $\text{H}_2\text{O}$  bidestilada, siguiendo el proceso descrito a continuación:

I. Se calculó el porcentaje de  $\text{Na}_2\text{O}$  equivalente presente en el  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  y NaOH, conforme a lo establecido en la Tabla 3.1.

II. Se pesaron cada uno de los componentes de la solución alcalina ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  y NaOH), así como el agua bidestilada, respetando la relación a/s= 0.60.

III. Se llevó a cabo la mezcla continua de los activadores con el agua bidestilada mediante un agitador magnético hasta lograr la completa disolución de los granos de NaOH en la solución de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

IV. Finalmente, ya a que la temperatura aumento en el proceso de mezclado en el paso anterior, se esperó a que cada una de las soluciones alcalinas se enfriara hasta alcanzar una temperatura de aproximadamente 25 °C.

### **3.3.2 Preparación de las mezclas de los sistemas**

Para la preparación de cada uno de los sistemas, se siguió el siguiente procedimiento:

1. Se midió la temperatura de cada una de las soluciones alcalinas para asegurar que estuviera alrededor de 25°C.

2. Se añadió la solución alcalina a la mezcla de polvos de las materias primas, asegurando su homogeneización.

3. La mezcla se combinó durante 2 minutos utilizando una mezcladora industrial a velocidad baja (ver figura 3-3).

4. Se detuvo el proceso de mezclado y se procedió a eliminar cualquier residuo aglomerado en el fondo del envase de la mezcladora.
5. Se realizó una segunda mezcla durante 1 minuto a velocidad media.
6. Al finalizar el tiempo de mezclado, se vertió la mezcla en moldes de dimensiones 25x25x25 mm (Figura 3-4), los cuales fueron cubiertos con papel de material polimérico para evitar la pérdida de humedad durante el fraguado inicial.
7. La mezcla permaneció en los moldes durante 24 horas antes de ser desmoldada, obteniendo cubos como resultado. Estos cubos fueron sumergidos en agua con hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) en envases herméticos y a temperatura ambiente.
8. Los cubos se mantuvieron bajo el agua hasta alcanzar las edades de curado de 3, 7, 14, 28 y 90 días. Posteriormente, fueron retirados del agua, se eliminó el exceso de agua y se llevaron a cabo ensayos de compresión.



**Figura 3-3: Mezcladora empleada para fabricar los sistemas estudiados en esta investigación**

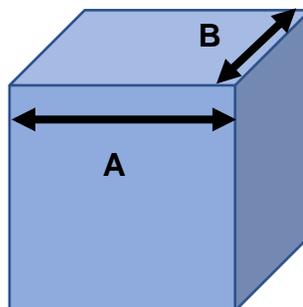


**Figura 3-4: Moldes donde se posiciona la mezcla de los sistemas sintetizados en esta investigación**

### **3.4 ETAPA III: Descripción de los especímenes**

#### **3.4.1 Resistencia a compresión**

Una vez que las muestras sumergidas bajo agua alcanzaron las diferentes edades de curado establecidas, se procedió a extraer cada uno de los cubos. Después de un reposo de aproximadamente 5 minutos para eliminar el exceso de agua, se midieron los bordes del área indicada en la Figura 3-5 utilizando un vernier digital. Posteriormente, se realizó el cálculo del área promedio. Para llevar a cabo el ensayo, se usó una máquina para compresión de la marca ELE (ver Figura 3-6). La carga fue aplicada con una velocidad de 0.5 KN/s, y el límite de fractura establecido fue del 20%. Es importante destacar que se tomaron cuatro ejemplares de cada muestra para cada una de las edades de curado, y el resultado final se obtuvo como el promedio de estos cuatro resultados.



**Figura 3-5: Representación de cubo de cemento**

Después de completar el ensayo de resistencia y obtener la parte fracturada de la muestra de todos los ejemplares, se procedió a tomar la parte interna de los cubos y sumergirla en alcohol isopropílico durante 24 horas. Posteriormente, se retiró el alcohol y se secó en una mufla a 60 °C durante 48 horas, con la finalidad de que las reacciones de hidratación fueran detenidas. Una vez que las muestras se secaron, se llevó a cabo una selección y se procedió a molerlas utilizando un mortero (ver figura 3-7). El polvo resultante se caracterizó mediante DRX y ATR



**Figura 3-6. Máquina de Compresión marca ELE compresión**



**Figura 3-7. Mortero usado para moler las muestras estudiadas**

### **3.4.2 Ataque de ácidos**

Para llevar a cabo este ensayo, se prepararon las muestras utilizando el procedimiento mencionado anteriormente. Al cumplirse los 28 días de curado, se extrajeron del agua saturada de hidróxido de calcio y se sumergieron en una solución ácida al 0.1 N compuesta de agua bidestilada, ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) y ácido clorhídrico (HCl). El agua se renovó cada 14 días para asegurar que la solución se mantuviera ácida durante todo el período del ensayo, que fue de 98 días. Se utilizó un envase de vidrio para cada uno de los sistemas, y se realizó un pesaje cada 14 días para medir la pérdida de peso. Después de completar los días bajo la solución ácida, se procedió a la molienda y encapsulado de las muestras para su posterior análisis mediante las técnicas de DRX, ATR y MEB.

### **3.4.3 Exposición a altas temperaturas**

Este ensayo se realizó al posterior cumplimiento de los 28 días de curado. Las muestras se extrajeron del agua saturada con hidróxido de calcio y se dejaron en reposo 5 min para eliminar el exceso de agua, luego de tener el horno encendido en las diferentes temperaturas 100, 200, 300, 400, 500, 600 y 700 °C, se procedió a introducir las muestras por un tiempo de 2 h, luego de cumplido este tiempo las muestras se retiran y se dejaron enfriándose a temperatura ambiente por 5 horas, posterior este tiempo las muestras son ensayadas a compresión usando el procedimiento descrito en anteriormente. Posterior a la fractura de las probetas se procedió a la molienda y encapsulado de las mismas para luego ser analizadas mediante las técnicas DRX, ATR y MEB.

### **3.4.4 Difracción de rayos X**

Con base en los elementos presentes en las matrices y con la ayuda de la literatura especializada, se procedió a identificar las fases cristalinas presentes en cada sistema. También se observó el avance y la evolución de las fases, dependiendo del tiempo de exposición a altas temperaturas y al ambiente agresivo. Mediante esta técnica, se pudieron apreciar corrimientos de halos amorfos, cambios en los picos, o incluso la desaparición de estos, siendo este uno de los efectos provocados por la exposición a medios agresivos en cementos

híbridos. Para llevar a cabo este ensayo, se empleó un difractómetro de la marca PANalytical, modelo Empyrean (ver Figura 3-8). Se utilizó radiación monocromática  $\text{CoK}\alpha$  en un rango de  $5^\circ$  a  $70^\circ$  en  $2\theta$ , con un tiempo de paso de 20 seg y una magnitud de 0.01.



**Figura 3-8. Difractómetro marca PANalytical modelo Empyrean**

#### **3.4.5 Espectroscopia Infrarroja por reflectancia total atenuada**

Para llevar a cabo el estudio de las muestras utilizando esta metodología, se tomaron las muestras ensayadas a compresión a 28 días, aquellas expuestas a  $700^\circ\text{C}$  y las sometidas a soluciones ácidas. Posteriormente, se trituraron hasta obtener polvos mediante el uso de un mortero. El funcionamiento del dispositivo utilizado se basa en colocar el material en un bloque con forma trapezoidal transparente para infrarrojo, como el diamante. Se dirige un grupo de fotones hacia un límite del bloque con un ángulo inferior al ángulo crítico el cual es 64 grados, lo que provoca que experimente internamente una reflexión hasta salir por el otro límite.

Para realizar este ensayo, se empleó el equipo modelo NICOLET iS50 FT-IR, el cual se muestra en la Figura 3-9. Los parámetros de barrido comprendieron el

rango de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ , con una cantidad de barridos de 32 y una resolución de 2  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 3-9. Espectrofotómetro modelo NICOLET iS50 FT-IR**

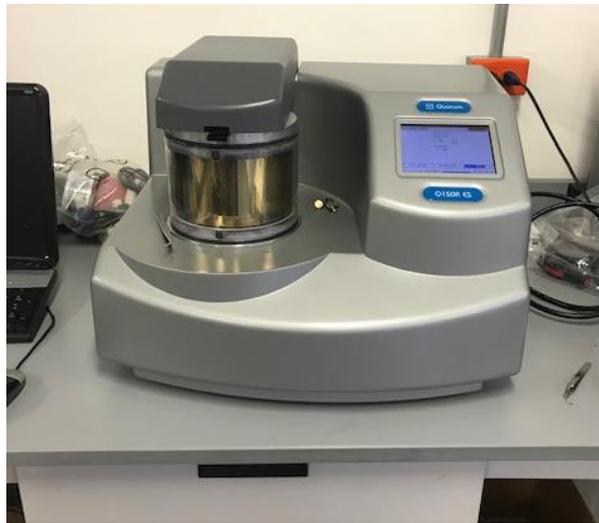
#### **3.4.6 Microscopía electrónica de barrido**

Para realizar el uso de esta técnica, se realizó una selección de las muestras teniendo en cuenta los valores de resistencia mecánica. Se eligieron las mezclas con el mejor y peor comportamiento mecánico después de ser expuestos a altas temperaturas.

Con la ayuda de los electrones retrodispersados, se pudieron observar los diferentes matices de gris que proporcionaban información sobre cómo están distribuidos los elementos presentes en la matriz. Además, se realizó un análisis con EDS para conocer los elementos presentes, permitiendo distinguir la presencia de grietas, partículas que no reaccionaron e identificar de qué materia prima procedían. Esto proporcionó información sobre cuál de las materias primas contribuía más a las propiedades o cuál tenía una mayor reactividad a los activadores utilizados.

Para llevar a cabo este ensayo, se tomó una parte representativa de las muestras ya secas y se montó en una resina epóxica. Se esperó 24 horas antes de

desmoldarlas y se procedió a desbastarlas con lijas de SiC de granos progresivos (80, 120, 240, 320, 600, 800, 1200 y 2400), utilizando alcohol isopropílico como lubricante. Después, con ayuda un trapo adicionando pasta hecha de diamante de tamaño ½ micra, se procedió a pulir para lograr un acabado grado espejo necesario para la observación en el microscopio. Posteriormente, se sumergieron las muestras en un baño de alcohol y se sometieron a un equipo de ultrasonido durante 3 minutos para asegurar que no quedaran partículas adheridas durante el proceso de lijado y pulido. Después de esta etapa, se recubrieron las muestras con una capa de oro para hacerlas conductoras mediante el equipo marca Quorum modelo Q150R, que se mostró en la Figura 3-10. El equipo usado para la realización de esta técnica fue el Sigma 300 VP de la marca Zeiss, presentado en la Figura 3-11. La distancia de trabajo utilizada fue de 10 mm y el voltaje fue de 20 kV.



**Figura 3-10. Instrumento utilizado en el proceso de recubrimiento con oro de las muestras sometidas a análisis**



**Figura 3-11. Microscopio electrónico de barrido empleado para el estudio de los sistemas**

## 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Descripción de los materiales iniciales

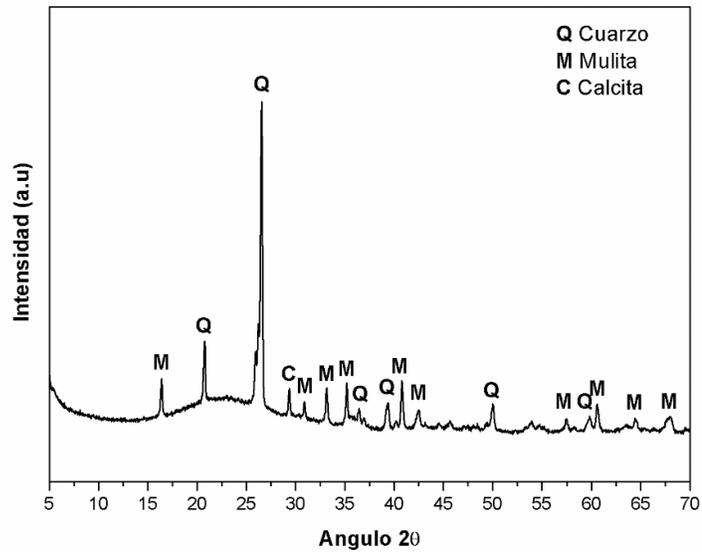
#### 4.1.1 Ceniza volante

En la tabla 4.1 se detalla el contenido químico de la CV empleada, obtenida a través de la fluorescencia de rayos X, confirmando una mayor presencia de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> característica de este tipo de material (Barbara Lothenbach et al., 2011).

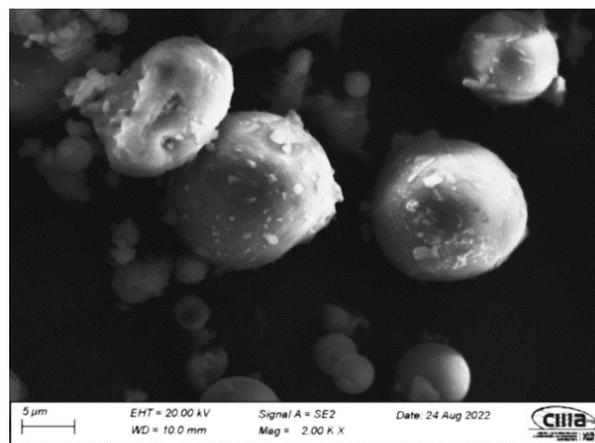
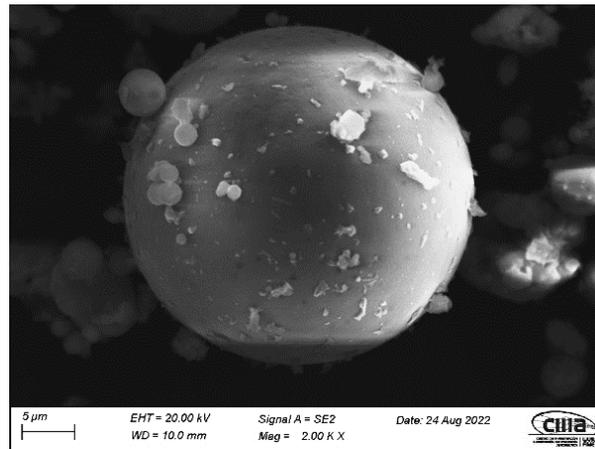
**Tabla 4.1. Contenido químico de la CV**

<b>Óxido</b>	<b>Concentración (%)</b>
SiO <sub>2</sub>	76.47
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.51
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.38
CaO	5.85
SO <sub>3</sub>	1.44
TiO <sub>2</sub>	0.56
K <sub>2</sub> O	0.87
Na <sub>2</sub> O	0.15
MgO	0.37
ZnO	0.0056
SrO	0.024
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.013
MnO	0.012

Los resultados DRX, presentados en la Figura 4-1 muestran la existencia de un halo amorfo entre 15 y 30 en 2 $\theta$ , que confirma la alta presencia de fracción amorfa, asegurando que este material es altamente reactivo. Esta es una característica de los materiales silicoaluminosos amorfos. Además, se aprecia la existencia predominante de fases del tipo cristalinas características de la CV las cuales son mulita (Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>) y cuarzo (SiO<sub>2</sub>), destacando que el pico más intenso pertenece a la fase cuarzo, así como una fase con menor intensidad calcita (CaCO<sub>3</sub>). En la Figura 4-2 se especifica la morfología de las partículas siendo principalmente esférica.



**Figura 4-1. Patrón de DRX de la CV empleada**



**Figura 4-2. Estructura de las partículas de CV**

#### 4.1.2 Metacaolín

Seguidamente, se presenta el patrón de DRX del caolín y el metacaolín. En la Figura 4-3, se aprecia claramente cómo en el caolín predomina la fase caolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), característica de este tipo de materiales. Por otro lado, en el patrón del metacaolín, esta fase desaparece y ahora predomina la fase cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ). Asimismo, se distingue la formación de un halo amorfo entre 20 a 30 en  $2\theta$ , confirmando que el tratamiento de calcinación utilizado cumplió su función de transformar el material de partida en una sustancia altamente reactiva con una fracción amorfa, lo que asegura que el material pueda ser utilizado para los propósitos de esta investigación. También se identifica una fase de  $\text{TiO}_2$  con menor intensidad, denominada anatasa, como impureza. En la Figura 4-4, se puede identificar la morfología del metacaolín utilizado en este trabajo de investigación, la cual es irregular y angular, una característica típica de este tipo de material.

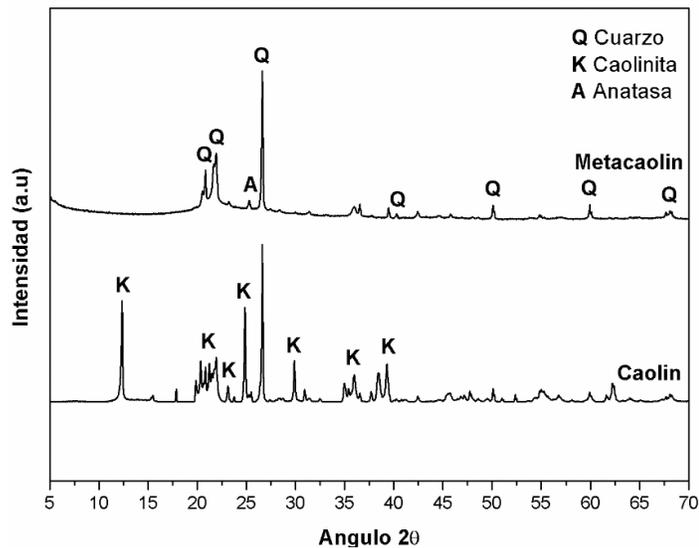
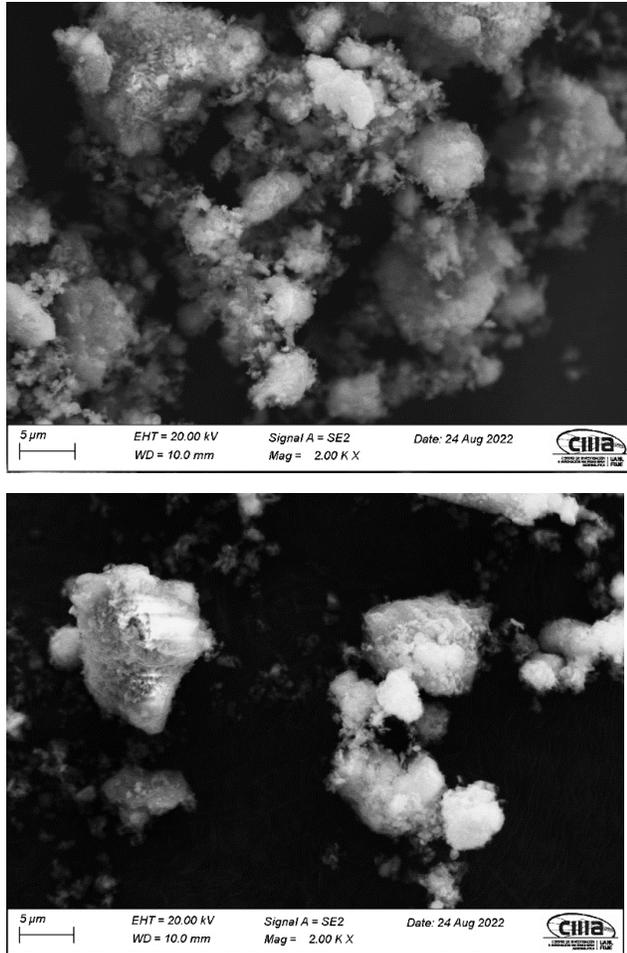


Figura 4-3. Patrón de DRX del caolín y metacaolín



**Figura 4-4. Morfología de las partículas de MK**

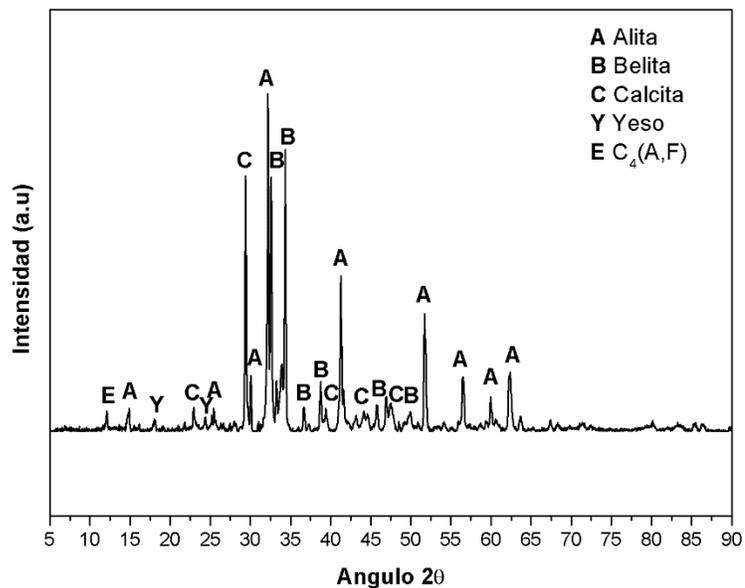
#### **4.1.3 Cemento Portland**

La distribución química del cemento usado en esta investigación se puede observar en la tabla 4.2, donde se identifica un porcentaje mayor de CaO, de la misma manera la existencia en baja cantidades de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SO<sub>3</sub>, además de ciertas impurezas detalladas seguidamente.

**Tabla 4.2. Composición de óxidos del Cemento Portland**

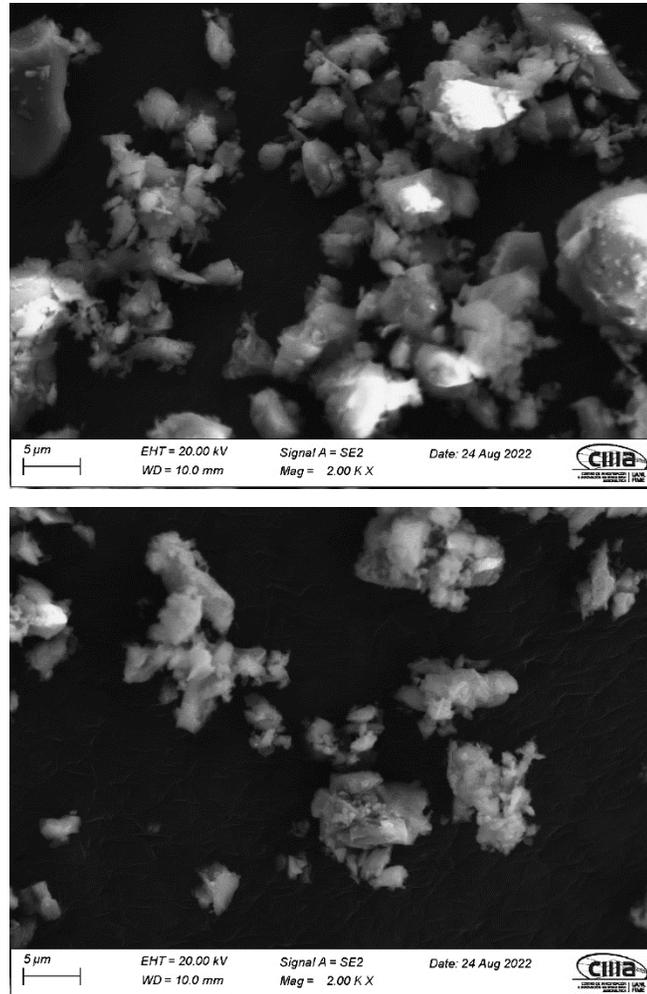
Óxido	Concentración (%)
CaO	63.17
SiO <sub>2</sub>	17.68
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.94
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.34
SO <sub>3</sub>	3.21
MgO	1.13
K <sub>2</sub> O	0.84
Na <sub>2</sub> O	0.25
TiO <sub>2</sub>	0.22
MnO	0.12
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.11

En la figura 4-5 se puede observar el patrón de DRX de un cemento Portland ordinario (CPO) identificando las fases cristalinas características: Alita ( $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ), Belita ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ), Calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), Yeso ( $\text{CaSO}_4\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) y Ferroatluminato tetracalcico ( $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  o  $\text{C}_4\text{AF}$ ) (Emeritus, 1998)



**Figura 4-5. Patrón de DRX del CPO**

En la figura 4-6 mostrada en el próximo apartado se identifica la morfología de las partículas del cemento Portland usado en esta investigación, observando que esta es de forma irregular y angular en su mayoría.



**Figura 4-6. Morfología de las partículas de CPO identificada por MEB**

#### **4.2 Activadores Alcalinos**

Los activadores utilizados en la solución alcalina antes descrita son  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  y  $\text{NaOH}$  comerciales adquiridos en CTR científico y silicatos de monterrey, en la tabla 4.3 se visualiza la distribución química de cada uno de ellos proporcionada por el fabricante.

**Tabla 4.3. Composición del NaOH y Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, proporcionada por el fabricante**

<b>Óxido</b>	<b>Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub></b>	<b>NaOH</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	31.335	--
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	13.78	--
<b>H<sub>2</sub>O</b>	54.885	--
<b>NaOH</b>	--	97.22
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	--	0.57

### **4.3 Preparación de muestras**

Para definir los sistemas en esta investigación, se realizó un estudio preliminar que evaluó diversas opciones para determinar la cantidad de activador y la relación agua/cemento. Estos sistemas fueron sometidos a ensayos de compresión a los 7 días.

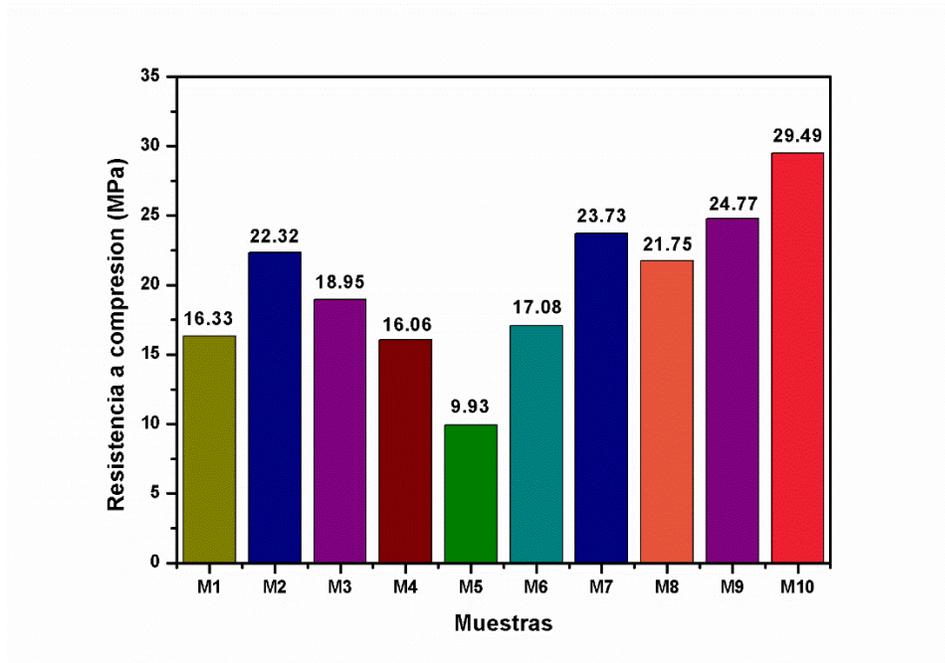
#### **4.3.1 Mezclas preliminares**

A continuación, se presenta la composición de varios sistemas, como se muestra en la Tabla 4.4. Las variables consideradas para las mezclas fueron la fluidez y la manejabilidad. Los sistemas que mostraron una manejabilidad aceptable se colocaron en los moldes y, después de 24 horas, se desmoldaron para posteriormente ser curados a temperatura ambiente durante 7 días. Al completar este periodo, se realizaron ensayos de compresión para determinar su resistencia y decidir qué sistemas se estudiarían de manera más extensiva. Como se puede observar en la tabla, se seleccionaron para el estudio preliminar los sistemas con mayor presencia de metacaolin, esto debido a su naturaleza hidrofílica. Los porcentajes de Na<sub>2</sub>O elegidos provienen de un trabajo de investigación previo realizado por el equipo de investigación (Barboza-Chavez et al., 2020).

**Tabla 4.4. Composición de los sistemas evaluados en las pruebas preliminares**

Mezcla	MK	CV	CPO	% Na <sub>2</sub> O	A/S
1	60	20	20	16	0.65
2	60	20	20	18	0.65
3	40	40	20	16	0.65
4	40	40	20	18	0.65
5	80		20	16	0.65
6	80		20	18	0.65
7	60	20	20	16	0.6
8	60	20	20	18	0.6
9	80		20	16	0.6
10	80		20	18	0.6

La Figura 4-7 muestra los valores resultantes de resistencia a la compresión de los sistemas ensayados a 7 días. Se aprecia que los sistemas con resultados mejores fueron aquellos con una relación agua/sólido de 0.6. Por esta razón, se seleccionó esta relación para el estudio extensivo de los sistemas definitivos.



**Figura 4-7 Respuesta a la compresión de sistemas previos curados a 7 días**

## 4.4 Estudio extensivo de los sistemas definitivos

### 4.4.1 Resistencia a la compresión

Los valores como resultado que se especifican en la siguiente Tabla 4.5, corresponden a todos los sistemas ensayados a 3, 7, 14, 28 y 90 días de curado, activados con 16% y 18% de Na<sub>2</sub>O. El valor mostrado es el promedio del ensayo de 4 cubos bajo las mismas condiciones.

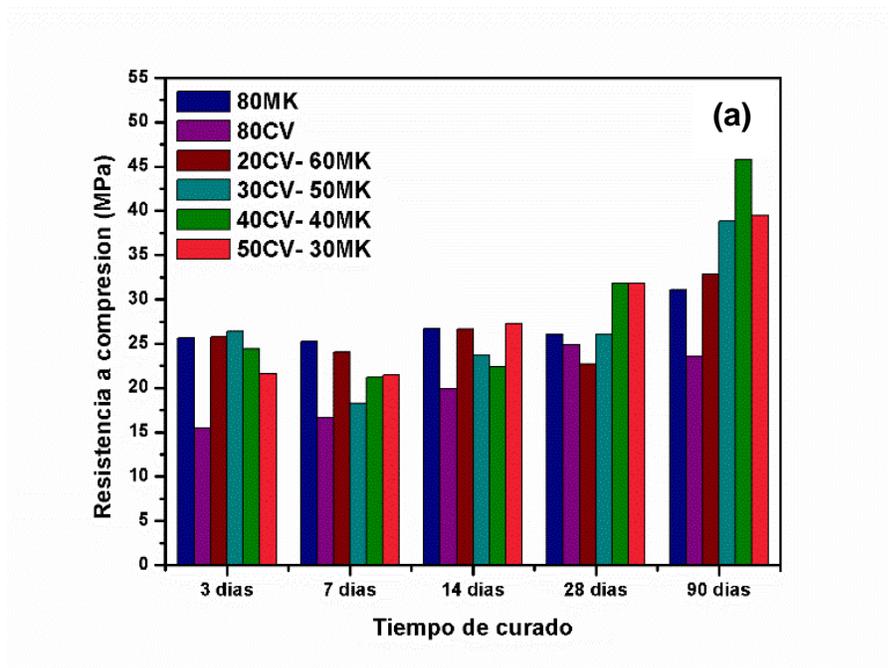
**Tabla 4.5. Respuesta a la compresión de todos los especímenes ensayados en el proceso de curado**

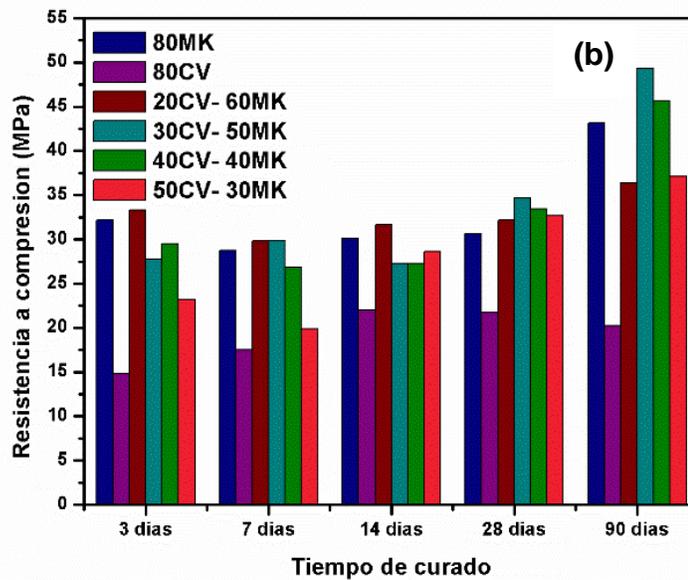
<b>Sistemas</b>	<b>3 días</b>	<b>7 días</b>	<b>14 días</b>	<b>28 días</b>	<b>90 días</b>
<b>80MK.16</b>	25.64	25.24	26.68	26.09	31.09
<b>80CV.16</b>	15.45	16.68	19.91	24.89	23.63
<b>20CV.60MK.16</b>	25.76	24.03	26.63	22.69	32.84
<b>30CV.50MK.16</b>	26.38	18.30	23.64	26.09	38.85
<b>40CV.40MK.16</b>	24.43	21.21	22.38	31.84	45.83
<b>50CV.30MK.16</b>	21.58	21.47	27.27	31.84	39.48
<b>80MK.18</b>	32.18	28.72	30.16	30.64	43.16
<b>80CV.18</b>	14.78	17.49	21.99	21.75	20.26
<b>20CV.60MK.18</b>	33.30	29.83	31.68	32.19	36.43
<b>30CV.50MK.18</b>	27.81	29.89	27.29	34.70	49.35
<b>40CV.40MK.18</b>	29.53	26.83	27.26	33.43	45.61
<b>50CV.30MK.18</b>	23.19	19.84	28.61	32.68	37.11

La Figura 4-8, se observa que las resistencias en edades tempranas, de 3 a 14 días, no presentan mucha variación. Este comportamiento ha sido reportado como característico de los cementos híbridos debido a la baja reactividad de los precursores en estas etapas (Robayo-Salazar et al., 2020). A los 28 días, se obtienen resistencias que varían entre 25 y 32 MPa, y entre 22 y 35 MPa para los sistemas activados con 16% y 18%, respectivamente. El sistema compuesto por 80 CV muestra la menor resistencia. Se nota un leve aumento en la resistencia en todos los sistemas con mayor contenido de metacaolin cuando se aumenta el porcentaje de activador, confirmando que, a mayor cantidad de activador, mejores son las resistencias mecánicas.

Al observar la respuesta a los 90 días, se nota un aumento considerable de las resistencias en todos los sistemas con metacaolin comparándolos con los mismos sistemas a los 28 días. Este aumento está relacionado con la densificación de la estructura cementante y la generación de los geles conocidos como: (N,C)-A-S-H y C-A-S-H, cuando que aumenta el tiempo de curado (Rivera et al., 2014)(García-Lodeiro et al., 2013).

En general, todos los sistemas superan los 20 MPa a los 28 días, superando así al cemento Portland de menor resistencia mecánica disponible en el mercado. Cabe destacar que se observan sistemas con resistencias que superan a los 30 MPa al día 28 de curado. El sistema 30 CV-50 MK presenta resistencias superiores a los 35 MPa cuando se activa con 18% de  $\text{Na}_2\text{O}$ . A los 90 días, la resistencia a compresión mayor se logró en el sistema 30 CV-50 MK activado con 18% de  $\text{Na}_2\text{O}$ , con un valor de 49 MPa. Le sigue el sistema 40 CV-40 MK activado con 16% y 18% de  $\text{Na}_2\text{O}$ , con 45 MPa para ambos porcentajes de activador.





**Figura 4-8. Respuesta a la compresión de las mezclas a los distintos días de curado usando 16% (a) y 18% (b) de Na<sub>2</sub>O de activador alcalino**

- **Influencia de las altas temperaturas**

Las magnitudes de la resistencia que se presentan en la siguiente Tabla 4.6 corresponden a todos los sistemas ensayados después de ser expuestos a altas temperaturas, activados con 16% y 18% de Na<sub>2</sub>O. El valor mostrado es el promedio del ensayo de 4 cubos bajo las mismas condiciones.

**Tabla 4.6 Respuesta a la compresión de los sistemas luego de la exposición a las altas temperaturas**

<b>Sistemas</b>	<b>100</b>	<b>200</b>	<b>300</b>	<b>400</b>	<b>500</b>	<b>600</b>	<b>700</b>
<b>80MK.16</b>	34.11	40.39	42.15	40.09	34.28	26.52	25.19
<b>80CV.16</b>	26.89	17.38	16.09	13.04	10.29	5.65	4.79
<b>20CV.60MK.16</b>	33.56	39.06	39.41	32.90	29.56	23.31	10.78
<b>30CV.50MK.16</b>	35.40	32.34	36.15	33.00	27.04	19.95	9.23
<b>40CV.40MK.16</b>	44.24	29.47	29.93	26.02	21.77	18.14	8.52
<b>50CV.30MK.16</b>	39.73	25.35	25.38	21.90	17.81	13.43	8.52
<b>80MK.18</b>	41.88	40.14	50.93	28.83	32.39	21.32	9.78
<b>80CV.18</b>	28.64	15.08	14.20	10.23	11.20	3.45	4.86
<b>20CV.60MK.18</b>	47.83	38.10	42.84	36.88	31.60	23.19	8.17
<b>30CV.50MK.18</b>	45.17	36.61	38.86	33.12	31.60	21.09	8.11
<b>40CV.40MK.18</b>	45.90	38.02	32.08	26.89	23.56	18.10	6.50
<b>50CV.30MK.18</b>	43.34	28.58	24.43	22.49	18.14	10.29	4.46

La Figura 4-9, muestra un incremento de las resistencias en los especímenes con presencia de metacaolin al incrementar la temperatura de exposición. Por el contrario, el sistema 80 CV muestra un decremento de las resistencias mecánicas cuando se expone a temperaturas superiores a 100 °C. Es importante destacar que los sistemas con mayor presencia de ceniza volante, 40CV-40MK y 50CV-30MK, tienen un comportamiento similar al sistema 80 CV, presentando una reducción de las resistencias mecánicas a 200 °C en un rango de 8% y 20%, con la excepción del sistema 40CV-40MK activado con 18% Na<sub>2</sub>O, que muestra una disminución del 19% a 400 °C. Se ha informado que los cementos híbridos con alta presencia de ceniza volante presentan un patrón de comportamiento similar al del cemento Portland, y las pérdidas de resistencias mecánicas son mayores al someterlos a altas temperaturas (B. Qu et al., 2020).

Los sistemas con mayor contenido de metacaolin (80MK y 20CV-60MK) cuando se activan con 16% Na<sub>2</sub>O, presentan un aumento de las resistencias mecánicas hasta los 500 °C en un 31%. Cuando se someten a 600 °C, muestran un aumento del 3%, y la disminución de las resistencias ocurre a 700 °C, siendo el sistema 30CV-50MK activado con 16% el que presenta un aumento del 4%, y la

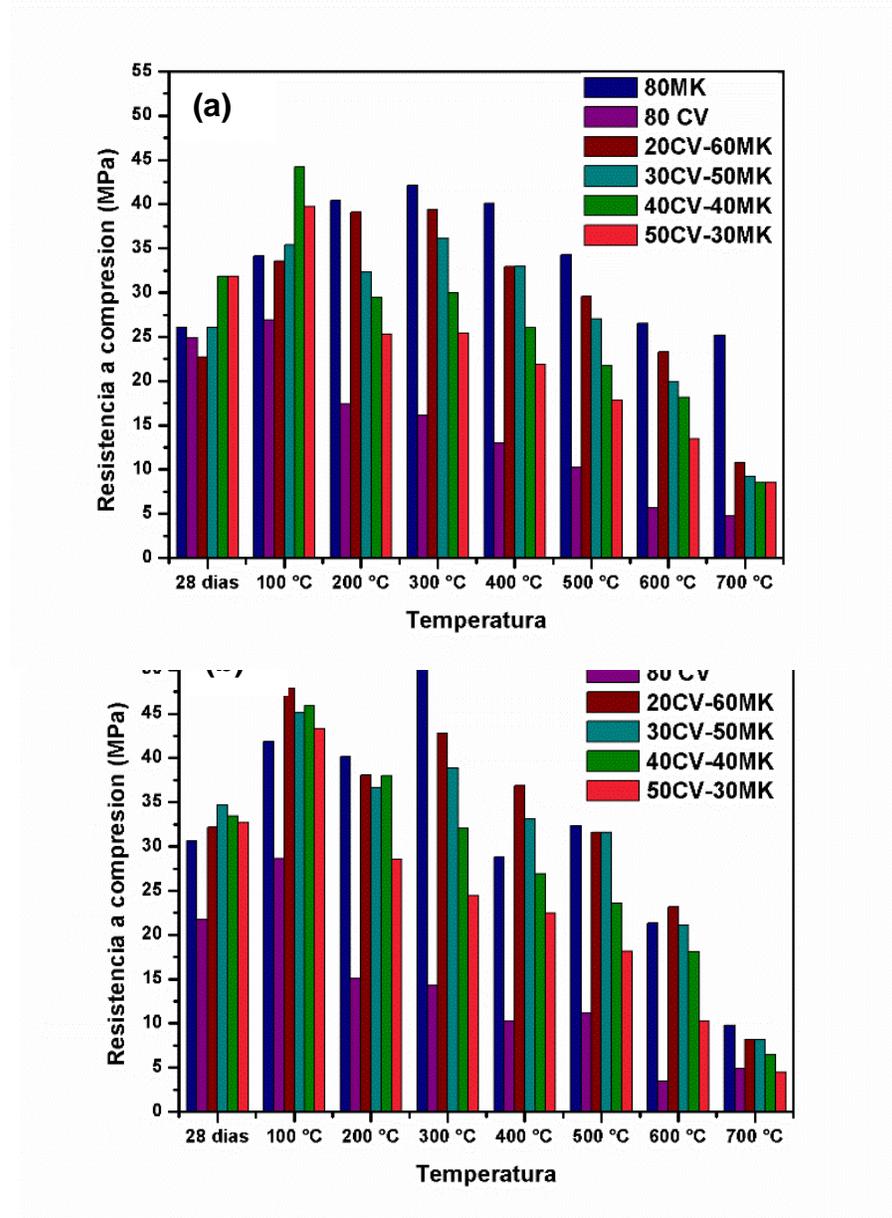
disminución se da a 600 °C, siendo esta del 23%. El único sistema que logra mantener sus propiedades mecánicas iniciales es el sistema 80MK.

Los sistemas activados con 18% presentan un aumento de las resistencias hasta los 300 °C, en un rango de 15% y 66%. Cuando se exponen a 400 °C, mantienen sus propiedades y la disminución se presenta a los 500 °C en un rango de 2% y 9%, para los sistemas con menor presencia de ceniza volante (20CV-60MK y 30CV-50MK). Para el sistema con 80MK, las resistencias disminuyen cuando se expone a 600 °C, disminuyendo en un 30%. Como se puede observar, los sistemas con menor contenido de activador poseen mejor comportamiento a altas temperaturas, esto se debe a que una menor presencia de Na<sub>2</sub>O favorece la reducción volumétrica por contracción, minimizando el colapso de la estructura de la matriz (Burciaga-Díaz & Escalante-García, 2017). Cuando la cantidad de sodio en la matriz es excesiva, el Na no se incorpora a los productos de hidratación, permaneciendo sin reaccionar y debilitando mecánicamente la microestructura (O. Burciaga-Díaz, J. I. Escalante-García, 2012). Se ha reportado que el contenido de sodio excesivo influye de manera negativa en las resistencias mecánicas para materiales similares a los presentados en esta investigación (Burciaga-Díaz et al., 2010).

Es importante aclarar que todos los sistemas a 700 °C poseen resistencias muy inferiores a las obtenidas a 28 días, mostrando que, a esa temperatura de exposición, la matriz se ve destruida, perdiendo un porcentaje muy alto de sus resistencias mecánicas. Sin embargo, los ejemplares aún no se destruyen por completo, y el sistema de 80Mk activado con 16% Na<sub>2</sub>O es el único que mantiene sus propiedades a 700 °C.

Se nota un claro efecto negativo en las resistencias mecánicas después de la exposición a altas temperaturas. Sin embargo, a 600 °C se cuentan con sistemas que presentan un aumento de las resistencias mecánicas (80MK y 20CV-60MK), y el sistema con la mayor disminución de las resistencias mecánicas a esta temperatura es del 30% (80MK activado con 18% Na<sub>2</sub>O), a diferencia de lo reportado en sistemas geopoliméricos basados en metacaolin, donde se pierde

un 34% de las resistencias mecánicas a esta temperatura (Burciaga-Díaz & Escalante-García, 2017) y hasta un 70% cuando se expone a 200 °C (Susan A. Bernal, Rodríguez, et al., 2011).



**Figura 4-9. Respuesta a la compresión de los especímenes posterior a la exposición a las temperaturas altas 16% (a) y 18% (b) de Na<sub>2</sub>O de activador alcalino**

Las pérdidas de resistencias mecánicas de todos los sistemas estudiados incrementan con la temperatura, atribuyéndose principalmente a la pérdida de masa y a la deformación térmica causada por la evaporación del agua. Tanto el agua libre como la químicamente enlazada se desplaza hacia la superficie, donde luego se evapora, provocando daños en la estructura interna de la matriz cementante y, como consecuencia, una reducción de las propiedades mecánicas (Albidah et al., 2022). El proceso de pérdida de masa como resultado de la evaporación del agua ocurre principalmente en el rango de temperatura entre 100 y 300 °C; posterior a los 300 °C, este proceso se vuelve más lento (Zhang et al., 2014). A temperaturas más altas, el agua químicamente enlazada continúa evaporándose; sin embargo, la presencia de grietas previas actúa como alivio de la presión interna. El daño que se produce a altas temperaturas está más relacionado con la transición de fases y cambios en la composición (Albidah et al., 2022). El cambio en las fases y la microestructura se estudiará en la difracción de rayos X.

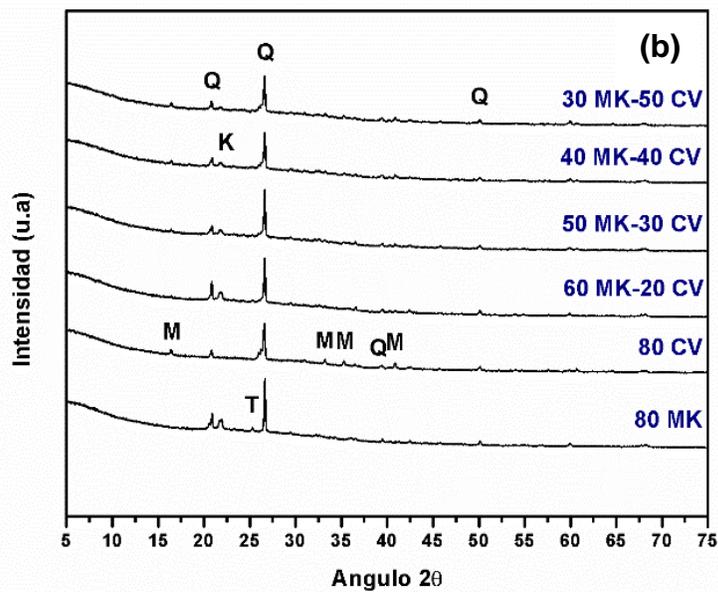
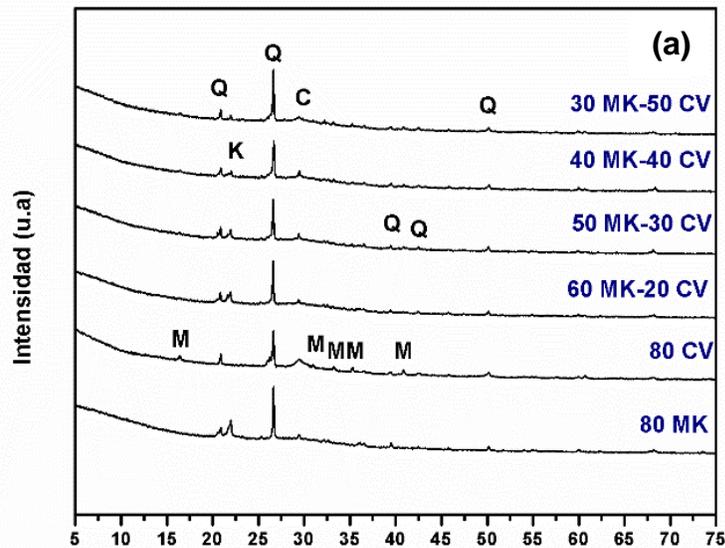
#### **4.4.2 Difracción de rayos X (Método de polvos)**

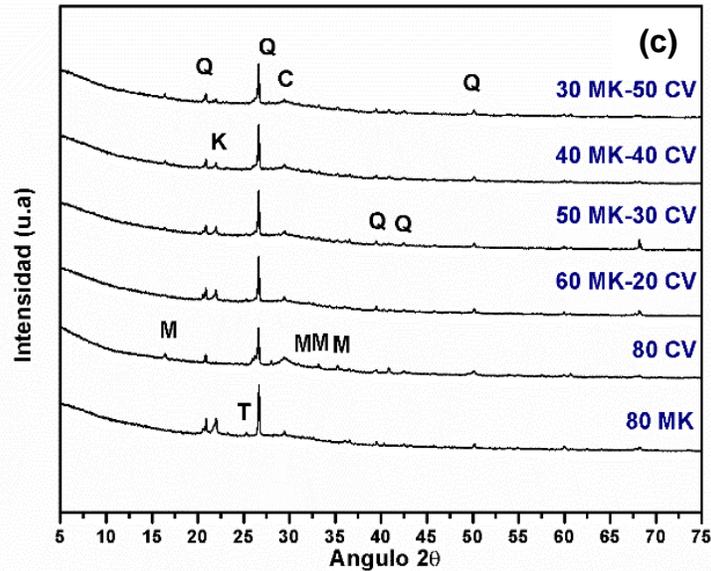
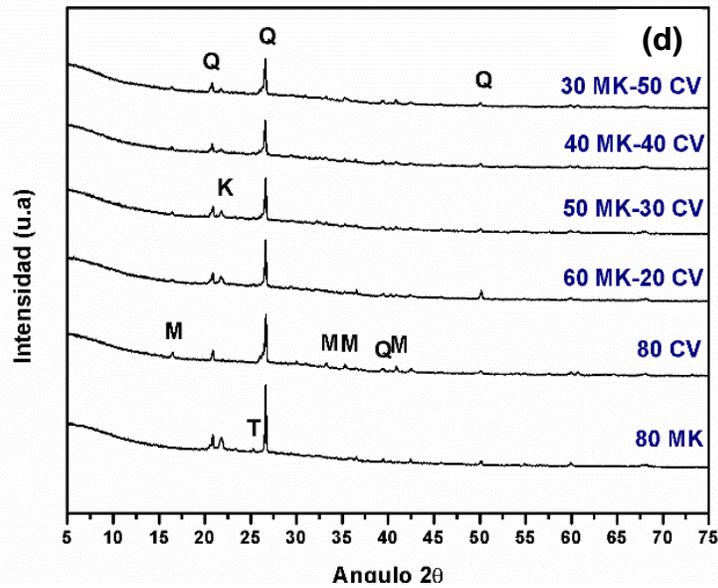
- **Influencia de la exposición a altas temperatura**

La Figura 4-10 muestra los difractogramas de todos los especímenes ensayados, después de ser curados por 28 días a temperatura ambiente y los sistemas luego de ser expuestos a 700 °C.

En los difractogramas mostrados en los incisos a y b, se observa cómo la fase predominante en los sistemas con mayor contenido de metacaolín es la cristobalita y el cuarzo. Estas fases son características de sistemas donde hay presencia de metacaolín, y provienen de la materia prima. También se aprecia un halo amorfo en todos los sistemas, ubicado entre 25 y 35 en  $2\theta$ , reportado como la presencia de geles amorfos (Duxson et al., 2007), como C-S-H del OPC y N-A-S-H de la ceniza volante y el metacaolín. Cuando ambos están presentes, como en estos sistemas, estos geles tienden a evolucionar a C-A-S-H y (N,C)-A-S-H, respectivamente (Inés Garcia-Lodeiro et al., 2016)(Soto-felix et al., 2022),

proporcionando las resistencias mecánicas. Además, se observa la existencia de la fase mulita en los sistemas con más contenido de ceniza volante (Kovalchuk et al., 2008), que disminuye cuando la presencia de ceniza volante en los sistemas se reduce. Por último, se identifica la calcita en todos los sistemas.





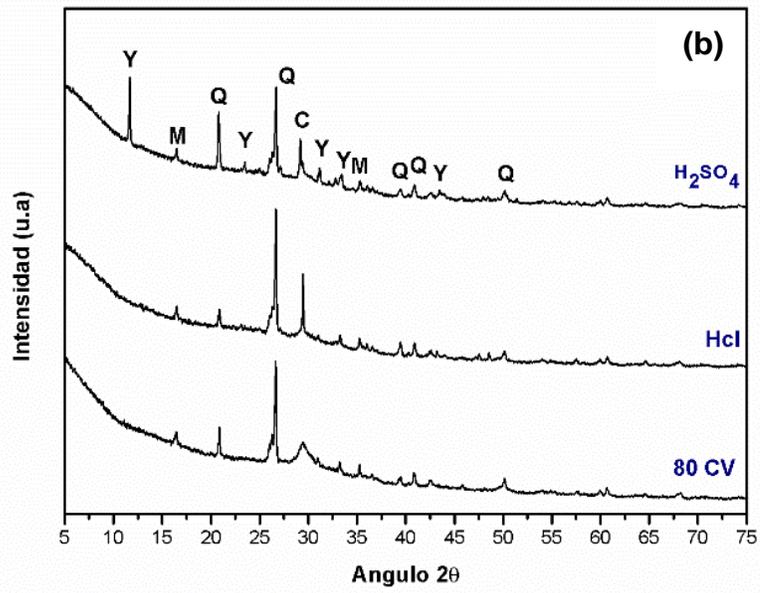
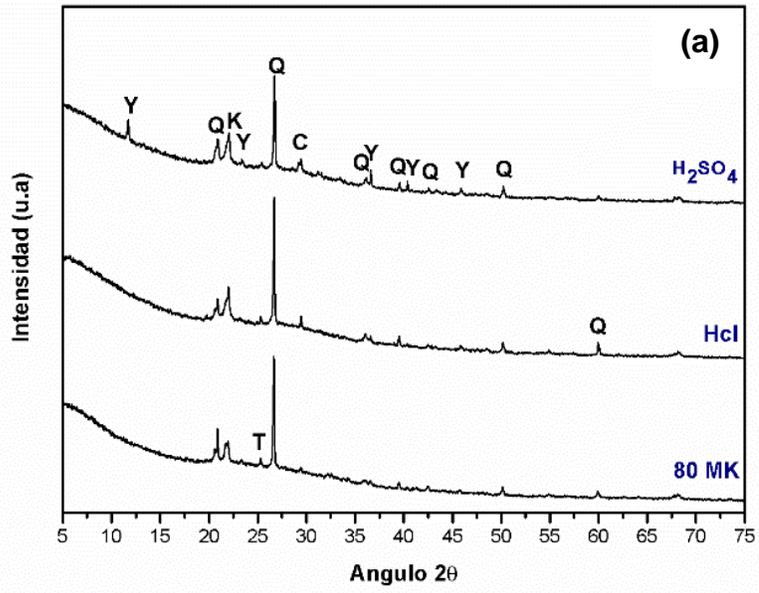
**Figura 4-10 Sistemas: (a) Ensayados a 28 días, curados a temperatura ambiente activado con 16% Na<sub>2</sub>O, (b) Activados con 16% Na<sub>2</sub>O luego de ser expuestos a 700 °C, (c) Ensayados a 28 días, curados a temperatura ambiente activado con 18% Na<sub>2</sub>O, (d) Activados con 16% Na<sub>2</sub>O luego de ser expuestos a 700 °C**

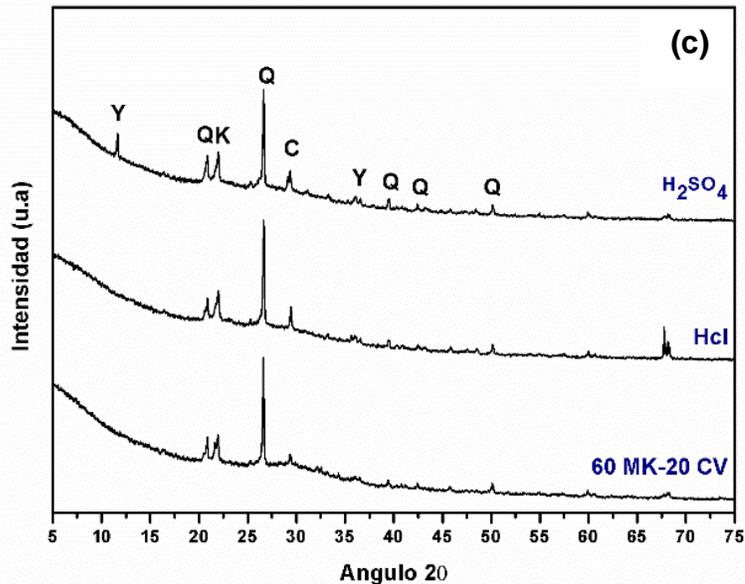
*Fases cristalinas presente en los sistemas con 16% y 18% de Na<sub>2</sub>O de activador, Q= Cuarzo, M=Mulita, K= Cristobalita, C=Calcita, T= Anatasa.*

En los difractogramas de las figuras c y d, que representan los sistemas luego de ser expuestos a 700 °C, lo más notable es cómo el halo amorfo presente en los sistemas curados bajo agua desaparece completamente y se convierte en un material más cristalino. Esto explica las pérdidas de resistencias mecánicas, ya que la fase responsable de proporcionar estas resistencias desaparece. La calcita también desaparece de los sistemas, ya que se descompone a temperaturas superiores a 600 °C (Scrivener et al., 2018), dejando como fases remanentes el cuarzo, la cristobalita y la anatasa, presentes como impurezas en la materia prima y que se mantienen inalteradas (Burciaga-Díaz & Escalante-García, 2017). Esta modificación en el halo amorfo se debe a que, al someter la estructura a altas temperaturas, las moléculas de agua retenidas en los poros adquieren mayor energía cinética. Este movimiento agresivo provoca que el agua comience a escapar como vapor, aumentando la presión interna y generando fuerzas expansivas que agrietan tanto interna como externamente la estructura, culminando en su colapso (O. Burciaga-Díaz, J. I. Escalante-Garcia, 2012).

- **Influencia de la exposición a la solución ácida**

Luego de cumplir con los 98 días bajo solución ácida los sistemas se extraen de esta solución y se secan en un horno por 48 horas, posteriormente se fractura un cubo y se muele hasta conseguir polvo para poder realizar la caracterización mediante DRX, para lo cual, se usan los mismos parámetros que los aplicados para los sistemas expuestos a altas temperaturas, los patrones de difracción de pueden observar en la Figura 4-11 en los sistemas expuestos a la solución ácida compuesta por agua bidestilada y HCl no se nota mayor cambio en gráfica de difracción ni la aparición de nuevas fases expansivas, el halo amorfo que aparece en los sistemas sin exposición entre 25 y 35 en  $2\theta$  se mantiene inalterado en estos sistemas luego de la exposición, este comportamiento ya ha sido reportado anteriormente (Vafaei et al., 2018)(Donatello et al., 2013).





**Figura 4-11. Sistemas activados con 16% Na<sub>2</sub>O, luego de ser expuestos a solución ácida y sin exposición, (a) 80 MK, (b) 80 CV y (c) 60MK-20CV**

*Fases cristalinas presente en los sistemas, Q= Cuarzo, M=Mulita, K= Cristobalita, C=Calcita, T= Anatasa, Y=Yeso.*

Para los sistemas expuestos a la solución compuesta de agua bidestilada y ácido sulfúrico se puede observar claramente como la fase predominante ahora es la fase del sulfato de calcio di-hidratado (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) o también conocida como yeso, eso se debe a las reacciones entre el calcio contenido en los productos de hidratación y los iones de sulfato (Vafaei et al., 2018), la aparición de esta fase en matrices cementantes expuestas al ácido sulfúrico ya ha sido reportada anteriormente (Aiken et al., 2018)(Mehta & Siddique, 2017). Se observa como esta fase se hace más predominante en el sistema con 80 CV y los sistemas con mayor presencia de ceniza volante esto es debido al contenido de Ca que adiciona la ceniza volante a los sistemas.

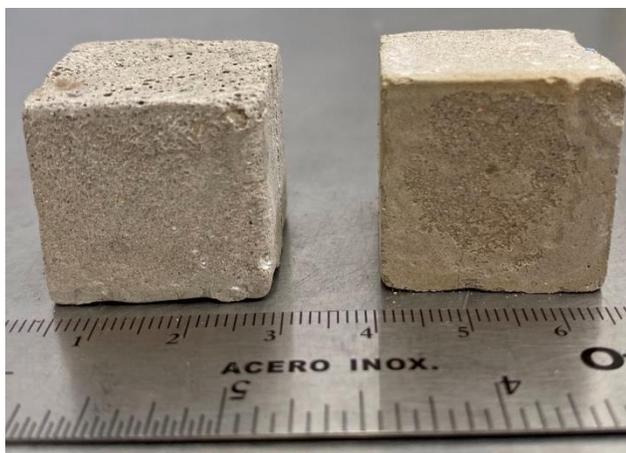
Como resultado, las matrices muestran un mayor deterioro visual cuando son expuestas al ácido sulfúrico en comparación con la exposición al ácido HCl, como se evidencia en las figuras 4-12 a 4-14.



**Figura 4-12.** Sistemas 80MK activado con 18% de  $\text{Na}_2\text{O}$  luego de ser expuestas a 98 días bajo solución ácida, derecha: solución HCl, izquierda: solución  $\text{H}_2\text{SO}_4$



**Figura 4-13.** Sistemas 80CV activado con 18% de  $\text{Na}_2\text{O}$  luego de ser expuestas a 98 días bajo solución ácida, derecha: solución HCl, izquierda: solución  $\text{H}_2\text{SO}_4$



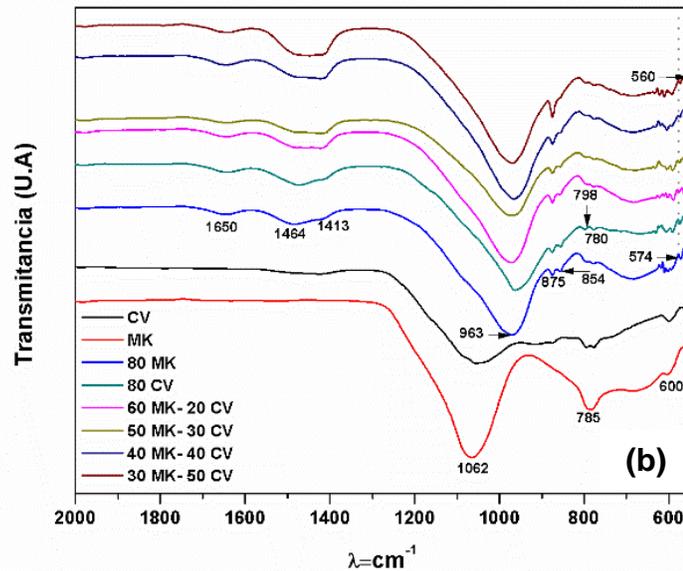
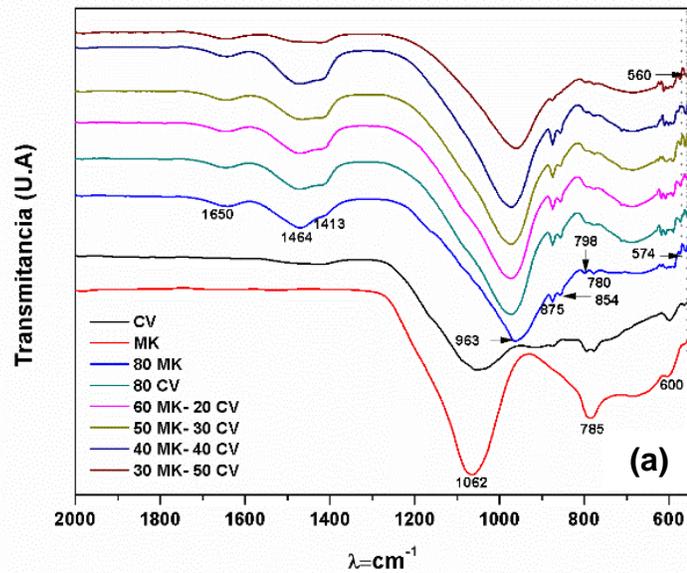
**Figura 4-14. Sistemas 60MK 20CV activado con 18% de Na<sub>2</sub>O luego de ser expuestas a 98 días bajo solución ácida, derecha: solución HCl, izquierda: solución H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

#### **4.4.3 Espectroscopia Infrarroja por Reflectancia Total Atenuada**

Utilizando esta técnica, se analizaron todas las muestras curadas a temperatura ambiente por 28 días y posterior de la exposición a las temperaturas altas, activadas con 16 y 18% de Na<sub>2</sub>O, observando los cambios que ocurrieron debido a la exposición a estas temperaturas. Los resultados se compararon con la información encontrada en la literatura y con trabajos anteriores ya publicados, que se detallan a continuación.

En la Fig 4-15 se ve claramente como la banda posicionada en 1062 cm<sup>-1</sup> en la materia prima se corre a 963 cm<sup>-1</sup>, en los sistemas activados. Esta banda indica que se lleva a cabo un proceso de sustitución de SiO<sub>4</sub> por AlO<sub>4</sub> (Villaquirán-Caicedo, 2019), evidenciando la existencia de nuevos productos de hidratación como el C-A-S-H, N-A-S-H y la coexistencia con el gel C-S-H (Zawrah et al., 2016). Las banda situadas en la zona de 1400 cm<sup>-1</sup> pertenecen a los carbonatos de calcio que se encuentran en las mezclas que son activadas alcalinamente las cuales pertenecen a la tensión asimétrica del enlace O-C-O en los CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (García Lodeiro et al., 2009). Las bandas ubicadas en 875 cm<sup>-1</sup> solo se observan en los sistemas con mayor contenido de metacaolín y corresponde al modo de vibración del ion en el CaCO<sub>3</sub> es una característica del metacaolín (Yao et al., 2013). La

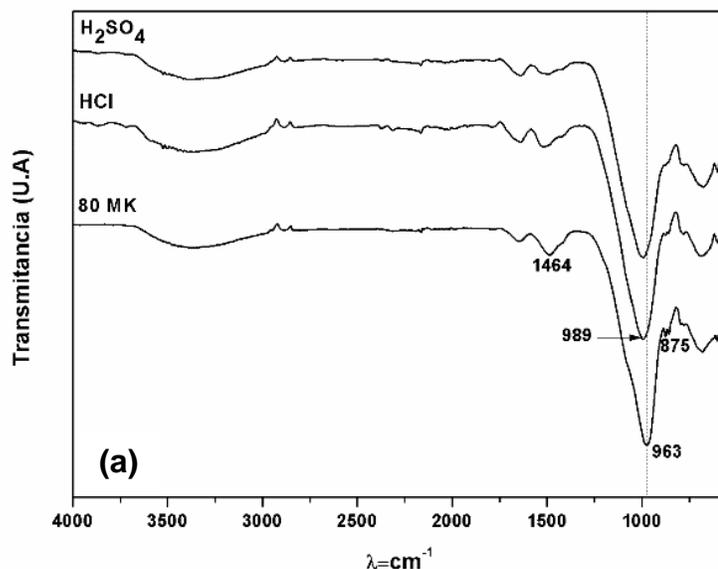
banda ubicada en  $854\text{cm}^{-1}$  es atribuida a la vibración asimétrica de los enlaces Al-O que se encuentran en el  $\text{AlO}_4$  (Granizo et al., 2007) , las bandas en 798 y  $780\text{cm}^{-1}$  pertenece a las vibraciones tipo simétricas de los enlaces Si-O-Si y las bandas ubicadas en 560 y  $574\text{cm}^{-1}$  es relacionada a las vibraciones del tipo asimétricas de los enlaces Al-O-Si (Lee & Van Deventer, 2003).

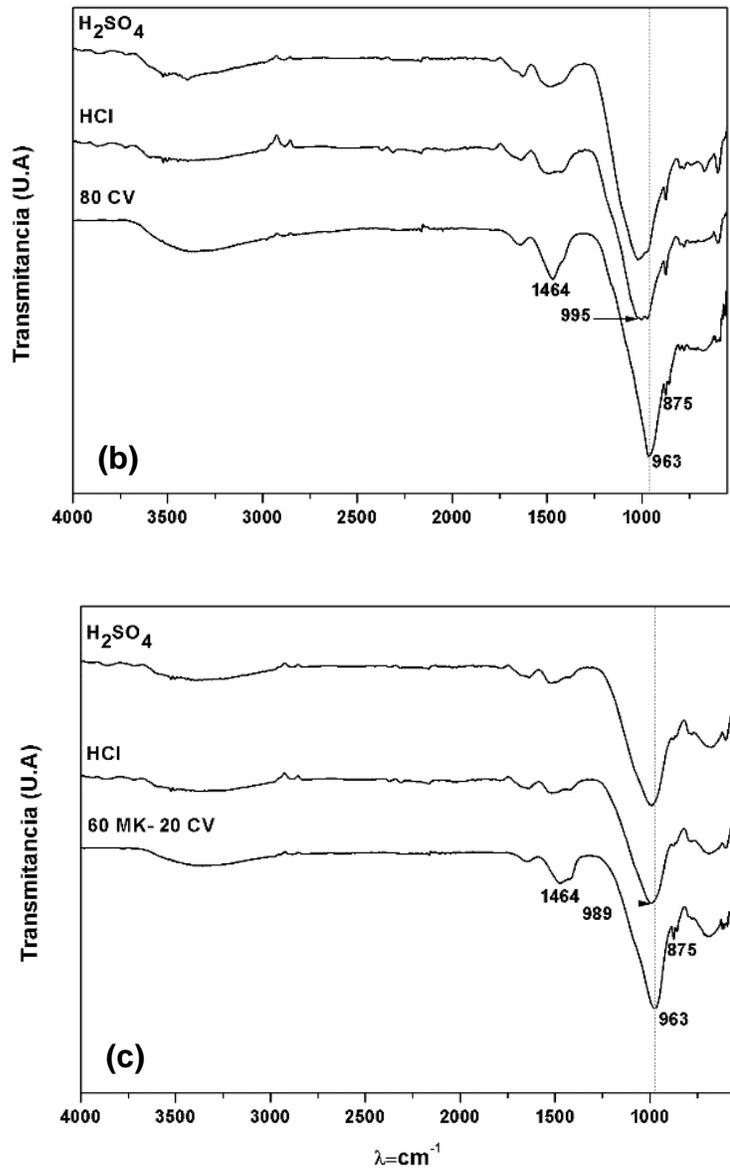


**Figura 4-15. Sistemas (a) Ensayados a 28 días, curados a temperatura ambiente activado con 16%  $\text{Na}_2\text{O}$ , (b) Ensayados a 28 días, curados a temperatura ambiente activado con 18%  $\text{Na}_2\text{O}$**

- **Influencia de la exposición a ácidos**

En la Figura 4-16 se muestran los sistemas 80 MK, 80 CV y 60 MK- 20 CV activados con 16% Na<sub>2</sub>O, luego de haber sido expuestos a 98 días bajo solución ácida compuesta por agua y ácido clorhídrico, agua y ácido sulfúrico y el sistema sin exposición curado por 28 días a temperatura ambiente. De manera general se puede observar cambios en tres de las bandas que se identificaron en los sistemas sin exposición. Se observa un corrimiento de la banda 963 cm<sup>-1</sup> que pertenece a las vibraciones asimétricas del enlace Si-O-T ( T= Al o Si) hacia bandas localizadas en 989 cm<sup>-1</sup> y 995 cm<sup>-1</sup>, en los sistemas expuestos a las soluciones ácidas. Esto indica que los enlaces más débiles de Al-O fueron sustituidos con enlaces de Si-O más fuertes durante el curso del ácido ataque debido a la pérdida del Al de la estructura de aluminosilicato (Baščarević et al., 2013)(Ahmari & Zhang, 2013). Las bandas ubicadas en 1464cm<sup>-1</sup> y 875cm<sup>-1</sup>, las cuales pertenecen a la presencia del carbonato de calcio, disminuyen su intensidad en los sistemas luego de ser expuestos a la solución ácida, lo que podría deberse a la descomposición de esta fase y posible aparición de la fase yeso.

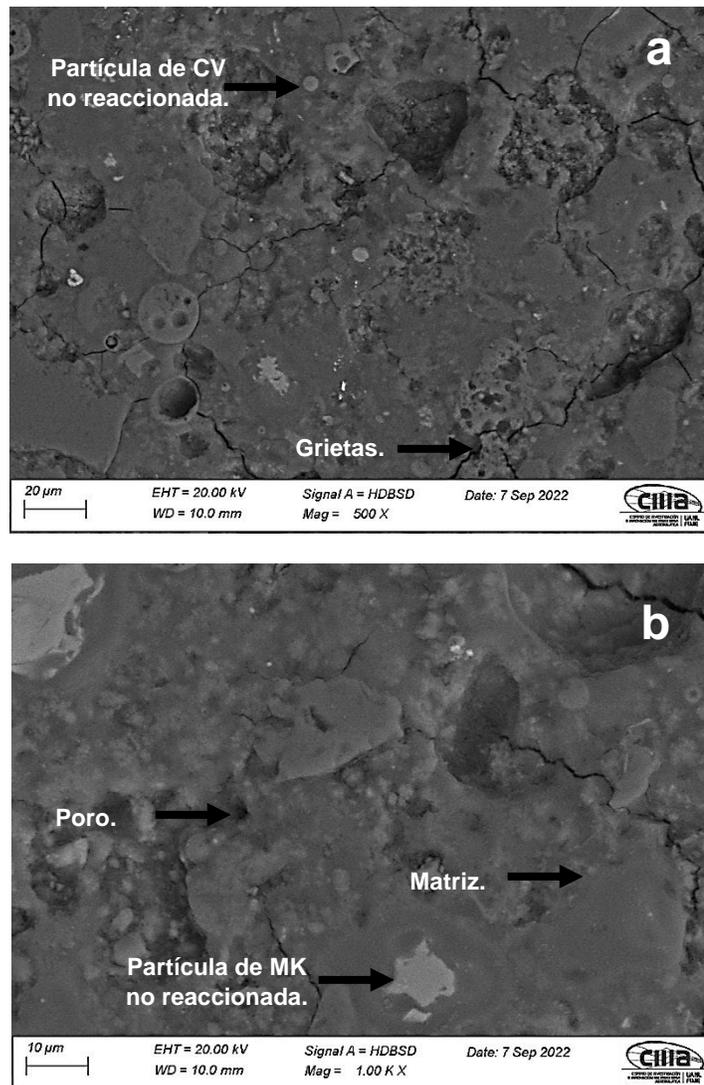




**Figura 4-16.** Sistemas activados con 16%  $\text{Na}_2\text{O}$ , luego de ser expuestos a solución acida y sin exposición, (a) 80 MK, (b) 80 CV y (c) 60MK-20CV

#### 4.4.4 Microscopia electrónica de barrido

El sistema seleccionado para ser caracterizado mediante esta técnica fue el sistema con el mejor comportamiento a altas temperaturas, 60 MK - 20 CV, activado con 16% de Na<sub>2</sub>O. En la *Figura 4-17* se detalla el sistema curado a 28 días antes de ser expuesto a altas temperaturas. Se tomaron dos magnificaciones y en ambas se pueden observar partículas de ceniza volante y metacaolín que no reaccionaron.



**Figura 4-17.** Micrografía del sistema 60 MK – 20 CV activado con 16% de Na<sub>2</sub>O ensayado a 28 días y curados a temperatura ambiente, a) 500x y b) 1000x

Se identifica una matriz homogénea y densa con poca presencia de porosidad, lo que explica por qué fue el sistema con mayor resistencia a compresión. También se notan grietas, las cuales pueden ser resultado del ensayo de compresión previo, ya que se trata de una pieza fracturada y de la influencia del haz de electrones sobre el espécimen.

Se seleccionaron dos zonas de la muestra observada, y se realizaron análisis en al menos 50 áreas pequeñas utilizando EDS. Se identificaron elementos como Ca, Si, Al, Na y O como los principales, mientras que elementos en cantidades menores como Mg, Fe, K y Ti también estuvieron presentes. Basándose en estos resultados, se puede deducir que el resultado de las reacciones de hidratación del sistema estudiado contiene estos elementos. Según lo reportado anteriormente, podría existir la existencia de geles del tipo C-A-S-H, N-A-S-H y C-S-H (I. García-Lodeiro et al., 2013), o la coexistencia de dos de estos geles, como es el caso del gel híbrido (N-C)A-S-H, que se genera en existencia de una cantidad de calcio que, en el proceso de disolución de las materias primas, se incorpora al gel N-A-S-H (Ismail et al., 2014).

La coexistencia de estos dos geles y el equilibrio entre ellos son posibles debido a la capacidad de intercambio de iones en el gel aluminosilicato alcalino, donde el ion  $\text{Ca}^{2+}$  proveniente del cemento Portland desplaza a los iones  $\text{Na}^{+}$  de la estructura. Está demostrado que el ion  $\text{Ca}^{2+}$  tiene la capacidad de reemplazar entre el 67% y el 100% del ion  $\text{Na}^{+}$ . Sin embargo, la cantidad de iones  $\text{Ca}^{2+}$  no es suficiente para lograr la conversión del gel N-A-S-H a gel C-A-S-H. Por lo tanto, se forma un gel híbrido alto en silicio y aluminio, que incluye calcio y sodio en su estructura, y que puede denominarse gel cementicio C-(N)-A-S-H (Ana Fernández-Jiménez et al., 2013).

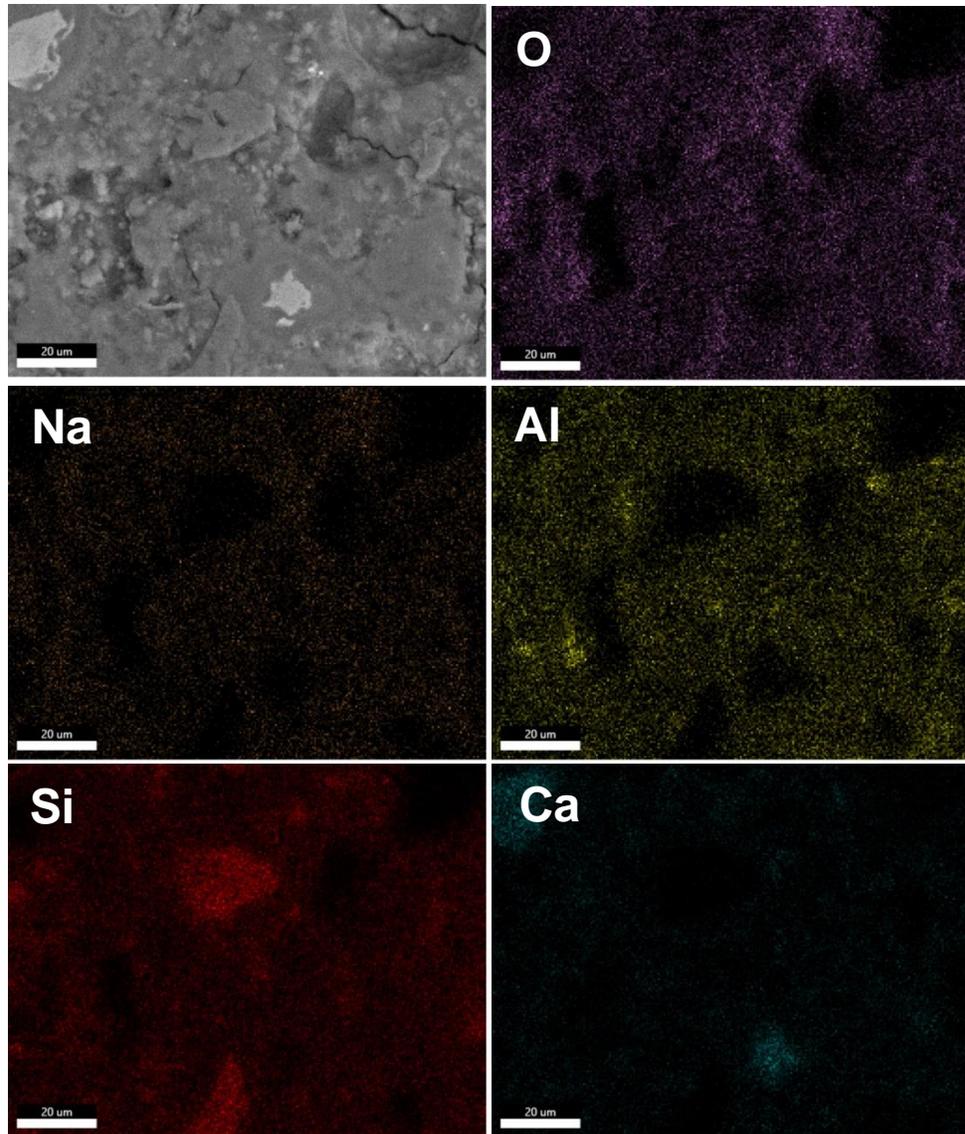
En la tabla 4.7 se describe el cálculo de la magnitud de cada uno de los óxidos encontrados en la matriz de las zonas seleccionadas.

**Tabla 4.7. Resultado de la composición de óxidos de la matriz seleccionada usando EDS**

<b>Sistema</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>CaO</b>
<b>60MK-20CV 16%</b>	52.42	24.49	14.40	8.67

Al realizar los cálculos de las relaciones entre los óxidos, el resultado para CaO/SiO<sub>2</sub> es de 0.16, un valor que se encuentra entre 0 y 0.3. La relación Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> da como resultado 0.4, un valor que está en el rango de 0.05 y 0.43. Estos rangos de valores para estas relaciones han sido reportados en la literatura y corresponden a la existencia del gel C-(N)-A-S-H (I. Garcia-Lodeiro et al., 2011) antes descrito. En otras palabras, el espécimen seleccionado para el estudio presenta dicho gel.

La distribución de los elementos Si, Al, Na, Ca y O, componentes de los óxidos antes descritos, se observa en los mapeos de la Figura 4-18.

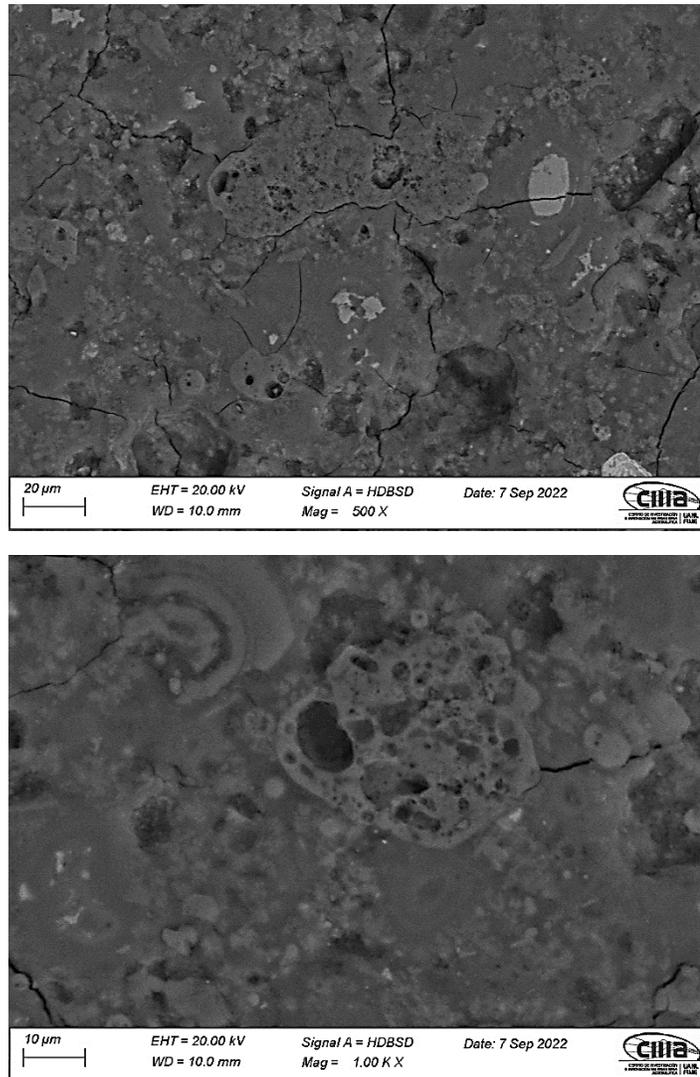


**Figura 4-18.** Mapeo químico del sistema 60MK-20CV activado con 16% de  $\text{Na}_2\text{O}$  con un tiempo de curado de 28 días

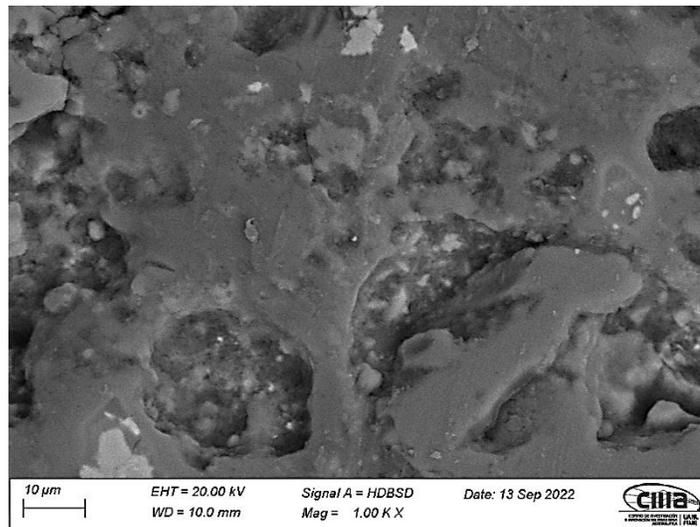
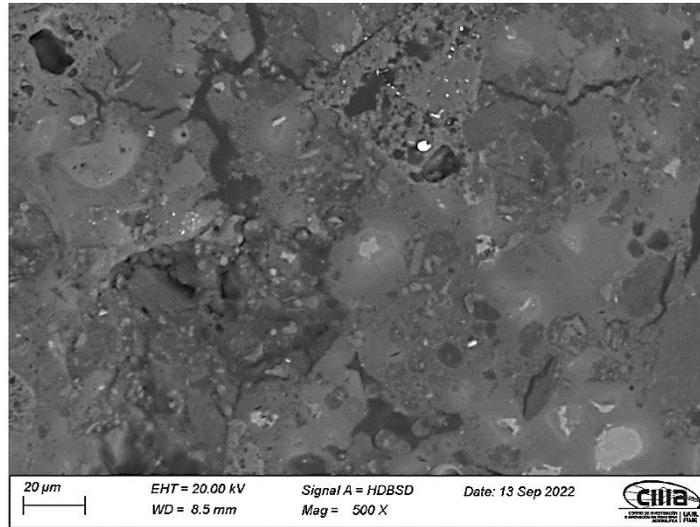
- **Influencia de la exposición a altas temperaturas**

Seguidamente, se muestran las micrografías del mismo sistema 60MK – 20CV sin exposición (*Figura 4-19*), luego de ser expuesto a altas temperaturas se escogió las temperaturas de 500 (*Figura 4-20*) y 700°C (*Figura 4-21*), recordando

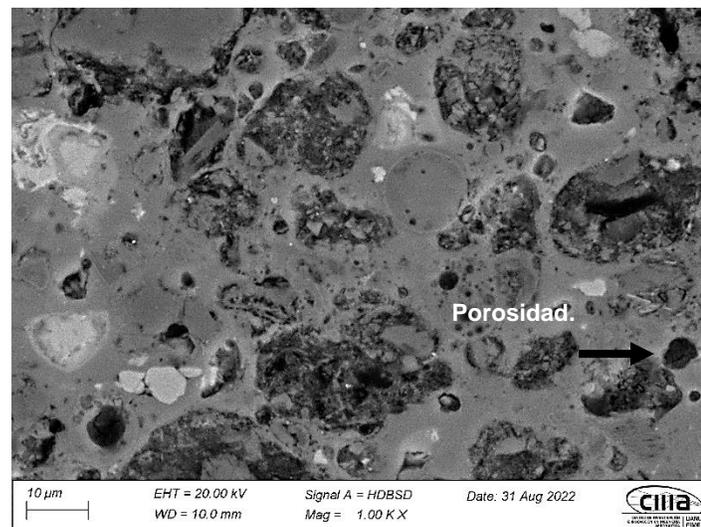
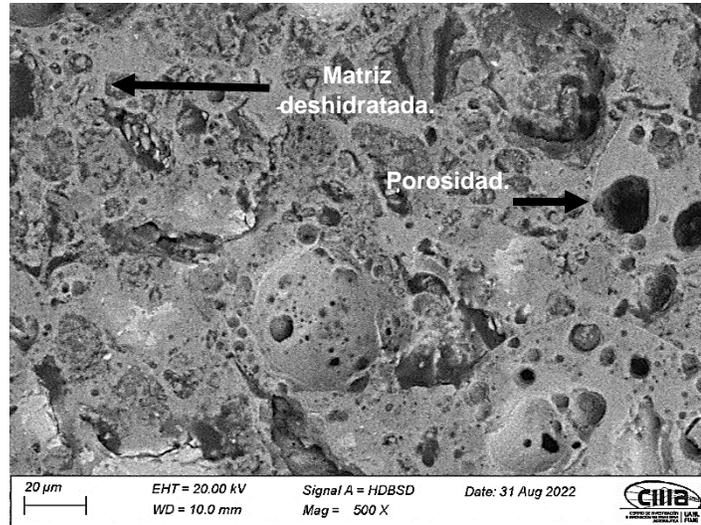
que este sistema presento un aumento de las resistencias mecánicas a 500°C, y el descenso de las resistencias mecánicas se presenta a 700°C.



**Figura 4-19. Micrografía del sistema 60MK-20CV activado con 16% de Na<sub>2</sub>O a los 28 días curado**



**Figura 4-20. Micrografía del sistema 60MK-20CV 16% de  $\text{Na}_2\text{O}$ , ensayado luego de la exposición a  $500^\circ\text{C}$**



**Figura 4-21. Micrografía del sistema 60MK-20CV 16% de  $\text{Na}_2\text{O}$ , ensayado luego de la exposición a 700°C**

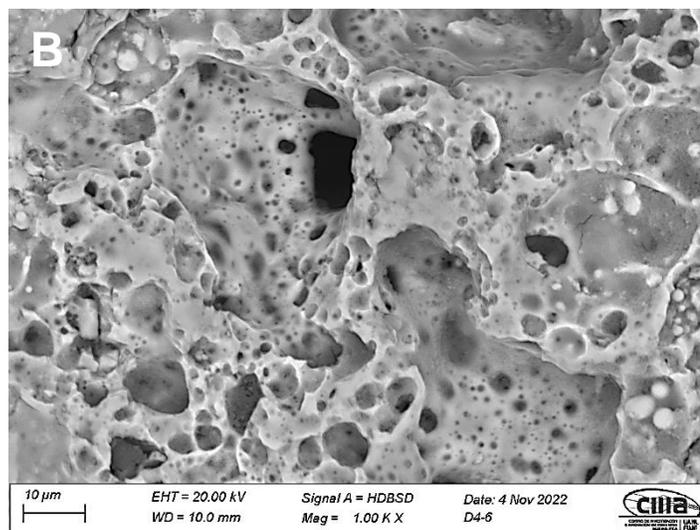
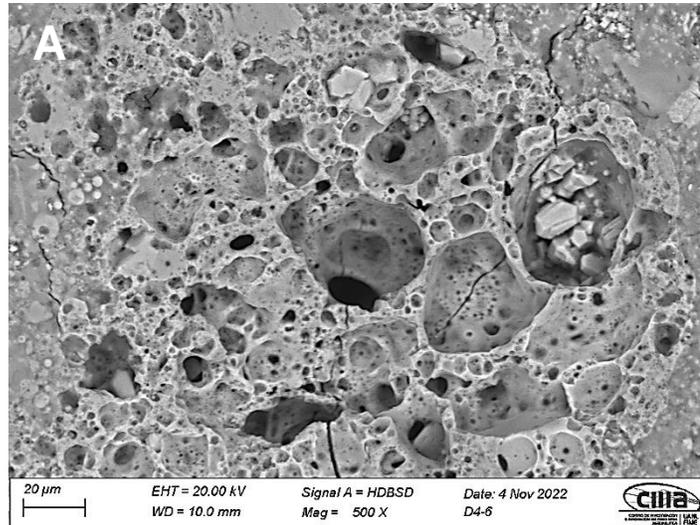
En las micrografías se nota claramente como la matriz luego de la exposición a 500°C, Figura 4-20, es más densa que la matriz sin exposición a altas temperaturas, Figura 4-19, también se observa como los tonos de grises son homogéneos a lo largo de la matriz, esto concuerda con el aumento de las resistencias mecánicas mostrada anteriormente, cuando se ve la matriz luego de la exposición a 700°C, Figura 4-21, también se detalla como la matriz se vuelve

más brillante que las micrografías anteriores esto se debe a que a esta temperatura se reduce el volumen presente de H<sub>2</sub>O en las reacciones del proceso hidratación incrementando el promedio del número atómico de la matriz (Burciaga-Díaz & Escalante-García, 2017), también se identifica como la cantidad de porosidad aumento, apareciendo a su vez poros considerados como macroporos, esto ya ha sido reportado anteriormente (Park et al., 2016) de manera general se nota una matriz completamente dañada, estos daños concuerdan con el decrecimiento de las resistencias mecánicas luego de la exposición a esta temperatura, por su parte también se identifican partículas de la materia prima sin reaccionar que se mantienen inalteradas durante la exposición a las temperaturas altas.

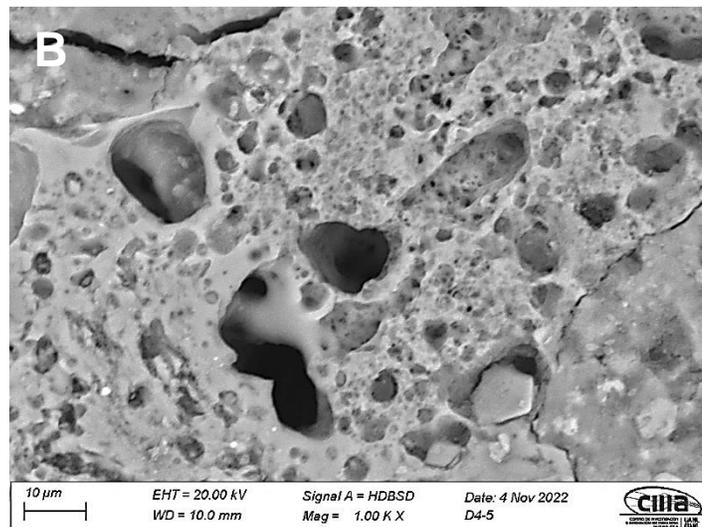
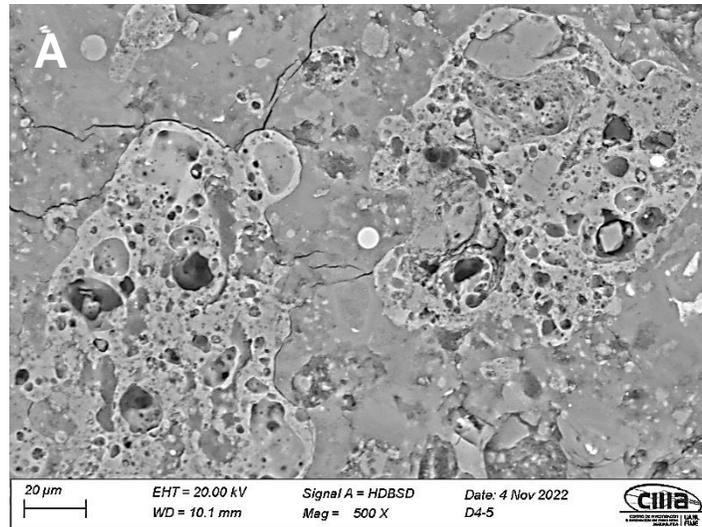
- **Influencia de la exposición a una solución ácida**

Al realizar la comparación de las micrografías de la Figura 4-19 con las micrografías del mismo sistema luego de ser expuesto a la solución ácida (Figura 4-22 y Figura 4-23), se puede distinguir de forma generalizada que la matriz luego de la exposición se muestra completamente deteriorada, hay un incremento de la cantidad y la magnitud de los poros, esto se debe a que los iones de hidrógeno disminuyen la alcalinidad de los fluidos dentro de los poros produciendo la descalcificación y la descomposición de los geles de hidratación, el ácido también reacciona con el Ca y el Si presentes en la matriz produciendo sales de calcio y residuos de silicio con propiedades mecánicas pobres (Muthu et al., 2021)(Grandclerc et al., 2018)(Gutberlet et al., 2015).

Cuando una matriz cementante es expuesta a ácidos se produce una contracción de los productos resultantes de la humectación y una descalcificación de la matriz cementante, esto queda evidenciado en la aparición de grietas en las matrices (Figura 4-22 y Figura 4-23) ya que la fuerza a tracción producido internamente supera la resistencia de la matriz adquiridas por las reacciones de hidratación (J. J. Chen et al., 2006)



**Figura 4-22.** Sistema 60MK-20CV activada con 16% de  $\text{Na}_2\text{O}$  curado a 28 días a temperatura ambiente, expuesto a HCl, A= 500x, B=1000x

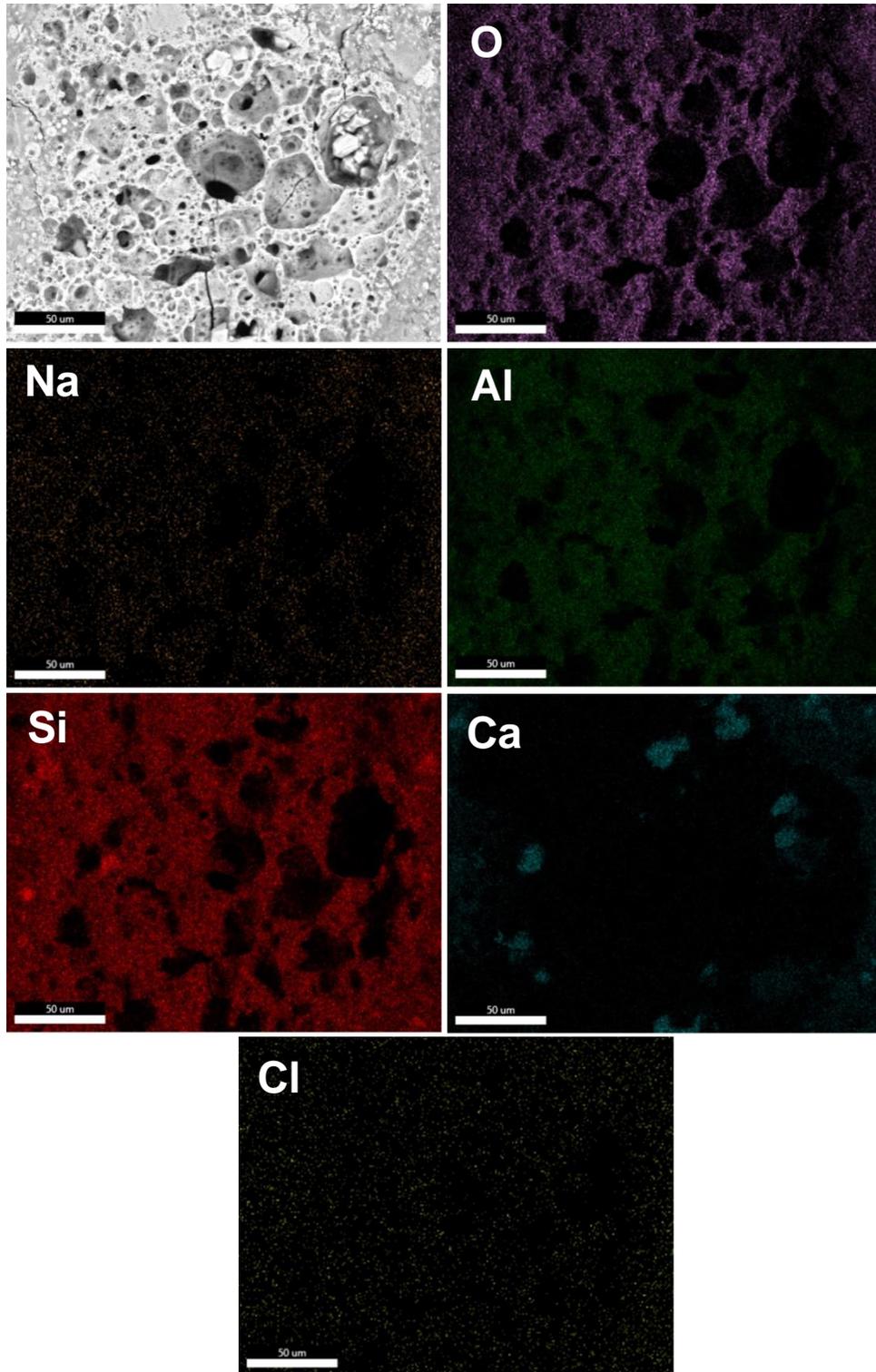


**Figura 4-23. Sistema 60MK-20CV activada con 16% de Na<sub>2</sub>O curado a 28 días a temperatura ambiente, expuesto a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a) 500x, b) 1000x**

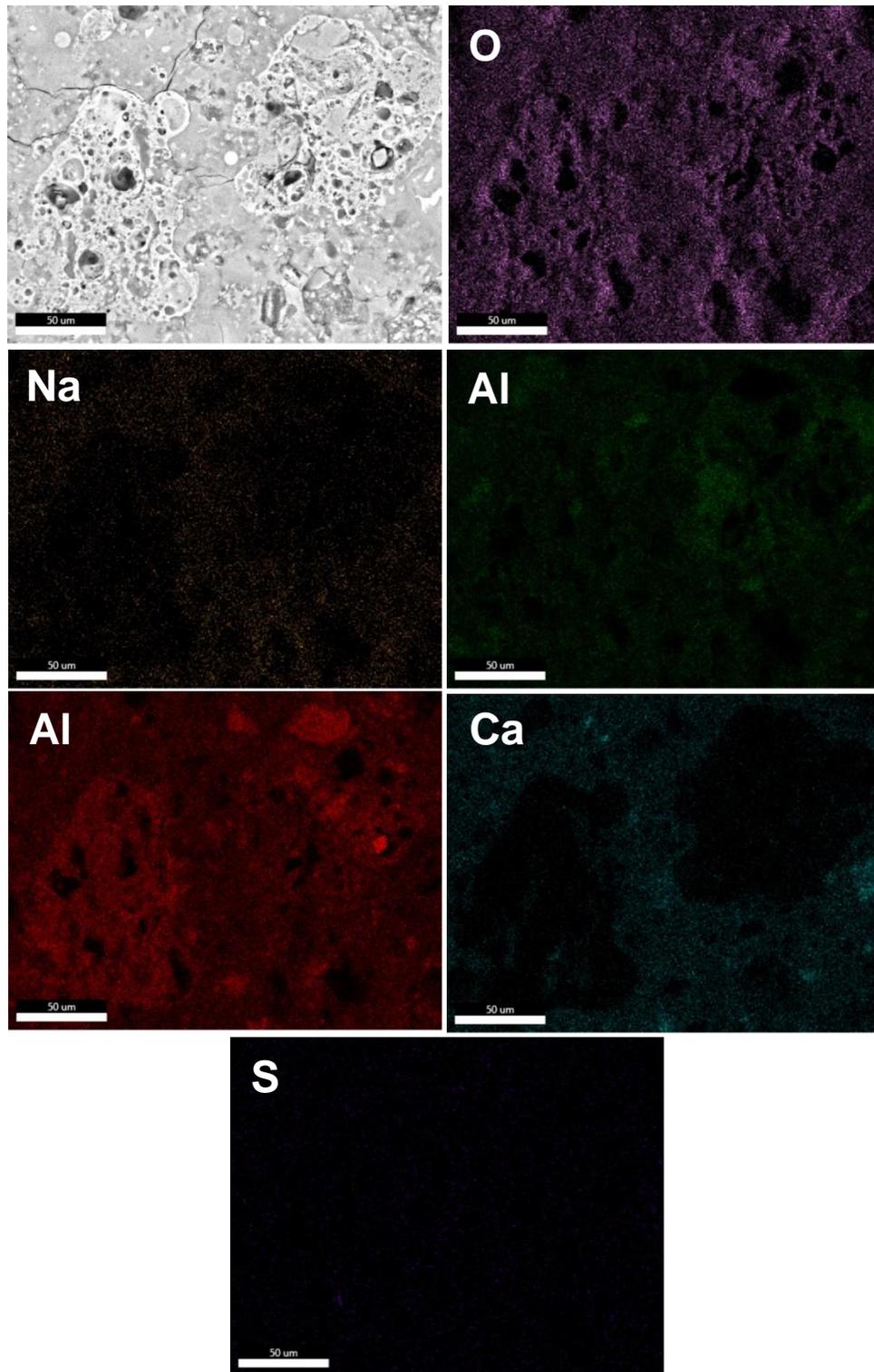
Al realizar los mapeos químicos de cada uno de estos sistemas se puede observar cómo está presente además de los elementos observados en los EDS

del sistema 60MK-20CV activado con 16% de  $\text{Na}_2\text{O}$  (Figura 4-18), el cloro (Cl) cuando es expuesto a la solución de HCl (Figura 4-24) y el azufre (S) (Figura 4-25) cuando es expuesto a la solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , estos elementos pertenecientes a los ácidos se difunden en la matriz por tal razón se pueden observar distribuidos, esto ya ha sido reportado anteriormente, la presencia de estos elementos en la matriz cementante es proporcional al tiempo que está expuesto la matriz (Aiken et al., 2018).

La presencia de Ca y S en el sistema expuesto a la solución ácida de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Figura 4-25), confirma la presencia de yeso en las matrices (Cao et al., 2022), fase que había sido identificada en los patrones de DRX anteriormente.



**Figura 4-24.** Mapeo químico del sistema 60MK-20CV activado con 16% de  $\text{Na}_2\text{O}$  expuesto a la solución ácida de HCl

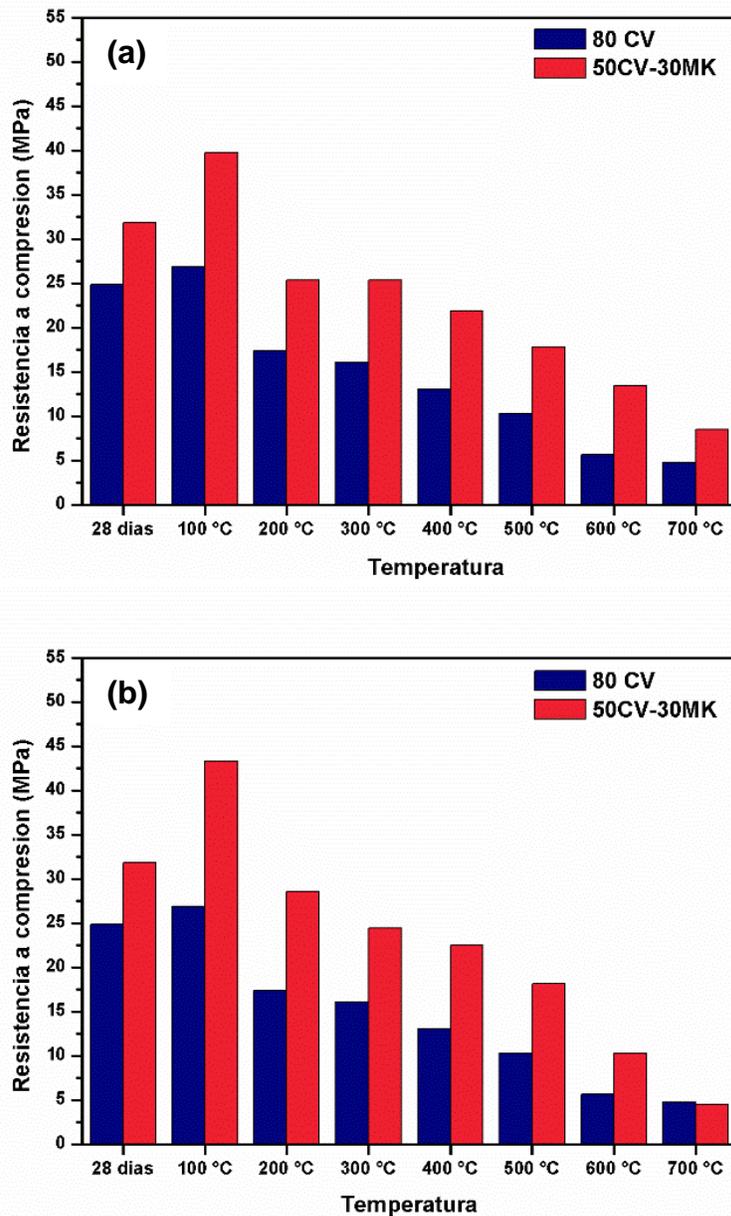


**Figura 4-25.** Mapeo químico del sistema 60MK-20CV activado con 16% de  $\text{Na}_2\text{O}$  expuesto a la solución ácida de  $\text{H}_2\text{SO}_4$

#### 4.4.5 Discusión general

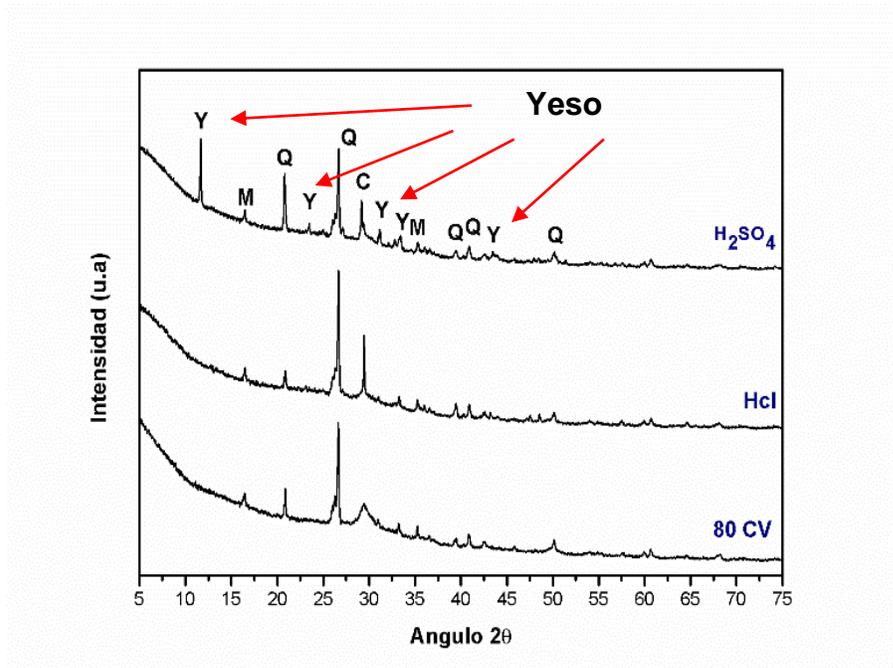
El objetivo de esta investigación fue conocer el efecto de reemplazar al cemento Portland por materiales que se producen de forma masiva y que el uso de estos es muy bajo, para la cantidad que se genera, diseñando un material cementante con durabilidad y propiedades mecánicas superiores al cemento portland convencional. Los puntos importantes para discutir a continuación son: disminuyendo la cantidad de H<sub>2</sub>O en los sistemas se puede aumentar las propiedades mecánicas de los sistemas. Anteriormente se comentó que esta investigación proviene de una investigación pasada en donde se definió la cantidad de activador alcalino óptimo que permitiera la obtención de resistencias mecánicas que superaran a las de los cementos Portland, sin embargo, la cantidad de agua usada era muy superior a las reportadas para otros materiales similares. En esta investigación se logró disminuir la cantidad de agua a una relación de 0.6 consiguiendo un aumento en las resistencias mecánicas en comparación a este trabajo anterior, obteniendo una matriz más densa, con los mismos materiales de reemplazo y la misma cantidad de activador. Otro punto para discutir es el efecto de cada uno de los materiales y la cantidad de activador al momento de ser expuestos los sistemas a los medios agresivos elegidos como lo son la exposición a temperaturas elevadas y la exposición a soluciones ácidas. La presencia de la CV en los sistemas permite trabajabilidad de las mezclas, las partículas esféricas ayudan a que el mezclado se realice más fácil y además aporta a la densificación de la matriz con su efecto microrellenador, sin embargo, el comportamiento de este material ante las altas temperaturas no fue el mejor, como se explicó anteriormente estos materiales al ser sometidos a altas temperaturas lo primero que se evapora es el agua causando grietas y en consecuencia las resistencias mecánicas disminuyen como se describe en la Figura 4-26, la pérdida de las resistencia a 200 °C es bastante notoria, se puede decir que estos sistemas poseen más agua sin enlazar que el resto de los sistemas, también debido a la composición química la cantidad de calcio proveniente de los materiales de partida ocasiona la posible aparición de productos de hidratación como el Ca(OH)<sub>2</sub> el cual tiene una temperatura de

descomposición de 400°C coincidiendo con la temperatura en la que las mezclas con más contenido de ceniza volante pierden la mayor cantidad de resistencia mecánica.



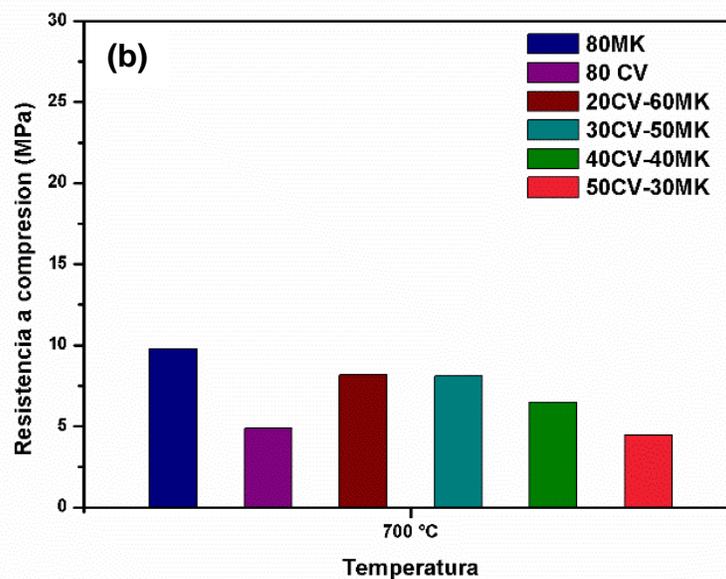
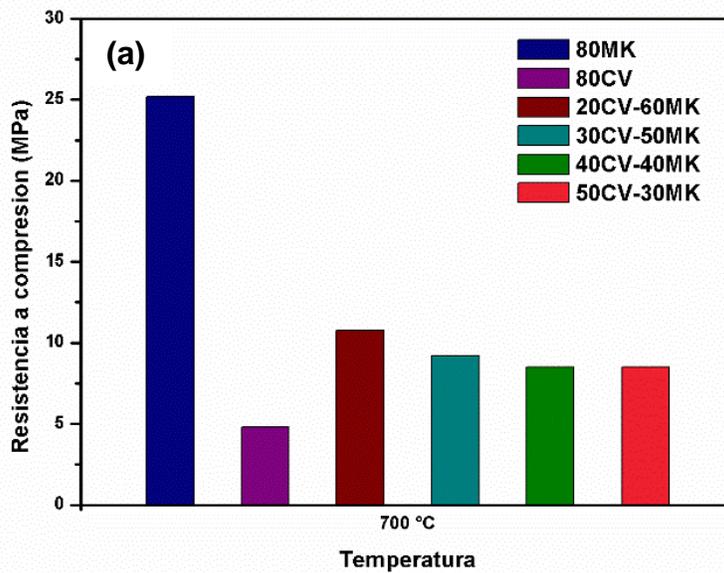
**Figura 4-26.** Respuesta a la exposición a temperaturas altas de las mezclas con más contenido de ceniza volante usando 16% (a) y 18% (b) de  $\text{Na}_2\text{O}$  de activador alcalino

Con respecto al ataque de ácidos se puede decir que de igual manera la cantidad de calcio que aporta la ceniza volante a los sistemas ocasiona la aparición de yeso en los sistemas (ver *Figura 4-27*), recordando que esta fase es una fase expansiva y de propiedades mecánicas pobres.



**Figura 4-27** Presencia de la fase yeso en los sistemas 80 CV

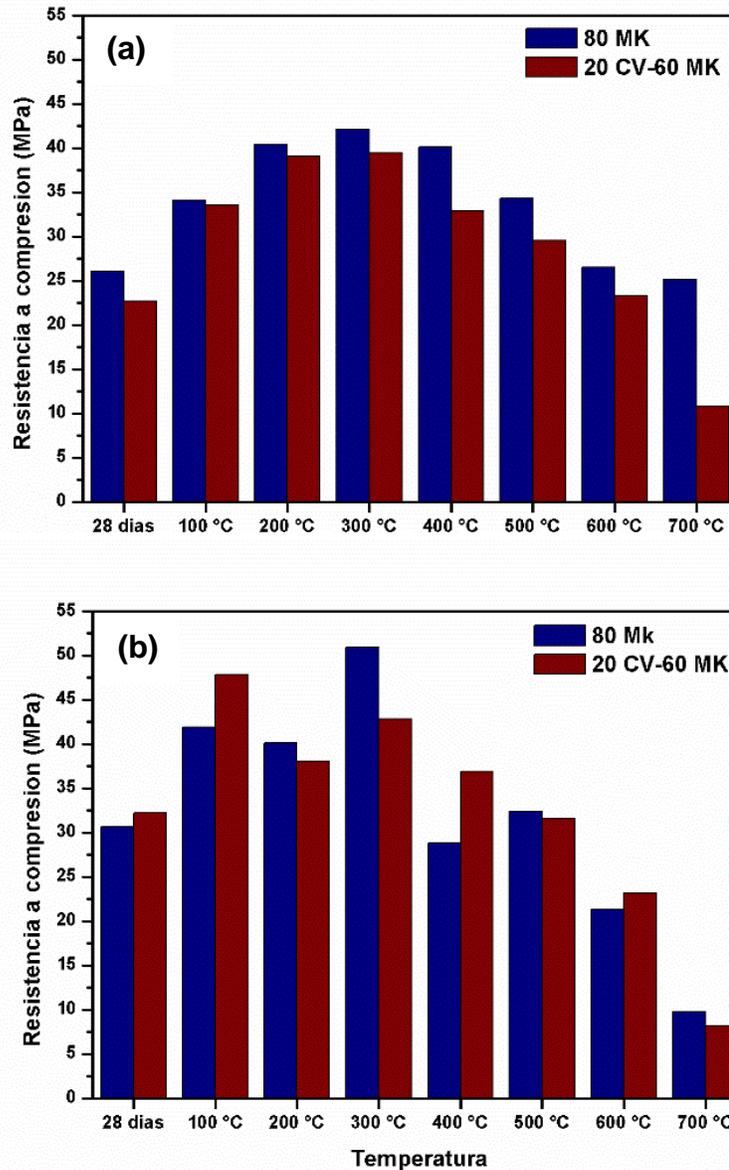
Debido a la naturaleza nanométrica, el uso del metacaolin se vio reflejado en la disminución de la porosidad en los sistemas donde este estaba en mayor presencia con ayuda de su alta reacción puzolánica. Ante la exposición a altas temperaturas tuvo el mejor comportamiento el sistema con solo MK fue el único sistema de todos los propuestos que supero los 20MPa a 700°C ( ver *Figura 4-28*), es decir que el MK resulta ser un excelente material si se desea aumentar la resistencia a las altas temperatura de un cementante, ante los ácidos los sistemas con MK tuvieron muy poca presencia de yeso en sus fases cristalinas debido la disminución del contenido de calcio en las matrices.



**Figura 4-28** Respuesta a la exposición de los sistemas a 700 °C usando 16% (a) y 18% (b) de Na<sub>2</sub>O de activador alcalino

Respecto a la cantidad de activador se observó que al aumentar esta no precisamente se incrementaron las resistencias mecánicas además de que la cantidad tuvo una respuesta negativa al comportamiento de los sistemas frente

a la exposición de las altas temperaturas, teniendo mejor respuesta los sistemas con menor cantidad de Na en la matriz, ya que las pérdidas de las resistencias se dieron de manera gradual y en menor cantidad como se observa en la Figura 4-29.



**Figura 4-29.** Respuesta a la exposición a temperaturas altas de las mezclas con mayor contenido de metacaolin usando 16% (a) y 18% (b) de Na<sub>2</sub>O de activador alcalino

## **5. CONCLUSIONES**

### **5.1 Caracterización de los materiales iniciales**

El tratamiento térmico aplicado al caolín durante 8h a una temperatura de 800 °C cumplió el objetivo de crear un desorden entre las capas de sílice y alúmina, aumentando la reactividad, convirtiéndolo en un material apto para uso como reemplazo del cemento Portland, esto se confirmó mediante la caracterización por la técnica DRX, donde se observó que la fase caolinita desaparece por completo luego de realizado el tratamiento térmico, haciéndose presente en el resultado las fases cuarzo y anatasa como fases principales.

Las fases del tipo cristalinas principales observadas en la ceniza volante fueron mulita y cuarzo, apreciándose un halo que confirma la presencia de una fracción amorfa de material, las principales fases del CPO son la alita y la belita, además de la presencia en menor intensidad la fase del yeso como regulador de fraguado.

### **5.2 Síntesis de las pastas**

Los sistemas que presentaron mejor trabajabilidad fueron los sistemas con más contenido de ceniza volante, esto debido a la naturaleza sus partículas esféricas, los sistemas con menor trabajabilidad fueron los sistemas con más contenido de metacaolín, esto debido a que dichas partículas por su naturaleza poseen mayor área superficial lo que ocasiona que absorban el agua con mayor rapidez disminuyendo la facilidad de trabajar la mezcla como se empleó una relación agua/sólido, igual para todos los sistemas se hizo notoria esta diferencia en la trabajabilidad de los sistemas.

### **5.3 Resistencia a la compresión**

Las mezclas de sistemas con más contenido de ceniza volante se vieron favorecidos cuando se utilizó un 18% de Na<sub>2</sub>O de activador, arrojando mejores resistencias mecánicas que los sistemas con 16% de Na<sub>2</sub>O.

Por el contrario, los sistemas con mayor contenido de metacaolin se notó mejores resistencias mecánicas con 16% de  $\text{Na}_2\text{O}$ . El sistema con mejor respuesta a la resistencia a la compresión es el sistema 60MK-20CV cuando se activó con 16% de  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Respecto al comportamiento de las resistencias mecánicas luego de la exposición a elevadas temperaturas los sistemas con menor contenido de activador (16% de  $\text{Na}_2\text{O}$ ) y mayor contenido de metacaolin, arrojaron mejor comportamiento, obteniéndose 20 MPa en promedio cuando se sometieron a 600 °C.

El sistema con mejor comportamiento ante las altas temperatura fue el sistema con 80 MK activado con 16% de  $\text{Na}_2\text{O}$ , arrojando una resistencia mecánica superior a los 20 MPa luego de la exposición a 700°C. El resto de los sistemas estudiados mostraron mínimas resistencias mecánicas a esta temperatura.

Se puede sintetizar un cemento híbrido usando solo 20% de cemento Portland y sustituyendo el restante con metacaolin y ceniza volante, activando la materia prima con una solución alcalina constituida por agua, silicato e hidróxido de sodio, y obtener un fraguado a temperatura ambiente, mejores resistencias mecánicas que las de un cemento Portland convencional y un mejor comportamiento ante la exposición a temperaturas elevadas que las reportadas para el cemento portland convencional.

#### **5.4 Difracción de rayos X**

El porcentaje de 20% de cemento Portland ordinario es lo suficientemente bajo como para lograr una reacción completa de todos los componentes, ya que no se observaron las fases características como alita y belita en los sistemas ensayados a 28 días.

Se aprecia un halo entre 25 y 35 de  $2\theta$ , debido a la presencia de geles amorfos responsables de las resistencias mecánicas de las mezclas. El cuarzo y la mulita permanecieron inalteradas durante todo el proceso de activación y de curado.

Después de la exposición a las elevadas temperaturas 700°C, se pierde el halo amorfo y el material resultante es un material donde los picos de difracción se pueden observar más definidos. Las fases como el cuarzo y la mulita permanecen inalteradas posterior la exposición a temperaturas elevadas.

En los sistemas expuestos a la solución de HCl no se observa mayores cambios en las fases presentes ni tampoco alteración en el halo amorfo, sin embargo, en los sistemas expuestos a la solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se detecta la aparición de una fase nueva (yeso) producto del daño ocasionado por el ácido.

Los sistemas expuestos al ácido H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> presentaron mayores daños físicos observados en la inspección visual.

### **5.5 Espectroscopia Infrarroja por Reflectancia Total Atenuada**

Se detallaron las bandas típicas de materiales cuando son activados alcalinamente y el desplazamiento de la banda a 963 cm<sup>-1</sup> que confirma el proceso de activación alcalina. En los sistemas expuestos a temperaturas elevadas no se observó cambios en las bandas presentes.

La banda que se ubica en 963 cm<sup>-1</sup> se corre a longitudes de ondas más grandes debido al daño causado debido a la exposición a solución ácida. Las bandas pertenecientes a los carbonatos pierden intensidad luego de la exposición a solución acida confirmando el deterioro de esta fase y aparición de la fase yeso.

### **5.6 Microscopía electrónica de barrido**

Se identificaron los geles cementicios N-A-S-H y C-(N)-A-S-H basado en las relaciones de los óxidos presentes en las matrices de todos los sistemas sintetizados en este trabajo de investigación, y comparándolos con los ya reportados en la literatura para este tipo de gel amorfo.

Se observó una matriz compuesta por los elementos Si, Na, Ca, Al y O distribuidos de manera homogénea y uniforme en toda la matriz, se aprecia poca presencia de poros en los sistemas con 28 días de curado.

Se observó en los sistemas expuestos a 700°C un incremento en la cantidad de poros y la existencia de macroporos, así como también una matriz deteriorada y deshidratada

Luego de la exposición a las soluciones ácidas se observó una matriz completamente deteriorada y la presencia de poros muy grandes. También se identificó que los elementos cloro y azufre difundieron en la matriz luego de la exposición, observándolos ahora distribuidos en toda la matriz.

## 6. REFERENCIAS

- Ahmari, S., & Zhang, L. (2013). Durability and leaching behavior of mine tailings-based geopolymer bricks. *Construction and Building Materials*, *44*, 743–750. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.03.075>
- Aiken, T. A., Kwasny, J., Sha, W., & Soutsos, M. N. (2018). Effect of slag content and activator dosage on the resistance of fly ash geopolymer binders to sulfuric acid attack. *Cement and Concrete Research*, *111*(April), 23–40. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.06.011>
- Albidah, A., Alqarni, A. S., Abbas, H., Almusallam, T., & Al-Salloum, Y. (2022). Behavior of Metakaolin-Based geopolymer concrete at ambient and elevated temperatures. *Construction and Building Materials*, *317*(November 2021), 125910. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125910>
- Albitar, M., Mohamed Ali, M. S., Visintin, P., & Drechsler, M. (2017). Durability evaluation of geopolymer and conventional concretes. *Construction and Building Materials*, *136*, 374–385. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.01.056>
- Aldieb, M. A., & Ibrahim, H. G. (2010). Variation of Feed Chemical Composition and Its Effect on Clinker Formation – Simulation Process. *Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science, San Francisco, USA*, *2*, 1–7.
- ASOCEM. (2011). Tecnologia De Fabricacion Del Cemento. *Asocem*, 1–14.
- Astm. (2010). Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use. *Annual Book of ASTM Standards*, *C*, 3–6. <https://doi.org/10.1520/C0618>
- ASTM Committee C01.91. (2007). ASTM C219-07a Standard Terminology Relating to Hydraulic Cement. *Annual Book of ASTM Standards Volume 04.01*, 1–3. <https://doi.org/10.1520/C0219-07A.2>
- Badogiannis, E., Tsvilis., S., Papadakis, V., & Chaniotakis, E. (n.d.). The effect of metakaolin on concrete properties. *International Congress: Challenges of Concrete Construction, September 2002*, 81–89.
- Barboza-Chavez, A. C., Gómez-Zamorano, L. Y., & Acevedo-Dávila, J. L. (2020).

Synthesis and characterization of a hybrid cement based on fly ash, metakaolin and portland cement clinker. *Materials*, 13(5), 1–16.  
<https://doi.org/10.3390/ma13051084>

Barbudo, S., & Yepes, C. (2014). *Introducción a la fabricación y normalización del cemento portland* (Issue March).

Bašćarević, Z., Komljenović, M., Miladinović, Z., Nikolić, V., Marjanović, N., Žujović, Z., & Petrović, R. (2013). Effects of the concentrated NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> solution on mechanical properties and structure of the fly ash based geopolymers. *Construction and Building Materials*, 41(3), 570–579.  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.12.067>

Bensted J. and Barnes P. (2002). *Structure and performance of cements* (2nd editio). Spon Press.

Bernal, S. A., Mejía de Gutiérrez, R., Ruiz, F., Quiñones, H., & Provis, J. L. (2012). Desempeño a temperaturas altas de morteros y hormigones basados en mezclas de escoria/metacaolín activadas alcalinamente. *Materiales de Construcción*, 62(308), 471–488. <https://doi.org/10.3989/mc.2012.01712>

Bernal, Susan A., Provis, J. L., Rose, V., & Mejía De Gutierrez, R. (2011). Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends. *Cement and Concrete Composites*, 33(1), 46–54.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.09.004>

Bernal, Susan A., Rodríguez, E. D., Mejía De Gutiérrez, R., Gordillo, M., & Provis, J. L. (2011). Mechanical and thermal characterisation of geopolymers based on silicate-activated metakaolin/slag blends. *Journal of Materials Science*, 46(16), 5477–5486.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-011-5490-z>

Bonk, F., Schneider, J., Cincotto, M. A., & Panepucci, H. (2003). Characterization by Multinuclear High-Resolution NMR of Hydration Products in Activated Blast-Furnace Slag Pastes. *Journal of the American Ceramic Society*, 86(10), 1712–1719.  
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03545.x>

Buchwald, a, Kaps, C., & Hohmann, M. (2003). Alkali-Activated Binders and Pozzolan Cement Binders – Compete Binder Reaction or Two Sides of the Same Story? *11th International Congress on the Chemistry of Cement.*, May, 1238–1247.

<http://www.uni-weimar.de/Bauing/bauchemie/Downloads/Bu-Ka-Ho-Manuscript-ICCC.pdf>

- Burciaga-Díaz, O., & Escalante-García, J. I. (2017). Comparative performance of alkali activated slag/metakaolin cement pastes exposed to high temperatures. *Cement and Concrete Composites*, 84, 157–166. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.09.007>
- Burciaga-Díaz, O., Escalante-García, J. I., Arellano-Aguilar, R., & Gorokhovskiy, A. (2010). Statistical analysis of strength development as a function of various parameters on activated metakaolin/slag cements. *Journal of the American Ceramic Society*, 93(2), 541–547. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03414.x>
- Camilleri, J. (2011). Characterization of modified calcium-silicate cements exposed to acidic environment. *Materials Characterization*, 62(1), 70–75. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2010.10.014>
- Cao, R., Yang, J., Li, G., Liu, F., Niu, M., & Wang, W. (2022). Resistance of the composite cementitious system of ordinary Portland/calcium sulfoaluminate cement to sulfuric acid attack. *Construction and Building Materials*, 329(March), 127171. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127171>
- Carlos, C. L. (2015). *MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE MATRICES CEMENTANTES MEDIANTE LA ADICIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE*. 1–47. <http://eprints.uanl.mx/9700/1/1080215176.pdf>
- Chancey, R. T. (2008). *Characterization of Crystalline and Amorphous Phases and Respective Reactivities in a Class F Fly Ash*.
- Chen, J. J., Thomas, J. J., & Jennings, H. M. (2006). Decalcification shrinkage of cement paste. *Cement and Concrete Research*, 36(5), 801–809. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.11.003>
- Chen, W., & Brouwers, H. J. H. (2007). The hydration of slag, part 1: Reaction models for alkali-activated slag. *Journal of Materials Science*, 42(2), 428–443. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0873-2>
- Davidovits, J. (1994). Properties of Geopolymer Cements. *First International Conference on Alkaline Cements and Concretes*, 131–149.

- De Vargas, A. S., Dal Molin, D. C. C., Vilela, A. C. F., Silva, F. J. Da, Pavão, B., & Veit, H. (2011). The effects of Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>molar ratio, curing temperature and age on compressive strength, morphology and microstructure of alkali-activated fly ash-based geopolymers. *Cement and Concrete Composites*, 33(6), 653–660. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.03.006>
- Donatello, S., Palomo, A., & Fernández-Jiménez, A. (2013). Durability of very high volume fly ash cement pastes and mortars in aggressive solutions. *Cement and Concrete Composites*, 38, 12–20. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.03.001>
- 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>
- Emeritus, T. (1998). Cement chemistry. *Cement and Concrete Composites*, 20(4), 335. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(98\)00023-7](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(98)00023-7)
- Escalante-García, J. I., Fuentes, A. F., Gorokhovskiy, A., Fraire-Luna, P. E., & Mendoza-Suarez, G. (2003). Hydration products and reactivity of blast-furnace slag activated by various alkalis. *Journal of the American Ceramic Society*, 86(12), 2148–2153. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03623.x>
- Fernández-jiménez, A., & Palomo, A. (2009). Propiedades y aplicaciones de los cementos alcalinos Properties and uses of alkali cements. *Ingeniería de La Construcción*, 24(3), 213–232. <https://doi.org/10.4067/s0718-50732009000300001>
- Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., Sobrados, I., & Sanz, J. (2006). The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 91(1–3), 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.11.015>
- Fernández-Jiménez, Ana, Garcia-Lodeiro, I., Maltseva, O., & Palomo, A. (2019). Hydration mechanisms of hybrid cements as a function of the way of addition of chemicals. *Journal of the American Ceramic Society*, 102(1), 427–436. <https://doi.org/10.1111/jace.15939>
- 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*, 86(8), 1389–1394. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03481.x>

Fernández-Jiménez, Ana, Zibouche, F., Boudissa, N., García-Lodeiro, I., Abadía, M. T., & Palomo, A. (2013). “Metakaolin-slag-clinker blends.” the role of Na<sup>+</sup> or K<sup>+</sup> as alkaline activators of these ternary blends. *Journal of the American Ceramic Society*, 96(6), 1991–1998. <https://doi.org/10.1111/jace.12272>

García-Lodeiro, I., Fernández-Jiménez, A., & Palomo, A. (2013). Variation in hybrid cements over time. Alkaline activation of fly ash-portland cement blends. *Cement and Concrete Research*, 52, 112–122. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.03.022>

García-lodeiro, I., Maltseva, O., Palomo, Á., & Fernández-jiménez, A. N. A. (2018). *Hybrid alkaline cements . Part I: Fundamentals [ Article @ Cimenturi Hibride Alcaline . Partea I : Fundamente ]*. 42(2012), 2018.

Garcia-Lodeiro, I., Palomo, A., & Fernández-Jiménez, A. (2014). An overview of the chemistry of alkali-activated cement-based binders. In *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*. Woodhead Publishing Limited. <https://doi.org/10.1533/9781782422884.1.19>

Garcia-Lodeiro, I., Palomo, A., Fernández-Jiménez, A., & MacPhee, D. E. (2011). Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram Na<sub>2</sub>O-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. *Cement and Concrete Research*, 41(9), 923–931. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.05.006>

Garcia-Lodeiro, Inés, Donatello, S., Fernández-Jiménez, A., & Palomo, Á. (2016). Hydration of hybrid alkaline cement containing a very large proportion of fly ash: A descriptive model. *Materials*, 9(8). <https://doi.org/10.3390/MA9070605>

García Lodeiro, I., Macphee, D. E., Palomo, A., & Fernández-Jiménez, A. (2009). Effect of alkalis on fresh C-S-H gels. FTIR analysis. *Cement and Concrete Research*, 39(3), 147–153. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.01.003>

Görhan, G., & Kürklü, G. (2014). The influence of the NaOH solution on the properties of the fly ash-based geopolymer mortar cured at different temperatures. *Composites Part B: Engineering*, 58, 371–377.

<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.10.082>

- Grandclerc, A., Dangla, P., Gueguen-Minerbe, M., & Chaussadent, T. (2018). Modelling of the sulfuric acid attack on different types of cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 105(June 2017), 126–133. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.01.014>
- Granizo, M. L., Blanco-Varela, M. T., & Martínez-Ramírez, S. (2007). Alkali activation of metakaolins: Parameters affecting mechanical, structural and microstructural properties. *Journal of Materials Science*, 42(9), 2934–2943. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0565-y>
- Gutberlet, T., Hilbig, H., & Beddoe, R. E. (2015). Acid attack on hydrated cement - Effect of mineral acids on the degradation process. *Cement and Concrete Research*, 74, 35–43. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.03.011>
- GUZMAN, D. (1991). *Tecnología del Concreto y del Mortero*. <https://books.google.es/books?id=EWq-QPJhsRAC&printsec=frontcover&hl=es#v=onepage&q&f=false>
- Habert, G., D'Espinose De Lacaillerie, J. B., & Roussel, N. (2011). An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: Reviewing current research trends. *Journal of Cleaner Production*, 19(11), 1229–1238. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.03.012>
- Haha, M. Ben, Lothenbach, B., Le Saout, G., & Winnefeld, F. (2011). Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag - Part I: Effect of MgO. *Cement and Concrete Research*, 41(9), 955–963. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.05.002>
- I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, & A. Palomo. (2013). Cementos híbridos de bajo impacto ambiental: Reducción del factor clinker. *Alconpat*, 3, 161–176. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.21041/ra.v 2i3.33>
- 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 and Concrete Composites*, 45, 125–135. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.09.006>

- 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>
- Jo, B. W., Chakraborty, S., Lee, S. T., & Lee, Y. S. (2019). Durability Study of Silica Fume-mortar exposed to the Combined Sulfate and Chloride-rich Solution. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 23(1), 356–366. <https://doi.org/10.1007/s12205-018-5809-2>
- Khan, H. A., Khan, M. S. H., Castel, A., & Sunarho, J. (2018). Deterioration of alkali-activated mortars exposed to natural aggressive sewer environment. *Construction and Building Materials*, 186, 577–597. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.137>
- Klima, K. M., Schollbach, K., Brouwers, H. J. H., & Yu, Q. (2022). Enhancing the thermal performance of Class F fly ash-based geopolymer by sodalite. *Construction and Building Materials*, 314(PA), 125574. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125574>
- Kovalchuk, G., Fernández-Jiménez, A., & 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), 35–52. <https://doi.org/10.3989/mc.2008.v58.i291.101>
- Krajčič, Ľudovít, Mojumdar, S. C., Janotka, I., Puertas, F., Palacios, M., & Kuliffayová, M. (2015). Performance of composites with metakaolin-blended cements. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119(2), 851–863. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-4119-2>
- Krivenko, P. V. (2003). *Alkaline Cements* (1st). <https://doi.org/https://doi.org/10.1201/9781482266900>
- Lee, W. K. W., & Van Deventer, J. S. J. (2003). Use of Infrared Spectroscopy to Study Geopolymerization of Heterogeneous Amorphous Aluminosilicates. *Langmuir*, 19(21), 8726–8734. <https://doi.org/10.1021/la026127e>
- Li, X., Lin, X., Lin, K., & Ji, T. (2017). Study on the degradation mechanism of sulphoaluminate cement sea sand concrete eroded by biological sulfuric acid.

- Construction and Building Materials*, 157, 331–336.  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.08.172>
- Lothenbach, B., & Gruskovnjak, A. (2007). Hydration of alkali-activated slag: Thermodynamic modelling. *Advances in Cement Research*, 19(2), 81–92.  
<https://doi.org/10.1680/adcr.2007.19.2.81>
- Lothenbach, Barbara, Scrivener, K., & Hooton, R. D. (2011). Supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 41(12), 1244–1256.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.12.001>
- Ludwig, H. M., & Zhang, W. (2015). Research review of cement clinker chemistry. *Cement and Concrete Research*, 78, 24–37.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.018>
- Luo, Y., Brouwers, H. J. H., & Yu, Q. (2023). Understanding the gel compatibility and thermal behavior of alkali activated Class F fly ash/ladle slag: The underlying role of Ca availability. *Cement and Concrete Research*, 170(May), 107198.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2023.107198>
- Massazza, F. (2004). Lea" s Chemistry of Cement and Concrete. In *Science* (Vol. 58, Issue 10). <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-6256-7.50031-X>
- Mehta, A., & Siddique, R. (2017). Sulfuric acid resistance of fly ash based geopolymer concrete. *Construction and Building Materials*, 146, 136–143.  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.077>
- Moodi, F., Ramezani-pour, A. A., & Safavizadeh, A. S. (2011). Evaluation of the optimal process of thermal activation of kaolins. *Scientia Iranica*, 18(4 A), 906–912.  
<https://doi.org/10.1016/j.scient.2011.07.011>
- Muthu, M., Yang, E. H., & Unluer, C. (2021). Resistance of graphene oxide-modified cement pastes to hydrochloric acid attack. *Construction and Building Materials*, 273, 121990. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121990>
- O. Burciaga-Díaz, J. I. Escalante-García, R. X. M.-R. (2012). Resistencia a la compresión y evolución microestructural de geopolímeros base metacaolín expuestos a alta temperatura. *Alconpat*, 2(Maio-Agosto), 186–199.  
[http://www.mda.cinvestav.mx/alconpat/revista/documentos/Revista ALCONPAT](http://www.mda.cinvestav.mx/alconpat/revista/documentos/Revista_ALCONPAT),

Volumen 1, Numero 1, Enero-Abril 2011/Revista ALCONPAT, Volumen 1, Numero 1, Enero-Abril 2011.pdf

- Palomo, A., Grutzeck, M. W., & Blanco, M. T. (1999). Alkali-activated fly ashes: A cement for the future. *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)
- Palomo, Angel, Alonso, S., & Fernandez-Jiménez, A. (2004). Alkaline Activation of Fly Ashes : NMR Study of the Reaction Products. *Journal of the American Ceramic Society*, 87(6), 1141–1145. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.01141.x>
- Park, S. M., Jang, J. G., Lee, N. K., & Lee, H. K. (2016). Physicochemical properties of binder gel in alkali-activated fly ash/slag exposed to high temperatures. *Cement and Concrete Research*, 89, 72–79. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.08.004>
- Peled, A., Mobasher, B., & Cohen, Z. (2009). Mechanical properties of hybrid fabrics in pultruded cement composites. *Cement and Concrete Composites*, 31(9), 647–657. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.06.002>
- Piasta, J., Sawicz, Z., & Rudzinski, L. (1984). Changes in the structure of hardened cement paste due to high temperature. *Matériaux et Constructions*, 17(4), 291–296. <https://doi.org/10.1007/BF02479085>
- Provis, J. L. (2014). *Alkali Activated Materials* (Vol. 13). <https://doi.org/10.1007/978-94-007-7672-2>
- Qu, B., Fernández Jiménez, A., Palomo, A., Martin, A., & Pastor, J. Y. (2020). Effect of high temperatures on the mechanical behaviour of hybrid cement. *Materiales de Construcción*, 70(337), 1–13. <https://doi.org/10.3989/mc.2020.13318>
- Qu, Bo, Martin, A., Pastor, J. Y., Palomo, A., & Fernández-Jiménez, A. (2016). Characterisation of pre-industrial hybrid cement and effect of pre-curing temperature. *Cement and Concrete Composites*, 73, 281–288. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.07.019>
- Ramezaniapour, A. A. (2014). *Cement Replacement Materials*. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-36721-2>
- Rao, A. V., & Reddy, M. A. K. (2021). Performance of Concrete at Elevated Temperatures. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 796(1),

83–89. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/796/1/012038>

- Rashad, A. M. (2013). Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition-A comprehensive overview. *Construction and Building Materials*, 41, 303–318. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.12.001>
- Rattanasak, U., & Chindaprasirt, P. (2009). Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer. *Minerals Engineering*, 22(12), 1073–1078. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.03.022>
- Rivera, J. F., De Gutierrez, R. M., Mejia, J. M., & Gordillo, M. (2014). Hybrid cement based on the alkali activation of by-products of coal. *Revista de La Construccion*, 13(2), 31–39. <https://doi.org/10.4067/S0718-915X2014000200004>
- Robayo-Salazar, R. A., Valencia-Saavedra, W., & de Gutiérrez, R. M. (2020). Construction and demolition waste (Cdw) recycling—as both binder and aggregates—in alkali-activated materials: A novel re-use concept. *Sustainability (Switzerland)*, 12(14), 1–18. <https://doi.org/10.3390/su12145775>
- Sarker, P. K., Kelly, S., & Yao, Z. (2014). Effect of fire exposure on cracking, spalling and residual strength of fly ash geopolymer concrete. *Materials and Design*, 63, 584–592. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.06.059>
- Scrivener, K., Snellings, R., Lothenbach, B., & Group, F. (2018). A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials. In *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*. <https://doi.org/10.1201/b19074>
- Shi, C., Krivenko, P. V., & Roy, D. (2006). *Alkali-Activated Cements and Concretes*.
- Snellings, R., Mertens, G., & Elsen, J. (2012). Supplementary Cementitious Materials. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 74(1), 211–278. <https://doi.org/10.2138/rmg.2012.74.6>
- Soto-felix, M., Baldenebro-lopez, F. J., Carreño-gallardo, C., & Herrera-ramirez, J. M. (2022). *Hybrid Cements with ZnO Additions: Hydration, Compressive Strength and Microstructure*. 1–13.
- Torres-Carrasco, M., & Puertas, F. (2017). Alkaline Activation of Different Aluminosilicates as an Alternative to Portland Cement: Alkali Activated Cements or Geopolymers. *Revista Ingenieria de Construccion*, 32(2), 5–12.

<https://doi.org/10.4067/S0718-50732017000200001>

- Torres-Carrasco, Manuel, Tognonvi, M. T., Tagnit-Hamou, A., & Puertas, F. (2015). Durability of alkali-activated slag concretes prepared using waste glass as alternative activator. *ACI Materials Journal*, 112(6), 791–800. <https://doi.org/10.14359/51687903>
- Vafaei, M., Allahverdi, A., Dong, P., & Bassim, N. (2018). Acid attack on geopolymer cement mortar based on waste-glass powder and calcium aluminate cement at mild concentration. *Construction and Building Materials*, 193, 363–372. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.203>
- Villaquirán-Caicedo, M. A. (2019). Studying different silica sources for preparation of alternative waterglass used in preparation of binary geopolymer binders from metakaolin/boiler slag. *Construction and Building Materials*, 227, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.08.002>
- Yao, C., Xie, A., Shen, Y., Zhu, J., & Li, T. (2013). Green synthesis of calcium carbonate with unusual morphologies in the presence of fruit extracts. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 58(4), 2235–2238. <https://doi.org/10.4067/S0717-97072013000400072>
- Zawrah, M. F., Gado, R. A., Feltin, N., Ducourtieux, S., & Devoille, L. (2016). Recycling and utilization assessment of waste fired clay bricks (Grog) with granulated blast-furnace slag for geopolymer production. *Process Safety and Environmental Protection*, 103, 237–251. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.08.001>
- Zhang, H. Y., Kodur, V., Qi, S. L., Cao, L., & Wu, B. (2014). Development of metakaolin-fly ash based geopolymers for fire resistance applications. *Construction and Building Materials*, 55, 38–45. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.01.040>
- Zhao, F., Ni, W., Wang, H., & Liu, H. (2007). *Activated fly ash / slag blended cement*. 52, 303–313. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2007.04.002>
- Zhuang, X. Y., Chen, L., Komarneni, S., Zhou, C. H., Tong, D. S., Yang, H. M., Yu, W. H., & Wang, H. (2016). Fly ash-based geopolymer: Clean production, properties and applications. *Journal of Cleaner Production*, 125, 253–267. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.03.019>

