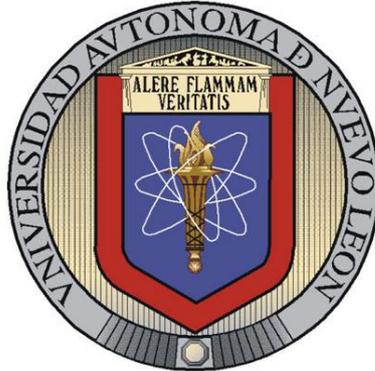


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELECTRICA



TESIS

**EFFECTO DE LA ACTIVACIÓN ALCALINA EN SISTEMAS HÍBRIDOS  
BASE CEMENTO SULFOALUMINOSO, CENIZA VOLANTE Y ESCORIA  
GRANULADA DE ALTO HORNO, CON ADICIÓN DE MICROSILICE**

Por:

**LOTH IVONNE RODRÍGUEZ BARBOZA**

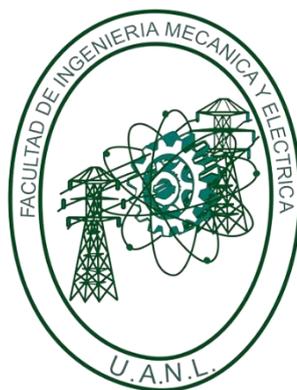
COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTORADO  
EN INGENIERÍA DE MATERIALES

ENERO, 2025

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**

**SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**TESIS**

**EFFECTO DE LA ACTIVACIÓN ALCALINA EN SISTEMAS HÍBRIDOS  
BASE CEMENTO SULFOALUMINOSO, CENIZA VOLANTE Y ESCORIA  
GRANULADA DE ALTO HORNO, CON ADICIÓN DE MICROSILICE**

**POR**

**LOTH IVONNE RODRÍGUEZ BARBOZA**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTORADO  
EN INGENIERÍA DE MATERIALES**

**ENERO, 2025**

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

Los miembros del Comité de Evaluación de Tesis recomendamos que la Tesis “Efecto de la activación alcalina en sistemas híbridos base cemento sulfoaluminoso ceniza volante y escoria granulada de alto horno con adición de microsílíce” realizada por la estudiante Loth Ivonne Rodríguez Barboza, con número de matrícula 1698142, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Doctor en Ingeniería de Materiales.

**El Comité de Evaluación de Tesis**

Dra. Lauren Yolanda Gómez Zamorano  
Director

Dra. Ana María Guzmán Hernández  
Revisor

Dr. Edén Amaral Rodríguez Castellanos  
Revisor

Dr. Juan Jacobo Ruíz Valdés  
Revisor

Dr. Jorge Leobardo Acevedo Dávila  
Revisor

Dra. Yadira González Carranza  
Revisor

Vo.Bo.

  
Dr. Edén Amaral Rodríguez Castellanos  
Subdirector de Estudios de Posgrado

Institución 190001

Programa 122608

Acta Núm. 359

Ciudad Universitaria, a 24 de enero de 2025

## **Dedicatoria**

Dedico este trabajo a mi esposo, **Miguel Ángel Guerra Cossío**, mi compañero de vida, de proyectos, de profesión, y sobre todo de grandes aventuras. Te agradezco profundamente por elegirme a mí como tu compañera, por tu paciencia, inmensa comprensión, pero sobre todo por brindarme siempre tu apoyo incondicional. Este camino de formación lo emprendimos juntos, que a pesar de que ha sido un poco largo, siempre has estado a mi lado, apoyándome y dándome tú respaldo incondicional. Por ello te estoy aún más agradecida, ya que en ti encontré no solo un apoyo invaluable, sino también a un maestro a quien admiro profundamente. Siempre hemos estado juntos, brindándonos apoyo mutuo cuando lo hemos necesitado. Eres la razón que me impulsa a seguir. Eres la inspiración detrás de cada meta que alcanzo. Te agradezco profundamente por todo.

A mi madre, **Lorenza Barboza Morales** y a mi abuelita **Audelia Morales Favila**, por ser los cimientos de mi vida y de nuestra familia. Les agradezco por sus consejos, su guía, y, sobre todo, por ser ejemplo a seguir. Han sido mis grandes maestras de vida, por enseñándome a ser perseverante, responsable y luchadora, valores que me han acompañado en cada paso de este recorrido.

A mis hermanas, **Edith**, **Gines Sarahí**, **Rosa María** y **Marcela**, por incondicional cariño y constante motivación. Aunque la distancia nos separe, siempre hemos estado ahí para apoyarnos mutuamente, impulsándonos a seguir adelante y alcanzar nuestras metas. Nunca hemos dejado de estar presentes la una para la otra cuando más lo hemos necesitado, y eso siempre me ha dado fuerzas para alcanzar mis objetivos.

## **Agradecimientos**

Dirijo el presente agradecimiento a todas aquellas personas que formaron parte del desarrollo de este proyecto, y que de alguna forma contribuyeron para su culminación. Cada una de las personas involucradas y cada institución fueron parte fundamental para poder lograr este objetivo, y considero que el éxito alcanzado es el resultado de múltiples esfuerzos. Agradezco tanto el apoyo brindado para alcanzar los objetivos de este proyecto, como por el por el crecimiento personal que he experimentado, superando los retos y dificultades que surgieron a lo largo del camino.

- En primer lugar, Agradezco a Dios por la vida, por la fortaleza que me ha dado para seguir adelante, por permitirme llegar hasta este punto tan importante en en mi vida como en mi formación y por otorgarme la sabiduría para la toma de decisiones que me llevaron a alcanzar el grado académico más alto. También le agradezco por cruzar en mi camino a personas excepcionales.
- Al Consejo Nacional de Humanidades Ciencia y Tecnología (CONAHCYT) por otorgarme el apoyo económico a través de la beca doctoral.
- A la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios doctorales en sus instalaciones.
- A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME), por permitirme el acceso a sus instalaciones y hacer uso de sus equipos, necesarios para el desarrollo de mi proyecto de investigación.
- A mi asesora, la Dra. Lauren Y. Gómez Zamorano, por haberme aceptado como su estudiante y permitirme desarrollar este proyecto bajo su tutela. Agradezco profundamente por guiarme a través de mi formación como investigadora y compartir sus conocimientos conmigo. Y en general por brindarme su apoyo desinteresado en diferentes aspectos.

- Al departamento de coordinación de Posgrado en Materiales por el apoyo administrativo proporcionado a lo largo de mi doctorado, con especial mención al Dr. Azael Martínez de la Cruz y la M.A. Olga Hernández Tovar.
- Al Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja por permitirme hacer uso de sus instalaciones durante mi estancia de investigación, para llevar a cabo gran parte de este proyecto de investigación. Extiendo mi gratitud a la Dra. Ana María Fernández Jiménez, por recibirme y compartir conmigo sus conocimientos, así como a los técnicos de los diferentes laboratorios, por su colaboración en la caracterización de los análisis realizados.
- Al Centro de Investigación e Innovación en Ingeniería Aeronáutica (CIIIA), en particular al Dr. Josué Amílcar Aguilar Martínez, por su invaluable apoyo en el análisis de muestras de DRX y por su orientación durante la realización de las pruebas.
- Al Cuerpo Académico de Materiales Alternativos en Ingeniería (CAMAI) de la Facultad de Ingeniería Civil, por permitirme el ingreso a sus instalaciones para el desarrollo de una parte de mi investigación.
- A mis compañeros de generación: Catalina Jaramillo, July Taborda, Katia Martínez, Paulosutty Abraham y Paul Albert, con quienes compartí esta travesía de superación personal.
- También agradezco a todos mis compañeros del laboratorio de cementos: Aldo Campos, Lucio López, Erika Llano, Adriagni Barboza, Soorya Pushpan, Amy Farias, Luis Otero, Zaira Salas, Melissa Hernández, Diego Rodriguez, Alejandra Brambila, Ana Guardado, Ricardo Meza, quienes me brindaron su amistad y apoyo en el laboratorio.

A todos, gracias por compartir grandes momentos de alegrías, tristezas, pero sobre todo de amistad, dentro de lo laboral como fuera.

# TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
CAPÍTULO 1.....	1
INTRODUCCIÓN.....	1
1.1    Planteamiento del problema.....	4
1.2    Hipótesis.....	6
1.3    Objetivo general.....	6
1.4    Objetivos específicos.....	6
1.5    Justificación.....	7
CAPÍTULO 2.....	8
ANTECEDENTES.....	8
2.1    Cementos Reemplazados.....	8
2.2    Materiales Cementantes Suplementarios.....	9
2.2.1    Escoria de alto horno.....	10
2.2.2    Ceniza Volante.....	11
2.2.3    Microsílice.....	13
2.3    Cementos alternativos.....	15
2.3.1    Cementos alternativos de bajo consumo energético.....	15
2.3.2    Cementos de sulfoaluminato de calcio.....	15
2.3.3    Activadores alcalinos.....	18
2.3.4    Cementos activados alcalinamente.....	19
2.3.5    Cementantes Híbridos.....	22
CAPÍTULO 3.....	24
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	24
3.1    Materiales.....	25
3.1.1    Cemento de sulfoaluminato de calcio.....	25
3.1.2    Escoria Granulada de alto horno.....	25
3.1.3    Ceniza Volante.....	26
3.1.4    Microsílice.....	27
3.1.5    Arena caliza.....	27
3.1.6    Activadores.....	28
3.2    Procedimiento experimental.....	29
3.2.1    Etapa 1. Caracterización de las materias primas.....	29
3.2.2    Etapa 2. Selección del material activador.....	29
3.2.3    Etapa 3. Elaboración de sistemas activados.....	30

3.2.4	Etapa 4. Elaboración de sistemas con adición de microsílíce.	32
3.2.5	Etapa 5. Elaboración de mezclas de mortero.	33
3.3	Técnicas de caracterización	35
3.3.1	Fluorescencia de Rayos X	35
3.3.2	Difracción de Rayos X	35
3.3.3	Microscopia Electrónica de Barrido	37
3.3.4	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier	38
3.3.5	Análisis termogravimétrico	38
3.3.6	Distribución de Tamaño de Partícula	39
3.3.7	Método Blaine	39
3.3.8	Densidad	39
3.3.9	Calorimetría isotérmica	40
3.3.10	Tiempos de fraguado por velocidad de pulso ultrasónico	40
3.3.11	Tiempos de fraguado por método Vicat	41
3.3.12	Resistencia a compresión	41
3.3.13	Cambios de longitud	42
	CAPÍTULO 4.	44
	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	44
4.1	Etapa 1. Caracterización de materiales	44
4.1.1	Fluorescencia de rayos X	44
4.1.2	Distribución de Tamaño de Partícula	45
4.1.3	Difracción de rayos X	47
4.1.4	Microscopia Electrónica de Barrido	48
4.1.5	Caracterización de la arena caliza.	49
	Etapa 2. Selección del agente de activador	50
4.2.1	Discusión de resultados. Etapa 2	52
4.3	Etapa 3. Cinética de hidratación	53
4.3.1	Calorimetría isotérmica y tiempos de fraguado por UPV	53
4.3.2	Difracción de rayos X a las primeras horas.	65
4.3.3	Discusión de resultados. Etapa 3	68
4.3	Etapa 4. Resistencia a compresión y análisis microestructural de los sistemas activados.	70
4.4.1	Resistencia a compresión.	70
4.4.2	Difracción de rayos X	73
4.4.3	Análisis TGA-DTG	76
4.4.4	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier FT-IR	78
4.4.5	Microscopia Electrónica de Barrido	83
4.4.6	Discusión de resultados. Etapa 4	92

4.5	Etapa 5. Sistemas activados con adición de microsílíce.....	97
4.5.1	Comportamiento Mecánico.....	97
4.5.2	Difracción de rayos X .....	101
4.5.3	Discusión de resultados. Etapa 5.....	103
4.6	Etapa 6. Mezclas de morteros híbridos.....	105
4.6.1	Resistencia a compresión .....	105
4.6.2	Cambios de longitud .....	108
4.6.3	Discusión de resultados. Etapa 6.....	111
	CONCLUSIONES .....	113
	REFERENCIAS.....	114

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 1. Diagrama ternario de la composición química de los MCS [33].....	9
Figura 2. Esquema del alto horno [33].....	10
Figura 3. Producción de cenizas volantes [33].....	12
Figura 4. Esquema de la producción de microsílíce [36].....	14
Figura 5. Esquema general de etapas del procedimiento experimental. ....	24
Figura 6. Cemento de sulfoaluminato de calcio (CSA). ....	25
Figura 7. Escoria de alto horno (EAH). ....	26
Figura 8. Ceniza volante (CV). ....	27
Figura 9. Microsílíce (MS).....	27
Figura 10. Arena caliza. ....	28
Figura 11. Esquema general del procedimiento experimental. ....	34
Figura 12. Representación esquemática de la ley de Bragg [102]. ....	36
Figura 13. Funcionamiento del Microscopio Electrónico de Barrido [101]. ....	37
Figura 14. Ensayo de resistencia a la compresión.....	41
Figura 15. Probeta de mortero para medición de cambios de longitud.....	42
Figura 16. Equipo de medición de cambios de longitud.....	43
Figura 17. Distribución de tamaño de partícula (DTP) del CSA, CV, EAH y MS. ..	46
Figura 18. Patrones de difracción de rayos X de las materias primas CSA, EAH, CV y MS.....	47
Figura 19. Imágenes de microscopía electrónica de barrido MEB de las materias primas.....	48
Figura 20. Granulometría del agregado de la arena caliza.....	49
Figura 21. Sistemas preliminares CSA 30% - CV 70% a 7 días de curado.....	51
Figura 22. Sistemas preliminares CSA 30% - EAH 70% a 7 días de curado. ....	52
Figura 23. Sistema CSA 100%: (a) calor y flujo de calor; (b) ampliación; (c) curvas de velocidad y aceleración de impulsos ultrasónico; (d) ampliación. ....	55
Figura 24. Sistema CSA-CV-SSNH 7%: (a) calor y flujo de calor; (b) ampliación; (c) curvas de velocidad y aceleración de impulsos ultrasónico; (d) ampliación. ....	57
Figura 25. Sistema CSA-EAH-SSNH 7%: (a) calor y flujo de calor; (b) ampliación; (c) curvas de velocidad y aceleración de impulsos ultrasónico; (d) ampliación.....	58

Figura 26. Sistema CSA-CV-NSCH 4%: (a) calor y flujo de calor; (b) ampliación; (c) curvas de velocidad y aceleración de impulsos ultrasónico; (d) ampliación. ....	60
Figura 27. Sistema CSA-EAH-NSCH 4%: (a) calor y flujo de calor; (b) ampliación; (c) curvas de velocidad y aceleración de impulsos ultrasónico; (d) ampliación. ....	61
Figura 28. Sistema CSA-CV-KSCH 4%: (a) calor y flujo de calor; (b) ampliación; (c) curvas de velocidad y aceleración de impulsos ultrasónico; (d) ampliación. ....	63
Figura 29. Sistema CSA-EAH-KSCH 4%: (a) calor y flujo de calor; (b) ampliación; (c) curvas de velocidad y aceleración de impulsos ultrasónico; (d) ampliación. ....	65
Figura 30. Difracción de rayos X primeras horas de hidratación de pastas de sistemas híbridos con diferentes grupos de activadores a edades seleccionadas: M= Mullita, T= Thenardita, Q= Cuarzo, C= Calcita, E= Etringita, B=Belita, Y= Ye'elimita K=Arcanita. ....	67
Figura 31. Resistencia a compresión de cementantes híbridos activados CSA 30% - CV 70% a 365 días de curado. ....	72
Figura 32. Resistencia a compresión de cementantes híbridos activados CSA 30% - EAH 70% a 365 días de curado. ....	72
Figura 33. DRX de sistemas a 28 días de curado. Fases cristalinas observadas: E=Etringita, B=Belita, Y=Ye'elimita, Q=Cuarzo, M=Mullita, C=Calcita, U=3CaO - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - CaSO <sub>4</sub> -0,5Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -15H <sub>2</sub> O. ....	74
Figura 34. DRX de sistemas a 365 días de curado. Fases cristalinas observadas: E=Etringita, B=Belita, Y=Ye'elimita, Q=Cuarzo, M=Mullita, C=Calcita, U=3CaO - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - CaSO <sub>4</sub> -0,5Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -15H <sub>2</sub> O. ....	75
Figura 35. TGA-DTG a 28 días de curado. ....	77
Figura 36. TGA-DTG a 365 días de curado. ....	78
Figura 37. Espectros de FT-IR de sistemas a 28 días de curado. ....	80
Figura 38. Espectros de FT-IR de sistemas a 365 días de curado. ....	82
Figura 39. Micrografías MEB de (a) CSA 100%, (b) CSA-CV-SSNH 7%, (c) CSA-CV-NSCH 4%, (d) CSA-CV-KSCH 4% después de 28 días de curado a (×1500). ...	84
Figura 40. Micrografías MEB de (e) CSA-EAH-SSNH 7%, (f) CSA-EAH-NSCH 4%, (g) CSA-EAH-KSCH 4% después de 28 días de curado a (×1500). ....	85
Figura 41. Diagramas ternarios CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> de sistemas de pastas a) 30% CSA-70% CV y b) 30% CSA-70% EAH, curados a 28 días. ....	87
Figura 42. Micrografías MEB de (a) CSA 100%, (b) CSA-CV-SSNH 7%, (c) CSA-CV-NSCH 4%, (d) CSA-CV-KSCH 4% después de 365 días de curado a (×1500). ...	89

Figura 43. Micrografías MEB de (e) CSA-EAH-SSNH 7%, (f) CSA-EAH-NSCH 4%, (g) CSA-EAH-KSCH 4% después de 365 días de curado a ( $\times 1500$ ). .....	90
Figura 44. Diagramas ternarios $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ de sistemas de pastas a) 30% CSA-70% CV y b) 30% CSA-70% EAH, curadas a 365 días. ....	91
Figura 45. Resistencias a compresión de sistemas de pastas híbridos CSA 30% - CV 70% con 3% y 5% de MS a 365 días de curado. ....	99
Figura 46. Resistencias a compresión de sistemas de pastas híbridos CSA 30% - EAH 70% con 3% y 5% de MS a 365 días de curado. ....	100
Figura 47. DRX de los cementantes híbridos con 3% y 5% de microsílíce a 7 días. Fases cristalinas observadas: E=Etringita, B= Belita, Y= Ye'elimita, Q=Cuarzo, M=Mullita, C=Calcita, U= $3\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4 - 0,5\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....	102
Figura 48. DRX de los cementantes híbridos con 3% y 5% de microsílíce a 7 días. Fases cristalinas observadas: E=Etringita, B= Belita, Y= Ye'elimita, Q=Cuarzo, M=Mullita, C=Calcita, U= $3\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4 - 0,5\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....	103
Figura 49. Resistencia a compresión de morteros híbridos MH CSA 30% - CV 70% con 3% de microsílíce. ....	106
Figura 50. Resistencia a compresión de morteros híbridos MH CSA 30% - EAH 70% con 3% de microsílíce. ....	107
Figura 51. Cambios de longitud de mezclas de morteros híbridos basados en Ceniza volante con adición de microsílíce 3%.....	109
Figura 52. Cambios de longitud de mezclas de morteros híbridos basados en escoria de alto horno EAH con adición de microsílíce 3%.....	110

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Página
Tabla 1. Emisión de CO <sub>2</sub> de distintas fases (gramos de CO <sub>2</sub> por gramo de fase que se produce) [53].....	16
Tabla 2. Clasificación de la CV. ....	26
Tabla 3. Proporcionamiento de mezclas etapa 1 (unidades en % en masa).....	30
Tabla 4. Proporciones de los sistemas activados CH.....	31
Tabla 5. Proporciones de los sistemas híbridos con microsílíce.....	33
Tabla 6. Composición química FRX (% en peso) y propiedades físicas de los materiales cementantes empleados. ....	45
Tabla 7. Características físicas de la arena caliza. ....	49

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

El sector de la construcción se encuentra cada vez más ante el reto de satisfacer las necesidades de la sociedad mediante el desarrollo de infraestructura, con el fin de mejorar la calidad de vida. Esta creciente demanda ha generado un aumento considerable en la producción de concreto y, en consecuencia, en la fabricación de cemento Portland (CP), el ingrediente principal empleado en la elaboración de concreto. Sin embargo, en la actualidad la industria cementera también enfrenta importantes retos relacionados con la sostenibilidad, ya que busca optimizar procesos de fabricación, y de esta manera reducir su impacto ambiental. Actualmente, la producción anual de concreto alcanza una tonelada por persona a nivel mundial, y como consecuencia trae consigo un aumento de producción de cemento. En 2021, la producción de cemento alcanzó 3,600 millones de toneladas métricas, y para el 2050 se espera que esta cifra aumente a 5,800 millones de toneladas métricas [1,2]. Este incremento en la producción de cemento genera preocupaciones debido a la liberación de grandes cantidades de CO<sub>2</sub> durante su proceso de fabricación, ya que se calcula que la producción de cemento aporta del 7 - 8% de emisiones globales de dióxido de carbono aproximadamente [3,4].

Por esta razón para mitigar el impacto ambiental, se han propuesto diferentes estrategias [5], entre ellas la implementación de combustibles alternativos en el proceso de fabricación del cemento, mediante la inclusión de mineralizadores y fundentes en la mezcla cruda; el empleo de materiales cementantes suplementarios (MCS) como sustituyentes de una fracción de CP; cementos activados alcalinamente (CAA); y los cementos de bajo consumo energético. Dentro de estos últimos, los cementos de sulfoaluminato de calcio (CSA) han surgido como una alternativa interesante al cemento Portland. Estos cementos requieren temperaturas de fabricación más bajas (1250-1300°C) y utilizan menos piedra caliza, como materia prima para la formación de la fase principal ye'elimita, lo que reduce significativamente las emisiones de CO<sub>2</sub> asociadas a su producción [6]. Además, los cementos CSA presentan excelentes propiedades mecánicas como una elevada resistencia a la compresión en etapas tempranas, endurecimiento rápido, y una notable durabilidad frente al ataque

por sulfatos y cloruros, características que están vinculadas a sus principales productos de hidratación: como, etringita e hidróxido de aluminio ( $\text{AH}_3$ ) [7,8].

Por su parte, los cementos activados alcalinamente (CAA) constituyen una interesante alternativa gracias a sus propiedades fisicoquímicas cuyo rendimiento puede igualar o incluso superar a los cementos Portland CP [9,10]. Estos cementantes se pueden fabricar partiendo de residuos industriales, como escorias de alto horno [11] o cenizas volantes [12,13]. Sin embargo, estos residuos necesitan de activadores alcalinos para promover su reactividad, algunos de los activadores más empleados en los CAA son hidróxido de sodio o silicato de sodio, entre otros [14,15]. Debido a esto, existen inconvenientes ambientales relacionados con el proceso de activación de los CAA. A modo de comparación entre la obtención de cemento Portland y los CAA, las emisiones de  $\text{CO}_2$  generadas rondan entre los 354 kg y 320 kg de  $\text{CO}_2/\text{m}^3$  respectivamente [16]. Las emisiones de  $\text{CO}_2$  producidas en los CAA están relacionadas con la producción de los activadores utilizados (silicato o hidróxido de sodio, por ejemplo). Estas soluciones alcalinas son perjudiciales desde el punto de vista medioambiental, por lo que se han buscado otras alternativas, para reducir el uso del silicato de sodio [10,17,18]. Por otra parte, la dificultad de preparar grandes cantidades de soluciones alcalinas es un obstáculo importante. Además, para la activación de las cenizas volantes, es necesario el curado térmico para favorecer la formación de productos de hidratación, lo que supone otro claro inconveniente para su uso en construcción [19,20]. Por estos motivos, hasta el momento, los CAA se han fabricado exclusivamente para materiales prefabricados.

Por estas razones los cementos híbridos (CH) emergen como una alternativa prometedora para disminuir el impacto ambiental de la fabricación del cemento Portland como los diferentes inconvenientes del procesamiento de los CAA. Los cementos híbridos (CH) son particularmente atractivos como material cementante para el futuro, usualmente se presentan como mezclas de 70-80% de cenizas volantes o escorias de alto horno, combinadas con un 20-30% de CP como componente inicial [21–24]. Múltiples estudios han demostrado que al incluir activadores alcalinos en mezclas de CP y residuos industriales se podría mejorar el potencial puzolánico del material suplementario, mejorando las propiedades mecánicas como, resistencia a la compresión, especialmente en edades tempranas hasta los 28 días. La activación alcalina de materiales de aluminosilicatos, ya sea clínker o CP, ceniza volante, humo de sílice y escoria de alto horno, puede describirse como una mezcla de un líquido (con

una concentración muy alta de álcalis) y un sólido (con la proporción suficiente de sílice y alúmina para generar la reactividad [25]. Estos sistemas, una vez transformados en materiales cementantes, pueden endurecer y fraguar de manera similar a los cementos convencionales de cemento portland. Los cementantes híbridos buscan combinar las ventajas de los materiales tradicionales de CP con las propiedades de los materiales activados alcalinamente, creando así una gama de materiales que destacan por su mayor durabilidad y altas resistencias mecánicas. Esto se debe a la concomitancia de productos de hidratación como (C-S-H) y geles (N-A-S-H o C-A-S-H) [26].

Esta investigación, tuvo como principal objetivo, evaluar el efecto de diferentes grupos de activadores alcalinos en cementos híbridos, compuestos por un 30% de cemento de sulfoaluminato de calcio (CSA) como fuente de clinker, y un 70% de ceniza volante (CV) o escoria de alto horno (EAH), mediante la realización de ensayos mecánicos a diferentes edades de curado, así como la evaluación de productos de hidratación desarrollados mediante diferentes técnicas de caracterización, para evaluar su viabilidad como posibles prospectos de materiales de construcción de menor impacto ambiental.

## 1.1 Planteamiento del problema

La producción de cemento Portland, fundamental para la construcción moderna, es una de las principales fuentes de emisiones de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) a nivel global. En 2023, la producción alcanzó 4.1 millones de toneladas [27]. Y se estima que la industria cementera contribuye entre el 7% y el 8% de las emisiones globales de CO<sub>2</sub> [4]. Este impacto ambiental está vinculado a tres factores principales que han impulsado tanto a la industria como a la comunidad científica a buscar alternativas al cemento portland, tanto por motivos ecológicos como económicos. [28]:

- **Descarbonatación de la piedra caliza:** El principal componente del cemento Portland, la piedra caliza (CaCO<sub>3</sub>) se somete a temperaturas elevadas, provocando su descomposición en óxido de calcio (CaO) y liberando CO<sub>2</sub>. Aproximadamente el 50% de las emisiones de CO<sub>2</sub> en la fabricación del cemento provienen de este proceso químico inevitable.
- **Altas temperaturas en hornos rotatorios:** La formación de clinker requiere temperaturas cercanas a los 1450°C, la cual se alcanza mediante la quema de combustibles fósiles, como gas natural, carbón o derivados del petróleo. Este consumo energético aporta el 40% de emisiones totales de CO<sub>2</sub> en el proceso.
- **Transporte y uso de electricidad:** El 10% restante de las emisiones se atribuye al transporte del cemento desde las plantas de producción hasta los sitios de construcción, así como el uso de electricidad. Aunque estas emisiones son menores comparadas con las generadas durante la fabricación del clinker, su contribución no es insignificante debido al gran volumen de producción y la distribución mundial del cemento.

Frente a la necesidad de reducir las emisiones responsables de los gases de efecto invernadero, la industria cementera debe implementar soluciones que disminuyan el impacto ambiental asociado a la producción de cemento Portland. Entre las alternativas más prometedoras se encuentran [29]:

1. **Uso de materias primas y combustibles alternativos:** Implementar materiales y fuentes de energía más limpias que puedan ayudar a reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> generadas durante la producción de cemento.
2. **Sustitución parcial del cemento Portland:** Implementando el uso de materiales cementantes suplementarios (MCS), reemplazando de manera parcial el cemento Portland en la mezcla de concreto. Esta sustitución no solo reduce la cantidad de clínker necesario, sino que también mejoran la durabilidad del concreto, ofreciendo un doble beneficio en términos de sostenibilidad como al rendimiento.
3. **Captura y almacenamiento de (CCS):** Esta tecnología emergente se basa en la captura de CO<sub>2</sub> generado durante la producción de cemento para almacenarlo en formaciones geológicas o siendo reutilizado en otros procesos industriales. Aunque está en desarrollo, tiene un gran potencial para reducir significativamente las emisiones de CO<sub>2</sub> en la industria.
4. **Desarrollo de cementos alternativos:** Nuevos cementos alternativos al cemento portland que impliquen menores requerimientos energéticos durante su proceso de fabricación, lo cual podría contribuir significativamente a la reducción de emisiones de CO<sub>2</sub>.

La reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub> asociadas a la producción de cemento Portland es un reto complejo que requiere una estrategia integral. A pesar de que la descarbonación de la piedra caliza y las altas temperaturas inherentes al proceso, soluciones como la captura de carbono, el uso de materiales cementantes suplementarios y el desarrollo de cementos alternativos son opciones viables para hacer que la industria cementera sea más sostenible. A medida que aumenta la presión por disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero, la adopción de estas estrategias será clave para garantizar un futuro más respetuoso con el medio ambiente.

## **1.2 Hipótesis**

El uso de activadores alcalinos en matrices base cemento de sulfoaluminato de calcio, ceniza volante y escoria granulada de alto horno, con adición de microsílíce promoverá la formación de productos de hidratación, favoreciendo así el desarrollo de resistencia a la compresión y la microestructura de pastas y morteros.

## **1.3 Objetivo general**

Producir un material cementante híbrido basado en un cemento sulfoaluminoso con propiedades mecánicas aprovechables como material de construcción, y que su obtención implique menor consumo de energía y una baja generación de CO<sub>2</sub>.

## **1.4 Objetivos específicos**

1. Preparar y caracterizar las materias primas por medio de MEB/EDS, FRX, DRX, DTP, FT-IR, Densidad y Finura de Blaine.
2. Determinar el porcentaje de activador alcalino o mezcla de activadores que puedan propiciar la reactividad de los materiales de reemplazo y evaluación de propiedades en estado fresco y endurecido.
3. Evaluar la cinética de hidratación y desarrollo de propiedades mecánicas en pastas de sistemas híbridos activados alcalinamente, mediante calorimetría y ensayos de resistencia a la compresión a edades de curado de 7, 14, 28, 90, 180 y 365 días.
4. Evaluar el efecto de la adición de microsílíce en sistemas de pastas híbridas activadas alcalinamente, por medio de ensayos mecánicos como resistencia a la compresión a edades de curado de 7, 14, 28, 90, 180 y 365 días.
5. Correlacionar la microestructura desarrollada y fases presentes identificadas mediante DRX, DTA-TGA, FT-IR y MEB-EDS, con las propiedades mecánicas obtenidas.
6. Elaborar mezclas de mortero para evaluación de RC y estabilidad dimensional.
7. Analizar los datos finales con el objetivo de obtener un material que pueda ser utilizado como alternativa al cemento Portland.

## 1.5 Justificación

Actualmente, la generación de alternativas como los cementos con baja huella de carbono y con adiciones puzolánicas representan una opción importante para reducir el impacto ambiental de la producción de cemento. Estas alternativas no solo permiten sustituir parcialmente al cemento tradicional, sino que también promueven el aprovechamiento de desechos industriales, que pueden presentar un potencial contaminante para el medio ambiente.

Este trabajo aborda diversos aspectos de la innovación desde múltiples perspectivas. Uno es el desarrollo de nuevos materiales cementantes que, de acuerdo con investigaciones previas, podrían contribuir significativamente a disminuir las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera. Además, se exploran nuevas aplicaciones para varios residuos industriales, los cuales pueden ser empleados como materiales de sustitución de cemento con el objetivo de obtener dichas mejoras ambientales.

La principal innovación de este estudio radica en el diseño de mezclas de cementos híbridos alternativos, que incluyen cemento belítico de sulfoaluminato de calcio, además, el análisis de cementos multicompuestos activados por álcalis, así como la incorporación de microsílíce, la cual desempeña un papel fundamental en el mejoramiento de las propiedades de estos cementos híbridos.

# CAPÍTULO 2

## ANTECEDENTES

### 2.1 Cementos Remplazados

Una de las principales estrategias ambientales para mitigar el impacto negativo por parte de la industria del cemento, desde hace años ha sido la sustitución parcial del cemento Portland por materiales derivados de diferentes procesos industriales como, las cenizas volantes o escorias, conocidos también como materiales cementantes suplementarios (MCS) [30]. El uso de estos materiales ofrece una doble ventaja ambiental: reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub> mediante la disminución del uso de clinker y la reutilización de un material que tradicionalmente se considera un desecho. Además, la incorporación de MCS en el cemento han permitido modificar de forma satisfactoria algunas de sus propiedades, lo que ha influido en las características de morteros y concretos elaborados a partir de estas mezclas. Entre los beneficios se encuentran la reducción del calor de hidratación, una mejor trabajabilidad en estado fresco, mayor resistencia química como, ataque por sulfatos, cloruros, carbonatación [31], así como un incremento de la resistencia a la compresión final, y la optimización de otras propiedades ingenieriles del concreto.

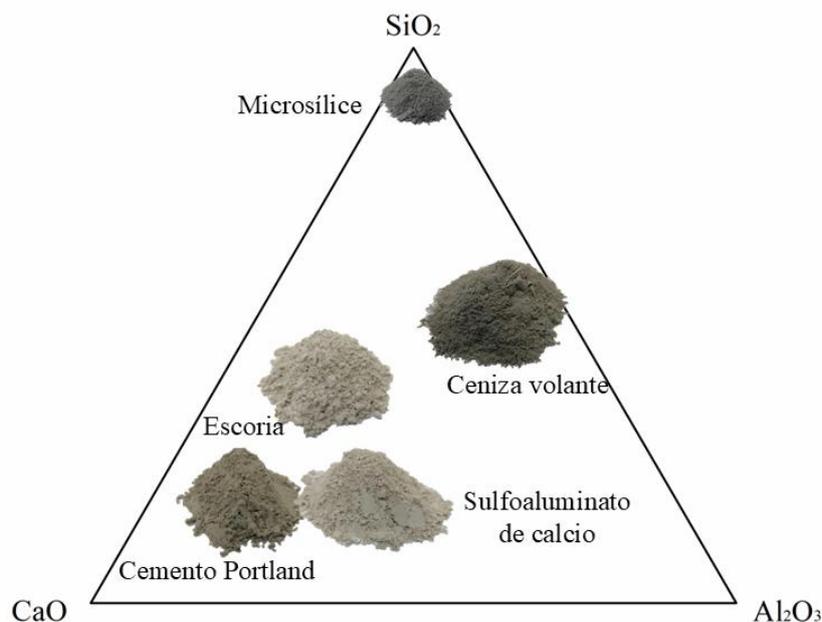
Sin embargo, el grado de sustitución se encuentra limitado debido a diferentes inconvenientes, como la reducción de la resistencia inicial, la disponibilidad de MCS reactivos y la sustitución restringida con MCS no reactivos sin comprometer la resistencia final. En cualquier caso, es esencial comprender y controlar el proceso de hidratación [32], tanto en sistemas con, como sin MCS. Los efectos de la incorporación de subproductos en las pastas de CP ya han sido ampliamente estudiados en la literatura [31].

## 2.2 Materiales Cementantes Suplementarios

Los Materiales Cementantes Suplementarios (MCS) son subproductos generados a partir de diversos procesos industriales, estos materiales pueden presentar propiedades cementantes debido a sus características físicas y químicas, lo que ha permitido su incorporación como sustitutos de manera parcial o total del cemento Portland. Según la American Society for Testing and Materials (ASTM), la clasificación de estos materiales se presenta a continuación.

**Hidráulicos latentes:** Son materiales que, aun que tienen propiedades cementantes de manera natural, necesitan una activación para acelerar las reacciones que permiten desarrollar dichas propiedades.

**Puzolanas:** Son materiales aluminosilíceos o silíceos que, por sí solos, tienen escaso o nulo valor cementante. Sin embargo, cuando se muelen finamente (incremento de su área superficial) y se encuentran en presencia de una fuente de hidróxido de calcio y agua, reaccionan para formar productos hidratados con propiedades cementantes. La diferencia entre escorias y puzolanas se basa en su composición química, la cual se ilustra en el diagrama de la Figura 1, que compara la composición química de diversos cementantes suplementarios.



**Figura 1.** Diagrama ternario de la composición química de los MCS [33].

### 2.2.1 Escoria de alto horno

La escoria granulada de alto horno (EAH) es un subproducto no metálico, proveniente de los altos hornos utilizados para la fabricación arrabio. Estos hornos son alimentados con una mezcla de hierro mineral, fundentes (piedra caliza y/o dolomita) y coque como combustible, en proporciones definidas. Una vez que los materiales son cargados en la parte más alta del alto horno, son sometidos a temperaturas extremadamente altas, entre 1350-1550 °C, donde experimentan diversas reacciones químicas y físicas, y obteniendo como resultado de este proceso hierro y escoria fundidos. La escoria está compuesta principalmente de restos de alúmina ( $Al_2O_3$ ) y silicato ( $SiO_2$ ), cal ( $CaO$ ) o magnesio ( $MgO$ ) que provienen tanto del mineral de hierro como del coque. Generando un material de aluminosilicatos cálcicos y silicatos con una composición variable [34]. El hierro fundido y la escoria líquida se acumulan en el fondo del alto horno, donde la escoria fundida forma una capa por encima del arrabio ya que su densidad es menor (Ver Figura 2).

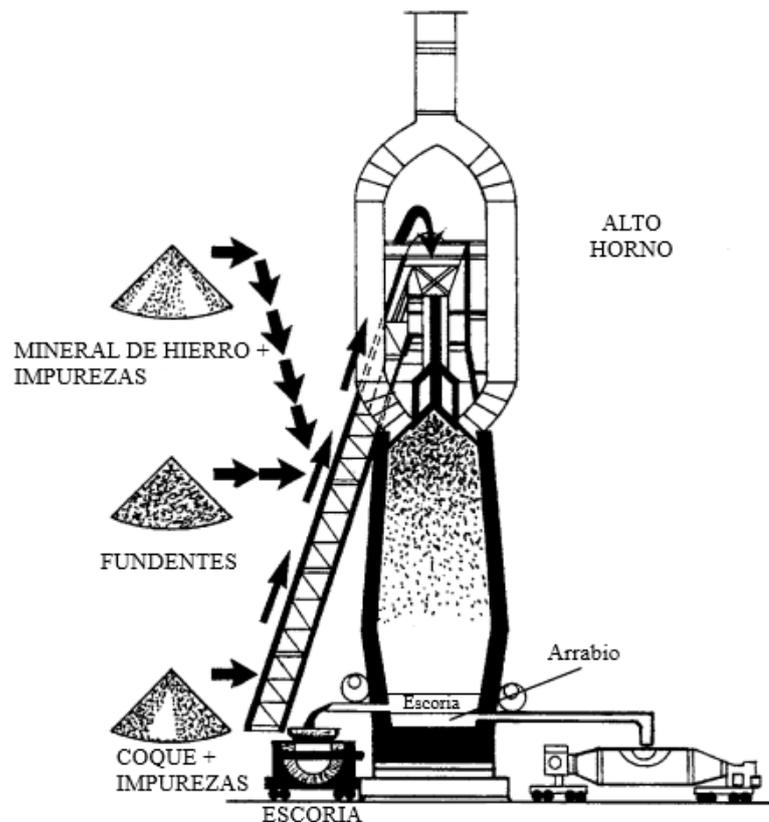


Figura 2. Esquema del alto horno [33].

Para que la EAH pueda ser empleada como material cementante, debe cumplir con características específicas, la principal es, cuando se extrae del horno esta debe ser enfriada rápidamente, mediante chorros de agua a presión o verterse en grandes cubas de agua, con la finalidad de apagar rápidamente la escoria y formar partículas granulares generalmente no mayores a 5 mm. Este enfriamiento impide la cristalización de la escoria, quedando alrededor de un 95% de aluminosilicatos cálcicos en estado amorfo [31].

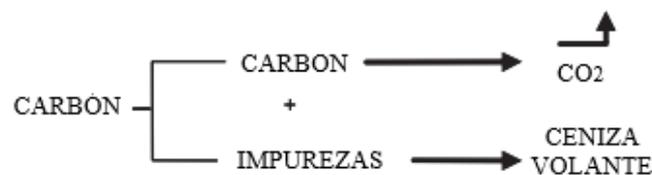
Las escorias presentan una característica que las distingue con respecto a los materiales puzolánicos, ya que en su composición química contienen calcio. Esto les otorga la capacidad de formar productos de hidratación con propiedades cementantes y características hidráulicas parecidas a las del cemento Portland cuando se combinan con agua y un activador. Debido a esta característica, se les denomina materiales hidráulicos latentes. Un material con esta característica es aquel que posee propiedades cementantes inherentes, pero requiere ser activado para que dichas propiedades se presenten. La activación puede realizarse térmicamente, aumentando la temperatura de curado; químicamente, mediante la adición de reactivos alcalinos que aceleren los procesos de hidratación como  $(\text{CaOH}_2, \text{NaOH}, \text{KOH})$  y sulfatos [35]; o mecánicamente, mediante molienda para incrementar la superficie específica del material. Se recomienda acondicionar la EAH mediante un proceso de molienda, reduciendo su tamaño a menos de 45 micras y logrando una superficie específica de entre 4000 a 6000  $\text{cm}^2/\text{gr}$  (400 a 600  $\text{cm}^2/\text{kg}$ ). Su densidad relativa debe estar entre 2.85-2.95, mientras que el valor de la masa unitaria puede variar entre 1050-1375  $\text{kg}/\text{m}^3$  [36].

Debido a sus propiedades físicas y químicas, así como a sus beneficios como sustituto parcial del cemento Portland, la escoria de alto horno ha sido uno de los más estudiados. Se estima que por cada tonelada de arrabio producida se produce una cantidad de escoria de alto horno representando entre el 25 % y 34% [37]. Con una producción mundial anual de EAH de aproximadamente 394 millones de toneladas [4]. Por lo tanto, el reciclaje y la reutilización de EAH son de gran importancia.

### **2.2.2 Ceniza Volante**

La ceniza volante (CV), es un subproducto que se genera en plantas térmicas durante la combustión de carbón pulverizado. En este proceso, existen impurezas

minerales que se encuentran en el carbón, como la arcilla, el cuarzo, el esquistos, el feldespato, los cuales son fundidos y arrastrados con los gases de escape. A medida que estas partículas fundidas ascienden, se enfrían y solidifican en esferas de naturaleza vítrea, conocidas como cenizas volantes. Estas partículas finas son posteriormente capturadas por los gases a través de precipitadores electrostáticos o filtros de bolsa. Dependiendo del método de recolección, se logra recuperar entre el 85% y 99% de las cenizas generadas durante la combustión [36]. A nivel mundial, son producidas anualmente 1.5 billones de toneladas de ceniza volante, de las cuales solo entre el 20% y 25% se emplea en la industria de la construcción. Esto se debe a que sus características físicas y químicas varían, además, y pueden contener hasta un 6% de carbono no quemado, ya que la combustión del carbón o lignito no siempre se completa, lo que limita su utilización.



**Figura 3.** Producción de cenizas volantes [33].

La composición química de la CV depende de la fuente y del tipo de carbón quemado, pero generalmente la mayoría de ellas poseen cantidades de dióxido de silicio  $\text{SiO}_2$  en forma amorfa y cristalina, alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ) y óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Además, pueden contener otros óxidos como magnesio ( $\text{MgO}$ ), sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), titanio ( $\text{TiO}_2$ ), azufre ( $\text{SO}_3$ ) y potasio ( $\text{K}_2\text{O}$ ). Según la ASTM C618 [38] la CV se clasifica en dos tipos, esto se determina sumando los porcentajes de los siguientes compuestos  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : Si la suma de estos tres óxidos es superior al 70%, se clasifica como ceniza volante clase F, caracterizada por su bajo contenido de calcio y proveniente de la combustión de antracita o carbón bituminoso. Si la suma de estos óxidos es menor al 70% y el contenido de  $\text{CaO}$  supera el 10 %, es clasificada como ceniza volante clase C, con un contenido de calcio alto, producida a partir de la quema de lignito o carbón sub-bituminoso [39].

La reactividad de la CV está influenciada tanto por sus características mineralógicas como por su composición química. Sin embargo, la composición

química por sí sola no determina su reactividad, ya que no todos sus componentes son reactivos. Debido al rápido enfriamiento durante su formación, entre el 60 al 90% de la CV está constituida por partículas no cristalinas o vítreas, es decir, una fase amorfa [40], mientras que el resto se presenta como minerales cristalinos y partículas de carbono no quemado. Además de su composición, la reactividad de la CV también se encuentra influenciada por sus características físicas, como el tamaño de partículas, que debe ser inferior a 45 micras y una superficie específica que varía entre 300 a 500 m<sup>2</sup>/kg (3000 a 5000 cm<sup>2</sup>/gr) aunque algunas CV pueden presentar un área superficial de 200 m<sup>2</sup>/kg a 700 m<sup>2</sup>/kg. Su densidad relativa oscila entre 1.9 a 2.8, mientras que su masa unitaria entre 1120 a 1500 kg/m<sup>3</sup> [41].

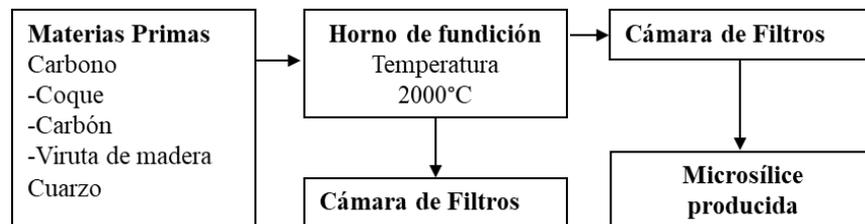
La apariencia de la ceniza volante es en forma de polvo fino, similar a la apariencia del cemento Portland, cuyas partículas son en su mayoría esféricas. Algunas de estas partículas son huecas, conocidas como cenosferas mientras que otras, llamadas plerosferas, son esferas huecas que contienen partículas esféricas más pequeñas en su interior. Gracias a sus propiedades, la ceniza volante, se utiliza como material cementante en sustitución parcial o total del cemento. En esta investigación, se empleó una CV clase F, clasificada como una puzolana, que requiere de Ca(OH)<sub>2</sub> para poder formar productos de hidratación en forma de gel (CSH) (reactividad puzolánica) [42].

El uso de CV en mezclas de cemento ofrece múltiples beneficios, como mejorar la trabajabilidad de las mezclas y reducir el calor de hidratación. Las partículas de ceniza volante actúan como “bolas lubricantes” mejorando la fluidez de la mezcla en estado fresco, cuando se emplea como sustituto parcial del cemento. Además, contribuye al aumento de la resistencia a la compresión, ya que sus micro partículas funcionan como micro agregados, que actúan como sitios de nucleación y que además promueven el desarrollo de una matriz cementante más densa [43,44].

### **2.2.3 Microsílice**

La microsíllice (MS) es un material puzolánico de gran finura, producido como subproducto en hornos de arco eléctrico, durante la fabricación de silicio metálico, aleaciones de ferrosilicio y, en ocasiones producción de circonio. En los hornos, el cuarzo de alta pureza se somete a un proceso de reducción a una temperatura de 2000° C. Durante este proceso, se añaden carbón, coque y virutas de madera para eliminar el oxígeno del dióxido de silicio. Como resultado, se generan vapores de dióxido de

silicio ( $\text{SiO}_2$ ) que se desprende del cuarzo y, al oxidarse se condensan en microesferas de sílice amorfa en la parte superior del horno. Finalmente se captura en el sistema de filtración donde se envasa para su uso comercial. A este producto se le conoce como “humo de sílice” o microsílíce. La Figura 4, muestra el proceso de producción de la MS.



**Figura 4.** Esquema de la producción de microsílíce [36].

La MS principalmente se encuentran conformada por  $\text{SiO}_2$ , aunque dicho contenido puede variar según el producto fabricado, en la producción de ferrosilicio puede variar entre el 84% y el 91%, y entre el 87% y el 98% en la de silicio metálico. Sus características químicas, como el alto contenido de silicio, y sus propiedades físicas, como el diminuto tamaño de sus particulares y su alta amorficidad, lo convierten en un material altamente reactivo, con un gran potencial para ser utilizado como material cementante [45]. La MS está compuesta por partículas vítreas ultrafinas, que tienen una superficie específica aproximadamente de 15,000 a 30,000  $\text{m}^2/\text{kg}$ , siendo aproximadamente 100 veces más pequeñas que las partículas del cemento el cual tiene un área superficial de 300  $\text{m}^2/\text{kg}$ . Su extrema finura, combinada con su alto contenido de sílice, su densidad relativa debe estar en el rango de 2.20 a 2.5, mientras que su masa unitaria varía entre 130 a 430  $\text{kg}/\text{m}^3$  [46].

## **2.3 Cementos alternativos**

### **2.3.1 Cementos alternativos de bajo consumo energético.**

Actualmente, los cementos de bajo consumo energético se presentan como alternativa altamente viable para impulsar la disminución del impacto ambiental de la industria cementera, principalmente asociado a las emisiones de CO<sub>2</sub> de origen antropogénico. Aunque la implementación de combustibles alternativos ofrece una opción para reducir dichas emisiones, el principal aporte de CO<sub>2</sub> en la producción de cemento proviene de la descarbonatación de piedra caliza. En este sentido, la inclusión de materias primas que contengan CaO en forma descarbonatada, en lugar de CaCO<sub>3</sub>, ha mostrado un gran potencial. Entre estas materias primas destacan la escoria de alto horno, otras escorias metalúrgicas y cenizas volantes con elevado contenido de CaO [47].

Hablando de los materiales de construcción, el enfoque predominante es la combinación de clínker de cemento Portland con sulfato cálcico y diversos materiales cementantes suplementarios, como se mencionó en la sección 2.2 de este documento. Esta estrategia reduce la cantidad de clínker necesario, lo cual contribuye a disminuir tanto las emisiones como el consumo energético.

En las últimas décadas, se han desarrollado cementos alternativos que requieren menos energía en su producción y generan menos CO<sub>2</sub> en comparación con el cemento Portland. Este ahorro energético proviene, en parte, de una menor proporción de CaCO<sub>3</sub> en la mezcla cruda y de temperaturas de combustión más bajas. Ejemplos destacados de estos cementos incluyen los cementos belíticos, cementos basados en magnesio, cementos de arcilla calcinada y piedra caliza (LC3), los cementos de sulfoaluminato de calcio (CSA) y los cementos activados alcalinamente (CAA) [48] y más recientemente los cementos híbridos (CH) [49,50]. A continuación, se realizará una breve descripción de los diferentes cementantes que fueron la base de esta investigación.

### **2.3.2 Cementos de sulfoaluminato de calcio**

Los cementos de sulfoaluminato de calcio (CSA) son un tipo de cemento con alto contenido de alúmina, patentado por Alexander Klein en 1960 (Klein 1960). Sin embargo, su producción comercial no comenzó hasta los años 70, cuando fue fabricado

comercialmente por la Academia China de Materiales de Construcción. Los cementos CSA contienen como fase principal aproximadamente el (50%) de ye'elimita, también conocida como sal de Klein ( $4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SO}_3$  o  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$ ), abreviada como ( $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ ). Las fases secundarias, que varían según la composición química de la materia prima utilizada, incluyen  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$ ,  $\text{CS}$ ,  $\text{C}_2\text{AS}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$ , entre otras [48].

Estos cementos se clasifican como “cementos de bajo consumo energético”, debido a varios factores: (i) contiene menos cal en la mezcla cruda, lo que reduce la energía requerida para la descarbonatación de la piedra caliza y, por ende disminuye las emisiones de carbono asociadas, (ii) el proceso de clinkerización de los cementos CSA requiere una temperatura de  $1250^\circ\text{C}$  para la formación de sus fases,  $200^\circ\text{C}$  menos que los  $1450^\circ\text{C}$  necesarios para la producción de clinker de cemento Portland lo que implica una menor demanda de combustible [51]; y (iii) el clinker basado en ye'elimita, presenta una alta porosidad, facilitando su producción [7]. Por estas razones, los cementos CSA han recibido cada vez más atención ya que representan una muy buena alternativa al cemento Portland, especialmente por su potencial para reducir las emisiones de  $\text{CO}_2$ . La liberación de  $\text{CO}_2$  durante la formación su fase principal, la ye'elimita, es menor de manera significativa comparada con la formación de fases del clinker del cemento Portland (Ver Tabla 1.), lo que destaca su alto potencial como material de construcción sostenible al cemento portland [52,53].

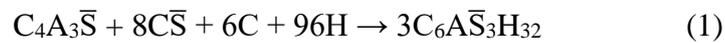
**Tabla 1.** Emisión de  $\text{CO}_2$  de distintas fases (gramos de  $\text{CO}_2$  por gramo de fase que se produce) [53]

<b>Fase</b>	<b>Abreviatura</b>	<b>Producción de <math>\text{CO}_2/\text{g fase}</math></b>
Alita	$\text{C}_3\text{S}$	0.578
Belita	$\text{C}_2\text{S}$	0.511
Ferro aluminato cálcico	$\text{C}_2(\text{A},\text{F})$	0.362
Sulfoaluminato de calcio	$\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$	0.216

La fabricación del cemento CSA se lleva a cabo en hornos rotatorios, de manera similar a la producción de cemento Portland. Las materias primas utilizadas incluyen piedra caliza como fuente de calcio, la bauxita como fuente de alúmina y yeso. Para mejorar el tiempo de fraguado, estabilidad dimensional y desarrollo de resistencia, se añade entre un (15-25%) de yeso al clinker de CSA. Dado que la fabricación de los cementos CSA requieren de altos niveles de aluminio (30-40%) y el elevado costo de

mineral de bauxita, los investigadores han propuesto utilizar residuos industriales como alternativas. Entre estos se encuentran las cenizas volantes, cenizas de fondo de carbón, fosfoyeso, escorias de alto horno y algunos subproductos industriales que contengan en su composición CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO y SO<sub>3</sub>. Esta estrategia no solo contribuye a la sostenibilidad, sino que también representa una ventaja significativa para el medio ambiente [54–56]. Desde una perspectiva ambiental, se ha demostrado que, de acuerdo con su composición, el cemento CSA emite menos de CO<sub>2</sub> durante su producción de un 50% y a un 85% comparado con el cemento Portland CP [48].

En cuanto a la hidratación de los CSA, al mezclarse con el agua, se produce una rápida precipitación de cristales de etringita, el principal producto de hidratación formado. Este proceso se describe en las siguientes ecuaciones (1) y (2):



Las reacciones de hidratación de la ye'elimita (C<sub>4</sub>A<sub>3</sub> $\bar{S}$ ) y el sulfato de calcio (C $\bar{S}$ ) con agua se produce rápidamente, dando lugar la formación de etringita e hidróxido de aluminio (AH<sub>3</sub>). A medida que disminuye la concentración de yeso, se produce una transición hacia la formación de monosulfoaluminato cálcico e hidróxido de aluminio (AH<sub>3</sub>). La etringita formada en la Ecuación (1), sin hidróxido de calcio (CH), tiene un comportamiento expansivo, lo que la hace ideal para la fabricación de cementos autotensantes y con buena resistencia a la contracción. Por otro lado, la etringita generada en la ecuación (2) no presenta expansión, lo que contribuye al desarrollo de resistencia mecánica a edades tempranas de los compuestos de cemento [57].

Las propiedades del cemento CSA varían en función del contenido de ye'elimita, y cantidad de fases minoritarias, así como la reactividad y cantidad de sulfato de calcio añadido. Los cementos CSA comparados con el cemento Portland, se caracterizan por un fraguado rápido, compensación de la contracción por secado y resistencia tanto en etapas tempranas como en etapas tardías [58]. Gracias a estas propiedades, el cemento CSA se utiliza en aplicación como morteros autonivelantes, revestimientos, materiales de reparación, productos prefabricados, etc [59]. Además, su baja alcalinidad, densa microestructura y capacidad para estabilizar metales pesados

mediante la formación de  $C_4A_3S$  y fases AFm lo hacen adecuado para la encapsulación de residuos peligrosos.

El futuro del cemento CSA parece prometedor en áreas emergentes de la tecnología del concreto, como la impresión 3D. Sus características de fraguado rápido, baja contracción por secado y alta resistencia temprana lo hacen un candidato ideal para la fabricación de estructuras impresas en 3D. No obstante, es necesario realizar más investigaciones en esta área. Además, su empleo en grandes proyectos de infraestructuras, como tableros de puentes y pavimentos, podría contribuir significativamente a reducir las emisiones de  $CO_2$ . Por lo tanto, los cementos de CSA se perfilan como una solución sostenible para las industrias cementeras del futuro.

### 2.3.3 Activadores alcalinos

Para promover la reactividad de los componentes sólidos en los cementos activados alcalinamente (CAA), es fundamental utilizar un agente activador químico que facilite la reacción del material precursor. Algunos investigadores clasifican estos activadores en (hidróxidos, silicatos, carbonatos y sulfatos) entre los hidróxidos, los más comunes son hidróxido de potasio (KOH), e hidróxido de sodio (NaOH), mientras que los de cesio, rubidio y litio, son los menos utilizados debido a su elevado costo, y baja solubilidad. En cuanto a los silicatos, los más utilizados son silicato de sodio ( $Na_2SiO_3$ ) y silicato de potasio ( $K_2SiO_3$ ).

Es importante tener en cuenta que las soluciones a base de estos activadores presentan una viscosidad baja y que el calor durante su disolución incrementa a medida que el tamaño del catión aumenta, lo cual podría explicar porque soluciones con KOH generan un incremento de temperatura mayor que las que contienen NaOH. Además la concentración de NaOH favorece las partículas de ceniza volante sólidas se acoplen de manera favorable en la fase acuosa, optimizando la estructura final del sistema geopolimérico [60].

Sin embargo, si la concentración de las soluciones es alta, pueden provocar corrosión, lo que es una característica natural de estos hidróxidos. Por esta razón para producir grandes volúmenes de geopolímeros que incluyen hidróxidos en su activación, se requiere de equipo especializado para su manejo, lo que ha llevado a que se prefiera la activación con silicatos o una combinación de ambos activadores [61]. O bien el uso de activadores de moderada alcalinidad que representen un menor riesgo y menor complejidad mediante su uso, como el carbonato de sodio  $Na_2CO_3$ , sulfato de

sodio  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y sulfato de potasio  $\text{K}_2\text{SO}_4$  en pequeñas cantidades. Estos últimos activadores son preferidos no solo por su amplia disponibilidad, sino también por su bajo costo.

#### **2.3.4 Cementos activados alcalinamente**

Los cementos activados alcalinamente (CAA), son materiales cementantes inorgánicos, que han adquirido un notable interés en los últimos años, debido a su potencial como alternativa al cemento Portland. Su menor huella de carbono, junto con su resistencia mecánica y durabilidad, los convierte en una opción prometedora dentro del ámbito de la construcción sostenible, se ha reportado que sustituir el cemento Portland por ligantes activados con álcalis en el concreto pueden disminuir las emisiones de  $\text{CO}_2$  en más de un 80% [62].

El desarrollo de los CAA se remonta al año 1908, con el descubrimiento y la patente de Kuhl. Desde entonces, numerosos estudios han explorado el comportamiento de los álcalis en posibles sistemas cementantes. En 1940, Purdon, llevó a cabo el primer estudio sobre cementos sin clinker, utilizando una mezcla de escoria e hidróxido de sodio  $\text{NaOH}$ , lo que marcó un punto de inflexión en la investigación de estos materiales [58]. Posteriormente, en el año 1967, Víctor Glukhovskiy, desarrolló un cemento basado en álcalis, utilizando una arcilla baja en calcio y soluciones de metales alcalinos [63]. Sin embargo, fue en 1980 cuando Joseph Davidovits patentó numerosas formulaciones basadas en aluminosilicatos para aplicaciones especializadas y aplicó por primera vez el nombre de “geopolímero” para describir estos materiales [23]. Desde entonces, los geopolímeros han sido objeto de un creciente interés, tanto en la investigación, como en aplicaciones industriales.

Los CAA se fabrican a partir de la combinación de polvos sólidos, como, el metacaolín, la escoria granulada de alto horno o cenizas volante, con una solución activadora alcalina. Algunas de estas sustancias abarcan hidróxidos, silicatos, carbonatos, sulfatos etc. En esencia, se trata de cualquier compuesto soluble que pueda propiciar la liberación de cationes de metales alcalinos, elevando así el pH en la mezcla de reacción y que puedan acelerar la disolución del material sólido. Estos cementantes tienen la capacidad de emplearse como sustitutos totales del cemento. En la actualidad, se ha logrado un mayor entendimiento de estos materiales, cubriendo aspectos como procesamiento, microestructura, propiedades físico-químicas y aplicaciones, tal y como describen Provis y van Deventer [61]. La formación de los CAA sigue tres

etapas: en la primera, los enlaces Al-O-Al y Si-O-Si debido al pH elevado se rompen; en la segunda, los productos de reacción se organizan, formando dímeros a partir de monómeros y uniendo más monómeros a los dímeros; y finalmente, se genera y precipita una estructura amorfa de aluminosilicatos [64]. Con el tiempo, se ha observado que la cinética de reacción es considerablemente más compleja, y que además dependerá de la composición química de los cementantes. Esto ha llevado a clasificar los CAA en dos categorías principales:

#### **2.3.4.1 Cementos activados con alto contenido de calcio.**

Los CAA con contenido de calcio elevado  $(K, Na)_2 O-SiO_2-Al_2O_3-CaO-H_2O$ , como la escoria de alto horno (EAH) y otros subproductos industriales ricos en Ca. Al combinarse con soluciones activadoras, estas escorias forman productos de reacción como un gel C-A-S-H sustituido por aluminio, que presenta una estructura desordenada el cual se asemeja al C-S-H desarrollado en la hidratación del cemento Portland (CP) [9]. En estos materiales, la relación de  $Ca/(Si + Al)$  es aproximadamente de 1, mientras que en el cemento Portland la relación de  $Ca/Si$  es de 1.5 - 2.

El tipo de estructura que presenta el gel C-A-S-H es desordenada tipo tobermorita, con cadenas de silicato coordinadas de forma tetraédrica, donde cationes como  $Ca^{2+}$  y álcalis estabilizan la estructura. Cuando el  $Al^{3+}$  reemplaza al  $Si^{4+}$ , algunos cationes alcalinos equilibran la carga neta negativa [65]. Estudios han mostrado que el activador influye en la estructura del gel. Por ejemplo, las escorias activadas con hidróxido de sodio NaOH presentan cadenas de unos 9 tetraedros, mientras que las activadas con silicato de sodio  $Na_2SiO_3$  muestran cadenas más largas, de 11 tetraedros, con mayor contenido de aluminio y unidades  $Q^3$ . Este tipo de activación favorece el entrelazamiento de las cadenas y la formación de estructuras laminares [66].

El pH del activador también es crucial. A pH muy altos (14), la solubilidad del calcio disminuye, lo que afecta negativamente la reacción y las resistencias mecánicas. En cambio, con activadores de pH moderado (11-13.5), las especies de silicato reaccionan mejor con el calcio y aluminio, promoviendo una mayor reactividad y mejorando las propiedades mecánicas [67,68]. Además del gel C-A-S-H, en la activación alcalina de las escorias se generan productos de hidratación secundarios como el monosulfato (AFm), la calcita y la hidrotalcita, cuya formación depende de la naturaleza del activador empleado, concentración y condiciones de curado [69]. En las escorias con elevado contenido de magnesio, este compuesto reacciona con el aluminio

dando lugar a la formación de hidrotalcita, mientras que escorias con bajo Mg favorecen la formación de zeolitas. La presencia de MgO contribuye a la mejora de la resistencia a la compresión y la resistencia a carbonatación, mientras que altos niveles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pueden reducir la reactividad y la resistencia a compresión [70].

#### **2.3.4.2 Cementos activados con bajo contenido de calcio.**

Los cementos con bajo contenido de calcio también denominados “geopolimeros” son materiales activados alcalinamente que poseen bajo o nulo contenido de calcio, compuestos principalmente por silicio y aluminio  $(\text{Na}, \text{K})_2 \text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , obtenidos a partir de la activación de precursores como las cenizas volantes tipo F o metacaolín [71]. Además de otros materiales de aluminosilicatos, como el humo de sílice, residuos de vidrio, cascarilla de arroz entre otros, también pueden ser utilizados en su fabricación [72]. Para la síntesis de estos materiales se necesitan medios alcalinos elevados y temperaturas de curado más altas (60-200°C) en comparación con los cementos alcalinos ricos en calcio.

El proceso de geopolimerización se basa en la disolución de los precursores aluminosilicatos en una solución alcalina, lo que genera monómeros de silicato y aluminato que luego se polimerizan formando oligómeros y por último se forman geopolímeros. El tipo de solución alcalina y su concentración determinan el desarrollo de la geopolimerización, que incluye etapas como disolución, reorganización, condensación y polimerización [73]. El producto principal en sistemas de bajo calcio es un gel de aluminosilicato (gel N-A-S-H), compuesto por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$  que comparten vértices de oxígeno, equilibrados con cationes alcalinos.

Davidovits propuso uno de los primeros modelos de geopolimerización en los años 80, basado en el trabajo de Glukovski sobre "cementos minerales". Este modelo, que utiliza monómeros de poli(sialato-siloxo), fue modificado por Barbosa y colaboradores en el 2000 al incorporar la presencia de agua, sugiriendo que los geopolímeros son similares a vidrios de aluminosilicato y que su formación incluye oligomerización, agregación y condensación. Provis también desarrolló un modelo detallado basado en metacaolín y cenizas volantes, destacando la formación de fases amorfas y nanocristalinas, dependiendo de la relación Si/Al [74].

Varios investigadores consideran el gel geopolimérico similar a una fase zeolítica, que se forma de manera paralela durante la geopolimerización. Esto aporta ventajas en términos de sostenibilidad, ya que su síntesis es más eficiente en energía y

tiempo que la de las zeolitas convencionales, las cuales requieren un reactor hidrotermal. La presencia de estas fases mejora la porosidad, capacidad de intercambio catiónico y resistencia a la compresión [75].

### 2.3.5 Cementantes Híbridos

Los cementos híbridos (CH) han captado una atención creciente en el ámbito de los cementos para el futuro, ya que, aún que la sustitución total de cemento Portland por alternativas como los cementos activados alcalinamente (CAA) es un desafío a nivel global, el cemento Portland seguirá siendo un material predominante debido a su proceso de producción simple, disponibilidad de materia prima para su elaboración y su bajo costo [76]. En este contexto, los cementos híbridos surgen como una solución intermedia, combinando las propiedades de los cementos alcalinamente activados y las del cemento Portland [77,78]. Estos cementos consisten en mezclas que contienen un (20-30%) de cemento Portland y un (70-80%) de materiales cementantes suplementarios MCS activados alcalinamente [79,80].

Diversas investigaciones han demostrado que la adición de activadores alcalinos, en forma líquida o sólida, puede incrementar el potencial puzolánico de los MCS, facilitando su endurecimiento a temperatura ambiente y mejorando sus propiedades, especialmente a edades tempranas y el tiempo de fraguado [81]. Los productos de hidratación formados en cementos híbridos son complejos, debido a que existe una mezcla de geles, como el gel C-S-H y el N-(C)-A-S-H (un N-A-S-H sustituido por calcio), que con el tiempo evoluciona hacia un gel C-A-S-H, más estable desde el punto de vista termodinámico [82,83]. Esta evolución se debe a la presencia de cemento Portland en la mezcla (20-30%) y la inclusión de residuos industriales en mayor proporción (70-80%).

I. García-Lodeiro [84] propuso un modelo de activación alcalina enfocado en cementos híbridos con un bajo contenido de calcio y un alto contenido de sílice-alúmina (30% CP + 70% CV). En este enfoque, el proceso da inicio mediante la disolución de silicatos de calcio y los silicoaluminatos, lo cual implica la ruptura de los enlaces T-O-T (T: Si o Al) en las cenizas volantes, así como de los enlaces Si-O y Ca-O en el CP. Esto genera la liberación de iones que rodean las partículas de CP y CV, permitiendo la formación inicial de dímeros a partir de los monómeros liberados. Los dímeros, a su vez, reaccionan para formar geles N-A-S-H (a partir de los iones de la ceniza volante CV y el C-S-H (a partir de los iones del CP). Con el avance del

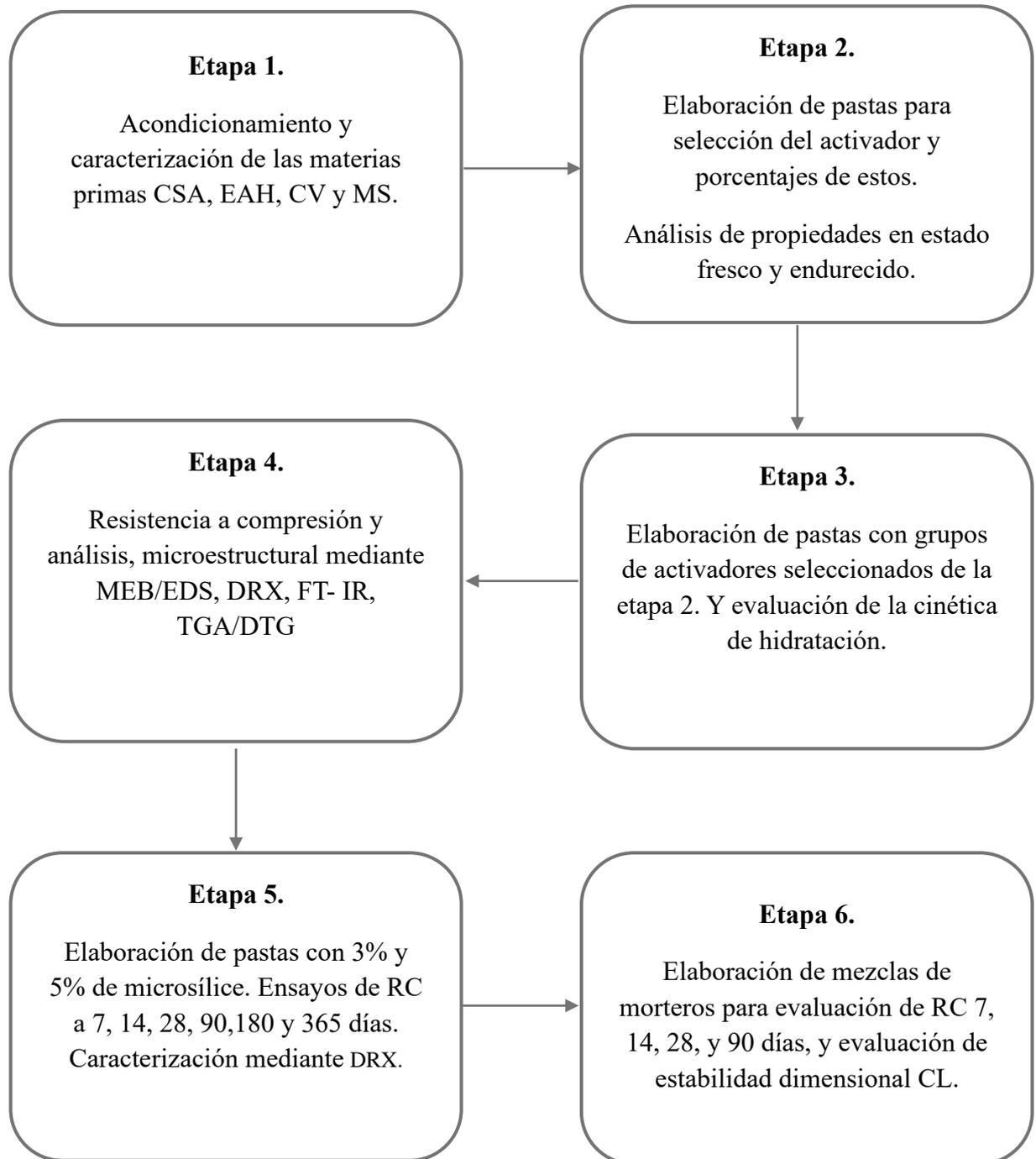
proceso, continua la disolución de los grupos Si-O, lo que incrementa la relación Si/Al en el gel N-A-S-H y mejora la polimerización del gel C-S-H.

El paso clave en este proceso es la interacción de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  no reaccionados con el gel N-A-S-H, formando un gel (N,C)-A-S-H, mientras que el gel de C-S-H incorpora iones de aluminio, produciendo un gel C-(A)-S-H, que inicialmente es metaestable, pero luego se estabiliza, debido a un aumento de iones de aluminio. En las etapas finales, el calcio reemplaza parcialmente a los iones de sodio, formando un gel C-A-S-H más estable.

Este análisis destaca las diferencias entre los distintos modelos de cementantes activados alcalinamente. Aunque existen aún aspectos por investigar, los cementos híbridos han mostrado mejoras significativas en comparación con otros sistemas. Un estudio evaluó diferentes tipos de CV, con alto y bajo contenido de  $\text{SO}_3$ , en pastas híbridas con un 30% de CP y un 70% de CV, concluyendo que las CV con alto contenido de  $\text{SO}_3$  (>5%) producen eflorescencias que reducen la resistencia a la compresión y la durabilidad [85]. Otros estudios, como el de Millán-Corrales y cols. [86] y Qu et al. [87] demostraron que los cementos híbridos con un 20-30% de CP, basado en cenizas volantes o escorias de alto horno, y bajo contenido de activador sólido (3-5%) ofrecen buena resistencia mecánica a temperatura ambiente y alta temperatura, superando incluso al cemento Portland y los CAA en algunos casos. En general, los cementos híbridos han ganado interés debido por su resistencia a altas temperaturas, baja permeabilidad, buena durabilidad y menor impacto ambiental. Además, muestran un buen desarrollo de sus propiedades mecánicas a edades tempranas, lo cual, según Palomo y et al. [80], se debe a la formación de mezcla de geles con características complementarias.

## CAPÍTULO 3

### METODOLOGÍA EXPERIMENTAL



**Figura 5.** Esquema general de etapas del procedimiento experimental.

## 3.1 Materiales

### 3.1.1 Cemento de sulfoaluminato de calcio

Se utilizó un cemento de sulfoaluminato de calcio comercial (Fraguamax) de grupo cementos chihuahua (GCC), como fuente de clinker.



**Figura 6.** Cemento de sulfoaluminato de calcio (CSA).

### 3.1.2 Escoria Granulada de alto horno

La escoria granulada de alto horno EAH (ASTM C989-09) [88] empleada, proveniente de la industria acerera Altos Hornos de México (AHMSA), ubicada en Monclova Coahuila, México. Cuando se pretende utilizar la escoria de alto horno, como material cementante, existen diversos factores a considerar para verificar su reactividad. Algunos de estos criterios son: la fracción amorfa, composición química, tamaño de partícula o finura (Ver Figura 7). Otras características importantes con que deben contar las escorias son el índice de hidraulicidad el cual debe tener un valor mayor a 1 y el índice de basicidad el cual debe tener un valor debe ser mayor a 1.4, de esta forma se puede saber si su composición química es adecuada para utilizarse como material cementante. La siguiente expresión muestra el cálculo para determinar el índice de basicidad (1) y el índice de hidraulicidad (2) [89].

$$P = \frac{C+M}{S+A} \quad (1)$$

$$F = \frac{C+M+A}{S} \quad (2)$$

Donde:

P = Índice de Basicidad

C = % contenido de Calcio

M = % contenido de Magnesio

S = % contenido de Silicio

A = % contenido de Aluminio

F = Índice de Hidraulicidad



**Figura 7.** Escoria de alto horno (EAH).

### 3.1.3 Ceniza Volante

La ceniza volante empleada en este trabajo fue una ceniza volante clase F, donada por CEMEX, Monterrey, México. De acuerdo con especificaciones establecidas en la norma (ASTM C618-03) [38], la suma de sus óxidos principales debe ser mínimo del 70%, en la Tabla 2, así mismo se muestran los requerimientos de los porcentajes de los elementos que conforman los diferentes tipos de cenizas volantes, de acuerdo con normativa y los resultados de la composición química de la CV empleada. La Figura 8 muestra la apariencia de la CV.

**Tabla 2.** Clasificación de la CV.

Composición química	Clase	
	F	C
% min		
SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70	50
SO <sub>3</sub>	5.0	5.0



**Figura 8.** Ceniza volante (CV).

#### **3.1.4 Microsílice**

Se empleó una microsíllice no densificada (ASTM C1240-05) [90] marca Norchem comercial (Ver Figura 9). Según las especificaciones técnicas del fabricante, la microsíllice contiene aproximadamente un 94% de  $\text{SiO}_2$  y tiene retenido en la malla 325 ( $45\ \mu\text{m}$ ) del 1.91%. La densidad reportada varía entre  $2.56$  y  $3.52\ \text{g/cm}^3$  y su área superficial es de  $22.5\ \text{m}^2/\text{g}$  ( $225.000\ \text{cm}^2/\text{g}$ ) [91], superando los requerimientos de la normativa. En la sección 4.1 (caracterización de materiales) de este documento, serán mostrados los resultados de la caracterización de los materiales, los cuales fueron corroborados por diferentes pruebas, con la finalidad de verificar las especificaciones previamente mencionadas.



**Figura 9.** Microsílice (MS).

#### **3.1.5 Arena caliza**

Se utilizó arena caliza como agregado fino para la fabricación de los morteros, dicho agregado se obtuvo de la zona metropolitana de Monterrey, México. La arena caliza se encuentra constituida principalmente por carbonato de calcio  $\text{CaCO}_3$ . y fue utilizada tal cual fue obtenida, sin necesidad de realizarle algún acondicionamiento adicional.



**Figura 10.** Arena caliza.

### **3.1.6 Activadores**

Para el desarrollo de esta investigación se emplearon varios activadores alcalinos que sirvieron para promover la activación de los materiales de reemplazo.

Silicato de Sodio. Comercial de Silicatos solubles, Monterrey, México, de acuerdo con el análisis químico realizado, tiene 37.82% de  $\text{SiO}_2$  y 11,72% de  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Hidróxido de Sodio. De CTR grado reactivo, de acuerdo con el fabricante tiene un 99% de  $\text{NaOH}$ .

Sulfato de Sodio. Marca Fermont grado reactivo, de acuerdo con las especificaciones del fabricante tiene 99.5% de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Sulfato de Potasio. De CTR grado reactivo, de acuerdo con especificaciones del fabricante 99.95%  $\text{K}_2\text{SO}_4$

Hidróxido de Calcio. De CTR grado reactivo, las especificaciones del fabricante muestra que cuenta con un 95.79%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Agua Bidestilada. Como agua de reacción de las pastas y los morteros de cementos híbridos fabricados.

## **3.2 Procedimiento experimental**

Para llevar a cabo el desarrollo de esta investigación la metodología se dividió en cinco etapas experimentales, las cuales se describen a continuación.

### **3.2.1 Etapa 1. Caracterización de las materias primas.**

Esta etapa consistió en la obtención, preparación y caracterización de las materias primas, mediante diferentes técnicas de caracterización y métodos que serán descritos en la sección 3.3 (Técnicas de caracterización) con la finalidad de conocer propiedades físicas y químicas de cada uno de los materiales empleados. En cuanto a la preparación, la mayoría de los materiales fueron utilizados tal cual se obtuvieron, a excepción de la escoria de alto horno, que al obtenerse de forma granulada requiere de una molienda para obtener un polvo con tamaño de partícula inferior a las 45  $\mu\text{m}$ . Los resultados obtenidos de la caracterización física y química de las materias primas serán descritos en la sección 4.1 del presente documento.

### **3.2.2 Etapa 2. Selección del material activador.**

El objetivo principal en esta etapa consistió en evaluar una variedad de activadores, en sistemas de pastas 30% CSA y 70% CV ó EAH, tal como se detalla en la Tabla 3, para identificar cuáles de estos resultarían con mayor eficiencia en la activación del material de reemplazo. La presencia de estos activadores es crucial, ya que en algunos casos el material podría no activarse sin ellos. De acuerdo con la trabajabilidad observada en la elaboración de las pastas, se estableció una relación líquido/sólido (L/S) de 0.45, y esta relación se mantuvo constante para todas las mezclas posteriores. Las pastas se prepararon de acuerdo con los tiempos de mezclado estipulados en la normativa ASTM C305 [92], y como condiciones de curado se mantuvieron en humedad relativa hasta el tiempo de ensayo. Para cada sistema se fabricaron 4 muestras cúbicas de 25.4 mm, las cuales se sometieron a ensayos de compresión a los 7 días. Este proceso permitió analizar el comportamiento de cada activador y determinar el más adecuado y su porcentaje óptimo.

**Tabla 3.** Proporcionamiento de mezclas etapa 1 (unidades en % en masa)

Cementantes (gr)			Activadores (%)	
CSA	CV	EAH	Agente alcalino	Ca(OH) <sub>2</sub>
	70		Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + NaOH	
		70	2, 4, 6, 7, 8	-
	70		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
		70	2, 4, 6	
30	70		K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2
		70	2, 4, 6	
	70		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	
		70	2, 4, 6	

De acuerdo con lo observado en los resultados de resistencia a la compresión obtenidos, se seleccionaron los siguientes grupos de activadores 2% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2% Ca(OH)<sub>2</sub> y 2% K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2% Ca(OH)<sub>2</sub> y en caso del grupo de activadores Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> + NaOH mostró mejores resultados el 7%. En el caso del CaCO<sub>3</sub>, se tomó la decisión de eliminarlo debido a que las matrices de las pastas con este activador mostraron alta porosidad en comparación con las pastas con los otros activadores.

### 3.2.3 Etapa 3. Elaboración de sistemas activados.

Esta etapa consistió en la elaboración de mezclas de cementos híbridos con los activadores seleccionados en la etapa 2. con el objetivo de evaluar el efecto de los diferentes agentes activadores en la activación de las pastas de cementos híbridos. Se estudió la cinética de hidratación mediante análisis de calorimetría isotérmica y tiempos de fraguado, en edades tempranas menor a 7 días, los cuales se determinaron utilizando un aparato Vicat y velocidad de pulso ultrasónico (UPV). Además, se realizaron análisis por DRX a las primeras horas de hidratación, para observar fases formadas que tengan una influencia en las propiedades desarrolladas. Las pastas fueron elaboradas con una relación líquido/sólido de 0.45, donde los cementantes fueron considerados como sólidos y aparte los activadores. Las proporciones de las mezclas se presentan en la Tabla 5. Previo al mezclado los activadores se disolvieron en el agua de mezcla, los tiempos de mezclado se llevaron a cabo de acuerdo a la normativa ASTM C305 [93], después del mezclado, las pastas se colocaron en moldes para

elaborar muestras cúbicas de 25.4 mm, posteriormente se desmoldaron a las 24 hr y se llevaron a curado en humedad en un contenedor de plástico sellado para realizar posteriormente ensayos a compresión a las edades de 7, 14, 28, 90, 180, y 365 días, en una máquina de compresión ELE International ADR-Auto V2.0 Range, aplicando una velocidad de carga de 500 N/s propuesta por [94], ya que no existe normativa disponible para este tipo de muestras. Posterior a los ensayos mecánicos, se extrajeron fragmentos de cada sistema a las diferentes edades de ensayo, los fragmentos se colocaron en inmersión en alcohol isopropílico para detener las reacciones de hidratación. La inmersión de las muestras en alcohol se mantuvo durante 4 días [95]. Posteriormente se retiró el alcohol de las muestras y fueron colocadas en un horno a 40°C durante un periodo de 3 días, para evaporar el alcohol que pudiera quedar dentro de la porosidad de la muestra. Después del frenado de la hidratación, se procedió a la preparación de muestras de cada uno de los sistemas para su posterior análisis microestructural. Se prepararon polvos para su posterior análisis por medio de difracción de rayos X (DRX), análisis termogravimétrico (TGA/DTG), espectroscopia infrarroja por transformada de fourier (FT-IR), y muestras pulidas para su posterior análisis por microscopia electrónica de barrido (MEB/EDS). Las diferentes técnicas de caracterización empleadas en esta investigación serán descritas en la sección 3.3 (Técnicas de caracterización) de este documento.

**Tabla 4.** Proporciones de los sistemas activados CH.

Sistema	Relación L/S	Cementantes (gr)			Activador (%)	pH
		CSA	CV	EAH		
CV-SSNH	0.45	30	70		Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> +NaOH	13.89
EAH-SSNH			70			
CV-NSCH			70		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +CaOH	
EAH-NSCH			70			
CV-KSCH			70		K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +CaOH	
EAH-KSCH			70			

#### **3.2.4 Etapa 4. Elaboración de sistemas con adición de microsílíce.**

Una riesgo importante que pudiera surgir al combinar materiales cementantes como los propuestos en esta investigación, es la excesiva formación de etringita, causada por una elevada concentración de sulfatos y una fuente de aluminio procedente de la CV y EAH, tal como se menciona [96,97]. En el caso de los sistemas propuestos en este estudio el CSA es una fuente alta en sulfatos y al incorporar una fuente de sulfato externa mediante los activadores y la fuente de aluminio de los cementantes suplementarios propuestos, se pudiera presentar dicho riesgo en cuanto a la formación de etringita tardía. Debido a lo antes mencionado se planteó introducir MS con la finalidad de prevenir la formación de etringita, mediante diferentes mecanismos, reaccionando con productos de hidratación disponibles ya sea puzolánicamente o reaccionando durante la activación alcalina y de manera física como sitios de nucleación.

En esta etapa se fabricaron pastas de los sistemas activados en las que se implementó un 3% y 5% de microsílíce, con el fin de contrarrestar a largo plazo los posibles efectos adversos de la formación de etringita y evaluar las propiedades mecánicas desarrolladas por estos sistemas activados a largo plazo. De igual manera, estas mezclas fueron elaboradas, de acuerdo con los procedimientos descritos previamente en la etapa 2, tiempos de mezclado, desmoldado, tiempos de curado de 7, 14, 28, 90, 180 y 365 días y curado en humedad. Las proporciones de los sistemas con MS se describen a continuación (Ver Tabla 5).

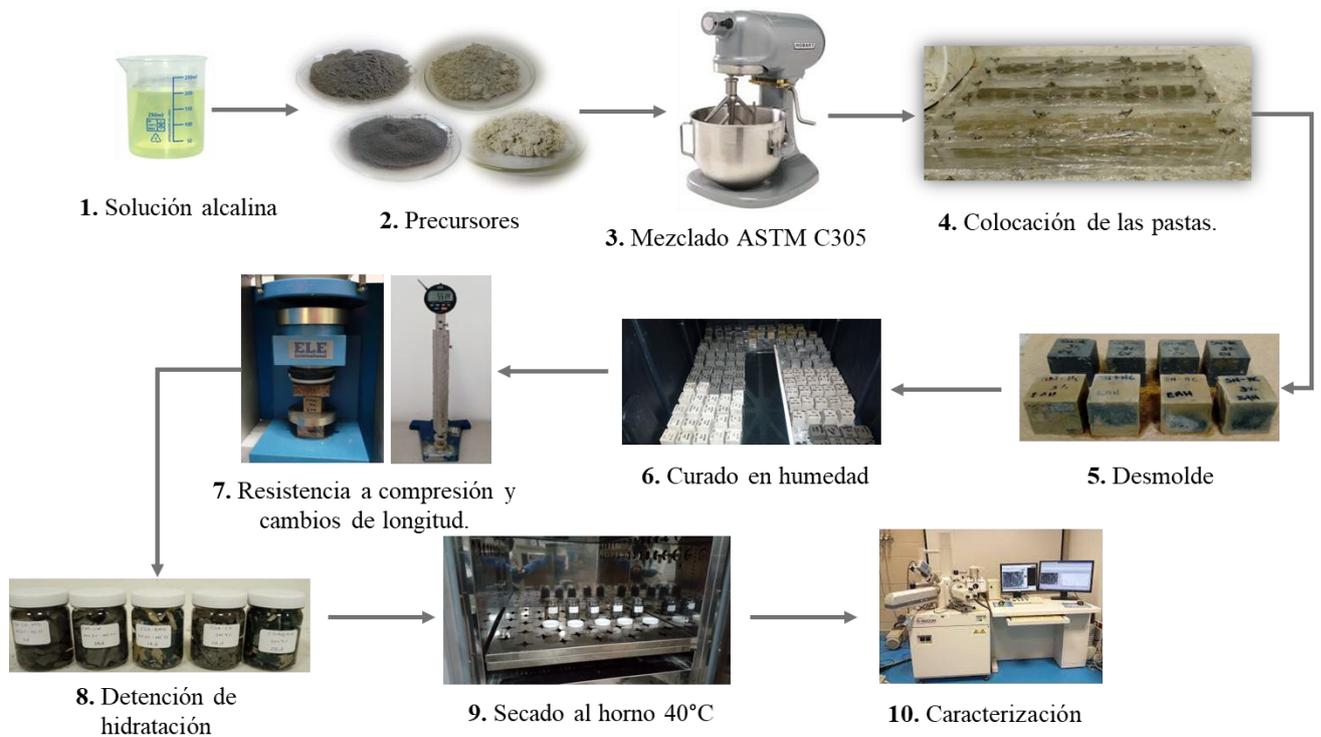
**Tabla 5.** Proporciones de los sistemas híbridos con microsílíce.

Sistema	Relación L/S	Cementantes (gr)				Activadores (%)
		CSA	MS	CV	EAH	
CV-SSHN				70		Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> +NaOH
CV-MS3%-SSHN						
CV-MS5%-SSHN						
EAH-SSHN					70	7%
EAH-MS3%-SSHN						
EAH-MS5%-SSHN						
CV-NSCH				70		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +Ca(OH) <sub>2</sub>
CV-MS3%- NSCH						
CV-MS5%- NSCH	0.45	30	3 y 5			
EAH- NSCH					70	4%
EAH-MS3%- NSCH						
EAH-MS5%- NSCH						
CV-KSCH				70		Ka <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +Ca(OH) <sub>2</sub>
CV-MS3%- KSCH						
CV-MS5%- KSCH						
EAH- KSCH					70	4%
EAH-MS3%- KSCH						
EAH-MS5%- KSCH						

### 3.2.5 Etapa 5. Elaboración de mezclas de mortero.

En esta etapa el principal objetivo consistió en extrapolar las pastas de cementos híbridos a mezclas de mortero, con la finalidad de fabricar un material que pudiera ser utilizado en construcción de una forma más realista. Los morteros se fabricaron manteniendo la misma relación líquido/sólido de 0.45. Los cementantes se mantuvieron con las proporciones descritas en la Tabla 5. En la fabricación de las mezclas de morteros se utilizó arena caliza como agregado fino, la cual se caracterizó de manera previa. Las proporciones de las mezclas de mortero fueron de 1 kg de cementantes por 2.75 kg de arena. El procedimiento de mezclado se realizó, de acuerdo con lo establecido en la norma ASTM C305 [93]. La preparación de las muestras y los ensayos mecánicos se realizaron de acuerdo con lo establecido en la norma ASTM C109 [92]. Posterior al mezclado, las pastas se colocaron en moldes para elaborar muestras cúbicas de 50 mm, posteriormente se desmoldaron a las 24 h y se llevaron a curado en humedad en un contenedor de plástico sellado para realizar posteriormente ensayos a compresión a las edades de 7, 14, 28 y 90 días, en una máquina de compresión ELE International, adicional se fabricaron barras prismáticas de 285 x 25.4 mm para realizar mediciones de cambios de longitud, las barras se fabricaron de

acuerdo con normativa ASTM C490 [98], para verificar la estabilidad dimensional de estos sistemas, las barras se mantuvieron en las mismas condiciones de curado que las muestras cúbicas, se realizaron mediciones de las barras cada semana durante 2 años.



**Figura 11.** Esquema general del procedimiento experimental.

### **3.3 Técnicas de caracterización**

En esta sección se detallan a continuación, las diferentes técnicas de caracterización empleadas en esta investigación. Algunas de estas técnicas se aplicaron tanto para analizar las materias primas, como para examinar la microestructura de los cementos híbridos.

#### **3.3.1 Fluorescencia de Rayos X**

La técnica de fluorescencia de rayos X (FRX), se empleó con la finalidad de determinar la composición química de los materiales en términos de óxidos. En este procedimiento, un haz primario de rayos X, proveniente de una fuente radiactiva, incide sobre la muestra, donde los rayos son absorbidos o dispersados por los átomos del material. Cuando los rayos X se absorben por un átomo, transfiere su energía a un electrón de los orbitales internos, un fenómeno conocido como “efecto fotoeléctrico”. Si la energía de los rayos X es lo suficientemente alta, los electrones se expulsan de esos orbitales, generando vacantes y generando una inestabilidad en el átomo. Para restablecer el equilibrio, los electrones de los orbitales externos se desplazan hacia los internos [99].

Durante esta transición, la energía es liberada en forma de un fotón, cuya magnitud corresponde a una diferencia de energía entre los orbitales correspondientes. Esto genera una emisión de radiación característica del material, ya que su energía es propia de los átomos que lo conforman. Este fenómeno, conocido como fluorescencia, ocurre cuando se reemite radiación de menor energía tras la absorción de radiación de mayor energía. Cada elemento posee niveles electrónicos con energías específicas, lo que permite identificar los elementos presentes en el material [100]. El equipo empleado para realizar esta técnica fue un modelo Epsilon 3-XL, marca PANalytical.

#### **3.3.2 Difracción de Rayos X**

La técnica de Difracción de rayos X (DRX). Hace más de un siglo, Wilhelm Conrad Röntgen descubrió los rayos-X, identificando que su longitud de onda se encuentra en el rango de los angstroms y que poseen la capacidad de penetrar materiales sólidos, lo que permite observar su estructura interna. Este descubrimiento ha sido fundamental para desarrollar y perfeccionar diversas técnicas y herramientas destinadas al análisis de materiales. La técnica de difracción de rayos X se fundamenta

en la dispersión elástica de fotones de rayos X al interactuar con los átomos de una red cristalina, generando interferencia constructiva [101]. La Figura 12 muestra este fenómeno, donde al incidir los rayos-X sobre los planos cristalinos, permiten determinar los espaciamientos de la red utilizando la ley de Bragg, representada por la siguiente ecuación (3):

$$n\lambda = 2d \text{ Sen } \theta \quad (3)$$

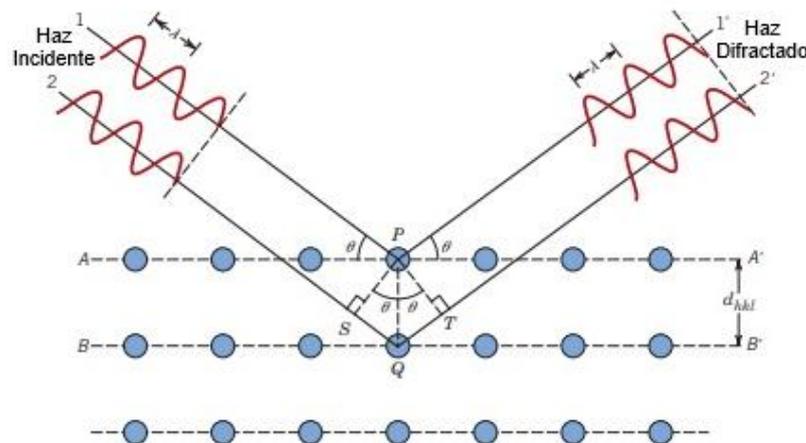
Donde:

$n$  = Número entero (Orden de difracción)

$\lambda$  = Longitud de onda de los rayos X

$d$  = Distancia entre los planos cristalinos

$\theta$  = Ángulo de incidencia de los rayos X



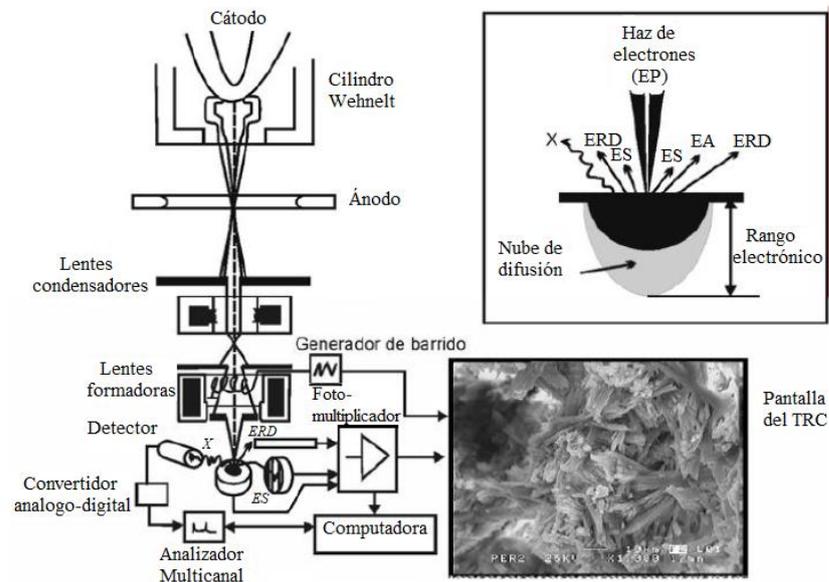
**Figura 12.** Representación esquemática de la ley de Bragg [102].

La difracción de rayos X es un método utilizado para analizar la estructura cristalina de materiales sólidos. Mediante el análisis se genera un patrón característico compuesto por picos (reflexiones), cada uno con intensidades distintas y ubicaciones en ángulos de difracción específicos. Estos ángulos y la posición de los picos se determinan por la simetría y las dimensiones de la celda unitaria del material, siguiendo la ley de Bragg. La intensidad de los picos depende de la naturaleza y número de átomos al interior de una celda unitaria. A medida que los rayos X se difractan por el cristal, un detector mide los ángulos ( $\theta$ ), es posible calcular las distancias entre los planos atómicos ( $d$ ) correspondientes a cada fase cristalina. De este

modo, la técnica de DRX genera patrones con un conjunto de picos con diferentes intensidades que permiten determinar las distintas estructuras cristalinas o incluso la identificación de fases presentes en muestras desconocidas, comparando el patrón obtenido con bases de datos de patrones estándar. En esta investigación, se utilizó la técnica de Difracción de Rayos X para identificar fases y compuestos presentes en los materiales analizados. Empleando un equipo Bruker D8 Advance con un detector Vantec.

### 3.3.3 Microscopia Electrónica de Barrido

La microscopia electrónica de barrido (MEB) es una técnica que se emplea para estudiar la microestructura de los materiales cementantes. La cual permite obtener imágenes con alta resolución y mayor claridad comparada con los microscopios ópticos. El funcionamiento de la técnica se basa en utilizar un haz de electrones primarios (EP), concentrado en un punto de entre 5 y 100 nm de diámetro mediante lentes magnéticas. Al interactuar con la parte superficial de una muestra sólida, los electrones se dispersan o se absorben, produciendo diferentes señales, como electrones retrodispersados (ERD), electrones secundarios (ES), rayos-X, electrones de Auger (EA), entre otras [103,104] (Ver Figura 13).



**Figura 13.** Funcionamiento del Microscopio Electrónico de Barrido [101].

Esta técnica se utilizó tanto para analizar la morfología de las materias primas en polvo empleados en el estudio, como para examinar la microestructura de los

cementos híbridos (CH). En esta investigación se usó un microscopio electrónico de barrido modelo S-4800 de la marca Hitachi, perteneciente al IETcc en Madrid, España.

### **3.3.4 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier**

La técnica de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), es una técnica que se utiliza para identificar compuestos químicos y estudiar la estructura molecular de materiales a través de la absorción infrarroja. El principio fundamental de la FT-IR se fundamenta en la relación de radiación infrarroja con las moléculas, provocando la vibración de sus enlaces moleculares. Estas vibraciones son específicas de los tipos de enlaces presentes y de las estructuras químicas de la muestra en estudio, lo que permite identificar grupos funcionales y analizar la composición química. Los análisis se llevaron a cabo utilizando películas transparentes de los sistemas curados a 28 y 365 días. Para preparar las muestras sólidas, se mezclaron 0.01 g de material con 0.02 g de KBr, homogeneizando la muestra (polvo) en un mortero de ágata. Posteriormente, se formaron pastillas en una prensa manual hidráulica, marca Specac, empleando una carga de 10 toneladas por 5 minutos. Una vez obtenidas las pastillas, fueron analizadas por FT-IR con un rango de  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ , para la identificación de las bandas correspondientes a diferentes tipos de enlaces formados. El análisis se realizó utilizando un equipo NICOLET 6700 de Thermo Scientific, perteneciente al IETcc, Madrid, España.

### **3.3.5 Análisis termogravimétrico**

La técnica de análisis termogravimétrico (TGA-DTG), es una técnica experimental mediante la cual se puede medir la masa de una muestra, con relación a la temperatura. Generalmente, la muestra se calienta gradualmente y se observan variaciones en su peso conforme aumenta la temperatura de manera uniforme. Esta técnica en particular es de utilidad en el estudio de materiales cementantes para monitorear las reacciones de hidratación, en donde se registran cambios de peso a medida que la muestra se calienta a una velocidad constante. En algunas investigaciones de materiales cementantes, se utiliza para monitorear las reacciones de hidratación. En la representación gráfica de TGA, se muestra el peso de la muestra en una curva, mientras que el DTG, que es un análisis complementario, consiste en calcular la primera derivada de la curva de TGA en función de la temperatura, para

determinar la velocidad a la que cambia la masa, estos cambios de masa se producen cuando la muestra pierde material de una o varias formas o reacciona con la atmósfera circundante [101]. El análisis termogravimétrico (TGA-DTG) de las pastas se realizó en muestras en polvo, en un equipo SDT Q600 (del IETcc, Madrid, España). Empleando una rampa de temperatura de 50°C a 1000°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, en atmósfera de nitrógeno, y se emplearon crisoles de platino tanto para la muestra como para la referencia.

### **3.3.6 Distribución de Tamaño de Partícula**

La técnica de distribución de tamaño de partícula (DTP) se utiliza para determinar tamaño promedio como tamaño máximo de partícula en materiales finos, como los polvos. Su principio se basa en la difracción de un rayo láser, donde una muestra de polvo ya sea en seco o suspendida en un líquido no reactivo, como alcohol isopropílico, atraviesa un rayo láser monocromático. De acuerdo con la teoría de Fraunhofer, esto genera un patrón de difracción en el detector, lo que permite calcular la distribución del tamaño de las partículas en el rango indicado. Para este análisis se utilizó un equipo MICROTRAC, modelo S3500 [105].

### **3.3.7 Método Blaine**

Este método se empleó para determinar la finura de los distintos materiales utilizados, midiendo su área superficial específica. En esta investigación, se utilizó un equipo de Blaine manual de la marca (HUMBOLDT), el cual se determina el área superficial mediante el principio de permeabilidad al aire, obteniendo como resultado el área total expresada en cm<sup>2</sup>/g. esta propiedad es fundamental para la evaluación de los materiales en procesos de hidratación y su influencia en las propiedades mecánicas del producto final.

### **3.3.8 Densidad**

La densidad es una propiedad física fundamental de los materiales, ya que influye directamente en su comportamiento y aplicaciones. En este estudio, la densidad se determinó utilizando un Multipycnometro Quantachrome, un equipo de alta precisión que permite medir la densidad real de los sólidos mediante la técnica de

desplazamiento de gas. Este valor es de gran importancia para comprender la estructura interna del material y su relación con otras propiedades físicas y químicas.

### **3.3.9 Calorimetría isotérmica**

La calorimetría (CI) isotérmica es una técnica que implica la medición del calor y la velocidad de producción de calor. Esta técnica es utilizada para investigar diversos procesos, ya que los cambios de entalpía están asociados típicamente con procesos físicos, químicos y biológicos. Una de las aplicaciones más antiguas y comunes de la calorimetría es el estudio de procesos de hidratación del cemento. En esta investigación, para estudiar el calor liberado durante la hidratación de las mezclas en estudio, se fabricaron pastas con una relación líquido/sólido de 0.45, la cual se fijó de acuerdo con la trabajabilidad observada. El ensayo se realizó a una temperatura de 25°C. Tras obtener un equilibrio en el calorímetro, el procedimiento consistió en mezclar 2.25 g de soluciones con agua destilada y 5 g de polvos, durante 3 min, colocando un total de 7.5 g de mezcla. El ensayo se realizó en un calorímetro Thermométrico TAM Air (del IETcc, Madrid, España).

### **3.3.10 Tiempos de fraguado por velocidad de pulso ultrasónico.**

La velocidad de pulso ultrasónico (UPV), se empleó para evaluar el desarrollo de la microestructura durante la hidratación temprana de las pastas, se utilizó un equipo de velocidad de pulso ultrasónico (UPV). Las mediciones de transmisión de ondas ultrasónicas (USWT) se realizaron con un equipo de ultrasonido (Ultra Test IP-8, GmbH) en el IETcc, Madrid, España. Para ello, se llenaron moldes con pastas preparadas mezclando 200 g de CSA-FA o CSA-GGBFS durante 3 min con 90 g de solución activadora. El transmisor piezoeléctrico aplicó ondas ultrasónicas (US) a una frecuencia de 25 kHz y una tensión de 600 V sobre las probetas de 50 mm de altura y 50 mm de diámetro, que contenían dos transductores espaciados a 40 mm. La velocidad de la onda primaria onda P ( $v_p$ , m/s) se registró durante un periodo de 50 horas, con intervalos de 1 minuto, bajo condiciones controladas de laboratorio ( $T = 23$  °C; HR = 60%). Además, la aceleración de la onda P ( $a_p$ ,  $m/s^2$ ) se calculó a partir de la primera derivada de la función de la velocidad de la onda P.

### 3.3.11 Tiempos de fraguado por método Vicat

Los tiempos de fraguado de las pastas fueron determinados mediante la prueba de Vicat, conforme a las especificaciones de la norma ASTM C191 [106]. Para las mediciones, se utilizó un aparato manual Humboldt, realizando pequeñas variaciones en intervalos de 10 minutos. El fraguado inicial se definió cuando la aguja alcanzó una profundidad de penetración de 25 mm, mientras que el fraguado final se determinó cuando la penetración de la aguja se encontraba a 0-5 mm de la superficie de la muestra.

### 3.3.12 Resistencia a compresión

La resistencia a compresión (RC) es un parámetro clave para la evaluar la calidad de los materiales de construcción y también actúa como un indicador sobre calidad de las mezclas en estado endurecido, estando estrechamente vinculada a su durabilidad. Este ensayo es esencial para determinar las posibles aplicaciones y usos del material de interés. Diversos factores influyen en esta propiedad, como la relación agua /cemento, que afecta directamente la porosidad del material, las condiciones de curado y las características físicas de los componentes, entre otros. En este trabajo, este ensayo proporcionó información sobre como las diferentes variables que impactan en las propiedades mecánicas de los sistemas analizados. Las pruebas se realizaron en muestras cúbicas, con una máquina de compresión ELE International ADR-Auto V2.0 Range, con una capacidad de carga de 250 kN.



**Figura 14.** Ensayo de resistencia a la compresión.

El cálculo de la RC se determina mediante la ecuación (3):

$$fm = \frac{P}{A} \quad (3)$$

Donde:

$fm$  = Resistencia a la compresión en MPa.

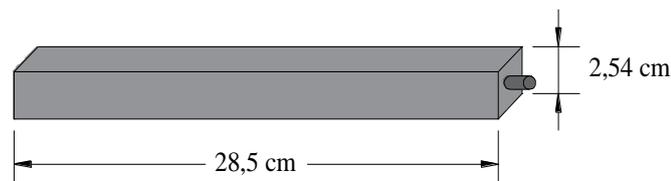
$P$  = Carga máxima en N.

$A$  = Área de aplicación de la carga en  $\text{mm}^2$ .

### 3.3.13 Cambios de longitud

Los cambios de longitud (CL) son una propiedad importante para considerar en los sistemas de morteros es la estabilidad dimensional. En este estudio, se evaluaron los cambios dimensionales de los morteros elaborados, lo cual permitió monitorear la estabilidad dimensional del material, en términos de contracciones y expansiones, a lo largo del tiempo. En matrices cementantes, estos cambios pueden estar influenciados por diversos factores, como la posible formación de productos expansivos (por ejemplo, etringita y reacción álcali-sílice RAS), así como por contracciones por secado y contracción química.

Las probetas se elaboraron y monitorearon conforme a los lineamientos de la norma ASTM C490 [98], utilizando moldes de 25.4 mm x 25.4 mm de sección y 285 mm de longitud. Durante la fabricación de las barras, se colocaron tornillos de acero inoxidable en cada extremo, los cuales se fijaron en el molde para quedar embebidos dentro de las barras. Para medir los cambios dimensionales, se utilizó un comparador de longitud con un micrómetro, siguiendo especificaciones de la norma ASTM C157 [91]. La primera medición (L1) se llevó a cabo 24 horas después del desmoldeo, y las posteriores mediciones se realizaron a las 1, 2, 3, 4, 8, 13, 15, 16, 20 semanas, extendiéndose hasta los 2 años (L2). Antes de cada medición, el comparador fue calibrado con una barra metálica de 250 mm de longitud, (Ver Figura 5).



**Figura 15.** Probeta de mortero para medición de cambios de longitud.



**Figura 16.** Equipo de medición de cambios de longitud.

La variación en los cambios de longitud (Expansiones) de las barras se calculó utilizando la siguiente ecuación (4):

$$L = \frac{L_X - L_i}{G} \times 100 \quad (4)$$

Donde:

$L$  = cambio de longitud a una edad  $X$ , expresado en %.

$L_X$  = lectura de la muestra a una edad  $X$  en el comparador, menos la lectura de la barra de referencia a la misma edad.

$L_i$  = lectura inicial de la barra (muestra) en el comparador, menos la lectura de la barra de referencia en ese mismo tiempo.

$G$  = longitud nominal de calibración, que en este caso es 250 mm.

# **CAPÍTULO 4.**

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **4.1 Etapa 1. Caracterización de materiales**

En esta sección se muestran los resultados que fueron obtenidos de la caracterización de los materiales empleados, con el propósito de identificar sus características físicas y químicas. Esta información sirvió como base para la evaluación de los diferentes productos de hidratación formados en los cementos híbridos diseñados. La caracterización adecuada de los materiales es esencial para comprender su comportamiento durante el proceso de hidratación y para optimizar las propiedades finales de los cementantes desarrollados.

#### **4.1.1 Fluorescencia de rayos X y propiedades físicas de los materiales.**

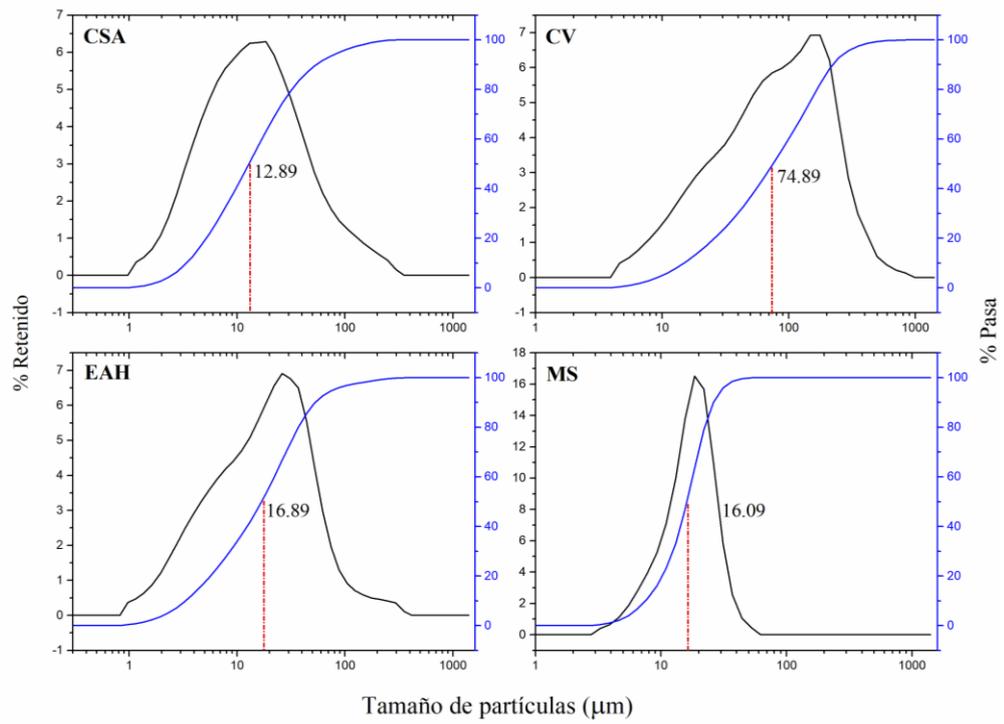
La Tabla 6 presenta la composición química y las propiedades físicas de los materiales cementantes utilizados en esta investigación. La composición química de los materiales se determinó por fluorescencia de rayos X (FRX). Las densidades se determinaron conforme a la norma ASTM C188 [107] por medio de un picnómetro mediante la técnica de desplazamiento de gas, utilizando un multipycnómetro (Quantachrome Instruments). Las áreas superficiales se determinaron según las especificaciones de la normativa ASTM C204 [108], empleando el método por permeabilidad al aire con el aparato de Blaine. Como se mencionó en la (sección 3.2.1) la EAH antes de ser utilizada como material cementante, debe ser sometida a molienda, la cual se efectuó en un molino de bolas, con carga abrasiva de 60 kg, para 4 kg de escoria y un tiempo de 1h 50 min. El índice de basicidad e hidraulicidad presentaron valores de 1.05 y 1.57 respectivamente, indicando que es una escoria básica y que presenta hidraulicidad de acuerdo con lo establecido en la sección antes mencionada.

**Tabla 6.** Composición química FRX (% en peso) y propiedades físicas de los materiales cementantes empleados.

	<b>Óxido (% peso)</b>	<b>CSA</b>	<b>CV</b>	<b>EAH</b>	<b>MS</b>
Composición química	SiO <sub>2</sub>	12.51	76.46	35.96	99.40
	CaO	55.09	5.85	41.71	0.17
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.04	11.50	9.04	-
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.94	2.63	0.63	207 ppp
	MgO	0.88	0.36	5.75	0.15
	SO <sub>3</sub>	13.8	1.44	2.04	520.6 ppp
	K <sub>2</sub> O	0.70	0.86	0.84	-
	TiO <sub>2</sub>	0.68	0.56	2.76	-
	Na <sub>2</sub> O	-	0.14	-	-
Propiedades físicas	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	2.9	2.1	2.8	2.2
	Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	6661	3077	3127	145658

#### 4.1.2 Distribución de Tamaño de Partícula

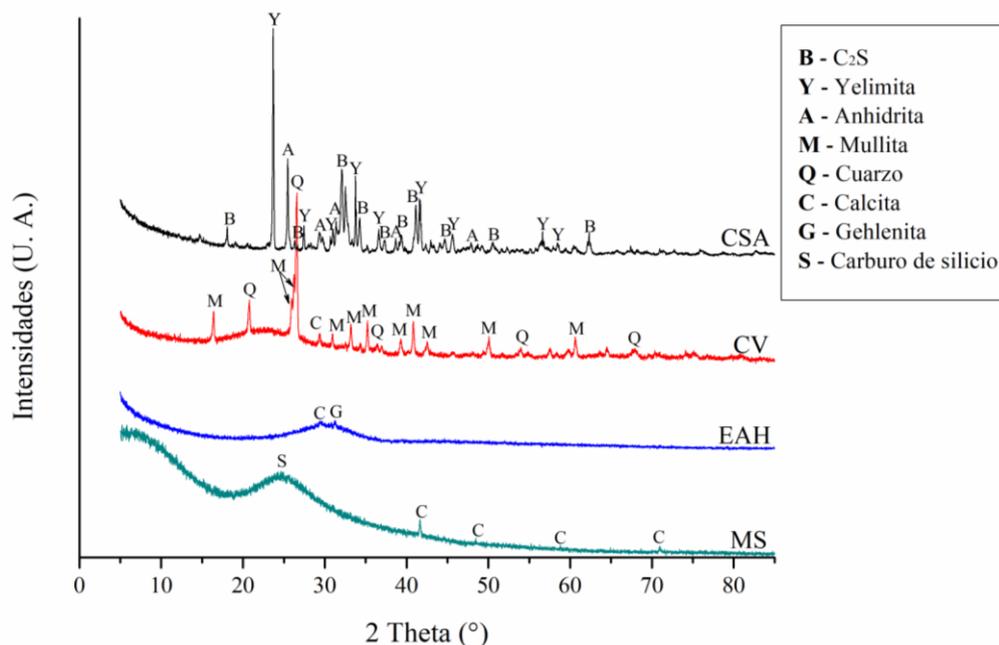
La Figura 17 muestra los resultados de la distribución de tamaños de partículas (DTP) de diferentes materiales empleados, determinada por difracción láser con un equipo Microtrac S3500. Se observa que en el caso del CSA el tamaño de las partículas promedio se encuentra entre los 12.89  $\mu$ , el tamaño promedio de partículas de la EAH se encuentra entre los 16.89  $\mu$ , en cuanto al tamaño promedio de la CV es de 74.89  $\mu$  y la MS 16.09  $\mu$ .



**Figura 17.** Distribución de tamaño de partícula (DTP) del CSA, CV, EAH y MS.

### 4.1.3 Difracción de rayos X

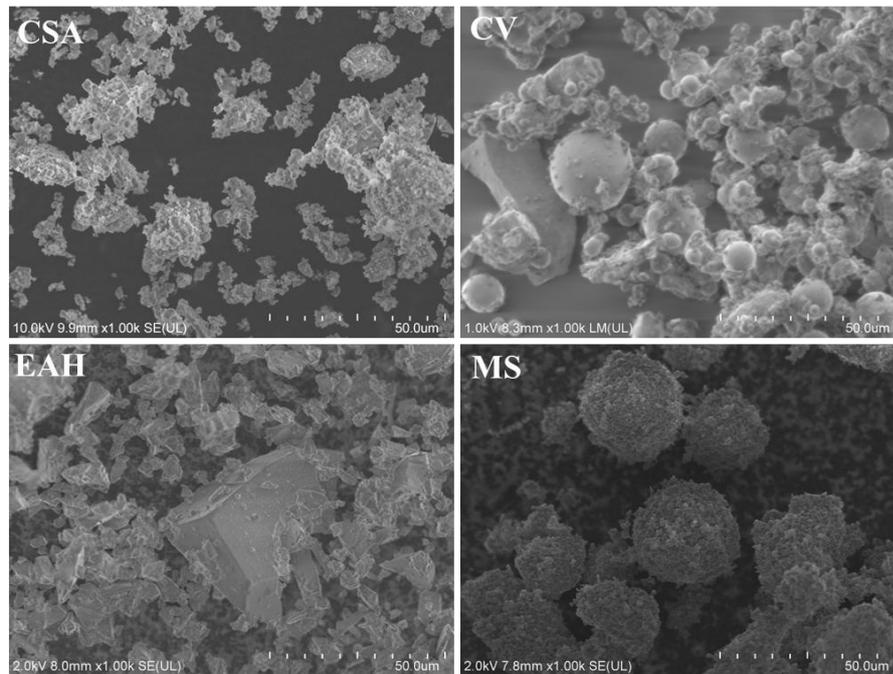
La Figura 18 muestra los resultados de los patrones de DRX de las materias primas, donde se identificaron picos asociados a diferentes fases cristalinas en el CSA principalmente ye'elimita que es su principal constituyente y belita ( $C_2S$ ). Además, estos cementos cuentan con una fuente de sulfato de calcio, la cual puede variar. En este caso como fuente de sulfato de calcio se observó la anhidrita. En el patrón de DRX de la CV, se observó un halo amorfo localizado a valores de 2 Theta ( $^\circ$ ) entre 15 y 30. También se identificaron picos asociados a fases cristalinas como, mullita, cuarzo y calcita. En el caso de la EAH, se observó un halo amorfo localizado a valores de 2 Theta ( $^\circ$ ) entre 25 y 35 que se relaciona con la alta reactividad del material, además se identificaron picos asociados a fases cristalinas como la calcita y gehlenita situadas en la parte superior de dicho halo. [30,36]. En el patrón de MS, se observó un halo amorfo localizado a valores de 2 Theta ( $^\circ$ ) entre 15 y 30, así como picos asociados a fases cristalinas: carburo de silicio y óxido de silicio.



**Figura 18.** Patrones de difracción de rayos X de las materias primas CSA, EAH, CV y MS.

#### 4.1.4 Microscopia Electrónica de Barrido

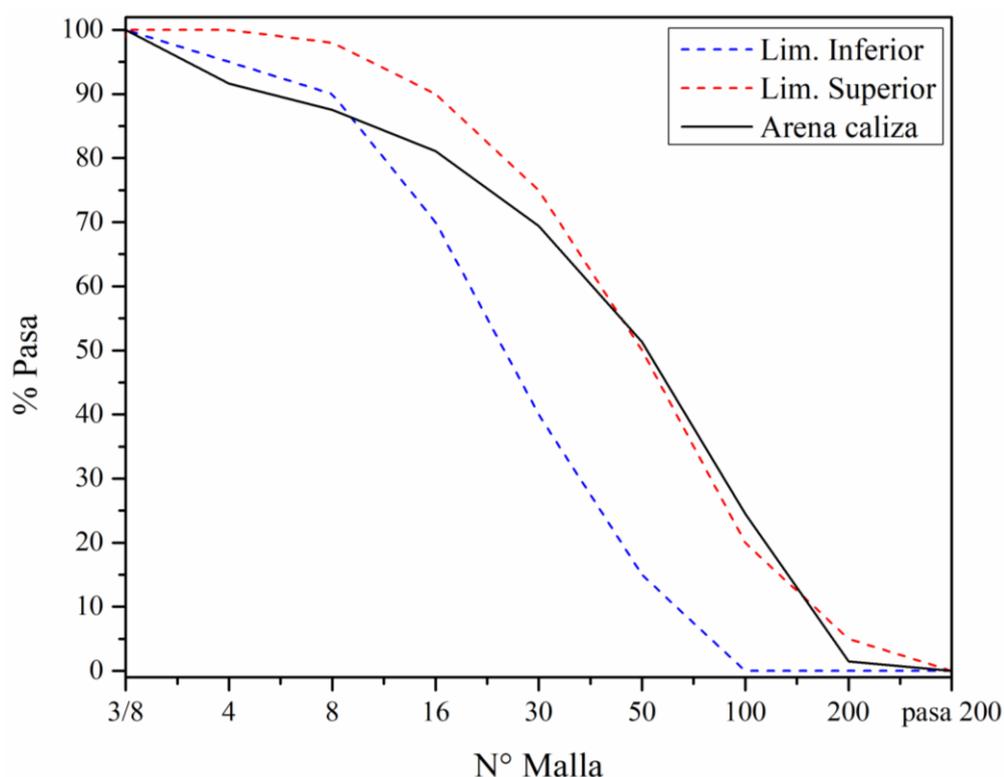
La Figura 19 muestra las micrográficas de MEB de las materias primas CSA, EAH, CV y MS, con una resolución de 1000 aumentos, en las que se puede observar la morfología de cada uno de los materiales. En la micrografía del cemento CSA se observan aglomeraciones de partículas angulares irregulares. Las partículas de EAH muestran una forma angular irregular de mayor tamaño en comparación con las partículas de CSA. En la micrografía de la CV se observan partículas esféricas, típicas de las cenizas volante y algunas trazas de carbón sin quemar como impurezas. La morfología de las partículas de MS presenta una forma esférica, también se pueden apreciar aglomeraciones de estas debido a que su tamaño de partícula es muy pequeño a en comparación de los otros materiales.



**Figura 19.** Imágenes de microscopia electrónica de barrido MEB de las materias primas.

#### 4.1.5 Caracterización de la arena caliza.

El agregado fino utilizado consistía principalmente de  $\text{CaCO}_3$  (piedra caliza) y se empleó tal como se encontró en la zona metropolitana de Monterrey, sin someterlo a ninguna preparación adicional. A continuación, se presentan las tablas que muestran la distribución granulométrica del agregado fino, así como una comparación de los límites superior e inferior recomendados por la norma ASTM C33[109] (Ver Figura 20), y las características físicas de la arena caliza que se muestran en la Tabla 7, como, el peso volumétrico, absorción y densidad, los cuales fueron determinados de acuerdo a normativa ASTM C29 y ASTM C128 respectivamente [110,111].



**Figura 20.** Granulometría del agregado de la arena caliza.

**Tabla 7.** Características físicas de la arena caliza.

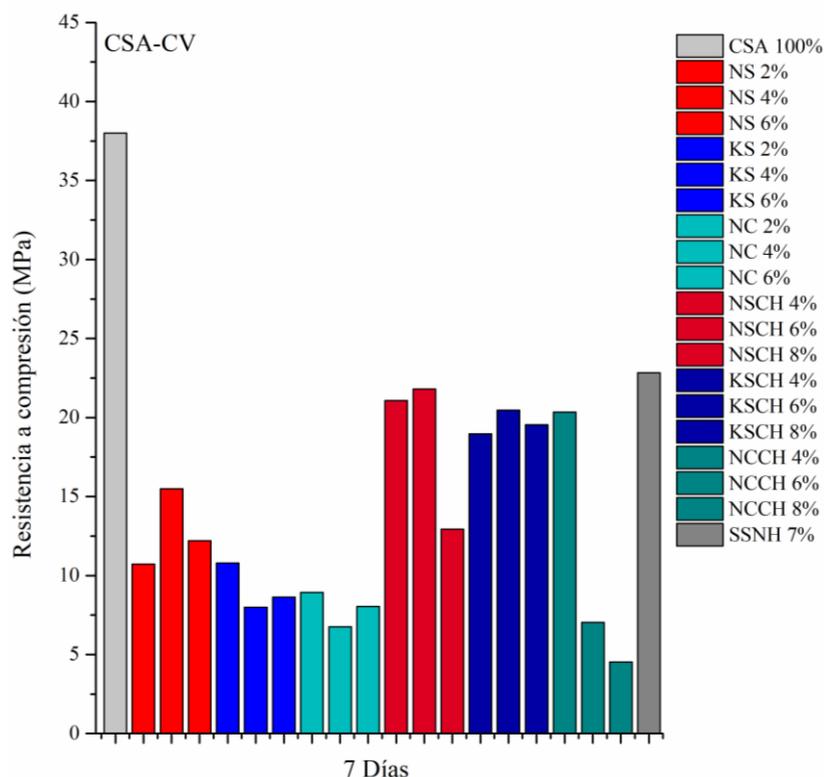
Características	
Densidad ( $\text{g/cm}^3$ )	2.6
Absorción (%)	3.5
Módulo de Finura	3.15

## 4.2 Etapa 2. Selección del agente de activador

Esta etapa presenta los resultados de resistencia a compresión (RC) de los sistemas de pastas preliminares después de 7 días de curado, en los cuales se evaluó una variedad de activadores propuestos (Ver Tabla 4), con el objetivo de promover la activación de la CV y la EAH en los sistemas híbridos. En la Figuras 21 y 22, los resultados mostraron, en general, que los sistemas activados presentaron valores de RC inferiores comparados con el sistema CSA 100%. Este efecto puede atribuirse a la disminución en la cantidad de clínker, ya que los sistemas de pastas activados contienen un reemplazo de hasta un 70% de CSA por CV o EAH.

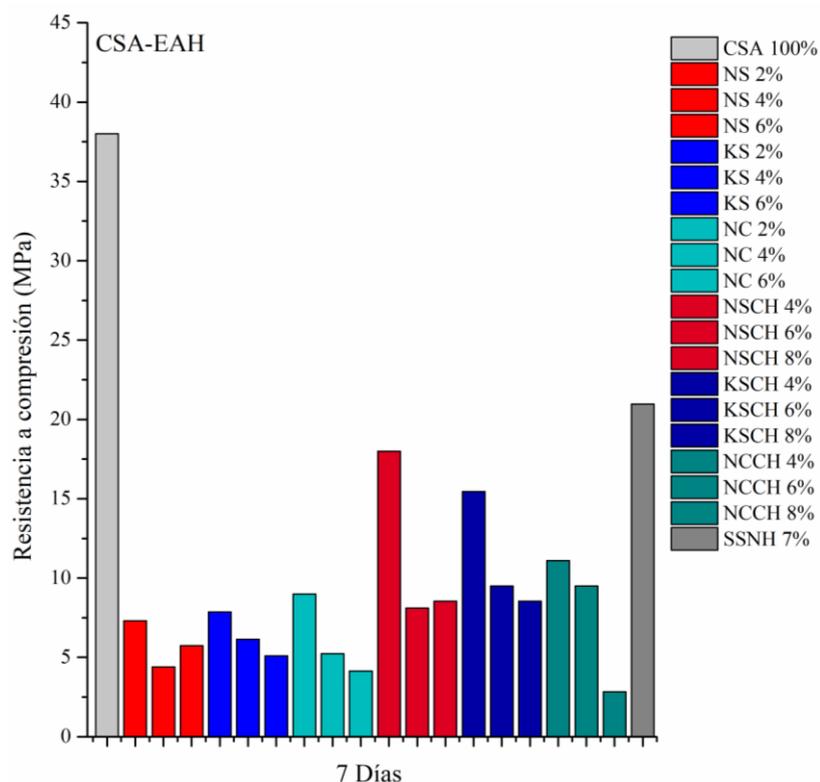
En cuanto a los sistemas activados, se observaron valores de RC inferiores en aquellos con un solo activador en comparación con los sistemas que utilizaban dos grupos de activadores. Los resultados que se muestran en la Figura 21 indicaron que, el sistema activado con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (NS) con el 4% mostró el mejor resultado de resistencia a la compresión, con valor de 15.4 MPa, en comparación con los sistemas con 2 y 6%. En los sistemas activados con  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (KS) y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (NC) los mejores resultados de resistencia se observaron en los sistemas con un 2% de activador, con valores de 10.7 y 9 MPa respectivamente.

Para los sistemas con dos grupos de activadores, representados en la Figura 21, se observó un mejor desempeño general, con un incremento de resistencia mecánica superior al 70%. En particular, los sistemas activados con NSCH y KSCH al 4 y 6 % mostraron un rendimiento superior, mientras que el grupo de activadores NCCH, el sistema con 4% presentó un mejor desempeño en comparación con los sistemas al 6 y 8 %. Finalmente, el grupo de activadores SSNH al 7% alcanzó un valor de resistencia a compresión de 23 MPa, superando a los otros grupos de activadores y a los sistemas con un solo activador.



**Figura 21.** Sistemas preliminares CSA 30% - CV 70% a 7 días de curado.

Los resultados presentados en la Figura 22, referentes a los sistemas híbridos activados de EAH, indican que los sistemas con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (NS),  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (KS) y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (NC) con 2% alcanzaron los mejores valores de resistencia a compresión (RC), con valores de 7.3, 7.8 y 9 MPa, respectivamente, en comparación con los sistemas activados con 4 y 6%. De igual manera los sistemas con dos grupos de activadores, los sistemas activados con NSCH 4%, KSCH 4% y NCCH 4%, mostraron un rendimiento superior, con incremento en sus valores de resistencia del 146, 96 y 23 %, respectivamente, comparados con los sistemas activados con 6 y 8%. Asimismo, el sistema activado con SSNH al 7% presentó un valor de resistencia a la compresión de 21 MPa, superando tanto los sistemas con otros grupos de activadores como a los sistemas con un solo activador.



**Figura 22.** Sistemas preliminares CSA 30% - EAH 70% a 7 días de curado.

#### 4.2.1 Discusión de resultados. Etapa 2

Una aportación importante en esta investigación fue emplear la menor cantidad de agente activador sin afectar las propiedades mecánicas de los sistemas híbridos activados. De acuerdo con los resultados obtenidos se seleccionaron los grupos de activadores  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2$  4% y  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2$  4%, dejando de lado el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , debido a que se observaron matrices altamente porosas, esto se observó tanto en los sistemas con CV como en los sistemas con EAH. Con respecto al grupo de activadores de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$  se utilizó como comparativa, ya que son de los activadores que más se emplean para la activación de cementantes de acuerdo con la literatura [10,15,112]. De este grupo de activadores el porcentaje que mostró los mejores resultados fue el 7%, comparado con 6% que presentaba un retraso en el fraguado hasta las 48 h y 8% que presentaba un fraguado rápido, sin permitir su colocación. Realizando una comparativa entre los sistemas activados de CV y los sistemas de EAH, se pudieron observar valores de resistencia a compresión inferiores en los sistemas con EAH, este es un comportamiento ya conocido debido a que la EAH requiere de mayor tiempo para promover su activación y desarrollo reacciones de hidratación en comparación con la CV, además de requerir mayor alcalinidad para

promover su activación [71]. Esto se pudo corroborar con el sistema de EAH activado con SSNH 7%, que fue el sistema con mayor porcentaje de activador.

### 4.3 Etapa 3. Cinética de hidratación

#### 4.3.1 Calorimetría isotérmica y tiempos de fraguado por UPV

En esta sección se muestran los resultados de calorimetría isotérmica, la cual proporciona información sobre la formación de fases hidratadas mediante la liberación de calor durante el proceso de hidratación de pastas de cemento CSA 100% y las pastas de cemento híbrido activadas CH, con diferentes grupos de activadores. Así como los resultados de mediciones de velocidad de pulso ultrasónico UPV. En comparación con los resultados de calorimetría isotérmica, las curvas se dividieron en diferentes etapas o periodos, en el caso de las curvas mostradas por UPV, se observa para cada uno de los sistemas un comportamiento similar, pero con tiempos un poco desfasados con respecto a los de calorimetría isotérmica. Varios autores han destacado una correlación entre los resultados de la UPV y los obtenidos mediante calorimetría isotérmica [113–115].

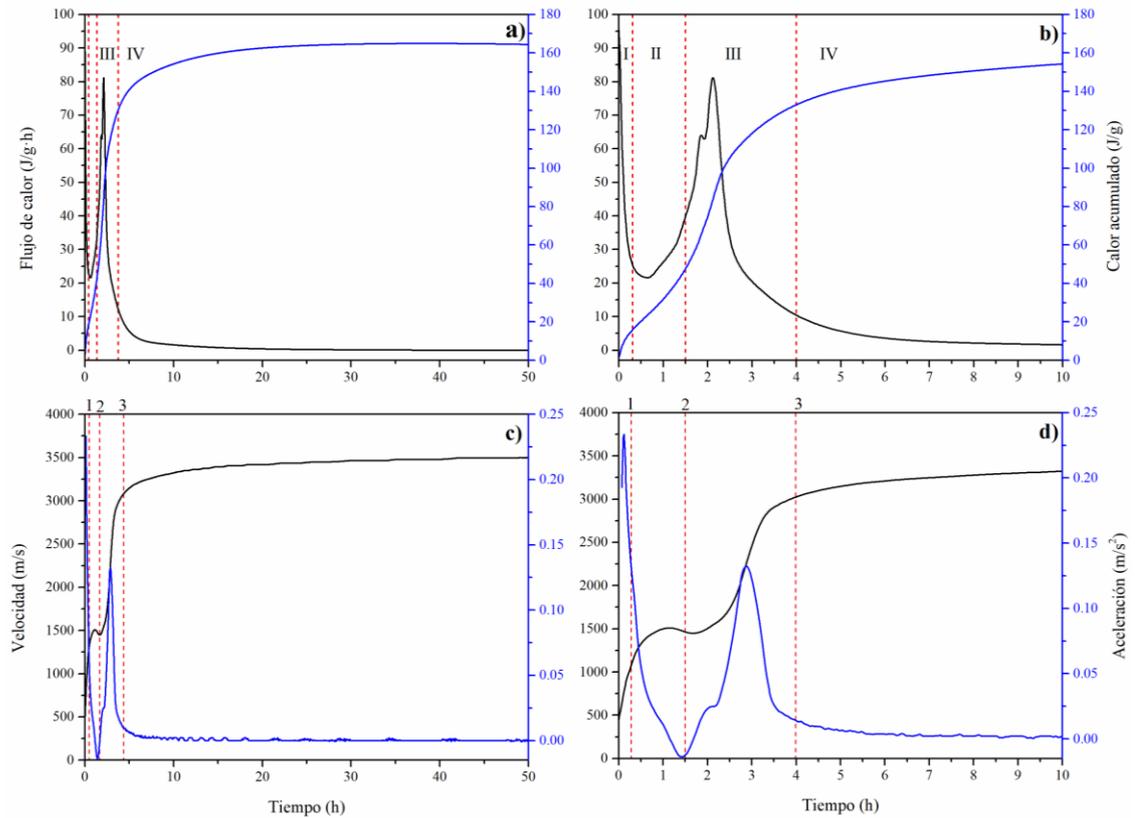
La (UPV), es una técnica empleada para supervisar el proceso de hidratación inicial del cemento, ofreciendo información importante sobre el fraguado y la densificación del material. Las curvas de velocidad de la onda P ( $v_p$ ) representan las reacciones de hidratación del cemento. La primera derivada de la curva, denotada como  $p$ , que refleja la aceleración de la onda P ( $a_p$ ), identifica el valor máximo de una reacción química. La presencia de múltiples picos en estas curvas indica la existencia de diversas reacciones o distintas etapas de una reacción específica [113,116].

En la Figura 23 se observa el flujo de calor y UPV del sistema CSA 100%. En la Figura 23(a), se observó que la liberación total de calor a las 50 h fue de 165 J/g, siendo este el sistema con la mayor liberación de calor total y mayor velocidad de 3319 m/s (Ver Figura 23c), en comparación con las pastas activadas con SSNH 7%, NSCH 4% y KSCH 4% tanto de CV como EAH. En la Figura 23(b) se observan las primeras 10 horas de hidratación, donde se presentaron varias señales que han sido reportadas en este tipo de cementos [117,118]. Periodo (I) periodo inicial, donde ocurre una disolución de una cantidad de cemento al tener contacto con el agua, propiciando la formación de fases hidratadas en los primeros minutos; La primera señal apareció a los 15 minutos. De igual manera en UPV a las primeras 10 horas de hidratación (Ver

Figura 23c) desde el origen hasta el punto 1 a los 15 min el valor de UPV se elevó hasta 1520 m/s, indicando una primera señal.

Periodo (II), inducción o desaceleración, en el cual sucede una disminución en el calor liberado dando lugar a una menor disolución de ye'elimita. Durante este periodo en la Figura 23(b) se observó una disminución en el calor liberado, y en la curva de UPV (Ver Figura 23c) dicho periodo se observó aproximadamente a las 1.5 h, mostrando una disminución en los valores de velocidad 1426 m/s, este comportamiento indicó una ralentización de las reacciones de hidratación.

Seguido se presentó el periodo (III) de aceleración, en la Figura 23(b) se observó un hombro a los 1.8h, indicando el inicio de reacciones de hidratación hacia el pico principal que se presentó a las 2.1 h, el cual corresponde al fraguado de la pasta de cemento CSA. Mientras que en la curva de aceleración (Ver Figura 23d) dicho hombro se presentó a las 2 h y el pico principal a las 2.8 h entre los puntos 2 al 3 con un poco de desfase en tiempo, estas señales presentaron un aumento en la velocidad de 1520 m/s y 2942 m/s respectivamente. En este punto se pudo observar que, tanto en la curva de flujo de calor como en la curva de aceleración, dicho sistema alcanzó su punto máximo, lo que indica una mayor actividad de reacciones de hidratación. En este momento se produce una mayor hidratación de la ye'elimita, lo que da lugar a la formación de etringita, el principal producto de hidratación formado en los CSA, responsable del fraguado y endurecimiento de la pasta [119]. Finalmente, después de las 4 h se observó una estabilización de las reacciones de hidratación tanto en las curvas de calorimetría isotérmica como en las curvas de UPV.



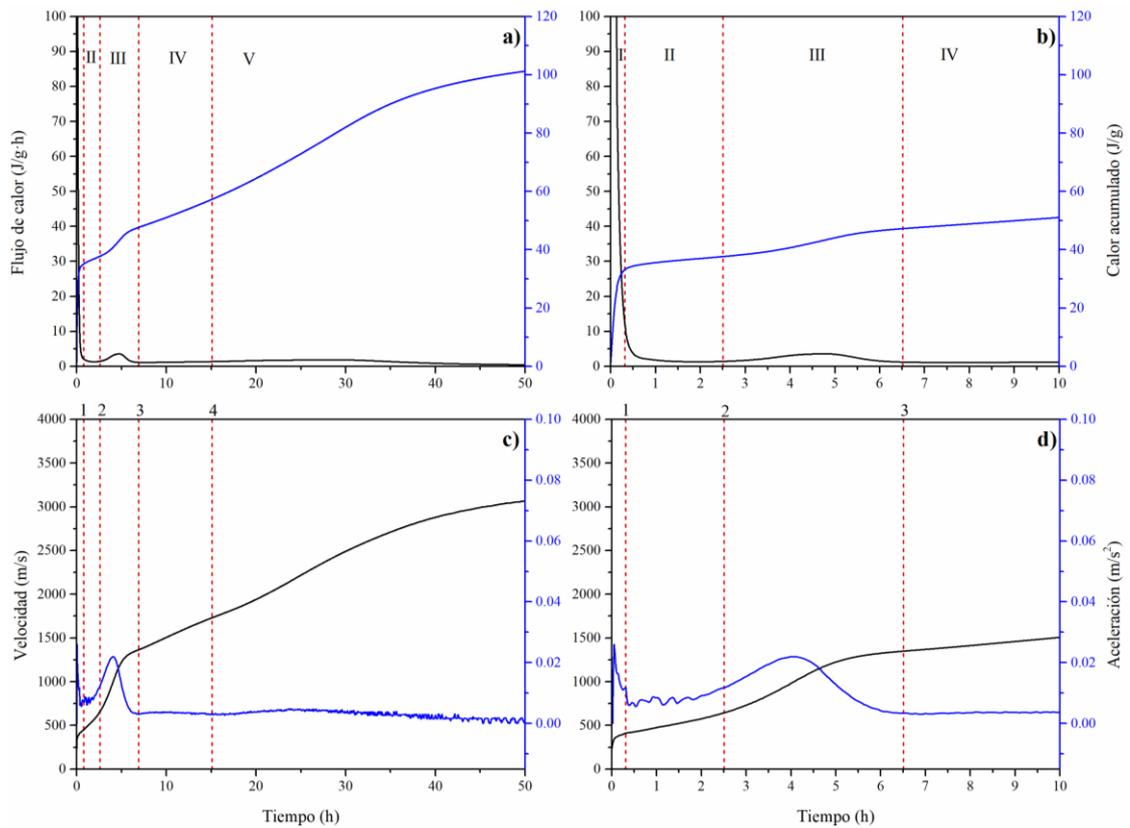
**Figura 23.** Sistema CSA 100%: (a) calor y flujo de calor; (b) ampliación; (c) curvas de velocidad y aceleración de impulsos ultrasónico; (d) ampliación.

En la Figura 24 y Figura 25 se muestran los resultados de flujo de calor y UPV de los sistemas CV-SSNH 7% y EAH-SSNH 7% respectivamente. Los resultados mostraron que las curvas de flujo de calor de estos sistemas presentaron una tasa de calor inferior y un retraso en cada uno de los periodos de hidratación en comparación con el sistema CSA 100% y los sistemas activados con NSCH 4% y KSCH 4% de CV como EAH. La Figura 24(b) muestra el calor total liberado después de 50 horas fue de 101 J/g, aproximadamente 30% menor que el sistema CSA 100%, mientras que en la Figura 24(c) se observó una velocidad total de 3061 m/s a las 50 horas.

En el caso de la Figura 24(b) muestra de manera detallada las primeras 10 horas del sistema CV-SSNH 7%. En este sistema el periodo inicial se presentó a los 20 min, 5 minutos más tarde que el sistema CSA 100%, En la curva de UPV a las primeras 10 horas de hidratación (Ver Figura 24(d)) se observó una señal a los 20 min y un aumento en el valor de velocidad a 410 m/s, que concuerda con el comportamiento en la curva de calor.

Posteriormente, la curva de calor liberado presentó una disminución del flujo de calor hasta las 2.5 h, de igual manera en la curva de UPV se presentó una disminución en la curva de aceleración situada entre los puntos 1 y 2, indicando una desaceleración en las reacciones de hidratación correspondiente al periodo de inducción. Seguido del periodo de inducción, en la Figura 24(b) se observó una señal a las 4.8 h correspondiente al periodo (III) de aceleración. De igual manera en la Figura 24(d) esta misma señal se pudo observar en la curva de aceleración entre el punto 2 y 3, alcanzando su punto máximo, acompañado de un aumento de velocidad de 1340 m/s a las 4.8 h.

Después del periodo de aceleración, en la Figura 24(a) este sistema presentó un segundo periodo de inducción periodo (IV), con una disminución en el flujo de calor, prolongándose hasta las 15 h, este comportamiento también se observó en la curva de aceleración de la Figura 24(c), hasta las 15 h. Posteriormente, la Figura 24(a) presentó un aumento en el calor liberado a las 28 h, este aumento dio lugar a un segundo periodo de aceleración periodo (V), mientras que en la curva de aceleración se observó a las 25 h entre el punto 4 y 5, en este punto se observó un aumento en la velocidad a 1929 m/s. Posteriormente después de las 40 horas la curva de calor de la Figura 24(a) y la curva de aceleración de la Figura 24(c) presentó una estabilización de las reacciones de hidratación.

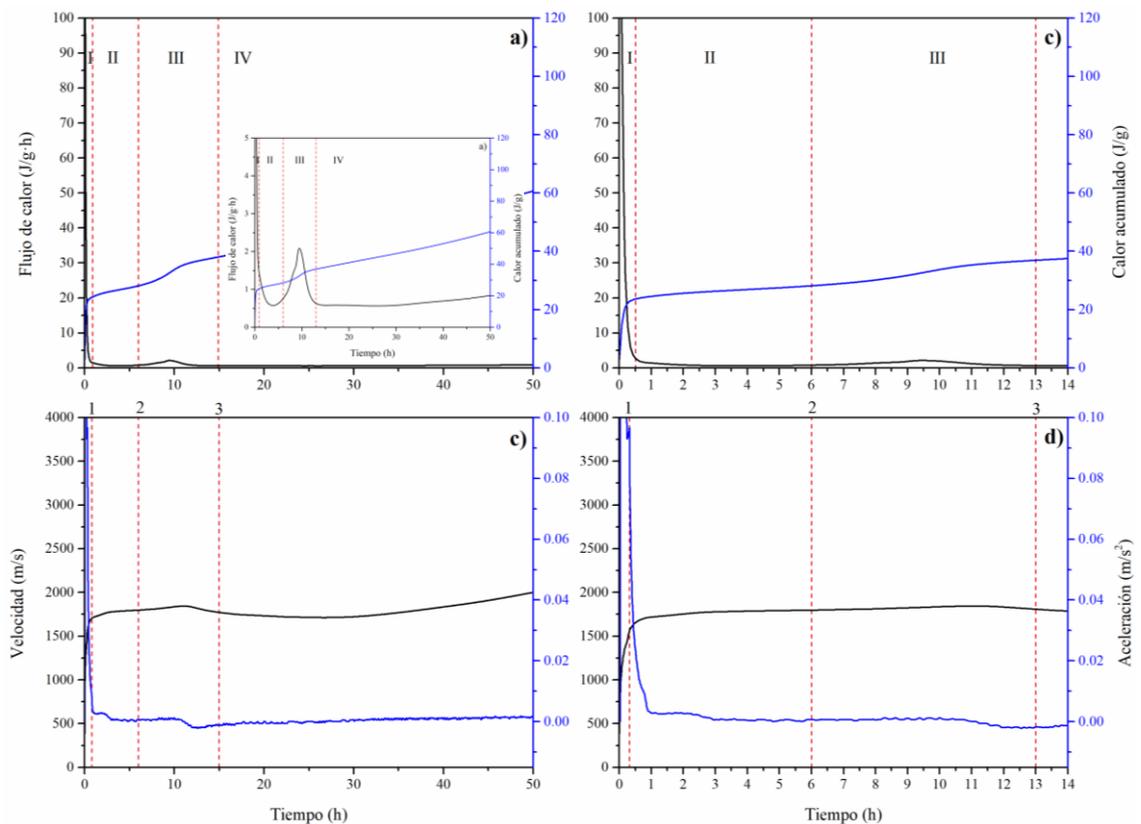


**Figura 24.** Sistema CSA-CV-SSNH 7%: (a) calor y flujo de calor; (b) ampliación; (c) curvas de velocidad y aceleración de impulsos ultrasónico; (d) ampliación.

Por otro lado, el sistema EAH-SSNH 7% en la Figura 25(a) después de 50 horas, el calor total liberado fue de 61 J/g, mientras que en la UPV (Ver Figura 25c) se observó una velocidad total de 2000 m/s a las 50 horas. En la Figura 25(b) en las primeras 10 h de hidratación se observó que el periodo inicial se presentó a los 18 min, de igual manera en UPV (Ver Figura 25(d) en las primeras 10 horas de hidratación se observó un aumento en la velocidad de 1670 m/s en el mismo tiempo situado desde el origen hasta el punto 1. Después en el Periodo II de la Figura 25(b) hasta las 6 horas, se presentó un periodo de inducción indicando una disminución en el flujo de calor, en el caso de la UPV (Ver Figura 25(d)) este mismo comportamiento se pudo observar entre el punto 1 y 2, aunque no de manera tan detallada.

En el periodo (III) de la Figura 25(b) se observó una señal correspondiente al periodo de aceleración a las 9.5 h, mientras que en la Figura 25(d) en la UPV dicha señal se presentó del punto 2 al 3 donde el aumento de velocidad fue de 1852 m/s. Después del periodo de aceleración la curva de flujo de calor presento una disminución en el periodo (IV) (Ver Figura 25(a)), este mismo comportamiento se pudo observar

en la curva de velocidad (Ver Figura 25(c)) después del punto 3 y hasta las 50 horas de hidratación. En cuanto al comportamiento de la curva de calor acumulado de la Figura 25(a), como la curva de velocidad de la Figura 25(d), muestran un comportamiento de forma ascendente hasta las 50 horas, que pudiera ser indicativo de que existen reacciones de hidratación posteriores a este periodo de tiempo, lo cual correspondería a un segundo periodo de inducción, periodo (V), similar al mostrado por el sistema de CV-SSNH 7% (Ver Figura 24(a)) con el mismo activador.



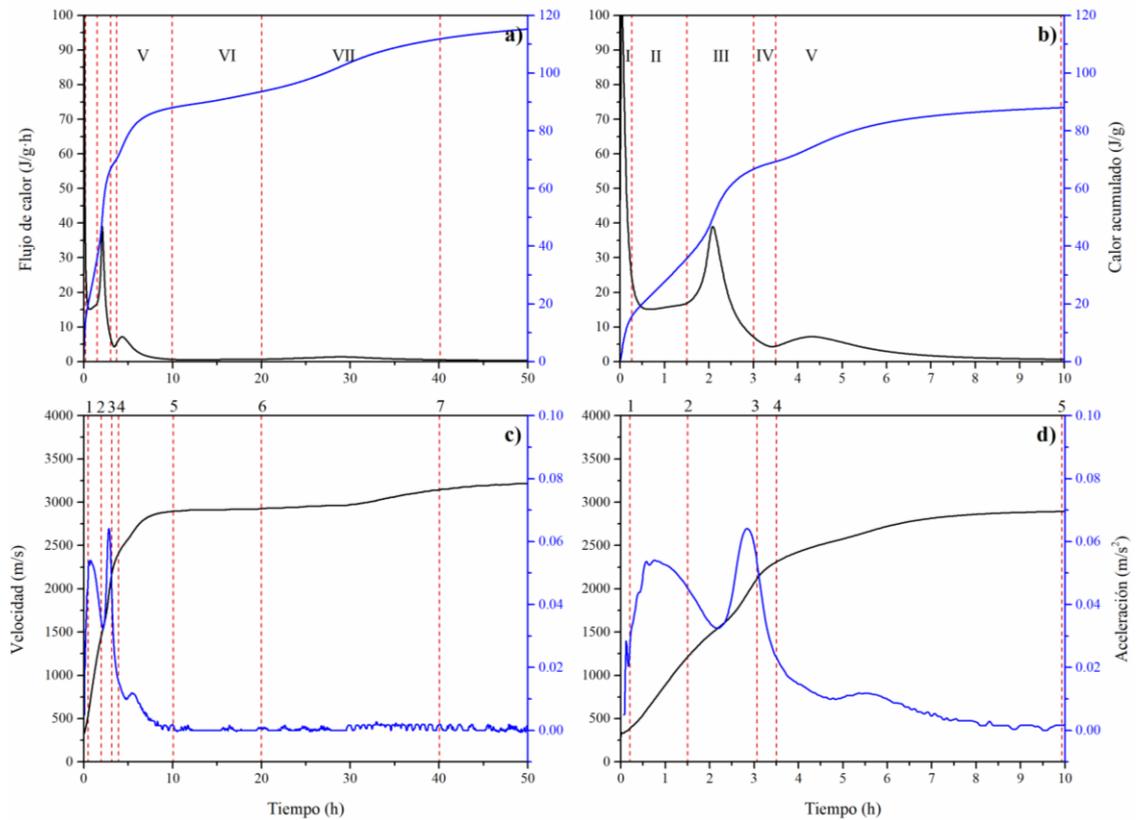
**Figura 25.** Sistema CSA-EAH-SSNH 7%: (a) calor y flujo de calor; (b) ampliación; (c) curvas de velocidad y aceleración de impulsos ultrasónico; (d) ampliación.

Las Figura 26 y Figura 27 presenta los resultados de flujo de calor y UPV de los sistemas CV-NSCH 4% y EAH-NSCH 4%. En la Figura 26(a), se observa que la liberación total de calor a las 50 h fue de 115 J/g, y una velocidad total de 3200 m/s a las 50 h Figura 26(c). En la Figura 26(b) se observan las primeras 10 horas de hidratación, donde se presentan diferentes señales que indican los diferentes periodos de hidratación. La primera señal se presentó a los 17 min periodo (I). De igual manera en UPV en las primeareas 10 horas de hidratación (Ver Figura 26(d)) la primera señal

se observa desde el origen hasta el punto 1 a los 15 min, mostrando un aumento de velocidad de 335 m/s, seguido de este periodo, aproximadamente hasta las 1.5 h se presentó un periodo (II) de inducción en la Figura 26(b), en el caso de la UPV este comportamiento se observa en la curva de aceleración de la Figura 26(d) entre los puntos 2 y 3, aproximadamente hasta las 2.5 horas.

La segunda señal observada en la Figura 26(b) se presentó a las 2.09 h en el periodo (III), en el caso de la Figura 26(d) se detecta una señal a 1.11 h previo al pico principal que se aprecia a las 2.7 h en la curva de aceleración, mostrando un aumento de velocidades de 1547 m/s y 2482 m/s respectivamente, este comportamiento pareciera concordar por lo mostrado en la UPV del sistema CSA 100%. Nuevamente tanto la curva de flujo de calor como en la UPV presentaron una disminución en el calor liberado periodo (IV) hasta las 3.5 h (Ver Figura 26(b)) y una disminución en la curva de aceleración hasta las 4.7 h (Ver Figura 26(d)).

Seguido del segundo periodo de inducción (IV) la curva de flujo de calor de la Figura 26(b), mostró una tercera señal menos intensa a las 4.4 horas, correspondiente a un segundo periodo de aceleración (V). De igual forma en la UPV se observa la misma señal en la curva de aceleración a las 5.4 h y un aumento de velocidad 2893 m/s entre los puntos 4 y 5, (Ver Figura 26(d)). Posterior a la tercera señal que presentó este sistema, después de las 7 horas aproximadamente tanto. La curva de flujo de calor como la curva de aceleración en la UPV mostraron una estabilización hasta las 50 horas de hidratación.



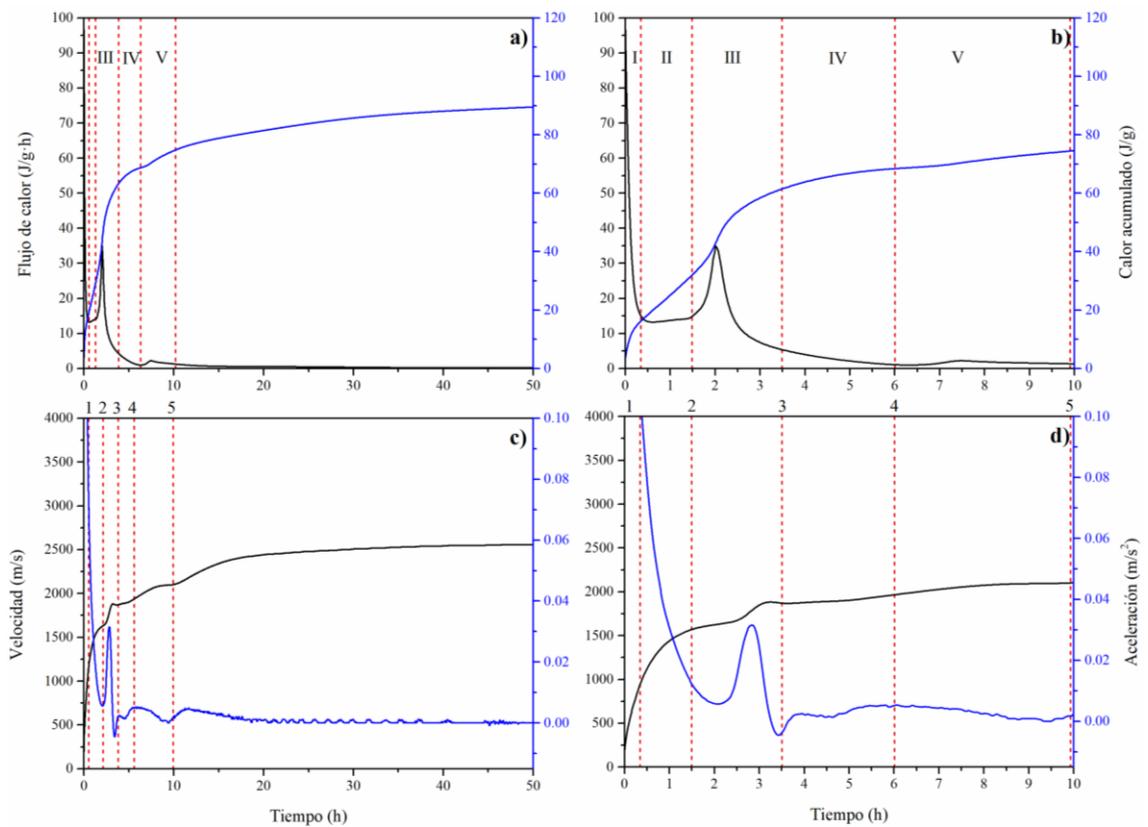
**Figura 26.** Sistema CSA-CV-NSCH 4%: (a) calor y flujo de calor; (b) ampliación; (c) curvas de velocidad y aceleración de impulsos ultrasónicos; (d) ampliación.

En tanto, el sistema EAH-NSCH 4% de la Figura 27(a), presentó una liberación total de calor a las 50 horas de hidratación fue de 89 J/g, y en el caso de la UPV presento un aumento de velocidad total a las 50 h de 2558 m/s, con valores inferiores comparado con los sistemas CV-NSCH 4% y el sistema CSA 100%. En cuanto al desarrollo de la cinética de hidratación este sistema en las primeras 10 horas de hidratación, la Figura 27(b) presentó un periodo de inicial (I) a los 15 min, asociada a la disolución inicial de los sólidos con el agua de mezcla. En la UPV en las primeras 10 horas de hidratación Figura 27(d) la señal principal se observó a los 15 min desde el origen hasta el punto 1, mostrando un aumento de velocidad a 1635 m/s. Seguido de esto, en la curva de flujo de calor de la Figura 27(b), se presentó el periodo de inducción entre los 30 min y 1.5 h, mientras que en la UPV Figura 27(d) este periodo se presentó más tarde, entre 1.5 h y 2.3 h. Posteriormente en la Figura 27(b), la curva de flujo de calor presentó un aumento, que dio lugar al pico principal que sería el periodo de aceleración (III) a las 2.1 h. De igual manera esta misma señal se pudo observar en la curva de aceleración a las 2.7, situada entre los puntos 2 y 3, seguido

del periodo de inducción, mostrando un aumento de velocidad 1876 m/s h (Ver Figura 27d).

En el periodo (IV) en la Figura 27(b) la curva de flujo de calor presentó una disminución entre las 3.5 h y las 6 h aproximadamente correspondiente a un segundo periodo de inducción, en la UPV este mismo comportamiento se observó en la curva de aceleración de la Figura 27(d), entre los puntos 3 al 4, además de presentar una disminución de la velocidad 1860 m/s.

La Figura 27(b) a las 7.4 horas, la curva de flujo de calor presentó una señal correspondiente a un segundo periodo de aceleración, con menor intensidad que el pico principal, así mismo en la UPV de la Figura 27(d), entre el punto 4 al 5 se presentó un aumento de velocidad a 2096 m/s entre las 6 y 10 horas, concordando con la señal observada en la curva de flujo de calor. Por último, se pudo observar en la Figura 27(a) que después de las 10 horas de hidratación. Mientras que en la UPV (Ver Figura 27(d)) se pudo apreciar un pequeño periodo de inducción, y enseguida un tercer periodo de aceleración a las 12 horas, posteriormente después de las 20 horas, la UPV mostró ya una estabilización de las reacciones de hidratación.

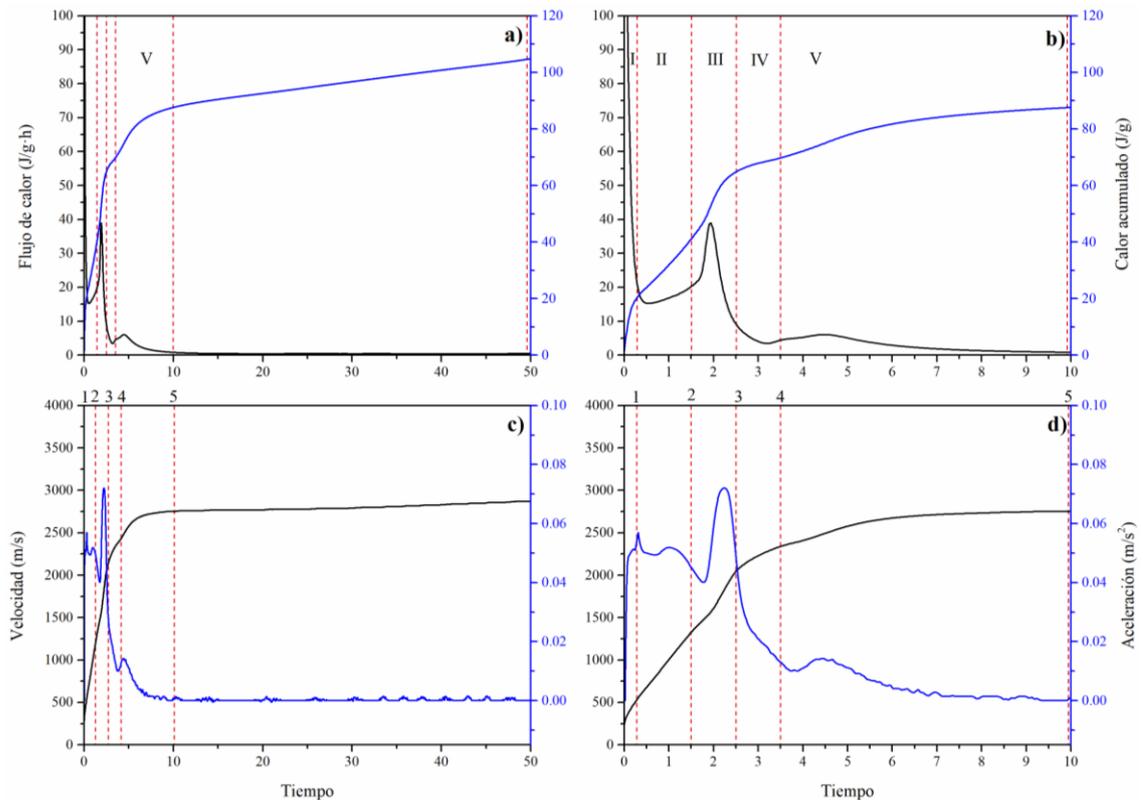


**Figura 27.** Sistema CSA-EAH-NSCH 4%: (a) calor y flujo de calor; (b) ampliación; (c) curvas de velocidad y aceleración de impulsos ultrasónico; (d) ampliación.

Las Figura 28 y Figura 29 presenta los resultados de flujo de calor y UPV de los sistemas CV-KSCH 4% y EAH-KSCH 4%. En la Figura 28(a), se observó que la liberación total de calor a las 50 h fue de 104 J/g, y una velocidad total de 2861 m/s a las 50 h Figura 28(c). En la Figura 28(b) se observan las primeras 10 horas de hidratación del sistema CV-KSCH 4%, donde se aprecian de forma más detallada los diferentes periodos de hidratación. La primera señal apareció a los 16 min periodo (I). De igual manera en UPV en las primeras 10 horas de hidratación (Ver Figura 28(d)) la primera señal se observó desde el origen hasta el punto 1 a los 15 min, mostrando un aumento de velocidad de 354 m/s. Seguido de este periodo, aproximadamente hasta las 1.5 h se presentó un periodo (II) de inducción en la Figura 28(b), en el caso de la UPV este comportamiento se observó en la curva de aceleración de la Figura 28(d) entre los puntos 2 y 3, aproximadamente hasta las 1.7 horas.

La segunda señal observada en la Figura 28(b) se presentó a las 1.9 h en el periodo (III), en el caso de la Figura 28(d) se observó una señal a 1 h previo al pico principal que se observó a las 2.2 h en la curva de aceleración, mostrando un aumento de velocidades de 1539 m/s y 2421 m/s respectivamente, este comportamiento pareciera concordar por lo mostrado en la UPV del sistema CSA 100%. Nuevamente tanto la curva de flujo de calor, como en la UPV presentaron una disminución en el calor liberado periodo (IV) hasta las 3.2 h (Ver Figura 28b) y una disminución en la curva de aceleración hasta las 4 h (Ver Figura 28(d)).

Seguido del segundo periodo de inducción (IV) la curva de flujo de calor de la Figura 28(b), mostró una tercera señal menos intensa a las 4.4 horas, correspondiente a un segundo periodo de aceleración (V). De igual forma en la UPV se observó la misma señal en la curva de aceleración a las 4.4 h con un aumento de velocidad 2731 m/s entre los puntos 4 y 5, (Ver Figura 28(d)). Posterior a la tercera señal que presentó este sistema, después de las 9 horas aproximadamente, tanto la curva de flujo de calor como la curva de aceleración en la UPV mostraron una estabilización de las reacciones de hidratación.

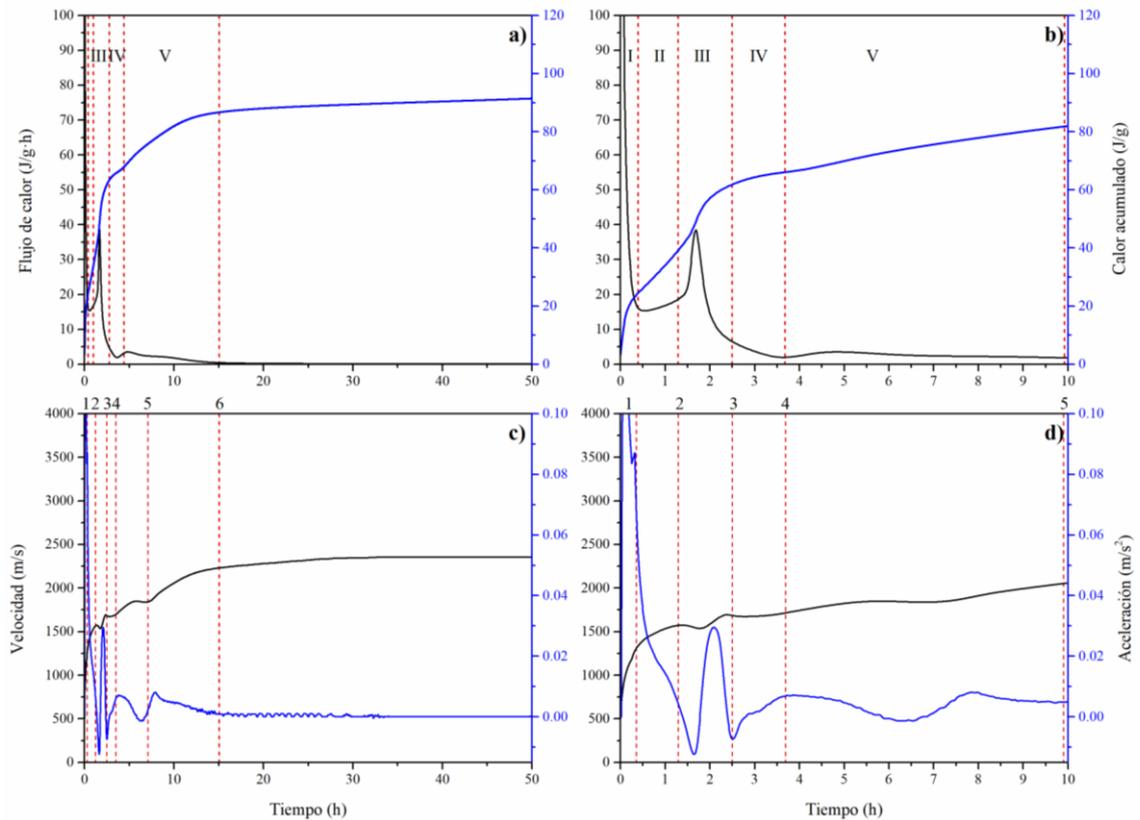


**Figura 28.** Sistema CSA-CV-KSCH 4%: (a) calor y flujo de calor; (b) ampliación; (c) curvas de velocidad y aceleración de impulsos ultrasónico; (d) ampliación.

Por otro lado, el sistema EAH-KSCH 4% de la Figura 29(a), mostró una liberación total de calor a las 50 horas de hidratación de 91 J/g, y en el caso de la UPV presento un aumento de velocidad total a las 50 h de 2365 m/s, con valores inferiores comparado con los sistemas CV-KSCH 4%. En la Figura 29(b) en las primeras 10 horas de hidratación, el periodo de inicial (I) donde ocurre la disolución inicial de los sólidos con el agua de mezcla, se presentó a los 16 min, en el mismo tiempo que el sistema de CV con el mismo activador. En la UPV en las primeras 10 horas de hidratación Figura 29(d) la señal principal se observó a los 15 min desde el origen hasta el punto 1, mostrando un aumento de velocidad a 1578 m/s. Seguido de esto, la curva de flujo de calor de la Figura 29(b) presentó un periodo de inducción entre los 20 min y 1.5 h, mientras que en la UPV de la Figura 29(d) este periodo se presentó más tarde que en la curva de calor, entre 1.2 h y 1.6 h, con un tiempo muy corto. Posteriormente en la Figura 29(b), la curva de flujo de calor presentó un aumento, que dio lugar al pico principal el periodo de aceleración (III) a las 1.6 h. De igual manera esta misma señal se pudo observar en la curva de aceleración a las 2 h, situada entre los puntos 2 y 3, seguido del periodo de inducción, presentando un aumento de

velocidad 1688 m/s (Ver Figura 29(d)). En el periodo (IV) en la Figura 29(b) la curva de flujo de calor presentó una disminución entre las 2.5 h y 3.6 h aproximadamente, correspondiente a un segundo periodo de inducción. En UPV de la Figura 29(d) este mismo comportamiento se observó en la curva de aceleración, entre los puntos 3 al 4, además de presentar una disminución de la velocidad 1671 m/s.

La Figura 29(b) a las 4.8 h la curva de flujo de calor presentó una señal correspondiente a un segundo periodo de aceleración (V), en seguida presentó un pequeño hombro a las 8.7 h, con menor intensidad que el pico principal. Así mismo en la UPV de la Figura 29(d), entre el punto 4 al 5 se presentó un aumento de velocidad a 1857 m/s entre las 4 y 7 horas, concordando con la señal observada en la curva de flujo de calor. Por último, se pudo observar en la Figura 29(a) después de las 10 horas de hidratación, la curva de flujo de calor presentó una estabilización de las reacciones de hidratación después de las 15 h. Mientras que en la UPV (Ver Figura 29(d)) se pudo apreciar un pequeño periodo de inducción entre las 6.7 y 8 h, con una disminución en la velocidad de 1836 m/s, en seguida se observó un aumento de la velocidad a 2203 m/s a las 7.7 h, que pareció concordar con la pequeña señal observada a las 8 horas en la curva de flujo de calor. Al igual que en la curva de flujo de calor, la curva de UPV después de las 15 horas mostró una estabilización en las reacciones de hidratación hasta las 50 horas.



**Figura 29.** Sistema CSA-EAH-KSCH 4%: (a) calor y flujo de calor; (b) ampliación; (c) curvas de velocidad y aceleración de impulsos ultrasónico; (d) ampliación.

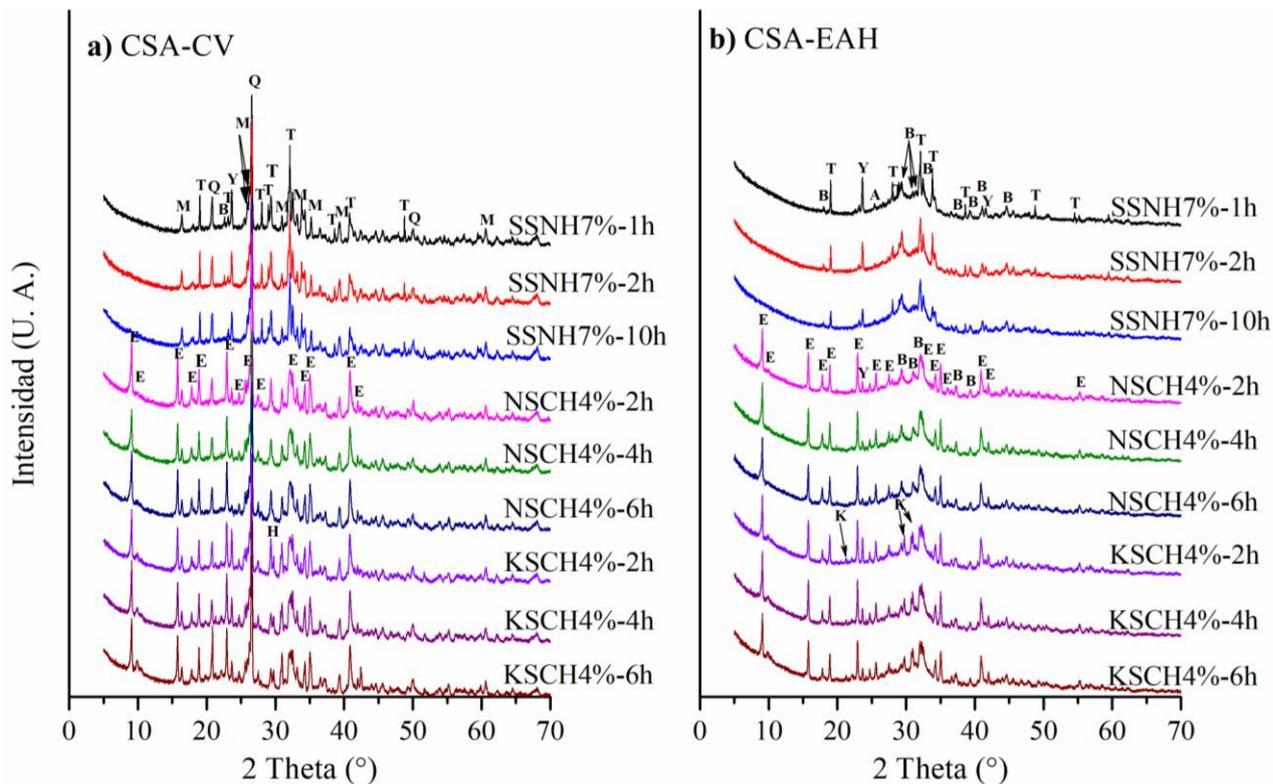
### 4.3.2 Difracción de rayos X a las primeras horas.

La Figura 30 muestra los resultados de difracción de rayos X de los sistemas híbridos CH de (a) CV y (b) EAH, con diferentes grupos de activadores SSNH 7%, NSCH 4% y KSCH 4%, a las primeras horas de hidratación, los tiempos fueron seleccionados de acuerdo con las señales observadas en los análisis de cinética de hidratación. En general en los diferentes sistemas híbridos con los diferentes grupos de activadores se pudieron observar fases del CSA anhidro, como,  $C_4A_3S$ ,  $C_2S$ , además de fases cristalinas provenientes de las materias primas como: cuarzo y mullita presentes en la CV y calcita que se encuentran la EAH.

En la Figura 30(a) y (b) los resultados mostraron que en los sistemas activados con SSNH 7% a 1h, 2h y 10h la principal fase observada fue thenardita ( $Na_2SO_4$ ) (01-074-2036). En cuanto a la formación de esta fase, se ha reportado que con una alta concentración de álcalis en el medio se inhibe la formación de etringita dando lugar a la formación de otras fases [120,121]. Además de la formación de thenardita, los

patrones de difracción de la Figura 30(a) activados con SSNH 7%, se pudieron observar reflexiones de fases sin hidratar como belita y ye'elimita. Así mismo, en el sistema de la Figura 30(b) se observaron las mismas fases sin hidratar, pero siendo más las reflexiones observadas en los sistemas con EAH que en los sistemas con CV. También en estos sistemas se pudo observar un halo amorfo entre los  $25^\circ$  y  $35^\circ$  2 theta, indicando una fracción amorfa menos notoria en estos sistemas activados, comparados con la materia prima de EAH (Ver Figura 18).

En la Figura 30(a) en los sistemas activados con NSCH 4% a las 2h, 4h y 6h se observaron señales de etringita y una disminución en las señales de difracción de la ye'elimita, lo cual indicó que estos sistemas desde las primeras horas presentaron mayor grado de reacción y por lo tanto mayor desarrollo de productos hidratados en comparación con los sistemas activados con SSNH 7%, algo similar sucedió con los sistemas activados con KSCH 4% donde se observó la presencia de etringita como fase principal a partir de las 2h, 4h y 6h. En los sistemas de la Figura 30(b) activados con NSCH 4% Y KSCH 4%, también se apreció un halo amorfo entre los  $27^\circ$  y  $35^\circ$  2 theta, menos pronunciado que en los sistemas activados con SSNH 7%. Al igual que en los sistemas con CV activados con NSCH y KSCH 4%, en los sistemas de Figura 30(b) activados con NSCH 4% la principal fase hidratada desde las 2h, 4h y 6h, fue la etringita, y lo mismo sucedió en los sistemas activados con KSCH 4% a las 2h, 4h y 6h, además en estos sistemas se puede observar en el patrón de escoria a las 2h la presencia de arcanita ( $K_2SO_4$ ) proveniente principalmente del activador, que posiblemente a las dos horas de hidratación aún no se lograba una mayor disolución de este. En cuanto al efecto que prestaron los activadores en los sistemas activados, se ha reportado que tanto el sulfato de sodio como el sulfato de potasio en los CSA acelera las reacciones en edades tempranas [122]. Por esta razón en los sistemas activados de CV y EAH activados con NSCH y KSCH 4%, desde las primeras se presentó la formación de etringita.



**Figura 30.** Difracción de rayos X primeras horas de hidratación de pastas de sistemas híbridos con diferentes grupos de activadores a edades seleccionadas: M= Mullita, T= Thenardita, Q= Cuarzo, C= Calcita, E= Etringita, B=Belita, Y= Ye'elimita K=Arcanita.

### 4.3.3 Discusión de resultados. Etapa 3

En cuanto a los resultados de colorimetría isotérmica y UPV se observó que las reacciones de hidratación del sistema CSA 100% mostraron los valores más altos comparados con los sistemas activados de CV y EAH con los diferentes grupos de activadores, lo que sugiere un mayor grado de reacción y que los productos de hidratación desarrollados en este sistema fueron mayormente exotérmicos. Esto puede deberse a que es un sistema compuesto por 100% clinker de CSA, y de acuerdo sus características químicas es un cemento de fraguado rápido, lo cual justifica la liberación de calor de forma abrupta. Además, los periodos de hidratación que presentó dicho sistema coincidieron con lo ya reportado en la literatura por diversos autores [113]. Los valores más bajos de calor liberado como de las velocidades de los sistemas híbridos activados, tanto de CV como de EAH con los diferentes grupos de activadores, con respecto al sistema CSA 100%. Pueden deberse al reemplazo alto de MCS por CSA, ya que se ha reportado que dichos materiales como reemplazo de una fracción de cemento pueden reducir el calor de hidratación [31].

En cuanto al comportamiento que presentaron los sistemas activados con SSNH 7% de CV y EAH, se pudo observar que fueron los sistemas que presentaron los valores más bajos en cuanto a calor y velocidad totales a las 50 horas en comparación el comportamiento mostrado por los sistemas activados con NSCH 4% y KSCH 4% de CV y EAH y el sistema CSA 100%. Además, en cuanto a los diferentes periodos de hidratación, los dos sistemas presentaron tanto una menor liberación de calor como valores de velocidades más bajas en cada uno de ellos. Lo que pudiera indicar que las reacciones de hidratación en estos sistemas se dieron de forma más lenta y que la formación de productos de hidratación fue menor en las primeras horas comparados con los otros sistemas. Por otro lado se ha reportado que las reacciones de hidratación del CSA se retrasan, en ambientes altamente alcalinos [123], y podría dar lugar a la formación de fases como thenardita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) [124]. Lo cual se pudo evidenciar de acuerdo con lo observado en los resultados de DRX a las primeras horas de hidratación, ya que en los sistemas activados con SSNH 7% de CV como de EAH la principal fase observada fue la thenardita.

En los sistemas híbridos activados con NSCH 4% y KSCH 4% de CV como EAH, mostraron una aceleración en las reacciones de hidratación en comparación con los sistemas activados con SSNH 7%, lo cual se pudo observar en los resultados tanto

en el flujo de calor, como en los resultados de UPV. Además, el comportamiento de las curvas se mantuvo en tiempos cercanos a los tiempos mostrados por el sistema CSA 100%, en las primeras horas de hidratación. En cuanto al pico principal ubicado en el periodo (III) en estos sistemas, concordó con el pico principal del sistema CSA pero con intensidades inferiores, el cual pudiera atribuirse al calor generado por la disolución de la ye'elimita y la formación de hidratos de la fracción de cemento [125]. De acuerdo con lo observado en los resultados de DRX en las primeras horas de hidratación se pudo corroborar el efecto de este grupo de activadores sobre la aceleración de las reacciones de hidratación tanto en los sistemas con CV como los de EAH, ya que desde las primeras horas de hidratación ya se presentaba formación de etringita como fase principal. De acuerdo con lo reportado en la literatura, la formación de AFt se encuentra relacionada con la concentración de  $Al_2O_3$ , OH,  $Ca_2$ , y  $SO_4$ , además, tanto el  $Na_2SO_4$ ,  $K_2SO_4$  y  $CaOH_2$  presentan un efecto acelerador de las reacciones de hidratación del CSA [122,126].

Haciendo una comparativa entre el comportamiento de los sistemas de CV y los sistemas con EAH activados con SSNH 7%, se observó que el sistema con EAH mostró un mayor retraso en los diferentes periodos de hidratación, menores valores de velocidad y liberación de calor, algo similar se observó en los sistemas de EAH activados con NSCH 4% y KSCH 4%, aunque no presentaron retrasos en los periodos de hidratación, si mostraron menores valores en el calor liberado, como en los valores de velocidades, comparados con los sistemas de CV, esto puede ser atribuible a que la EAH requiere de un mayor tiempo para propiciar las reacciones de hidratación promovidas por la activación alcalina en comparación con la CV [127].

#### **4.4 Etapa 4. Resistencia a compresión y análisis microestructural de los sistemas activados.**

##### **4.4.1 Resistencia a compresión.**

La Figura 31 y Figura 32 muestra los resultados de (RC) de las pastas compuestas por CSA 100% y de los CH con CV y EAH, evaluados tras 7, 14, 28, 90, 180 y 365 días de curado, utilizando diferentes grupos de activadores descritos previamente (Ver Tabla 5). En general, los resultados de RC mostraron que, en edades iniciales de 7 días, los cementos híbridos activados presentaron un menor desarrollo de resistencia a la compresión, con valores entre 15 y 23 MPa, en comparación con el sistema de CSA 100%. Esta lenta evolución de la resistencia a compresión en etapas iniciales es una característica común [128]. Sin embargo, se observó que en la mayoría de los casos, los sistemas activados de CV y EAH superan los 20 MPa a los 14 días, independientemente del grupo de activador utilizado, Esto sugiere un efecto positivo del medio alcalino proporcionado por los diferentes grupos de activadores, lo que demuestra su efectividad para promover la activación de los sistemas reemplazados [129].

Los resultados mostraron que los sistemas activados de CV Figura 31 presentaron mayores valores de resistencia a la compresión a 7 días comparados con los sistemas de EAH Figura 32, independientemente del grupo de activador utilizado. Esto puede atribuirse a la lenta reacción de la EAH, ya que requiere más tiempo para promover sus reacciones en el medio alcalino. Otra posible razón es el mayor contenido de calcio en estos sistemas, ya que se ha reportado en la literatura que en ambientes de  $\text{pH} > 13$ , la solubilidad del calcio se inhibe [123,130], lo cual podría propiciar una reacción más lenta de los productos de hidratación en estos sistemas. A partir de los 28 días y hasta 365 días, se observó un aumento de resistencia a compresión en todos los sistemas, lo que indica que las reacciones de hidratación continuaban evolucionando con el tiempo de curado y bajo el medio alcalino. En cuanto al efecto de cada uno de los grupos de activadores en los CH de la Figura 31, se observó que el sistema SSNH 7% presentó el mayor valor de resistencia a la compresión a 7 días, comparado con los sistemas NSCH 4% y KSCH 4%. Sin embargo, a los 28 días de curado, el desarrollo de resistencia de este sistema fue más lento, con un incremento del 7%, mientras que los sistemas NSCH 4% y KSCH 4% mostraron incrementos en los valores de resistencia

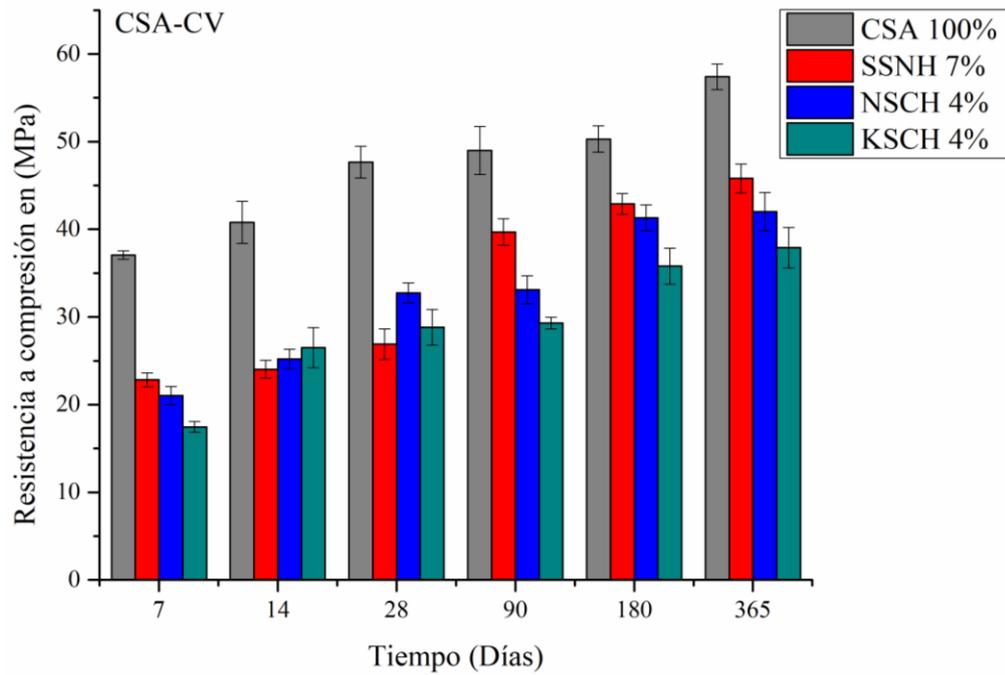
a compresión de 56% y 65% respectivamente, en comparación con los valores a los 7 días de curado.

Durante este periodo, se observó que los grupos de activadores NSCH 4% y KSCH 4% aceleraron las reacciones de hidratación de los (CH) en comparación con el activador SSNH 7%. Sin embargo, a los 365 días, el sistema SSNH 7% presentó el mayor valor de resistencia a compresión alcanzando 46 MPa, mientras que los sistemas activados con NSCH 4% y KSCH 4% mostraron valores de resistencia de 42 y 38 MPa respectivamente.

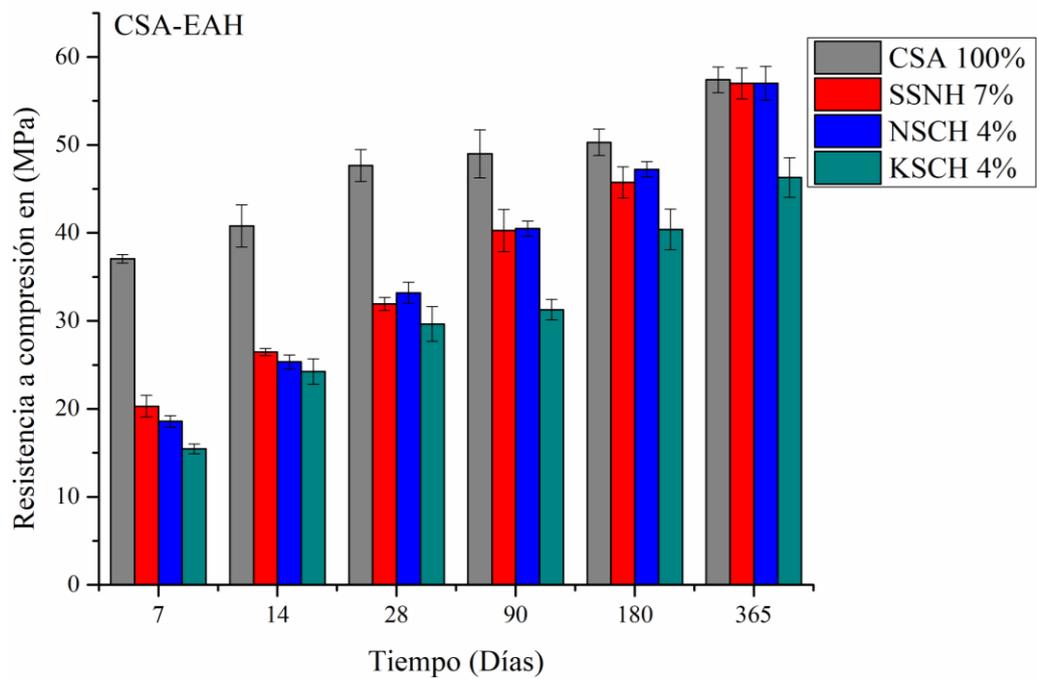
En cuanto a los sistemas de EAH Figura 32, se observó un comportamiento similar al de los sistemas activados de CV. En edades iniciales, de 7 días, el sistema con SSNH 7% mostró el mayor desarrollo de resistencia a compresión con respecto a los sistemas NSCH 4% y KSCH 4%, No obstante, a los 28 días de curado, fue el sistema que presentó el menor incremento en el desarrollo de resistencia, con un aumentando del 57 %, mientras que los sistemas NSCH 4% y KSCH 4% mostraron aumentos del 79% y 91% respectivamente. Sin embargo, a los 365 días, el sistema SSNH 7% y el sistema NSCH 4% presentaron un incremento en sus valores de resistencia a la compresión con un aumento de 181% y 207%, respectivamente, mientras que el sistema activado con KSCH 4% mostró un aumento del 200%.

El mejor desempeño mostrado por los sistemas activados con NSCH 4% y KSCH 4%, tanto en los sistemas de CV como en los sistemas de EAH, en comparación con el sistema activado con SSNH 7%, podría atribuirse a una mayor formación de etringita, promovida por los grupos de activadores empleados. Esta formación de etringita se presenta desde las primeras horas de hidratación, como se observó en los análisis de DRX realizados a las primeras horas. Además existen también algunos factores importantes que se tienen que tomar en cuenta sobre las características de los MCS, ya que pueden contribuir al desarrollo de las propiedades mecánicas de manera positiva o negativa, dichos factores son: el grado de amorficidad, composición química, índice de actividad, área superficial, distribución de tamaño de partículas, proporcionamiento y el período de curado[131]. Se ha reportado que los MCS pueden contribuir al desarrollo de la resistencia mecánica mediante la formación de productos

de hidratación y actúan como sitios de nucleación, favoreciendo la densificación de la matriz cementante y reducción de la porosidad [132,133].



**Figura 31.** Resistencia a compresión de cementantes híbridos activados CSA 30% - CV 70% a 365 días de curado.

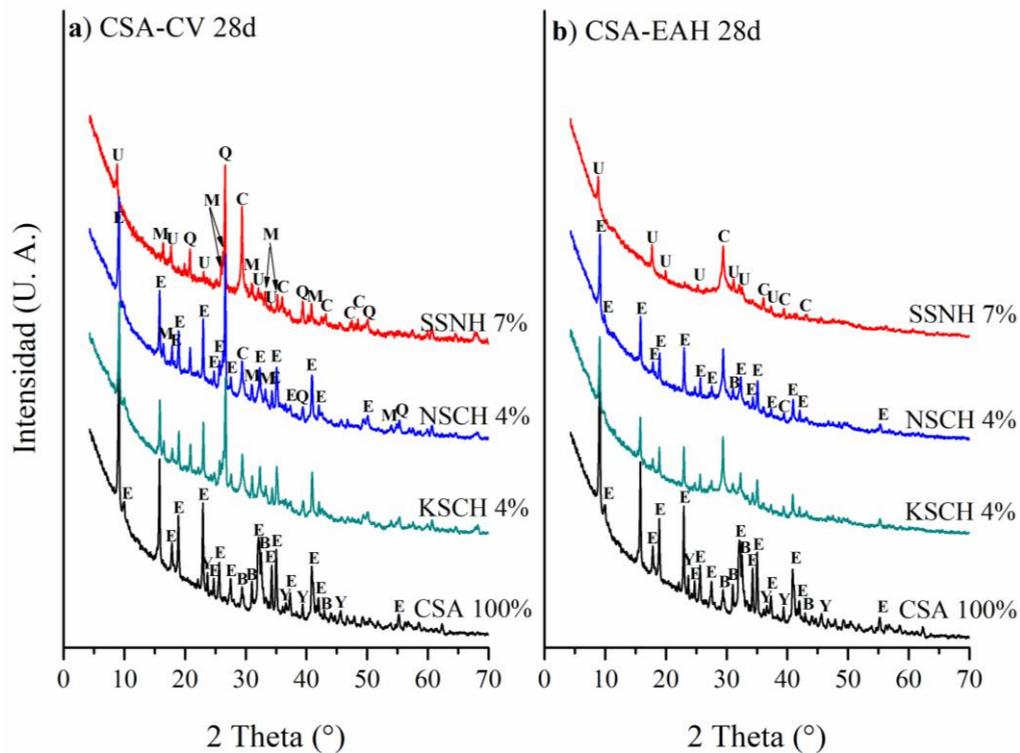


**Figura 32.** Resistencia a compresión de cementantes híbridos activados CSA 30% - EAH 70% a 365 días de curado.

#### 4.4.2 Difracción de rayos X

La Figura 33 y Figura 34 presentan los resultados de difracción de rayos X DRX para los sistemas CSA-CV y CSA-EAH activados con distintos grupos de activadores: SSNH 7%, NSCH 4% y KSCH 4%, a 28 y 365 días de curado. Los resultados mostraron que el sistema CSA 100% hidratado con agua, así como en los sistemas a) CSA-CV y b) CSA-EAH activados con NSCH 4% y KSCH 4% la etringita (00-041-1451) sigue siendo la principal fase cristalina observada. Esto se pudo apreciar en los patrones de DRX de la Figura 33, donde también se identificaron algunas trazas de fases sin reaccionar, como ye'elimita ( $C_4A_3S$ ) (01-071-0969) y belita ( $C_2S$ ) (00-033-0302). Además, se identificaron cuarzo (01-078-1252), mullita (01-079-1457) y calcita (01-081-2027), fases cristalinas derivadas de las materias primas utilizadas.

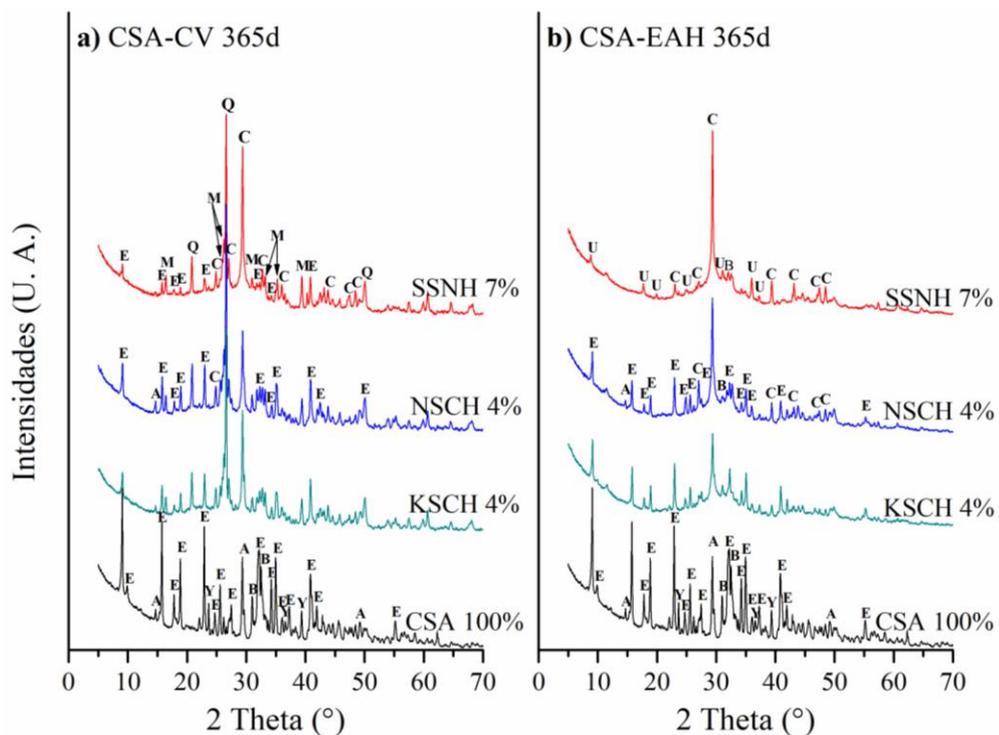
En los sistemas representados en la Figura 33(a), los sistemas activados con NSCH 4% y KSCH 4% muestran una mayor intensidad en los picos de etringita en comparación con los sistemas NSCH 4% y KSCH 4% de la Figura 33(b). Este comportamiento podría indicar una mayor formación de etringita, posiblemente atribuida a un mayor contenido de aluminio disponible en la CV. Por otro lado, en los sistemas activados con SSNH 7%, mostrados en la Figura 33(a) y Figura 33(b), a diferencia de los sistemas activados con sulfatos e hidróxido de calcio, la fase principal observada fue la fase U (00-044-0272), un compuesto AFm que contiene el ión  $Na^+$  en su estructura:  $3CaO - Al_2O_3 - CaSO_4 - 0,5Na_2SO_4 - 15H_2O$ . Esto se debe a que, bajo condiciones de pH elevado, la etringita se vuelve inestable y se forma la fase U, lo que favorece la formación de la fase U, según lo reportado en la literatura [134].



**Figura 33.** DRX de sistemas a 28 días de curado. Fases cristalinas observadas: E=Etringita, B=Belita, Y=Yelimita, Q=Cuarzo, M=Mullita, C=Calcita, U=3CaO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CaSO<sub>4</sub> -0,5Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> -15H<sub>2</sub>O.

En la Figura 34, se muestran los patrones de DRX de los sistemas activados tras 365 días de curado. En general los patrones obtenidos no mostraron variaciones significativas en comparación con los observados a los 28 días. En todos los sistemas, se identificaron reflexiones correspondientes a etringita, la principal fase cristalina y producto de hidratación del cemento CSA 100%. Las reflexiones de etringita fueron más intensas en los sistemas de la Figura 34(a) en comparación con los de la Figura 34(b), lo que podría sugerir una mayor formación de esta fase en los sistemas con CV, posiblemente debido a una mayor disponibilidad de aluminio. No obstante, los sistemas activados con SSNH 7%, si mostraron un cambio con respecto los resultados obtenidos a los 28 días. En el sistema de la Figura 34(a), la etringita se consolidó como el producto de hidratación principal, lo que podría estar relacionado con una disminución del pH. En cambio, en el sistema activado con SSNH 7% de la Figura 34(b), se mantuvo la presencia de la fase U, lo que sugiere que el pH se mantuvo elevado. En los sistemas de la Figura 34(a), se observó una reflexión muy intensa a 26° 2 Theta, correspondiente al cuarzo, así como otra a 29° 2 Theta atribuida a la calcita. También se detectó un halo amorfo entre 20 y 35° 2 Theta, relacionado con la

formación de geles de aluminosilicatos. Este halo amorfo podría estar vinculado con un mayor grado de reacción de la CV, lo que favorece la formación de productos de hidratación que, a su vez, podrían influir en las propiedades mecánicas [135]. Además de cuarzo y calcita, se identificaron picos de mullita, una fase cristalina proveniente de la CV, así como algunas fases del cemento CSA que no reaccionaron, como la ye'elimita ( $C_4A_3S$ ) y la belita ( $C_2S$ ). Por su parte, en los sistemas activados de la Figura 34(b) se observó un halo amorfo situado entre  $25$  y  $35^\circ$   $2\theta$ , lo cual podría estar asociado a un mayor grado de reacción de la EAH, favoreciendo la formación de diferentes productos de hidratación que podrían impactar las propiedades de estos cementantes. A  $29^\circ$   $2\theta$  se detectó una intensa reflexión atribuida a la calcita, fase presente en la escoria utilizada como materia prima. Asimismo, se identificaron algunas fases del cemento CSA que no reaccionaron, tales como la ye'elimita ( $C_4A_3S$ ) y la belita ( $C_2S$ ).

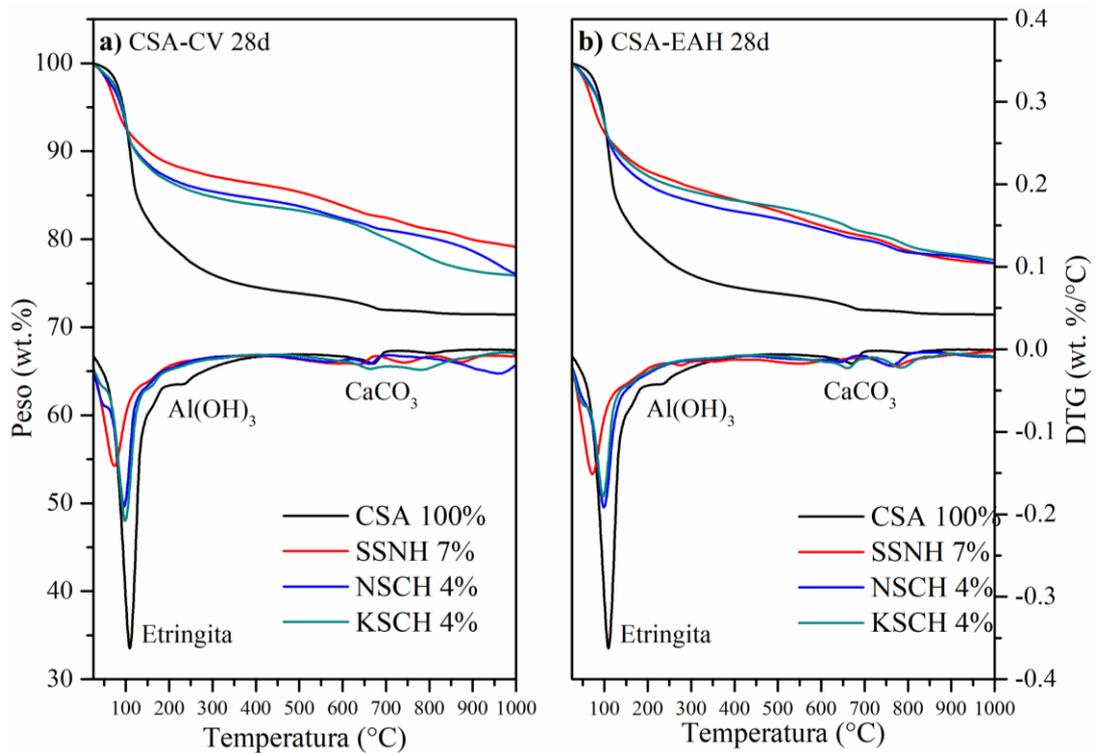


**Figura 34.** DRX de sistemas a 365 días de curado. Fases cristalinas observadas: E=Etringita, B=Belita, Y=Yelimita, Q=Cuarzo, M=Mullita, C=Calcita, U= $3CaO - Al_2O_3 - CaSO_4 - 0,5Na_2SO_4 - 15H_2O$ .

#### 4.4.3 Análisis TGA-DTG

Los resultados de los análisis TGA-DTG de los sistemas de pasta CH con diferentes grupos de activadores, evaluados a los 28 y 365 días de curado, se presentan en la Figura 35 y Figura 36. Estos análisis confirmaron la presencia de fases mineralógicas observadas mediante DRX en las mismas edades, mediante pérdidas de masa, que ya han sido reportadas en la literatura [95]. En general, los resultados mostraron que en todos los sistemas de la Figura 35(a) y (b), excepto en los sistemas activados con SSNH 7%, se observó un pico entre 100 °C y 120 °C que se encuentra asociada a la pérdida de peso debido a la deshidratación de la etringita [124,136]. Un segundo pico se observó entre los 200°C y 300°C se relaciona con la pérdida de masa del hidróxido de aluminio ( $\text{AH}_3$ ), que podría ser amorfo o microcristalino, dado que no fue detectado en ningún espectro de DRX [137,138]. La mayor pérdida de peso asociada a los picos de la etringita y  $\text{AH}_3$  se observó en el sistema de referencia hidratado solo con agua CSA 100%, dado que tanto el hidróxido de aluminio como la etringita son los principales productos de hidratación del cemento CSA.

En los sistemas activados con NSCH4% y KSCH 4% tanto de CV como de EAH, se observó una menor pérdida de masa en el pico correspondiente a la etringita comparados con el sistema de referencia CSA 100%. Esto podría atribuirse al hecho de que estos sistemas contienen solo un 30% de CSA, lo que podría resultar en una menor formación de etringita. En el caso de los sistemas activados CV-SSNH 7% y EAH-SSNH 7%, se detectó un pico a los 73°C, aunque con menor intensidad en el sistema de la Figura 35(a) en comparación con el de la Figura 35(b). La presencia de esta señal en estos sistemas, posiblemente se asocia a la formación de la fase AFm (posiblemente la fase U detectada mediante DRX) [120]. Entre 600 y 700°C, se observó una señal correspondiente a la pérdida de peso debido a la descarbonatación, atribuible a la presencia de  $\text{CaCO}_3$  [139].



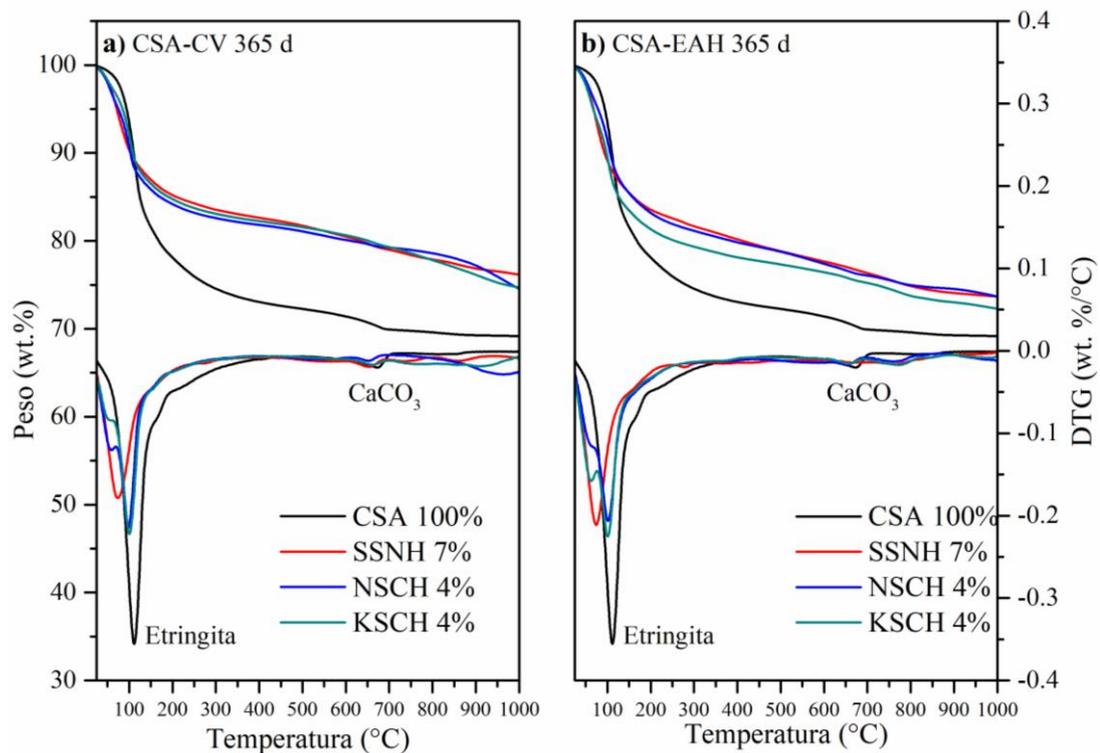
**Figura 35.** TGA-DTG a 28 días de curado.

Las curvas termogravimétricas de la Figura 36(a) y (b), correspondientes a 365 días de curado, revelan un pico localizado entre 100°C y 120°C, asociado con la pérdida de peso debida a la deshidratación de la etringita [124,136]. Esta señal fue observada tanto en el sistema CSA 100% como en los sistemas NSCH4% y KSCH 4%. La mayor pérdida de peso asociada a los picos de la etringita se observó en el sistema de referencia hidratado solo con agua CSA 100%, dado que la etringita es el producto de hidratación principal del cemento CSA, es lógico que esta pérdida sea mayor en el sistema de referencia que en los sistemas híbridos activados. Comparados con los sistemas de 28 días de curado, este sistema no mostró gran diferencia en las pérdidas de peso, en cuanto a la señal correspondiente al hidróxido de aluminio ( $\text{Al(OH)}_3$ ), presente en el CSA, se observó una disminución de esta señal.

En cuanto a los sistemas activados con NSCH4% y KSCH 4% tanto de CV como de EAH, con respecto a los 28 días, el comportamiento fue similar, en los comparados con el sistema de referencia, estos sistemas presentaron una menor pérdida de peso en el pico correspondiente a la etringita, atribuyendo dicho comportamiento al alto reemplazo de CSA por CV y EAH con el que cuentan estos

sistemas. lo que podría sugerir una menor formación de etringita en los sistemas híbridos que en el sistema CSA 100%.

Mientras que en los sistemas activados con SSNH 7%, se detectó un pico a los 73°C, con menor intensidad en el sistema de la Figura 36(a) en comparación con el de la Figura 36(b). La presencia de esta señal en estos sistemas, posiblemente se asocia a la formación de la fase AFm (posiblemente la fase U detectada mediante DRX) [120]. Finalmente, entre 600 y 700°C, se observó un pico relacionado con la pérdida de peso debida a la descarbonatación, atribuible a la presencia de  $\text{CaCO}_3$  [139].



**Figura 36.** TGA-DTG a 365 días de curado.

#### 4.4.4 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier FT-IR

La Figura 37 y Figura 38 muestran los resultados de análisis de FT-IR de las pastas de cementos híbridos tras 28 y 365 días de curado, los cuales confirman y complementan los resultados de DRX y TGA-DTG. En la Figura 37 correspondiente al sistema CSA 100%, se identificaron bandas de vibración relacionadas con los productos de hidratación asociados a los cementos CSA. A los  $3638\text{ cm}^{-1}$ , se detectó una banda intensa atribuida a vibraciones de tensión asimétrica de los enlaces O-H de asociados a la portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) [140]. Las bandas a  $3433\text{ cm}^{-1}$  y  $1660\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de tensión asimétrica de enlaces O-H y a las

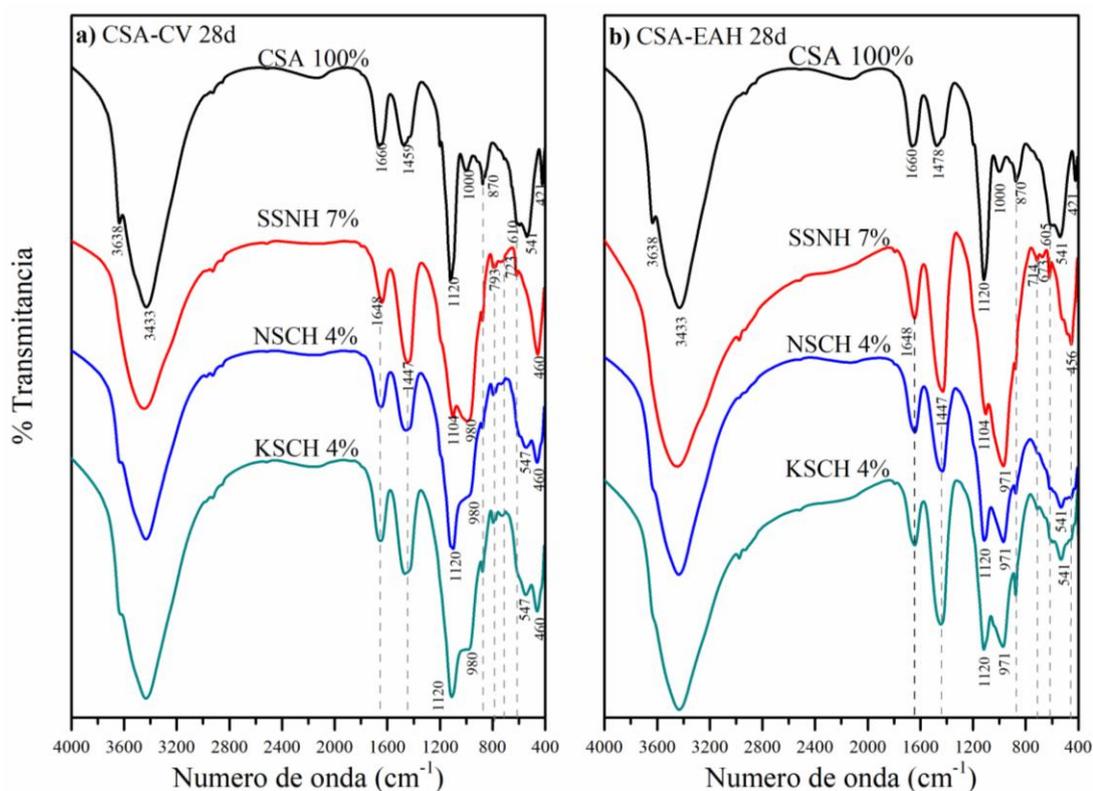
vibraciones de deformación H-O-H del H<sub>2</sub>O, presentes en algunos productos de hidratación como la etringita y AH<sub>3</sub> [82] que también fueron observados en los análisis de TGA-DTG. La banda a 1459 cm<sup>-1</sup> se asocia a vibraciones de estiramiento asociada a los enlaces C-O, lo que indica la presencia de carbonato, derivado de un proceso de carbonatación donde la portlandita reacciona con el CO<sub>2</sub> atmosférico para formar CaCO<sub>3</sub>. Adicionalmente, las bandas en 1120 cm<sup>-1</sup> y 421cm<sup>-1</sup> están relacionadas con las vibraciones de estiramiento de los enlaces S-O de C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S y de los productos AFt [121]. La banda a 1000 cm<sup>-1</sup> está relacionada principalmente a vibraciones de estiramiento asimétrico de los enlaces T-O (Si o Al), como ha sido reportado en estudios previos [141,142]. Las bandas a 870 cm<sup>-1</sup> y 610 cm<sup>-1</sup> corresponden a los aluminatos (AlO<sub>4</sub>) presentes en la ye'elimita del cemento CSA [134]. Mientras que la banda a 541 cm<sup>-1</sup> se asocia a vibraciones de deformación de los enlaces Si-O, relacionadas con el C<sub>2</sub>S en el CSA [143].

En la Figura 37(a) y (b), los espectros de los sistemas activados con SSNH 7% mostraron diferencias con respecto al sistema CSA 100%. En ambos sistemas, tanto el de CV como el de EAH, se observa la banda a 3638 cm<sup>-1</sup>, atribuida a las vibraciones de estiramiento de enlaces O-H en la portlandita [144]. Además, se detectaron bandas a 3433cm<sup>-1</sup> y 1648 cm<sup>-1</sup>, las cuales se asocian a vibraciones de enlaces H-O-H del agua ligada a distintos productos de hidratación [145]. La banda a 1447 cm<sup>-1</sup>, relacionada con las vibraciones asimétricas de los enlaces C-O del grupo CO<sub>3</sub>, indica la presencia de carbonatos [146]. En el sistema de la Figura 37(b), esta banda es más intensa, posiblemente debido a la mayor presencia de EAH, un material con alto contenido de calcio. A 1104 cm<sup>-1</sup>, se observa una banda correspondiente a los sulfatos, que en estos sistemas podría atribuirse a la formación de la fase U, tal como lo confirmaron los análisis de DRX (Ver Figura 33).

En el sistema de la Figura 37(a), se identificaron bandas a 980 cm<sup>-1</sup> y 870 cm<sup>-1</sup>, relacionadas con las vibraciones de estiramiento asimétrico de los enlaces Si-O (Si-O-Si). En el sistema de la Figura 37(b), estas bandas se presentan a 971 cm<sup>-1</sup> y 870 cm<sup>-1</sup>, y diversos autores las asocian a la formación de geles como C-S-H, N-A-S-H y (NC)A-S-H [84,144,147]. En la Figura 37(a), el conjunto de bandas a 793 cm<sup>-1</sup>, 723cm<sup>-1</sup> y 610 cm<sup>-1</sup> se asocian con las vibraciones de deformación de los enlaces O-Si-O/Al-O-Si [134,148]. En el sistema de la Figura 37(b), estas vibraciones están representadas por las bandas a 714 cm<sup>-1</sup>, 637 cm<sup>-1</sup>, 610 cm<sup>-1</sup>.

Los espectros de los sistemas activados NSCH4% y KSCH4%, mostrados en la Figura 37(a), no presentaron diferencias significativas entre sí, con bandas que se atribuyen a la formación de etringita:  $3638\text{ cm}^{-1}$ ,  $3433\text{ cm}^{-1}$ ,  $1648\text{ cm}^{-1}$ ,  $1120\text{ cm}^{-1}$ , respaldando los resultados obtenidos en los análisis de DRX y TGA-DTG. La banda a  $1447\text{ cm}^{-1}$ , asociada a las vibraciones asimétricas de los enlaces C-O, sugiere la presencia de carbonatos en estos sistemas. Las bandas a  $980\text{ cm}^{-1}$ , y  $870\text{ cm}^{-1}$  se relacionan con las vibraciones de estiramiento asimétricas de los enlaces Si-O (Si-O-Si) [143], mientras que los grupos de bandas a  $793\text{ cm}^{-1}$ ,  $723\text{ cm}^{-1}$ ,  $610\text{ cm}^{-1}$ ,  $547\text{ cm}^{-1}$  se asocian a vibraciones de deformación de enlaces O-Si-O/Al-O-Si [60].

En los sistemas activados NSCH4% y KSCH4% de la Figura 37(b), se observan bandas a  $971\text{ cm}^{-1}$  y  $870\text{ cm}^{-1}$ , vinculadas a las vibraciones de estiramiento de los enlaces Si-O [147]. Las bandas a  $714\text{ cm}^{-1}$ ,  $637\text{ cm}^{-1}$ ,  $610\text{ cm}^{-1}$   $541\text{ cm}^{-1}$  se asocian a vibraciones de deformación de enlaces O-Si-O/Al-O-Si. Además, la banda a  $460\text{ cm}^{-1}$ , más pronunciada en los sistemas de CV que en los de EAH, se atribuye a las vibraciones de deformación  $\delta\text{Si-O}$  de los tetraedros de  $\text{SiO}_4$ . La presencia de estas bandas respalda la formación de un gel tipo N-A-S-H [18].



**Figura 37.** Espectros de FT-IR de sistemas a 28 días de curado.

La Figura 38 muestra los espectros de FT-IR a los 365 días de curado. En general en el sistema CSA 100%, no se observaron cambios en las bandas de vibración en comparación con los 28 días de curado. En cuanto a los sistemas activados de la Figura 38(a) y (b), de igual manera no se observaron cambios tan significativos con respecto a los 28 días de curado. Las bandas a  $3433\text{ cm}^{-1}$  y  $1644\text{ cm}^{-1}$ , se observaron en todos los sistemas de la Figura 38, las cuales se asignan a vibraciones de enlaces H-O-H, relacionadas con el agua adsorbida en diversos productos de hidratación [140].

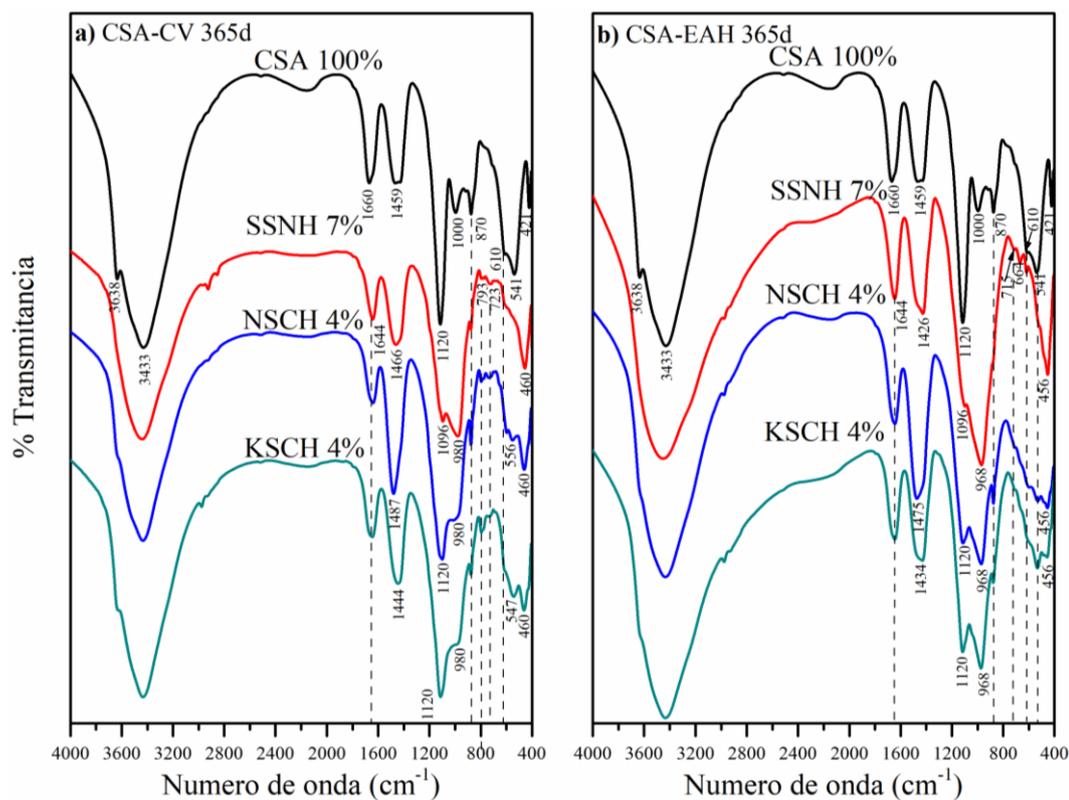
El sistema SSNH 7% de la Figura 38 (a) y (b) mostró una reducción en los picos y un leve desplazamiento en las bandas de absorción en comparación con el sistema CSA 100%. En la Figura 38(a), se observó una banda a  $1466\text{ cm}^{-1}$  relacionada con la vibración asimétrica de enlaces C-O del grupo  $\text{CO}_3$ , lo que indica la presencia de carbonatos [146]. En el sistema de la Figura 38(b), esta banda fue más intensa y se observó a  $1426\text{ cm}^{-1}$ , lo que se atribuye a la mayor cantidad de EAH, un material rico en calcio. La banda a  $1096\text{ cm}^{-1}$ , presente en la Figura 38(a), podría estar relacionada con la formación de etringita, mientras que en el sistema de la Figura 38(b) se atribuye a la formación de fase U, como sugieren los resultados de DRX a 365 días (Ver Figura 34).

En el sistema de la Figura 38(a), las bandas a  $980\text{ cm}^{-1}$  y  $870\text{ cm}^{-1}$  se asociaron con vibraciones de estiramiento asimétrico de los enlaces Si-O (Si-O-Si), mientras que en el sistema de la Figura 38(b), estas bandas aparecieron a  $968\text{ cm}^{-1}$  y  $870\text{ cm}^{-1}$ . Según la literatura, estas bandas se vinculan con la formación de geles como C-S-H, N-A-S-H y (NC)A-S-H [84,144,147]. El grupo de bandas observadas a  $793\text{ cm}^{-1}$ ,  $723\text{ cm}^{-1}$  y  $610\text{ cm}^{-1}$  en el sistema de la Figura 38(a), y las bandas a  $715\text{ cm}^{-1}$ ,  $541\text{ cm}^{-1}$ ,  $610\text{ cm}^{-1}$  en el sistema de la Figura 38(b), están relacionadas con vibraciones de deformación de los enlaces O-Si-O/Al-O-Si [134,148].

Los espectros de los sistemas activados NSCH 4% y KSCH 4%, mostrados en la Figura 38(a), presentan patrones similares, con bandas de absorción que coinciden en gran medida, pero con pequeñas diferencias en intensidad que podrían estar asociadas a la naturaleza química de los activadores empleados. En el sistema NSCH 4%, se observaron bandas atribuidas a la formación de etringita a  $3638\text{ cm}^{-1}$ ,  $3433\text{ cm}^{-1}$ ,  $1644\text{ cm}^{-1}$ ,  $1120\text{ cm}^{-1}$ , dichas señales corroboraron los resultados obtenidos por DRX y TGA-DTG. Las bandas relacionadas con la vibración asimétrica de enlaces C-O se observaron a  $1487\text{ cm}^{-1}$  en el sistema NSCH 4%, y a  $1444\text{ cm}^{-1}$  en el sistema KSCH 4%, lo que indica la presencia de carbonatos. Las bandas a  $980\text{ cm}^{-1}$ , y  $870\text{ cm}^{-1}$  se

asociaron con vibraciones de estiramiento asimétrico de los enlaces Si-O (Si-O-Si) [143], mientras que los grupos de bandas a  $793\text{ cm}^{-1}$ ,  $723\text{ cm}^{-1}$ ,  $610\text{ cm}^{-1}$ ,  $556\text{ cm}^{-1}$ , y  $547\text{ cm}^{-1}$  se relacionaron con vibraciones de deformación de los enlaces O-Si-O/Al-O-Si [60].

En el caso de los sistemas activados NSCH4% y KSCH4% de la Figura 38(b), las bandas a  $968\text{ cm}^{-1}$  y  $870\text{ cm}^{-1}$  se asociaron con vibraciones de estiramiento de los enlaces Si-O [147]. Las bandas a  $715\text{ cm}^{-1}$ , y  $610\text{ cm}^{-1}$   $541\text{ cm}^{-1}$ , se vincularon a vibraciones de deformación de enlaces O-Si-O/Al-O-Si. Finalmente, la banda observada a  $460\text{ cm}^{-1}$ , en todos los sistemas activados fue más pronunciada en los sistemas de CV que en los sistemas EAH. Esta señal corresponde a vibraciones de deformación  $\delta\text{Si-O}$  de tetraedros de  $\text{SiO}_4$ , la que podría estar relacionado con la formación de un gel del tipo N-A-S-H, especialmente en los sistemas con CV [18].



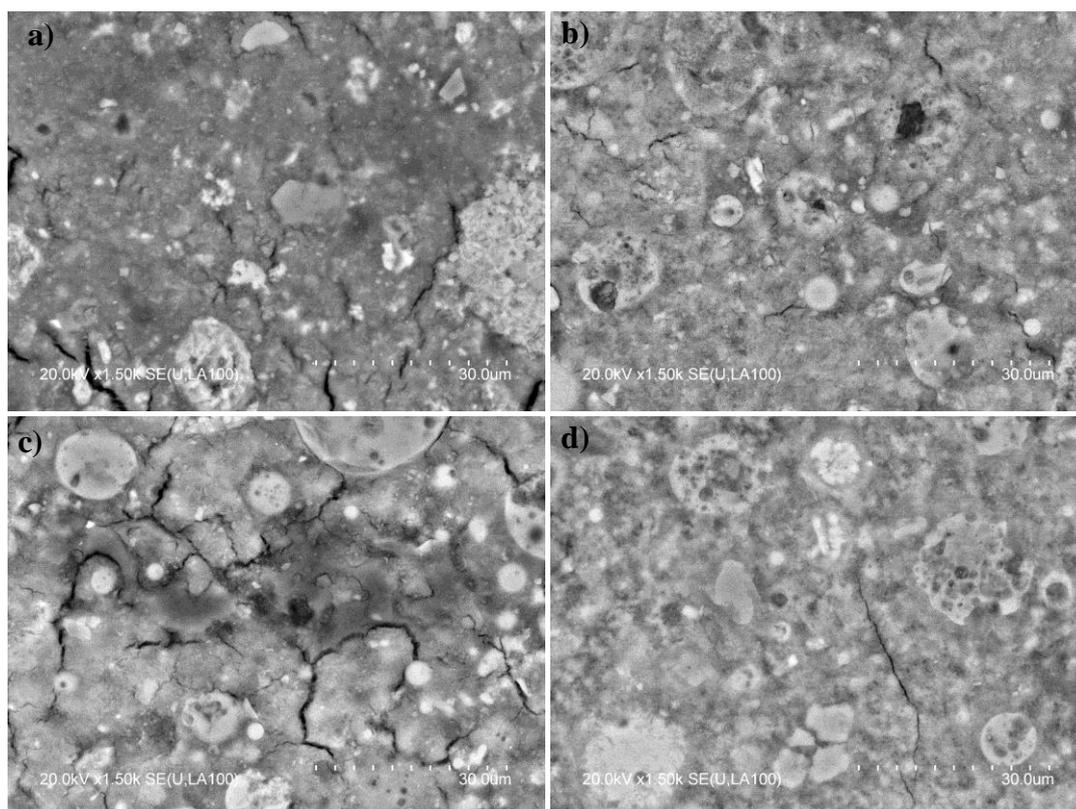
**Figura 38.** Espectros de FT-IR de sistemas a 365 días de curado.

#### 4.4.5 Microscopia Electrónica de Barrido

El análisis microestructural se realizó para analizar el desarrollo morfológico y microestructural de los CH, los análisis se realizaron mediante MEB/EDS en muestras de 28 y 365 días, se realizaron análisis semicuantitativos puntuales de EDS en muestras pulidas de cada uno de los sistemas de pastas en estudio. En la Figura 39 se muestran las micrografías a 28 días de curado de los sistemas (a) CSA 100% y sistemas 30% CSA-70% CV con los diferentes grupos de activadores (b) SSNH 7%, (c) NSCH y (d) KSCH 4%, y la Figura 40 representa los sistemas 30% CSA-70% EAH diferentes grupos de activadores (e) SSNH7%, (f) NSCH 4% y (g) KSCH 4%.

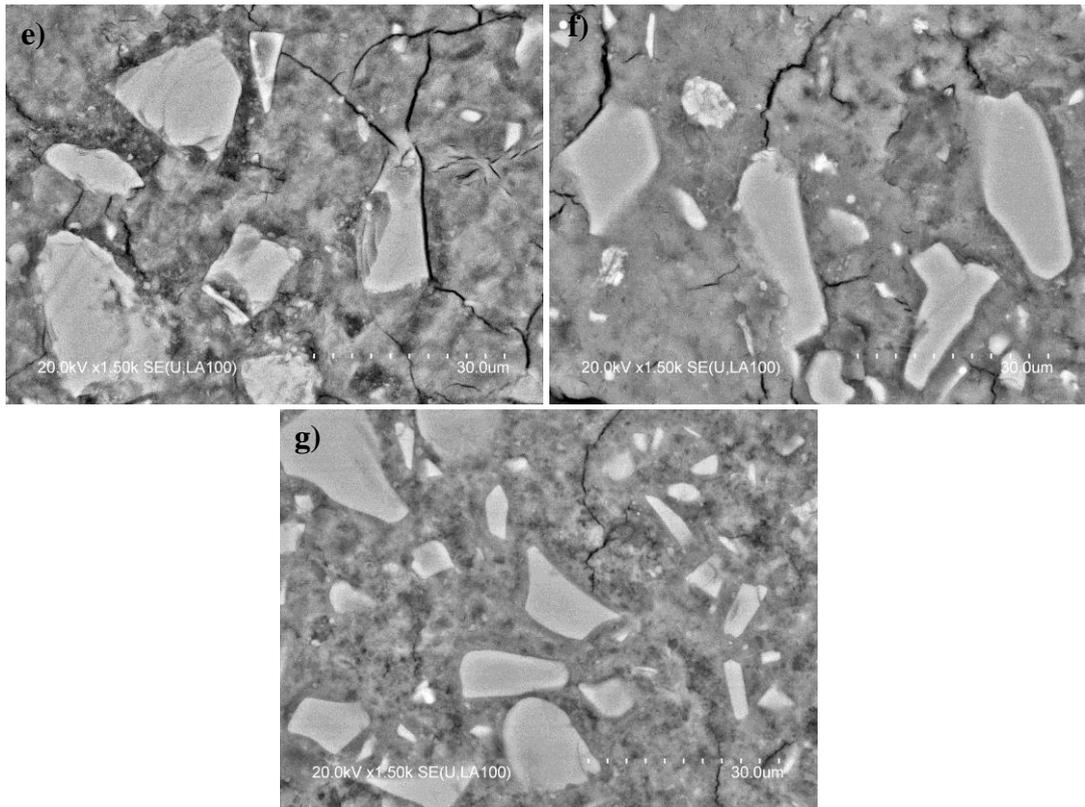
Las diferentes tonalidades que se observan en las micrografías es naturalmente un indicativo de diferente composición química. En las micrografías se observaron diferentes tonalidades que corresponden a diferentes características, las zonas que se observan de color claro corresponden a partículas o productos sin reaccionar, mientras que las zonas que se tornan de un color más oscuro corresponden a la formación de productos de reacción en la matriz cementante.

En la Figura 31, en el sistema CSA 100%, como en los sistemas activados se observaron matrices homogéneas con poca porosidad dispersa, así como la presencia de algunas grietas formadas en los diferentes sistemas, posiblemente generadas durante el ensayo a compresión, y la presencia de partículas sin reaccionar. En el caso del sistema CSA 100% se observaron algunas partículas de cemento anhidras con una morfología angular irregular y poca porosidad. El aspecto del sistema de la Figura 39(b) es similar al de la Figura 39(d), mostrando matrices más densas y la presencia de partículas esféricas de ceniza volante sin anhidras más escasas en comparación con el sistema de la Figura 39(c), este último sistema presentó una matriz homogénea, pero con mayor presencia de partículas sin reaccionar y mayor presencia de grietas, que además de atribuirles al ensayo mecánico, pudiera ser un sistema que cuente con mayor formación de etringita.



**Figura 39.** Micrografías MEB de (a) CSA 100%, (b) CSA-CV-SSNH 7%, (c) CSA-CV-NSCH 4%, (d) CSA-CV-KSCH 4% después de 28 días de curado a ( $\times 1500$ ).

En los sistemas activados de EAH de la Figura 40 las micrografías de los diferentes sistemas mostraron la formación de una microestructura densas con porosidad escasa. En los diferentes sistemas de la Figura 40 se apreciaron grietas en las matrices, siendo más pronunciadas en el sistema de la Figura 40(e) posiblemente formadas a consecuencia del ensayo mecánico, así mismo es posible observar algunas partículas sin reaccionar embebidas en la matriz. Evidenciadas por las partículas angulares irregulares de tonalidad más clara. En estos sistemas la tonalidad más oscura se refiere a la matriz cementante, que se mostró de forma homogénea evidenciando una formación de productos hidratados. La formación de diferentes geles de hidratación en los diferentes sistemas se presenta más delante (Ver Figura 41).



**Figura 40.** Micrografías MEB de (e) CSA-EAH-SSNH 7%, (f) CSA-EAH-NSCH 4%, (g) CSA-EAH-KSCH 4% después de 28 días de curado a ( $\times 1500$ ).

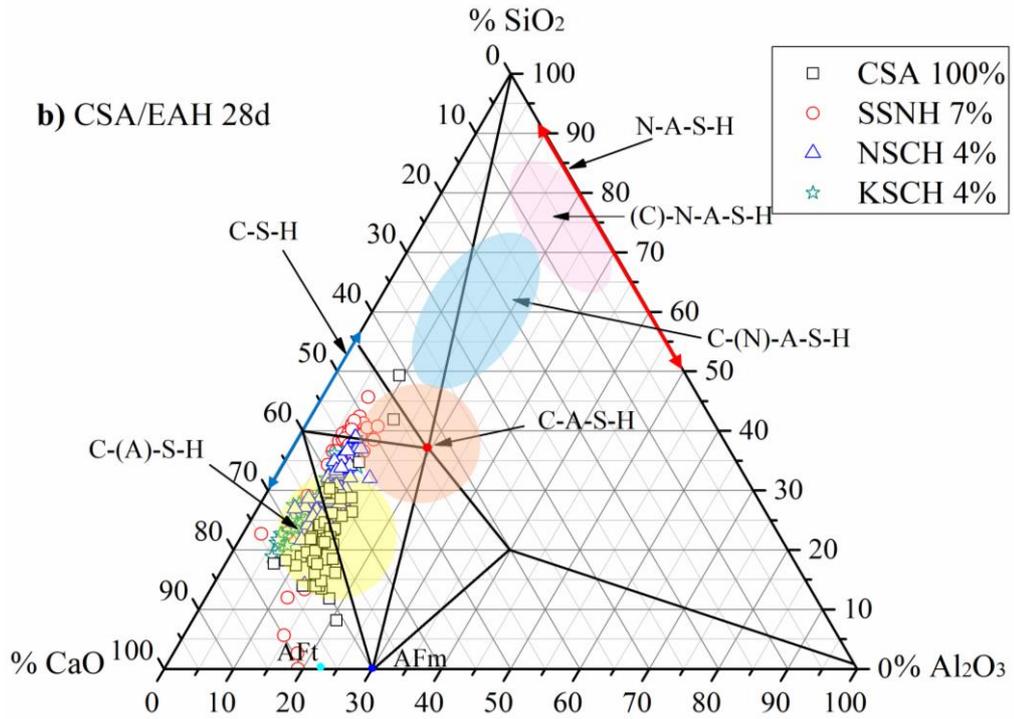
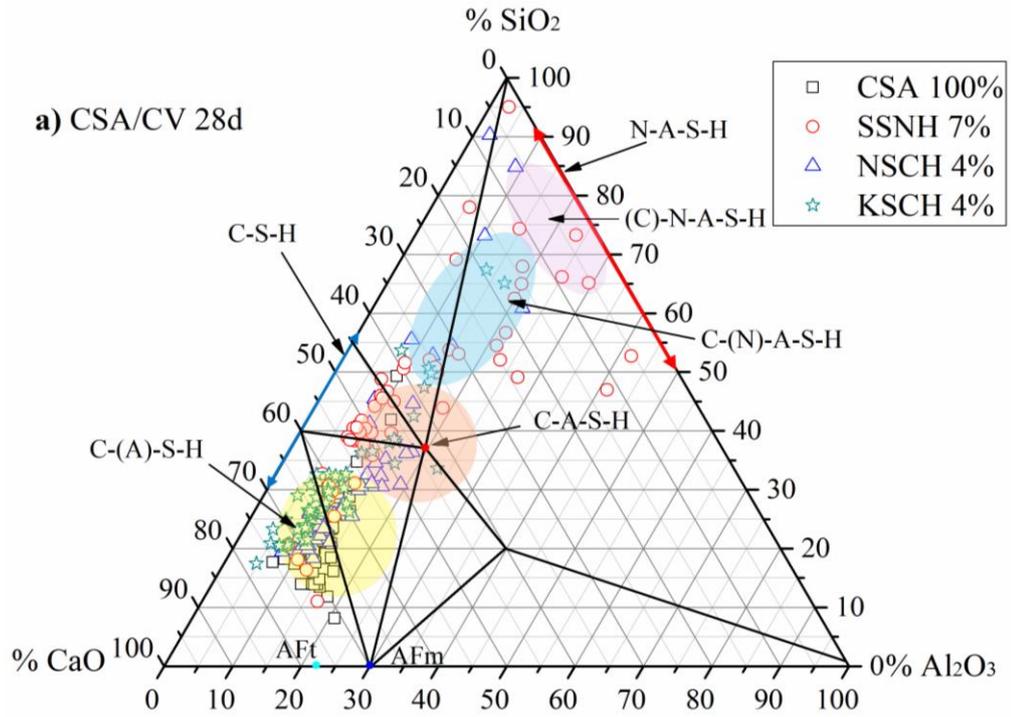
La Figura 41, muestra el análisis composicional adquiridos por (EDS), representados en diagramas ternarios de  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Cada punto representa un microanálisis individual de cada sistema. En los gráficos se indican las composiciones teóricas descritas en la literatura por diferentes autores, para geles como: C-S-H, N-A-S-H, C-A-S-H, y C-(N)-A-S-H [18,84,149]. En la Figura 41(a) y (b) se muestran los sistemas activados con SSNH 7%, NSCH 4% y KSCH 4% y el sistema CSA 100% hidratado solo con agua. En general se observó que los conjuntos de puntos mostrados por los diferentes sistemas, se ubicaron cerca de las regiones representativas de geles ricos en calcio, lo que pudiera indicar la coexistencia de algunas fases como  $\text{Ca(OH)}_2$ , fases tipo AFm y AFt, geles C-S-H, C-A-S-H y C-(N)-A-S-H [84]. Cabe mencionar que algunos de los clusters de puntos pueden estar asociados a una mezcla de fases cristalinas y amorfas, por los que los resultados de EDX no pueden ser indicadores fiables de la composición de los geles, sino que también es probable que representen

composiciones de fases presentes en estos sistemas, cuya presencia fue confirmada por DRX, TGA-DTG y FT-IR.

En la Figura 41(a) se observaron dos grupos de puntos en la parte interior del diagrama, un grupo rico en calcio, situado en la parte inferior izquierda del diagrama, la composición química de este grupo podría asimilarse a la de un gel de tipo C-A-S-H infiriendo que la fase predominante podría haber sido un silicoaluminato de calcio, tal vez asociado a la presencia de calcio en el CSA [63]. El segundo grupo, con bajo contenido de calcio, situado en la parte superior derecha del diagrama con una serie de puntos más dispersos, podría atribuirse a un gel de similar al precipitado anterior, pero cuya composición química, ligeramente más rica en silicio, el cual pudiera estar asociado a la formación de un gel de tipo C-A-S-H o (N,C)A-S-H.

Por otro lado, en los sistemas activados mostrados en la Figura 41(b) a diferencia de los sistemas de la Figura 41(a), se pudo observar que independientemente del grupo de activador empleado en los diferentes sistemas, los análisis de EDS puntuales de los diferentes sistemas tendían hacia una zona con alto contenido de calcio, una zona en donde ya ha sido reportado que se encuentra la formación de gel del tipo C-A-S-H, esto pudiendo ser atribuible a la presencia de la EAH en estos sistemas, ya que es un material rico en calcio.

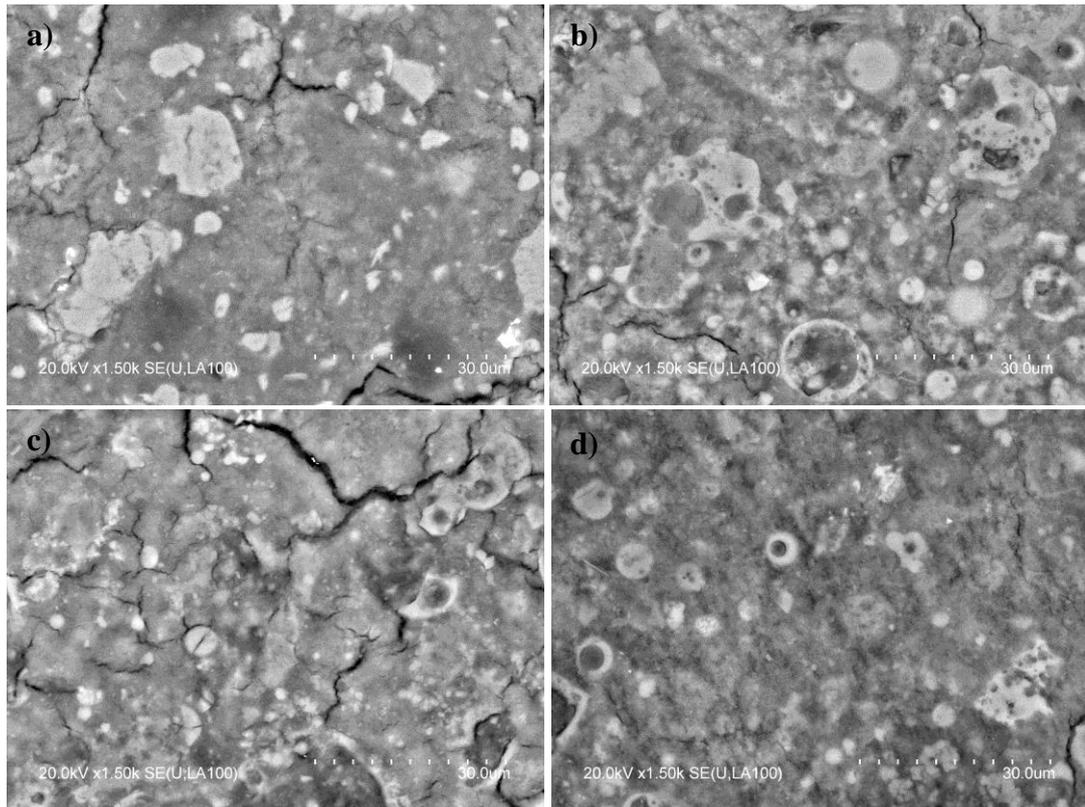
En el caso de los sistemas SSNH 7% de la Figura 41(a) y (b) se esperaría que en presencia de mayor porcentaje de  $\text{Na}^+$ , ocurriera la formación de un gel del tipo N-A-S-H, además de las fases cristalinas evidenciadas para estos sistemas en análisis previos. Pero se ha reportado que en cementos híbridos activados basados en cenizas volantes es poco probable la formación de un gel tipo N-A-S-H puro, debido a que ocurre una mayor liberación de calcio derivada de la fracción de clinker, de esta manera los iones  $\text{Ca}^{2+}$  sustituyen de forma parcial a los iones  $\text{Na}^+$  que da lugar a la formación un gel del tipo C-(N)-A-S-H [147,150,151]. Un punto específico a resaltar sobre el sistema activado SSNH 7% de la Figura 41(a) es que debido de la presencia de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  algunos de los análisis puntuales de este sistema, mostraron una tendencia hacia la formación de un gel del tipo C-(N)-A-S-H, sugiriendo la incorporación del silicio presente en el activador para formar un gel sin alta presencia de  $\text{Ca}^{2+}$ .



**Figura 41.** Diagramas ternarios CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de sistemas de pastas a) 30% CSA-70% CV y b) 30% CSA-70% EAH, curados a 28 días.

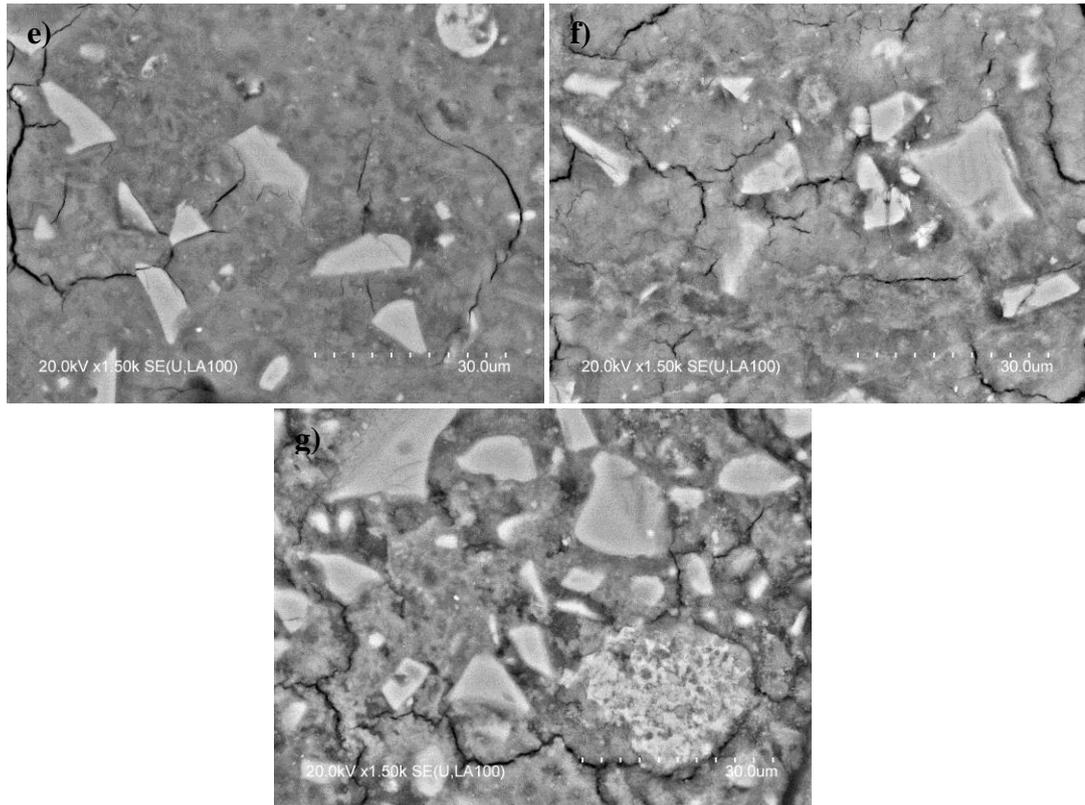
En la Figura 42 y Figura 43 se presentan las micrografías de los sistemas híbridos activados CH de CV y EAH con diferentes grupos de activadores a 365 días de curado, a dicha edad se tomaron imágenes SEM para observar el desarrollo de la matriz cementante desarrollada, además, con la finalidad de observar las composiciones de productos de hidratación desarrollados, adicional, también se realizaron análisis semicuantitativos puntuales de EDS en muestras pulidas de cada uno de los sistemas de pastas en estudio, con la finalidad de poder identificar posibles geles de hidratación formados.

La Figura 42 muestra las micrografías a 365 días de curado de los sistemas (a) CSA 100% y sistemas 30% CSA-70% CV con los diferentes grupos de activadores (b) SSNH 7%, (c) NSCH y (d) KSCH 4%. En las micrografías se pudieron observar diferentes tonalidades que corresponden a diferentes características, las zonas de color más claro corresponden a partículas anhidras, mientras que las zonas que presentan un color más oscuro corresponden a la formación de productos de reacción en la matriz cementante, en el caso del sistema de la Figura 42(a) no se observó la presencia de porosidad comparado con el mismo sistema a 28 días (Ver Figura 39(a)), en el caso de los sistemas con CV, en el sistema de la Figura 42(b) se pudo observar una mayor presencia de partículas de ceniza volante sin reaccionar, comparado con los sistemas de la Figura 42(c) y Figura 42(d) que mostraron matrices más homogéneas, además se observó la presencia de grietas en cada uno de los sistemas de la Figura 42, siendo más notorias en los sistemas de la Figura 42(a) y Figura 42(c) lo que podría sugerir una mayor formación de etringita en estos sistemas.



**Figura 42.** Micrografías MEB de (a) CSA 100%, (b) CSA-CV-SSNH 7%, (c) CSA-CV-NSCH 4%, (d) CSA-CV-KSCH 4% después de 365 días de curado a ( $\times 1500$ ).

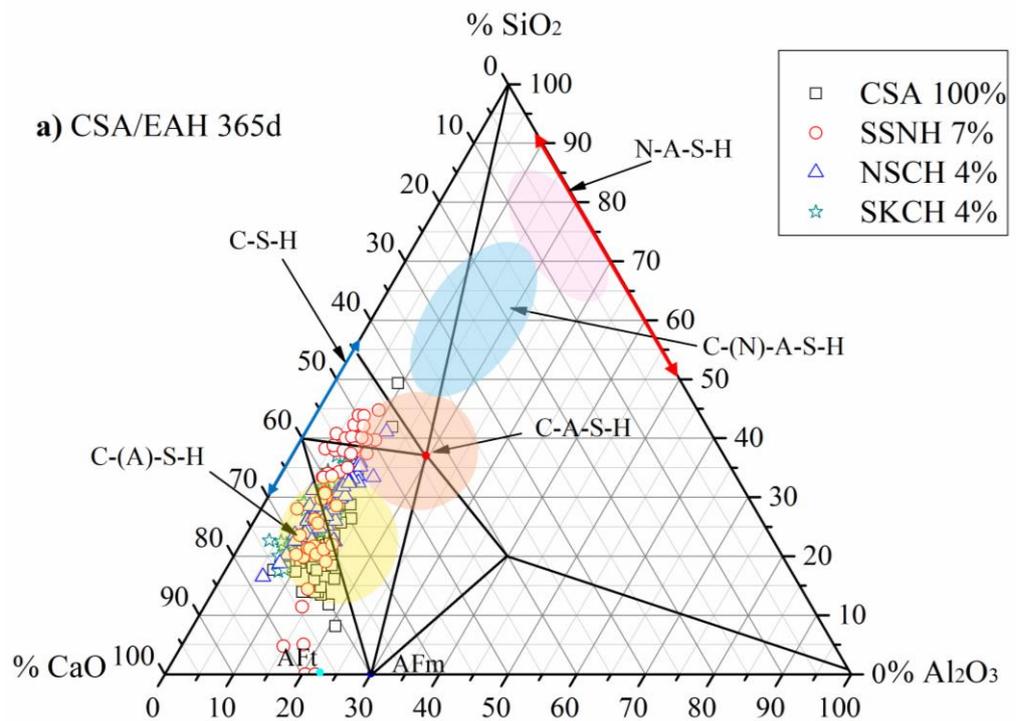
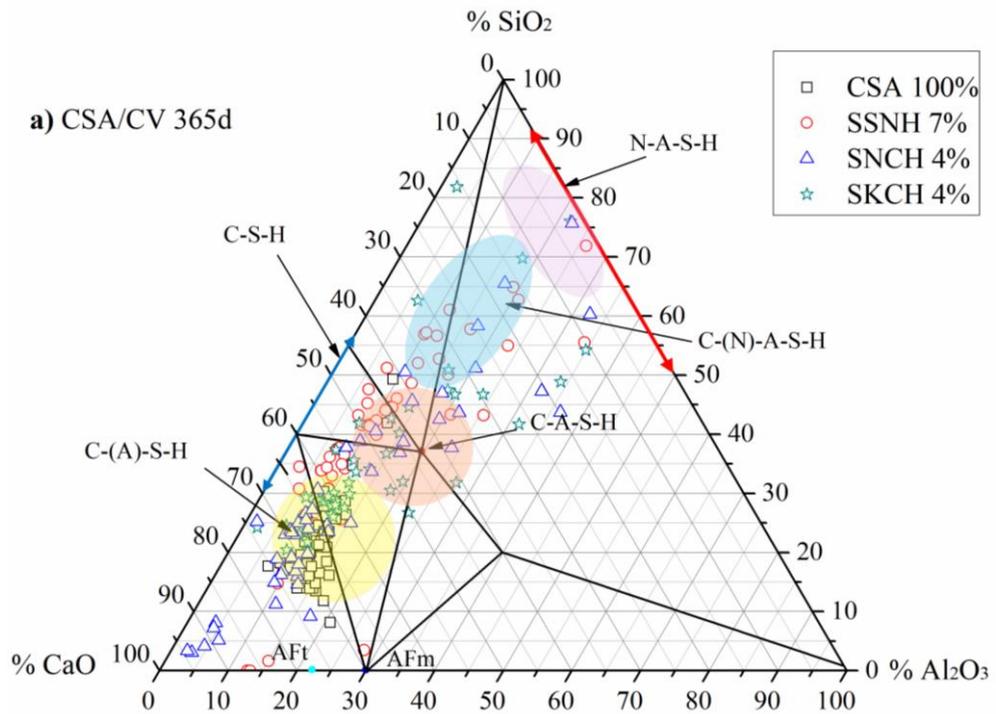
En los sistemas de la Figura 43 muestra los sistemas 30% CSA-70% EAH con diferentes grupos de activadores (e) SSNH7%, (f) NSCH 4% y (g) KSCH 4%. En la Figura 43 los sistemas activados mostraron matrices homogéneas, con poca porosidad, así como partículas de CSA y EAH sin reaccionar, evidenciadas por las partículas angulares irregulares de tonalidad más clara, otra en estos sistemas en la tonalidad más oscura que se refiere a la matriz cementante, donde se registra la formación de diferentes productos de hidratación formados, las matrices cementantes de estos sistemas se observan homogéneas con escasa porosidad, además también se observó la presencia de grietas, que como ya se mencionó de manera previa, esta puede ser atribuida al ensayo de compresión. La formación de diferentes geles de hidratación en los diferentes sistemas se presenta más adelante (Ver Figura 44).



**Figura 43.** Micrografías MEB de (e) CSA-EAH-SSNH 7%, (f) CSA-EAH-NSCH 4%, (g) CSA-EAH-KSCH 4% después de 365 días de curado a ( $\times 1500$ ).

En la Figura 44(a) y (b) se muestran los resultados de los análisis de EDX de los sistemas de 365 días de curado, activados con SSNH7%, NSCH 4% y KSCH 4%. Las agrupaciones de puntos de los diferentes sistemas fueron similares a la distribución de 28 días. Aunque en los sistemas activados de la Figura 44(a) se observó un mayor número de puntos que tendían hacia la parte superior del diagrama hacia una zona rica en silicio, en comparación con los sistemas de la Figura 41(a) a 28 días, probablemente productos derivados de la reacción puzolánica de la CV, que pudieron estar evolucionando hacia el gel del tipo C-(N)-A-S-H, junto con puntos que tendieron hacia la región de la composición del gel tipo C-A-S-H.

En el caso de los sistemas de la Figura 44(b) en general no se observaron diferencias significativas, ya que los conjuntos de puntos permanecieron en la misma zona cercana a la ubicación del gel tipo C-(A)-S-H, similar a los sistemas de la Figura 41(b) a 28 días.



**Figura 44.** Diagramas ternarios  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  de sistemas de pastas a) 30% CSA-70% CV y b) 30% CSA-70% EAH, curadas a 365 días.

#### 4.4.6 Discusión de resultados. Etapa 4

En esta sección se pudo observar el comportamiento mecánico de los sistemas híbridos activados, así como el efecto de los diferentes grupos de activadores alcalinos, en sistemas híbridos de CSA-CV y CSA-EAH a diferentes edades de curado, de 7, 14, 28, 90, 180 y 365 días. En todos los sistemas activados independientemente del grupo de activador se observó un comportamiento exponencial. De manera general, en todos los sistemas se logró identificar una variación de las propiedades mecánicas atribuidas a los activadores utilizados, como al tipo de precursor; CV o EAH. De tal manera que esto repercute en los productos de hidratación desarrollados a las diferentes edades de curado. Los resultados de resistencia a compresión de los sistemas con CV presentaron valores de resistencia a la compresión más altos en edades iniciales, comparados con los sistemas con EAH. Pero a partir los 90 días de curado y hasta 365 días, se pudo apreciar un aumento de los valores de resistencia a compresión de los sistemas con EAH en comparación con los sistemas de CV. Este comportamiento fue observado desde las primeras horas de hidratación, el cual es un comportamiento común en la activación de sistemas con EAH, ya que esta requiere de un tiempo más prologado para el desarrollo de productos de hidratación, estudios anteriores demostraron un mejor comportamiento de los sistemas con EAH en edades tardías que en edades tempranas [127]. Lo cual pudiera indicar una mayor susceptibilidad de la EAH frente a los diferentes activadores [152]. En cuanto al comportamiento que mostraron los sistemas con CV comparados con los sistemas con EAH, en la literatura se ha reportado que las partículas de CV no muestran una buena interacción con álcalis como el Na<sup>+</sup>. Sin embargo, la CV tiene la capacidad de disminuir la porosidad de la matriz de cementante debido a la forma de sus partículas como a su tamaño, actuando como sitios de nucleación [153].

Analizando el efecto de cada grupo de activador, se logró observar una mejor resistencia mecánica en edades tempranas en los sistemas activados con SSNH 7% de CV como de EAH, esto puede atribuirse a una mayor alcalinidad por parte de este activador, lo que permite una mayor disolución, mediante la producción de pequeñas partículas reactivas de silicato y aluminosilicatos [154]. Por otro lado, también se observó un mejor desempeño de los sistemas activados con NSCH 4% y KSCH 4% en edades iniciales de 7 días de curado. Dichos activadores presentaron una mejor reactividad de los sistemas con CV en comparados con los sistemas de EAH, cuyo

efecto se observó a edades tardías, mostrando valores de resistencia superiores a los observados en los sistemas con CV con los mismos grupos de activadores. El efecto mostrado por estos activadores en los sistemas con EAH, puede atribuirse a dos razones, tanto a que la escoria reacciona de manera más lenta en ambientes alcalinos como a que requiere de mayor alcalinidad que la CV para propiciar sus reacciones de hidratación. El efecto de los activadores se encuentra influenciado directamente por la composición química de los materiales de sustitución, según Shy y Day et al. [155] que analizaron el efecto de los activadores y los materiales de sustitución en la hidratación y la resistencia a la compresión de cementos compuestos activados alcalinamente. Sin embargo, la reactividad no solo se basa en la composición química de los materiales de sustitución, sino también en el porcentaje de amorficidad, según el análisis. Otra razón que rige la efectividad de los activadores es su capacidad para liberar los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  (sodio y potasio), que actúan como modificadores de la red [156], y está determinada por la capacidad del activador para disolverse en el agua de mezcla, y la posterior liberación del ion de interés. El desarrollo de la resistencia a compresión en los sistemas híbridos activados puede atribuirse tanto a la formación de etringita, el principal producto de hidratación del CSA [8], como a la posible formación de geles C-S-H, (N C)-A-S-H, y N-A-S-H [86,129,157,158]. Esto fue confirmado a través de los resultados obtenidos mediante técnicas de caracterización utilizadas para el análisis de la microestructura.

Los resultados de DRX de los diferentes sistemas mostraron que en los sistemas activados con SSNH 7%, el principal producto de hidratación identificado fue la fase U, una fase AFm, la cual puede estar ligada con el desempeño mecánico de los sistemas con este activador, esta fase fue evidenciada en los sistemas con CV y EAH analizados a los 28 días, mientras que a los 365 días solo fue evidenciada en los sistemas con EAH. Diversos estudios han reportado sobre la inestabilidad de la etringita en ambientes altamente alcalinos [113,122,159,160], lo cual da una explicación al porqué de la ausencia de etringita en los sistemas con este activador, en el caso de los resultados de DRX del sistema con CV que ya no mostraron la presencia de esta fase a 365 días, pudiera deberse a una disminución en el pH y pudo haberse logrado una estabilización de la etringita, cuya fase principal se observó en estos sistemas.

En los patrones de DRX de los sistemas de CV y EAH activados con NSCH 4% y KSCH 4% se pudo observar la etringita como fase principal formada, a la cual

se atribuye el comportamiento mecánico mostrado por estos sistemas al igual que en el sistema CSA 100%. La presencia de etringita se pudo corroborar en los análisis de TGA/DTG con una banda mostrada entre 100 y 120°C la cual se encuentra asociada a la pérdida de peso debida a la deshidratación de la etringita [124,136]. Estas señales fueron observadas tanto en los sistemas de CV como de EAH, mostrando una menor pérdida de masa los sistemas de escoria que los sistemas de CV, lo que pudiera sugerir una mayor formación de etringita en estos sistemas que aquellos con EAH, pero mostrando una posible menor formación con respecto al sistema CSA100%. En cuanto al pico observado en los sistemas de CV y EAH activados con SSNH 7% ubicado aproximadamente a los 73°C fue atribuido a la formación de la fase U observada en los resultados de DRX.

Así mismo en los resultados de FT-IR mostraron una banda asociada a  $\text{SO}_4$ , en los sistemas activados con SSNH 7% la banda a  $1104\text{ cm}^{-1}$  en los sistemas a 28 días, fue asociada la presencia de la fase U observada en DRX tanto en los sistemas de CV y EAH. En el caso de los sistemas a 365 días, la banda a  $1096\text{ cm}^{-1}$  en el sistema de CV esta banda fue asociada a la formación de etringita como indican los resultados de DRX de este sistema a 365 días, mientras que en el sistema de EAH esta misma banda siguió asociándose a la formación de la fase U que hasta este tiempo permaneció como producto de hidratación. En los sistemas activados con NSCH 4% y KSCH 4% la banda asociada a los  $\text{SO}_4$  a  $1120\text{ cm}^{-1}$  fue relacionada a la formación de etringita, la cual fue observada en los análisis de DRX y TGA/DTG, esta banda se logró observar en los sistemas de 28 días como a 365 días, en los sistemas de CV esta banda fue más intensa en comparación con los sistemas de EAH.

En cuanto a la posible mayor formación de etringita en los sistemas de CV activados con NSCH 4% y KSCH 4% las técnicas de DRX, TGA/DTG y FT-IR, muestran características significativas como una mayor intensidad de los picos de etringita, un incremento en la pérdida de peso y una banda más pronunciada, respectivamente, en comparación con el comportamiento de estos mismos resultados, pero de los sistemas con EAH. Esta mayor formación de etringita formada en los sistemas con CV, podría deberse a una mayor disponibilidad de aluminio.

En los sistemas activados también lograron observarse bandas de enlaces Si-O asociadas a la posible formación de productos de hidratación. Según estudios

reportados, estas bandas se vinculan a la formación de geles como C-S-H, N-A-S-H y C-(N)A-S-H [84,144,147]. En los sistemas de CV a 28 y 365 días, las bandas asociadas a estos geles se ubicaron a  $980\text{cm}^{-1}$ , siendo más intensa en el sistema activado SSNH 7% que en los sistemas activados con NSCH 4% y KSCH 4%. Lo cual podría sugerir que en el sistema SSNH 7%, pueden estar predominando la formación de otros productos de hidratación como los geles antes mencionados, mientras que en los sistemas NSCH 4% y KSCH 4% la presencia de estos geles podría estarse presentando, pero en menor medida. En los sistemas de EAH la presencia de bandas asociadas a enlaces Si-O se presentaron a  $968\text{ cm}^{-1}$  en los sistemas de 28 días y a  $971\text{ cm}^{-1}$  en los sistemas a 365 días, de igual manera en el sistema activado con SSNH 7% la presencia de esta banda fue más intensa en este sistema en comparación con los sistemas con NSCH 4% y KSCH 4%. Lo que podría sugerir que predomina la formación de otros geles, como los ya mencionados. En el caso de los sistemas NSCH 4% y KSCH 4% esta banda es más notoria y prominente comparada con las mismas bandas de los sistemas de CV, sugiriendo que en estos sistemas predomina la formación de otros geles sobre la formación de etringita. Una posible razón de la mayor formación de geles de hidratación en los sistemas de EAH en comparación con la etringita, puede deberse al mayor contenido de calcio en estos sistemas, lo cual podría estar propiciando la formación de geles como el C-S-H, C-N-A-S-H, o C-A-S-H.

En los resultados de microscopia electrónica de barrido, como se mencionó en la (sección 4.4.5), lograron observarse partículas anhidras en los diferentes sistemas, observándose partículas de CV sin reaccionar, como de EAH de una tonalidad clara, y de tonalidad más oscura los productos de reacción formados en las diferentes matrices cementantes, además lograron observarse anillos de reacción en la zona interfacial entre las partículas anhidras y la matriz de cemento, siendo más evidentes en los sistemas con EAH que en los sistemas con CV. Lo que pudiera sugerir una mayor disolución de las partículas de EAH para una mayor formación de geles de hidratación, esto pudiera respaldar lo antes mencionado en los resultados de FT-IR. Además en cuanto a la formación de grietas, como ya se mencionó de manera previa, pueden deberse tanto al ensayo de resistencia a la compresión como a la presencia de etringita, se ha reportado que es habitual que en materiales ricos en etringita las grietas crezcan cuando se exponen al fuerte vacío necesario para el SEM [120]. Los resultados de EDS mostrados en los diagramas ternarios, de los sistemas con CV mostraron dos

grupos de puntos, tanto a los 28 días, como a 365 días de curado, los grupos que tendían hacia la parte superior izquierda del diagrama se catalogaron como bajos en calcio, y los grupos de puntos hacia la parte inferior izquierda, grupos ricos en calcio. Se ha reportado que en cementos híbridos con alto contenido de CV en ambientes altamente alcalinos es poco probable la formación de un gel puro del tipo N-A-S-H, ya que el clinker presente libera mucho más Ca en comparación con los CAA sin clinker, por lo que el resultado sería la sustitución parcial de los iones  $\text{Na}^+$  por iones de Ca como equilibradores de carga, dando lugar a la formación de un gel del tipo (N,C)A-S-H, también se ha reportado que el Al como el  $\text{Na}^+$  pueden beneficiar la formación del gel C-A-S-H [151], el cual fue atribuido al conjunto de puntos situado en la región de geles ricos en calcio, además de la formación de este gel que pareciera predominar como principal producto de hidratación de acuerdo a estos análisis, se piensa que podría estar ocultando algunas de las fases cristalinas cuya presencia fue confirmada por DRX. En cuanto a los resultados de EDS de los sistemas de EAH, con respecto los sistemas de CV, estos sistemas mostraron solo un conjunto de puntos situados de manera preferente hacia la zona de geles ricos en calcio como el gel C-A-S-H, como se mencionó de manera previa en estos sistemas una alta concentración de Ca beneficia la formación de dicho gel de hidratación [84].

## **4.5 Etapa 5. Sistemas activados con adición de microsílíce**

### **4.5.1 Comportamiento Mecánico.**

En esta sección, la Figura 45 y Figura 46 muestran los resultados obtenidos del desarrollo mecánico (RC) de los sistemas de pastas (cementos híbridos) con 3% y 5% de microsílíce, curados a 7, 14, 28, 90, 180 y 365 días. Los resultados muestran el efecto de la adición de microsílíce en los sistemas activados comparados con aquellos sin esta adición. De manera general, los resultados presentados en las Figuras 45 y 46 se observa un comportamiento similar entre los sistemas con y sin adición de MS. Ambos presentaron un comportamiento exponencial en cuanto al desarrollo de resistencia a compresión con el tiempo de curado. No obstante, los sistemas con adición de MS también exhibieron menores resistencias a compresión en edades tempranas (7 días), pero en edades posteriores, tanto los sistemas con 3% como los sistemas con 5% de MS alcanzaron valores superiores en comparación con los sistemas sin MS. Es común observar menores valores de resistencia a compresión en sistemas con altos reemplazos de cemento por algún MCS [128]. A los 28 días, los sistemas activados de CV y EAH habían superado los 30 MPa, independientemente del grupo de activador utilizado. Esto indica que el entorno alcalino generado por los diferentes grupos de activadores también resulta efectivo para impulsar la activación de estos sistemas [22].

Los sistemas de la Figura 45, a los 7 días presentaron valores de resistencias a compresión mayores que los sistemas de la Figura 46. El sistema con adición de 3 % microsílíce activado con SSNH 7%, presentó mayor resistencia a compresión en un 13% frente al sistema sin esta adición, mientras que el 5% disminuyó un 8%. En los sistemas activados con NSCH 4% y KSNH 4% con 3% MS se observa un comportamiento similar, mostrando un aumento de resistencia a compresión en un 14% y 23.5% respectivamente, mientras que los sistemas con 5% mostraron un aumento de solo 4.3% y 17.39% respectivamente. Hasta los 180 días, se observó un mejor desempeño por parte de los sistemas con 3% de microsílíce en el desarrollo de resistencia a compresión comparado con los sistemas con 5% de microsílíce. Mientras que los sistemas activados con SSNH 7% a partir de los 90 días y hasta 365 días el sistema sin MS mostró mejor desempeño comparado con los sistemas con 3 y 5% de MS, que pareció no resultar en un beneficio.

A los 365 días el aumento de resistencia de los sistemas con adición de MS activados con NSCH 4% y KSCH 4% siguieron mostrando un aumento en sus valores de resistencia a compresión con respecto a los sistemas sin MS a la misma edad. En el caso del sistema NSCH 4% con 3% de MS, presentó un aumento de un 5%, mientras que con un 5% no presentó ningún aumento con respecto al sistema sin MS, pero tampoco representó un efecto negativo. Sin embargo, el sistema activado con KSCH 4% si logró observarse un aumento, de un 13% con 3% de MS y de un 21% con 5% de MS.

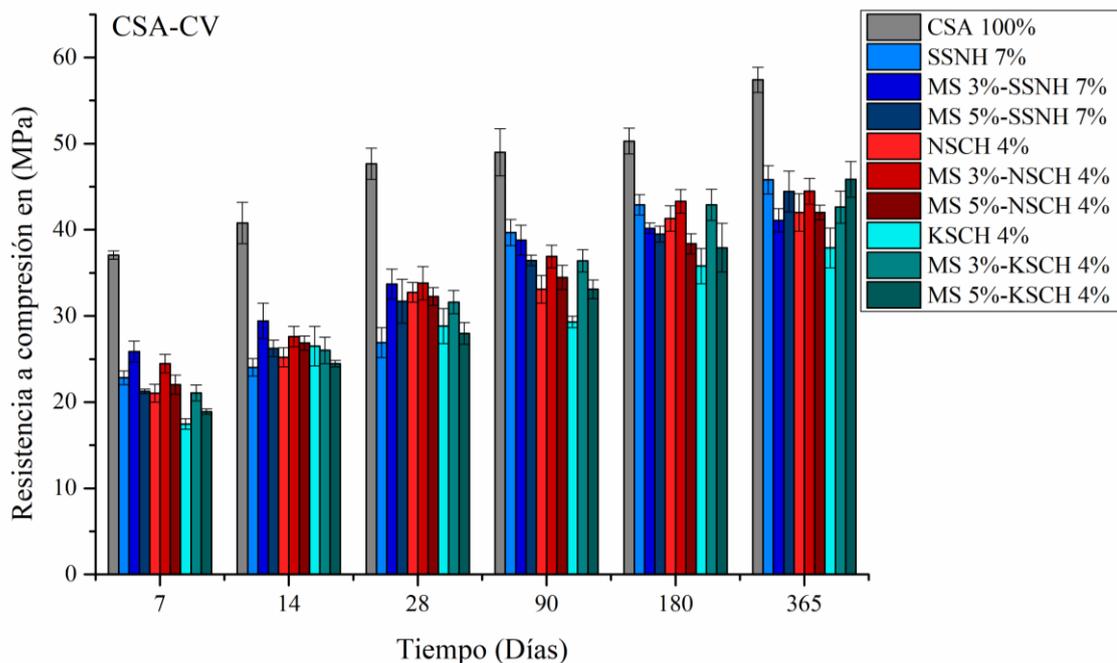
Los sistemas de la Figura 46, a los 7 días el sistema con adición de 3 % microsíllice activado con SSNH 7%, presentó mayor resistencia a compresión en un 20% frente al sistema sin esta adición, mientras que el 5% presentó un aumento de tan solo un 5%. En los sistemas activados con NSCH 4% y KSNH 4% con 3% y 5% de MS en edades iniciales de (7 días) no se presentó mejoría, incluso en algunos casos parecía resultar perjudicial. A los 90 días en el sistema NSCH 4% se observó un aumento de resistencia a compresión en los sistemas con 3 y 5% de microsíllice, mostrando un aumento de un 15% y 12% respectivamente, y en el sistema KSCH un aumento de un 26 y 16% respectivamente, dicho aumento se presentó con respecto a los sistemas sin microsíllice a la misma edad.

Sin embargo, a los a los 365 días el aumento de resistencia de los sistemas activados con NSCH 4% y KSCH 4% el aumento en sus valores de resistencia a compresión con respecto a los sistemas sin MS a la misma edad. En el caso del sistema NSCH 4%, con 3% de microsíllice no fue significativo mientras que con un 5% de MS el aumento fue de tan solo 6%. En el sistema activado con KSCH 4% el aumento de resistencia tampoco fue significativo, ya que los valores de resistencia tan solo aumentaron un 4% en el sistema con 3% de MS y de 2% en el sistema con 5% de MS.

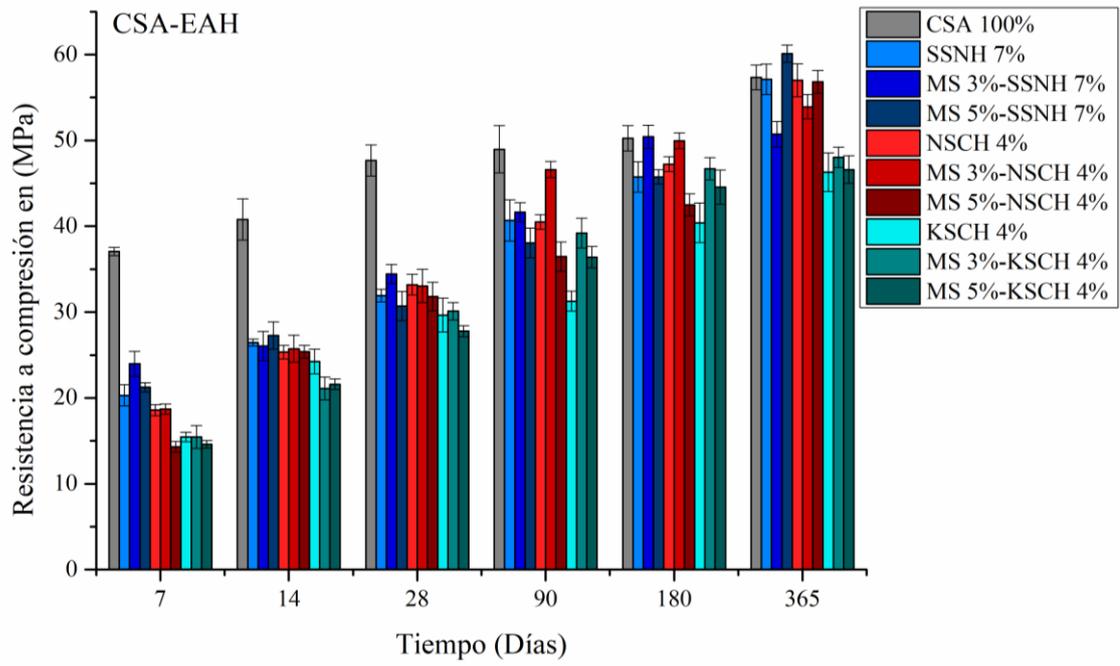
Los resultados de resistencia a compresión mostrados destacan que, para los sistemas con CV en tanto en edades iniciales de 7 días como a 365 días, un 3% de MS resultó más efectivo para promover el desarrollo de mayores resistencias que el 5%, con respecto a los sistemas sin microsíllice. Además, en los sistemas con CV tanto a los 7 días como a los 365 días, los resultados mostraron que la adición de microsíllice favoreció en mayor medida a los sistemas NSCH 4% y KSCH 4%, que al sistema SSNH 7%. Mientras que en los sistemas de EAH a los 7 días pareció favorecer más al sistema SSNH 7% que a los sistemas activados NSCH 4% y KSCH 4% cuyos resultados no mostraron mejoría. Y a los 365 días si se observó una mejoría en cuanto

al aumento de los valores de resistencia a compresión, aunque no tan significativos comparados con los sistemas sin adición de microsílíce. De manera general se pudo observar un efecto positivo de las propiedades mecánicas con adición de la MS independientemente del grupo de activador empleado [161]. Por otro lado, se observó que para algunos casos la adición de microsílíce mostró un efecto más favorable que dependió del tipo de activador y el tipo de precursor.

La mejora de las resistencias a compresión de los sistemas con adición de microsílíce, puede deberse tanto a su tamaño de partícula que pueden actuar como sitios de nucleación, como a la reacción de ésta para propiciar un mayor desarrollo de productos de hidratación como los geles del tipo C-S-H, (N C)-A-S-H, y N-A-S-H [22,23,86,162], así como a la formación de etringita, que es el principal producto de hidratación del cemento CSA [8]. Como se pudo observar en los sistemas sin adición de MS en la Etapa 4.



**Figura 45.** Resistencias a compresión de sistemas de pastas híbridos CSA 30% - CV 70% con 3% y 5% de MS a 365 días de curado.



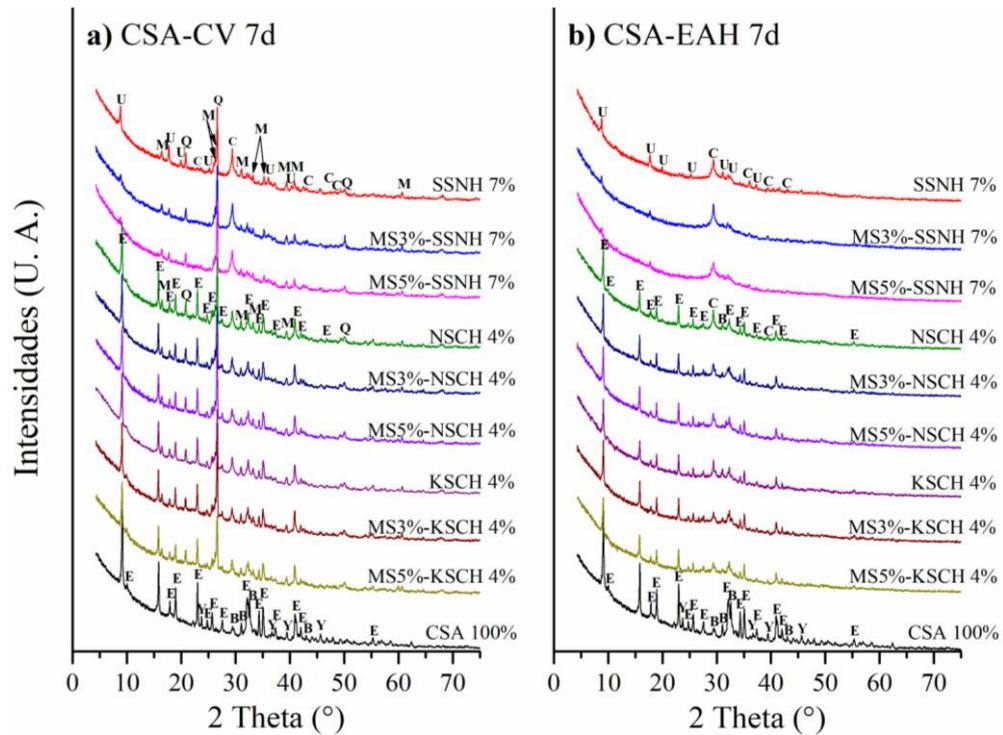
**Figura 46.** Resistencias a compresión de sistemas de pastas híbridos CSA 30% - EAH 70% con 3% y 5% de MS a 365 días de curado.

#### 4.5.2 Difracción de rayos X

Los patrones de DRX de los sistemas de pasta híbridos activados con adición de microsílíce en concentraciones de 3% y MS 5%, a los 7 y 90 días de curado, se presentan en las Figura 47 y Figura 48. En el sistema CSA 100% se observó una disminución en los picos de ye'elimita y un aumento en los picos de etringita, que es el principal producto de hidratación de este tipo de cemento. También se detectaron algunos picos de belita sin reaccionar. s Figura 47(a) y (b) muestran los difractogramas de los sistemas activados de CV y EAH con diferentes grupos de activadores. En los sistemas de la Figura 47(a) y (b) activados con NSCH 4% y KSCH 4% se observaron picos de etringita como el producto de hidratación principal, similar a lo observado en el sistema CSA, incluso en los sistemas con 3 y 5% de microsílíce, con los mismos activadores.

Por otro lado, en los sistemas activados con SSNH 7% de la Figura 47(a) y (b), se observó una diferencia en comparación con los sistemas activados con sulfatos e hidróxidos de calcio, la fase principal observada fue la fase U (00-044-0272), un compuesto AFm que contiene el ión  $\text{Na}^+$  en su estructura:  $3\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4 - 0,5\text{Na}_2\text{SO}_4 - 15\text{H}_2\text{O}$ . Esto ocurre, porque bajo condiciones de pH elevado, la etringita se vuelve inestable y se transforma en fase U, lo cual ha sido reportado en la literatura [134]. Además, en los sistemas activados con CV se observó un pequeño halo amorfo entre  $20$  y  $35^\circ 2\text{ Theta}$ , y en el caso de los sistemas con EAH este halo amorfo se observó entre  $25$  y  $35^\circ 2\text{ Theta}$ , lo que indica un grado de amorficidad, relacionado directamente con la formación de diferentes productos de hidratación.

Además, en los sistemas activados de CV también se identificaron fases cristalinas como cuarzo (01-078-1252), mullita (01-079-1457) y calcita (01-081-2027), que proviene de las materias primas utilizadas, como se mencionó previamente.

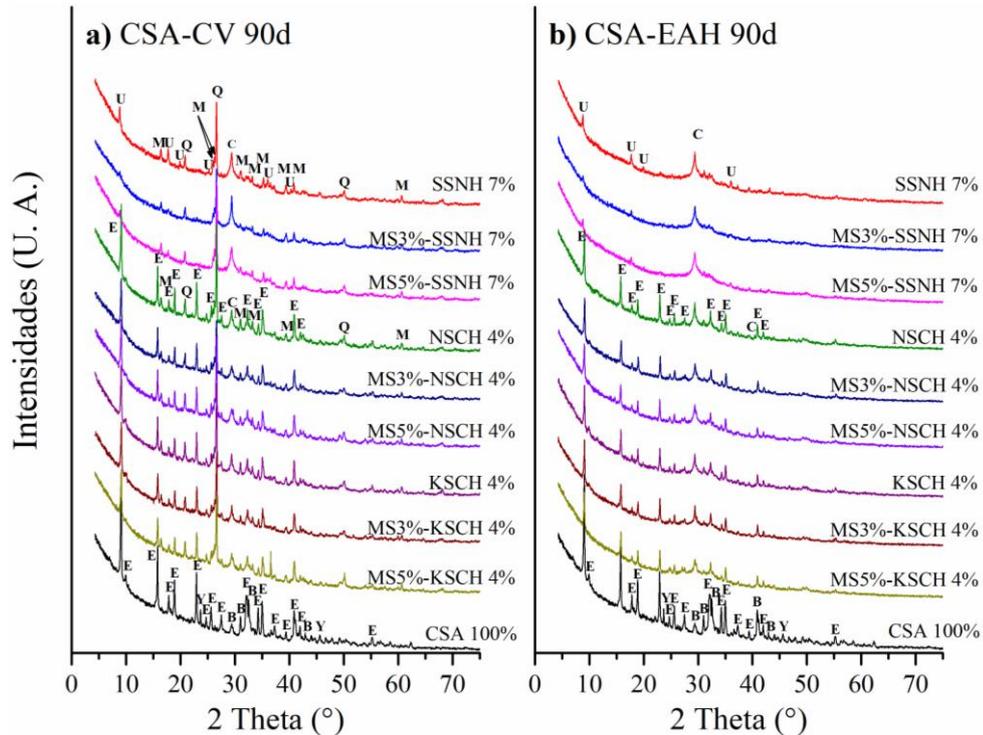


**Figura 47.** DRX de los cementantes híbridos con 3% y 5% de microsíllice a 7 días. Fases cristalinas observadas: E=Etringita, B= Belita, Y= Ye'elimita, Q=Cuarzo, M=Mullita, C=Calcita, U=  $3\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Los sistemas activados con NSCH 4% y KSCH 4% de la Figura 48(a) a los 90 días de curado, se observaron picos de etringita como el principal producto de hidratación, similar a lo que se observó en los mismos sistemas a los 28 días, esto mismo se observó en los sistemas con 3 y 5% de microsíllice, con los mismos activadores.

Por otro lado, en los sistemas activados con SSAH 7% de la Figura 48(a) y (b), a diferencia de los sistemas activados con sulfatos e hidróxidos de calcio, se observó la fase U (00-044-0272)  $3\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  al igual que en los sistemas a 28 días. Como ya se mencionó anteriormente, la formación de esta fase ocurre bajo condiciones de pH elevado [134]. Además, en todos los sistemas activados se siguió observando la presencia de un halo amorfo situado entre 20 y 35° 2 Theta en los sistemas de la Figura 48(a) y un halo amorfo entre 25 y 35° 2 Theta en los sistemas de la Figura 48(b), lo que indica un grado de amorficidad, relacionado directamente con la formación de diferentes productos de hidratación.

Además, en estos sistemas también se identificaron fases cristalinas como cuarzo (01-078-1252), mullita (01-079-1457) y calcita (01-081-2027), que proviene de las materias primas utilizadas, como se mencionó previamente.



**Figura 48.** DRX de los cementantes híbridos con 3% y 5% de microsíllice a 7 días. Fases cristalinas observadas: E=Etringita, B= Belita, Y= Ye'elimita, Q=Cuarzo, M=Mullita, C=Calcita, U= 3CaO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CaSO<sub>4</sub> -0,5Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

#### 4.5.3 Discusión de resultados. Etapa 5

En estos resultados obtenidos, se pudo observar un efecto claro sobre la adición de microsíllice en un 3 y 5%, mostrando un incremento de resistencia a compresión en todas las edades en los diferentes sistemas, independientemente del activador empleado. Los diferentes sistemas activados diseñados presentaron mediante DRX como principal producto de hidratación la formación de etringita, a excepción de los sistemas activados con SSNH 7% de CV y EAH. Se buscó evitar la formación excesiva de esta fase, especialmente a largo plazo. Debido a que la etringita, al formarse en una matriz endurecida, puede generar dilataciones heterogéneas que pueden provocar grietas y desprendimientos.

Por esta razón, es esencial registrar la evolución de los cambios de longitud en este tipo de materiales compuestos. Lo cual fue evaluado en la etapa 6 de esta investigación

(Sección 4.6.2 Cambios de longitud). La formación de etringita ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) es posible en estos sistemas debido al alto contenido de sulfatos y a la presencia de fases reactivas de aluminio proporcionadas por la CV y EAH, además de la fuente adicional de sulfatos por parte de algunos activadores empleados en algunos casos.

Se ha reportado que la presencia de MS en este tipo de sistemas inhibe la formación de etringita, como se ha demostrado en investigaciones previas que comparan matrices cementantes con adición de MS, donde se describen los mecanismos por los cuales la MS resulta en un beneficio [163,164]. Algunos de estos mecanismos incluyen un mejor acomodo de los productos de hidratación, dando lugar a que la por la MS, desde las primeras edades, puede reaccionar químicamente y promover la formación de nuevos productos. Además, gracias a su elevada área superficial y a sus micropartículas, la MS actúa también por mecanismos físicos como sitios de nucleación, mejorando la resistencia y la durabilidad de sistemas cementantes [164,165]. Este comportamiento contribuye a la reducción de la permeabilidad de la mezcla como relleno de poros. De esta forma, se establece la importancia del uso de microsílíce y su capacidad para disminuir la pérdida de propiedades debido a la formación de etringita en estos sistemas.

## 4.6 Etapa 6. Mezclas de morteros híbridos.

### 4.6.1 Resistencia a compresión

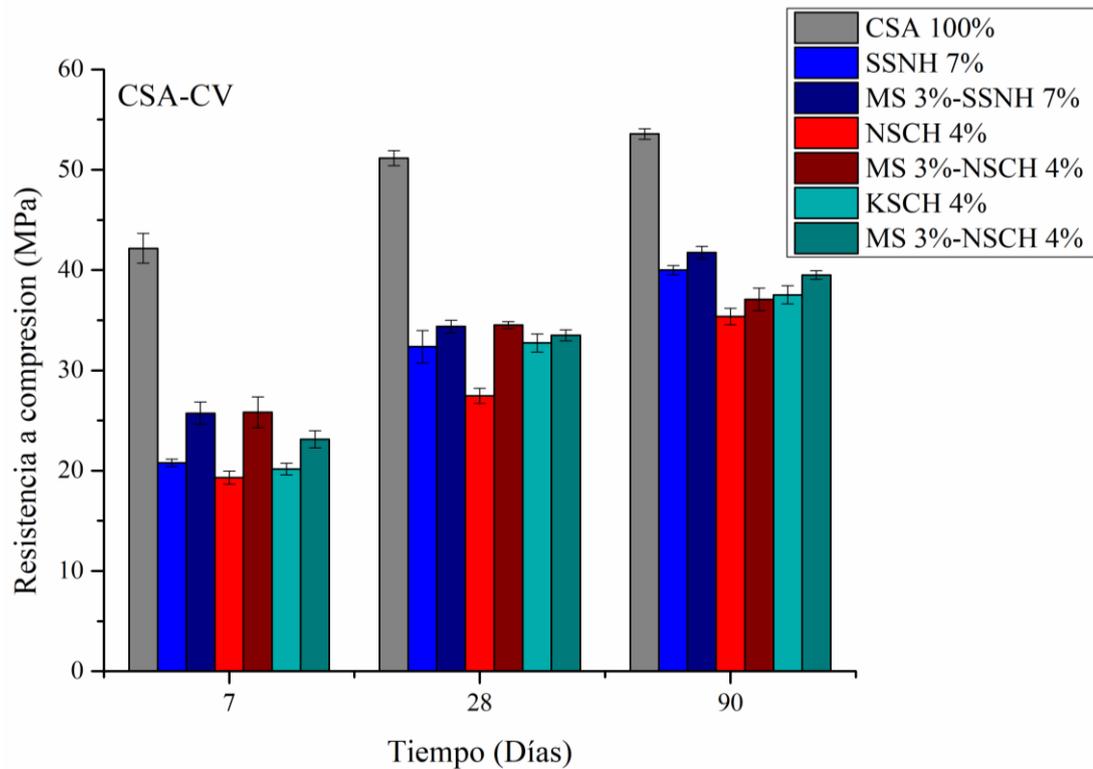
Los cementos híbridos activados se escalaron a mezclas de mortero con el objetivo de observar su potencial aplicación como material de construcción, a través del análisis de su comportamiento físico-mecánico. La Figura 49 y Figura 50, presentan los resultados del desarrollo mecánico de resistencia a compresión de los sistemas de mortero híbrido (MH), elaborados con combinaciones de CSA 30% - CV 70% y CSA 30% - EAH 70%, además de sistemas con adición de MS 3%, evaluados tras 90 días de curado. En general, se pudo observar un aumento en los valores de resistencia a compresión con respecto al tiempo de curado en todos los sistemas.

Cabe destacar que el sistema CSA 100% fue el sistema que presentó los mayores valores de resistencia a compresión en todas las edades. En comparación con los sistemas activados de CV y EAH. Este comportamiento es de esperarse debido a la alta proporción de cemento de sulfoaluminato de calcio en dicho sistema, mostrando un comportamiento similar al observado en el sistema de pastas de CSA 100%.

Los sistemas activados representados en la Figura 49, a los 7 días indicaron resistencias a la compresión con valores de 21 MPa para el sistema SSNH7%, 19 MPa para el sistema NSCH 4% y 20 MPa para el sistema KSCH 4%, con valores cercanos a los mostrados por los sistemas de pastas a la misma edad. Con respecto al tiempo a los 90 días de curado, estos sistemas mostraron incrementos en los valores de resistencia de 93, 83 y 86 %, respectivamente. Mostrando mayor desarrollo de resistencia a compresión a 90 días comparados con los sistemas de pasta.

Por su parte, los sistemas activados con la adición de MS 3% registraron mayores valores de resistencia a compresión en todas las edades, en comparación con los sistemas sin MS. A los 7 días, alcanzaron 26 MPa para el sistema MS 3%-SSNH7%, 26 MPa para el sistema MS 3%-NSCH 4% y 23 MPa para el sistema MS 3%-KSCH 4%. De igual manera los valores de resistencia a compresión mostrados por los sistemas con adición de MS mostraron valores cercanos incluso superiores a los mostrados por los sistemas de pastas activados con 3% de MS. Tras 90 días de curado, estos sistemas experimentaron aumentos en la resistencia a la compresión del 62, 43 y 71% respectivamente. Esta diferencia en el desarrollo de resistencias de los sistemas

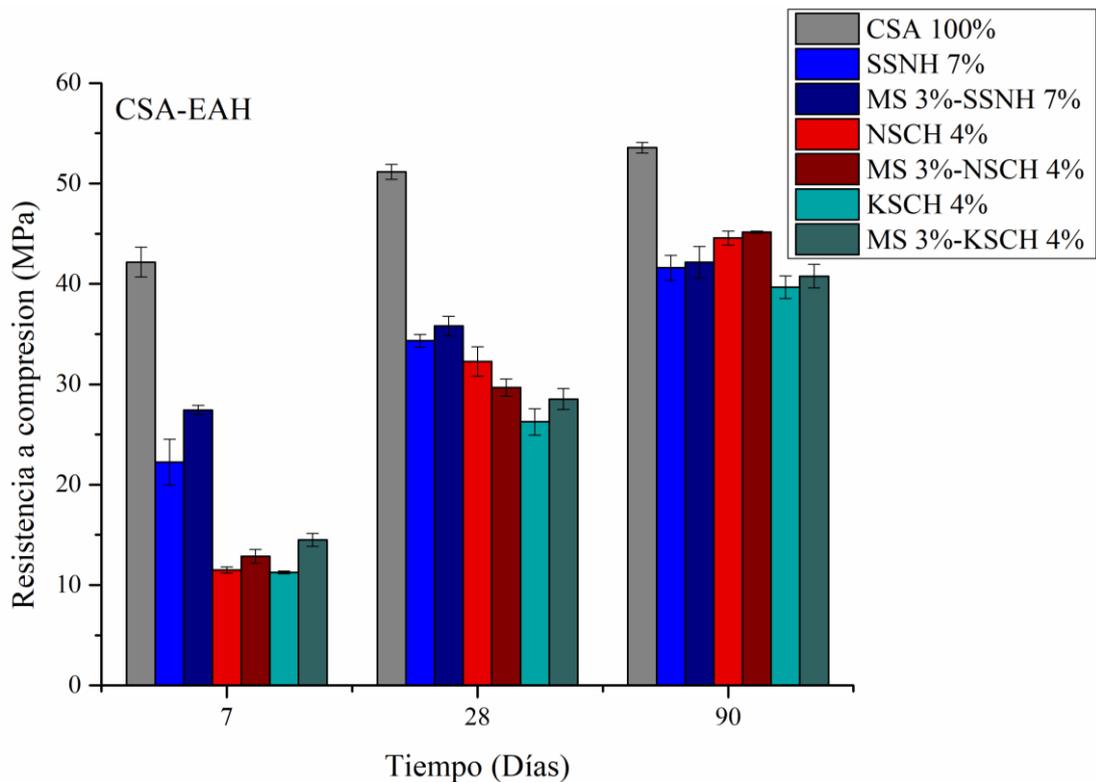
sin adición de MS con respecto a los sistemas con esta adición podría deberse a un mejor acomodo en los productos de hidratación mediante la adición de MS desde las primeras edades, lo que pudiera explicar el desarrollo de resistencia mayor.



**Figura 49.** Resistencia a compresión de morteros híbridos MH CSA 30% - CV 70% con 3% de microsílíce.

En el caso de los sistemas de mortero híbrido de CSA 30%-EAH 70% (ver Figura 50), se observó que, a los 7 días de curado, los sistemas activados presentaron valores de resistencia a la compresión de 22 MPa para el sistema SSNH 7%, 12 MPa para el sistema NSCH 4% y 11 MPa para el sistema KSCH 4%. Mostrando valores de resistencia a compresión inferiores comparados con los sistemas de CV a los 7 días, además, también se observó un menor desarrollo de resistencia con respecto a los sistemas de pasta activados. No obstante, a los 90 días de curado, dichos sistemas experimentaron un aumento significativo en la resistencia a la compresión, con incrementos del 87% para el sistema SSNH 7%, 288% para el sistema NSCH 4% y 252% para el sistema KSCH 4%.

De igual forma, los sistemas activados de EAH con adición de MS al 3%, tanto a los 7 días como a los 90 días de curado, mostraron valores de resistencia mayores en comparación con los sistemas sin esta adicción. A los 7 días, se registraron resistencias de 27 MPa para el sistema MS 3%-SSNH 7%, 13 MPa para el sistema MS 3%-NSCH 4% y 15 MPa para el sistema MS 3%-KSCH 4%. Mostrando valores similares o superiores con respecto los sistemas de pasta con las mismas características (Ver Figura 46). A los 90 días de curado, estos sistemas mostraron aumentos en los valores de resistencias a la compresión del 54%, 251% y 181% respectivamente. Mostrando un comportamiento similar que los sistemas con CV, atribuyendo dicho comportamiento a la incorporación de microsílíce, que actúa como relleno debido a sus partículas finas y promueve reacciones puzolánicas, mejorando así la resistencia mecánica, de acuerdo con estudios anteriores [161].



**Figura 50.** Resistencia a compresión de morteros híbridos MH CSA 30% - EAH 70% con 3% de microsílíce.

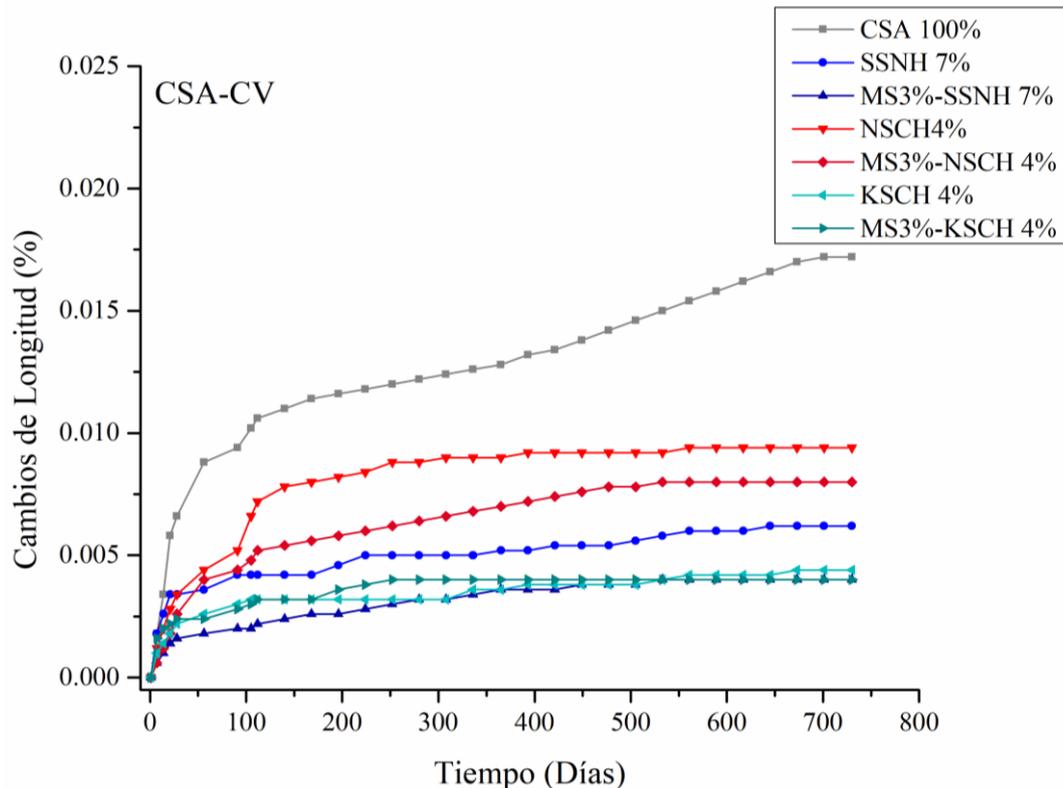
#### 4.6.2 Cambios de longitud

En la Figura 51 y Figura 52, se presentan los resultados de los cambios dimensionales de barras de morteros híbridos a 730 días de curado. En los resultados se observó que el sistema CSA 100% fue el que presentó un mayor porcentaje de expansión comparado con los sistemas activados de CV y EAH, dicho comportamiento puede atribuirse a que es un sistema 100 % cemento de sulfoaluminato de calcio y que su principal producto de hidratación formado es la etringita, que es una fase expansiva [163]. Aún así, dicho sistema se mantuvo por debajo de 0.020 % que es un valor estipulado en normativa para cementos con alto contenido de  $SO_3$  ASTM C150 [166]. En el caso de los sistemas activados y aquellos con adición de microsílíce, se observaron expansiones inferiores al 0,010%, este comportamiento fue observado tanto en los sistemas activados de CV como en los activados de EAH, lo que sugiere que al reducir el porcentaje de CSA, ocurre una reducción de los porcentajes de expansión, posiblemente debido a una menor formación de etringita, ya que dichos sistemas cuentan con un reemplazo de hasta un 70% de CSA por CV o EAH.

Los resultados presentados en la Figura 51 mostraron que el sistema activado con NSCH 4% fue el sistema con mayor porcentaje de expansión a partir de los 50 días comparado con los otros sistemas, posteriormente después de los 100 días mostro un aumento de expansión a 0.008% después de este tiempo hasta los 2 años presentó un aumento a 0.009 %, mostrando un aumento de solo un 0.001%, lo cual indicó que a partir de los 100 días mostraba una tendencia que indicaba una estabilización. En seguida el sistema SSNH 7% presento porcentajes de expansión cercanos a los del sistema NSCH 4% hasta antes de los 50 días, después de este tiempo presentó pequeños aumentos de expansión siempre manteniéndose por debajo de dicho sistema, hasta los dos años con un porcentaje de expansión 0.006% y en el caso del sistema KSCH 4% presentó un comportamiento con porcentajes de expansión inferiores comparados con los sistemas anteriores alcanzando un porcentaje de expansión de 0.004% a los 2 años.

En cuanto a los sistemas con adición de MS 3% se observó que estos sistemas mantuvieron porcentajes de expansión inferiores comparados con los sistemas sin adición de microsílíce, en estos sistemas se observó un comportamiento similar por parte del sistema MS3%-NSCH 4% de igual manera fue el sistema que presentó mayores porcentajes de expansión comparado con los otros sistemas, dicho sistema hasta los 500 días, mostró pequeños porcentajes de expansión comparado con el

mismo sistema pero sin microsílíce, pero después de este tiempo mostró un comportamiento que indicó una estabilización arrojando un porcentaje máximo de 0.006% a los 2 años. El sistema MS3%-SSNH 7% hasta los dos años mostró un porcentaje de expansión máximo de 0.008% y el sistema MS3%-NSCH 4% y el sistema MS3%-KSCH 4% un máximo porcentaje de 0.004%.

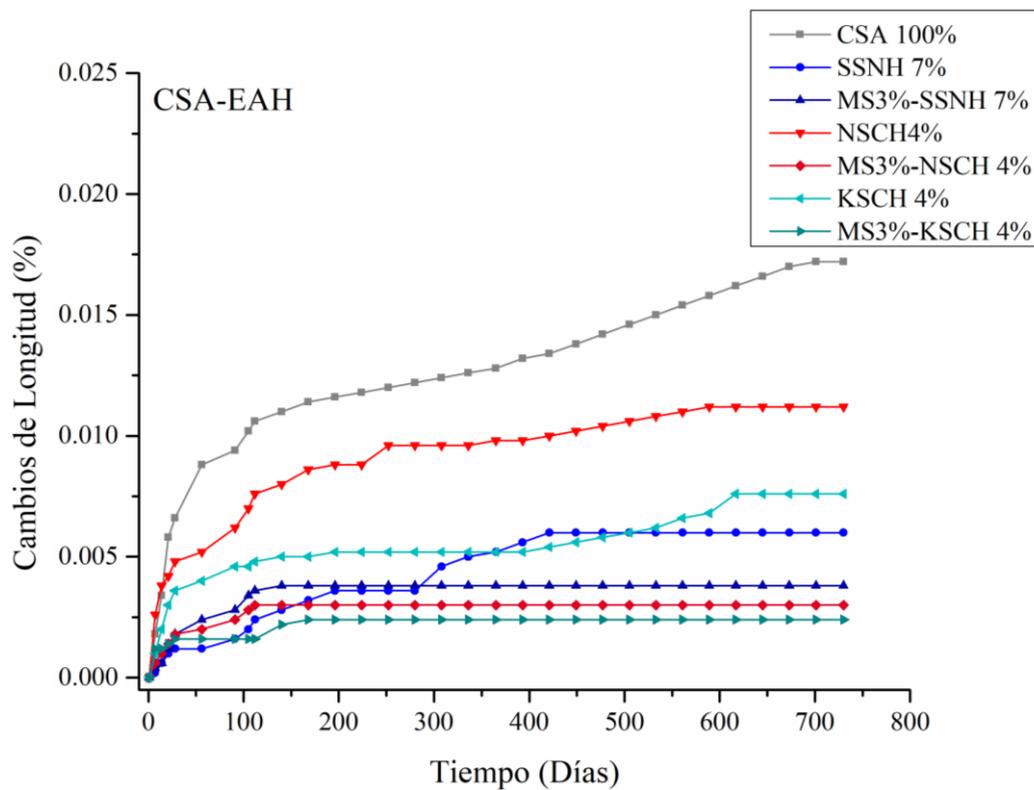


**Figura 51.** Cambios de longitud de mezclas de morteros híbridos basados en Ceniza volante con adición de microsílíce 3%.

En la Figura 52 se observa que el sistema activado NSCH 4% presentó mayor porcentaje de expansión en todas las edades y hasta los 2 años con valor de 0.011%, mostrando un comportamiento similar al mismo sistema con CV, que desde los primeros días fue el sistema que exhibió mayores porcentajes de expansión comparado con los sistemas activados con SSNH 7% y KSCH 4%. En el caso del sistema SSNH 7%, comparado con el mismo sistema con CV, hasta los 300 días evidenciaron porcentajes de expansión por debajo del 0.006%, pero después de este tiempo presentó un aumento en dichos porcentajes hasta los 500 días, posteriormente después de este tiempo mostró una estabilización hasta los 2 años, con un porcentaje de expansión máximo de 0.006%.

En el caso del sistema KSCH 4% a diferencia del sistema con CV, exhibió mayores porcentajes de expansión en todas las edades alcanzando a los dos años un porcentaje máximo de 0.008%.

En cuanto a los sistemas con adición de MS se pudieron observar menores valores de expansión a los 2 años, comparados con los sistemas sin microsílíce. A diferencia de los sistemas con CV los sistemas con adición de microsílíce mostraron porcentajes de expansión inferiores con valores de 0.003% para el sistema MS%-SSNH 7%, 0.004% para el sistema MS3%-NSCH 4% y 0.002% para el sistema MS3%-KSCH 4%.



**Figura 52.** Cambios de longitud de mezclas de morteros híbridos basados en escoria de alto horno EAH con adición de microsílíce 3%.

### 4.6.3 Discusión de resultados. Etapa 6

De acuerdo con los resultados obtenidos de resistencia a compresión se pudo observar un mejor desempeño en todas las edades de los sistemas con MS, el comportamiento que mostraron todos los morteros fue muy similar al de los sistemas de pastas, además de acuerdo con los resultados la adición de microsílíce en un 3% resulta en un beneficio en cuanto al comportamiento mecánico con respecto a los sistemas sin esta adicción. Los sistemas de CV como los de EAH exhibieron comportamientos similares con la adición de MS. mostrando valores de resistencia a compresión mayores los sistemas con esta adicción en todas las edades, independientemente del tipo de activador. Dicho comportamiento pudiera ser atribuible a un mejor acomodo de los productos de hidratación formados desde las primeras edades en presencia de MS. Ya que es un material que puede reaccionar en el medio para propiciar la formación de productos de hidratación, como a un efecto físico debido a su elevada superficie y a sus micropartículas, se ha reportado que la MS se utiliza para mejorar la resistencia y la durabilidad del concreto [164,165]. Lo cual contribuye a la reducción de la permeabilidad del concreto como relleno de poros.

En cuanto a los resultados de cambios de longitud se pudo observar un efecto significativo mediante la adición de microsílíce, el motivo principal por el cual se tuvo la necesidad de implementar la MS en estos sistemas activados, fue con la finalidad de reducir los efectos negativos que pudieran presentarse por la formación excesiva de etringita, que de acuerdo con la literatura este es el principal producto de hidratación formado en los cementos de CSA, que la formación de esta etringita en edades tempranas no resulta perjudicial. Hay que recordar que la formación de etringita formada en edades tardías es asociada con problemas de deterioro, ya que puede propiciar expansiones considerables que pudieran resultar en la formación de grietas del material debido a tensiones internas por el crecimiento de cristales de etringita, dejando al material susceptible.

La fabricación de sistemas de mortero se planteó para explorar el comportamiento en morteros para evaluar su viabilidad como material empleado en construcción. Los resultados de cambios de longitud mostraron que, hasta los 2 años, durante los cuales fueron monitoreado los sistemas de morteros híbridos. Todos los sistemas permanecieron por debajo de los límites de aceptación de acuerdo con

normativa ASTM C150 [166], si bien aunque en todos los sistemas el sistema CSA 100% como los diferentes sistemas activados se mantuvieron por debajo del límite los sistemas con adición de MS se mantuvieron por debajo de su respectivo sistema de referencia. Dicho comportamiento coincidió con trabajos reportados en la literatura que han mencionado que la presencia de MS inhibe la formación de etringita mediante mecanismos químicos como físicos [161].

## CONCLUSIONES

1. El desarrollo de la resistencia mecánica y la naturaleza de los productos de reacción se vieron influenciados de forma diferente dependiendo del contenido y el tipo de activador empleado.
2. Los resultados de cinética de hidratación y DRX mostraron que los grupos de activadores NSCH 4% y KSCH 4% propiciaron la aceleración de las reacciones hidratación de los sistemas de CV como de EAH, desde las primeras horas de hidratación, mientras que el activador SSNH 7% resultó en un retraso de éstas.
3. Se demostró que la presencia de MS independientemente del tipo de activador tuvo un efecto favorable tanto en las propiedades mecánicas de resistencia a la compresión como en estabilidad dimensional. El contenido de MS en un 3% resultó favorable en el desarrollo de propiedades a edades tempranas, mientras que un 5% tuvo una mayor influencia en edades tardías.
4. Las propiedades mecánicas de los diferentes sistemas activados se atribuyen a la formación simultánea de diferentes productos de hidratación evidenciados mediante diferentes técnicas de caracterización empleadas, algunos de estos productos de hidratación son la etringita y la formación de geles del tipo C-S-H, C-A-S-H y tipo (N,C)A-S-H.
5. Los resultados de las pruebas de resistencia a la compresión en cementos híbridos mostraron valores útiles para diversas aplicaciones en la industria de la construcción. Además, se evidenció que es posible promover la activación de los materiales de remplazo utilizando porcentajes de activador inferiores al 7%, combinados con otros grupos de activadores, en conjunto con un tipo de cemento alternativo al cemento portland, como el CSA.

## REFERENCIAS

- [1] M.B. Hägg, A. Lindbråthen, X. He, S.G. Nodeland, T. Cantero, Pilot Demonstration-reporting on CO<sub>2</sub> Capture from a Cement Plant Using Hollow Fiber Process, *Energy Procedia*. 114 (2017) 6150–6165. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1752>.
- [2] D.M. Salman, An assessment of the Oligopoly Cement Industry in Egypt: Is It a Curse or a Blessing?, *Int. J. Green Econ.* 11 (2017) 41. <https://doi.org/10.1504/ijge.2017.10003672>.
- [3] K.L. Scrivener, V.M. John, E.M. Gartner, Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO<sub>2</sub> cement-based materials industry, *Cem. Concr. Res.* 114 (2018) 2–26. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.015>.
- [4] U.S. Geological Survey, Mineral commodities summary 2024: U.S. Geological Survey, 2024. <http://pubs.er.usgs.gov/publication/mcs2023>.
- [5] IEA and WBCSD, Technology Roadmap: Low-Carbon Transition in the Cement Industry, Int. Energy Agency. (2018) 66.
- [6] A. Palomo, Manufacture of hybrid cements with fly ash and bottom ash from a municipal solid waste incinerator, *Constr. Build. Mater.* 105 (2016) 218–226. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.079>.
- [7] M. García-maté, A.G. De Torre, L. León-reina, M.A.G. Aranda, I. Santacruz, Hydration studies of calcium sulfoaluminate cements blended with fly ash, *Cem. Concr. Res.* 54 (2013) 12–20. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.07.010>.
- [8] I. Mehdipour, K.H. Khayat, Enhancing the performance of calcium sulfoaluminate blended cements with shrinkage reducing admixture or lightweight sand, *Cem. Concr. Compos.* 87 (2018) 29–43. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.12.001>.
- [9] M. Torres-Carrasco, F. Puertas, La activación alcalina de diferentes aluminosilicatos como una alternativa al Cemento Portland: cementos activados alcalinamente o geopolímeros, *Rev. Ing. Constr.* 32 (2017) 5–12. <https://doi.org/10.4067/s0718-50732017000200001>.
- [10] F. Puertas, M. Torres-Carrasco, Use of glass waste as an activator in the preparation of alkali-activated slag. Mechanical strength and paste

- characterisation, *Cem. Concr. Res.* 57 (2014) 95–104. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.12.005>.
- [11] S.D. Wang, K.L. Scrivener, Hydration products of alkali activated slag cement, *Cem. Concr. Res.* 25 (1995) 561–571. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00045-E](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00045-E).
- [12] W.K. Part, M. Ramli, C.B. Cheah, An overview on the influence of various factors on the properties of geopolymer concrete derived from industrial by-products, *Constr. Build. Mater.* 77 (2015) 370–395. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.12.065>.
- [13] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements, *Fuel.* 82 (2003) 2259–2265. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(03\)00194-7](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00194-7).
- [14] K.H. Yang, J.K. Song, A.F. Ashour, E.T. Lee, Properties of cementless mortars activated by sodium silicate, *Constr. Build. Mater.* 22 (2008) 1981–1989. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.07.003>.
- [15] E.A. Llano-Guerrero, L.Y. Gómez-Zamorano, E. Jiménez-Relinque, Effect of the addition of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in alkali-activated materials, *Constr. Build. Mater.* 245 (2020) 118370. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118370>.
- [16] L.K. Turner, F.G. Collins, Carbon dioxide equivalent (CO<sub>2</sub>-e) emissions: A comparison between geopolymer and OPC cement concrete, *Constr. Build. Mater.* 43 (2013) 125–130. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.01.023>.
- [17] A. Salas Montoya, L.I. Rodríguez-Barboza, F. Colmenero Fonseca, J. Cárcel-Carrasco, L.Y. Gómez-Zamorano, Composite Cements Using Ground Granulated Blast Furnace Slag, Fly Ash, and Geothermal Silica with Alkali Activation, *Buildings.* 13 (2023). <https://doi.org/10.3390/buildings13071854>.
- [18] P. Martín-Rodríguez, A. Fernández-Jiménez, M. Alonso, A. Palomo, Valorisation of “La Palma” Volcanic Ash for Making Portland-Blended, Alkaline and Hybrid Portland–Alkaline Cements, *Materials (Basel).* (2024) 20. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/ma17010242>.
- [19] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, M. Criado, Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: A descriptive model, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 1204–1209. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.08.021>.
- [20] Z. Xie, Y. Xi, Hardening mechanisms of an alkaline-activated class F fly ash, *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 1245–1249. <https://doi.org/10.1016/S0008->

8846(01)00571-3.

- [21] V.D. Glukhovsky, Soil Silicate Articles and Structures., Budivelnyk Publ. Kiev,. (1967) 156.
- [22] Shi Caijun; Krivenko Pavel V; Roy Della., Alkali-Activated Cements and Concretes, Taylor & Francis, London and New York, 2006.
- [23] D. Joseph, Geopolymer Chemistry and Applications, 5th edition, 2008. <https://www.researchgate.net/publication/265076752>.
- [24] P.V.K. H. Xu, J.L. Provis, J.S.J. van Deventer, Characterization of aged slag concretes, ACi Mater. J. 105 (2) (2008) 131–139.
- [25] F.P.G. A. Palomo, Chemically bonded cementitious materials based on metakaolin, Br. Ceram. Trans. J. 91 (1992) 107–112.
- [26] A.P. B. Cabrera, A. Fernandez, Alkaline activation of blended fly ash and cement kiln dust, 13th Int. Congr. Chem. Cem. Madrid. (2011).
- [27] U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, United States Geol. Surv. Reston,. (2023) 108–109. <https://doi.org/https://doi.org/10.3133/mcs2023>.
- [28] Supriya, R. Chaudhury, U. Sharma, P.C. Thapliyal, L.P. Singh, Low-CO2 emission strategies to achieve net zero target in cement sector, J. Clean. Prod. 417 (2023). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137466>.
- [29] International Energy Agency, Technology Roadmap - Low-Carbon Transition in the Cement Industry, (2018) 66. [www.wbcsdcement.org](http://www.wbcsdcement.org).
- [30] M. Thomas, Supplementary cementing materials in concrete, Taylor & Francis Group, Boca Raton, London New York, 2013. <https://doi.org/10.1201/b14493>.
- [31] M.I.K. Rafat Siddique, Supplementary Cementing Materials, Springer Berlin Heidelberg, Dordrecht London New York, 2011.
- [32] M. García-Maté, A.G. De La Torre, L. León-Reina, M.A.G. Aranda, I. Santacruz, Hydration studies of calcium sulfoaluminate cements blended with fly ash, Cem. Concr. Res. 54 (2013) 12–20. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.07.010>.
- [33] A. Pierre-Claude, Binders for durable and sustainable concrete, Modern Con, Taylor & Francis Group, London and New York, 2007. <https://doi.org/10.1201/9781482265767>.
- [34] I. Yuksel, Blast-furnace slag, in: Waste Suppl. Cem. Mater. Concr. Characterisation, Prop. Appl., Elsevier Ltd, 2018: pp. 361–415.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102156-9.00012-2>.

- [35] P.C. Hewlett, Lea ' s Chemistry of Cement and Concrete, 4th ed., Elsevier Science & Technology Books, 2004.
- [36] A.A. Ramezaniapour, Cement Replacement Materials, Springer Geochemistry/Mineralogy, New York Dordrecht London, 2014.
- [37] H. Rondón, W. Fernández, D. Patiño, J. Ruge, H. Vacca, F. Reyes, Characterization of blast furnace slag for road projects, *Rev. Ing. Constr.* 33 (2018) 83–92. <https://doi.org/10.4067/s0718-50732018000100083>.
- [38] ASTM International, Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete, *Annu. B. ASTM Stand.* 04.02 (2008) 1–4.
- [39] T. Nochaiya, W. Wongkeo, A. Chaipanich, Utilization of fly ash with silica fume and properties of Portland cement – fly ash – silica fume concrete, *Fuel*. 89 (2010) 768–774.
- [40] S. Marinković, J. Dragaš, Fly ash, in: *Waste Suppl. Cem. Mater. Concr. Characterisation, Prop. Appl.*, Elsevier, 2018: pp. 325–360. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102156-9.00011-0>.
- [41] S.H. Kosmatka, B. Kerkhoff, W.C. Panarese, J. Tanesi, *Ceniza Volante, Escoria, Humo de Sílice y Puzolanas Naturales*, 2004.
- [42] C. Cheng, W. Sun, Q. Honggen, The analysis on strength and fly ash effect of roller-compacted concrete with high volume fly ash, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 71–75.
- [43] V.G. Papadakis, Effect of fly ash on Portland cement systems. Part 1: Low calcium fly ash, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 1727–1736.
- [44] J.I. Escalante - Garcia, *Materiales Alternativos al Cemento Pórtland*, *Av. y Perspect.* 21 (2002) 79–88.
- [45] S. Chandra, L. Berntsson., “Use of Silica Fume in Concrete” *Waste Materials Used in Concrete Manufacturing*, 1996.
- [46] M. Iqbal Khan, Nanosilica/silica fume, in: *Waste Suppl. Cem. Mater. Concr. Characterisation, Prop. Appl.*, Elsevier Ltd, Saudi Arabia, 2018: pp. 461–491. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102156-9.00014-6>.
- [47] I. Odler, *Special Inorganic Cements*, Taylor & Francis Group, London and New York, 2000. [https://doi.org/10.1016/s0008-8846\(00\)00369-0](https://doi.org/10.1016/s0008-8846(00)00369-0).
- [48] A. Srivastava, R. Kumar, R. Lakhani, Low energy/Low carbon Eco-

- cementitious binders as an alternative to ordinary Portland cement, in: *Cent. Build. Res. Inst.*, Springer, 2021: pp. 1–22. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-58675-1>.
- [49] S. Donatello, O. Maltseva, A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, The early age hydration reactions of a hybrid cement containing a very high content of coal bottom ash, *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 929–937. <https://doi.org/10.1111/jace.12751>.
- [50] L. Xue, Z. Zhang, H. Wang, Hydration mechanisms and durability of hybrid alkaline cements (HACs): A review, *Constr. Build. Mater.* 266 (2021) 121039. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121039>.
- [51] F.P. Glasser, L. Zhang, High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate-belite compositions, *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 1881–1886. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00649-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00649-4).
- [52] H.M. Ludwig, W. Zhang, Research review of cement clinker chemistry, *Cem. Concr. Res.* 78 (2015) 24–37. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.018>.
- [53] M.Á.G. Cossío, Desarrollo De Las Propiedades Térmicas De Un Material Ligero Aireado a Base De Anhídrita y Escoria De Alto Horno, 2020. <http://eprints.uanl.mx/id/eprint/23148>.
- [54] L. Elkhadiri, A. Diouri, A. Boukhari, F. Puertas, T. Vázquez, Obtención de cementos belíticos de sulfoaluminatos a partir de residuos industriales, *Mater. Construcción.* 53 (2003) 57–70. <https://doi.org/10.3989/mc.2003.v53.i270.278>.
- [55] M. Gallardo-Heredia, R.X. Magallanes-Rivera, J.M. Almanza-Robles, U. Avila-López, J.S. Luna-Álvarez, Effect of citric acid on calcium sulfoaluminate cements synthesised from industrial wastes at low temperature, *Adv. Cem. Res.* 32 (2020) 125–136. <https://doi.org/10.1680/jadcr.18.00019>.
- [56] C.W. Hargis, A. Telesca, P.J.M. Monteiro, Calcium sulfoaluminate (Ye' elimite) hydration in the presence of gypsum, calcite, and vaterite, *Cem. Concr. Res.* 65 (2014) 15–20. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.07.004>.
- [57] K. Pimraksa, P. Chindapasirt, Sulfoaluminate cement-based concrete, in: *Eco-Efficient Repair Rehabil. Concr. Infrastructures*, Elsevier Ltd, 2018: pp. 355–385. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102181-1.00014-9>.
- [58] M.C.G. Juenger, F. Winnefeld, J.L. Provis, J.H. Ideker, Advances in alternative cementitious binders, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 1232–1243. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.11.012>.

- [59] J. Péra, J. Ambroise, New applications of calcium sulfoaluminate cement, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 671–676. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.10.019>.
- [60] D. Papias, I.P. Giannopoulou, T. Perraki, Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers, *Colloids Surfaces A.* 301 (2007) 246–254. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.12.064>.
- [61] J.L.P. and J.S.J. van Deventer, “Geopolymers” structure, processing, properties and industrial applications, Woodhead, Boca Raton Boston New York Washington, DC, 2009.
- [62] P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer, The role of inorganic polymer technology in the development of ‘green concrete,’ *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 1590–1597. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.08.018>.
- [63] C. Shi, A.F. Jiménez, A. Palomo, New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 750–763. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.016>.
- [64] L.E. Burris, P. Alapati, R.D. Moser, M.T. Ley, N. Berke, K.E. Kurtis, Alternative cementitious materials: Challenges and opportunities, *Am. Concr. Institute, ACI Spec. Publ.* 2015-Janua (2015) 27.1-27.10.
- [65] J.L. Provis, S.A. Bernal, Geopolymers and related alkali-activated materials, *Annu. Rev. Mater. Res.* 44 (2014) 299–327. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070813-113515>.
- [66] F. Puertas, M. Palacios, H. Manzano, J.S. Dolado, A. Rico, J. Rodríguez, A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 2043–2056. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.04.036>.
- [67] S.D. Wang, X.C. Pu, K.L. Scrivener, P.L. Pratt, Alkali-activated slag cement and concrete: A review of properties and problems, *Adv. Cem. Res.* 7 (1995) 93–102. <https://doi.org/10.1680/adcr.1995.7.27.93>.
- [68] S.D. Wang, K.L. Scrivener, P.L. Pratt, Factors affecting the strength of alkali-activated slag, *Cem. Concr. Res.* 24 (1994) 1033–1043. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(94\)90026-4](https://doi.org/10.1016/0008-8846(94)90026-4).
- [69] A.M. Fernández-Jiménez, *Cementos de Escorias Activadas Alcalinamente : Influencia de las Variables y Modelización del Proceso.*, Universidad

Autonoma de Madrid Facultad de Ciencias, 2000.

- [70] M. Ben Haha, B. Lothenbach, G. Le Saout, F. Winnefeld, Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag - Part I: Effect of MgO, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 955–963. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.05.002>.
- [71] S.A. Bernal, J.L. Provis, A. Fernández-jiménez, P. V Krivenko, E. Kavalerova, M. Palacios, C. Shi, *Alkali Activated Materials: State of the Art Report*, Springer, New York London, 2014. [https://doi.org/10.1007/978-94-007-7672-2\\_1](https://doi.org/10.1007/978-94-007-7672-2_1), ©.
- [72] Z. Zhang, J.L. Provis, A. Reid, H. Wang, Geopolymer foam concrete: An emerging material for sustainable construction, *Constr. Build. Mater.* 56 (2014) 113–127. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.01.081>.
- [73] N.B. Singh, B. Middendorf, Geopolymers as an alternative to Portland cement: An overview, *Constr. Build. Mater.* 237 (2020) 117455. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117455>.
- [74] G.C.L. and J.S.J. van D. John L. Provis\*, Peter Duxson, *Modeling the Formation of Geopolymers*, Victoria 3010, Australia, 2006.
- [75] P. Rožek, M. Król, W. Mozgawa, Geopolymer-zeolite composites: A review, *J. Clean. Prod.* 230 (2019) 557–579. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.152>.
- [76] K.L. Scrivener, V.M. John, E.M. Gartner, Eco-efficient cements : Potential economically viable solutions for a low-CO2 cement-based materials industry, *Cem. Concr. Res.* 114 (n.d.) 2–26. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.015>.
- [77] C.K. Yip, G.C. Lukey, J.S.J. Van Deventer, The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 1688–1697. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.10.042>.
- [78] S.A. Bernal, J.L. Provis, B. Walkley, R. San Nicolas, J.D. Gehman, D.G. Brice, A.R. Kilcullen, P. Duxson, J.S.J. Van Deventer, Gel nanostructure in alkali-activated binders based on slag and fly ash, and effects of accelerated carbonation, *Cem. Concr. Res.* 53 (2013) 127–144. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.06.007>.
- [79] I. García-Lodeiro, O. Maltseva, Á. Palomo, A. Fernández-Jiménez, Hybrid

- alkaline cements. Part I: Fundamentals, *Rev. Rom. Mater. Rom. J. Mater.* 42 (2012) 330–335.
- [80] A.F.-J.I. Ángel Palomo\*, Olga Maltseva, Ines García-Lodeiro, Hybrid alkaline cements. Part II: The clinker factor, *Rev. Română Mater. / Rom. J. Mater.* 43 (2013) 74–80.
- [81] I. Garcia-Lodeiro, O. Maltseva, A. Palomo, A. Fernandez-Jimenez, Hybrid Alkaline Cements. Part I: Fundamentals, *Rev. Rom. Mater. J. Mater.* 42 (2012) 330–335.
- [82] J.F. Rivera, R.M. De Gutierrez, J.M. Mejia, M. Gordillo, Hybrid cement based on the alkali activation of by-products of coal, *Rev. La Constr.* 13 (2014) 31–39. <https://doi.org/10.4067/S0718-915X2014000200004>.
- [83] I. Garcia-Lodeiro, A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, Hydration kinetics in hybrid binders: Early reaction stages, *Cem. Concr. Compos.* 39 (2013) 82–92. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.03.025>.
- [84] I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, Variation in hybrid cements over time. Alkaline activation of fly ash-portland cement blends, *Cem. Concr. Res.* 52 (2013) 112–122. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.03.022>.
- [85] A. Ríos, M. González, C. Montes, J. Vásquez, J. Arellano, Assessing the effect of fly ash with a high SO<sub>3</sub> content in hybrid alkaline fly ash pastes (HAFAPs), *Constr. Build. Mater.* 238 (2020) 117776. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117776>.
- [86] G. Millán-Corrales, J.R. González-López, A. Palomo, A. Fernandez-Jiménez, Replacing fly ash with limestone dust in hybrid cements, *Constr. Build. Mater.* 243 (2020) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118169>.
- [87] B. Qu, A. Fernández Jiménez, A. Palomo, A. Martin, J.Y. Pastor, Effect of high temperatures on the mechanical behaviour of hybrid cement, *Mater. Constr.* 70 (2020) 1–13. <https://doi.org/10.3989/mc.2020.13318>.
- [88] ASTM International, Standard Specification for Slag Cement for Use in Concrete and Mortars, *ASTM Stand.* 44 (2013) 1–8. <https://doi.org/10.1520/C0989-09A.2>.
- [89] F. Puertas, Escorias de alto horno: composición y comportamiento hidráulico, *Mater. Construcción.* 43 (1993) 37–48. <https://doi.org/10.3989/mc.1993.v43.i229.687>.

- [90] ASTM International, Standard Specification for Silica Fume Used in Cementitious Mixtures, ASTM Int. (2015) 1–7. <https://doi.org/10.1520/C1240-05.2>.
- [91] Norchem, Silica Fume & Sustainability, 2019. <https://www.norchem.com/applications-sustainability.html>.
- [92] ASTM International, Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars ( Using 2-in . or [ 50-mm ] Cube Specimens ), Annu. B. ASTM Stand. 04.01 (2008) 1–9.
- [93] ASTM International, Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency, Annu. B. ASTM Stand. 04.01 (2006) 1–3. <https://doi.org/DOI: 10.1520/C0305-06>.
- [94] O. Burciaga-Díaz, J.I. Escalante-García, R.X. Magallanes-Rivera, Resistencia a la compresión y evolución microestructural de geopolímeros base metacaolín expuestos a alta temperatura, Rev. ALCONPAT. 5 (2015) 58–72. <https://doi.org/10.21041/ra.v5i1.77>.
- [95] K. Scrivener, R. Snellings, B. Lothenbach, A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials, 2018. <https://doi.org/10.1201/b19074>.
- [96] Z. Sun, J. Zhou, Q. Qi, H. Li, N. Zhang, R. Mu, Influence of fly ash on mechanical properties and hydration of calcium sulfoaluminate-activated supersulfated cement, Materials (Basel). 13 (2020). <https://doi.org/10.3390/ma13112514>.
- [97] J.R. González-López, M.A. Guerra-Cossío, M.Z. Figueroa-Torres, A.A. Zaldívar-Cadena, R. Valdez-Cano, Effect of Adding Silica Fume, Calcium Carbonate or Silicon Carbide on the Properties of an Alternative Binder Based on Anhydrite and Blast Furnace Slag, Silicon. 15 (2023) 2211–2220. <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02176-7>.
- [98] ASTM C490-07, ASTM: C490 Standard Practice for Use of Apparatus for the Determination of Length Change of Hardened Cement Paste , Mortar , and Concrete, ASTM Int. (2008) 1–5. <https://doi.org/10.1520/C0490>.
- [99] Extraído de sitio web de Amptek, Products for your Imagination. <http://www.amptek.com/xrf/>, (n.d.).
- [100] B. Beckhoff, B. KanngieBer, N. Langhoff, R. Wedel, H. Wolff, Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis, 1st Ed, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.

- [101] A.K. Chatterjee, Handbook of analytical techniques in concrete science and technology, Building M, Cap. 8 Editado por V.S. Ramachandran y James J Beaudoin, William Andrew Inc, 2001.
- [102] W.D.W. d W.D. Callister, D.G.D. g Rethwisch, J. Wiley, Materials science and engineering: an introduction, Mater. Sci. Eng. 7 (2007) 266–267.
- [103] L. Shondeep, X.A. Sarkar, J. Dipayan, Scanning electron microscopy, X-Ray microanalysis of concretes”. Handbook of Analytical Techniques in concrete Science and Technology, 2001.
- [104] R.X. Magallanes-Rivera, Efecto de la formulación y las condiciones de curado sobre los productos de hidratación y desarrollo de propiedades en materiales de construcción a base de yeso, Ph.D. Thesis, Cinvestav, IPN, Coahuila, México., 2009.
- [105] Microtrac S3500 SI, Laser Diffractions Particle Size and Image Analyzer, 2000.
- [106] ASTM International, Standard Test Methods for Time of Setting of Hydraulic Cement by Vicat Needle, Annu. B. ASTM Stand. 04.01 (2008) 1–8. <https://doi.org/10.1520/C0191-08.2>.
- [107] ASTM International, Standard Test Method for Density of Hydraulic Cement, Annu. B. ASTM Stand. 04.01 (2009) 1–3.
- [108] ASTM International, Standard Test Methods for Fineness of Hydraulic Cement by Air-Permeability Apparatus, Annu. B. ASTM Stand. 04.01 (2007) 1–9.
- [109] ASTM International, Standard Specification for Concrete Aggregates, Annu. B. ASTM Stand. 04.02 (2008) 1–11.
- [110] ASTM International, Standard Test Method for Bulk Density (“ Unit Weight ”) and Voids in Aggregate, Annu. B. ASTM Stand. 04.02 (2009) 1–5.
- [111] ASTM International, Standard Test Method for Density , Relative Density ( Specific Gravity ), and Absorption of Fine Aggregate, Annu. B. ASTM Stand. 04.02 (2007) 1–7.
- [112] M. Torres-Carrasco, J.G. Palomo, F. Puertas, Sodium silicate solutions from dissolution of glasswastes. Statistical analysis, Mater. Constr. 64 (2014). <https://doi.org/10.3989/mc.2014.05213>.
- [113] P. Padilla-Encinas, A. Palomo, M.T. Blanco-Varela, L. Fernández-Carrasco, A. Fernández-Jiménez, Monitoring early hydration of calcium sulfoaluminate clinker, Constr. Build. Mater. 295 (2021) 123578. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123578>.

- [114] H. Von Daake, D. Stephan, Impact of retarders by controlled addition on the setting, early hydration and microstructural development of different cements, *Mag. Concr. Res.* 68 (2016) 1011–1024. <https://doi.org/10.1680/jmacr.15.00374>.
- [115] H. Von Daake, D. Stephan, Setting of cement with controlled superplasticizer addition monitored by ultrasonic measurements and calorimetry, *Cem. Concr. Compos.* 66 (2016) 24–37. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.11.004>.
- [116] A. Smith, T. Chotard, N. Gimet-Breart, D. Fargeot, Correlation between hydration mechanism and ultrasonic measurements in an aluminous cement: Effect of setting time and temperature on the early hydration, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 1947–1958. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00530-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00530-1).
- [117] F. Bullerjahn, E. Boehm-Courjault, M. Zajac, M. Ben Haha, K. Scrivener, Hydration reactions and stages of clinker composed mainly of stoichiometric ye’elinite, *Cem. Concr. Res.* 116 (2019) 120–133. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.10.023>.
- [118] F. Winnefeld, S. Barlag, Calorimetric and thermogravimetric study on the influence of calcium sulfate on the hydration of ye’elinite, *J. Therm. Anal. Calorim.* 101 (2010) 949–957. <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0582-6>.
- [119] M. Ben Haha, F. Winnefeld, A. Pisch, Advances in understanding ye’elinite-rich cements, *Cem. Concr. Res.* 123 (2019) 105778. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105778>.
- [120] L.U.D. Tambara, M. Cheriaf, J.C. Rocha, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, Effect of alkalis content on calcium sulfoaluminate (CSA) cement hydration, *Cem. Concr. Res.* 128 (2020) 105953. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105953>.
- [121] M.J. Sánchez-Herrero, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, C4A3Š hydration in different alkaline media, *Cem. Concr. Res.* 46 (2013) 41–49. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.01.008>.
- [122] J. Wang, Y. Wang, J. Yu, L. Xu, M. Li, J. Cheng, Z. Li, Effects of sodium sulfate and potassium sulfate on the properties of calcium sulfoaluminate (CSA) cement based grouting materials, *Constr. Build. Mater.* 353 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129045>.
- [123] A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, G. Kovalchuk, L.M. Ordoñez, M.C. Naranjo, Opc-fly ash cementitious systems: Study of gel binders produced

- during alkaline hydration, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 2958–2966. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0585-7>.
- [124] Y. Zhang, J. Chang, Microstructural evolution of aluminum hydroxide gel during the hydration of calcium sulfoaluminate under different alkali concentrations, *Constr. Build. Mater.* 180 (2018) 655–664. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.010>.
- [125] S. Alahrache, F. Winnefeld, J.B. Champenois, F. Hesselbarth, B. Lothenbach, Chemical activation of hybrid binders based on siliceous fly ash and Portland cement, *Cem. Concr. Compos.* 66 (2016) 10–23.
- [126] G. Ke, X. Zhang, J. Zhang, Hydration characteristics of calcium sulfoaluminate-fly ash mixed with different alkalis, *Case Stud. Constr. Mater.* 17 (2022) e01478. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01478>.
- [127] O.R. Luis, Estudio de Cementos Híbridos Mediante Sustitución de Residuos Industriales, en Precencia De Los Cementos Pórtland y Sulfoaluminoso, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2021. <http://eprints.uanl.mx/id/eprint/22257>.
- [128] S.J. Barnett, M.N. Soutsos, S.G. Millard, J.H. Bungey, Strength development of mortars containing ground granulated blast-furnace slag: Effect of curing temperature and determination of apparent activation energies, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 434–440. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.11.002>.
- [129] D.R. C. Shi, P.V. Krivenko, *Alkali-Activated cement and Concretes*, 2006.
- [130] S. Martinez-Ramirez, A. Palomo, OPC hydration with highly alkaline solutions, *Adv. Cem. Res.* 13 (2001) 123–129. <https://doi.org/10.1680/adcr.13.3.123.39290>.
- [131] S. Donatello, A. Fernández-Jimenez, A. Palomo, Very high volume fly ash cements. Early age hydration study using Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as an activator, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 900–906. <https://doi.org/10.1111/jace.12178>.
- [132] J.I. Escalante-García, A. V. Gorokhovskiy, G. Mendoza, A.F. Fuentes, Effect of geothermal waste on strength and microstructure of alkali-activated slag cement mortars, *Cem. Concr. Res.* 33 (2003) 1567–1574. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00133-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00133-9).
- [133] J. Bijen, Benefits of slag and fly ash, *Constr. Build. Mater.* 10 (1996) 309–314. [https://doi.org/10.1016/0950-0618\(95\)00014-3](https://doi.org/10.1016/0950-0618(95)00014-3).
- [134] P. Padilla-Encinas, L. Fernández-Carrasco, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez,

- Effect of alkalinity on early-age hydration in calcium sulfoaluminate clinker, *Cem. Concr. Res.* 155 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106781>.
- [135] G.V.P. Bhagath Singh, K.V.L. Subramaniam, Quantitative XRD study of amorphous phase in alkali activated low calcium siliceous fly ash, *Constr. Build. Mater.* 124 (2016) 139–147. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.07.081>.
- [136] C.W. Hargis, A. Telesca, P.J.M. Monteiro, Calcium sulfoaluminate (Ye’elinite) hydration in the presence of gypsum, calcite, and vaterite, *Cem. Concr. Res.* 65 (2014) 15–20. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.07.004>.
- [137] L. Pelletier, F. Winnefeld, B. Lothenbach, The ternary system Portland cement-calcium sulphoaluminate clinker-anhydrite: Hydration mechanism and mortar properties, *Cem. Concr. Compos.* 32 (2010) 497–507. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.03.010>.
- [138] F. Winnefeld, B. Lothenbach, Hydration of calcium sulfoaluminate cements - Experimental findings and thermodynamic modelling, *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 1239–1247. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.08.014>.
- [139] W. Deboucha, N. Leklou, A. Khelidj, M.N. Oudjit, Hydration development of mineral additives blended cement using thermogravimetric analysis (TGA): Methodology of calculating the degree of hydration, *Constr. Build. Mater.* 146 (2017) 687–701. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.132>.
- [140] K. Gijbels, Y. Pontikes, P. Samyn, S. Schreurs, W. Schroyers, Effect of NaOH content on hydration, mineralogy, porosity and strength in alkali/sulfate-activated binders from ground granulated blast furnace slag and phosphogypsum, *Cem. Concr. Res.* 132 (2020) 106054. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106054>.
- [141] W.K.W. Lee, J.S.J. Van Deventer, Use of Infrared Spectroscopy to Study Geopolymerization of Heterogeneous Amorphous Aluminosilicates, *Langmuir.* 19 (2003) 8726–8734. <https://doi.org/10.1021/la026127e>.
- [142] M. Tailing, R. Churata, J. Almir, D. Tupayachy-quispe, J. Torres-almir, Y. Ortiz-valdivia, F. Velasco, Study of Geopolymer Composites Based on Volcanic Ash, Fly Ash, Metakaolin and Mining Tailing, *Buildings.* 12 (2022) 2–12. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/buildings12081118>.
- [143] N. V Chukanov, *Springer Geochemistry / Mineralogy Infrared spectra of*

mineral species, n.d. <http://www.springer.com/series/10171>.

- [144] I. García Lodeiro, D.E. Macphee, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, Effect of alkalis on fresh C-S-H gels. FTIR analysis, *Cem. Concr. Res.* 39 (2009) 147–153. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.01.003>.
- [145] R. Occhipinti, A. Stroschio, C. Finocchiaro, M. Fugazzotto, C. Leonelli, M. José Lo Faro, B. Megna, G. Barone, P. Mazzoleni, Alkali activated materials using pumice from the Aeolian Islands (Sicily, Italy) and their potentiality for cultural heritage applications: Preliminary study, *Constr. Build. Mater.* 259 (2020) 120391. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120391>.
- [146] M. Torres-Carrasco, A. del Campo, M.A. de la Rubia, E. Reyes, A. Moragues, J.F. Fernández, New insights in weathering analysis of anhydrous cements by using high spectral and spatial resolution Confocal Raman Microscopy, *Cem. Concr. Res.* 100 (2017) 119–128. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.06.003>.
- [147] I. Garcia-Lodeiro, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, D.E. MacPhee, 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, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 923–931. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.05.006>.
- [148] N.J. Calos, C.H.L. Kennard, A.K. Whittaker, R.L. Davis, I.N. Memoriam, H. Rossell, Structure of calcium aluminate sulfate Ca<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>16</sub>S, *J. Solid State Chem.* 119 (1995) 1–7.
- [149] A.E. Rojas-Martínez, J.R. González-López, M.A. Guerra-Cossío, G. Hernández-Carrillo, Sulphate-based activation of a binary and ternary hybrid cement with portland cement and different pozzolans, *Constr. Build. Mater.* 421 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.135683>.
- [150] I. García Lodeiro, A. Fernández-Jimenez, A. Palomo, D.E. Macphee, Effect on fresh C-S-H gels of the simultaneous addition of alkali and aluminium, *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 27–32. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.08.004>.
- [151] I. Garcia-Lodeiro, S. Donatello, A. Fernández-Jiménez, Á. Palomo, Hydration of hybrid alkaline cement containing a very large proportion of fly ash: A descriptive model, *Materials (Basel)*. 9 (2016). <https://doi.org/10.3390/MA9070605>.
- [152] S. Gismera Díez, F. Puertas, M. M<sup>a</sup> Del Mar, A. López, M. Palacios, A. Madrid, Comportamiento reológico de cementos y morteros activados alcalinamente:

- influencia de las variables del proceso., Universidad Complutense de Madrid, 2019.
- [153] A.C. Barboza-Chavez, L.Y. Gómez-Zamorano, J.L. Acevedo-Dávila, Synthesis and characterization of a hybrid cement based on fly ash, metakaolin and portland cement clinker, *Materials (Basel)*. 13 (2020). <https://doi.org/10.3390/ma13051084>.
- [154] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, M. Criado, Activación alcalina de cenizas volantes. Estudio comparativo entre activadores sódicos y potásicos, *Mater. Constr.* 56 (2006) 51–65. <https://doi.org/10.3989/mc.2006.v56.i281.92>.
- [155] C. Shi, R.L. Day, Pozzolanic reaction in the presence of chemical activators, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 51–58. [https://doi.org/10.1016/s0008-8846\(99\)00205-7](https://doi.org/10.1016/s0008-8846(99)00205-7).
- [156] W.H. Zachariasen, The atomic arrangement in glass, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 3841–3851. <https://doi.org/10.1021/ja01349a006>.
- [157] J. Davidovits, Geopolymer, Institut G, France, 2008.
- [158] W.H. Yang, D.W. Ryu, D.C. Park, W.J. Kim, C.H. Seo, A study of the effect of light-burnt dolomite on the hydration of alkali-activated Portland blast-furnace slag cement, *Constr. Build. Mater.* 57 (2014) 24–29. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.01.071>.
- [159] L.U.D. Tambara Júnior, J.C. Rocha, M. Cheriaf, P. Padilla-Encinas, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, Effect of alkaline salts on calcium sulfoaluminate cement hydration, *Molecules*. 26 (2021) 1–19. <https://doi.org/10.3390/molecules26071938>.
- [160] M. Zajac, J. Skocek, F. Bullerjahn, M. Ben Haha, Effect of retarders on the early hydration of calcium-sulpho-aluminate (CSA) type cements, *Cem. Concr. Res.* 84 (2016) 62–75. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.02.014>.
- [161] M.A. Guerra-Cossío, J.R. González-López, R.X. Magallanes-Rivera, A.A. Zaldívar-Cadena, M.Z. Figueroa-Torres, Anhydrite, blast-furnace slag and silica fume composites: Properties and reaction products, *Adv. Cem. Res.* 31 (2019) 362–369. <https://doi.org/10.1680/jadcr.17.00216>.
- [162] W. Yang, D. Ryu, D. Park, W. Kim, C. Seo, A study of the effect of light-burnt dolomite on the hydration of alkali-activated Portland blast-furnace slag cement, *Constr. Build. Mater.* 57 (2014) 24–29. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.01.071>.

- [163] Y. Jun, J.H. Kim, T. Kim, Hydration of calcium sulfoaluminate-based binder incorporating red mud and silica fume, *Appl. Sci.* 9 (2019). <https://doi.org/10.3390/app9112270>.
- [164] J. Zelić, D. Rušić, D. Veža, R. Krstulović, Role of silica fume in the kinetics and mechanisms during the early stage of cement hydration, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 1655–1662. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00374-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00374-4).
- [165] G.A. Rao, Long-term drying shrinkage of mortar-influence of silica fume and size of fine aggregate, *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 171–175.
- [166] ASTM International, Standard Specification for Portland Cement, *Annu. B. ASTM Stand.* 04.01 (2009) 1–10.