

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**

**SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**TESIS**

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CEMENTOS HÍBRIDOS ACTIVADOS  
ALCALINAMENTE BASE METACAOLÍN, CENIZA VOLANTE Y CLÍNKER DE  
CEMENTO PORTLAND”**

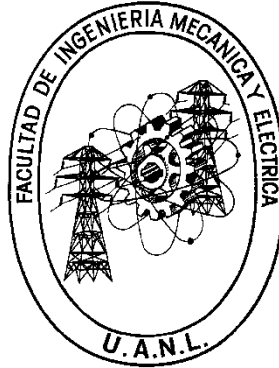
**POR**

**ADRIAGNI CAROLINA BARBOZA CHAVEZ**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA  
MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

**ENERO, 2019**

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON**  
**FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA**  
**SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**TESIS**

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CEMENTOS HÍBRIDOS ACTIVADOS  
ALCALINAMENTE BASE METACAOLÍN, CENIZA VOLANTE Y CLÍNKER DE  
CEMENTO PORTLAND”**

**POR**

**ADRIAGNI CAROLINA BARBOZA CHAVEZ**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA  
MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

**SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN**

**22 de enero de 2019**

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

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis **"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CEMENTOS HÍBRIDOS ACTIVADOS ALCALINAMENTE BASE METACAOLÍN/CENIZA VOLANTE/CLINKER DE CEMENTO PORTLAND"** realizada por la alumna ADRIAGNI CAROLINA BARBOZA CHAVEZ, con número de matrícula 1887287, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Orientación en Materiales

El Comité de Tesis

Lauren Y. Gómez Z.

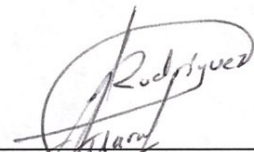
Dra. Lauren Yolanda Gómez Zamorano.

Director



Dr. Jorge Leobardo Acevedo Dávila

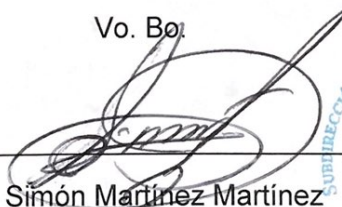
Revisor



Dr. Edén Amaral Rodríguez Castellano

Revisor

Vo. Bo.



Dr. Simón Martínez Martínez

Subdirector de Estudios de Posgrado



San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Noviembre de 2018.

## **AGRADECIMIENTOS**

A dios y a la china, por haberme puesto en este lugar, darme la fortaleza y la paciencia para culminar todo proyecto que inicio.

A mi mama y a mi papa por su apoyo en todo momento y por siempre confiar en mí.

A mi hermana por estar a mi lado y apoyarme en todas mis decisiones.

A mis sobrinas por ser la razón principal de todo mi esfuerzo y ser la alegría de mi vida.

A mi tía Agueda Chavez por ser mi ejemplo que seguir en mi vida profesional.

A mis tías, tíos, primos y primas, por escucharme y apoyarme siempre.

A la Dra. Lauren Y. Gómez Zamorano por su paciencia y ayuda en la elaboración de esta investigación.

A mis compañeros Erika Llano, Loth Ivonne Barboza, Lucio Lopez y Amy Farías, por sus consejos y amistad.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) por haber financiado mi manutención a lo largo de mi Maestría.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León y la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, por haberme dado la oportunidad de cursar mis estudios en sus instalaciones.

A la escuela de graduados de la Facultad de Químicas, por haberme permitido el uso de sus equipos e instalaciones.

## **DEDICATORIA**

A mis padres Alfredo Barboza y Dairy Chavez, porque desde pequeña han confiado en mí y me han impulsado a cumplir todas mis metas, aun estando lejos siempre han estado para mí.

A mis sobrinas Antonella Parra y Avril Parra, porque sé que soy su ejemplo para seguir y me inspiran a ser mejor cada día, esto para ustedes princesas.

A mi hermana Andreina Barboza, por inspirarme a superarme siempre.

A mis abuelos que donde quieran que estén sé que están orgullosos de mis logros.

## LISTA DE ABREVIATURAS Y SIMBOLOS.

Abreviatura	Significado
<b>CK</b>	Clinker
<b>CV</b>	Ceniza Volante
<b>MK</b>	Metacaolin
<b>NaOH</b>	Hidróxido de sodio.
<b>SS</b>	Silicato de Sodio
<b>A/C</b>	Relación Agua/Cemento
<b>C-S-H</b>	Silicato de Calcio Hidratado
<b>A</b>	Oxido de Aluminio
<b>S</b>	Oxido de Silicio
<b>N</b>	Hidróxido de Sodio
<b>C</b>	Calcio
<b>H</b>	Agua
<b>C-A-S-H</b>	Aluminosilicato de calcio hidratado, gel producido durante la activación de materiales con alto contenido de calcio
<b>N-A-S-H</b>	Aluminosilicato de sodio hidratado, gel producido durante la activación de materiales con bajo contenido de calcio

## CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN. ....	1
2. ANTECEDENTES.....	4
2.1 Cemento Portland.....	4
2.2 Proceso de fabricación del Clínter. ....	4
2.2.1 Explotación de la materia prima. ....	4
2.2.2 Preparación y dosificación de materias primas. ....	5
2.2.3 Homogenización.....	5
2.2.4 Clínterización. ....	6
2.2.5 Enfriamiento. ....	8
2.3 Constituyentes del clínter del cemento portland. ....	9
2.3.1 Silicato tricálcico ( $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , $\text{C}_3\text{S}$ ).....	9
2.3.2 Silicato dicálcico ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , $\text{C}_2\text{S}$ ):.....	10
2.3.3 Aluminato tricálcico ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{C}_3\text{A}$ ).....	10
2.3.4 Ferroatuminato de calcio, fase ferrita ( $2\text{CaO}(\text{Al}_2\text{O}_3,\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ó $\text{C}_4\text{AF}$ )..	11
2.4 Cementos Alternativos.....	11
2.4.3 1er grupo.....	12
2.4.4 2do Grupo. ....	12
2.5 Cementos Híbridos. ....	13
2.5.3 Mecanismo de hidratación de los cementos híbridos.....	13
2.6 Materiales Cementicios Suplementarios.....	14
2.6.3 Ceniza volante ....	15
2.6.4 Metacaolín.....	17
2.7 Activación Alcalina.....	18
2.7.3 Activador alcalino. ....	19

2.8. Hidróxido de sodio y silicato de sodio.....	19
2.9 Hipótesis.....	20
2.10 Objetivo General.....	20
2.10.1 Objetivos específicos.....	20
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	22
3.1 Introducción.....	22
3.2 I PARTE: Preparación y caracterización de la materia prima.....	22
3.2.1 Metacaolín.....	22
3.2.2 Ceniza Volante.....	23
3.2.3 Clínter.....	23
3.2.4 Caracterización de la materia prima.....	24
3.3 II PARTE: Síntesis de mezclas.....	25
3.3.1 Preparación de solución alcalina.....	26
3.3.2 Preparación de muestras.....	27
3.4 III PARTE: Caracterización de las muestras.....	28
3.4.1 Resistencia a la compresión.....	28
3.4.2 Difracción de rayos X (Método de polvos).....	29
3.4.3 Microscopia electrónica de barrido.....	30
3.4.4 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.....	31
4. RESULTADOS Y DISCUSION.....	32
4.1 Caracterización de la materia prima.....	32
4.1.1 Ceniza Volante.....	32
4.1.2 Metacaolín.....	34
4.1.3 Clínter.....	37
4.2 Activadores alcalinos.....	39



4.3 Preparación de las muestras. ....	39
4.3.1 Pruebas preliminares.....	39
4.4 Estudio extensivo, sistemas definitivos.....	42
4.4.1 Resistencia a la compresión.....	42
4.4.2 Difracción de rayos X (Método de polvos).....	47
4.4.3 Microscopía electrónica de barrido.....	48
4.4.4 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier .....	57
4.5. Discusión General .....	59
5. CONCLUSIONES.....	62
5.1 Caracterización de la materia prima. ....	62
5.2 Síntesis de pastas. ....	62
5.3 Resistencia a la compresión. ....	62
5.4 Difracción de rayos X.....	63
5.5 Microscopía electrónica de barrido. ....	63
5.6 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.....	64
6. REFERENCIAS.....	65

## INDICE DE FIGURAS.

Figura 1. Cantera de caliza para la fabricación de cemento portland. ....	4
Figura 2. Contenedores empleados para homogenizar las pastas. ....	5
Figura 3. Silos de homogenización de la harina de crudo. ....	6
Figura 4. Horno rotatorio usado para la fabricación de Clínter de cemento portland. ....	7
Figura 5. Pellets de clínter. ....	8
Figura 6. Esquema del proceso de fabricación del Clínter de cemento portland. .....	9
Figura 7. Polimorfos del $C_3S$ en función de la temperatura ....	9
Figura 8. Polimorfos conocidos del silicato dicálcico. ....	10
Figura 9. Distintos materiales cementicios suplementarios. ....	15
Figura 10. Ceniza volante. ....	16
Figura 11. Reacción química observada durante la pérdida de los iones hidroxilo en el caolín. ....	18
Figura 12. Calcinación del caolín. ....	23
Figura 13. Procesamiento de la ceniza volante utilizada (CV). ....	23
Figura 14. Proceso de molienda y tamizado del Clinker (CK). ....	24
Figura 15. Proceso de obtención de los polvos de cada uno de los sistemas. .	26
Figura 16. Proceso de obtención de la solución alcalina según los porcentajes de $Na_2O$ utilizado. ....	26
Figura 17. Representación gráfica de las probetas utilizadas. ....	28
Figura 18. Representación gráfica del área superficial medida para el ensayo a compresión. ....	29
Figura 19. Morfología de la ceniza volante (CV) utilizada en esta investigación. .....	33
Figura 20. Fases cristalinas presentes en la ceniza volante utilizada, obtenida por difracción de rayos X (DRX). ....	33
Figura 21. Espectro de FT-IR de la ceniza volante. ....	34

Figura 22. Fases cristalinas del caolín y del metacaolín, obtenidas usando difracción de rayos X (DRX).....	35
Figura 23. Morfología de las partículas del metacaolín (MK) utilizado en esta investigación. ....	36
Figura 24. Espectro de FT-IR del caolín sin calcinar y el caolín calcinado a 800°C durante 8 horas.....	36
Figura 25. Fases cristalinas presentes en el clinker de cemento portland, obtenida usando difracción de rayos x (DRX).....	38
Figura 26. Morfología de las partículas del clinker (CK) utilizado en esta investigación. ....	38
Figura 27. Prueba de trabajabilidad y fluidez de los sistemas preliminares.....	40
Figura 28. Sistemas seleccionados para el ensayo de compresión a 7 días de curado.....	42
Figura 29. Resistencias a compresión en todas las edades de curado con 16% de Na <sub>2</sub> O. ....	44
Figura 30. Resistencias a compresión en todas las edades de curado con 18% de Na <sub>2</sub> O. ....	45
Figura 31. Fases cristalinas presente en los sistemas con 16% y 18% de Na <sub>2</sub> O de activador, curadas 90 días Q= Cuarzo, M=Mulita, K= Cristobalita, P=Portlandita, I= Illita, E: Etringita, C=Calcita.....	47
Figura 32 Micrografía del sistema activado con 16% de Na <sub>2</sub> O, A= 80CV B=80MK. ....	49
Figura 33 Micrografías del sistema 20CV-60MK activado con 16% de Na <sub>2</sub> O... ..	49
Figura 34. Análisis de EDS a la matriz de los sistemas 20CV-60MK activados con 16% de Na <sub>2</sub> O. ....	51
Figura 35. Mapeo químico de la matriz del sistema 20CV-60MK activada con 16% de Na <sub>2</sub> O. ....	52
Figura 36. Micrografía del sistema activado con 18% de Na <sub>2</sub> O, A=80CV, B=80MK.....	53
Figura 37. Micrografías del sistema 40CV-40MK activado con 18% de Na <sub>2</sub> O..	54

Figura 38. Análisis de EDS a la matriz de los sistemas 40CV-40MK activados con 18% de $\text{Na}_2\text{O}$ . .....	55
Figura 39. Mapeo químico de la matriz del sistema 40CV-40MK activada con 18% de $\text{Na}_2\text{O}$ . .....	56
Figura 40. Espectros de todos los sistemas ensayados a 90 días de curado...	57

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Cambios Ocurridos en el proceso de clinkerización dentro del horno rotatorio [15].....	7
Tabla 2. Especificaciones de las muestras de los sistemas híbridos.....	25
Tabla 3. Especificación de las muestras elegidas para la caracterización.....	30
Tabla 4. Composición química de la ceniza volante (CV), metacaolín (MK) y Clínter (CK), obtenida usando fluorescencia de rayos X.....	32
Tabla 5.Composición química del silicato de sodio e hidróxido de sodio, obtenida por análisis químico y proporcionada por el fabricante respectivamente.....	39
Tabla 6. Sistemas preliminares.....	40
Tabla 7. Sistemas seleccionados para el ensayo de compresión a 7 días de curado.....	41
Tabla 8.Resistencias a compresión de todos los sistemas ensayados.....	43
Tabla 9. Óxidos principales presentes en las matrices de 20CV-60MK activados con 16% de Na <sub>2</sub> O. ....	52
Tabla 10. Óxidos principales presentes en las matrices de 40CV-40MK activados con 18% de Na <sub>2</sub> O. ....	55

## **RESUMEN.**

Los cementos alternativos es una opción que se ha presentado a lo largo de los años como opción de sustitución del cemento portland ordinario, esto debido a que la fabricación del mismo ocasiona grandes cantidades de emisiones de gases de efecto invernadero al ambiente, siendo los cementos híbridos una de las opciones más viable ya que se disminuye el porcentaje de presencia de Clinker de cemento portland en el producto final, permitiendo el uso de materiales cementicios suplementarios y con la combinación con una solución alcalina se logra propiedades cementantes.

Esta investigación está dirigida al estudio de estos cementos híbridos disminuyendo el porcentaje de Clinker de cemento portland a un 20% y el resto es sustituido por metacaolín y ceniza volante como materiales cementicios suplementarios. El metacaolín es un material de fácil obtención pertenece a las arcillas calcinadas y la temperatura utilizada para calcinar el caolín es de 800 °C por un periodo de 8h, con respecto a la ceniza volante es un subproducto de la industria de energía esta será tamizada antes de su utilización para separar cualquier impureza de carbón que pueda contener.

La solución alcalina utilizada en esta investigación estará compuesta por agua bidestilada, y una mezcla de hidróxido de sodio y silicato de sodio, las cantidades de aporte de cada uno de los componentes estará calculada según el óxido de sodio equivalente presente en cada reacción, eligiendo los porcentajes de 16% y 18% de presencia de óxido de sodio equivalente.

Luego de realizada las mezclas correspondientes con cada porcentaje de óxido de sodio equivalente, se procedió a la realización del ensayo de compresión de cada uno de los sistemas y así compararlos con el comportamiento de un cemento portland ordinario y posteriormente se caracterizarán usando las técnicas de DRX, FTIR y MEB, para conocer las reacciones químicas presentes en los resultados finales, así como la interacción química de la ceniza volante, metacaolín y Clinker con la solución alcalina.

## 1. INTRODUCCIÓN.

La industria cementera se enfrenta en la actualidad, a retos no solo relacionados con el mejoramiento de sus procesos de fabricación, sino también a lograr la disminución del impacto ambiental que se genera en la fabricación del cemento portland. En este proceso, están involucradas grandes emisiones de varios gases de efecto invernadero al ambiente, donde el CO<sub>2</sub> es el más importante, y es el principal responsable del calentamiento global en el mundo.

Actualmente, el cemento portland es el principal material utilizado en la industria de la construcción [1], la producción del mismo impacta considerablemente en las emisiones de gases de efecto invernadero al ambiente, representando entre 5-7% de las emisiones de CO<sub>2</sub> a nivel mundial. Además, las cementeras consumen energía primaria, las cuales se estima en un 3% del consumo global [2].

Las emisiones de CO<sub>2</sub> al ambiente son causadas por:

- 30%-35% por combustión necesaria para alcanzar temperaturas de alrededor de 1450°C, temperatura necesaria para que se dé el proceso de clinkerización de la materia prima.
- 50%-60% por la descarbonatación o descomposición de la caliza para formar lo que se conoce como el Clinker.
- 10% por los equipos usados para el transporte de material[3].

Cabe destacar que eliminar las emisiones de CO<sub>2</sub> al ambiente por la descomposición de la caliza es imposible, debido a que este proceso es necesario para la fabricación del Clínter de cemento portland. Sin embargo, se pueden reducir estas emisiones usando materiales de desecho como materia prima del clínter o utilizando materiales de sustitución final del cemento portland. Estos materiales que sirven como sustitución parcial o total son llamados materiales cementicios suplementarios [4], de los cuales los más conocidos son la escoria de alto horno, las cenizas volantes y las arcillas calcinadas. El emplear estos materiales puede ser una solución viable para la disminución de las

emisiones de CO<sub>2</sub> que se libera al ambiente en el proceso de fabricación de dicho material [5].

De esta manera, dentro de las opciones que tiene la industria cementera para disminuir las emisiones de CO<sub>2</sub> al ambiente está la de reducir el contenido de clínker en el cemento y mezclar con materiales cementicios suplementarios (SCMs). Se proyecta que en el 2050 se duplicará el consumo actual de cemento y el uso de estos materiales podrían reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> al ambiente [4].

Los cementos híbridos son el resultado de una activación alcalina de cementos con bajo contenido de clínker (20-30%) con un activador añadido en proporciones de aproximadamente del 5%, el restante de la mezcla (65-75%) está compuesta de SCMs [6].

La activación alcalina y la geopolimerización son tecnologías que permiten usar desechos con especies reactivas como SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que son inadecuados en otras industrias. La aplicación de éstas ayuda a promover el uso de desechos o subproductos industriales, beneficiando de esta manera al medio ambiente [7]. Al adicionar el activador alcalino al cemento híbrido, crece potencialmente su actividad puzolánica, permitiendo el uso de grandes cantidades de materiales considerados de baja calidad[8].

Entre los materiales considerados de baja calidad se encuentran los subproductos de la industria del carbón como lo son las cenizas volantes, que son materiales puzolánicos silicoaluminosos con una fracción amorfa de aproximadamente el 70% [9]. Además, el metacaolín es un aluminosilicato anhídrido considerado como un material puzolánico natural, que se obtiene de la descomposición térmica del caolín [10]. De acuerdo a estudios previos, la presencia de metacaolín como reemplazo del cemento mejora las propiedades de los morteros y concretos como resultado de su actividad puzolánica [11].

Con base a lo antes explicado, en este trabajo de investigación se propone sintetizar cementos híbridos reduciendo el porcentaje de clínker de cemento



portland (menor al 30%) y usar como SCMs el metacaolín y la ceniza volante, los cuales serán activados con una solución alcalina compuesta de silicato de sodio e hidróxido de sodio, y de esta manera obtener propiedades mecánicas similares a las reportadas para un cemento portland convencional.

## **2. ANTECEDENTES**

### **2.1 Cemento Portland**

La norma ASTM-C219 [12] define al cemento portland como un material hidráulico que se produce por la molienda de clínker, que contiene una o más formas mineralógicas de sulfato de calcio como adiciones al proceso de molienda, que actúa como un regulador de fraguado [13]. El clínker de cemento portland es el producto de la calcinación, a temperaturas donde se promueve una fusión incipiente, de una mezcla de materiales que contienen  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y de otros óxidos en menor cantidades [14].

### **2.2 Proceso de fabricación del Clínker.**

#### **2.2.1 Explotación de la materia prima.**

El proceso de fabricación del clínker de cemento portland comienza con la explotación de canteras de caliza (ver Figura 1), en donde el material resultante es transportado en camiones para su posterior trituración [15]. Se obtienen además las arcillas para complementar la composición del cemento portland.



**Figura 1. Cantera de caliza para la fabricación de cemento portland.**

### 2.2.2 Preparación y dosificación de materias primas.

Posteriormente, la caliza es transportada a la trituradora, para obtener un tamaño de partícula de aproximadamente 25 mm. Adicionalmente, en el proceso semihúmedo (el cual está prácticamente en desuso), las arcillas son llevadas a un molino de lavado para romper con los aglomerados sólidos y formar lo que se conoce como lechada. Esta lechada se mezcla con la caliza triturada y se adiciona a un molino de bolas. El producto resultante es una pasta con un tamaño promedio de partícula de 0.05mm y aproximadamente un 50% de agua. En el proceso de vía semiseca o seca todas las materias primas (arcillas y calizas) en las proporciones adecuadas, se adicionan al molino de crudo donde se secan (1 a 2% de agua contenida) y se reduce el tamaño de partícula hasta conseguir un polvo fino el cual es conocido como grano molido, crudo o harina cruda.

### 2.2.3 Homogenización.

Para llevar a cabo este proceso, en el caso de la vía húmeda se mantiene la pasta en contenedores (ver *Figura 2*), en donde se controla su homogeneidad química y se hacen correcciones necesarias basándose en análisis químicos periódicos realizados a la misma.



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

En el proceso de vía seca, la harina es llevada de la salida del molino a los silos de homogenización (ver Figura 3), a través de sistemas mecánicos de transporte. Estos silos son tanques cilíndricos de gran altura en los cuales se hacen los ajustes finales y la mezcla es homogenizada inyectando aire a presión por la parte inferior del silo.



**Figura 3. Silos de homogenización de la harina de crudo.**

#### **2.2.4 Clinkerización.**

La mezcla homogenizada de todas las mezclas se somete a un tratamiento térmico en hornos rotatorios, como el que se muestra en la Figura 4. El horno es un cilindro de acero de gran tamaño, recubierto de un material refractario, que protege la estructura del calentamiento y disminuye la pérdida de calor por radiación, las medidas comúnmente utilizadas son 5 m de diámetro interno y alcanza hasta los 150 m de longitud, el cual gira lentamente alrededor de su propio eje.



**Figura 4. Horno rotatorio usado para la fabricación de Clínter de cemento portland.**

El horno está diseñado con una ligera inclinación con respecto a la horizontal, para que el material que se introduce por la parte superior baje lentamente hacia la salida ubicada en la parte inferior, a medida que el horno gira. En la salida se ubican los quemadores que proyectan hacia el interior la energía suficiente para alcanzar temperaturas entre 1400 y 1500°C [16]. Los cambios que suceden dentro del horno se pueden observar en la *Tabla 1*.

**Tabla 1. Cambios Ocurridos en el proceso de clinkerización dentro del horno rotatorio [15].**

Temperatura	Proceso	Reacción
Hasta 100°C	Evaporación de agua Libre	Endotérmica
Por encima de 500 °C	Deshidratación de los minerales arcillosos.	Endotérmica
A 800 °C	Liberación de CO <sub>2</sub>	Exotérmica
Por encima de 900 °C	Cristalización de productos minerales descompuestos.	Exotérmica
	Descomposición del Carbonato.	Endotérmica
De 900°C a 1200°C	Reacción del CaO con los silicoaluminatos.	Exotérmica
De 1250°C a 1280°C	Se inicia la formación de líquidos.	Endotérmica
Por encima de 1280°C (hasta 1500°C)	Formación de líquidos y de los compuestos del cemento (clinkerización).	Endotérmica

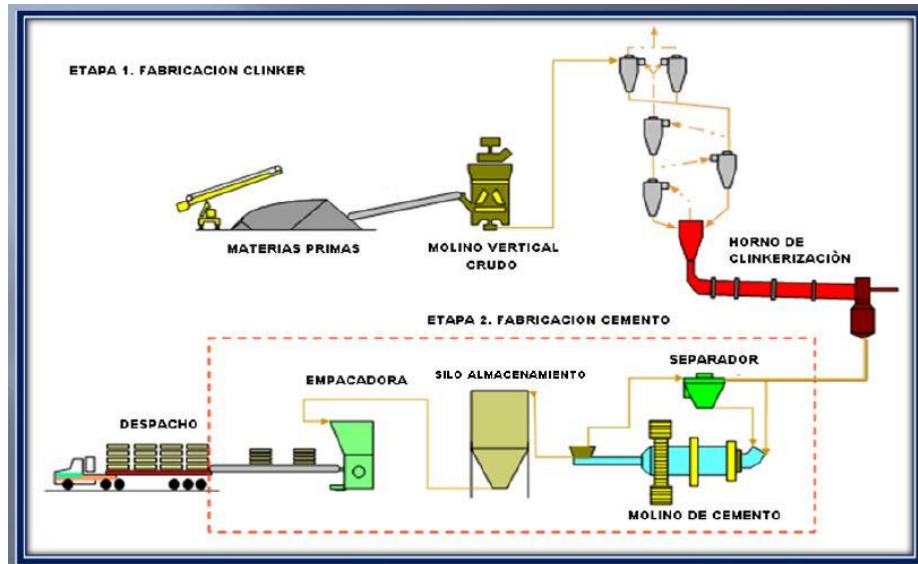
### **2.2.5 Enfriamiento.**

A la salida del horno el material se presenta en forma de pellets de dimensiones entre 3 y 300 mm. Este material se conoce como clíinker (ver Figura 5), el cual sale a una temperatura cercana a los 1200 a 1300°C, en este punto empieza el principio de enfriamiento.



**Figura 5. Pellets de clíinker.**

El descenso de la temperatura del clíinker entre 50 a 70°C debe ocurrir de forma rápida y brusca, debido a que si se lleva a cabo un enfriamiento lento se presenta el óxido de magnesio cristalino (periclase), la cual, al hidratarse en el concreto, puede causar expansión. El enfriamiento de manera brusca y rápida se logra al hacer pasar aire frío por el enfriador de tipo parrilla donde pasa el clíinker al salir del horno rotatorio [16]. En la Figura 6 se muestra en resumen de todo el proceso de fabricación del clíinker del cemento portland.

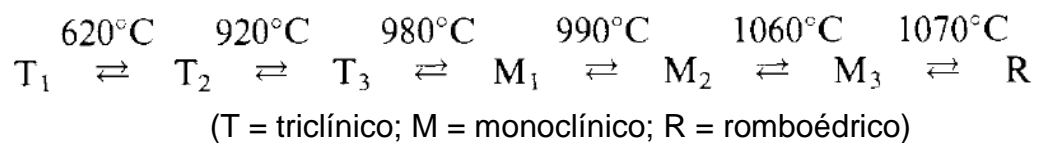


**Figura 6. Esquema del proceso de fabricación del Clínter de cemento portland.**

## 2.3 Constituyentes del clínter del cemento portland.

### 2.3.1 Silicato tricálcico ( $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , $\text{C}_3\text{S}$ ).

Es el constituyente más importante representa entre un 50-70% del clínter de cemento portland [17]. Durante el proceso de calentamiento y enfriamiento del  $\text{C}_3\text{S}$  ocurren una serie de cambios reversibles con la temperatura. De acuerdo a lo presentado en la Figura 7, las estructuras de estas fases difieren principalmente en la orientación espacial de los tetraedros de  $\text{SiO}_4$  [14]. El  $\text{C}_3\text{S}$  determina la mayoría de las propiedades del cemento portland; formando el producto principal de reacción al mezclarse con agua, de manera que endurece rápidamente, lo que le confiere una gran resistencia al cemento [18].

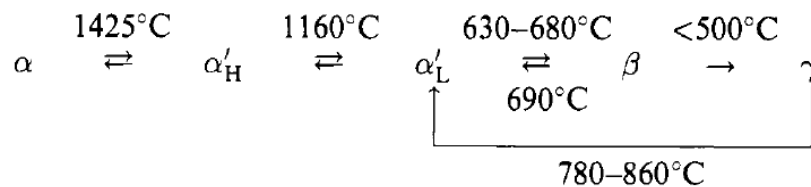


**Figura 7. Polimorfos del  $\text{C}_3\text{S}$  en función de la temperatura**

### 2.3.2 Silicato dicálcico ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , $\text{C}_2\text{S}$ ):

La fase de silicato de calcio constituye del 10-30% del clínker. El silicato dicálcico posee cinco polimorfos conocidos, de acuerdo a lo presentado en la

**Figura 8.** La estructura del silicato dicálcico está formada por iones  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{SiO}_4^{-4}$ . El polimorfo  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ , es estable termodinámicamente a temperatura ambiente, sin embargo, es una fase que posee una actividad hidráulica (reactividad con el agua) nula. El polimorfo  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  es el que posee mayor actividad hidráulica, por lo tanto, es el de mayor interés para la industria cementera, este polimorfo es inestable a todas las temperaturas y durante el enfriamiento, tiende a formar la fase  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  a menos que sea estabilizada con otros iones. En su forma estable (dopada con iones) el  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  se conoce como belita[9].



**Figura 8. Polimorfos conocidos del silicato dicálcico.**

### 2.3.3 Aluminato tricálcico ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{C}_3\text{A}$ )

La fase de aluminato de calcio constituye 5-10% del cemento portland [9]. Reacciona rápidamente con agua, y puede causar un fraguado rápido indeseable cuando no existe un agente de control, el cual es comúnmente yeso [19]. La simetría de la cristalización cambia debido a la incorporación de metales alcalinos a su estructura, de cúbica a ortorrómbica y monoclinica, lo que resulta en una reactividad hidráulica mayor [18]. Sin embargo, ambas estructuras pueden estar presentes en el clínker.



### **2.3.4 Ferroatuminato de calcio, fase ferrita ( $2\text{CaO}(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3)$ ) ó $\text{C}_4\text{AF}$ )**

Esta fase está presente de 5-15% en cementos portland ordinarios. La composición del ferroatuminato de calcio puede variar entre  $\text{C}_2(\text{A}_{0.7}, \text{F}_{0.3})$  y  $\text{C}_2(\text{A}_3, \text{F}_{0.7})$  y esta variación puede ser expresada con la fórmula  $\text{C}_4(\text{A}, \text{F})$  [9]. Esta fase tiene una contribución variable en el endurecimiento hidráulico y su reactividad hidráulica disminuye al aumentar el contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  del  $\text{C}_4[\text{A}, \text{F}]$  [18].

## **2.4 Cementos Alternativos.**

Para dar solución a los problemas de las emisiones de  $\text{CO}_2$  que se generan con la producción de cemento portland y contribuir con un equilibrio medioambiental, se ha propuesto el uso de subproductos industriales cuyo almacenamiento es costoso y contaminante. Una de las opciones más aceptadas hoy en día es la de incorporar adiciones activas (de naturaleza mineral o subproductos industriales) al cemento portland. Esto da lugar a los diferentes tipos de cemento comunes que aparecen en las diferentes normativas donde se especifica tanto el tipo, como la cantidad máxima de adición que puede llegar a contener.

Otra opción, mucho más innovadora, consiste en el desarrollo de cementos alternativos, cementos que son más respetuosos con el medio ambiente debido a que disminuyen las emisiones de  $\text{CO}_2$  y que además aprovechan subproductos industriales. Estos cementos pueden llegar a ser más económicos, y presentan características similares o incluso superiores a las de los cementos Portland ordinarios (CPO). Dentro de esta opción se encuentra una serie de materiales con propiedades cementantes a los que genéricamente se les denomina cementos alcalinos [20, 21, 22].

Los cementos alcalinos son un tipo material que se forma como consecuencia de la disolución en un medio alcalino de materiales silicoaluminosos de origen

natural o residuos industriales, los cuales presentan en su mayoría una gran proporción de fracción amorfa. Estos materiales al ser mezclados con activadores alcalinos fraguan y endurecen dando como resultado un material con propiedades cementantes [1].

Entre los cementos alcalinos se conoce dos grandes grupos:

#### **2.4.3 1er grupo.**

Son materiales activados ricos *en calcio y silicio* (sistema  $\text{Me}_2\text{O}-\text{MeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ ); aquí corresponde la activación de escorias granuladas de alto horno ( $\text{SiO}_2+\text{CaO} > 70\%$ ), en condiciones de alcalinidad relativamente suaves [23]. El principal producto de hidratación generado es un gel silicoaluminoso cálcico hidratado (C-A-S-H), similar al gel generado en la hidratación de un cemento Portland (gel C-S-H), pero con una relación  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  menor, que generalmente oscilan entre 0.9-1.2, frente a las relaciones  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  del gel C-S-H que están entre 1.5-2.2 [2].

#### **2.4.4 2do Grupo.**

Son materiales activados compuestos en su mayoría por aluminio y silicio (sistema  $\text{Me}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ ) y bajos contenidos en  $\text{CaO}$ , como puede ser el metacaolín o las cenizas volantes tipo F (procedentes de las centrales térmicas que utilizan carbón como combustible). Para este grupo se requieren disoluciones de elevada alcalinidad y temperaturas de curado entre 40 y 150°C [24,25,26]. El principal producto de hidratación es un gel silicoaluminoso alcalino amorfo llamado gel N-A-S-H, que contiene tetraedros de silicio y aluminio distribuidos al azar a lo largo de cadenas poliméricas que se entrecruzan formando una estructura tridimensional [27, 28].

En la actualidad se puede hablar de un tercer grupo donde se mezclan las propiedades de los dos grupos antes mencionados. Recientes investigaciones demuestran que cuando se le adiciona una cantidad de calcio, que puede ser en

forma de clinker de cemento portland adicional a la mezcla de partida, se logra que el material endurezca a temperatura ambiente sin necesidad de elevar la temperatura en el fraguado inicial [1]; a esto se le conoce como cementos híbridos.

## **2.5 Cementos Híbridos.**

Los cementos híbridos son cementos que tienen un contenido inferior al 30% de clinker de cemento portland y un porcentaje superior al 70% de materiales cementicios suplementarios. Debido a su alto contenido de sustitución, este tipo de materiales deben ser activados alcalinamente.

Estos cementos están incluidos en la categoría de cementos con baja huella de carbono y principalmente combinan las propiedades positivas que proporciona un cemento portland ordinario con las propiedades de los materiales activados alcalinamente [29], dando como resultado generalmente un material con buenas propiedades mecánicas y gran durabilidad [30].

### **2.5.3 Mecanismo de hidratación de los cementos híbridos.**

El mecanismo de hidratación de los cementos híbridos aún no está definido completamente; sin embargo, Yip et al. [31] indicó una coexistencia de gel geopolimérico y silicato de calcio hidratado en edades tempranas al activar alcalinamente una mezcla de escoria y metacaolín. La coexistencia de ambos geles depende de la alcalinidad de la solución y de la relación metacaolín/escoria. De esta manera, observó que la formación del gel C-S-H junto con el gel polimérico ocurre solo en sistemas de baja alcalinidad; mientras que, en presencia de NaOH, el gel polimérico fue la fase predominante con pequeños precipitados de calcio dispersos.

Por su parte, Palomo et al. [32] reportó que en cementos híbridos usando CPO y ceniza volante, los productos de reacción resultaron ser una mezcla de geles

amorfos C-S-H y N-A-S-H. Estos autores llegaron a la conclusión que en el caso de los cementos híbridos, se siguen diferentes patrones de hidratación dependiendo de la concentración de  $\text{OH}^-$  y de la sílice que puede disolverse en el medio utilizado [33].

Adicionalmente, Garcia-Lodeiro et. al. [34] analizó geles sintéticos para explorar los efectos de un constituyente de un gel en otro, obteniendo como resultado que en medios con pH altos y en presencia de un aluminato acuoso, la composición y estructura del gel C-S-H se ve afectada. De esta manera, el calcio modifica el gel N-A-S-H, reemplazando parcialmente el sodio y generando un nuevo gel amorfo conocido como C-(N)-A-S-H.

## **2.6 Materiales Cementicios Suplementarios.**

Hoy en día, los SCMs son altamente utilizados como sustituto del cemento portland. Por ejemplo, emplear escoria de alto horno, subproducto de la producción de arrabio, o ceniza volante generada por la combustión del carbón (ver Figura 9), representa una solución viable para disminuir las emisiones al ambiente de  $\text{CO}_2$  producidas por la fabricación del cemento portland comercial [5].

Los materiales cementicios suplementarios comprenden los materiales que muestran comportamiento hidráulico o puzolánico. Un material hidráulico es aquel que puede fraguar y endurecerse en presencia de agua formando productos cementantes en una reacción de hidratación [8,35,36].

Una puzolana se define según la ASTM C618 como material silíceo o silicoaluminoso que por sí mismo, posee poco o ningún valor cementante, pero que, al estar finamente molido y en presencia de agua, puede reaccionar con el hidróxido de calcio a temperatura ambiente y formar compuestos que poseen propiedades cementantes [37].

Las puzolanas se pueden clasificar en dos grandes categorías, por un lado, materiales de origen natural y, por otro lado, materiales de origen artificial. El primer grupo consiste en materiales que pueden usarse como SCMs en su forma natural. En la mayoría de los casos, solo necesitan acondicionamiento mediante procesos de tamizado y molienda como la ceniza volcánica. El grupo de SCMs artificiales incluye materiales que han sufrido modificaciones estructurales como consecuencia de la fabricación o procesos de producción. Los SCMs artificiales se pueden obtener como residuo o subproductos de procesos de alta temperatura tales como escorias de alto horno, cenizas volantes o humo de sílice [8].



**Figura 9. Distintos materiales cementicios suplementarios.**

### **2.6.3 Ceniza volante**

Las cenizas volantes son un subproducto industrial derivado de la combustión de carbón de las plantas de generación de energía, se presenta en forma de polvo fino (ver Figura 10), el cual es obtenido por métodos mecánicos especiales y separado de los gases de combustión [9]. Se compone básicamente de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con una gran proporción de fracción amorfa, de entre 60 y 80% [9].

La ceniza puede reaccionar con el hidróxido de calcio, producto del proceso de hidratación del cemento portland y generar una reacción puzolánica para producir

más gel C-S-H, aportando resistencia mecánica al material, razón por la cual es usada comúnmente en el cemento portland [38].



**Figura 10. Ceniza volante.**

Las cenizas volantes según la norma ASTM son clasificadas en clase C y clase F. En las cenizas de clase C, se observa alto contenido de CaO y se establece de acuerdo a la normativa que la suma de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  debe ser mínimo de 50% y para que la ceniza sea clase F, con bajo contenido de CaO, esta suma debe ser mínimo del 70% [37].

La fracción amorfa de la ceniza volante representa más del 60% del total de la misma [9]. Cabe señalar que por sí sola, la ceniza clase F no reacciona con el agua; sin embargo la reactividad puzolánica de dicha ceniza está principalmente determinada por las características de los aluminosilicatos vítreos presentes y por el tamaño de partícula del material, esta fracción amorfa puede poseer alta reactividad obteniendo productos tipo cementantes [21].

Las partículas son mayormente esféricas, sin embargo se pueden obtener algunas partículas irregulares [39]. Las fracciones amorfa y cristalina están definidas por el proceso de combustión y gasificación de la empresa generadora de energía, cuando la temperatura de combustión es mayor a  $1200^\circ\text{C}$  y el tiempo de enfriado de la ceniza es muy corto, habrá mayor cantidad de fracción amorfa presente en el material [40].

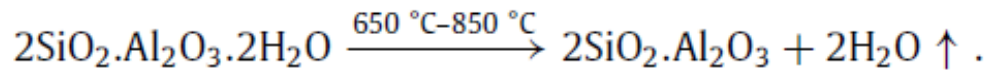
Se ha reportado que la activación alcalina de la ceniza volante a temperatura ambiente es acelerada por la presencia del cemento portland. Esta aceleración puede ser debida al calor liberado durante las reacciones de hidratación del cemento portland, de manera que esta energía de calentamiento activa la reactividad de la ceniza volante endurezca en medios alcalinos; razón por la cual es utilizada cuando se desea sintetizar un cemento híbrido [33].

#### **2.6.4 Metacaolín.**

El metacaolín está disponible comercialmente desde mediados de la década de 1990, y es uno de los más recientes SCMs que conforman la norma ASTM C618 con especificaciones pertenecientes a las puzolanas clase N o puzolanas naturales. A diferencia de la ceniza volante y la escoria de alto horno, el metacaolín no es un subproducto de la industria, por el contrario debe someterse a un proceso en específico para su obtención [41].

El principal mineral contenido en el metacaolín es el caolín, que está conformado por láminas alternas de sílice y alúmina formando tetraedros y octaedros respectivamente [39]. La temperatura de calcinación del caolín juega un papel importante en la reactividad del metacaolín [42][43].

Entre 100-200°C los minerales de la arcilla o caolín pierden toda el agua adsorbida [39], entre 650-800°C se pierde el 14% de la masa en forma de iones de hidroxilos, esta pérdida en peso se da de acuerdo a la reacción mostrada en la Figura 11. El tratamiento térmico o calcinación del caolín se realiza con la finalidad de crear un desorden entre las capas de sílice y alúmina, como resultado de este proceso de remoción de los iones hidroxilo se crea un material amorfo y de alta reactividad [44], que puede ser empleado como SCM [45].



**Figura 11. Reacción química observada durante la pérdida de los iones hidroxilo en el caolín.**

De esta manera, el metacaolín se ha empleado en los últimos años para sustituir parcial o completamente al cemento portland, debido a que su obtención genera menos emisiones de CO<sub>2</sub> al ambiente y se obtiene a temperaturas inferiores que las usadas en el cemento portland. Además reacciona con los productos de hidratación del cemento portland formando una pasta con una estructura modificada, proporcionando mayor trabajabilidad, durabilidad y propiedades mecánicas al producto final [44].

## **2.7 Activación Alcalina.**

La activación alcalina es un proceso químico donde un material en polvo de naturaleza silicoaluminosa con o sin presencia de calcio, tal como la ceniza volante, la escoria de alto horno o el metacaolín, se combina con un activador alcalino para formar una pasta con la capacidad de fraguar y endurecer en un corto plazo [46]. El primer aspecto que se debe tomar en cuenta en la activación alcalina son los dos modelos diferentes en los que se puede llevar a cabo, mencionados en la sección 2.5.1.

Cabe destacar que la materia prima no es la única responsable de la generación del gel N-A-S-H en los materiales activados de bajo contenido de calcio, el activador alcalino también juega un papel muy importante, por lo que se discutirá a continuación [47].



### **2.7.3 Activador alcalino.**

Los activadores son incluidos dentro de la mezcla como una disolución, o en estado sólido bien mezclados e integrados con los polvos de la materia prima utilizada. Los activadores más empleados son los hidróxidos o silicatos alcalinos. La función principal de un activador alcalino es disolver la materia prima silicoaluminosa y acelerar las reacciones de hidratación, lo cual se logra con altos pH cercanos a 14 [2].

Un medio alcalino alto es necesario para aumentar la hidrólisis superficial de las partículas de la materia prima, que consisten principalmente de una cierta cantidad de sílice y alúmina. Este medio se puede lograr usando soluciones alcalinas simples con un activador o con la combinación de dos activadores [48].

### **2.8. Hidróxido de sodio y silicato de sodio.**

El hidróxido de sodio es uno de los activadores más utilizados hoy en día, debido a su fácil obtención de manera comercial y su bajo costo. Entre las propiedades que se pueden conocer de la disolución de NaOH y H<sub>2</sub>O son: (a) a bajas concentraciones la solución libera gran cantidad de calor, este calor aumenta a medida que aumenta la concentración hasta el 15%, (b) luego disminuye a medida que aumenta la concentración, (c) la viscosidad de esta solución aumenta con la concentración [20], (d) este activador es utilizado como un acelerador de las reacciones de hidratación [49].

Los silicatos alcalinos se producen generalmente a partir de sales de carbonato y sílice mediante calcinación y luego disolución en agua a las proporciones deseadas, lo que trae consumo de energía asociado y emisiones de CO<sub>2</sub>. Sin embargo, debido al contenido relativamente bajo (en masa) de activador en la

mayoría de los materiales activados alcalinamente, la velocidad de emisión de  $\text{CO}_2$  producida por la calcinación de carbonatos es mucho menor por tonelada de activador que las emisiones de  $\text{CO}_2$  generadas con la producción de cemento Portland, la reducción es de aproximadamente un 80% [50].

La presencia del hidróxido de sodio con silicato de sodio en la solución alcalina mejora la trabajabilidad de las pastas, esto se debe a que se promueve la disolución de la materia prima en ambientes alcalinos y mientras más disueltas estén mayor será la trabajabilidad [51].

## **2.9 Hipótesis.**

Es posible sintetizar cementos híbridos a partir de Metacaolín, Ceniza volante, Clínter de cemento portland, obteniendo propiedades mecánicas similares a las de un cemento portland ordinario.

## **2.10 Objetivo General**

Desarrollar y caracterizar cementos híbridos a partir de la mezcla de Metacaolín, Ceniza volante, Clínter de cemento portland, para obtener materiales con resistencias mecánicas similares a las de un cemento portland.

### **2.10.1 Objetivos específicos**

- Sintetizar cementos híbridos base metacaolín, ceniza volante y clínter, activándolos con una solución alcalina de silicato de sodio, hidróxido de sodio y agua.

- Evaluar la resistencia a la compresión hasta 90 días de curado a temperatura ambiente.
- Caracterizar las muestras del cemento híbrido mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de fourier, Difracción de rayos X y Microscopia electrónica de barrido.

### **3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.**

#### **3.1 Introducción.**

La metodología experimental de esta investigación está dividida en tres partes, la primera es la preparación y caracterización de cada una de las materias primas utilizadas, la segunda es la de síntesis de las diferentes mezclas y por último la caracterización de cada uno de los sistemas.

#### **3.2 I PARTE: Preparación y caracterización de la materia prima.**

Para la síntesis de los cementos híbridos, objeto de estudio de este trabajo de investigación, se utilizó como materia prima: (a) metacaolín, (b) ceniza volante y (c) clinker de cemento portland, los cuales fueron acondicionados de acuerdo con lo presentado a continuación.

##### **3.2.1 Metacaolín.**

Como se explicó anteriormente, el metacaolín proviene del caolín, por tanto, éste último debe ser calcinado para lograr el desorden entre las capas de sílice y alúmina e incrementar su reactividad y así cumpla con los requerimientos que debe poseer un SCM. En base a esto, el caolín fue calcinado a 800°C por 8h en un horno, como se observa en la Figura 12. Las características de calcinación fueron determinadas anteriormente por los miembros del grupo de trabajo de cementos de la FIME-UANL.



**Figura 12. Calcinación del caolín.**

### **3.2.2 Ceniza Volante.**

La ceniza volante utilizada proviene de la planta termoeléctrica perteneciente a la CFE de Nava, Coahuila. Debido a sus características iniciales de tamaño de partícula grande, se hizo pasar por un tamiz 200, mostrado en la Figura 13, para garantizar un tamaño de partícula inferior a las 75 micras, así como también para separar cualquier impureza que pudiera estar mezclada principalmente materia orgánica. Aproximadamente un 60% del material pasa por el tamiz.



**Figura 13. Procesamiento de la ceniza volante utilizada (CV).**

### **3.2.3 Clíinker.**

Este material fue proporcionado en forma de pellets y por tal razón, se debió moler utilizando un molino vibratorio de bolas por 2 h con una carga de bolas de 30kg y 3kg de material. Al finalizar el tiempo de molienda, se extrajo el polvo fino,

que posteriormente se hizo pasar por un tamiz 200 para lograr un tamaño de partícula inferior a las 75 micras y de esta manera lograr estandarizar los tamaños de las partículas de las materias primas utilizadas.



**Figura 14. Proceso de molienda y tamizado del Clinker (CK).**

### **3.2.4 Caracterización de la materia prima.**

Luego de preparadas todas las materias primas se procedió a caracterizar las mismas usando: (a) difracción de rayos X, para conocer las fases cristalinas de cada uno de los materiales, (b) fluorescencia de rayos X, para conocer la composición de óxidos presentes y (c) por último microscopia electrónica de barrido para conocer la morfología de las partículas.

En el caso del metacaolín, antes de someter al caolín al tratamiento térmico, se tomó una muestra para realizarle difracción de rayos X y así conocer las fases cristalinas presente en el mineral. De la misma manera, luego del tratamiento térmico se realizó el mismo ensayo al material resultante para poder observar las modificaciones que ocurren en la estructura cristalina del material y confirmar que el tratamiento térmico fue efectivo.

### 3.3 II PARTE: Síntesis de mezclas.

Con las materias primas caracterizadas, se procedió a definir los tipos de mezclas a estudiar, en las cuales se modificó el porcentaje de metacaolín y de ceniza volante, el clínker se utilizó en un porcentaje fijo de 20%. La cantidad de activador empleado fue 16% y 18% de Na<sub>2</sub>O presente en el silicato de sodio y en el hidróxido de sodio. Las mezclas se denominaron como se muestra a continuación (Tabla 2).

**Tabla 2. Especificaciones de las muestras de los sistemas híbridos.**

<b>Mezcla</b>	<b>CV</b>	<b>MK</b>	<b>CK</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>a/c</b>
<b>80CV 16</b>	80		20	16	0.65
<b>80MK 16</b>		80	20	16	0.65
<b>20CV-60MK 16</b>	20	60	20	16	0.65
<b>30CV-50MK 16</b>	30	50	20	16	0.65
<b>40CV-40MK 16</b>	40	40	20	16	0.65
<b>50CV-30MK 16</b>	50	30	20	16	0.65
<b>80CV 18</b>	80		20	18	0.65
<b>80MK 18</b>		80	20	18	0.65
<b>20CV-60MK 18</b>	20	60	20	18	0.65
<b>30CV-50MK 18</b>	30	50	20	18	0.65
<b>40CV-40MK 18</b>	40	40	20	18	0.65
<b>50CV-30MK 18</b>	50	30	20	18	0.65

Definidas las mezclas, se procedió a pesar los polvos con las cantidades correspondientes de cada uno de los componentes para luego mezclarlo hasta obtener una mezcla homogénea, de acuerdo con lo presentado en la Figura 15.



**Figura 15. Proceso de obtención de los polvos de cada uno de los sistemas.**

### **3.3.1 Preparación de solución alcalina.**

Para la preparación de la solución alcalina se utilizó silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) comercial y agua bidestilada.



**Figura 16. Proceso de obtención de la solución alcalina según los porcentajes de  $\text{Na}_2\text{O}$  utilizado.**



El proceso llevado a cabo fue realizado de la siguiente manera:

- (a) inicialmente se calculó el porcentaje de  $\text{Na}_2\text{O}$  equivalente presente en el silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) y en el hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) comercial,
- (b) usando una relación agua cemento de 0.65 para todas las mezclas, se pesó cada una de las cantidades necesarias de los componentes (Figura 16),
- (c) se mezcló con agitación continua utilizando un agitador magnético para de esta manera garantizar la disolución del hidróxido de sodio en la mezcla de agua y de silicato de sodio,
- (d) debido a que esta solución es muy alcalina, tiende a elevarse la temperatura considerablemente, por tal razón todas las soluciones luego de mezcladas fueron enfriadas hasta lograr una temperatura de  $25^\circ\text{C}$  aproximadamente.

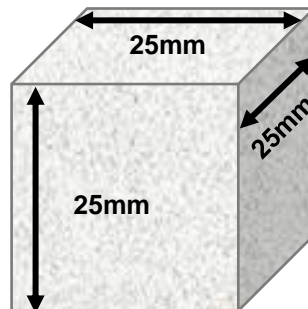
### **3.3.2 Preparación de muestras.**

Para la preparación de cada una de las muestras de los sistemas se utilizó el procedimiento descrito a continuación:

- Se midió la temperatura de cada una de las soluciones y se comprobó que la temperatura era de  $25^\circ\text{C}$ .
- Se adicionó la solución a cada una de las mezclas de polvos de los sistemas.
- Se mezcló usando una batidora industrial por 1 min en velocidad baja.
- Al finalizar el tiempo se paró el mezclado y se despegó todo el material que se aglomeró en el fondo del envase para continuar mezclando ahora en velocidad rápida por 1 min más.
- Posteriormente esta mezcla se colocó en moldes cúbicos cuyas medidas son  $25\text{mm} \times 25\text{mm} \times 25\text{mm}$  (Figura 17), los moldes fueron envueltos por una capa plástica para evitar la pérdida de agua en el tiempo de fraguado.
- Luego de 24 h se desmoldaron obteniendo los cubos que luego fueron sumergidos en agua bidestilada saturada con hidróxido de calcio

(Ca(OH)<sub>2</sub>) colocadas en envases plásticos herméticos, a temperatura ambiente.

Las muestras de cada uno de los sistemas se mantuvieron bajo agua hasta cumplir con los diferentes tiempos de curado de 3, 7, 14, 28 y 90 días. Luego cumplidos los tiempos las probetas fueron ensayadas en una máquina de compresión, para posteriormente ser secadas y caracterizadas.

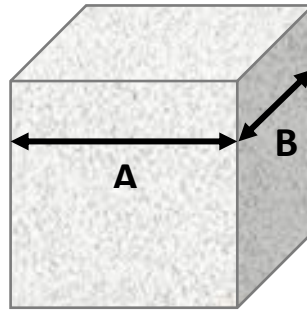


**Figura 17. Representación gráfica de las probetas utilizadas**

### **3.4 III PARTE: Caracterización de las muestras.**

#### **3.4.1 Resistencia a la compresión.**

Al cumplir con los tiempos de curado se procedió a sacar las muestras del agua, dejando secar por 5 min para proceder a la medición de éstas, se tomaron varias medidas de la cara donde fue aplicada la carga, usando un vernier digital, luego se calculó el promedio de las mismas para obtener área (Figura 18). Para realizar este ensayo se utilizó una máquina de compresión ELE compresion, la velocidad de aplicación de la carga utilizada fue 0.5 KN/s, y el límite de la falla fue el 15%. Para cada tipo de mezcla se tomaron 4 ejemplares, luego se calculó el promedio de los 4 resultados para obtener la resistencia a la compresión final.



**Figura 18. Representación gráfica del área superficial medida para el ensayo a compresión.**

Al culminar cada conjunto de mezclas se tomaron los corazones y se sumergieron en alcohol isopropílico por 24h, luego se colocaron en una estufa a 60°C por 24h para lograr el secado de probetas y así detener las reacciones de hidratación. Posteriormente este material se caracterizó mediante difracción de rayos X (DRX), Microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía de infrarrojo por transformada de fourier (FT-IR).

### **3.4.2 Difracción de rayos X (Método de polvos).**

Este análisis se realizó con la finalidad de conocer las fases cristalinas presentes en las diferentes mezclas sintetizadas. Las muestras analizadas fueron las ensayadas a compresión al cumplir 90 días de curado. Para realizar este ensayo se procedió a moler los trozos secados anteriormente usando un mortero de ágata, hasta lograr un tamaño de partícula menor a 75 micras. Se utilizó un difractómetro marca PANalytical modelo Empyrean con radiación monocromática  $\text{CuK}\alpha$  en un rango de 5° a 70° en 2 theta, con un tiempo de paso de 0.5 segundos y un tamaño de paso de 0.2.

### 3.4.3 Microscopia electrónica de barrido.

Las muestras seleccionadas para llevar a cabo esta caracterización fueron las mostradas en la Tabla 3. Se realizó un estudio microestructural utilizando electrones retrodispersados, y se incluyó un análisis químico de los productos de reacción mediante espectroscopia por dispersión de energía (EDS), utilizando un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM 6510 LV.

**Tabla 3. Especificación de las muestras elegidas para la caracterización.**

MUESTRA	ESPECIFICACION
<b>80 CV 16 (90d)</b>	80% CV 20%CK 16% Na <sub>2</sub> O
<b>80 MK 16 (90d)</b>	80% MK 20% CK 16% Na <sub>2</sub> O
<b>20CV-60MK 16</b>	20% CV 60% MK 20% CK 16% Na <sub>2</sub> O
<b>30CV-50MK 16</b>	30% CV 50% MK 20% CK 16% Na <sub>2</sub> O
<b>40CV-40MK 16</b>	40%CV 40%MK 20% CK 16% Na <sub>2</sub> O
<b>50CV-30MK 16</b>	50 %CV 30% MK 20% CK 16% Na <sub>2</sub> O
<b>80CV 18</b>	80% CV 20% CK 18% Na <sub>2</sub> O
<b>80MK 18</b>	80% MK 20% 18% Na <sub>2</sub> O
<b>20CV-60MK 18</b>	20% CV 60% MK 20% CK 18% Na <sub>2</sub> O
<b>30CV-50MK 18</b>	30% CV 50% MK 20% CK 18% Na <sub>2</sub> O
<b>40CV-40MK 18</b>	40% CV 40% MK 20% CK 18% Na <sub>2</sub> O
<b>50CV-30MK 18</b>	50% CV 30% MK 20% CK 18% Na <sub>2</sub> O

Para llevar a cabo este ensayo se tomó un trozo de cada muestra y se montó en una resina epóxica de bajo calor de hidratación. Luego de 24 horas se desmoldó la resina con la muestra y se llevó acabo el lijado de cada una de las muestras usando lijas de SiC, de 80, 120, 240, 320, 600, 800, 1200 y 2400, y alcohol isopropílico como lubricante. Por último, se pulió usando un paño con pasta de diamante, y alcohol isopropílico como lubricante para darle el acabado espejo requerido, posterior a este proceso se sumergió la muestra en un baño de alcohol con ultrasonido por 2 min cada una para liberar cualquier impureza adquirida en

el proceso de lijado y pulido. Finalmente, las muestras fueron recubiertas con una capa superficial de oro para hacerlas conductoras.

A cada muestra analizada se le tomaron imágenes a 1500x para conocer la microestructura de la matriz y se realizó análisis químico en varios puntos de la muestra. Cuando se utilizan electrones retrodispersados la intensidad de brillantez de las zonas irradiadas es directamente proporcional al número atómico promedio de dicha zona. Así que las fases con mayor número atómico serán las fases más brillantes. De esta manera, en un orden descendiente de las fases según la brillantez de la irradiación se observan compuestos con hierro, silicio y aluminio, partículas de CV sin reaccionar, matriz de productos de las reacciones de hidratación y por último los poros.

En el análisis mediante EDS se realizaron microanálisis puntuales para conocer los elementos presentes en la matriz de los cementos híbridos, así como también saber la composición química de las partículas que se observan sin reaccionar.

#### **3.4.4 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.**

Todos los sistemas sintetizados a 90 días se evaluaron mediante FT-IR para observar las bandas características de los cementos híbridos. Obtenido el polvo de cada muestra luego de la molienda se mezcló y se homogenizó con KBr (estándar para Espectroscopía de infrarrojo marca MERCK) en una relación aproximada de KBr:muestra=10:1. Este proceso se llevó a cabo en un mortero de ágata; al culminar se utilizó una prensa hidráulica manual para preparar tres películas transparentes de cada mezcla. Luego las muestras fueron analizadas en un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 1000PC, en el intervalo de 4000-400cm<sup>-1</sup>.

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSION.

##### 4.1 Caracterización de la materia prima.

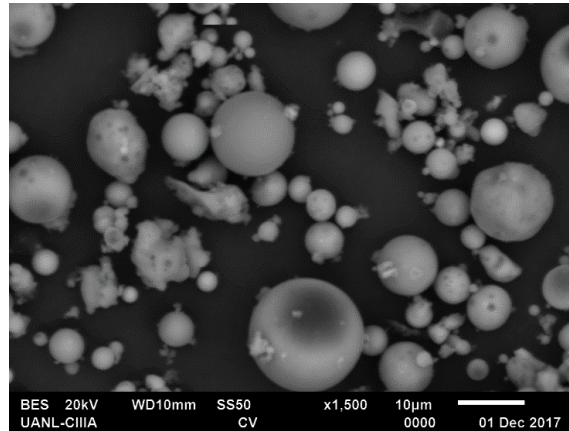
###### 4.1.1 Ceniza Volante.

La composición de óxidos presentes en la ceniza volante utilizada se presenta en la *Tabla 4*, en donde se observa mayormente la presencia de óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) y de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). De acuerdo con estos resultados, se puede señalar que la ceniza volante es clase F, ya que la norma ASTM C618 indica que si la suma de estos óxidos es mayor de 70% y el contenido de CaO es menor a 3% se considera una ceniza de clase F o ceniza de bajo contenido de calcio.

**Tabla 4. Composición química de la ceniza volante (CV), metacaolín (MK) y Clínker (CK), obtenida usando fluorescencia de rayos X.**

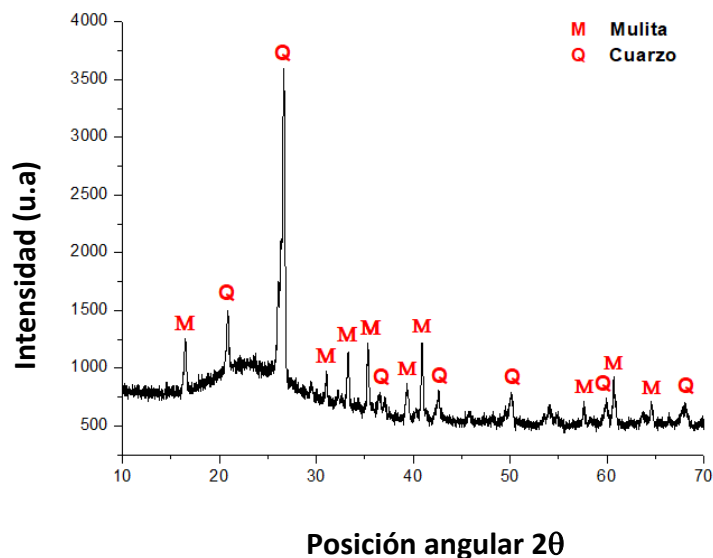
	CV	MK	CK
<b>SiO<sub>2</sub></b>	59.57	59.59	22.95
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	24.48	34.91	5.7
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3.94	1.52	2.75
<b>CaO</b>	2.77	0.20	68.55
<b>MgO</b>	0.78	0.05	-
<b>SO<sub>3</sub></b>	0.42	0.41	-
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.60	0.07	-
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1.02	0.8	-
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.84	0.98	-

Las partículas de la ceniza usada poseen una morfología esférica como se puede observar en la Figura 19, antes de caracterizar la ceniza volante esta fue tamizada usando un tamiz 200, el cual garantiza un tamaño inferior a 75 micras.



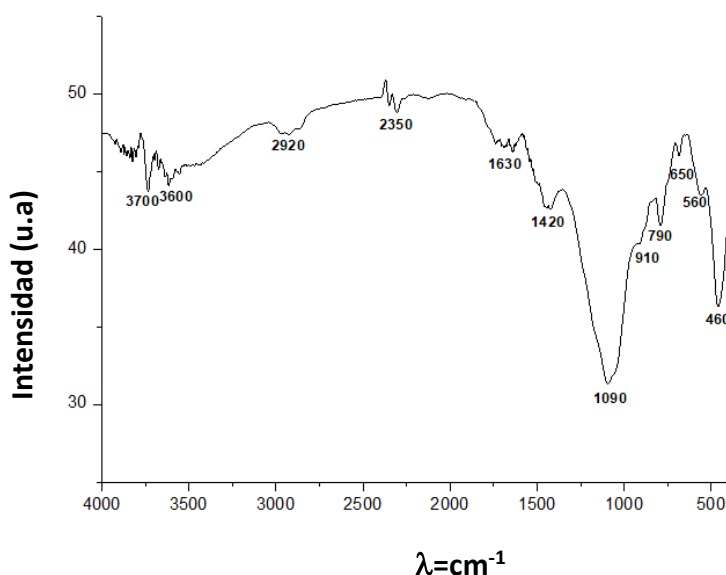
**Figura 19. Morfología de la ceniza volante (CV) utilizada en esta investigación.**

Las principales fases cristalinas presentes en la ceniza son la mulita ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ) y el cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), observando en la Figura 20 que el pico más intenso es de la fase cristalina cuarzo. Se observa también un halo amorfo de 20-30  $2\theta$ , característico de los materiales silicoaluminosos. De acuerdo con el análisis de fases cristalinas, se observó un 33% de estas y un 67% de fracción amorfa.



**Figura 20. Fases cristalinas presentes en la ceniza volante utilizada, obtenida por difracción de rayos X (DRX).**

A continuación, en la Figura 21 se muestra el espectro de infrarrojo de la ceniza utilizada en la cual se muestra las diferentes bandas de vibración característica de una ceniza volante. La banda más intensa ubicada en  $1090\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones asimétricas de los enlaces Si-O-Si y Al-O-Si, también se puede observar la banda de  $460\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a las vibraciones de los enlaces Si-O-Si y O-Si-O. La banda ubicada en  $560\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones simétricas de los enlaces Al-O-Si; la banda posicionada en  $650\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones simétricas de los enlaces Si-O-Si y Al-O-Si. Además, la banda de  $790\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones simétricas de los enlaces Si-O-Si, la banda ubicada en  $910\text{ cm}^{-1}$  es atribuida a los enlaces Si-O y finalmente las bandas ubicadas en el rango de  $3700\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de los enlaces -OH [52].



**Figura 21. Espectro de FT-IR de la ceniza volante.**

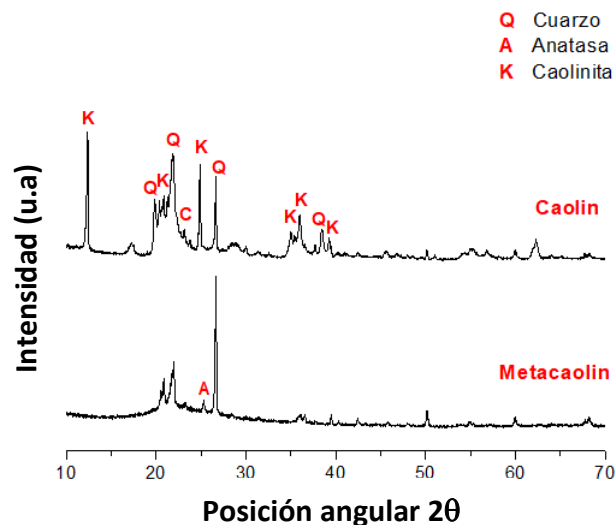
#### 4.1.2 Metacaolín.

Con respecto al metacaolín, la composición de los óxidos presentes se pueden observar en la *Tabla 4*, donde el óxido de silicio y de aluminio son los



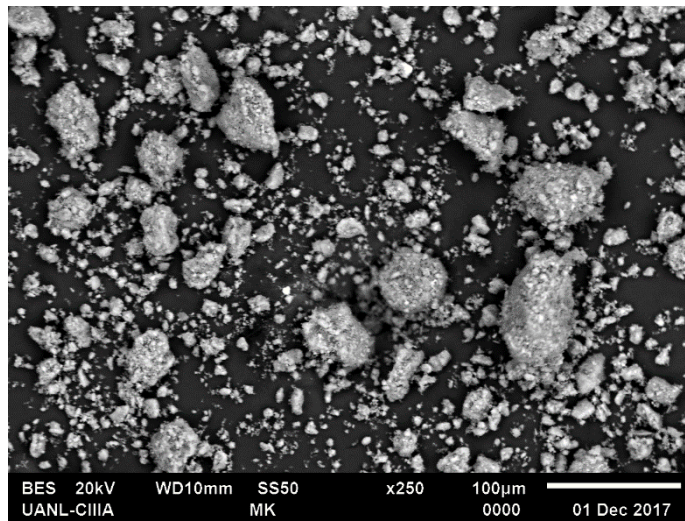
componentes mayoritarios, con muy pocas impurezas presentes en el material. Con respecto a las fases cristalinas mostradas en el patrón de difracción de la

Figura 22, se observan las fases presentes en el caolín usado y las fases luego de someterlo al proceso de calcinación donde claramente se identifica que la fase caolinita (fase predominante en el caolín) desaparece luego del proceso de tratamiento térmico. De esta manera, el metacaolín resultante posee unas reflexiones correspondientes a las fases cristalinas (a) cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), (b) cristobalita ( $\text{SiO}_2$ ) y (c) anatasa ( $\text{TiO}_2$ ).

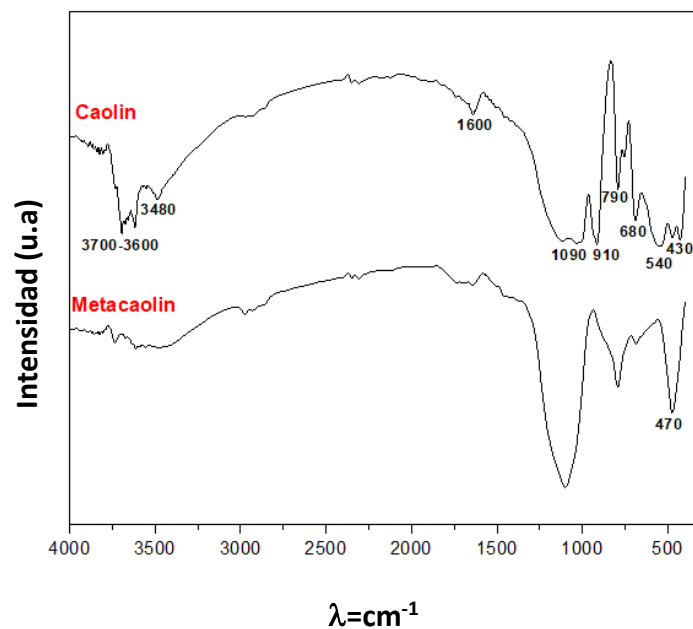


**Figura 22. Fases cristalinas del caolín y del metacaolín, obtenidas usando difracción de rayos X (DRX).**

A través de microscopía electrónica de barrido se pudo conocer la morfología de las partículas del metacaolín, las cuales son de forma irregular y angular como se puede observar en la Figura 23.



**Figura 23. Morfología de las partículas del metacaolín (MK) utilizado en esta investigación.**

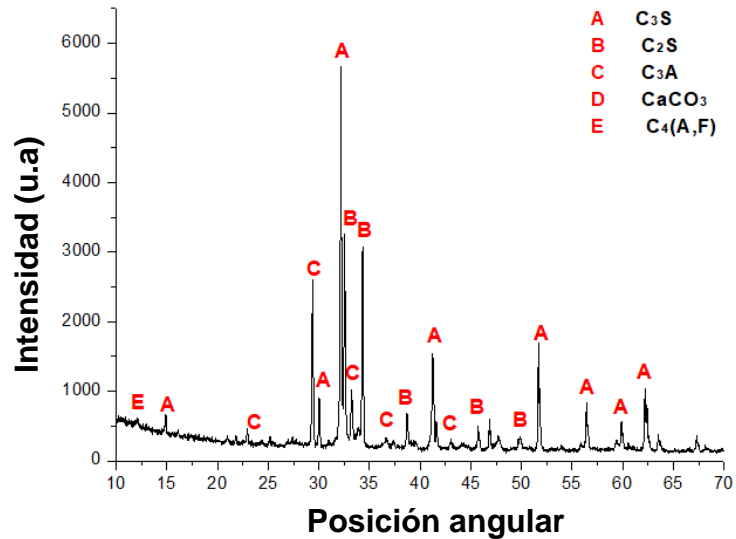


**Figura 24. Espectro de FT-IR del caolín sin calcinar y el caolín calcinado a 800°C durante 8 horas.**

En el espectro de infrarrojo mostrado en la Figura 24, se puede confirmar que luego de aplicado el tratamiento térmico al caolín, las bandas en la región de  $3600-3300\text{ cm}^{-1}$  se ensanchan, estas bandas corresponden a las vibraciones de los enlaces -OH (H enlazado), esto se puede atribuir a la deshidroxilación de la caolinita y la disminución en el grado de cristalinidad. La banda en la región de  $1700-1600\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de los enlaces H-O-H, la que sufre una disminución luego del tratamiento térmico [53]. Se observan bandas entre  $424-470\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a los enlaces Si-O-Si y O-Si-O, la banda ubicada en  $680\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la tensión asimétrica Si-O-Si y Al-O-Si, la banda de  $790\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la tensión asimétrica Si-O y Al-O-Si, la banda con más intensidad es la ubicada en  $1090\text{ cm}^{-1}$ , esta corresponde a las vibraciones asimétricas de los enlaces Si-O-Si y Al-O-Si [52]. Por último, se puede decir que la calcinación genera la desaparición de la señal ubicada en el rango de  $540\text{ cm}^{-1}$  asociada al enlace  $\text{Al}^{\text{VI}}\text{-O}$  octaédrico, comprobando así, la transformación del caolín a metacaolín [54].

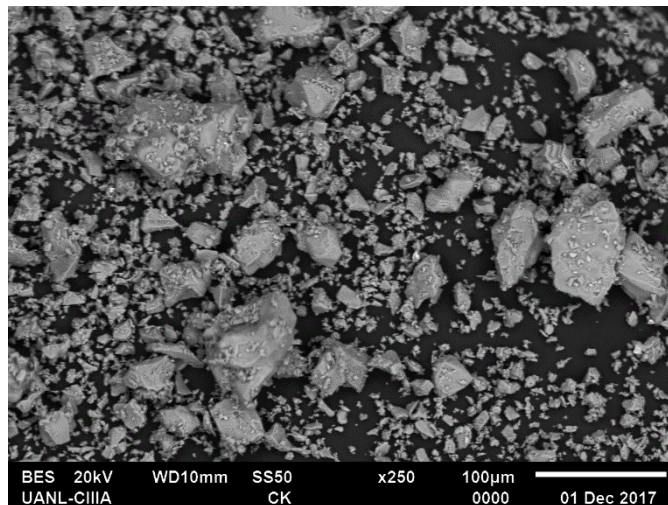
#### **4.1.3 Clínter.**

Luego de obtener el polvo como resultado de la molienda y el tamizado, se realizó difracción de rayos X para conocer las diferentes fases cristalinas presentes en el clínter utilizado, arrojando las fases que se muestran en la Figura 25. Como se puede notar la fase predominante y con las reflexiones con mayor intensidad es la fase alita ( $\text{C}_3\text{S}$ ), luego se puede observar la fase belita ( $\text{C}_2\text{S}$ ) con reflexiones menos intensas. Cabe destacar que la fase de yeso normalmente presente en un cemento portland no se observa, esto confirma que el material utilizado es clínter.



**Figura 25. Fases cristalinas presentes en el clinker de cemento portland, obtenida usando difracción de rayos x (DRX).**

La composición química del Clínker, se puede observar en la *Tabla 4* que identifica la presencia de los óxidos característicos de un cemento portland ordinario, donde el óxido en mayor cantidad es el óxido de calcio ( $CaO$ ) y en seguida se tiene al Oxido de silicio ( $SiO_2$ ). Se puede observar también en la Figura 26 que las partículas del clínker son irregulares y angulares.



**Figura 26. Morfología de las partículas del clínker (CK) utilizado en esta investigación.**

## 4.2 Activadores alcalinos

Los activadores alcalinos utilizados en esta investigación fueron el hidróxido de sodio y el silicato de sodio, ambos activadores son comerciales. El hidróxido de sodio ACS se utilizó en forma de pellets, la composición química del mismo se presenta en la *Tabla 5*, la composición química del silicato de sodio también se puede observar en la misma tabla, esta fue obtenida usando análisis químico. Estos datos fueron utilizados para calcular el porcentaje de  $\text{Na}_2\text{O}$  presente y así calcular la cantidad exacta de material a adicionar que cumpliera con los porcentajes que se definieron.

**Tabla 5. Composición química del silicato de sodio e hidróxido de sodio, obtenida por análisis químico y proporcionada por el fabricante respectivamente.**

	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	$\text{NaOH}$
$\text{SiO}_2$	37.86	-
$\text{Na}_2\text{O}$	11.72	-
$\text{H}_2\text{O}$	50.42	-
$\text{NaOH}$	-	98.7

## 4.3 Preparación de las muestras.

Para definir los sistemas finales para esta investigación se llevaron a cabo ensayos preliminares a los diferentes sistemas y la caracterización de estos definió los sistemas finales y las cantidades de activador a utilizar.

### 4.3.1 Pruebas preliminares.

En la realización de las pruebas preliminares los parámetros tomados en cuenta en fueron la fluidez y la trabajabilidad de la muestra como primer parámetro y

luego las resistencias de los sistemas a 7 días. Los sistemas que se sometieron a estas pruebas preliminares se muestran en la Tabla 6.

**Tabla 6. Sistemas preliminares.**

<b>Muestras</b>	<b>% Na<sub>2</sub>O</b>	<b>%SS</b>	<b>%NaOH</b>	<b>CK</b>	<b>CV</b>	<b>MK</b>
1	8	4	4	20	20	60
2	9	5	4	20	20	60
3	9	4	5	20	20	60
4	9	3	6	20	20	60
5	9	6	3	20	20	60
6	12	6	6	20	20	60
7	11	5	6	20	20	60
8	12	5	7	20	80	
9	12	5	7	20		80
10	13	6	7	20	20	60
11	13	5	8	20	20	60
12	14	5	9	20	20	60
13	11	4	7	20	20	60
14	16	6	10	20	20	60

No aprobada.



No aprobada.



Aprobada.



**Figura 27. Prueba de trabajabilidad y fluidez de los sistemas preliminares.**

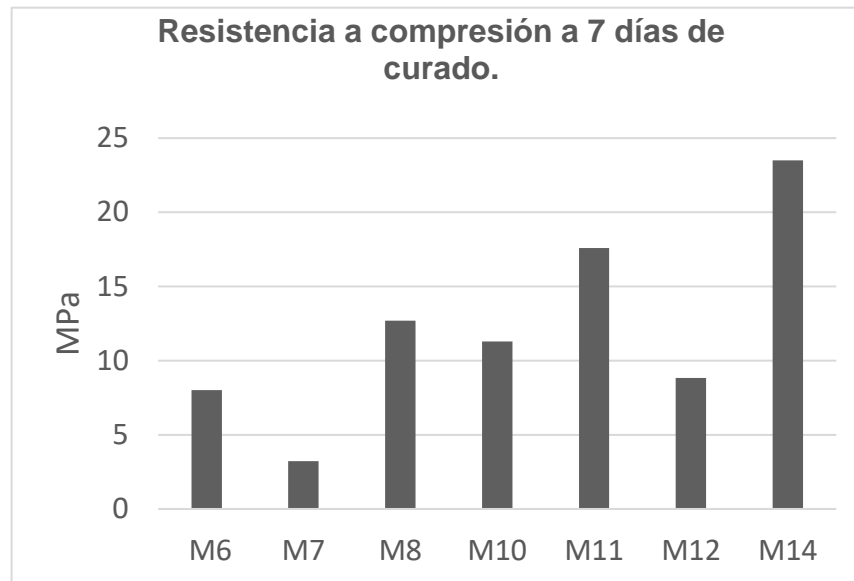
Cabe destacar que se escogió el sistema con mayor cantidad de metacaolín (60%) debido a que, junto con el clínker, son los materiales que más demandan agua y por tanto son un factor decisivo en la fluidez y trabajabilidad de las pastas.

Luego de la selección de las pastas con mejor trabajabilidad y fluidez mostrados en la Figura 27, se curaron las muestras de la *Tabla 7* bajo agua por 7 días para luego ser sometidos ensayos de compresión y con base a los resultados definir los sistemas definitivos.

**Tabla 7. Sistemas seleccionados para el ensayo de compresión a 7 días de curado.**

Muestras	% Na <sub>2</sub> O	%SS	%NaOH	CK	CV	MK
6	12	6	6	20	20	60
7	11	5	6	20	20	60
8	12	5	7	20	80	
10	13	6	7	20	20	60
11	13	5	8	20	20	60
12	14	5	9	20	20	60
14	16	6	10	20	20	60

En la Figura 28 se muestran los resultados de las resistencias de los sistemas antes descritos. Se puede observar que el sistema con mayor resistencia a compresión fue la #14, el cual posee un 16% de Na<sub>2</sub>O, por tal razón y con base a estos resultados se optó por emplear sistemas con las mismas características para un estudio más extensivo.



**Figura 28. Sistemas seleccionados para el ensayo de compresión a 7 días de curado.**

#### **4.4 Estudio extensivo, sistemas definitivos.**

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

Los resultados de las resistencias a compresión que se muestran en esta sección corresponden a todos los sistemas mencionados, curados a temperatura ambiente y ensayados en las diferentes edades de 3, 7, 14 y 90 días, con los dos porcentajes de activador alcalino presentados en la *Tabla 8*. El valor de las resistencias fue obtenido del promedio de 4 cubos ensayados por cada sistema de mezcla.



**Tabla 8. Resistencias a compresión de todos los sistemas ensayados.**

<b>Sistema</b>	<b>3 días</b>	<b>7 días</b>	<b>14 días</b>	<b>28 días</b>	<b>90 días</b>
<b>80CV 16</b>	5.85	7.03	8.96	18.42	14.23
<b>80MK 16</b>	18.87	23.53	26.62	41.69	40.33
<b>20CV-60MK 16</b>	19.32	22.03	31.26	30.29	37.33
<b>30CV-50MK 16</b>	14.07	17.55	24.57	26.51	37.96
<b>40CV-40MK 16</b>	13.51	17.87	18.10	25.89	30.22
<b>50CV-30MK 16</b>	9.30	14.02	13.59	25.34	31.15
<b>80CV 18</b>	4.35	7.77	8.15	15.17	23.89
<b>80MK 18</b>	20.18	30.21	29.15	26.18	46.51
<b>20CV-60MK 18</b>	19.34	21.85	30.71	26.83	33.06
<b>30CV-50MK 18</b>	15.69	18.05	28.13	30.91	37.41
<b>40CV-40MK 18</b>	13.76	18.48	18.82	21.94	42.41
<b>50CV-30MK 18</b>	13.13	12.89	15.73	21.59	38.33

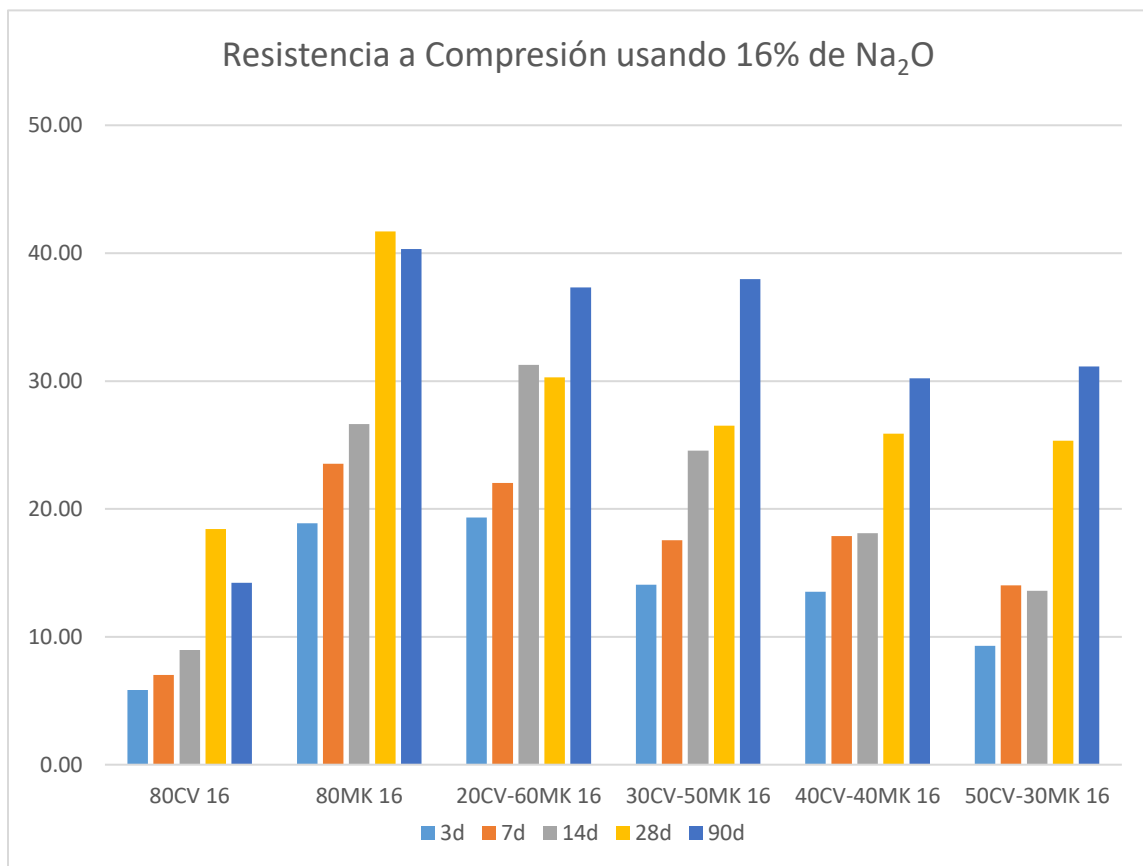
- Resistencias de las muestras con 16% de  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Se tomaron dos sistemas de referencias que se usaron como testigos para comparar el comportamiento del resto de los sistemas, los cuales poseen un 20% de clínker y el restante es ceniza volante o metacaolín, la cantidad de activador fue la misma para todas las muestras.

En la Figura 29 se puede observar como al utilizar un 16% de  $\text{Na}_2\text{O}$  y al aumentar la cantidad de ceniza volante las resistencias mecánicas disminuyen. Sin embargo, en comparación con el sistema donde solo se utilizó ceniza volante, las resistencias a la compresión son considerablemente mayores. Cuando se compara con el sistema con únicamente metacaolín, las resistencias a tempranas edades son mejores que los sistemas ternarios. Sin embargo, a 90 días las resistencias de los sistemas ternarios superan a las de este sistema binario, por lo tanto, se puede concluir que la combinación de la ceniza volante y metacaolín proporcionan mejores resistencias a edades tardías cuando se usa este

porcentaje de activador. Se puede observar que los sistemas poseen un incremento en la resistencia mucho más lento en etapas iniciales (3-14 días), lo cual es una característica de los cementos reemplazados según afirma Barnett et. al. [55]

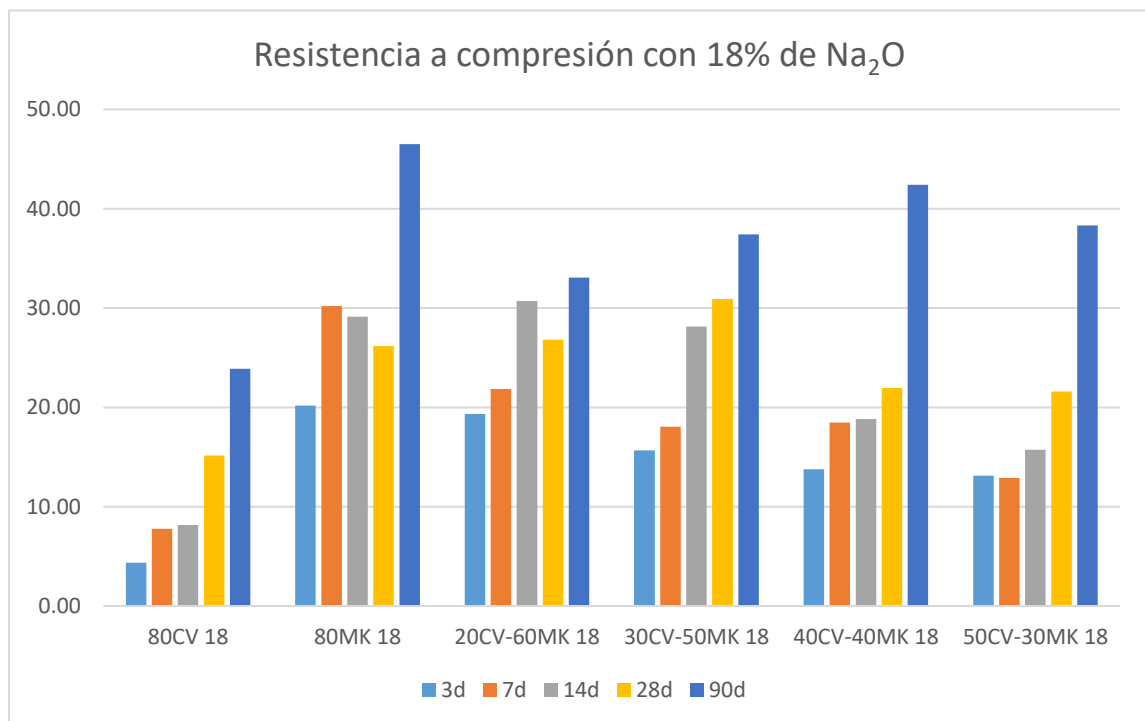
Se ha reportado que las partículas puzolánicas actúan como sitios de nucleación promoviendo la formación del gel C-S-H, así como densificación de la matriz cementante y reducción de la porosidad (efecto microrellenador), además de mejorar la fluidez mediante el efecto de la CV, lo que limita la porosidad[56,57].



**Figura 29. Resistencias a compresión en todas las edades de curado con 16% de  $\text{Na}_2\text{O}$ .**

- Resistencias de las muestras con 18% de  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Caso contrario sucede cuando se utilizó un 18% de  $\text{Na}_2\text{O}$ , los sistemas con mayores cantidades de ceniza volante mostraron mayores resistencias a 90 días Figura 30, en comparación con los sistemas ternarios con menor cantidad de ceniza volante, se puede decir que la presencia de más porcentaje de  $\text{Na}_2\text{O}$  favorece las reacciones de hidratación de la ceniza volante, estudios anteriores muestran que para conseguir altas resistencias mecánicas en las cenizas volantes se requieren medios muy alcalinos [29]. Cuando se compara con el sistema binario de 80MK se puede observar que las resistencias de este son mayores a 90 días que la de los sistemas ternarios acercándose a las del sistema 40CV-40MK.



**Figura 30. Resistencias a compresión en todas las edades de curado con 18% de  $\text{Na}_2\text{O}$ .**

Como se observa en las Figura 29 y Figura **30** todos los sistemas de 16% y 18% de activador, sintetizados y ensayados a 28 días superan los 20 MPa, requerimiento mínimo de resistencia a compresión de un CPO 20R, sin embargo, las mezclas con 20CV-60MK arrojaron resistencias superiores a los 30 MPa cuando se utilizó 16% de  $\text{Na}_2\text{O}$  y, cuando se utilizó 18% de  $\text{Na}_2\text{O}$  el sistema con resistencias superiores a los 30 MPa fue el sistema 30CV-50MK.

Investigaciones como la de González et al. [28] con mezclas ternarias utilizando clínker de cemento portland, metacaolín y escoria de alto horno, los activadores alcalinos fueron  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{K}_2\text{CO}_2$  sólidos en porcentajes de 5% y 8% obteniendo valores de resistencias a compresión a 28 d de curado con 5% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  de 23.17MPa y con 8%  $\text{K}_2\text{CO}_2$  de 20.96MPa.

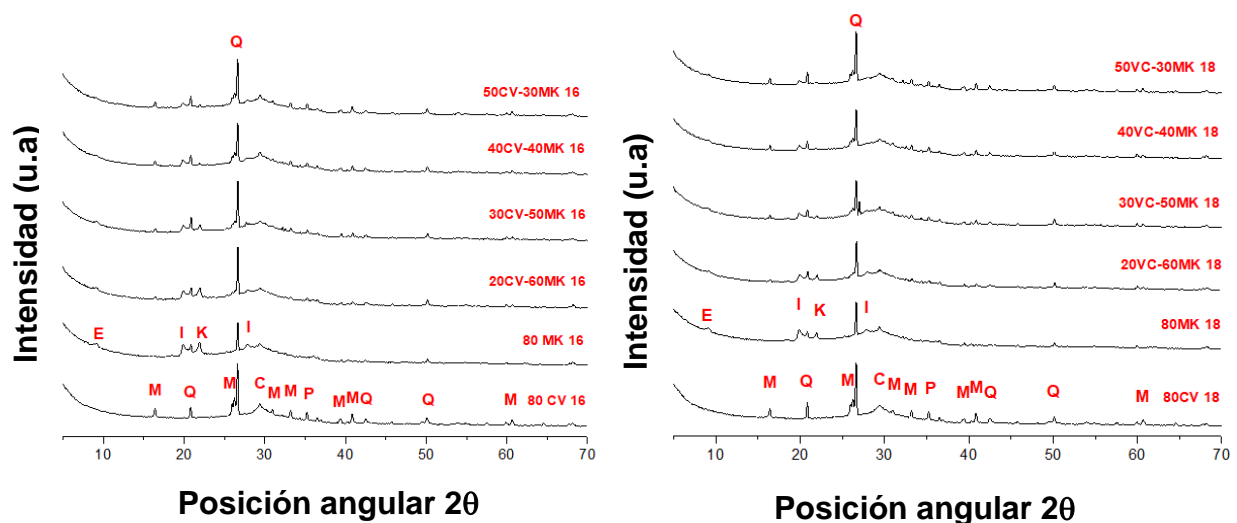
Por su parte I. García Lodeiro et al. [1] muestra resultados de cementos híbridos similares a los presentados en esta investigación en los cuales activaron 80% de ceniza volante y 20% de CK obteniendo resistencias a compresión superiores a los 30MPa, de la misma manera se muestra otro sistema ternario en el cual se utilizó 40% de MK, 40% de BFS y 20% de CK obteniendo resultados en compresión a 28 días de curado de 23 MPa, el activador utilizado no fue especificado y la cantidad fue del 4% en peso, es decir, las mezclas eran 96% de polvos y 4% de activador.

Luego Bo Qu et al. [6], realizó mezclas híbridas utilizando 30% de clínker de cemento portland, 32.5% de escoria, 32.5% de ceniza volante y 5% de activador sólido, obteniendo resultados a 28 días de curado de 35MPa y a 90 días de 40 MPa, sin embargo en esta investigación no fue especificado el activador utilizado.

Todo esto muestra que los resultados obtenidos en esta investigación son muy similares a los reportados previamente por otros autores, por lo que este proyecto toma gran relevancia.

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

En la figura se muestra los patrones de rayos X de todos los sistemas con 16% y 18% de  $\text{Na}_2\text{O}$  como activador a 90 días de curado.



**Figura 31. Fases cristalinas presente en los sistemas con 16% y 18% de  $\text{Na}_2\text{O}$  de activador, curadas 90 días Q= Cuarzo, M=Mulita, K= Cristobalita, P=Portlandita, I= Illita, E: Etringita, C=Calcita.**

Se puede identificar un halo amorfo entre 20 y 40  $2\theta$ , esto está asociado a la parte amorfa presente en la ceniza volante y el metacaolín, también se observa que las fases cristalinas principales del clinker de cemento portland como la alita y la belita no se encuentran presentes en el patrón, con esto se puede confirmar que estas fases reaccionaron durante el proceso de hidratación de las diferentes muestras.

En los patrones de difracción es posible observar que a medida que aumenta la presencia de ceniza volante, las fases cristalinas que prevalecen en los sistemas son las fases provenientes de la ceniza, como lo es la mulita. Esto concuerda con investigaciones pasadas, como la de Rivera et al [29] en la que sintetizó cementos híbridos con 80% de ceniza volante y 20% de clinker utilizando como

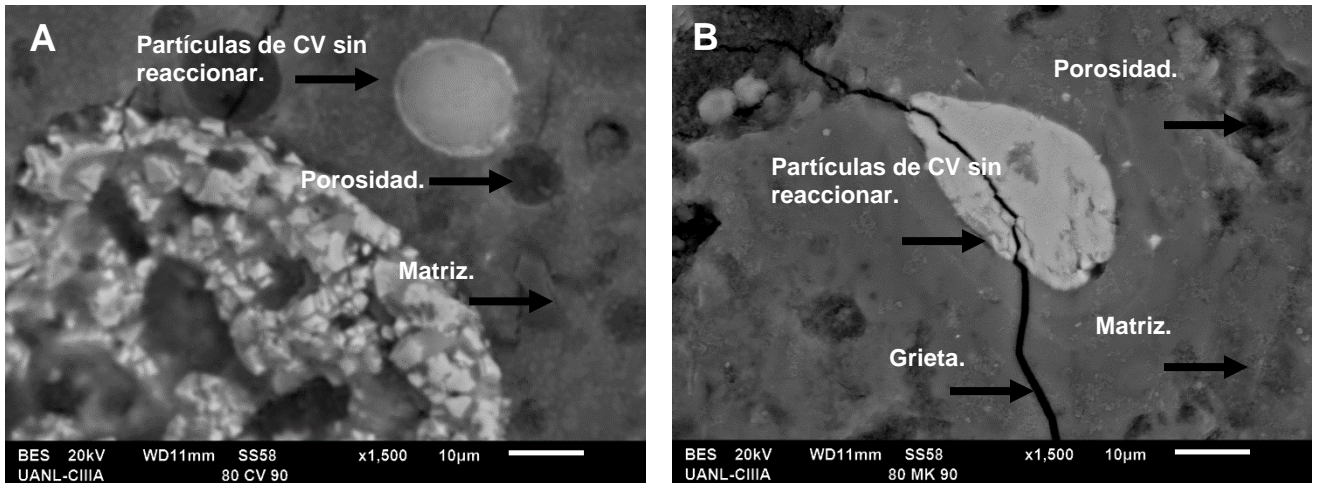
activador alcalino hidróxido de sodio y silicato de sodio; dicha fase ve reducida su intensidad en presencia del metacaolín. Las fases inertes Illita y cuarzo provenientes del metacaolín permanecen inalteradas en el resultado final, como se muestra también en trabajos de investigación de Fernandez Jimenez et al. [28] y Garcia Lodeiro et al. [1], se confirma esto en esta investigación debido a que en el cemento híbrido de 80CV que la fase illita no está presente y en los sistemas con mayores cantidades de ceniza volante los picos de la fase illita pierden intensidad en comparación con el sistema 80MK.

Se observa, además la presencia de portlandita en los sistemas con CV, con una reflexión de baja intensidad, lo cual no es presentado por el MK. Esto puede deberse a la diferencia en los comportamientos puzolánicos de ambos, donde se ha reportado que el MK es más reactivo que la CV [56]; por lo que puede decirse que el comportamiento puzolánico se produjo en menor medida en los sistemas con mayor contenido de CV. Se observa también en la posición angular de  $7.2\theta$  una muy pequeña reflexión, para las muestras con mayor contenido de MK, esto es debido a la formación como producto de hidratación de la fase secundaria etringita, [1,58,59] cabe destacar que este producto de hidratación es secundario, es decir que las resistencias mecánicas obtenida en los sistemas se deben a la formación de un gel amorfo como producto de hidratación principal. Wu Z. and Naik T. et. al [60] encontraron que debido a la capacidad de dicha fase de incrementar su volumen hasta un 160% ocurre un efecto benéfico, ya que densifica la matriz incrementando la resistencia de los sistemas.

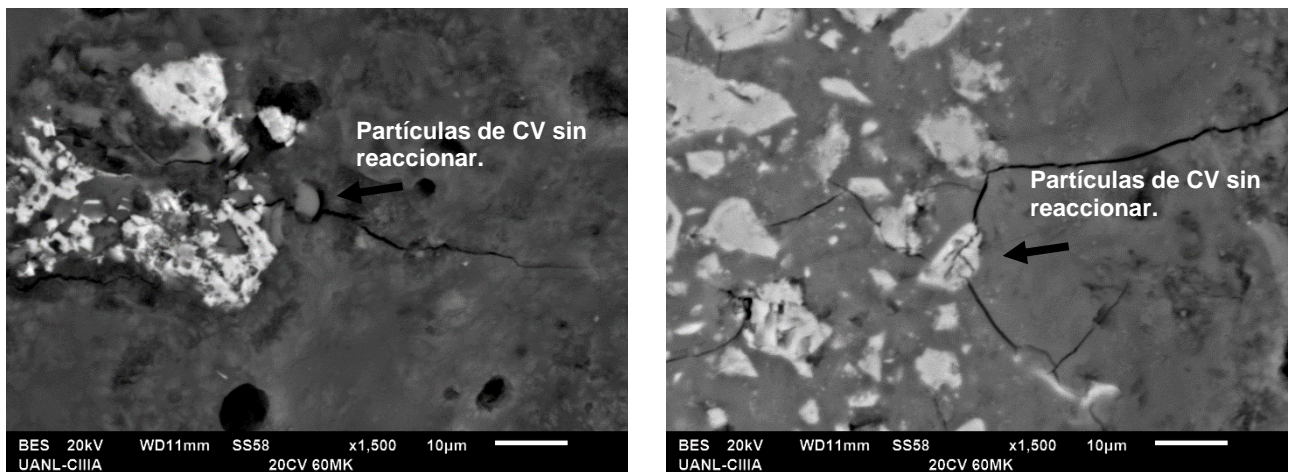
#### **4.4.3 Microscopía electrónica de barrido.**

En la Figura 32 se muestra la micrografía de los sistemas con 80 CV y 80 MK, activados con el 16% de  $\text{Na}_2\text{O}$ , en las cuales se puede observar, que la matriz de las mezclas de 80 MK es una matriz más homogénea con pocas partículas de MK sin reaccionar. También se observa que la porosidad también es baja si se compara con la matriz del sistema con 80 CV, donde es observado una mayor

cantidad de partículas de CV sin reaccionar y la cantidad de poros es mayor. Debido a estos dos fenómenos se atribuye la diferencia en la resistencia a compresión de estos sistemas, presentada anteriormente.



**Figura 32 Micrografía del sistema activado con 16% de  $\text{Na}_2\text{O}$ , A= 80CV  
B=80MK.**



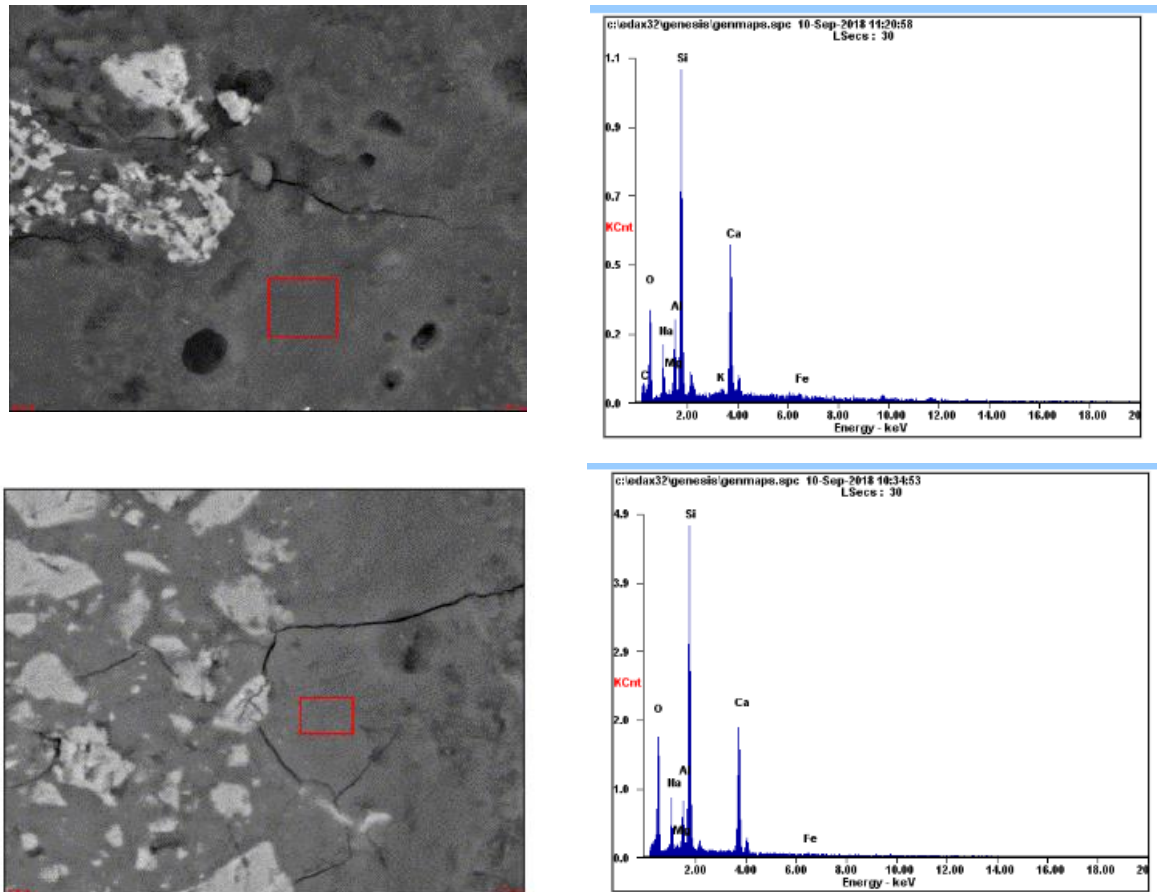
**Figura 33 Micrografías del sistema 20CV-60MK activado con 16% de  $\text{Na}_2\text{O}$ .**

Las micrografías del sistema con mayor resistencia a la compresión (20CV-60MK activado con 16% de  $\text{Na}_2\text{O}$ ) se pueden observar en la Figura 33. En dicha microestructura se presentan partículas esféricas sin reaccionar, las cuales se le atribuyen a la ceniza volante. También se puede observar una matriz homogénea con baja presencia de porosidad, lo que se vio reflejado en una alta resistencia mecánica.

Cuando se realizó el EDS para conocer la composición química localizada de este último sistema, la cual se presenta en la

Figura 34, se observa elementos como el Na, Ca, Al, Si y O; esto es indicativo de que la matriz está compuesta por dos tipos de geles: uno rico en calcio, silicio y aluminio identificado como C-A-S-H similar al identificado en la hidratación normal de un cemento portland, pero con Al en su composición, y por un gel compuesto por sodio, silicio y aluminio N-A-S-H. La existencia de estos dos geles y el equilibrio de los mismos es posible debido a la capacidad de intercambio de iones en el gel aluminosilicato alcalino, donde el ion de  $\text{Ca}^{++}$  proveniente del Clinker de cemento portland desplaza a los iones  $\text{Na}^+$  de la estructura, está demostrado que el ion  $\text{Ca}^{++}$  tiene la capacidad de reemplazar entre el 67% y el 100% al ion  $\text{Na}^+$ . Sin embargo, la cantidad de iones  $\text{Ca}^{++}$  no son lo suficiente para degradar a los iones de  $\text{Na}^+$  y pasar de gel N-A-S-H a gel C-A-S-H, por tal razón se forma un gel híbrido rico en silicio y aluminio, e incorpora el calcio y el sodio en su estructura, el cual puede ser llamado gel cementicio C-(N)-A-S-H, este ha sido reportado por varios autores en cementos híbridos[1,28] y es un gel tridimensional que posee buenas propiedades mecánicas y el cual actualmente sigue bajo estudio.





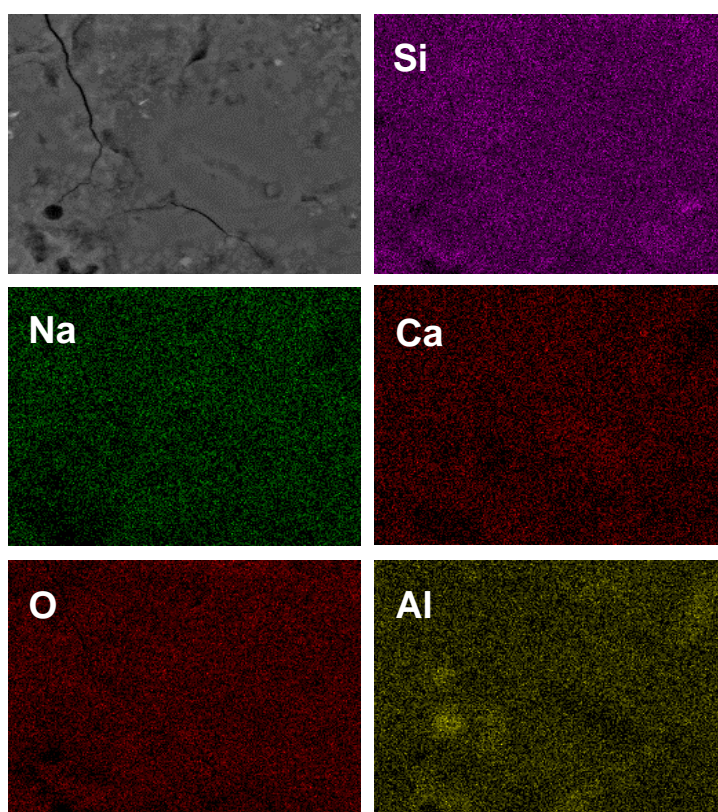
**Figura 34. Análisis de EDS a la matriz de los sistemas 20CV-60MK activados con 16% de  $\text{Na}_2\text{O}$ .**

Al realizar el cálculo de los óxidos presentes en las matrices tomando en cuenta los resultados de EDS, da como resultados los valores mostrados en la *Tabla 9*, al calcular las relaciones entre los óxidos  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  da como resultado 0.28 valor que se encuentra entre 0 y 0.3, y la relación  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  da como resultado 0.13 valor que se encuentra entre los valores de 0.05 y 0.43, estos rangos de valores han sido reportados en la literatura y confirman la presencia del gel amorfo C-(N)-A-S-H [34] en las matrices cementantes de esta investigación.

**Tabla 9. Óxidos principales presentes en las matrices de 20CV-60MK activados con 16% de Na<sub>2</sub>O.**

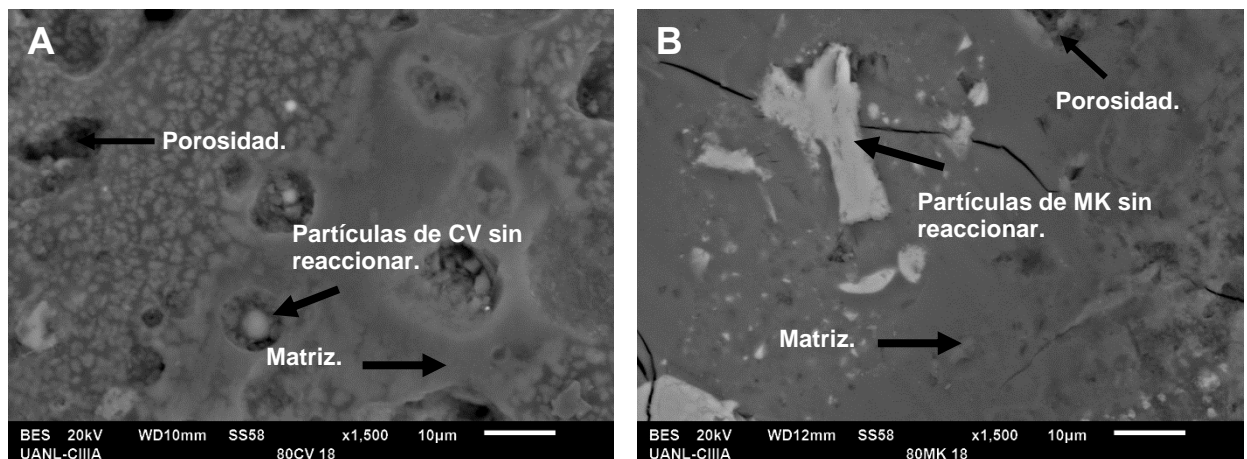
	SiO <sub>2</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>20CV-60MK</b>	63.542	17.826	10.073	8.559

La distribución química de los elementos Si, Ca, Na y Al mencionados en los óxidos presentes en la matriz se puede observar los mapeos correspondientes en la Figura 35, donde se observa que el silicio está distribuido de manera uniforme y en mayor cantidad en toda la matriz, así como también el sodio y el calcio en menor cantidad, el aluminio por su parte se puede observar que así como está distribuido en toda la matriz se ven aglomeraciones, esto se le atribuye a las partículas de la materia prima inicial que quedaron sin reaccionar.



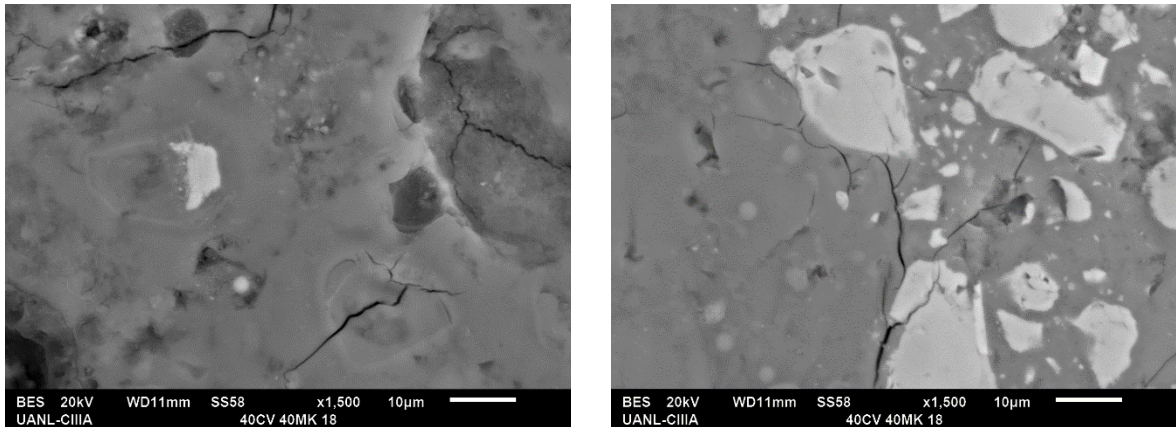
**Figura 35. Mapeo químico de la matriz del sistema 20CV-60MK activada con 16% de Na<sub>2</sub>O.**

Las micrografías de los sistemas de 80CV y 80MK activados esta vez con 18% de  $\text{Na}_2\text{O}$ , se observan en la figura 36, en la cual se identifican partículas sin reaccionar en ambos sistemas, en el sistema de 80CV se identifica poca presencia de poros, situación contraria a cuando el mismo sistema fue activado con menor porcentaje de  $\text{Na}_2\text{O}$ , corroborando de esta manera la mayor resistencia del sistema activado con 18% de  $\text{Na}_2\text{O}$ . Lo que está directamente relacionado a lo discutido anteriormente con la presencia de mayor cantidad de activador necesario para la reacción de la CV



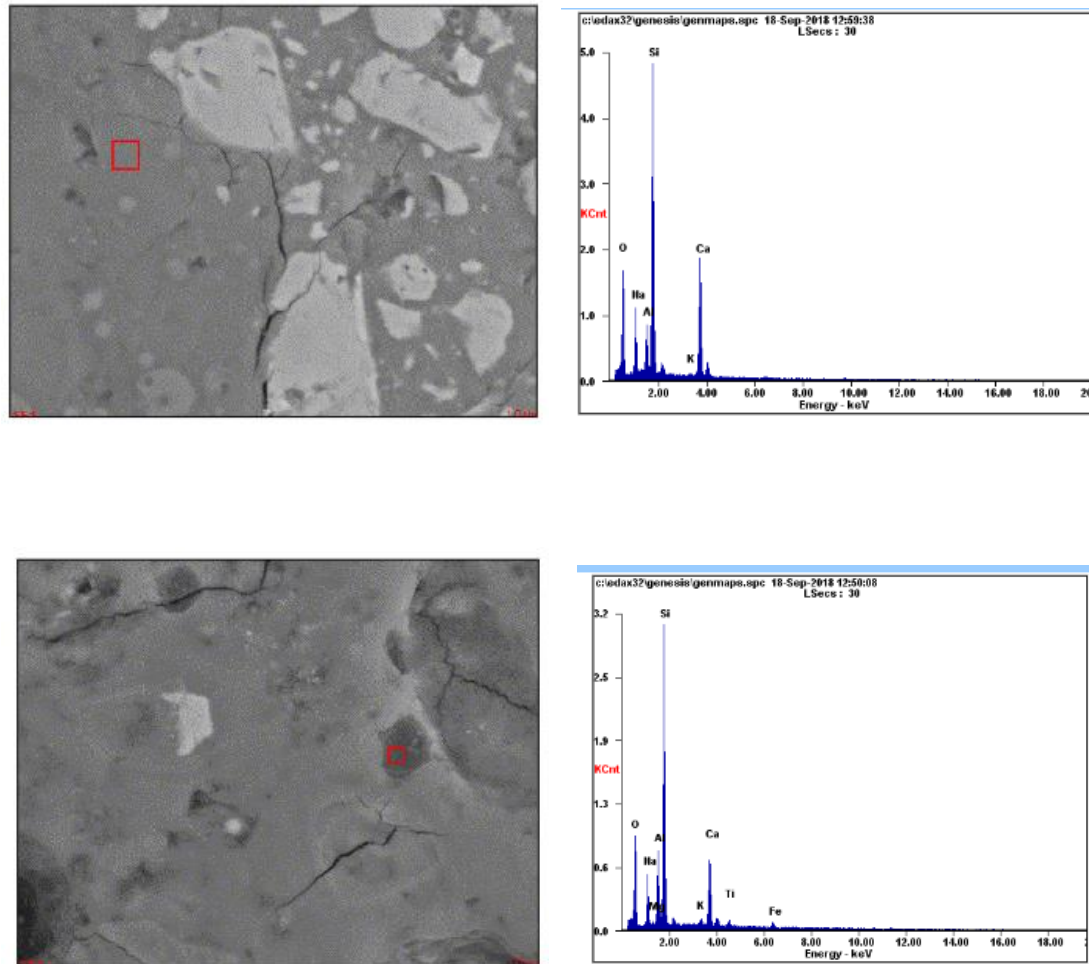
**Figura 36. Micrografía del sistema activado con 18% de  $\text{Na}_2\text{O}$ , A=80CV, B=80MK**

Se seleccionó el sistema con mayor resistencia a la compresión (40CV-40MK) con el porcentaje de 18% de activador alcalino, las micrografías de este sistema se muestran en la Figura 37, se identifican partículas tanto de metacaolín como de ceniza volante sin reaccionar, una matriz homogénea y poca cantidad de poros.



**Figura 37. Micrografías del sistema 40CV-40MK activado con 18% de  $\text{Na}_2\text{O}$ .**

Al realizar el EDS Figura 38 a la matriz del sistema seleccionado se identifican composiciones iguales a las encontradas en los sistemas activados con 16% de  $\text{Na}_2\text{O}$ , explicadas anteriormente. En la *Tabla 10* se muestra la composición de las matriz expresada en óxidos, de igual manera que las matrices antes estudiadas las relaciones de óxidos  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0.22$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0.23$  cumple con el rango de valores reportados en la literatura que confirman la existencia del gel C-(N)-A-S-H en las matrices cementantes.



**Figura 38. Análisis de EDS a la matriz de los sistemas 40CV-40MK activados con 18% de Na<sub>2</sub>O.**

**Tabla 10. Óxidos principales presentes en las matrices de 40CV-40MK activados con 18% de Na<sub>2</sub>O.**

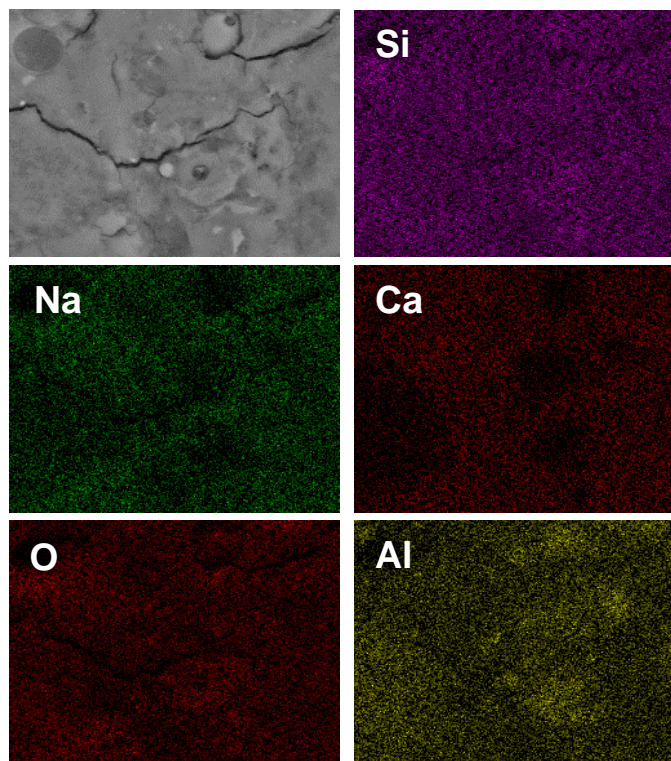
	SiO <sub>2</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>40CV-40MK</b>	63.926	14.262	12.216	14.944

Al comparar las relaciones CaO/ SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ SiO<sub>2</sub> de las materias primas metacaolin CaO/ SiO<sub>2</sub> = 0.003, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> = 0.585 y ceniza volante CaO/ SiO<sub>2</sub> =



$0.046 \text{ Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0.4109$  se puede notar un aumento de la relación  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ , y una disminución en la relación  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  en las matrices cementantes resultantes.

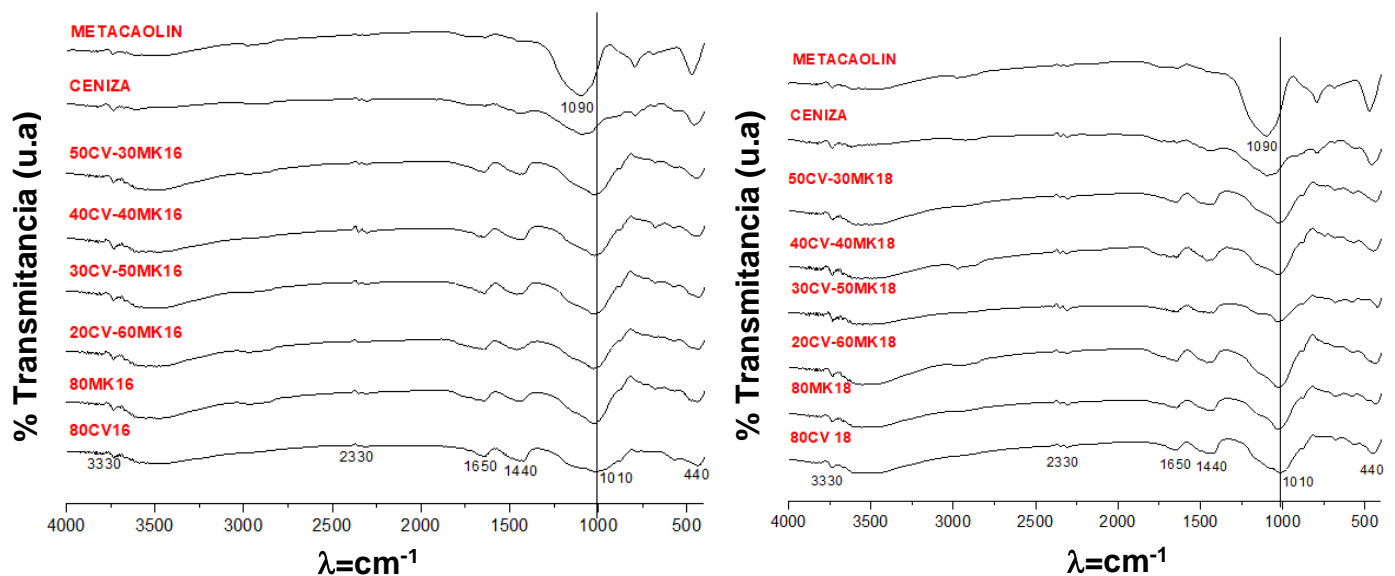
La distribución de estos elementos Si, Na, Ca, Al y O contenidos en la matriz se puede observar en el mapeo químico realizado a dicho sistema Figura 39, donde se puede observar que el Si está distribuido de forma homogénea en toda la matriz en mayor cantidad que el Na, Ca, confirmando de esta manera los valores conseguidos de los óxidos presentes en las matrices, el Al presenta algunas aglomeraciones esto se le atribuye a las partículas que quedaron sin reaccionar, con esto se evidencia que el gel amorfo responsable de las resistencias mecánicas de los sistemas está distribuido de manera uniforme en las matrices de los sistemas estudiados.



**Figura 39. Mapeo químico de la matriz del sistema 40CV-40MK activada con 18% de  $\text{Na}_2\text{O}$ .**

#### 4.4.4 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.

Utilizando la técnica de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier se analizaron todos los sistemas curados a 90 días. Los espectros se interpretaron en base a lo proporcionado por la literatura y por investigaciones pasadas sobre cementos híbridos. Estos fueron comparados con los espectros de la materia prima.



**Figura 40. Espectros de todos los sistemas ensayados a 90 días de curado.**

En la Figura 40 se puede identificar la banda de  $1090\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al metacaolín y la ceniza volante se corre a  $1010\text{ cm}^{-1}$ . Este fenómeno se ha reportado con anterioridad en la literatura y se le atribuye a que en el proceso de activación alcalina hay una disolución de silicatos y aluminosilicatos [55, 56]. En el caso de los cementos híbridos es una evidencia de la formación de nuevos productos de hidratación con un menor grado de polimerización (N-A-S-H/C-S-H/C-A-S-H)[29].

También se observan bandas en la región 1640-1660  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a enlaces tipo O–H–O agua en el sistema y entre 2200-3600  $\text{cm}^{-1}$  se encuentran las bandas características de los enlaces de tipo -OH (H-enlazado) [52]. En la región de los 1400  $\text{cm}^{-1}$  aparecen bandas características de los carbonatos relacionadas con enlaces tipo O–C–O con vibraciones de tensión asimétrica del CO. Esto se debe al alto contenido de  $\text{Na}^+$  en la solución alcalina [53], los cuales migran a la superficie y al entrar en contacto con la atmosfera  $\text{CO}_2$  se forman carbonatos [63]. Entre 420-470  $\text{cm}^{-1}$  aparecen las bandas características de los enlaces que corresponden a los enlaces Si–O–Si y O–Si–O [52], indicando las reacciones de geopolimerización presentes [38].



#### **4.5. Discusión General**

La finalidad de la presente investigación fue examinar los efectos de reemplazar parcialmente el CPO con materiales de producción masiva de distintas fuentes de producción que permitieran obtener un material composito cementante de propiedades similares o superiores al ligante comercializado en la actualidad.

Uno de los puntos más importantes fue determinar la proporción óptima de materiales que permitieran cumplir con las metas propuestas. Sin embargo; otro punto fundamental a discutir fue la necesidad de utilizar altos porcentajes de activadores alcalino que fuera capaz de hacer reaccionar los materiales involucrados, cosa nada sencilla considerando la complejidad de las especies, así como la variedad de compuestos químicos existentes comercialmente con posibilidades de cumplir dicho objetivo.

Después de una experimentación exhaustiva y de analizar el efecto de los activadores seleccionados se comprobó la eficacia del hidróxido de sodio y el silicato de sodio en las especies tratadas. Encontrándose así la mejor proporción de dichos compuestos en 18% equivalente a  $\text{Na}_2\text{O}$ , sin embargo, las características tan complejas de los sistemas mostraron variaciones con el contenido de  $\text{Na}_2\text{O}$  equivalente.

De acuerdo con los estudios de Shy y Day et. al [58] quienes analizaron los efectos de activadores y materiales de reemplazo en los productos de hidratación y resistencia a la compresión de cementos compósitos activados alcalinamente determinaron que existe un efecto de selectividad de los activadores, lo cual es atribuido al resultado de las diferencias en la composición química de los materiales de reemplazo. Sin embargo, de acuerdo con lo analizado, la selectividad no estriba primordialmente en las composiciones químicas de los materiales de reemplazo, sino básicamente en la reactividad de los constituyentes determinado por el contenido de fase vítrea de los mismos. Otra de las razones por la cual la efectividad de los activadores fue diferente depende de su capacidad para liberar el ión  $\text{Na}^{2+}$  quien tiene la capacidad de actuar como modificador de red [64], lo cual es dependiente de la capacidad del activador de disolverse en el agua de mezclado y la posterior liberación del ión de interés.

Como ya se ha discutido anteriormente el MK promueve la formación de etringita que produce expansión y en algunos casos agrietamiento y fractura de los especímenes, sin embargo; es posible que la expansión generada provoque la densificación de la matriz cementante reduciendo la presencia de poros muy grandes y dando lugar en el mejor de los casos a la eliminación de la porosidad o la presencia de poros más pequeños y por tanto mejoramiento de las propiedades mecánicas.

Un punto importante de discusión es el efecto de cada uno de los materiales de reemplazo en la matriz cementante de los sistemas analizados en el presente trabajo.

- CV. Una de las principales ventajas de utilizar la CV es la capacidad de mejorar la fluidez de las pastas debido a sus características plastificantes resultado de su morfología esférica. Según las observaciones mediante MEB no existió aporte de gel C-S-H ya que no existió interacción entre dicho material y los activadores alcalinos empleados. A pesar de que no reaccionó la ceniza como se esperaba su presencia no fue trivial ya que debido a su variedad de tamaños y formas esféricas promovió la reducción de la porosidad de las matrices cementantes (efecto microrellenador).
- MK. Debido a su tamaño nanométrico existió una mejora significativa en la reducción de la porosidad. Se corroboró la existencia de una efectiva reacción puzolánica de acuerdo con el consumo de portlandita encontrado en DRX y el efecto de actuar como sitios de nucleación. La CV y el MK formaron un excelente dúo ya que se obtuvieron resultados muy favorables en algunos sistemas.

## **5. CONCLUSIONES**

### **5.1 Caracterización de la materia prima.**

La calcinación del metacaolín por 8h en un horno a 800 cumplió con el objetivo de crear un desorden en las capas de sílice y alúmina, convirtiéndolo en un material amorfo, esto se confirmó mediante el DRX y FT-IR.

Las fases cristalinas principales en el metacaolín fueron el cuarzo y la anatasa, las partículas son irregulares, se observa que la fase caolinita desaparece luego del tratamiento térmico.

En la ceniza volante las fases cristalinas principales fueron la mulita y cuarzo, también posee un halo amorfo, el Clínger posee como fases cristalinas la alita y la belita.

### **5.2 Síntesis de pastas.**

Las mezclas con mejor trabajabilidad fueron las mezclas con mayor contenido de ceniza esto se debe a la morfología esférica de la misma que aporta trabajabilidad, además de que la ceniza requiere poca cantidad de agua para ser trabajada.

Las mezclas con dificultad en la trabajabilidad fueron las de mayor contenido de metacaolín, esto se debe a que el contenido de agua fue constante y el metacaolín posee un tamaño de partícula más pequeña y por ende demanda más agua para ser trabajado.

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

Las propiedades mecánicas de los sistemas con mayor sustitución de ceniza volante fueron más altas cuando se utilizó un porcentaje de 18% de  $\text{NaO}_2$ , es

decir que la ceniza volante se ve favorecida con la presencia de mayor cantidad de activador alcalino.

Las propiedades mecánicas de los sistemas con mayor sustitución de metacaolín fueron más altas cuando se utilizó un porcentaje de 16% de  $\text{NaO}_2$ , es decir que para la activación del metacaolín no es necesaria mayores cantidades de activador alcalino.

Se puede sintetizar cementos híbridos utilizando como materiales cementicios suplementarios metacaolín y ceniza volante y un porcentaje inferior al 30% de clínker de cemento portland activando las pastas con la combinación de activadores alcalinos como hidróxido de sodio y silicato de sodio y obtener propiedades mecánicas mejores que las de un cemento portland ordinario.

#### **5.4 Difracción de rayos X.**

El porcentaje utilizado de clínker de cemento portland (20%) garantiza la reacción de todas las fases cristalinas principales del clínker, ya que las mismas no se observaron en la difracción de las pastas analizadas.

Se observó la fase Portlandita en los sistemas con mayor contenido de ceniza volante, esto ha sido reportado en investigaciones anteriores y se le atribuye a la diferencia en la actividad puzolánica entre el metacaolín y la ceniza, siendo el metacaolín un material con mayor actividad puzolánica.

#### **5.5 Microscopía electrónica de barrido.**

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

Se observo matrices homogéneas y con poca cantidad de poros en las mismas, la distribución de los elementos como el Si, Na, Ca, Al y O se observar distribuidos de manera uniforme en toda la matriz.

### **5.6 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.**

Mediante FT-IR, se observaron las bandas características de los cementos activados alcalinamente, así como el desplazamiento de la banda  $1090\text{ cm}^{-1}$  en las materias primas a  $1010\text{ cm}^{-1}$  en las matrices con 90 días de curado debido a las reacciones de geopolimerización.

## 6. REFERENCIAS.

- [1] I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, Cementos híbridos de bajo impacto ambiental: Reducción del factor clinker., *Alconpat.* 3 (2013) 161–176. doi:<http://dx.doi.org/10.21041/ra.v2i3.33>.
- [2] M. Torres-Carrasco, F. Puertas, Alkaline Activation of Different Aluminosilicates as an Alternative to Portland Cement: Alkali Activated Cements or Geopolymers, *Rev. Ing. Constr.* 32 (2017) 5–12. doi:[10.4067/S0718-50732017000200001](https://doi.org/10.4067/S0718-50732017000200001).
- [3] J. Ke, M. Mcneil, L. Price, N.Z. Khanna, N. Zhou, Estimation of CO<sub>2</sub> emissions from China ' s cement production: Methodologies and uncertainties, 57 (2013) 172–181. doi:[10.1016/j.enpol.2013.01.028](https://doi.org/10.1016/j.enpol.2013.01.028).
- [4] H.M. Ludwig, W. Zhang, Research review of cement clinker chemistry, *Cem. Concr. Res.* 78 (2015) 24–37. doi:[10.1016/j.cemconres.2015.05.018](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.018).
- [5] B. Lothenbach, K. Scrivener, R.D. Hooton, Supplementary cementitious materials, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 1244–1256. doi:[10.1016/j.cemconres.2010.12.001](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.12.001).
- [6] B. Qu, A. Martin, J.Y. Pastor, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, Characterisation of pre-industrial hybrid cement and effect of pre-curing temperature, *Cem. Concr. Compos.* 73 (2016) 281–288. doi:[10.1016/j.cemconcomp.2016.07.019](https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.07.019).
- [7] G. Habert, J.B. D'Espinose De Lacaillerie, N. Roussel, An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: Reviewing current research trends, *J. Clean. Prod.* 19 (2011) 1229–1238. doi:[10.1016/j.jclepro.2011.03.012](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.03.012).
- [8] R. Snellings, G. Mertens, J. Elsen, Supplementary Cementitious Materials, *Rev. Mineral. Geochemistry.* 74 (2012) 211–278. doi:[10.2138/rmg.2012.74.6](https://doi.org/10.2138/rmg.2012.74.6).
- [9] T. Emeritus, Cement chemistry, *Cem. Concr. Compos.* 20 (1998) 335. doi:[10.1016/S0958-9465\(98\)00023-7](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(98)00023-7).
- [10] A. Fernández-Jiménez, M. Monzó, M. Vicent, A. Barba, A. Palomo, Alkaline activation of metakaolin-fly ash mixtures: Obtain of Zeoceramics and

- Zeocements, Microporous Mesoporous Mater. 108 (2008) 41–49. doi:10.1016/j.micromeso.2007.03.024.
- [11] O.R. Alonge, M.B. Ramli, T.J. Lawalson, Properties of hybrid cementitious composite with metakaolin, nanosilica and epoxy, Constr. Build. Mater. 155 (2017) 740–750. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.08.105.
- [12] ASTM Committee C01.91, ASTM C219-07a Standard Terminology Relating to Hydraulic Cement, Annu. B. ASTM Stand. Vol. 04.01. (2007) 1–3. doi:10.1520/C0219-07A.2.
- [13] C.L. Carlos, MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE MATRICES CEMENTANTES MEDIANTE LA ADICIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE, (2015) 1–47. <http://eprints.uanl.mx/9700/1/1080215176.pdf>.
- [14] F. Massazza, Lea's Chemistry of Cement and Concrete, 2004. doi:10.1016/B978-0-7506-6256-7.50031-X.
- [15] ASOCEM, Tecnología De Fabricación Del Cemento, Asocem. (2011) 1–14.
- [16] D. GUZMAN, Tecnología del Concreto y del Mortero, (1991). <https://books.google.es/books?id=EWq-QPJhsRAC&printsec=frontcover&hl=es#v=onepage&q&f=false>.
- [17] M.A. Aldieb, H.G. Ibrahim, Variation of Feed Chemical Composition and Its Effect on Clinker Formation – Simulation Process, Proc. World Congr. Eng. Comput. Sci. San Fr. USA. 2 (2010) 1–7.
- [18] S. Barbudo, C. Yepes, Introducción a la fabricación y normalización del cemento portland, 2014.
- [19] Bensted J. and Barnes P, Structure and performance of cements, 2nd edition, Spon Press, London, 2002.
- [20] L- Alkaline cements-krivenko.pdf, (n.d.).
- [21] A. Palomo, M.W. Grutzeck, M.T. Blanco, Alkali-activated fly ashes: A cement for the future, Cem. Concr. Res. 29 (1999) 1323–1329. doi:10.1016/S0008-8846(98)00243-9.
- [22] J.L. Provis, J.S.J. van Deventer, Geopolymers. Structures, Processing, Properties and Industrial Applications, 2009. doi:10.1533/9781845696382.
- [23] A. Fernández-Jiménez, F. Puertas, I. Sobrados, J. Sanz, Structure of



- calcium silicate hydrates formed in alkaline-activated slag: Influence of the type of alkaline activator, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 1389–1394. doi:10.1111/j.1151-2916.2003.tb03481.x.
- [24] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo, J.S.J. Van Deventer, Geopolymer technology: The current state of the art, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 2917–2933. doi:10.1007/s10853-006-0637-z.
- [25] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz, The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes, *Microporous Mesoporous Mater.* 91 (2006) 111–119. doi:10.1016/j.micromeso.2005.11.015.
- [26] A. Palomo, S. Alonso, A. Fernandez-Jiménez, Alkaline Activation of Fly Ashes : NMR Study of the Reaction Products, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 1141–1145. doi:10.1111/j.1551-2916.2004.01141.x.
- [27] I. Garcia-Lodeiro, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, An overview of the chemistry of alkali-activated cement-based binders, Woodhead Publishing Limited, 2014. doi:10.1533/9781782422884.1.19.
- [28] A. Fernández-Jiménez, F. Zibouche, N. Boudissa, I. García-Lodeiro, M.T. Abadlia, A. Palomo, “Metakaolin-slag-clinker blends.” the role of Na+or K+as alkaline activators of theses ternary blends, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 1991–1998. doi:10.1111/jace.12272.
- [29] 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. doi:10.4067/S0718-915X2014000200004.
- [30] 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. doi:10.1016/j.cemconres.2009.01.003.
- [31] 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. doi:10.1016/j.cemconres.2004.10.042.
- [32] 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. doi:10.1007/s10853-006-0585-7.
- [33] I. García-lodeiro, O. Maltseva, Á. Palomo, A.N.A. Fernández-jiménez, Hybrid alkaline cements . Part I: Fundamentals [ Article @ Cimenturi Hibride Alcaline . Partea I : Fundamente ], 42 (2018) 2018.
- [34] 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. doi:10.1016/j.cemconres.2011.05.006.
- [35] Lang E, Blast furnace cements, in: B.P. Bensted J (Ed.), 2nd editio, London, 2002.
- [36] Regourd M, Slags and slag cements, in: Swamy RN (ed) Surrey University Press (Ed.), *Cem. Replace. Mater.*, London, 1986.
- [37] Astm, Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use, *Annu. B. ASTM Stand.* (2010) 3–6. doi:10.1520/C0618.
- [38] U. Rattanasak, P. Chindaprasirt, Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer, *Miner. Eng.* 22 (2009) 1073–1078. doi:10.1016/j.mineng.2009.03.022.
- [39] A.A. Ramezani-pour, *Cement Replacement Materials*, 2014. doi:10.1007/978-3-642-36721-2.
- [40] R.T. Chancey, Characterization of Crystalline and Amorphous Phases and Respective Reactivities in a Class F Fly Ash, (2008).
- [41] E. Badogiannis, S. Tsivilis., V. Papadakis, E. Chaniotakis, THE EFFECT OF METAKAOLIN ON CONCRETE PROPERTIES, *Int. Congr. Challenges Concr. Constr.* (n.d.) 81–89.
- [42] F. Moodi, A.A. Ramezani-pour, A.S. Safavizadeh, Evaluation of the optimal process of thermal activation of kaolins, *Sci. Iran.* 18 (2011) 906–912. doi:10.1016/j.scient.2011.07.011.
- [43] A. Peled, B. Mobasher, Z. Cohen, Mechanical properties of hybrid fabrics in pultruded cement composites, *Cem. Concr. Compos.* 31 (2009) 647–657.

doi:10.1016/j.cemconcomp.2009.06.002.

- [44] A.M. Rashad, Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition-A comprehensive overview, *Constr. Build. Mater.* 41 (2013) 303–318. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.12.001.
- [45] J. Kratochvíl, S.C. Mojumdar, I. Janotka, F. Puertas, M. Palacios, M. Kuliffayová, Performance of composites with metakaolin-blended cements, *J. Therm. Anal. Calorim.* 119 (2015) 851–863. doi:10.1007/s10973-014-4119-2.
- [46] J. Davidovits, Properties of Geopolymer Cements, *First Int. Conf. Alkaline Cem. Concr.* (1994) 131–149.
- [47] M. Torres-Carrasco, M.T. Tognonvi, A. Tagnit-Hamou, F. Puertas, Durability of alkali-activated slag concretes prepared using waste glass as alternative activator, *ACI Mater. J.* 112 (2015) 791–800. doi:10.14359/51687903.
- [48] A.S. De Vargas, D.C.C. Dal Molin, A.C.F. Vilela, F.J. Da Silva, B. Pavão, H. Veit, The effects of Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> molar ratio, curing temperature and age on compressive strength, morphology and microstructure of alkali-activated fly ash-based geopolymers, *Cem. Concr. Compos.* 33 (2011) 653–660. doi:10.1016/j.cemconcomp.2011.03.006.
- [49] G. Görhan, G. Kürklü, The influence of the NaOH solution on the properties of the fly ash-based geopolymer mortar cured at different temperatures, *Compos. Part B Eng.* 58 (2014) 371–377. doi:10.1016/j.compositesb.2013.10.082.
- [50] J.L. Provis, *Alkali Activated Materials*, 2014. doi:10.1007/978-94-007-7672-2.
- [51] M. Jafari Nadoushan, A.A. Ramezani-pour, The effect of type and concentration of activators on flowability and compressive strength of natural pozzolan and slag-based geopolymers, *Constr. Build. Mater.* 111 (2016) 337–347. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.02.086.
- [52] 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. doi:10.1021/la026127e.
- [53] M. de L.B. Torres, Síntesis De Geopolímeros Mediante Diferentes Precursores, (2011) 114.
- [54] R. Mejía de Gutiérrez, J. Torres, C. Vizcayno, R. Castello, Influence of the calcination temperature of kaolin on the mechanical properties of mortars and concretes containing metakaolin, Clay Miner. 43 (2008) 177–183. doi:10.1180/claymin.2008.043.2.02.
- [55] 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, 36 (2006) 434–440. doi:10.1016/j.cemconres.2005.11.002.
- [56] J. Bijen, Benefits of slag and fly ash, 10 (1996) 309–314.
- [57] A. V Gorokhovsky, G. Mendoza, A.F. Fuentes, Effect of geothermal waste on strength and microstructure of alkali-activated slag cement mortars, 33 (2003) 1567–1574. doi:10.1016/S0008-8846(03)00133-9.
- [58] C. Shi, R.L. Day, Pozzolanic reaction in the presence of chemical activators Part II . Reaction products and mechanism, 30 (2000) 607–613.
- [59] C.Y. Lee, H.K. Lee, K.M. Lee, Strength and microstructural characteristics of chemically activated fly ash – cement systems, 33 (2003) 425–431.
- [60] Z. Wu, T. Naik, blended activados alcalinamente.pdf, (2003).
- [61] C.A. Rees, J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S. van Deventer, Attenuated total reflectance fourier transform infrared analysis of fly ash geopolymer gel aging, Langmuir. 23 (2007) 8170–8179. doi:10.1021/la700713g.
- [62] J.L. Bass, G.L. Turner, Anion Distributions in Sodium Silicate Solutions. Characterization by <sup>29</sup> Si NMR and Infrared Spectroscopies, and Vapor Phase Osmometry, J. Phys. Chem. B. 101 (1997) 10638–10644. doi:10.1021/jp9715282.
- [63] Z. Abdollahnejad, P. Hlavacek, S. Miraldo, F. Pacheco-Torgal, J.L.B. de Aguiar, Compressive strength, microstructure and hydration products of hybrid alkaline cements, Mater. Res. 17 (2014) 829–837. doi:10.1590/S1516-14392014005000091.

- [64] T.H.E. Atomic, I.N. Glass, running For, 196 (1932) 3841–3851.  
doi:10.1021/ja01349a006.