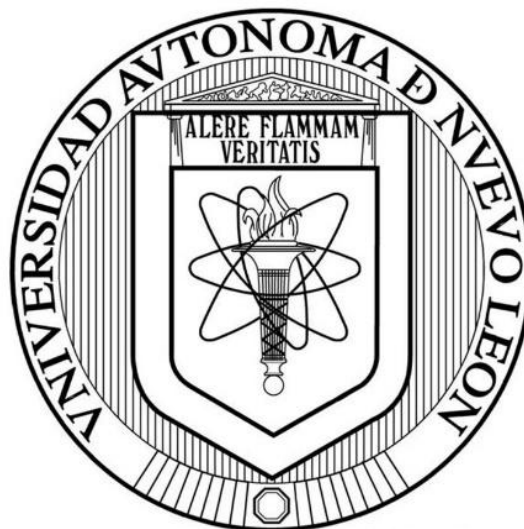


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



**EFFECTOS DE LA EXPOSICIÓN A CICLOS DE
HUMECTACIÓN Y SECADO Y ALTAS TEMPERATURAS
EN EL COMPORTAMIENTO MECÁNICO Y
MICROESTRUCTURAL DE UNA MATRIZ BASE
ANHIDRITA-ESCORIA DE ALTO HORNO**

Por:

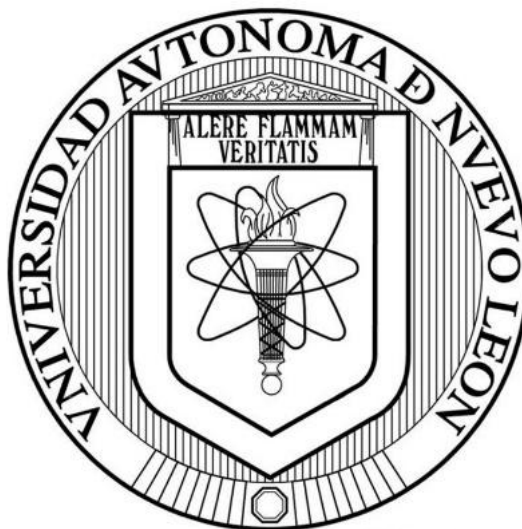
DIEGO ALBERTO MENDOZA ROCHA

**Como requisito parcial para obtener el Grado de MAESTRÍA
EN CIENCIAS con Orientación en Materiales de
Construcción**

Septiembre, 2026

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



**EFFECTOS DE LA EXPOSICIÓN A CICLOS DE HUMECTACIÓN Y
SECADO Y ALTAS TEMPERATURAS EN EL COMPORTAMIENTO
MECÁNICO Y MICROESTRUCTURAL DE UNA MATRIZ BASE
ANHIDRITA-ESCORIA DE ALTO HORNO**

POR:

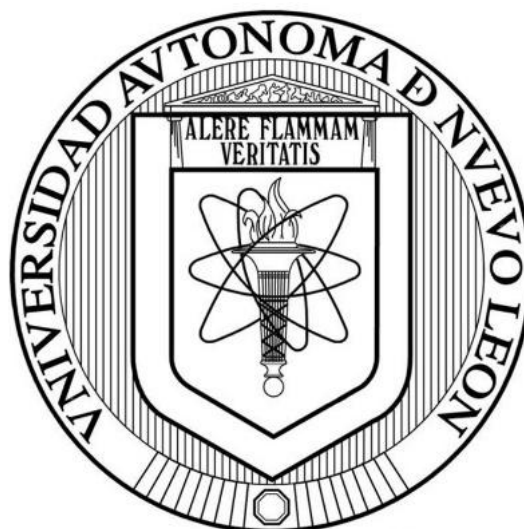
DIEGO ALBERTO MENDOZA ROCHA

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES DE
CONSTRUCCIÓN**

**SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN SEPTIEMBRE DE
2026**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



**EFFECTOS DE LA EXPOSICIÓN A CICLOS DE HUMECTACIÓN Y
SECADO Y ALTAS TEMPERATURAS EN EL COMPORTAMIENTO
MECÁNICO Y MICROESTRUCTURAL DE UNA MATRIZ BASE
ANHIDRITA-ESCORIA DE ALTO HORNO**

POR:

DIEGO ALBERTO MENDOZA ROCHA

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA
EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES DE
CONSTRUCCIÓN**

DIRECTOR DE TESIS: DR. MIGUEL ÁNGEL GUERRA COSSÍO

CO-DIRECTOR DE TESIS: DR. JAVIER RODRIGO GONZÁLEZ LÓPEZ

EVALUADOR DE TESIS: DRA. MAYRA ZYZLILA FIGUEROA TORRES

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN SEPTIEMBRE DE 2026



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL

25/08/2026

DR. JOSÉ MANUEL MENDOZA RANGEL
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
PRESENTE.-

Estimado Dr. Mendoza Rangel,

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de **TESIS**, cuyo título es **"EFECTOS DE LA EXPOSICIÓN A CICLOS DE HUMECTACIÓN Y SECADO Y ALTAS TEMPERATURAS EN EL COMPORTAMIENTO MECÁNICO Y MICROESTRUCTURAL DE UNA MATRIZ BASE ANHIDRITA – ESCORIA DE ALTO HORNO"**, que presenta el **ING. DIEGO ALBERTO MENDOZA ROCHA**, como requisito parcial para obtener el grado de **MAESTRO EN CIENCIAS**, del programa **MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN**.

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

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

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

Atentamente,

DR. MIGUEL ÁNGEL GUERRA COSSÍO
Evaluador



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
Av. Pedro de Alba S/N Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P. 66455
81 8329 4000 ext. 4060 • www.fic.uanl.mx



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL

2026-08-21

DR. JOSÉ MANUEL MENDOZA RANGEL
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
PRESENTE. -

Estimado Dr. Mendoza Rangel,

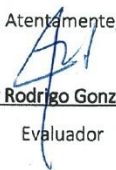
Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de TESIS, cuyo título es **"EFECTOS DE LA EXPOSICIÓN A CICLOS DE HUMECTACIÓN Y SECADO Y ALTAS TEMPERATURAS EN EL COMPORTAMIENTO MECÁNICO Y MICROESTRUCTURAL DE UNA MATRIZ BASE ANHIDRITA – ESCORIA DE ALTO HORNO"**, que presenta el ING. DIEGO ALBERTO MENDOZA ROCHA, como requisito parcial para obtener el grado de MAESTRO EN CIENCIAS, del programa MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN.

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

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

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

Atentamente,


Dr. Javier Rodrigo González López

Evaluador



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Av. Pedro de Alba S/N Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P. 66455
81 8329 4000 ext. 4060 • www.fic.uanl.mx



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL

21/agosto/2026

DR. JOSÉ MANUEL MENDOZA RANGEL
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
PRESENTE. -

Estimado Dr. Mendoza Rangel,

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de **TESIS**, cuyo título es **"EFECTOS DE LA EXPOSICIÓN A CICLOS DE HUMECTACIÓN Y SECADO Y ALTAS TEMPERATURAS EN EL COMPORTAMIENTO MECÁNICO Y MICROESTRUCTURAL DE UNA MATRIZ BASE ANHIDRITA – ESCORIA DE ALTO HORNO"**, que presenta el **ING. DIEGO ALBERTO MENDOZA ROCHA**, como requisito parcial para obtener el grado de **MAESTRO EN CIENCIAS**, del programa **MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN**.

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

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

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

Atentamente,


Dra. Mayra Zylila Figueroa Torres
Evaluador



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Av. Pedro de Alba S/N Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P. 66455
81 8329 4000 ext. 4060 • www.fic.uanl.mx



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

Comprobante de corrección de escritos

ESTUDIANTE ☒ PROFESOR ☐

NOMBRE: DIEGO ALBERTO MENDOZA ROCHA

TIPO DE DOCUMENTO: ARTÍCULO ☐ TESIS ☒ PI ☐ OTRO ☐

TÍTULO DEL DOCUMENTO A REVISAR:

EFFECTOS DE LA EXPOSICIÓN A CICLOS DE HUMEC-
TACIÓN Y SECADO Y ALTAS TEMPERATURAS EN
EL COMPORTAMIENTO MECÁNICO Y MICROSTRUCTU-
RAL DE UNA MATRIZ BASE ANHIDRITA-ESCORIA DE
ALTO HORNO.

RECOMENDACIONES ADICIONALES:

REALIZAR LAS CORRECCIONES QUE APAREZCAN
EN LA TESIS IMPRESA.

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

Nombre y firma de quien corrigió:

Arq. Ramón Longoria Ramírez
Asesor Profesional de Apoyo

Dr. José Manuel Mendoza Rangel

Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación
Ciudad Universitaria, 06 de Agosto de 2026



Av. Universidad S/N Cd. Universitaria
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P.P. 66455
Tels. (81) 14424400 ext. 4448 | 83294000 ext. 7216, 7234
correo electrónico: spi.fic@uanl.mx

Clave: FOR-SPI-14; Revisión: 3; Página 1 de 1

Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ingeniería Civil
Subdirección de Estudios de Posgrado e Investigación

Los miembros del comité evaluador recomendamos que la Tesis titulada **“Efectos de la exposición a ciclos de humectación y secado y altas temperaturas en el comportamiento mecánico y microestructural de una matriz base anhidrita-escoria de alto horno”**, realizada por el **Ing. Diego Alberto Mendoza Rocha**, con número de matrícula **2221424**, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Maestro en Ciencias dentro del programa **Maestría en Ciencias con Orientación en Materiales de Construcción**.

El comité evaluador:

DR. MIGUEL ÁNGEL GUERRA COSSÍO

Director de tesis

DR. JAVIER RODRIGO GONZÁLEZ LÓPEZ

Codirector de tesis

DRA. MAYRA ZYSLILA FIGUEROA TORRES

Evaluador de tesis

DR. JOSÉ MANUEL MENDOZA RANGEL

Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación

San Nicolás de los Garza, Nuevo León.

Septiembre, 2026.

EFFECTOS DE LA EXPOSICIÓN A CICLOS DE HUMECTACIÓN Y SECADO Y ALTAS TEMPERATURAS EN EL COMPORTAMIENTO MECÁNICO Y MICROESTRUCTURAL DE UNA MATRIZ BASE ANHIDRITA-ESCORIA DE ALTO HORNO

Este trabajo fue realizado en el laboratorio del Cuerpo Académico de Materiales Alternativos en Ingeniería (CAMAI) y los laboratorios de materiales de construcción pertenecientes a la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad Autónoma de Nuevo León, bajo la dirección del Dr. Miguel Ángel Guerra Cossío.

DR. MIGUEL ÁNGEL GUERRA COSSÍO

Director de tesis

Dedicatoria

Dedico este trabajo a mis padres, **Armida Araceli Rocha Agüero** y **Blas Mendoza Sánchez**, quienes me han dado el regalo más grande: la vida. Gracias por dedicar tantos años a mi formación, por brindarme la oportunidad de estudiar y, sobre todo, por motivarme siempre a superarme.

A mi hermano, **Gabriel Alejandro Mendoza Rocha**, por alentarme, acompañarme y ser mi apoyo cuando más lo he necesitado. Gracias por cada momento compartido y por la dicha de crecer y vivir juntos.

Agradecimientos

A la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación, por el apoyo financiero para el desarrollo de este trabajo y su contribución a la investigación científica en México.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León y la Facultad de Ingeniería Civil, por abrirme sus puertas y brindarme las instalaciones, recursos y espacios necesarios para realizar mis estudios de maestría.

Al Dr. Miguel Ángel Guerra Cossío por aceptarme como su asesorado y acompañarme durante el desarrollo de este proyecto. Agradezco profundamente su orientación, los conocimientos compartidos, su compromiso y el tiempo dedicado para llevar este trabajo a su culminación.

Al Dr. Javier Rodrigo González López, por fomentar en mí el pensamiento crítico y por brindarme siempre su apoyo generoso y desinteresado. Gracias por abrirme las puertas a nuevas experiencias, compartir sus conocimientos y ser un ejemplo de profesionalismo.

A la Dra. Mayra Zyzlila Figueroa Torres, por su exigencia académica, sus enseñanzas y su compromiso con la formación.

A los integrantes del Cuerpo Académico de Materiales Alternativos en Ingeniería por la constante retroalimentación durante el desarrollo de este proyecto, así como por facilitarme el acceso a su laboratorio e infraestructura para llevar a cabo esta investigación.

Al Departamento de Inspección de Infraestructura: Dr. Rodrigo González, Dr. Cesar Laguna, Dr. Miguel Guerra, Dra. Celene Fragoso, M.I. Ariel Marina, Néstor Jasso, Ing. Pablo Mendoza y Hugo Castañeda por brindarme la oportunidad de colaborar profesionalmente a su lado y, especialmente, aprender de ustedes día a día.

A mis profesores de maestría por compartir sus conocimientos para mi formación académica.

A mis compañeros de maestría, Naomi, Wilmer, Daniel, Gustavo y Jorge, por las experiencias y aprendizajes compartidos durante esta etapa. De manera especial, a Miguel

Pérez con quien recorrí este camino en búsqueda de la superación académica, con una mochila llena de esperanza.

A Ma. de la Paz Camacho y Haide Garza, por alimentar mi hambre de conocimiento y desarrollo personal.

A Óscar Morales, Aurora García, Itzamna Morales, Alejandra Castillo y Arsenio Agüero, por hacerme sentir como en casa, por su cercanía y por motivarme a iniciar, continuar y culminar este proyecto.

A todos ustedes, mi más sincero agradecimiento.

ÍNDICE DE CONTENIDO

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Planteamiento del problema	2
1.2 Justificación	5
1.3 Hipótesis	7
1.4 Objetivos	7
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	9
2.1 Consumo energético en materiales cementantes	9
2.2 El sulfato de calcio como cementante	11
2.3 Disponibilidad y obtención de sulfato de calcio	13
2.4 Anhidrita	14
2.5 Materiales cementantes suplementarios	17
CAPÍTULO 3. ANTECEDENTES	24
3.1 Cementantes con base en sulfato de calcio	24
3.2 Activación alcalina	28
CAPÍTULO 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	32
4.1 Materiales	32
4.2 Fases experimentales	33
4.3 Técnicas de caracterización	40
CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	50
5.1 Fase 1: Acondicionamiento de materiales	50
5.2 Fase 2: Caracterización de materiales	53
5.3 Fase 3: Dosificación de activador alcalino	56
5.4 Fase 4: Muestras de referencia	60
5.5 Fase 5: Exposición de especímenes – Ciclos de humectación y secado	75
5.6 Fase 5: Exposición de especímenes – Altas temperaturas	105
5.7 Fase 6: Evaluación y correlación	127
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	130
CAPÍTULO 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS CONSULTADAS	133

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Diagrama de la producción de CP que muestra el consumo de energía y calor, así como las emisiones de gases y partículas.	11
Figura 2 Yeso mineral de distintas tonalidades, el color blanco e incoloro denota la alta pureza del material, las tonalidades rojas indican impurezas de arcillas.	12
Figura 3 Transición de fase Dihidrato (DH) a Hemihidrato (HH).	13
Figura 4 Transición de fases en la hidratación y deshidratación del sulfato de calcio.....	16
Figura 5 Diagrama ternario $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ de piedra caliza y MCS.	18
Figura 6 Proceso de obtención de EAH en un alto horno.	19
Figura 7 Proceso de fundición de la carga ferrosa en el alto horno.	20
Figura 8 Proceso de obtención de humo de sílice.	22
Figura 9 Micrografías 500X de pastas curadas bajo agua a 20 °C durante 600 días; (a) 50 % de yeso comercial, (b) 50 % de anhidrita. Abreviaturas; PC-cemento Portland, DH-dihidrato, PFA-ceniza volante, GGBFS-escoria de alto horno.	27
Figura 10 Componentes de los sistemas activados alcalinamente	28
Figura 11 Esquema de disolución-nucleación de la anhidrita (AH), adaptado de.	29
Figura 12 CaSO_4 hidratado durante 5 minutos en presencia de 1.0 % de K_2SO_4	30
Figura 13 Mecanismo de activación alcalina de la escoria de alto horno.	31
Figura 14 Fases experimentales.	34
Figura 15 Fenómenos de interacción luz-partícula considerados en la difracción láser.	41
Figura 16 Esquema del ensayo a compresión en cubos de mortero.	42
Figura 17 Transiciones orbitales debidas a la fluorescencia de rayos X.	43
Figura 18 Esquema del patrón de difracción de rayos X.	44
Figura 19 Espectro infrarrojo del poliestireno.	45
Figura 20 Curvas TG, DTG y DDTG de reacciones de boehmita y caolinita.	47
Figura 21 Señales emitidas en la interacción de los electrones primarios con la muestra.	48
Figura 22 Patrón de DRX en la calcinación de yeso comercial.	51
Figura 23 Ciclos de molienda de EAH.	52
Figura 24 Cambio en área superficial y diámetro promedio respecto al tiempo de molienda de la EAH.	53

Figura 25 Patrón de DRX de Anhidrita (AH).	54
Figura 26 Patrón de DRX de Escoria de Alto Horno (EAH).	55
Figura 27 Patrón de DRX de Humo de Sílice (HS).	56
Figura 28 Reactividad puzolánica medida en liberación de calor de la EAH y HS.....	57
Figura 29 Rango de liberación de calor a 7 días en prueba R3 para: PZ (puzolanas naturales), FA (cenizas volantes), SL (escorias de alto horno) y SF (humo de sílice) [110].	57
Figura 30 Curvas de probabilidad de reactividad para el calor de hidratación a 7 días: a) escoria de alto horno y b) humo de sílice.....	58
Figura 31 Comparación de distintas cantidades de activador en la reactividad puzolánica de la EAH.	60
Figura 32 Resistencia a compresión de muestras de referencia.	61
Figura 33 Patrón de DRX de muestras de referencia con 28 días de curado.	63
Figura 34 Ampliación de la zona del patrón DRX correspondiente a los picos de difracción asociados a la etringita en las muestras de referencia con 28 días de curado.	63
Figura 35 Espectrograma de infrarrojo de muestras de referencia con 28 días de curado.	65
Figura 36 Análisis termogravimétrico en muestras de referencia a 28 días de curado, a) curvas ATG y b) curvas DTG.....	66
Figura 37 Microestructura, a 4000 aumentos, de muestras de referencia con 28 días de curado, DH: sulfato de calcio dihidratado; C-S-H: gel de silicato de calcio hidratado; ETT: etringita.	69
Figura 38 Área analizada por EDS en muestras de referencia curadas a 28 días del sistema 30 % AH.	70
Figura 39 Espectro EDS de muestras de referencia curadas a 28 días del sistema 30 % AH.	70
Figura 40 Mapeo elemental obtenido por EDS de muestras de referencia curadas a 28 días del sistema 30 % AH.....	71
Figura 41 Área analizada por EDS en muestras de referencia curadas a 28 días del sistema 70 % AH.	72

Figura 42 Espectro EDS de muestras de referencia curadas a 28 días del sistema 70 % AH.....	72
Figura 43 Mapeo elemental obtenido por EDS de muestras de referencia curadas a 28 días del sistema 70 % AH.....	73
Figura 44 Área analizada por EDS en muestras de referencia curadas a 28 días del sistema 100 % AH.....	74
Figura 45 Espectro EDS de muestras de referencia curadas a 28 días del sistema 100 % AH.....	74
Figura 46 Mapeo elemental obtenido por EDS de muestras de referencia curadas a 28 días del sistema 100 % AH.....	75
Figura 47 Resistencia a compresión de los sistemas A) 100 % EAH, B) 30 % AH, C) 50 % AH, D) 70 % AH y E) 100 % AH, después de la exposición a ciclos de humectación y secado.....	78
Figura 48 Pérdida de masa de los sistemas A) 100 % EAH, B) 30 % AH, C) 50 % AH, D) 70 % AH y E) 100 % AH, después de la exposición a ciclos de humectación y secado.....	81
Figura 49 Patrón de DRX del sistema 30 % AH después de 10, 20 y 40 ciclos de humectación y secado en edades de curado de 7, 28 y 90 días.....	84
Figura 50 Patrón de DRX del sistema 70 % AH después de 10, 20 y 40 ciclos de humectación y secado en edades de curado de 7, 28 y 90 días.....	86
Figura 51 Patrón de DRX del sistema 100 % AH después de 10, 20 y 40 ciclos de humectación y secad en edades de curado de 7, 28 y 90 días.....	88
Figura 52 Espectrograma de infrarrojo de muestras con 10, 20 y 40 ciclos de humectación y secado del sistema 30 % AH, con 28 días de curado.....	90
Figura 53 Espectrograma de infrarrojo de muestras con 10, 20 y 40 ciclos de humectación y secado del sistema 70 % AH, con 28 días de curado.....	92
Figura 54 Espectrograma de infrarrojo de muestras con 10, 20 y 40 ciclos de humectación y secado del sistema 100 % AH, con 28 días de curado.....	93
Figura 55 Análisis termogravimétrico en sistema 30 % AH con 28 días de curado y 10, 20 y 40 ciclos de humectación y secado, a) curvas ATG y b) curvas DTG.	95

Figura 56 Análisis termogravimétrico en sistema 70 % AH con 28 días de curado y 10, 20 y 40 ciclos de humectación y secado, a) curvas ATG y b) curvas DTG.	96
Figura 57 Análisis termogravimétrico en sistema 100 % AH con 28 días de curado y 10, 20 y 40 ciclos de humectación y secado, a) curvas ATG y b) curvas DTG.	98
Figura 58 Microestructura, a 4000 aumentos, de los sistemas 30, 70 y 100 % AH a los 28 días de curado y después de 40 ciclos de humectación y secado. DH: sulfato de calcio dihidratado; C-S-H: gel de silicato de calcio hidratado.	99
Figura 59 Área analizada por EDS del sistema 30 % AH a 28 días de curado, después de 40 ciclos de humectación y secado.	100
Figura 60 Espectro EDS del sistema 30 % AH a los 28 días de curado, después de 40 ciclos de humectación y secado.	100
Figura 61 Mapeo elemental obtenido por EDS del sistema 30 % AH a los 28 días de curado, después de 40 ciclos de humectación y secado.	101
Figura 62 Área analizada por EDS del sistema 70 % AH a 28 días de curado, después de 40 ciclos de humectación y secado.	102
Figura 63 Espectro EDS del sistema 70 % AH a los 28 días de curado, después de 40 ciclos de humectación y secado.	102
Figura 64 Mapeo elemental obtenido por EDS del sistema 70 % AH a los 28 días de curado, después de 40 ciclos de humectación y secado.	103
Figura 65 Área analizada por EDS del sistema 100 % AH a 28 días de curado, después de 40 ciclos de humectación y secado.	103
Figura 66 Espectro EDS del sistema 100 % AH a los 28 días de curado, después de 40 ciclos de humectación y secado.	104
Figura 67 Mapeo elemental obtenido por EDS del sistema 100 % AH a los 28 días de curado, después de 40 ciclos de humectación y secado.	104
Figura 68 Resistencia a compresión de los sistemas A) 100 % EAH, B) 30 % AH, C) 50 % AH, D) 70 % AH y E) 100 % AH, después de la exposición a altas temperaturas.	107
Figura 69 Pérdida de masa de los sistemas A) 100 % EAH, B) 30 % AH, C) 50 % AH, D) 70 % AH y E) 100 % AH, después de la exposición a altas temperaturas.	109
Figura 70 Patrón de DRX del sistema 30 % AH después de 100, 200 y 400 °C en edades de 7, 28 y 90 días de curado.	112

Figura 71 Patrón de DRX del sistema 70 % AH después de 100, 200 y 400 °C en edades de 7, 28 y 90 días de curado.....	114
Figura 72 Patrón de DRX del sistema 100 % AH después de 100, 200 y 400 °C en edades de 7, 28 y 90 días de curado.	116
Figura 73 Espectrograma de infrarrojo de muestras expuestas a 100, 200 y 400 °C del sistema 30 % AH, con 28 días de curado.	117
Figura 74 Espectrograma de infrarrojo de muestras expuestas a 100, 200 y 400 °C del sistema 70 % AH, con 28 días de curado.	118
Figura 75 Espectrograma de infrarrojo de muestras expuestas a 100, 200 y 400 °C del sistema 100 % AH, con 28 días de curado.	119
Figura 76 Microestructura, a 4000 aumentos, de los sistemas 30, 70 y 100 % AH a los 28 días de curado y después de 400 °C. DH: sulfato de calcio dihidratado; C-S-H: gel de silicato de calcio hidratado.....	121
Figura 77 Área analizada por EDS del sistema 30 % AH a 28 días de curado, después de 400 °C.	122
Figura 78 Espectro EDS del sistema 30 % AH a los 28 días de curado, después de 400 °C.	122
Figura 79 Mapeo elemental obtenido por EDS del sistema 30 % AH a los 28 días de curado, después de 400 °C.	123
Figura 80 Área analizada por EDS del sistema 70 % AH a 28 días de curado, después de 400 °C.	124
Figura 81 Espectro EDS del sistema 70 % AH a los 28 días de curado, después de 400 °C.	124
Figura 82 Mapeo elemental obtenido por EDS del sistema 70 % AH a los 28 días de curado, después de 400 °C.	125
Figura 83 Área analizada por EDS del sistema 100 % AH a 28 días de curado, después de 400 °C.....	126
Figura 84 Espectro EDS del sistema 100 % AH a los 28 días de curado, después de 400 °C.	126
Figura 85 Mapeo elemental obtenido por EDS del sistema 100 % AH a los 28 días de curado, después de 400 °C.	127

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Descripción general de las fases del sulfato de calcio.	15
Tabla 2 Composición química en óxidos de la EAH y HS, porcentajes en masa.	21
Tabla 3 Dosificaciones de activadores alcalinos para activación de EAH.....	37
Tabla 4 Sistemas de mezclas.	38
Tabla 5 Composición química en óxidos (% en masa).	53
Tabla 6 Asignación de las bandas de vibración del espectro FTIR en muestras de referencia de los sistemas 30, 70 y 100 % AH, con 28 días de curado.	65
Tabla 7 Asignación de las bandas de vibración del espectro FTIR en muestras con 10, 20 y 40 ciclos de humectación y secado del sistema 30 % AH, con 28 días de curado.....	90
Tabla 8 Asignación de las bandas de vibración del espectro FTIR en muestras con 10, 20 y 40 ciclos de humectación y secado del sistema 70 % AH, con 28 días de curado.....	92
Tabla 9 Asignación de las bandas de vibración del espectro FTIR en muestras con 10, 20 y 40 ciclos de humectación y secado del sistema 100 % AH, con 28 días de curado.....	93
Tabla 10 Asignación de las bandas de vibración del espectro FTIR en muestras expuestas a 100, 200 y 400 °C del sistema 30 % AH, con 28 días de curado.	117
Tabla 11 Asignación de las bandas de vibración del espectro FTIR en muestras expuestas a 100, 200 y 400 °C del sistema 70 % AH, con 28 días de curado.	118
Tabla 12 Asignación de las bandas de vibración del espectro FTIR en muestras expuestas a 100, 200 y 400 °C del sistema 70 % AH, con 28 días de curado.	119

RESUMEN

La presente investigación tuvo como objetivo evaluar los efectos de los ciclos de humectación y secado, así como de la exposición a altas temperaturas, sobre el comportamiento mecánico y la evolución microestructural de compuestos cementantes con base anhidrita–escoria de alto horno activadas alcalinamente. Para ello, se formularon cinco sistemas con diferentes proporciones de escoria de alto horno (EAH) y anhidrita (AH): 100 % EAH, 30 % AH, 50 % AH, 70 % AH y 100 % AH. Todos los sistemas fueron diseñados bajo el concepto one-part, incorporando los activadores alcalinos en estado sólido mediante una mezcla de sulfato de potasio (K_2SO_4) e hidróxido de calcio ($Ca(OH)_2$), lo que permitió obtener un cemento activado alcalinamente de fácil preparación mediante la simple adición de agua. Asimismo, el contenido de humo de sílice se mantuvo constante en 5 % en todas las mezclas que contenían escoria y anhidrita.

En una primera etapa se evaluó el desarrollo de la resistencia a compresión a edades de 3, 7, 28, 90 y 180 días, con el propósito de analizar la influencia de la composición sobre la cinética de hidratación y el desarrollo de las propiedades mecánicas. Posteriormente, las mezclas fueron sometidas a condiciones aceleradas de deterioro mediante ciclos de humectación y secado, así como a exposiciones térmicas de 50, 100, 200 y 400 °C, con el fin de determinar su estabilidad mecánica, mineralógica y microestructural frente a ambientes agresivos.

La caracterización experimental se realizó mediante una metodología integral que combinó ensayos mecánicos con técnicas de caracterización fisicoquímica. La evolución mineralógica se estudió mediante difracción de rayos X (DRX), identificando las principales fases cristalinas y sus transformaciones durante los mecanismos de deterioro. Los cambios estructurales de los productos de hidratación fueron analizados mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), mientras que la estabilidad térmica de los compuestos se evaluó mediante análisis termogravimétrico y termogravimetría diferencial (ATG/DTG). Finalmente, la evolución de la microestructura y la distribución elemental de los principales constituyentes fueron examinadas mediante

microscopía electrónica de barrido y espectroscopía por dispersión de energía (MEB/EDS).

Los resultados demostraron que la composición de la mezcla ejerce una influencia determinante sobre la formación de los productos de hidratación y, en consecuencia, sobre el comportamiento mecánico y la durabilidad del material. Los sistemas con mayor contenido de escoria desarrollaron una mayor cantidad de gel C-S-H, generando compuestos más compactos, continuos y resistentes. En particular, el sistema con 30 % de anhidrita presentó el mejor equilibrio entre disponibilidad de sulfatos y material vítreo reactivo, favoreciendo la formación temprana de etringita y del gel C-S-H, lo que se tradujo en un desarrollo acelerado de la resistencia mecánica y en una mayor estabilidad frente a los ciclos de humectación–secado y a la exposición térmica

Por el contrario, el incremento progresivo del contenido de anhidrita redujo la cantidad de escoria disponible para reaccionar, limitando la formación de productos insolubles y promoviendo compuestos dominados por sulfato de calcio hidratado. Esta condición favoreció procesos de disolución y deshidratación del yeso durante los mecanismos de deterioro, originando microestructuras menos compactas y una mayor susceptibilidad al desarrollo de microfisuras. La exposición a altas temperaturas evidenció además la transformación progresiva del sulfato de calcio desde dihidrato a basanita y posteriormente a anhidrita, fenómeno corroborado de manera consistente mediante DRX, FTIR y ATG/DTG.

La correlación entre los resultados mecánicos, mineralógicos, microestructurales y térmicos permitió establecer una relación directa entre la composición de las mezclas, la evolución de los productos de hidratación y el desempeño global de los materiales. Entre las composiciones evaluadas, el sistema con 30 % de anhidrita presentó el mejor desempeño integral, al combinar elevadas propiedades mecánicas con una adecuada estabilidad frente a ciclos de humectación–secado y exposición a temperaturas elevadas, aportando evidencia experimental para el diseño de cementantes alternativos con potencial de aplicación en ambientes de servicio severos.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad el cemento Pórtland es el material esencial de la construcción, debido a sus propiedades mecánicas, su bajo costo y su sencillo modo de empleo en la fabricación de concretos y morteros. La crisis ambiental actual demanda una disminución general de las emisiones CO₂ en los distintos sectores industriales para disminuir la acumulación de gases de efecto invernadero en la atmósfera terrestre. La industria cementera es responsable del 5 al 8% de las emisiones antropogénicas CO₂ globales [1], [2]. Estas cifras son debidas al uso de combustibles para alcanzar las temperaturas de síntesis, la descarbonatación propia de la piedra caliza y la producción de grandes volúmenes, tomando en cuenta que el concreto, después del agua, es la sustancia más utilizada en el planeta.

Aproximadamente, por cada tonelada de cemento producida se emite a la atmósfera una tonelada de CO₂, además, la obtención de clínker requiere temperaturas de alrededor de 1500° C, lo que lo convierte en un material de alto consumo energético [3][4]. Ante esto, la industria cementera ha realizado distintas acciones que permitan reducir las emisiones CO₂ al ambiente, planteando como objetivo un cemento Net-Zero para el año 2050 [5], [6]. Dentro de estas acciones de descarbonización, destaca el ahorro de cemento a través de sustituciones de clínker y el uso de cementantes alternativos al cemento Pórtland. Actualmente se fabrica cemento Pórtland compuesto (CPC) que se compone de una mezcla de clínker, yeso y la adición de dos o más materiales de capacidad puzolánica. Independientemente del tipo de material puzolánico agregado, la mezcla de clínker e yeso debe ser del 50% al 94 % [7]. Los porcentajes de adición respetan un estándar regulado por normativas de asociaciones internacionales que clasifican los cementos de acuerdo con su composición química. Esta medida permite reducir el uso de clínker, sin embargo, continúa siendo el porcentaje predominante del material.

La comunidad científica ha mostrado interés en el desarrollo de materiales cementantes alternativos al cemento Pórtland, priorizando el aprovechamiento de subproductos industriales como materia prima. Al utilizar subproductos industriales se da salida a grandes volúmenes de residuos, se evita la explotación de recursos naturales y sus

costos regularmente son más baratos. Algunos de los materiales investigados son la ceniza volante, la escoria de alto horno, el fluoryeso, el fosfoyeso, el humo de sílice, la ceniza de cáscara de arroz, entre otras. La mayoría de estos materiales requieren un acondicionamiento previo a ser utilizados y cada uno desarrolla propiedades distintas en los compuestos cementantes, siendo adecuados para aplicaciones particulares.

Esta serie de factores motivan el desarrollo de materiales cementantes alternativos al cemento Pórtland que minimicen el consumo energético y la emisión de gases. Entre esos cementantes se encuentran los cementos con base sulfato de calcio y los cementos activados alcalinamente [8], [9], [10], [11].

Por su parte los cementos con base sulfato de calcio resultan particularmente atractivos debido a que presentan tiempos de fraguado más cortos, en comparación con el cemento Pórtland, característica que favorece su empleo en aplicaciones donde se requiere una rápida puesta en servicio de los elementos constructivos. Su proceso de síntesis demanda temperaturas considerablemente más bajas que las necesarias para la obtención de clínker, lo que conlleva un menor consumo energético y una reducción significativa en las emisiones de CO₂. Asimismo, la microestructura porosa que los caracteriza contribuye al aislamiento térmico y acústico, mientras que su resistencia al fuego se debe a la deshidratación progresiva de sus fases cristalinas, que actúan como barrera frente a la propagación del calor. Finalmente, su elevado potencial de reciclabilidad los posiciona como materiales alineados a los esquemas de construcción sostenible.

Este trabajo evaluó el efecto de los ciclos de humectación y secado y la exposición a altas temperaturas sobre el comportamiento mecánico y microestructural de matrices cementantes anhidrita- escoria de alto horno activadas alcalinamente bajo el concepto de one-part.

1.1 Planteamiento del problema

Los cementos con base en sulfato de calcio, también conocidos como base yeso, son aquellos cementantes que contienen sulfato de calcio anhidro (CaSO₄) o hemihidratado (CaSO₄·½ H₂O) como constituyente primordial. Las principales limitantes en estos materiales son la solubilidad y las propiedades mecánicas que ofrecen al

hidratarse y estar endurecidos. Debido a ello se utilizan en áreas sin exposición a humedad o contacto directo con el agua, y a su vez, con baja exigencia mecánica como recubrimientos y elementos de ornamentación. Los productos de hidratación de este tipo de cementantes no son insolubles, por lo que, al tener contacto con el agua se disuelven en un gradiente de 2 g/l. Además, ofrecen prestaciones mecánicas de aproximadamente 4 MPa [12], restringiendo su uso en elementos estructurales.

En el uso de cementos con base en sulfato de calcio como material de construcción, la solubilidad y prestaciones mecánicas son parámetros indispensables para el diseño ingenieril. Buscando mejorar estas propiedades, comúnmente se adicionan otros materiales, como el cemento Pórtland. Esta incorporación aumenta la resistencia mecánica y su impermeabilidad, efecto atribuido principalmente a la formación de C-S-H (silicato de calcio hidratado) que es un compuesto insoluble generado durante la hidratación [12]. En este proceso también se forma etringita ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$) producto de la interacción del sulfato de calcio y el aluminato tricálcico (C_3A), fase más reactiva del cemento Pórtland [13]. La etringita puede causar expansiones volumétricas, si no se tiene un control adecuado en la dosificación de cemento Pórtland pueden presentarse expansiones tardías que llevan al colapso o la desintegración de elementos [14]. Este problema es una de las razones por las que las mezclas de sulfato de calcio y cemento Pórtland no son tan comunes.

Otros materiales son combinados con el sulfato de calcio para mejorar sus propiedades, ejemplo de ello son la escoria de alto horno, la ceniza volante, las arcillas calcinadas, entre otros. Se ha utilizado escoria de alto horno en combinación con cementantes con base en sulfato de calcio debido a que es químicamente similar al cemento Pórtland y desarrolla productos de hidratación insolubles similares. La formación de etringita difiere entre los sistemas cemento Pórtland–sulfato de calcio y escoria–sulfato de calcio debido a la forma en que se encuentra disponible el aluminio. En el cemento Pórtland, la etringita se forma rápidamente por la reacción entre el sulfato de calcio y el C_3A , una fase altamente reactiva del clínker. En cambio, en la escoria el aluminio está incorporado en una matriz vítrea menos reactiva, por lo que su liberación es más lenta y la formación de etringita ocurre de manera más gradual [13].

Cuando esta etringita se genera en una matriz que ya ha endurecido, las expansiones heterogéneas asociadas a su crecimiento pueden ocasionar agrietamiento, por esta razón, es fundamental monitorear los cambios dimensionales en este tipo de sistemas. Diferentes investigaciones han señalado que la incorporación de humo de sílice en sistemas sulfato de calcio-escoria puede reducir la formación de etringita [9], [15]. Este efecto se explica principalmente por dos mecanismos: el efecto de empaquetamiento producido por la elevada área superficial de sus partículas, lo que favorece el desarrollo de una microestructura más compacta; y, en su reacción puzolánica con el hidróxido de calcio para generar C-S-H, contribuyendo a disminuir la porosidad y limitar los espacios disponibles para la nucleación de cristales de etringita. Por lo tanto, esta combinación involucra cementos con base en sulfato de calcio y cementos activados alcalinamente.

Por su parte, la escoria exhibe una reactividad hidráulica distintiva, denominada latentemente hidráulica, su hidratación inicia al tener contacto con el agua, pero es muy lenta, prácticamente nula. Para acelerar el proceso de hidratación se necesita la presencia de un activador alcalino, cuya función es aumentar el pH y romper los enlaces de la fase vítrea para promover la disolución de las especies iónicas [12].

Algunos de los activadores utilizados son el hidróxido de calcio, cemento Pórtland, NaOH, KOH y silicato de sodio, la cantidad de activador debe ser limitada, el exceso podría generar eflorescencias en los elementos endurecidos. La eflorescencia se refiere a la aparición de depósitos blancos en la superficie de los elementos endurecidos, producto de una cristalización de sales [16]. Cuando se utilizan activadores con sodio, la eflorescencia se produce por la reacción entre el Na del activador y el CO₂ de la atmósfera, afectando no solamente la apariencia de la superficie, sino que también se pueden ver comprometidas las propiedades de la matriz [17]. La selección del activador es crucial para el desarrollo de propiedades en la matriz, el hidróxido de sodio y el silicato de sodio incrementan las prestaciones mecánicas llegando a ser similares a las del cemento Pórtland. Sin embargo, tienen una huella ambiental importante, aproximadamente por 1 kg de silicato de sodio producido se emiten 1.514 kg de CO₂ al ambiente [18], [19], [20]. Además, el utilizar activadores líquidos dificulta el transporte, almacenamiento y manipulación del producto.

Ante estas limitaciones ambientales y operativas, resulta pertinente explorar materiales alternativos que proporcionen ventajas funcionales y faciliten su utilización. En este contexto, algunas de las particularidades que sitúan al sulfato de calcio como material de construcción son su peso ligero, acabado estético, facilidad de aplicación y sus propiedades térmicas y acústicas. En el sector de la construcción, persiste la necesidad de soluciones que ofrezcan simultáneamente buen aislamiento térmico [21] y resistencia al fuego [22], [23], especialmente en edificaciones residenciales y comerciales sujetas a climas extremos o condiciones de riesgo. En este contexto, el sulfato de calcio ha sido ampliamente utilizado debido a su estructura porosa, que le otorga una baja conductividad térmica y, por ende, una capacidad moderada de aislamiento térmico. Sin embargo, al combinar el yeso con otros materiales cementantes como la escoria de alto horno o la ceniza volante, algunas de estas propiedades podrían verse afectadas.

Este trabajo busca mejorar la resistencia a la disolución y las prestaciones mecánicas propias del sulfato de calcio en una matriz cementante, adicionando escoria de alto horno activada alcalinamente y humo de sílice, libre de la presencia de cemento Portland. Se evaluará el efecto de ciclos de humectación y secado y exposición de temperaturas en la estabilidad mecánica y microestructural de la matriz para identificar usos potenciales que amplíen su campo de aplicación.

1.2 Justificación

El sulfato de calcio, comúnmente conocido como yeso, es un material abundante en la corteza terrestre, tan solo en México se produjeron 5.4 millones de toneladas de yeso natural, extraído de yacimientos minerales en 2023 [24]. Los principales productores de yeso mineral en el país son: Baja California Sur, Coahuila, Nuevo León y San Luis Potosí. Además de la extracción mineral, es posible obtener yeso de otras fuentes, por ejemplo, la recuperación de residuos procedentes de la industria cerámica como moldes de muebles sanitarios o paneles, debido a que el yeso endurecido es total y casi indefinidamente reciclable [25], [26]. Anualmente, aproximadamente 700 000 toneladas de desechos de yeso son reciclados en la fabricación de paneles de yeso [24]. La producción de ácido fosfórico, fluorhídrico y cítrico generan yeso como subproducto del proceso industrial, de

acuerdo con su origen, son conocidos como fosfoyeso, fluoryeso y citriyeso. Las centrales de generación de energía térmica producen yeso de desulfuración de gases de combustión como subproducto industrial. Todos estos tipos de yeso han sido ampliamente investigados y se ha trabajado en su incorporación como material de construcción en combinación con otros materiales alternativos [27], [28], [29], [30]. Como se puede observar, el sulfato de calcio se encuentra ampliamente disponible, como recurso natural, subproducto industrial o producto de reciclaje, facilitando el acceso en zonas en las que no se encuentre disponible naturalmente.

En términos de potencial de calentamiento global (PCG) la producción de una tonelada de cemento Pórtland supone una emisión de 9.2×10^{-1} kgCO₂eq [31], mientras que la producción de una tonelada de yeso comercial convencional es de 1.40×10^{-1} kgCO₂eq [32]. Esta significativa disminución en el PCG es una de las principales razones por las que se tiene interés en ampliar el campo de aplicación del yeso como material de construcción. La matriz incorpora escoria de alto horno y humo de sílice al sulfato de calcio, ambos materiales son subproductos industriales lo cual disminuye el consumo energético de la síntesis de la matriz posicionándola como un cementante de bajo consumo energético.

Este trabajo de investigación utilizó una matriz cementante con base en sulfato de calcio, escoria de alto horno y humo de sílice activada alcalinamente 100% libre de clínker Pórtland para estudiar el efecto de la exposición a temperaturas y ciclos de humectación y secado en su estabilidad mecánica y microestructural con la finalidad de proponer usos potenciales. Se demostró que el yeso aumentó su capacidad mecánica y resistió la exposición al contacto con el agua por medio de una fase anhidra del yeso y la adición de escoria de alto horno y activadores que desarrollaron productos insolubles. Determinar la afectación de la exposición a temperatura y ciclos de humectación y secado permitió generar una correlación en las propiedades y proponer usos potenciales. Se determinó la cantidad de activador que generó mayor reactividad en la escoria de alto horno logrando erradicar la presencia de clínker Portland. Se utilizó el método de mezclado “one part” lo que permitió incorporar las materias primas y los activadores en polvo optimizando el proceso de mezclado.

1.3 Hipótesis

Una matriz cementante con base anhidrita y escoria de alto horno, activada alcalinamente y adicionada con humo de sílice, presentará menor deterioro microestructural y mayor resistencia mecánica, respecto a mezclas 100% anhidrita, después de ser expuesta a distintas temperaturas o ciclos de humectación y secado.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Evaluar el efecto de la exposición a diversas temperaturas y ciclos de humectación y secado sobre el comportamiento mecánico y microestructural de matrices cementantes con base anhidrita, escoria de alto horno y humo de sílice, activadas alcalinamente, mediante el análisis de las transformaciones de las fases formadas durante la hidratación y su relación con el desempeño.

1.4.2 Objetivos específicos

- Acondicionar el sulfato de calcio comercial y la escoria de alto horno por medio de calcinación y molienda, respectivamente, para obtener anhidrita (CaSO_4) y un tamaño promedio de partícula que cumpla con un área superficial de Blaine entre 4000-6000 cm^2/g que promueva su reactividad hidráulica.
- Caracterizar la anhidrita (AH), escoria de alto horno (EAH) y humo de sílice (HS), por medio de difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX), distribución de tamaño de partículas (DTP), área superficial Blaine y sus densidades, con la finalidad de identificar su composición química, mineralógica y tamaño.
- Determinar la reactividad hidráulica de la EAH y el HS, así como la dosificación de activadores alcalinos K_2SO_4 y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para la escoria de alto horno, a través de calorimetría isotérmica al medir el calor liberado en las reacciones.
- Determinar la influencia de la proporción de anhidrita y escoria de alto horno en el desarrollo de la resistencia mecánica, la formación de productos de reacción y

la evolución microestructural de las muestras de referencia a diferentes edades de curado.

- Analizar la relación entre las transformaciones microestructurales y el comportamiento mecánico de las matrices cementantes ante los ciclos de humectación y secado y exposición a temperaturas, para comprender los mecanismos que determinan su desempeño.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1 Consumo energético en materiales cementantes

El efecto invernadero es un fenómeno que permite al planeta Tierra conservar el calor en la superficie terrestre. La radiación solar atraviesa la atmósfera y calienta la superficie, después, se refleja en forma de infrarrojos donde gran parte de esta radiación es absorbida por los gases contenidos en la atmósfera mientras que otra pequeña parte es expulsada. La atmósfera actúa como una manta que calienta al planeta, sin atmósfera la temperatura media terrestre se desplomaría hasta -21°C [33]. Los gases contenidos en la atmósfera son conocidos como “gases de efecto invernadero” o GEI por sus siglas, los GEI predominantes son: dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) y óxido nitroso (N_2O) [34]. Sin embargo, el incremento de GEI como consecuencia de las actividades humanas ha intensificado este fenómeno, provocando un aumento de la temperatura media global y diversos impactos ambientales.

En este contexto, la cuantificación de las emisiones antropogénicas de GEI resulta fundamental para determinar su impacto sobre el cambio climático, uno de los indicadores empleados para este propósito es la huella global de CO_2 , definida como el producto entre las emisiones de CO_2 incorporadas por unidad de masa y su producción anual a nivel mundial [35]. En el caso del cemento Pórtland, ambos aspectos contribuyen de manera importante a su impacto ambiental.

Dentro de los materiales de construcción, uno de los más utilizados es el cemento Pórtland (CP), tan sólo en 2022 se produjeron 4158 millones de toneladas [36]. El CP es un polvo fino de color gris, compuesto principalmente por clínker y yeso. Al tener contacto con el agua forma una pasta e inicia un proceso de hidratación en el que se llevan a cabo reacciones químicas que le permiten a la pasta endurecer y desarrollar resistencia mecánica. Cuando a la pasta se incorporan agregados pétreos como arena y grava, ésta actúa como un adhesivo que conserva la unión de la mezcla para formar concreto. El concreto es ampliamente usado en el desarrollo de infraestructura debido a su gran versatilidad. Con él se pueden construir edificios, pavimentos, puentes, presas, etc. Algunos lo nombran la piedra artificial, puesto que, en estado seco, puede adquirir la

forma que se desee, endurecer y desarrollar una resistencia igual o mayor a la de una piedra. La expansión residencial, el desarrollo de infraestructura y el crecimiento industrial son algunos de los factores que a través de los años han generado una alta demanda en el consumo de concreto. Sin embargo, para satisfacer la alta demanda de concreto, se necesita una cantidad suficiente de su materia prima, el cemento Pórtland. En la producción de una tonelada de CP se emiten entre 0.73 y 0.85 toneladas de CO₂, esto responsabiliza a la industria del cemento de la emisión de entre el 5 y 8% del total de emisiones antropogénicas CO₂ globales [1] [2] [3].

La Figura 1, ilustra la línea de producción de CP mostrando el consumo de energía y calor, así como la emisión de gases y partículas en cada proceso. Inicia con el abastecimiento de las materias primas: piedra caliza, esquisto, arcilla y mineral de hierro, obtenidas en canteras a través de equipos de perforación y acarreo. Las materias primas pasan a una trituración primaria que disminuye el tamaño de las rocas hasta un promedio de 125 mm, después, por una trituración secundaria se obtienen tamaños de 20 mm. Se almacenan por separado y se dosifican, posteriormente, pasan por un molino de bolas que las pulveriza, a esta mezcla de polvos se le conoce como mezcla cruda. La mezcla cruda se transporta a silos de mezclado en seco, ahí se almacena mientras pasa al precalentador. El precalentador, por medio de gases calientes, suministra aproximadamente 40% de la calcinación total en la mezcla cruda antes de que pase al horno rotatorio. Al entrar en el horno rotatorio se alcanzan temperaturas de entre 1400°C y 1500°C que modifican químicamente la mezcla cruda, dando origen al clínker. Al salir del horno rotatorio, el clínker se enfría y se le adiciona una cantidad de yeso para regular el tiempo de fraguado, ambos son finamente molidos y almacenados. El ahora cemento Pórtland está listo para ser empaquetado y distribuido [37].

Las elevadas emisiones de carbono asociadas a la fabricación de cemento Pórtland se deben principalmente a la descarbonatación de las materias primas y la combustión de los combustibles fósiles utilizados en el proceso. La quema de combustibles fósiles contribuye aproximadamente con el 40 % de las emisiones totales de CO₂ generadas durante la producción de cemento, mientras que el porcentaje restante se origina principalmente en la descomposición de la piedra caliza (CaCO₃) durante el proceso de

calcinación [38], [39]. Esta reacción térmica provoca la transformación del carbonato de calcio en óxido de calcio (CaO), liberando CO₂ como subproducto.

Ante este escenario, surge la necesidad de desarrollar y utilizar materiales cementantes alternativos que presenten una menor huella de carbono. Estos materiales buscan reducir las emisiones asociadas al proceso de producción, ya sea mediante el uso de subproductos industriales, la disminución del contenido de clínker o la implementación de rutas de síntesis menos intensivas en energía [37].

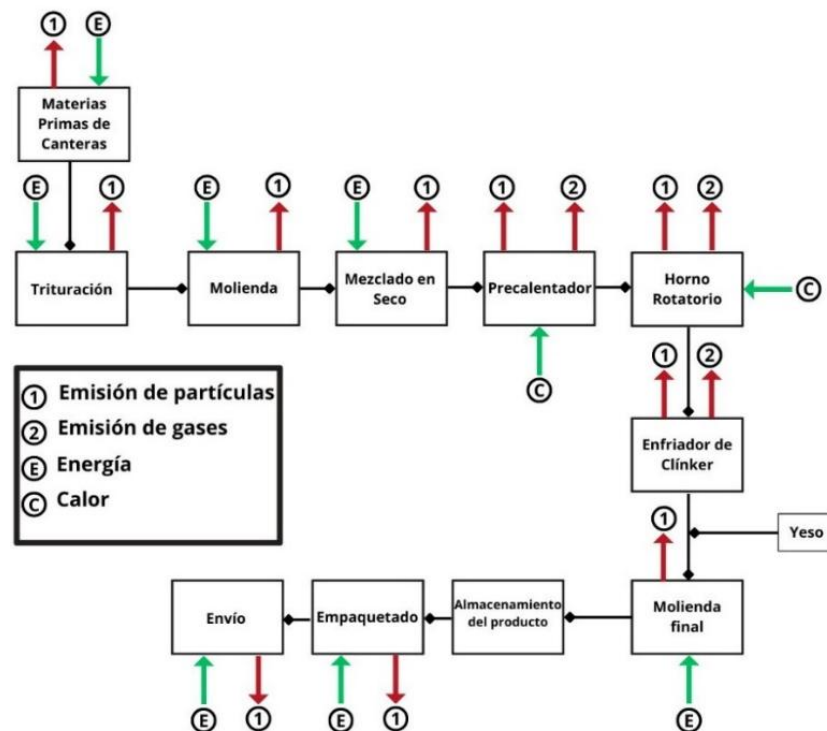


Figura 1 Diagrama de la producción de CP que muestra el consumo de energía y calor, así como las emisiones de gases y partículas [37].

2.2 El sulfato de calcio como cementante

Actualmente, el término yeso hace referencia al sulfato de calcio, es decir, al sulfato de calcio dihidratado (CaSO₄·2H₂O) y a la roca sedimentaria con la misma composición química. También se denomina yeso al polvo obtenido mediante calcinación y molienda, que al contacto con el agua tiene la capacidad de endurecer tras un proceso fisicoquímico. Por lo tanto, al emplear la palabra yeso se hace referencia a:

- El mineral.
- La roca sedimentaria.
- El polvo obtenido tras su procesamiento.
- El producto de hidratación.

El yeso es un material abundante en el planeta Tierra, los grandes volúmenes disponibles están relacionados a su origen geológico. La evaporación total o parcial de mares y lagos salados a través del tiempo, propició la formación de minerales cristalinos en el fondo, entre ellos, el yeso. La dureza en este mineral ronda los 1.5-2.0 en la escala de Mohs y tiene una gravedad específica de 2.3, su aspecto visual consta de una roca con cristales tubulares blancos o incoloros [21]. Comúnmente contiene impurezas de arcilla, pizarra, anhidrita, creta, dolomita, sílice y hierro, que pueden alterar su color entre gris, marrón, rojo o rosa como se observa en la Figura 2.



Figura 2 Yeso mineral de distintas tonalidades, el color blanco e incoloro denota la alta pureza del material, las tonalidades rojas indican impurezas de arcillas [40].

El procesamiento del mineral para poder ser utilizado como cementante, es relativamente simple, solo necesita una calcinación y trituración. Algunos registros del uso de yeso como material de construcción datan de 6000 A.C. en Çatal Huyuk, Turquía y los egipcios lo utilizaron entre 4000 a 2000 A.C. [41]. Por su parte, los romanos aprovecharon su plasticidad, coste reducido y rápida aplicación para imitar formas y colores de otros materiales que eran más costosos y lentos de trabajar, mientras que durante la Edad Media su uso fue poco o nulo, recuperando su aplicación arquitectónica en Europa con el Renacimiento.

Actualmente, el yeso se utiliza como un material de acabados y decoración arquitectónica. Su uso se ve limitado a interiores o ambientes secos por el deterioro que le genera la exposición a la humedad debido a su alta disolución de hasta 2 g/L [12]. También se fabrican paneles de yeso, consisten en láminas de yeso cubierto por papel reciclado para la protección del núcleo. Los paneles permiten realizar formas de diseño complejo, son ampliamente utilizados en la fabricación de plafones, muros divisorios, repisas y celosías. Las propiedades del panel pueden modificarse y ofrecer características como: resistencia al fuego, resistencia a la humedad, entre otros [42].

En su forma mineral, el sulfato de calcio dihidratado (DH) o yeso dihidratado, contiene 2 moléculas de agua ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$). Cuando el DH se expone a temperaturas entre los 120-180°C pierde 75% de agua ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) y se convierte en hemihidrato (HH). Si el HH tiene contacto con agua, se rehidrata e inicia un proceso de fraguado y endurecimiento que conlleva a una transición de HH a DH [12]. El cambio de hidratación entre DH a HH se ilustra en la Figura 3.

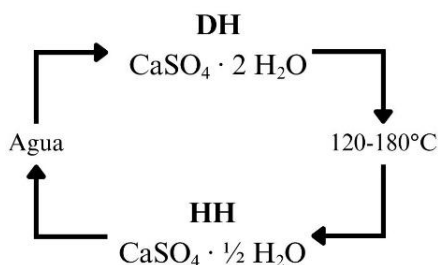


Figura 3 Transición de fase Dihidrato (DH) a Hemihidrato (HH).

2.3 Disponibilidad y obtención de sulfato de calcio

El sulfato de calcio empleado en la formulación de materiales cementantes puede obtenerse a partir de distintas fuentes. La más común es el yeso natural, que se extrae de yacimientos minerales formados geológicamente y explotados mediante actividades mineras. Posteriormente, el material extraído se somete a un proceso de calcinación, mediante el cual se elimina parcialmente el agua de cristalización para producir fases con propiedades cementantes, como se explicó previamente en la Sección 2.2.

Otra fuente importante corresponde al yeso reciclado, el cual se recupera de residuos provenientes de la construcción y demolición, como paneles de yeso, moldes y otros productos elaborados con este material. El interés por reutilizar estos residuos de yeso se debe principalmente a que su composición química se mantiene prácticamente estable a lo largo de los ciclos de uso y reprocesamiento [43]. Durante su aplicación, el yeso experimenta un proceso de hidratación, mientras que para su reutilización puede someterse nuevamente a calcinación, lo que permite reincorporarlo al ciclo de producción [44].

Además, existen fuentes de origen industrial, entre las que se encuentra el fosfoyeso, subproducto generado durante la producción de ácido fosfórico en la industria de fertilizantes fosfatados [44]. En general, el fosfoyeso está constituido mayoritariamente por sulfato de calcio dihidratado, que representa más del 90 % de su composición, acompañado por distintas cantidades de impurezas [44], [45], [46]. Este subproducto ha despertado un interés creciente como fuente alternativa de sulfato de calcio para la elaboración de materiales cementantes. Su aprovechamiento no solo permite valorizar un residuo industrial, sino que también contribuye a reducir la acumulación de desechos y el consumo de yeso natural.

De manera similar, el fluoryeso es un residuo químico de origen industrial que se genera durante la producción de ácido fluorhídrico, como resultado de la reacción entre la fluorita y el ácido sulfúrico [48][47]. En este proceso, por cada kilogramo de ácido fluorhídrico producido se generan aproximadamente 4 kg de fluoryeso como subproducto [47], [48], [49], [50]. Los aglutinantes base fluoryeso presentan un comportamiento reológico que requiere menores cantidades de agua en comparación con el hemihidrato convencional [50]. Esta condición contribuye a mejorar la resistencia del material una vez endurecido, por ello, los sistemas base fluoryeso tienden a exhibir mejores propiedades mecánicas que aquellos a partir de yeso mineral o fosfoyeso.

2.4 Anhidrita

El sulfato de calcio existe en distintas fases y formas estructurales. En presencia de agua se producen 3 fases cristalinas con un grado de hidratación distinto: HH, DH y

anhidrita (AH), la forma anhidra del sulfato de calcio (CaSO_4). En la Tabla 1 se muestran las distintas fases en el sistema $\text{CaO-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ y sus características.

Tabla 1 Descripción general de las fases del sulfato de calcio[12].

Nivel de hidratación	Designación	Símbolo	Forma cristalina	Estabilidad termodinámica
Anhidrita (CaSO_4)	Anhidrita alta temperatura	A-I	Cúbica	$>1180^\circ\text{C}$
	Anhidrita insoluble	A-II	Rómbica	$<1180^\circ\text{C}$
	α -Anhidrita soluble	A-III α	Hexagonal	Metaestable a cualquier temperatura
	β -Anhidrita soluble	A-III β		
Hemihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$)	α -Hemihidrato	α -HH	Ortorrómbica	Metaestable a cualquier temperatura
	β -Hemihidrato	β -HH		
Dihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$)	Dihidrato (yeso)	DH	Monoclínica	$<45^\circ\text{C}$

El DH es estable hasta 45°C , a partir de esta temperatura inicia a perder agua hasta que su red cristalina colapsa y se transforma en HH que posee una red cristalina distorsionada. La temperatura necesaria para obtener HH varía dependiendo del tipo de secado, si se realiza en condiciones secas bastan $120\text{-}180^\circ\text{C}$ para obtener βHH , si el calentamiento es en húmedo se requieren $105\text{-}135^\circ\text{C}$ para tener αHH . Ambos tipos de hemihidrato al tener contacto con el agua se hidratan rápidamente e inician su proceso de fraguado, la diferencia entre ellos es el tipo de secado que tuvieron. Si las temperaturas continúan aumentando el HH se transforma en AH, a los $150\text{-}300^\circ\text{C}$ se obtiene $\text{AH-III}\beta$ y a $110\text{-}220^\circ\text{C}$ $\text{AH-III}\alpha$, para el secado en seco y en húmedo, respectivamente. Este tipo de anhidrita se conoce como “anhidrita soluble” es un material altamente higroscópico, reacciona con el vapor de agua presente en el aire para convertirse en HH y

posteriormente, formar DH al tener contacto con agua. A temperaturas mayores a 300°C se obtiene AH-II o “anhidrita insoluble”, presenta una reactividad muy baja, prácticamente nula, por lo que, es necesaria la presencia de un activador que acelere su proceso de hidratación. Temperaturas superiores a los 600°C generan una disociación térmica del sulfato de calcio, separándolo en óxido de calcio y trióxido de azufre como se ilustra en la siguiente expresión [12]:



Si la temperatura se eleva a más de 1180°C se obtiene AH-I, la Figura 4, muestra las transiciones entre reacciones de hidratación y deshidratación en el sulfato de calcio.

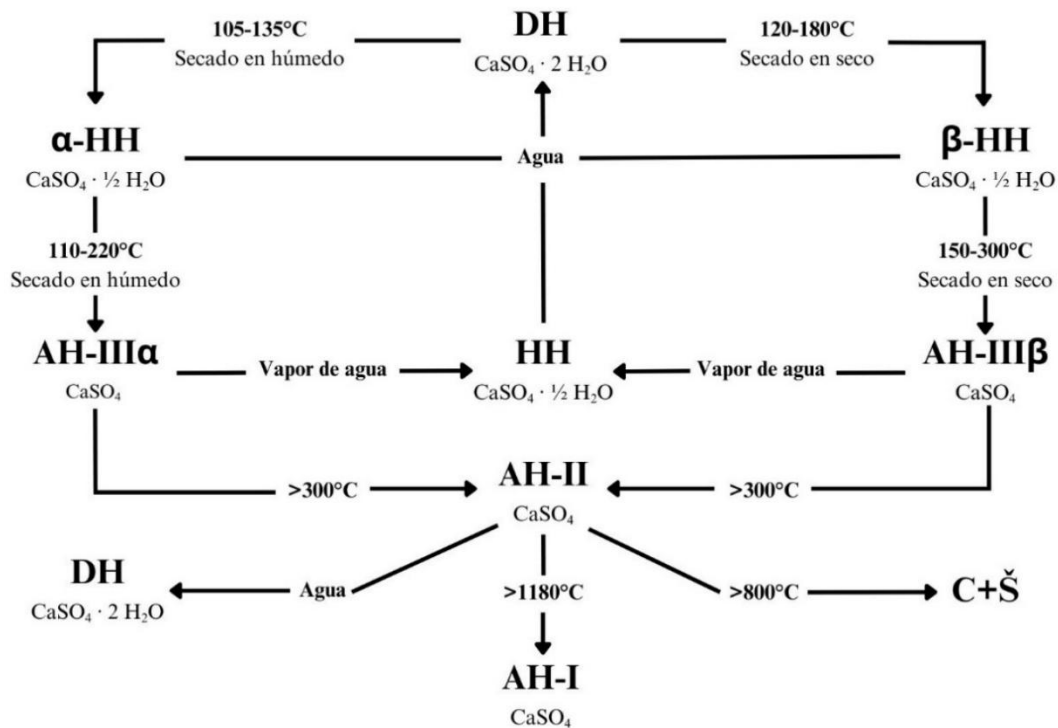


Figura 4 Transición de fases en la hidratación y deshidratación del sulfato de calcio[12].

A pesar de las diversas ventajas asociadas al uso del yeso como material cementante, entre las que destacan su baja temperatura de síntesis, su amplia disponibilidad y la posibilidad de obtenerlo a partir de fuentes naturales, industriales y recicladas, este material presenta ciertas limitaciones que condicionan su uso. Entre las principales se encuentran su relativamente baja resistencia mecánica y su alta solubilidad

en agua, factores que pueden afectar la durabilidad y el desempeño del material en condiciones de servicio. En este contexto, surge el interés por modificar o mejorar estos parámetros mediante la combinación con otros materiales cementantes.

2.5 Materiales cementantes suplementarios

Los materiales cementantes suplementarios (MCS) son polvos solubles silíceos, aluminosilíceos o aluminosilíceos cálcicos que se utilizan como sustitutos parciales de cemento Pórtland en mezclas de concreto [51]. Entre los MCS se distinguen 2 tipos de materiales:

- Materiales cementantes, aquellos que poseen actividad hidráulica y son capaces de desarrollar productos de hidratación de manera independiente como el cemento Pórtland, escoria de alto horno, cementos de aluminatos cálcicos, escorias de fósforo, entre otros.
- Materiales puzolánicos, de acuerdo con ASTM C595, una puzolana se define como “un material silíceo o silíceo-aluminoso, que en sí mismo posee poco o ningún valor cementante pero que, en forma finamente dividida y en presencia de humedad, reaccionará químicamente con hidróxido de calcio a temperaturas ordinarias para formar compuestos que poseen propiedades cementantes” [52]. Las puzolanas pueden clasificarse en naturales y artificiales. Entre las naturales se encuentran materiales como el vidrio volcánico, las cenizas volcánicas y otros compuestos ricos en sílice. Las artificiales incluyen la ceniza de cáscara de arroz, así como subproductos industriales, tales como las cenizas volantes y el humo de sílice.

La principal distinción entre un material cementante y uno puzolánico radica en su composición química. Como se ilustra en la Figura 5, dicha diferencia se representa mediante un diagrama ternario $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, en el cual se delimitan las regiones características correspondientes a materiales como la piedra caliza, el cemento Portland, la escoria de alto horno, la ceniza volante, el metacaolín y el humo de sílice.

Estos materiales son especialmente apreciados por su contribución a mitigar el impacto ambiental al disminuir el consumo de energía, reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, dar salida a residuos industriales y minimizar la explotación de recursos naturales no renovables en el ámbito de la construcción. No obstante, la investigación y el desarrollo de MCS no se limitan únicamente a la optimización del ahorro energético; también se enfocan en incrementar su reactividad, identificar nuevas fuentes aprovechables y diseñar propiedades específicas que permitan su aplicación en usos particulares dentro del sector de la construcción.

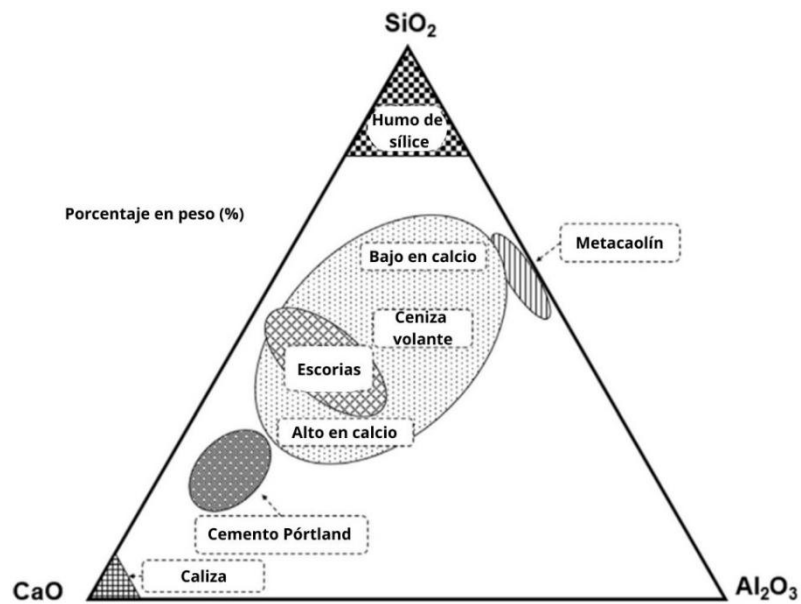


Figura 5 Diagrama ternario $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ de piedra caliza y MCS [53].

2.5.1 Escoria de alto horno

La American Society for Testing Materials (ASTM) define la escoria de alto horno (EAH) como la formación por fusión a temperaturas superiores a 1500 °C de la caliza y otros fundentes con los residuos de la fuente de carbono y los componentes no metálicos del mineral de hierro en el proceso de un alto horno [54]. Hay dos procesos para la producción de acero: fabricación de acero con oxígeno en un alto horno, comúnmente utilizada para elaborar productos planos y la fabricación de acero con arco eléctrico, centrada en la obtención de productos largos. La acería con alto horno es la principal fuente de producción mundial, representa un 75% de la producción total de acero [55].

En el proceso de un alto horno se utilizan capas alternas de coque como principal reductor, mineral de hierro como componente ferroso y piedra caliza como fundente. Se inyecta calor al horno mediante chorros de aire precalentado a más de 1250 °C, gasificando el coque y generando gases de reacción que alcanzan temperaturas mayores que 2000 °C. En este proceso el coque se consume y el calor generado por los gases se utiliza para fundir la carga ferrosa, el hierro fundido se asienta en el fondo del horno disminuyendo el volumen de la carga ferrosa. Como consecuencia del movimiento de los gases, se generan distintas temperaturas en el horno que delimitan áreas de reacción como se puede observar en la Figura 6.



Figura 6 Proceso de obtención de EAH en un alto horno [55].

Durante el proceso de fusión en el alto horno, al combinarse el mineral de hierro con coque y piedra caliza, se obtienen dos productos principales: hierro líquido y escoria fundida. La escoria flota sobre la superficie del hierro, debido a su baja densidad [56]. La Figura 7 ilustra esquemáticamente la fundición de la carga ferrosa en la zona cohesiva del alto horno, siendo justo el área limítrofe entre el hierro líquido y la EAH. Esta escoria está compuesta principalmente por silicatos y alúmina provenientes del mineral de hierro, junto con ciertos óxidos derivados de la caliza incorporada en la mezcla.

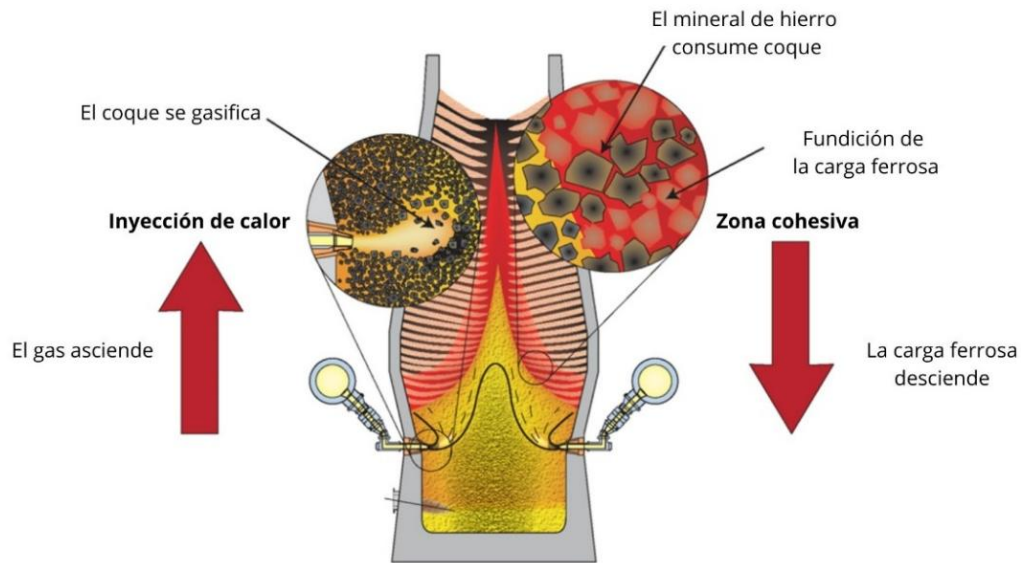


Figura 7 Proceso de fundición de la carga ferrosa en el alto horno [55].

La escoria fundida puede solidificarse en dos formas distintas según su velocidad de enfriamiento: una fase cristalina, que se forma cuando el enfriamiento ocurre de manera lenta, y una fase amorfa o vítrea, que resulta del enfriamiento rápido de la escoria [57]. La escoria cristalina tiene baja o nula reactividad química y carece de propiedades cementantes. Para que la escoria pueda ser útil en la fabricación de materiales cementantes debe de ser enfriada rápidamente mediante chorros de agua a presión, a este proceso se le conoce como granulación. Este enfriamiento instantáneo da lugar a la formación de partículas granulares, generalmente con un tamaño inferior a 5 mm. Al impedir la cristalización durante el enfriamiento, se evita el desarrollo de estructuras cristalinas grandes, lo que da como resultado un material principalmente amorfo, compuesto aproximadamente en un 95 % por aluminosilicatos de calcio no cristalinos [56]. La naturaleza amorfa es responsable de las propiedades cementantes en la escoria. Exhibe propiedades hidráulicas latentes, es decir, por sí sola su reactividad en agua es muy baja, pero puede acelerarse mediante un proceso de activación. La activación de la escoria se puede fomentar con molienda mecánica, adición de activador químico o por incremento de la temperatura de curado [58].

Tabla 2 Composición química en óxidos de la EAH y HS, porcentajes en masa [53].

	Escoria de alto horno (EAH)	Humo de sílice (HS)
Referencia	[59], [60], [61]	[59][62], [63], [64], [65], [66]
CaO (%)	29.0-43.7	0.0-0.8
SiO ₂ (%)	30.0-40.0	>85
Al ₂ O ₃ (%)	6.0-19.3	0.0-1.1
Fe ₂ O ₃	0.1-2.5	0.0-2.0
MgO	0-19.0	0.0-4.5
K ₂ O	0.3-0.5	0.0-1.3
Na ₂ O	0.0-1.2	0.0-1.3
SO ₃	1.0-4.0	0.0-1.3
Pérdida por ignición (%)	0.1-1.7	0.0-2.8

La morfología de la escoria de alto horno consta de partículas angulares de un tamaño promedio entre los 13.8-22.2 μm , cuenta con un área superficial de 350-650 m^2/kg y una gravedad específica de 2.20-2.30 [67], [68]. La Tabla 2 muestra la composición química en óxidos típicamente reportada para la escoria de alto horno y el humo de sílice. De acuerdo con la normativa ASTM C595 [52], se puede adicionar hasta un 95 % de EAH como cantidad máxima permitida.

2.5.2 Humo de sílice

El American Concrete Institute (ACI) define al humo de sílice como “sílice no cristalina muy fina producida en hornos de arco eléctrico como subproducto de la producción de silicio elemental o aleaciones que contienen silicio” [69]. El humo de sílice también es conocido como microsílíce, humo de sílice condensado, humo de sílice volatizado o polvo de sílice.

El humo de sílice se genera como subproducto durante la reducción térmica del cuarzo en hornos de arco eléctrico, proceso en el que se obtienen principalmente

aleaciones de silicio o ferrosilicio. En este procedimiento, el cuarzo de alta pureza se somete a temperaturas cercanas a los 2000 °C junto con agentes reductores como carbón, coque o astillas de madera, con el fin de remover el oxígeno. La aleación fundida se acumula en la base del horno, mientras que el cuarzo, al ser reducido, libera vapor de monóxido de silicio. Este vapor asciende, se oxida y luego se condensa en forma de microesferas de sílice amorfa (SiO_2). El humo resultante es extraído mediante sistemas de ventilación forzada que conducen los gases a través de un sistema de separación compuesto por un pre-colector y un ciclón, que remueven partículas gruesas no quemadas, antes de dirigirlo finalmente a filtros de mangas especializados donde se recolecta el material fino [70]. Este proceso se ilustra esquemáticamente en la Figura 8.

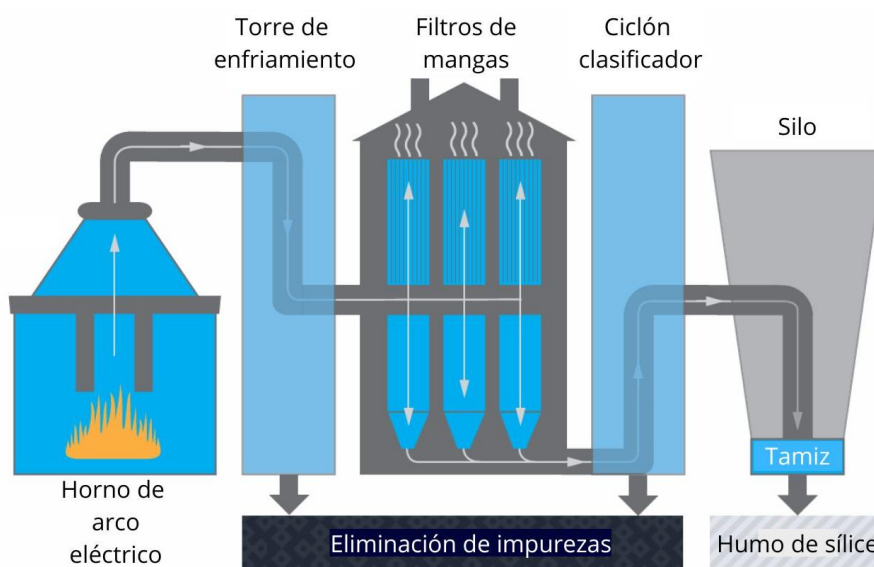


Figura 8 Proceso de obtención de humo de sílice [70].

Generalmente, el humo de sílice es un polvo de color gris, sin embargo, su tono puede variar entre blanco a negro dependiendo del contenido de carbono dentro del horno [59]. Sus partículas tienen una forma esférica con un tamaño promedio de 0.1-0.3 μm , tiene un área superficial de 13000-30000 m^2/kg y una gravedad específica de 2.20-2.30 [59], [63], [65], [66], [67], [68], [71]. De acuerdo con los datos presentados en la Tabla 2, más del 85 % del contenido del humo de sílice corresponde a dióxido de silicio, lo cual le confiere una elevada reactividad puzolánica. No obstante, la proporción de este óxido puede variar según el tipo de proceso industrial empleado. Por ejemplo, el humo de sílice

generado a partir de la producción de silicio metálico (con una pureza del 98 %) contiene entre un 87 % y 98 % de dióxido de silicio, mientras que el obtenido mediante la fabricación de aleaciones de ferrosilicio al 50 % presenta un contenido aproximado del 74 % [53].

CAPÍTULO 3. ANTECEDENTES

3.1 Cementantes con base en sulfato de calcio

Ante la necesidad de encontrar alternativas al uso de cemento Portland en determinadas aplicaciones, se ha impulsado el desarrollo de materiales cementantes basados en sulfato de calcio. Si bien existen propiedades y requerimientos técnicos que aún dificultan la sustitución total del cemento Portland, se han identificado aplicaciones de menor exigencia donde estos materiales resultan viables. No obstante, el yeso presenta limitaciones importantes, entre las que destacan su solubilidad en agua y su baja resistencia mecánica, derivada de su relativa suavidad. Con el objetivo de superar estas desventajas, diversos estudios han explorado su modificación y mejora, generando información relevante sobre parámetros como resistencia, estabilidad dimensional e impermeabilidad en compuestos formulados a partir de este material.

Una de las primeras estrategias propuestas para mitigar las limitaciones del yeso consistió en la elaboración de mezclas con contenidos de hasta 60 % de yeso y 40 % de cemento Portland. No obstante, en un periodo inferior a tres años, el material presentó expansiones heterogéneas y fenómenos de descamación, aun cuando se emplearon distintos métodos de curado [14]. El trabajo de Pelletier [72] se centró en el estudio del mecanismo de hidratación en compuestos de cemento Portland y sulfato de calcio, evaluando la influencia del tipo de sulfato de calcio empleado, ya sea hemihidrato o anhidrita. Los resultados evidenciaron que la anhidrita presenta una velocidad de disolución menor en comparación con el hemihidrato, lo que retrasa la formación de etringita. Como consecuencia, se favorece la generación de hidratos amorfos antes del inicio de la formación de etringita. Wang y colaboradores [73] investigaron el efecto del humo de sílice en mezclas de aluminato tricálcico (C_3A) con distintos porcentajes de yeso. Los resultados mostraron que el humo de sílice modifica la hidratación del sistema C_3A -yeso debido a la carga negativa de sus partículas, que favorece la adsorción de complejos $Ca-S$ e iones Ca^{2+} . En sistemas con 10 % de yeso, el humo de sílice puede actuar como sitio de nucleación para la formación de productos de hidratación. En contraste, concentraciones de 30 % y 86 % de yeso, la adsorción de complejos $Ca-S$ por parte del

humos de sílice altera el efecto regulador del yeso sobre la hidratación del C_3A , bloqueando sitios reactivos y contribuyendo al retraso del desarrollo de la etringita.

3.1.1 Propiedades de los cementantes con base en sulfato de calcio

Con el paso del tiempo, los materiales basados en sulfato de calcio han sido modificados para mejorar su desempeño y ampliar sus aplicaciones en la construcción. Guerra y colaboradores [9] evaluaron el comportamiento de una matriz basada en anhidrita sintetizada a partir de residuos de yeso, incorporando escoria granulada de alto horno y humos de sílice como materiales complementarios. Como activadores alcalinos emplearon $Ca(OH)_2$ y K_2SO_4 ; no obstante, el sistema contenía además hasta un 5 % de cemento Portland. Los resultados mostraron que la incorporación de escoria y humos de sílice favoreció el desarrollo de las propiedades mecánicas y mejoró la resistencia a la disolución en condiciones húmedas. Las mezclas alcanzaron resistencias a la compresión de hasta 20 MPa, por lo que los autores plantearon su potencial aplicación en la fabricación de elementos de mampostería. Asimismo, se confirmó la formación de etringita, la cual ejerció un efecto densificante sobre la matriz, ya que las mezclas con mayor contenido de este compuesto desarrollaron las resistencias a compresión más elevadas. Adicionalmente, la expansión registrada fue inferior al 0.02 % y no se observaron fisuras durante el periodo de evaluación.

González y colaboradores [15] evaluaron la influencia de la incorporación de humos de sílice, carbonato de calcio y carburo de silicio en una matriz cementante compuesta por escoria de alto horno y anhidrita obtenida a partir de yeso comercial. Como activadores químicos emplearon cemento Portland, $Ca(OH)_2$ y K_2SO_4 . Los resultados mostraron que las tres adiciones favorecieron el incremento de la resistencia a compresión, sin embargo, la mezcla con 5 % de humos de sílice alcanzó el mejor desempeño mecánico, registrando resistencias de hasta 22 MPa a los 28 días. No obstante, contenidos superiores de humos de sílice ocasionaron una disminución de la resistencia, atribuida a la interferencia de este material en las reacciones de hidratación de la anhidrita. Asimismo, las formulaciones con humos de sílice presentaron expansiones cercanas a 0.06 %, mientras que los sistemas con las otras adiciones alcanzaron valores aproximadamente de 0.11 %.

Los autores atribuyeron este comportamiento a la reacción puzolánica del humo de sílice, la cual promueve la formación de gel C-S-H y la densificación de la matriz, limitando los espacios disponibles para la nucleación y crecimiento de la etringita. Estos resultados evidencian que la dosificación de humo de sílice desempeña un papel determinante en la optimización de las propiedades mecánicas y volumétricas del sistema.

Evaluando el efecto de la incorporación de yeso en sistemas cementantes con cemento Portland y escorias, Han y colaboradores [74], observaron que esta adición favorece el desarrollo de la resistencia a compresión durante los primeros 3 y 7 días de curado. Este comportamiento se atribuyó a una mayor formación de etringita, lo que promovió el incremento de los productos de hidratación y la densificación de la matriz. No obstante, a edades superiores a 90 días, la etringita generada en etapas tempranas ocupó parte del espacio disponible dentro del sistema, limitando la hidratación posterior de la escoria y reduciendo la formación de gel C-S-H. Con esto se demuestra que el yeso desempeña principalmente una función de acelerante de las reacciones iniciales de hidratación, más que de promotor de resistencia en edades avanzadas.

Tras diversos estudios en pastas y morteros elaborados con sistemas basados en sulfato de calcio y escoria de alto horno, Magallanes y colaboradores [32] ampliaron esta línea de investigación hacia la fabricación de concreto hidráulico. En su estudio, evaluaron concretos compuestos por sulfato de calcio, escoria de alto horno y materiales puzolánicos, utilizando como fuente de sulfato de calcio hemihidrato de yeso natural o fluoranhidrita residual. Las mezclas elaboradas con fluoranhidrita alcanzaron resistencias a compresión de hasta 31.9 MPa a los 360 días, mientras que aquellas fabricadas con hemihidrato desarrollaron 20.5 MPa. Esta diferencia fue atribuida a las características de hidratación de cada precursor. En los sistemas con hemihidrato, la rápida conversión a yeso dihidratado favoreció el endurecimiento inicial y formación temprana de productos de hidratación. En contraste, la fluoranhidrita residual, debido a su menor solubilidad y reactividad inicial, liberó sulfatos de manera más gradual, permitiendo una hidratación sostenida de la escoria y las puzolanas. Como consecuencia se promovió una formación continua de geles C-S-H. Los análisis microestructurales evidenciaron que, independientemente de la fuente de sulfato de calcio, los cristales de yeso fueron

recubiertos por los productos de hidratación de la escoria, reduciendo su susceptibilidad a la disolución y mejorando la estabilidad de la matriz. Se identificó la presencia de etringita a partir de los 7 días, sin que se generara expansión o fisuración, sin embargo, los sistemas con humo de sílice no mostraron formación de etringita. Los resultados evidenciaron que la fluoranhidrita residual es una alternativa viable para la fabricación de concretos basados en sulfato de calcio y escoria de alto horno, al desarrollar mayores resistencias mecánicas que el hemihidrato de yeso convencional y promover el aprovechamiento de subproductos industriales.

3.1.2 Reactividad de los cementantes con base en sulfato de calcio

Magallanes [75] analizó los productos de hidratación, la microestructura y la estabilidad de mezclas formuladas con escoria de alto horno y sulfato de calcio, ya sea en forma de hemihidrato o anhidrita. Los resultados mostraron que las mezclas con anhidrita alcanzaron mayores resistencias a la compresión en comparación con aquellas que contenían hemihidrato, lo cual se atribuye a una configuración microestructural más favorable. La Figura 9, ilustra que la incorporación de humo de sílice (SF) produjo la microestructura más refinada entre las mezclas evaluadas. En particular, las mezclas con humo de sílice presentan menor cantidad de vacíos visibles, sin embargo, la mezcla con anhidrita exhibe una matriz aparentemente más compacta, lo que sugiere un mayor grado de densificación.

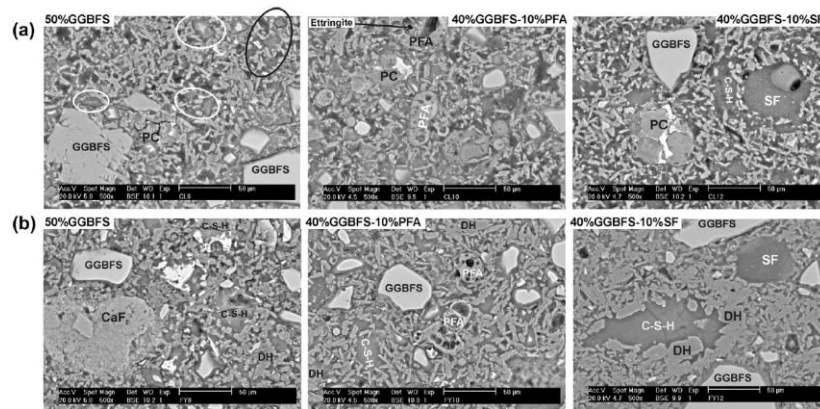


Figura 9 Micrografías 500X de pastas curadas bajo agua a 20 °C durante 600 días; (a) 50 % de yeso comercial, (b) 50 % de anhidrita. Abreviaturas; PC-cemento Portland, DH-dihidrato, PFA-ceniza volante, GGBFS-escoria de alto horno [75].

3.2 Activación alcalina

La activación alcalina corresponde al proceso químico mediante el cual un aluminosilicato sólido, denominado precursor, reacciona en un medio altamente alcalino generado por un activador alcalino. Como resultado de esta reacción, se forma un aglutinante endurecido constituido por una combinación de fases hidratadas de aluminosilicatos y/o aluminosilicatos alcalinotérreos [76]. Por consiguiente, un sistema activado alcalinamente está integrado por un precursor de carácter cementante o puzolánico y un activador alcalino, como se ilustra en la Figura 10.

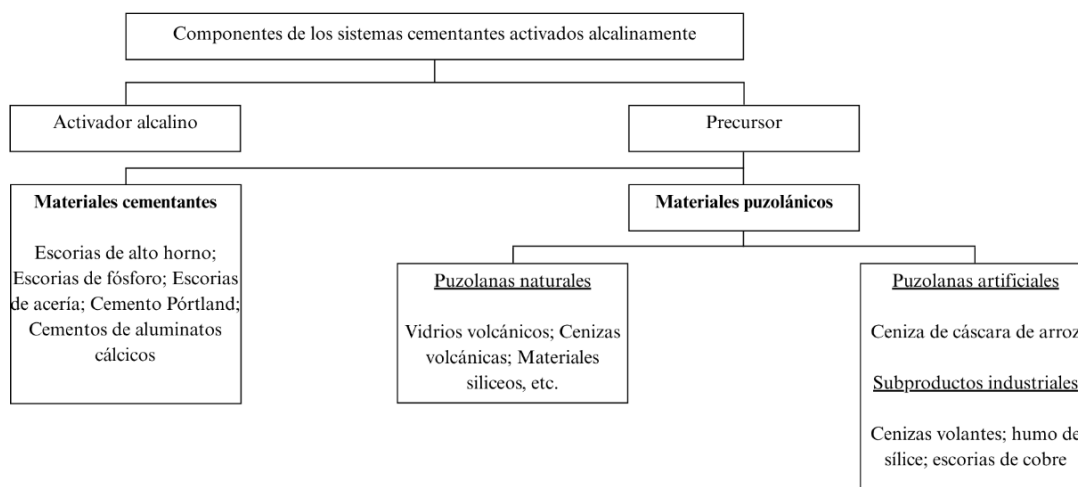


Figura 10 Componentes de los sistemas activados alcalinamente [77]

La producción de sistemas activados alcalinamente puede llevarse a cabo mediante dos vías: sistemas monocomponentes, en los que un polvo seco se mezcla únicamente con agua, y sistemas bicomponentes, que incorporan un activador en estado líquido.

3.2.1 Activación de anhidrita

Diversas investigaciones han propuesto que la activación de la anhidrita ocurre a través de la generación de sales inestables durante la hidratación. Estas sales se originan por la acumulación de partículas coloidales procedentes de los activadores sobre la superficie de las partículas de anhidrita (CaSO_4) presentes en una solución insaturada. Como consecuencia, se crean sitios potenciales de nucleación alrededor de los cuales se

inicia la cristalización cuando la solución alcanza un estado de sobresaturación. Posteriormente, las sales se disocian liberando distintos iones, entre ellos Ca^{2+} , SO_4^{2-} e iones provenientes de los activadores, los cuales favorecen la incorporación de agua a la anhidrita y promueven la formación de estructuras cristalinas. Los activadores desempeñan un papel fundamental al incrementar la velocidad de disolución de la anhidrita, favoreciendo así la transformación hacia yeso dihidratado mediante un mecanismo de disolución-nucleación[78]. El mecanismo de disolución-nucleación asociado a la hidratación de la anhidrita se presenta en la Figura 11.

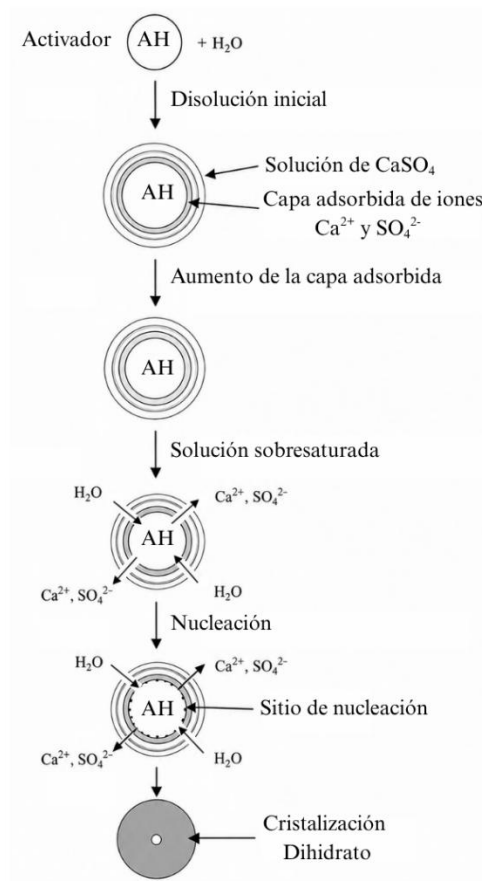


Figura 11 Esquema de disolución-nucleación de la anhidrita (AH), adaptado de [79].

Singh [80] evaluó el efecto activador del K_2SO_4 en el proceso de hidratación de la anhidrita. Mediante espectroscopía de rayos X por dispersión de energía se confirmó la adsorción de K_2SO_4 en la superficie del CaSO_4 . Asimismo, se identificó la presencia de iones K^+ , Ca^{2+} y SO_4^{2-} , ilustrado en el recuadro 1 de la Figura 12.

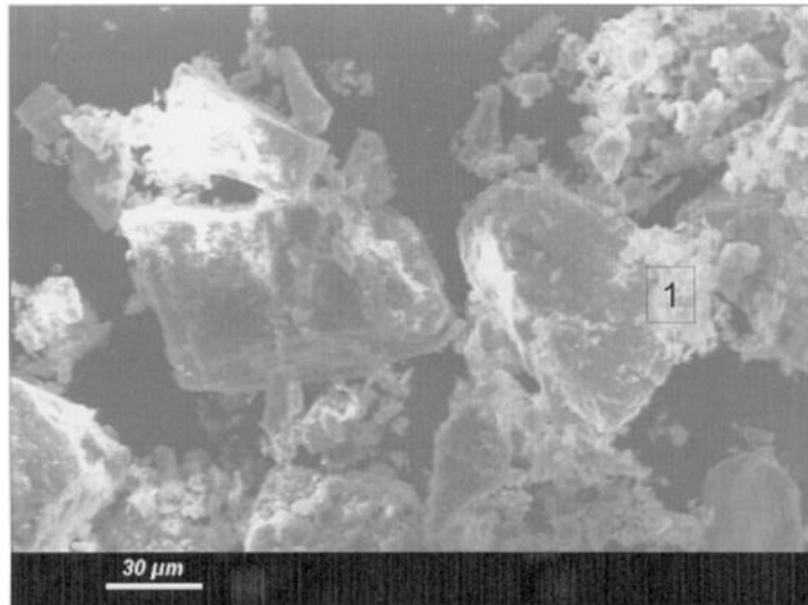


Figura 12 CaSO₄ hidratado durante 5 minutos en presencia de 1.0 % de K₂SO₄ [80].

3.2.2 Activación de escoria

La activación alcalina de la escoria de alto horno constituye un mecanismo complejo que inicia con la ruptura de la estructura vítrea y continúa con la formación de productos de hidratación mediante procesos de policondensación y cristalización [81], [82], [83], [84]. La solubilidad de la sílice presente en la escoria depende directamente del pH de las soluciones activadoras. En el intervalo de pH entre 3 y 11, la solubilidad permanece relativamente baja; sin embargo, aumenta de manera significativa en medios altamente ácidos (pH<3) y fuertemente alcalinos (pH>11). En medios ácidos, aunque la escoria se disuelve con mayor facilidad, los productos de hidratación son inestables y no forman una estructura sólida y continua. Por el contrario, en condiciones alcalinas se favorece tanto la disolución como la formación de hidratos estables, lo que mejora progresivamente las propiedades cementantes del material.

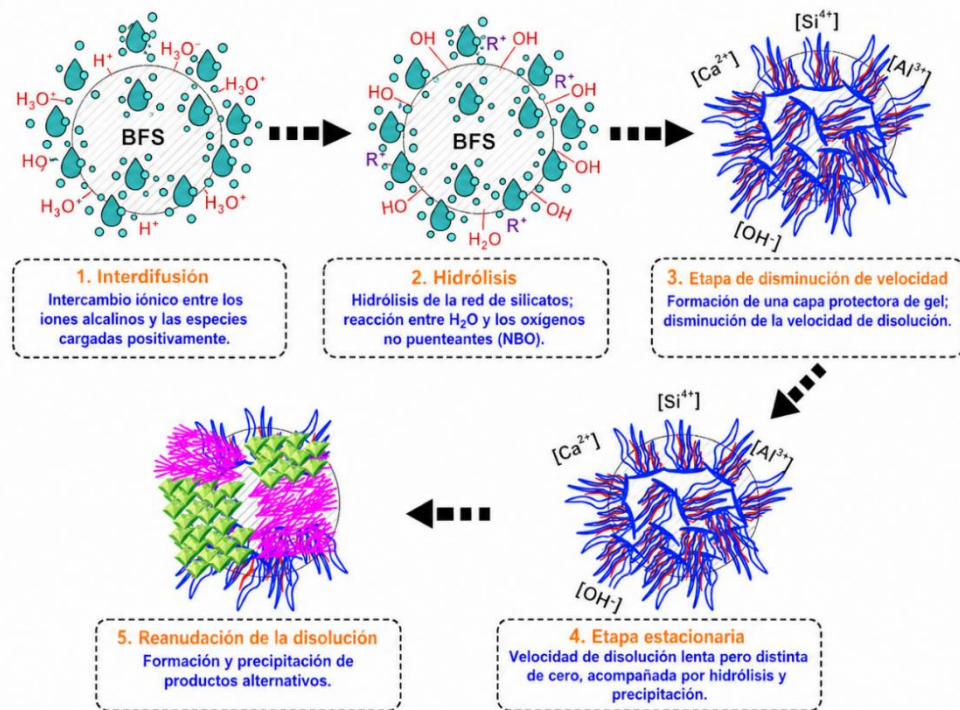


Figura 13 Mecanismo de activación alcalina de la escoria de alto horno [82].

El proceso de disolución de la escoria de alto horno, ilustrado en la Figura 13, comienza con una etapa de interdifusión, en la que los cationes modificadores de la red vítrea son intercambiados por protones presentes en la solución, lo que incrementa el pH y debilita la estructura del material. Posteriormente ocurre la hidrólisis de la red de silicatos, caracterizada por la ruptura de enlaces Si-O-Si y la liberación de especies solubles de silicio y aluminio. A medida que avanza la disolución, los productos liberados se reorganizan sobre la superficie de la partícula formando una capa de gel rica en sílice, la cual actúa como una barrera difusional y reduce la velocidad de reacción. En la etapa estacionaria, la disolución continúa de manera gradual mediante el transporte de especies a través de esta capa, estableciéndose un equilibrio entre la disolución y la precipitación de nuevos productos. Finalmente, la alteración de la capa protectora y la acumulación de especies disueltas favorecen la precipitación de productos hidratados, principalmente geles tipo C-S-H, lo que puede reactivar la disolución y contribuir al desarrollo de la microestructura y las propiedades cementantes del sistema.

CAPÍTULO 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Materiales

4.1.1 Sulfato de calcio

Como fuente de sulfato de calcio se utilizó yeso comercial marca Máximo de Yesera Monterrey producido a partir de yeso mineral, su fase reactiva es hemihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$). A partir de este yeso comercial, se sintetizó la fase anhidrita (CaSO_4) mediante un proceso de calcinación para retirar el agua contenida en el hemihidrato y obtener sulfato de calcio anhidro.

4.1.2 Escoria de alto horno

Se utilizó escoria de alto horno (EAH) obtenida como subproducto de la industria acerera Arcelor Mittal, ubicada en Lázaro Cárdenas, Michoacán, México. Para que la EAH se utilice como cementante tiene que ser reactiva, esta reactividad depende de su amorficidad, composición química y finura. La amorficidad se genera si en el proceso de producción la EAH se enfría rápidamente hasta temperaturas inferiores a 800°C , evitando que cristalice, de esta manera, se solidifica con una estructura vítrea [56]. Si se enfría lentamente por contacto con el aire se cristaliza y es inservible como material cementante.

Existen indicadores que a partir de la composición química de la EAH pretenden establecer la reactividad de ésta, como el índice de basicidad y el índice de hidraulicidad, donde el valor tendrá que ser mayor a 1 para una escoria básica y 1.4 para una escoria hidráulica, respectivamente. Partiendo de la composición química, es posible determinar la reactividad a través de calorimetría isotérmica midiendo el calor liberado en el proceso de hidratación, procedimiento actualmente normado. La finura se puede controlar con ciclos de molienda mecánica hasta llegar al tamaño adecuado. El cálculo de los índices, la medición de liberación de calor y los ciclos de molienda son descritos en el capítulo 5.1 (Caracterización de materiales).

4.1.3 Humo de sílice

Se utilizó humo de sílice del tipo comercial no densificado de la marca Norchem. El fabricante reporta en su ficha técnica un contenido de SiO_2 mayor que 93%, gravedad específica de 2.25 y un área superficial de $22.49 \text{ m}^2/\text{g}$ ($224,900 \text{ cm}^2/\text{g}$) [85], estos valores cumplen los requerimientos de la normativa ASTM C1240-20 [86]. Los valores emitidos por el fabricante fueron corroborados a través de las pruebas pertinentes y los resultados se muestran en el capítulo 5.2 (Caracterización de materiales).

4.1.4 Aditivos

Se utilizaron compuestos como activadores alcalinos de la anhidrita y escoria, así como, retardantes de la reacción de la AH en el proceso de mezclado, las especificaciones se describen a continuación:

Sulfato de potasio (K_2SO_4): Grado reactivo marca CTR Scientific, usado como activador de la AH y EAH. El fabricante informa un mínimo de pureza del 99%, con posibles impurezas de materia insoluble y cloruros sin superar el 0.01% de cualquiera de ellas.

Hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$): Grado reactivo marca CTR Scientific, usado como activador de la AH y EAH. El fabricante informa un mínimo de pureza del 95%, con posibles impurezas de carbonato de calcio, materia insoluble y cloruros sin superar el 3% de cualquiera de ellas.

Ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$): Grado reactivo, monohidratado, marca CTR Scientific, usado como retardante en el fraguado de la AH.

Agua destilada: Utilizada como agua de reacción en los sistemas de mezclas.

4.2 Fases experimentales

El desarrollo experimental se dividió en 6 fases, acorde a los objetivos específicos, iniciando con un acondicionamiento de materias primas, caracterización de materiales, determinación de la cantidad de activador, elaboración de mezclas, exposición a

tratamiento por temperatura o ciclos de humectación y secado y por último la correlación de resultados para la determinación de aplicaciones potenciales como lo ilustra la Figura 14. A continuación, se describen a detalle las fases de experimentación.

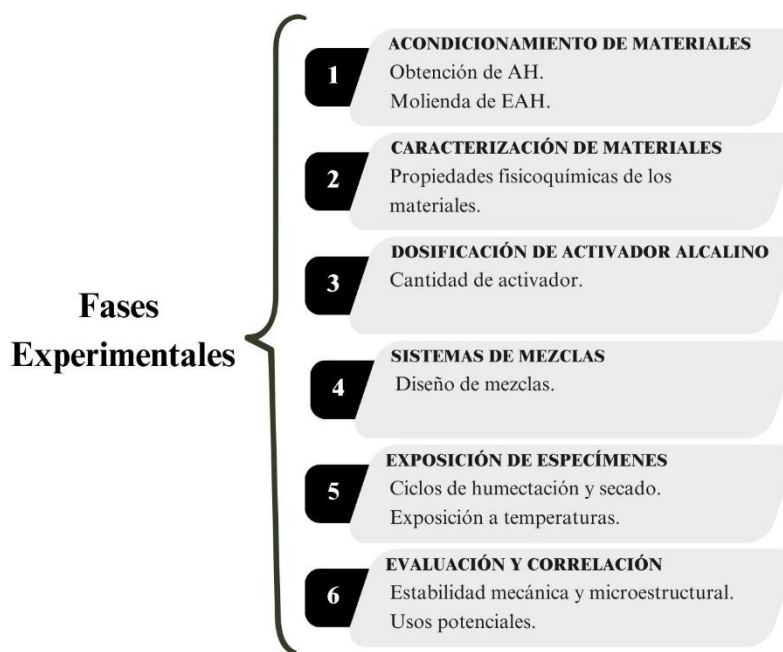


Figura 14 Fases experimentales.

4.2.1 Fase 1: Acondicionamiento de materiales

El objetivo de esta fase fue darle el tratamiento correspondiente al sulfato de calcio y la EAH, de modo que permitan una apta utilización como materiales cementantes. Como fuente de sulfato de calcio, se utilizó yeso mineral comercial hemihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) marca “MAXIMO” de yesera Monterrey. Para la obtención de anhidrita (CaSO_4) el yeso comercial se expuso a un proceso de calcinación en mufla eléctrica Thermo Scientific F30420C durante 6 horas a una temperatura de 500°C. Para corroborar que todo el sulfato de calcio calcinado es anhidrita y no hay presencia de hemihidrato, se realizó un análisis de difracción de rayos X, haciendo uso del difractómetro Malvern PANalytical Empyrean para identificar las fases mineralógicas presentes en el material.

Para la EAH fue necesario reducir su tamaño promedio de partícula, por lo que se realizó un proceso de molienda. El objetivo de la molienda fue obtener un tamaño máximo promedio de 45 μm y un área superficial Blaine entre 4000 – 6000 cm^2/g que cumpla con la recomendación de la Portland Cement Association (PCA) para escorias reactivas [7]. La molienda se realizó a través de un molino de bolas marca SWEquipos modelo DM-1, en una proporción de molienda de 5 kg de EAH con una carga de esferas de acero equivalente a 60 kg a una velocidad de 1200 rpm durante 4 horas. Cada 30 minutos se tomó una muestra de 10 gramos para determinar la distribución de tamaño de partícula haciendo uso de un equipo Microtrac S3500. Posteriormente, se calculó el área superficial de Blaine, haciendo uso de un aparato Blaine de acuerdo con lo indicado en ASTM C204-07 [87].

4.2.2 Fase 2: Caracterización de materiales

En esta fase se analizaron características propias de los materiales (EAH, AH y HS), su composición química, mineralógica y características físicas, haciendo uso de algunas técnicas de caracterización como: difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX), distribución de tamaño de partículas (DTP), área superficial Blaine y determinación de densidades. En DRX se utilizó un difractómetro Malvern PANalytical Empyrean para la identificación de fases cristalinas; en FRX se usó un espectrofotómetro de fluorescencia de rayos X marca PANalytical Epsilon 3-XL para la identificación de la composición química. En DTP se hizo uso del analizador de tamaño de partículas Microtrac S3500 para identificar el tamaño promedio de partícula. La determinación de las densidades para AH, EAH y HS se realizó de acuerdo con la norma ASTM C188-16 mediante el uso de un matraz Le Chatelier [88]. La densidad de la arena se realizó de acuerdo con lo estipulado en ASTM C128-07 por el método del picnómetro [89]. Por último, la determinación del área superficial conforme a ASTM C204-07 con el uso de un aparato Blaine [87]. Este parámetro es de interés para conocer la finura del material y en caso de la escoria, comprobar que el área superficial se encuentre en el rango de la recomendación por parte de PCA para escorias reactivas.

4.2.3 Fase 3: Dosificación de activador alcalino

La finalidad de esta fase fue determinar la reactividad hidráulica de la escoria de alto horno y la cantidad óptima de activador alcalino K_2SO_4 y $Ca(OH)_2$ para la activación de esta.

Inicialmente, se determinó la reactividad puzolánica de la EAH y el HS para obtener un valor de referencia del calor acumulado en las reacciones exotérmicas de activación basados en ASTM C1897-20 [90], esta normativa es comúnmente conocida como R3, por sus siglas en inglés: rápida, reproducible y confiable. Las pruebas estandarizadas actuales para determinación de reactividad puzolánica, dependiendo del método, pueden tardar desde 1 a 28 días, carecen de reproducibilidad y no son aplicables a todas las puzolanas. Por ejemplo, algunas de estas pruebas miden la reactividad en base a la resistencia a compresión que presenta una matriz de cemento Portland con una porción de material cementante añadido, sin embargo, la resistencia a compresión depende de más factores, como las condiciones de curado, fabricación de las probetas, entre otros, que pudieran interferir en esta determinación. El uso de R3 aísla la reacción del material cementante suplementario (MCS) y la reactividad se puede cuantificar a partir de la liberación de calor o el contenido de agua ligada. El procedimiento de R3 tiene una duración de 7 días, es aplicable a cualquier MCS y muestra valores de $R^2 > 0.85$ al correlacionar liberación de calor con resistencia a compresión de morteros fabricados con el MCS analizado. Mediante R3 se obtuvo el valor de reactividad puzolánica máxima de la EAH y el HS, debido a un ambiente idóneo de solución alcalina para su hidratación.

A través de calorimetría isotérmica es posible determinar la reactividad de un material en base a la liberación de calor y cinética de hidratación que presente. La liberación de calor y la cinética de hidratación fueron medidos a través un calorímetro isotérmico Calmetrix modelo I-Cal 4000 HPC. La reactividad de la EAH es muy lenta sino nula, por lo que, necesita la presencia de un activador que acelere el proceso a diferencia del HS que por la naturaleza propia del material es altamente reactivo. Partiendo del valor de reactividad obtenido en R3, se midió la reactividad de la EAH con distintas cantidades de activador, esta medición se basa en lo propuesto por ASTM C1897-20 [90], respetando la temperatura y la duración de la prueba, cambiando la solución alcalina por

la presencia única del agua, y las cantidades de activador. En la Tabla 3 se muestra la cantidad de activador utilizada en las cuatro réplicas, con una cantidad de escoria de 50g y relación A/C de 0.5 a una temperatura de 40°C. La dosificación óptima lo determinó el valor de reactividad puzolánica más cercano a lo obtenido en R3. Las cantidades de activador se mantuvieron fijos en todos los sistemas de mezclas.

Tabla 3 Dosificaciones de activadores alcalinos para activación de EAH.

	% porcentaje en masa	
	K ₂ SO ₄	Ca(OH) ₂
P1	1	2
P2	2	3
P3	3	4
P4	4	5

4.2.4 Fase 4: Sistemas de mezclas

En esta fase se fabricaron sistemas de mezclas de mortero con las dosificaciones contenidas en la Tabla 4. Se fabricaron cubos de mortero de 50 mm, utilizando arena sílica 20-40 con relación arena:cementante de 2.75:1 de acuerdo con ASTM C109/C-08 [91]. El mezclado se realizó empleando una mezcladora mecánica de 4.73 litros con el recipiente y la paleta previamente secos. Inicialmente se colocó la totalidad del agua de mezclado en el recipiente y posteriormente se incorporaron los materiales cementantes, mezclando a una velocidad baja de 140 ± 5 rpm durante 30 segundos. A continuación, se añadió gradualmente la arena durante un periodo de 30 segundos, manteniendo la misma velocidad de mezclado. Posteriormente, la mezcladora se detuvo y se ajustó a una velocidad media de 285 ± 10 rpm, continuando el mezclado durante 30 segundos. La mezcla se dejó reposar durante 90 segundos; durante los primeros 15 segundos se retiró el material adherido a las paredes del recipiente y se reincorporó a la mezcla. Finalmente, el proceso concluyó con un mezclado adicional de 60 segundos a una velocidad media de 285 ± 10 rpm.

El colado de las muestras se inició en un periodo no mayor a 2 minutos y 30 segundos después de finalizar el mezclado del mortero. Los moldes se llenaron en dos capas de espesor aproximadamente uniforme; cada capa se compactó manualmente mediante 32 golpes distribuidos en cuatro rondas de ocho golpes, alternando perpendicularmente la dirección del apisonado en cada ronda. La compactación se realizó aplicando la presión necesaria para asegurar el llenado uniforme de los moldes. Una vez compactada la segunda capa, se retiró el exceso de mortero y la superficie se niveló hasta quedar plana y al ras del borde superior del molde.

Tabla 4 Sistemas de mezclas.

Sistema	% porcentaje en masa		
	EAH	AH	HS
1	100	-	-
2	65	30	5
3	45	50	5
4	25	70	5
5	-	100	-

Previo a la elaboración de los sistemas de mezclas, se determinó la relación agua/cementantes (A/C) con mezclas preliminares para observar la consistencia de las pastas y establecer la relación A/C que permita una trabajabilidad adecuada con la menor cantidad de agua posible. La relación $A/C = 0.5$ se mantuvo fija en toda la experimentación, esta relación contempla el agua requerida por los tres polvos: EAH, HS y AH. Para el sistema 100% AH se añadió 0.06% en masa de ácido cítrico respecto a la masa de AH, funcionando como retardante de fraguado al momento del mezclado, en todos los sistemas se empleó agua destilada como agua de reacción.

Como mezclas de referencia, es decir, aquellas sin exposición a ciclos de humectación y secado ni aplicación de temperaturas, se utilizaron 3 probetas por cada edad, por cada sistema, con un total de 75 probetas. El estudio de estas mezclas consistió

en la medición de la masa y la resistencia a compresión de acuerdo con lo indicado en ASTM C109 [91], en edades de interés de 3, 7, 28, 90 y 180 días. Los fragmentos del ensayo a compresión se colocaron en inmersión por 72 horas en alcohol isopropílico para detener la hidratación y posteriormente, secadas en horno eléctrico a $40 \pm 5^\circ\text{C}$ por 72 horas. Posteriormente, estos fragmentos fueron utilizados como muestras para técnicas de caracterización de DRX, TGA, MEB y FTIR-ATR.

Para los ciclos de humectación y secado, las muestras fueron medidas tras aplicar 5, 10, 20 y 40 ciclos. Se fabricaron 3 probetas por cada ciclo por cada edad por cada sistema, fabricando un total de 300 probetas. Para la exposición de temperaturas, las muestras fueron medidas después de ser expuestas a temperaturas de 50, 100, 200 y 400°C . Se fabricaron 3 probetas por cada temperatura de exposición por cada edad por cada sistema, fabricando un total de 300 probetas. En total fabricaron 675 probetas cúbicas $50 \times 50 \times 50$ mm, que se dividieron en: 75 probetas sin exposición, 300 para ciclos de humectación y secado y 300 para exposición de temperaturas.

4.2.5 Fase 5: Exposición de especímenes

El objetivo de esta fase fue exponer los especímenes a ciclos de humectación y secado o exposición de temperaturas para generar un deterioro similar al que pudiera estar expuesto en condiciones de servicio.

Un ciclo de humectación y secado consistió en que, una vez cumplida la edad de curado, se secaron los especímenes durante 15 horas a una temperatura de $40 \pm 5^\circ\text{C}$ en horno eléctrico Lab-Line 3478M Imperial V, posteriormente, se colocaron en inmersión en agua potable durante 9 horas. Los números de ciclos realizados fueron: 5, 10, 20 y 40 ciclos. En la exposición de altas se aplicaron 4 temperaturas: 50, 100, 200 y 400°C , la aplicación de temperatura fue mediante mufla eléctrica por un periodo de 4 horas. Transcurrido el tiempo de exposición se enfriaron en desecador hasta temperatura ambiente. Posterior a los ciclos de humectación y secado o exposición de temperaturas se midió su resistencia a compresión de acuerdo con la especificación ASTM C109 [91]. Los fragmentos del ensayo a compresión fueron puestos en inmersión por 72 horas en alcohol isopropílico para detener la hidratación y posteriormente, secarlos en horno eléctrico a 40

°C por 72 horas. Las masas fueron registradas antes y después de cada exposición para registrar la pérdida de masa en las probetas.

4.2.6 Fase 6: Evaluación y correlación

La finalidad de la fase es evaluar y correlacionar los cambios microestructurales presentados tras la aplicación de ciclos de humectación y secado o exposición de temperaturas con las características de las 75 muestras de referencia que no fueron expuestas. La correlación y el contraste entre las distintas propiedades sugirió las posibles aplicaciones en que la matriz presentará estabilidad mecánica y microestructural.

Por medio de análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía por dispersión de energía (EDS), DRX, pérdida de masa y análisis visual se identificaron los cambios macro y microestructurales en los especímenes. El análisis MEB-EDS se llevó a cabo con un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-6510LV para identificar la morfología de los materiales, y a su vez la cuantificación elemental para su correlación con el análisis de FRX. Con una micrografía MEB se detectaron los cambios en la morfología que ha tenido la matriz y correlacionarlos con los cambios en la intensidad de sus fases mineralógicas mediante DRX. Se registraron los cambios visuales de la superficie del espécimen, la pérdida de masa y defectos superficiales. Estos cambios se compararon con las muestras de referencia que no fueron expuestas para contrastar y correlacionar las variaciones sufridas por la exposición a temperaturas y ciclos de humectación y secado.

4.3 Técnicas de caracterización

4.3.1 Distribución de Tamaño de Partículas (DTP)

La técnica de difracción láser constituye uno de los métodos para la determinación de la distribución de tamaño de partículas (DTP). Su fundamento físico se basa en la medición del patrón angular de luz dispersada cuando un haz láser monocromático incide sobre un conjunto de partículas dispersas.

Un haz atraviesa la muestra y las partículas presentes provocan la redistribución angular de la intensidad luminosa. Esta redistribución es función directa de la morfología y las propiedades ópticas de las partículas. En particular, existe una relación inversa entre el tamaño de partícula y el ángulo de dispersión predominante: las partículas de mayor diámetro generan patrones concentrados en ángulos pequeños (dispersión hacia adelante), mientras que las partículas finas producen contribuciones significativas a ángulos mayores. El sistema instrumental registra la intensidad dispersada mediante un arreglo de detectores angulares. Posteriormente, mediante un proceso de inversión matemática (deconvolución), el patrón medido se compara con una matriz teórica de dispersión correspondiente a partículas esféricas de diferentes diámetros [92]. Este procedimiento permite estimar la distribución volumétrica equivalente de tamaños como lo ilustra la Figura 15.

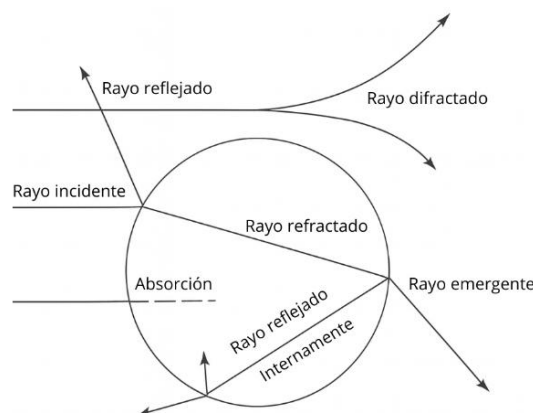


Figura 15 Fenómenos de interacción luz-partícula considerados en la difracción láser [92].

4.3.2 Resistencia a la Compresión (RC)

La resistencia a la compresión fue determinada conforme al método ASTM C109/C109M [91], constituye un parámetro fundamental para la evaluación del desempeño mecánico de morteros hidráulicos. Este método de ensayo proporciona un procedimiento estandarizado para cuantificar la capacidad resistente del mortero bajo cargas de compresión uniaxial, permitiendo verificar el cumplimiento de los requisitos establecidos en especificaciones técnicas.

Se determinó la sección transversal efectiva donde se aplicó la carga del ensayo, mediante la medición de las dimensiones a y b de la probeta. La resistencia a la compresión se obtuvo dividiendo la carga máxima aplicada P entre el área transversal ($a \times b$) como lo ilustra la Figura 16.

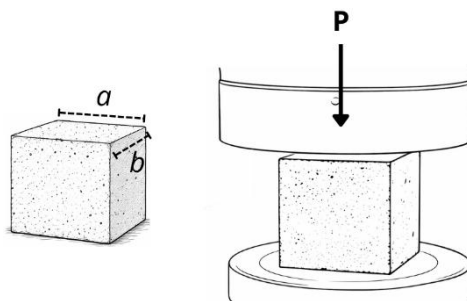


Figura 16 Esquema del ensayo a compresión en cubos de mortero.

4.3.3 Fluorescencia de rayos-X (FRX)

La fluorescencia de rayos X (FRX) es una técnica analítica ampliamente utilizada para la identificación y cuantificación de elementos químicos presentes en distintos materiales. Las muestras pueden analizarse en diferentes estados físicos, incluyendo sólidos, polvos, e incluso líquidos. Una de sus principales ventajas es que el procedimiento de medición no modifica ni daña la muestra, por lo que se clasifica como un método de análisis no destructivo [93].

Los rayos X corresponden a radiación electromagnética de muy corta longitud de onda, caracterizada por alta frecuencia y elevada energía, ubicada en el espectro entre la radiación gamma y la ultravioleta. Cuando un material es expuesto a radiación de alta energía y corta longitud de onda, como los rayos X, puede producirse ionización. Si la energía incidente es suficiente para expulsar un electrón fuertemente ligado de una capa interna, el átomo entra en un estado inestable. Para recuperar el equilibrio, un electrón de un nivel más externo ocupa la vacante generada, liberándose energía debido a la mayor energía de enlace asociada a la capa interna como se ilustra en la Figura 17. La energía emitida en este proceso es inferior a la de la radiación primaria y se conoce como radiación fluorescente. Debido a que las diferencias energéticas entre niveles electrónicos son constantes y bien definidas para cada elemento, la radiación emitida presenta energías

características [94]. Con base en este principio, la FRX hace posible la identificación y cuantificación de los elementos contenidos en la muestra.

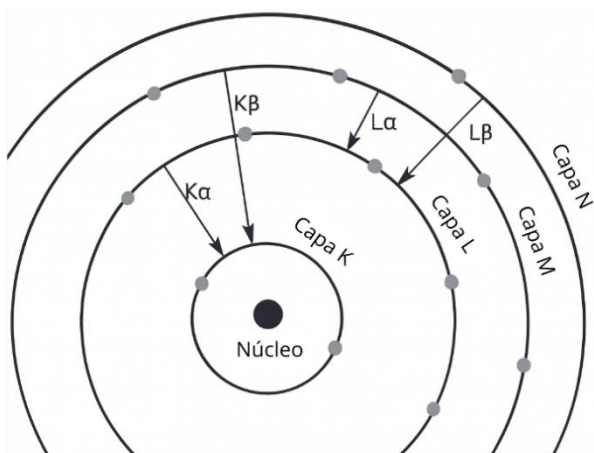


Figura 17 Transiciones orbitales debidas a la fluorescencia de rayos X [94].

4.3.4 Difracción de rayos-X (DRX)

Los rayos X fueron descubiertos por W. Röntgen en 1895 y recibieron esta denominación debido a que, en ese momento, sus propiedades eran desconocidas [95]. Particularmente, los rayos X presentan longitudes de onda del mismo orden de magnitud que las dimensiones atómicas. Por esta razón, pueden difractarse al interactuar con arreglos periódicos de átomos en un sólido cristalino. El análisis de la dirección y la intensidad de los haces difractados hace posible determinar la estructura interna del material cristalino con resolución a nivel atómico.

Bragg propuso una explicación para describir la difracción de rayos X monocromáticos en cristales individuales, además de establecer una relación para su medición. En el modelo de Bragg, ilustrado de la Figura 18, se asume que el cristal está constituido por planos atómicos paralelos, denominados planos de red (hkl), separados por una distancia interplanar d . Estos planos actúan como superficies reflectantes cuando son alcanzados por la radiación incidente [96].

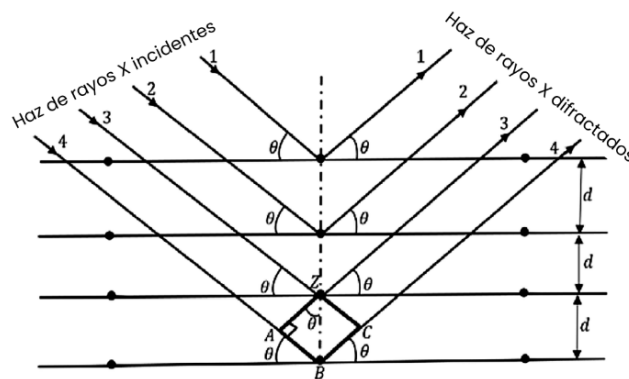


Figura 18 Esquema del patrón de difracción de rayos X [96].

Asimismo, se considera que el ángulo de incidencia del haz de rayos X es igual al ángulo del haz difractado respecto al plano cristalino. Para que ocurra interferencia constructiva entre las ondas reflejadas, debe cumplirse la ley de difracción de Bragg, la cual establece que la diferencia de camino óptico entre los haces reflejados sea igual a un múltiplo entero de la longitud de onda, es decir, $n\lambda$. A continuación, se describe la ecuación de la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Donde:

n = orden de reflexión.

λ = longitud de onda de rayos X.

d = distancia interplanar.

θ = ángulo del haz de difracción.

4.3.5 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica utilizada para identificar grupos funcionales en materiales en estado gaseoso, líquido o sólido mediante el uso de radiación infrarroja. Esta técnica mide la absorción de radiación infrarroja asociada con los distintos enlaces presentes en una molécula y genera un

espectro que comúnmente se expresa como porcentaje de transmitancia en función del número de onda (cm^{-1}).

Para que un enlace o molécula sea detectable por FTIR debe ser activo en infrarrojo, lo que implica la presencia de un momento dipolar que cambie durante la vibración. Cuando la radiación infrarroja interactúa con un enlace covalente que posee dipolo eléctrico, la molécula absorbe energía y el enlace comienza a oscilar. Un átomo aislado no absorbe radiación infrarroja debido a la ausencia de enlaces químicos. De igual manera, las moléculas completamente simétricas suelen ser inactivas ante infrarrojo porque su momento dipolar neto es nulo. Por ejemplo, la molécula de H_2 no es activa en infrarrojo, ya que los dos átomos de hidrógeno se compensan mutuamente y no se genera dipolo. Cabe destacar que cada enlace químico posee una frecuencia vibracional natural característica, por lo que absorbe radiación infrarroja en regiones específicas del espectro [97] El número de onda es una magnitud que indica cuántos ciclos de una onda ocurren por unidad de longitud y se expresa comúnmente en ciclos por centímetro (cm^{-1}), en la mayoría de los espectros infrarrojos, el eje x se representa típicamente en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} [98], como se muestra en la Figura 19.

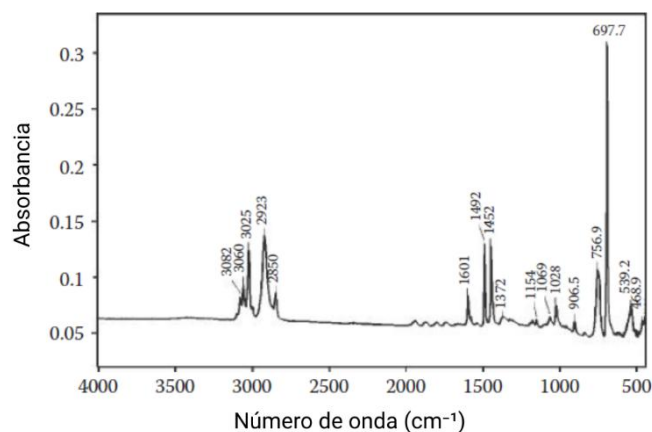


Figura 19 Espectro infrarrojo del poliestireno [98].

En la región del infrarrojo medio (4 000 a 1 000 cm^{-1}) predominan dos clases principales de movimientos vibracionales. Las vibraciones de estiramiento (ν), asociadas

a variaciones en la longitud de los enlaces químicos y las vibraciones de flexión, relacionadas con cambios en los ángulos de enlace, que pueden ocurrir en el plano (δ) o fuera del plano (π) [99]. En síntesis, las frecuencias vibracionales características de un grupo químico suelen ubicarse en regiones específicas del espectro, determinadas por la naturaleza de los átomos involucrados y por el tipo de enlace químico. Para su identificación, existen tablas de referencia que recopilan las bandas correspondientes a los principales grupos funcionales.

4.3.6 Análisis Termogravimétrico / Análisis Térmico Diferencial (TGA/DTG)

En el análisis termogravimétrico (TGA), la muestra es sometida a un programa de calentamiento en el que se aplican diferentes temperaturas bajo atmósferas controladas y variables. Esta técnica permite registrar de manera simultánea la temperatura, el tiempo y la variación de masa de la muestra mientras se mantiene en una atmósfera previamente definida [100].

Los minerales y compuestos hidratados pueden sufrir distintos procesos cuando se someten a incrementos de temperatura. Entre las transformaciones térmicas más comunes se encuentran la deshidratación, deshidroxilación, descarbonatación, oxidación, descomposición, cambios de fase y fusión [101]. Asimismo, la temperatura a la cual se presentan estas transformaciones es característica de cada mineral o hidrato, lo que permite su identificación.

La interpretación de las distintas etapas presentes en las curvas del TGA puede optimizarse mediante el análisis de la curva derivada termogravimétrica (DTG). Es importante señalar que la DTG no constituye una técnica de análisis independiente, sino que se obtiene a partir del procesamiento matemático de los datos generados por el TGA. En este sentido, la curva DTG corresponde a la primera derivada de la gráfica de masa en función de la temperatura o del tiempo obtenida durante el TGA, y representa la velocidad de cambio o pérdida de masa de la muestra durante el calentamiento [102]. En la representación DTG, los picos observados corresponden a las temperaturas en las que se alcanza la máxima velocidad de pérdida de masa, lo que permite identificar con mayor

precisión los fenómenos térmicos asociados a los distintos componentes minerales en comparación con la curva TGA. Por ello, el análisis de la DTG facilita la determinación más exacta de las temperaturas características de descomposición o transformación térmica.

En la Figura 20 puede observarse la curva TG o TGA, que muestra la variación de la masa de la muestra en función de la temperatura, así como la curva DTG, correspondiente a la primera derivada de la señal termogravimétrica y que representa la velocidad de pérdida de masa. Asimismo, se incluye la curva DDTG, que corresponde a la segunda derivada de la curva TG y permite identificar con mayor detalle los eventos térmicos y la posible superposición de procesos de descomposición.

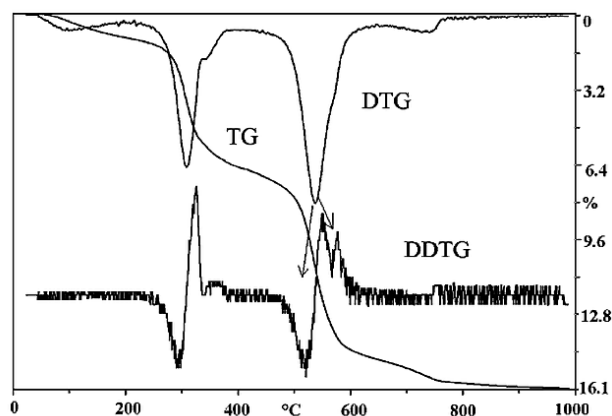


Figura 20 Curvas TG, DTG y DDTG de reacciones de boehmita y caolinita [102].

4.3.7 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El funcionamiento de la MEB se basa en la interacción entre un haz de electrones y la superficie de la muestra. Los electrones primarios emitidos desde la fuente del microscopio transfieren energía a los electrones de los átomos del material, lo que produce la emisión de electrones secundarios (ES) que pueden ser detectados para generar una imagen [97]. Se denomina microscopía electrónica de barrido porque el haz de electrones realiza un barrido simultáneo en dos direcciones perpendiculares, conocido como patrón raster, haciendo posible explorar un área definida [103].

Como resultado de estas interacciones se generan diversos tipos de señales, entre las que se incluyen ES, electrones retrodispersados (ERD), fotones en forma de rayos X característicos y emisiones de luz visible conocidas como catodoluminiscencia, como se ilustra en Figura 21. Estas señales son captadas por detectores específicos y procesadas por el sistema informático del microscopio para formar las imágenes o para realizar análisis composicionales. Los ES son especialmente útiles para estudiar la morfología y la topografía superficial, mientras que los electrones retrodispersados proporcionan contraste composicional, permitiendo distinguir fases con diferente número atómico. Por otra parte, los rayos X característicos permiten realizar análisis elemental.

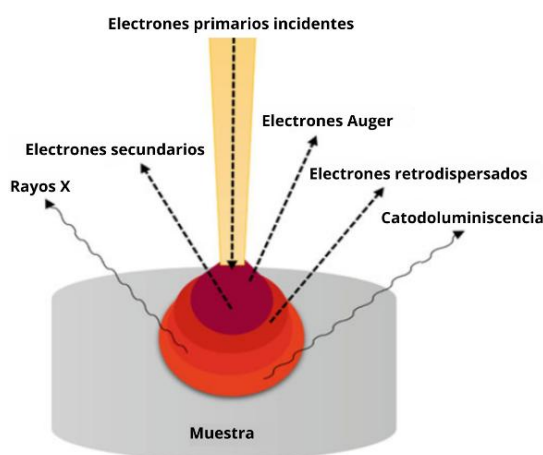


Figura 21 Señales emitidas en la interacción de los electrones primarios con la muestra [97].

4.3.8 Espectroscopía por Dispersión de Energía (EDS)

La espectroscopía de rayos X de energía dispersiva es una técnica de caracterización acoplada comúnmente a microscopios electrónicos, especialmente al MEB y al microscopio electrónico de transmisión (MET), que permite determinar la composición química de los materiales. Su funcionamiento se basa en las interacciones inelásticas entre los electrones del haz incidente y los electrones de las capas internas de los átomos de la muestra, como lo muestra la Figura 21. Cuando los electrones internos son expulsados, se generan vacantes que son ocupadas por electrones provenientes de niveles energéticos superiores. Este proceso produce la emisión de rayos X con energías características de cada elemento, lo que permite identificar los elementos presentes en la muestra y, en muchos casos, estimar su concentración relativa [97]. Cada elemento

químico emite una cantidad específica de energías de rayos X, lo que funciona como una especie de huella que facilita su identificación en el análisis

CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Fase 1: Acondicionamiento de materiales

En esta fase se realizó el tratamiento correspondiente al sulfato de calcio comercial y a la escoria de alto horno con la finalidad de obtener materias primas para la matriz cementante. El sulfato de calcio tuvo un proceso de calcinación y la escoria una molienda mecánica.

5.1.1 Obtención de Anhidrita (AH)

El sulfato de calcio comercial se expuso a un proceso de calcinación, en el cual ocurre una deshidratación del hemihidrato y se obtiene anhidrita. Se monitoreó el cambio de fase mineralógica a través de DRX, la Figura 22 muestra la disminución en la intensidad de los picos correspondientes a hemihidrato hasta su desaparición, comprobando la obtención de anhidrita.

Inicialmente, la calcinación de 4 kg de yeso comercial a 500 °C durante 4 horas mostró la persistencia de hemihidrato. Al incrementar el tiempo de calcinación a 6 horas, el hemihidrato continuó presente. Posteriormente, se redujo la cantidad de material a 3 kg, manteniendo la misma temperatura y tiempo de tratamiento; sin embargo, no se observó la eliminación total del hemihidrato. Finalmente, al disminuir la masa de yeso a 1 kg y mantener condiciones de 500 °C durante 6 horas, se logró erradicar la presencia de hemihidrato. La calcita puede estar como impureza natural en los depósitos geológicos del mineral de yeso, debido a la asociación sedimentaria frecuente entre sulfatos de calcio y carbonatos durante su formación geológica [104]. Asimismo, dado que la temperatura de calcinación empleada no es suficiente para provocar la descomposición térmica de la calcita, permanece estable después del tratamiento térmico. A partir de estos resultados,

fue posible definir la temperatura, tiempo y masa por tanda de calcinación necesarias para obtener anhidrita de manera consistente.

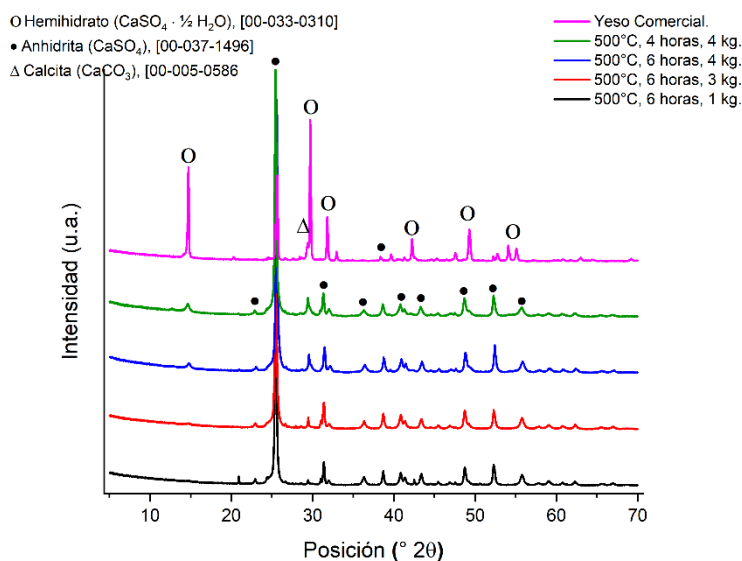


Figura 22 Patrón de DRX en la calcinación de yeso comercial.

5.1.2 Molienda de Escoria de Alto Horno (EAH)

El tamaño promedio de la EAH se redujo a través de una molienda mecánica, realizando 8 ciclos de molienda de 30 minutos, conformando un tiempo total de molienda de 4 horas. En cada ciclo se determinó el diámetro promedio de la partícula por medio del análisis DTP, la Figura 23 ilustra la reducción en el diámetro promedio respecto al tiempo de molienda.

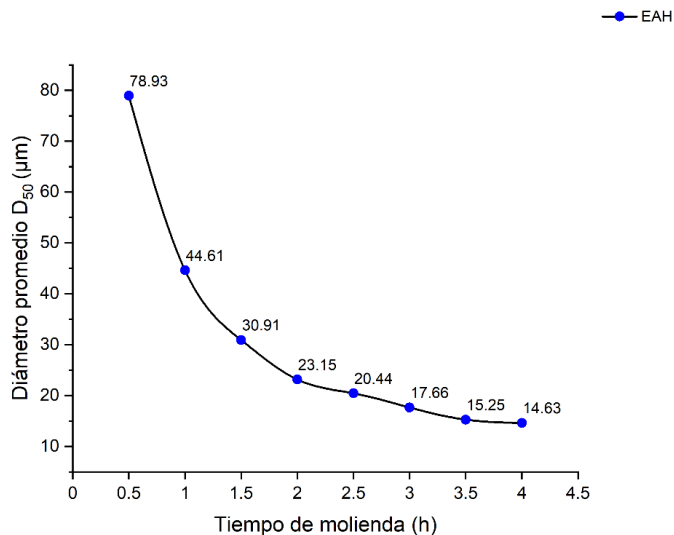


Figura 23 Ciclos de molienda de EAH.

La PCA hace una recomendación para el uso de escorias como cementante suplementario, menciona que el tamaño promedio de partícula debe ser de menos de 45 μm y su área superficial estar entre 4000 a 6000 cm^2/g [7]. En la Figura 23 se observa que a partir de una hora de molienda se cumple con el tamaño promedio de partícula. Sin embargo, estar en el rango de área superficial implica una mayor finura por lo que se requiere más tiempo de molienda. La Figura 24 ilustra el cambio en el tamaño de partícula y área superficial respecto al tiempo de molienda. Se determinó un tiempo de molienda de 2.5 horas ya que cuenta con un tamaño de partícula de 20.44 μm y un área superficial de 4311 cm^2/g , cumpliendo con los parámetros de la PCA. El área superficial aumenta conforme aumenta el tiempo de molienda, sin embargo, se designó el tiempo mínimo que cumpliera a la recomendación PCA buscando disminuir el consumo energético del proceso de molienda.

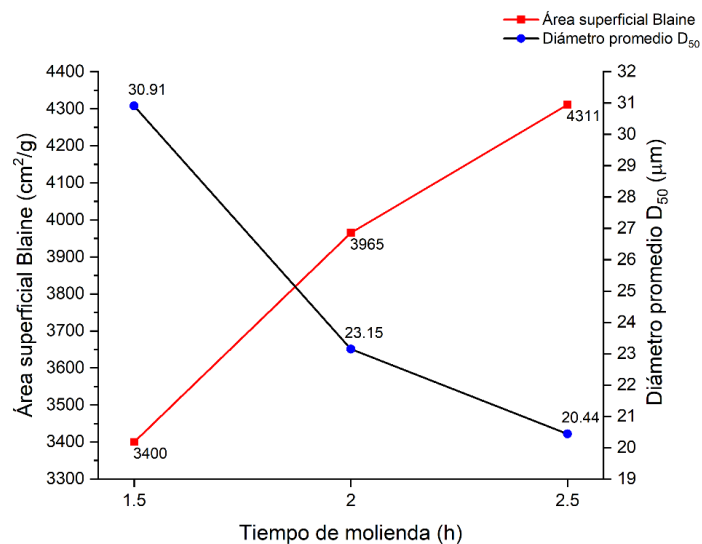


Figura 24 Cambio en área superficial y diámetro promedio respecto al tiempo de molienda de la EAH.

5.2 Fase 2: Caracterización de materiales

5.2.1 Composición química (FRX)

La Tabla 5, muestra un resumen de las principales características fisicoquímicas de los cementantes utilizados, incluyendo su composición química, densidad y área superficial. Esta caracterización inicial es fundamental, ya que permite establecer las propiedades de partida de los materiales.

Tabla 5 Composición química en óxidos (% en masa).

Óxido	AH	EAH	HS
SiO ₂	0.388	29.673	98.319
CaO	43.228	47.531	0.555
Al ₂ O ₃	0.271	9.178	-
SO ₃	54.031	2.993	-
MgO	0.148	6.818	0.251
P ₂ O ₅	1.293	0.378	-
Fe ₂ O ₃	-	0.474	-
K ₂ O	0.197	0.798	0.514

Densidad (g/cm³)	2.74	2.85	2.25
Área Superficial Blaine (cm²/g)	5314	4311	138762

5.2.2 Composición mineralógica (DRX)

La Figura 25, ilustra la composición mineralógica de la AH en un patrón de DRX. Se detectaron señales asociadas a la calcita o carbonato de calcio, comúnmente reportadas por otros autores [10], [105], [106].

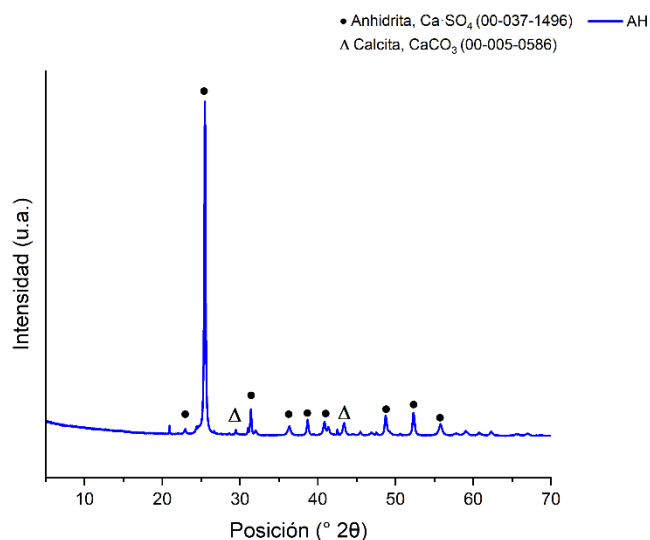


Figura 25 Patrón de DRX de Anhidrita (AH).

En el difractograma de la escoria de alto horno, ilustrado en la Figura 26, se identificaron señales asociadas a akermanita y merwinita, fases cristalinas típicas en escorias siderúrgicas [107], [108]. La presencia de estas fases indica la cristalización parcial de la escoria durante el enfriamiento posterior a la fusión en el alto horno. También se identificó la presencia de calcita, esta fase puede atribuirse a un proceso de carbonatación asociado al almacenamiento de la escoria al aire libre, esto ocurre principalmente en la zona superficial del material expuesto al ambiente.

Asimismo, se observa la presencia de un halo amorfo entre 20° y 40° (2θ), característico de la fase vítrea presente en la escoria. Este halo corresponde a la fracción no cristalina formada por el rápido enfriamiento del material, lo cual impide la reorganización estructural en fases cristalinas. La presencia de esta fase vítrea es responsable de la reactividad hidráulica de la escoria.

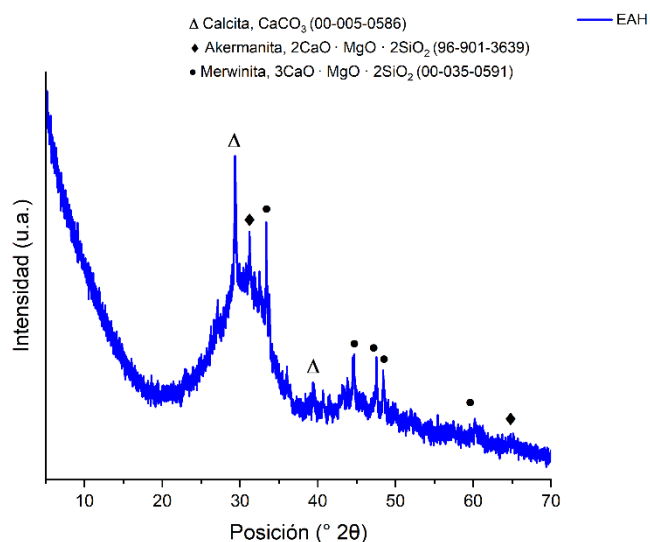


Figura 26 Patrón de DRX de Escoria de Alto Horno (EAH).

La Figura 27 presenta el patrón DRX del humo de sílice, se identificaron reflexiones correspondientes a SiO_2 cristalino, las cuales se pueden atribuir a la presencia de cuarzo residual proveniente de la materia prima utilizada en la producción de silicio metálico. También se detectaron señales asociadas a carburo de silicio, cuya presencia se relaciona con el proceso de reducción del cuarzo. La presencia de cuarzo y carburo de silicio como impurezas son comúnmente reportadas [15], [109]. Asimismo, se observa un halo amorfo pronunciado entre 15° y 40° (2θ), característico de la naturaleza vítrea de este material. Esta señal corresponde a la estructura desordenada del dióxido de silicio formado durante la condensación rápida de vapores de SiO . La presencia de esta fase amorfa es responsable de la alta reactividad del humo de sílice.

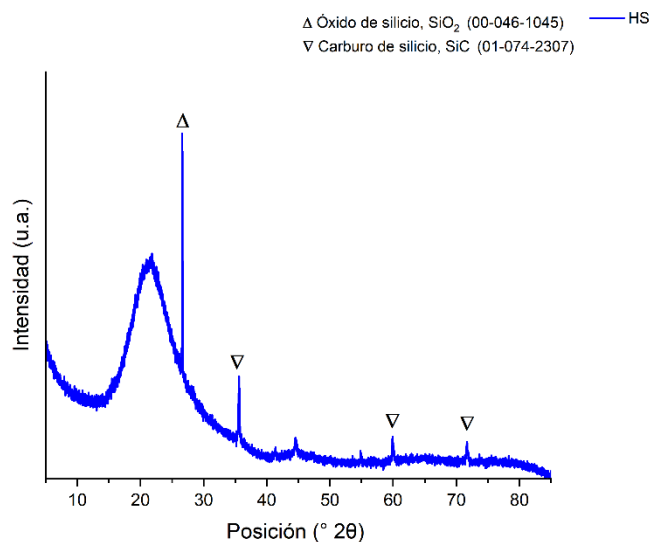


Figura 27 Patrón de DRX de Humo de Sílice (HS).

5.3 Fase 3: Dosificación de activador alcalino

5.3.1 Reactividad puzolánica de EAH y HS

Para evaluar la reactividad puzolánica de la EAH y el HS se empleó la técnica de calorimetría isotérmica bajo un ambiente alcalino controlado, siguiendo el procedimiento establecido en ASTM C1897-20, comúnmente denominado método “R3” [90]. Después de 7 días de mediciones, la escoria de alto horno y el humo de sílice registraron una liberación de calor de 527 y 541 J/g de cementante, respectivamente, como se muestra en la Figura 28.

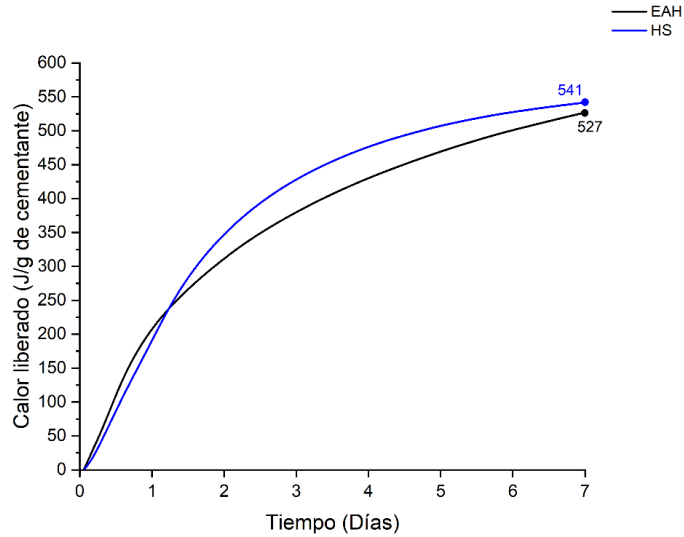


Figura 28 Reactividad puzolánica medida en liberación de calor de la EAH y HS.

Los resultados de liberación de calor acumulado a 7 días obtenidos para la escoria de alto horno y el humo de sílice se encuentran dentro de los rangos reportados por RILEM [110], mostrando concordancia con los valores de referencia establecidos para este tipo de materiales, ilustrados en la Figura 29. Esta correspondencia respalda la consistencia de los resultados experimentales y el comportamiento de reactividad observado en ambos materiales.

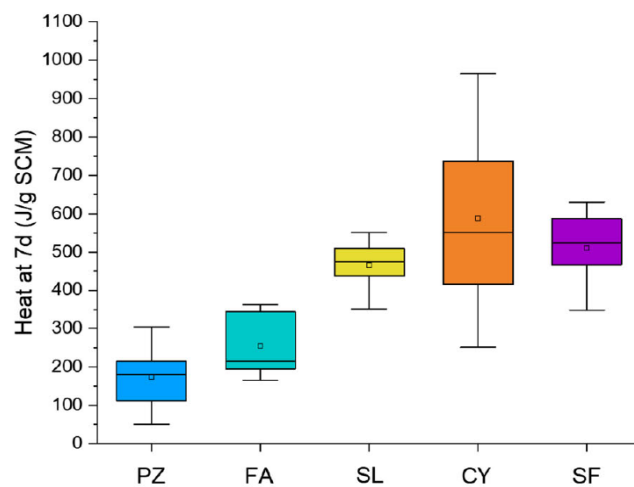


Figura 29 Rango de liberación de calor a 7 días en prueba R3 para: PZ (puzolanas naturales), FA (cenizas volantes), SL (escorias de alto horno) y SF (humo de sílice) [110].

De acuerdo con los criterios establecidos por RILEM TC 267-TRM [110], los resultados indican que la escoria presenta una probabilidad aproximada de 95 % de clasificarse como un material de alta reactividad y 5 % de presentar una reactividad moderada. Por su parte, el humo de sílice muestra una probabilidad del 90 % de clasificarse como altamente reactivo y 10 % de considerarse moderadamente reactivo. Estas probabilidades de clasificación se ilustran en la Figura 30.

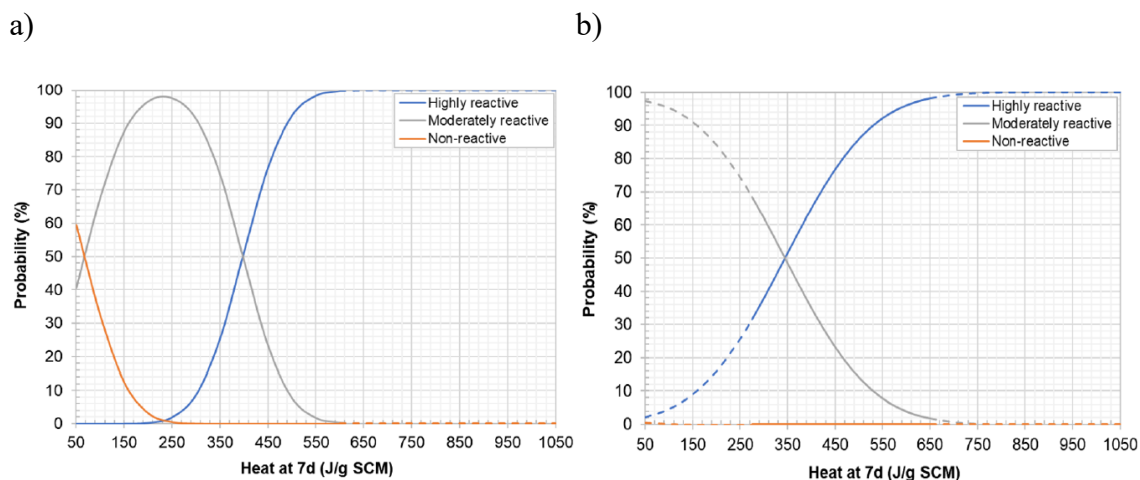


Figura 30 Curvas de probabilidad de reactividad para el calor de hidratación a 7 días: a) escoria de alto horno y b) humo de sílice [110].

Durante las primeras 24 horas de reacción, se observó una mayor liberación de calor en la escoria en comparación con el humo de sílice, esto puede atribuirse a su carácter hidráulico latente. Los iones Al^{3+} contenidos en la escoria, en presencia de Ca^{2+} y SO_4^{2-} en solución, favorecen la formación de etringita, contribuyendo al incremento de la liberación de calor en etapas iniciales. Además, la escoria forma otro producto de hidratación, el gel tipo C-S-H, producto de hidratación cuya precipitación ocurre mediante un proceso exotérmico que incrementa la liberación de calor. Sin embargo, conforme progresa la reacción, la disponibilidad de iones Al^{3+} en la solución disminuye debido a su incorporación en los productos de hidratación formados. Como consecuencia, se reduce la cantidad de productos hidratados y, por tanto, la liberación de calor disminuye en edades posteriores.

En contraste, la liberación de calor en el humo de sílice se puede atribuir a su elevada reactividad puzolánica, asociada a su alto contenido de sílice amorfa y su elevada

área superficial. Estas características favorecen la disolución de sílice en el medio alcalino y su posterior reacción con el Ca^{2+} disponible para la formación de geles tipo C-S-H. Además, su reducido tamaño de partícula proporciona numerosos sitios de nucleación para la precipitación de productos de hidratación, esto contribuye a sostener una cinética de hidratación en el tiempo y explica el incremento gradual de la liberación de calor.

5.3.2 Activación alcalina de EAH

Con el propósito de definir las dosificaciones adecuadas de activadores para la activación de la anhidrita y la escoria de alto horno, se midió la liberación de calor hasta 7 días tomando como referencia el método R3 [90]. No obstante, en lugar de emplear la solución alcalina estándar ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , K_2SO_4 y KOH), se utilizaron los activadores considerados en este estudio, hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) y sulfato de potasio (K_2SO_4), evaluados en cuatro dosificaciones distintas. En la Figura 31, se puede observar que la mayor liberación de calor registrada fue de 438 J/g de cementante, correspondiente a la dosificación de 3% K_2SO_4 y 4 % de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, respecto a la masa de la escoria. Con base en este resultado, estas proporciones fueron seleccionadas como la dosificación óptima de activación para su empleo en todos los sistemas de mezclas.

La reactividad de la escoria evaluada mediante el método R3 registró una liberación de calor de 527 J/g de cementante al séptimo día, valor que puede tomarse como referencia debido al ambiente altamente alcalino y la temperatura controlada de hidratación. En comparación, entre las 4 dosificaciones postuladas en la Figura 31, el mayor valor de liberación de calor fue de 438 J/g de cementante, lo que corresponde al 83% del calor liberador en R3. Asimismo, se observó que un incremento en la cantidad de activadores no necesariamente se traduce en un aumento en la reactividad de la escoria, ya que puede reflejarse en una menor liberación de calor. Por ejemplo, al comparar las dosificaciones de P3 y P4, se identifica que, aunque P4 contiene 1 % adicional de K_2SO_4 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$, la liberación de calor al séptimo días es menor respecto a la obtenida en P3. Este comportamiento sugiere la existencia de un contenido óptimo de activadores, a partir del cual incrementos adicionales no favorecen la reactividad del sistema.

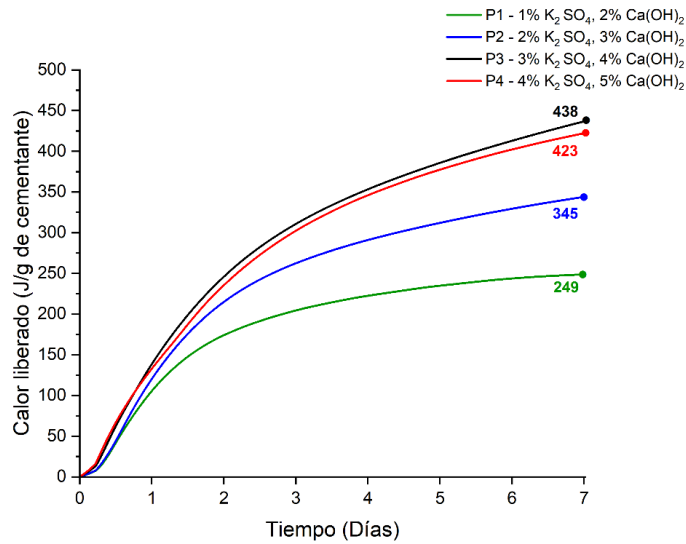


Figura 31 Comparación de distintas cantidades de activador en la reactividad puzolánica de la EAH.

5.4 Fase 4: Muestras de referencia

5.4.1 Resistencia a compresión

Se midió la resistencia a compresión de muestras de referencia que no fueron expuestas a ningún tipo de tratamiento, únicamente cumplieron su edad de curado, todos los sistemas fueron sometidos a curado por inmersión en agua, excepto el 100 % AH, el cual fue curado en aire, los resultados obtenidos se ilustran en la Figura 32. En términos generales, los resultados muestran que la incorporación de anhidrita mejoró la resistencia a compresión en edades tempranas e intermedias, particularmente en el sistema con 30 % AH, el cual representa el mejor desempeño global. Sin embargo, al incrementar el contenido de AH a más de 50 %, se observa una disminución progresiva de la resistencia, especialmente en edades avanzadas.

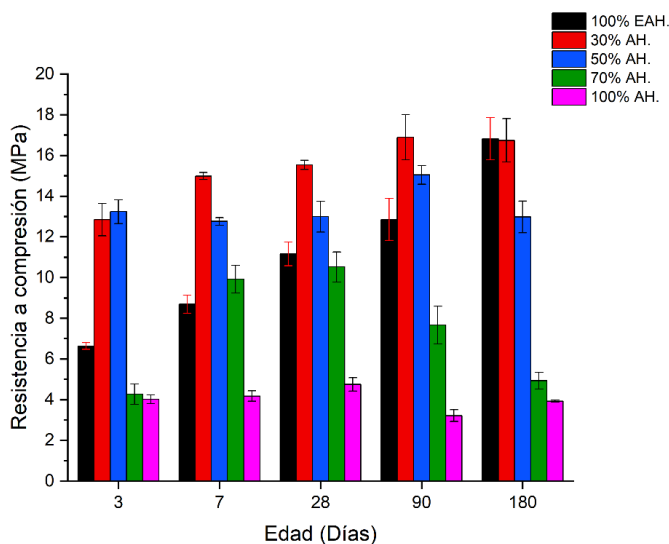


Figura 32 Resistencia a compresión de muestras de referencia.

En el sistema 100 % EAH se observa un incremento progresivo de la resistencia conforme avanza la edad del espécimen, lo que evidencia la hidratación continua de la escoria de alto horno conforme transcurre el tiempo. En contraste, el sistema 100 % AH mostró ligeras variaciones alrededor de los 4 MPa, valor de resistencia típicamente reportada para este material.

La resistencia de los sistemas con 30 % y 50 % AH a los 3 días alcanza ~13 MPa, lo que representa cerca del doble de la resistencia registrada por el sistema 100 % EAH a la misma edad. Esto evidencia que la combinación de escoria con anhidrita favorece significativamente el desarrollo de resistencia a edades tempranas. En el sistema 50 % AH, la resistencia se mantuvo alrededor de los 13 MPa, por lo que indica que, desde los 3 días, alcanzó prácticamente su nivel máximo de resistencia. Este comportamiento sugiere un desarrollo acelerado de resistencia a edades tempranas, seguido de una estabilización que se mantuvo durante el periodo de evaluación.

El sistema con 30 % AH presentó el mejor desempeño mecánico, evidenciando un incremento progresivo de la resistencia con el transcurso del tiempo. Este comportamiento mostró una tendencia similar a la observada en el sistema 100 % EAH, lo cual puede atribuirse al predominio del contenido de escoria en la mezcla. Asimismo, este sistema

alcanzó la mayor resistencia entre los sistemas evaluados, registrando valores cercanos a 17 MPa a los 90 días de curado. La tasa de incremento de resistencia fue de aproximadamente 30 % con respecto a la obtenida a los 3 días, lo que indica un desarrollo inicial acelerado de la resistencia, seguido de un aumento gradual conforme avanzó la edad de curado.

Las proporciones de escoria y anhidrita en la mezcla influyen de manera significativa en el desarrollo de la resistencia mecánica. En el sistema con 70 % de AH se observó que la mayor ganancia de resistencia ocurrió a los 7 días de curado, a diferencia de los otros sistemas con combinaciones de escoria y anhidrita, en los cuales este incremento se presentó desde los 3 días. Este sistema alcanzó su resistencia máxima a los 28 días, con un valor aproximado de 11 MPa; sin embargo, en edades posteriores se registró una disminución en la resistencia. Este comportamiento puede atribuirse al predominio de la anhidrita en la mezcla, cuyos productos de hidratación presentan alta solubilidad. Debido a que las muestras fueron curadas por inmersión en agua, es probable que se haya producido una pérdida de productos por disolución.

5.4.2 Difracción de rayos X (DRX)

Los resultados obtenidos mediante DRX permitieron identificar los principales productos cristalinos formados durante la hidratación en los distintos sistemas de mezcla. La Figura 33, presenta los patrones DRX correspondientes a las muestras de referencia de los cinco sistemas de mezcla, evaluadas a una edad de curado de 28 días. Se observó cierta interferencia asociada a la presencia de cuarzo, proveniente de la arena sílica utilizada como parte de la matriz de los morteros. Asimismo, se destaca la formación de etringita en aquellos sistemas donde el contenido de EAH supera al de AH.

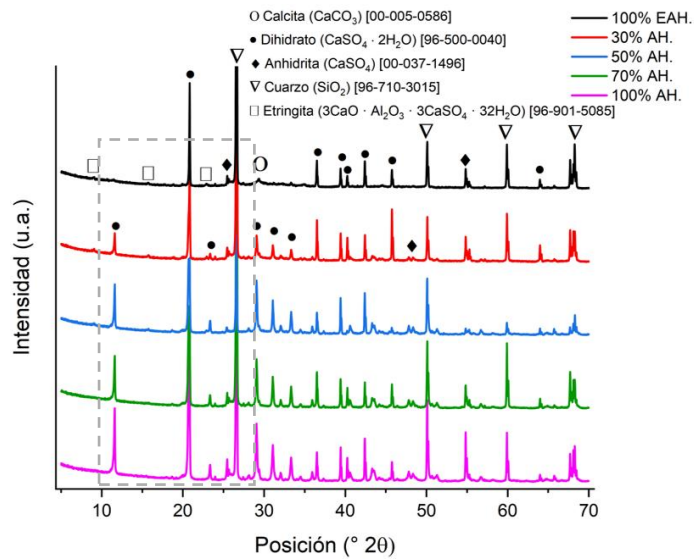


Figura 33 Patrón de DRX de muestras de referencia con 28 días de curado.

Se identificó la presencia de etringita en los sistemas 100% EAH, 30% AH y 50% AH mediante sus reflexiones características ubicadas en 9.086° , 15.772° y 22.899° de 2θ . La intensidad de estos picos disminuyó conforme aumentó el contenido de AH en la mezcla, lo que sugiere una menor formación de esta fase. Este comportamiento puede atribuirse a la reducción del aluminio disponible en el sistema debido a la disminución de EAH, en consecuencia, se reduce la cantidad de etringita precipitada durante el proceso de hidratación. La tendencia descrita puede apreciarse en la Figura 34.

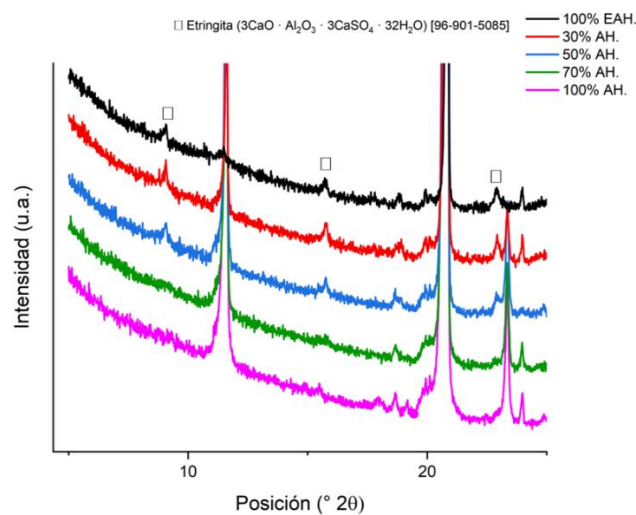


Figura 34 Ampliación de la zona del patrón DRX correspondiente a los picos de difracción asociados a la etringita en las muestras de referencia con 28 días de curado.

5.4.3 Análisis estructural (FTIR)

La Figura 35, muestra los espectros FTIR de las muestras de referencia con 28 días de curado, correspondientes a los sistemas con 30, 70 y 100 % AH, registrados en el rango de números de onda de 400 a 4000 cm^{-1} .

La banda 1, se asocia a las vibraciones de deformación de los enlaces Si-O-Si y Si-O-Al característicos de los aluminosilicatos presentes tanto en la escoria como en el gel C-S-H. La mayor intensidad observada en los sistemas con escoria indica una mayor contribución de estas especies, mientras que en el sistema 100 % AH esta banda también puede verse influenciada por la presencia de cuarzo proveniente de la arena sílica.

La banda 2, corresponde a la vibración de tensión del grupo sulfato (SO_4^{2-}) asociada a la presencia de yeso en los productos de hidratación, razón por la cual presenta una mayor intensidad en el sistema con 100 % AH. La banda 3, se atribuye a vibraciones de tensión del grupo carbonato (CO_3^{2-}), confirmando la presencia de calcita.

La banda 4, corresponde a tensión asimétrica de enlaces Si-O-Si o Si-O-Al, constituyendo la banda característica del C-S-H, cuya presencia evidencia la formación del principal producto de hidratación en los sistemas que contienen escoria. En contraste, en el sistema 100 % AH esta banda prácticamente desaparece debido a la ausencia de escoria, principal fuente de especies de silicatos para la formación de gel C-S-H. La banda 5, se atribuye a vibraciones de tensión del grupo sulfato (SO_4^{2-}), se observa en los tres sistemas de mezclas debido a la presencia de dihidrato y, en presencia de calcio y aluminio disponibles, la formación de etringita.

En los sistemas que contienen escoria, la banda correspondiente al sulfato se superpone parcialmente con la banda 4. Como resultado de esta superposición, la señal adquiere una mayor amplitud y presenta ensanchamiento, reflejando la coexistencia de productos de hidratación sulfatados y gel silicatado. En contraste, en el sistema 100 % AH presenta una banda más definida, estrecha e intensa. La banda 6 corresponde a vibraciones de tensión del grupo carbonato (CO_3^{2-}) lo que confirma un proceso de carbonatación.

La banda 7, se atribuye a vibraciones de deformación del enlace H-O-H del agua molecular retenida en los productos de hidratación, mientras que la banda 8, corresponde

a una banda de combinación asociada a sobretonos o combinaciones vibracionales que no poseen un significado estructural relevante.

Asimismo, la banda 9, se atribuye a la absorción de CO₂ atmosférico presente durante la adquisición del espectro, por lo que no corresponde a un producto de hidratación. Finalmente, las bandas 10 a 13, corresponden a vibraciones de tensión de los enlaces O-H, asociados al agua físicamente adsorbida, al agua químicamente ligada y a los grupos hidroxilo presentes en los productos de hidratación (ver Tabla 6)

Tabla 6 Asignación de las bandas de vibración del espectro FTIR en muestras de referencia de los sistemas 30, 70 y 100 % AH, con 28 días de curado [77].

B	Frecuencia (cm ⁻¹)	Asignación
1	455	$\delta(\text{Si-O-Si})$ y $\delta(\text{Si-O-Al})$
2	623	$\nu(\text{S-O}) (\text{SO}_4^{2-})$
3	773	$\nu \text{C-O} (\text{CO}_3^{2-})$
4	984	$\nu_{\text{as}} (\text{Si-O-Si})$ o $\nu_{\text{as}} (\text{Si-O-Al})$
5	1105	$\nu(\text{S-O}) (\text{SO}_4^{2-})$
6	1516	$\nu \text{C-O} (\text{CO}_3^{2-})$
7	1653	$\delta(\text{H-O-H}) (\text{H}_2\text{O})$
8	2085	Banda de combinación
9	2300	CO ₂ atmosférico
10	3400	$\nu \text{O-H} (\text{H}_2\text{O})$
11	3537	$\nu \text{O-H} (\text{H}_2\text{O})$
12	3725	$\nu \text{O-H} (\text{H}_2\text{O})$
13	3860	$\nu \text{O-H} (\text{H}_2\text{O})$

B: banda; ν vibraciones de tensión; δ : vibraciones de deformación; ν_{as} : vibraciones de tensión asimétrica

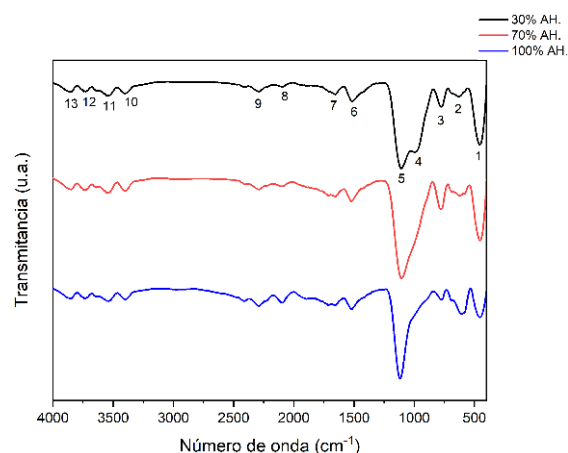


Figura 35 Espectrograma de infrarrojo de muestras de referencia con 28 días de curado.

5.4.4 Análisis termogravimétrico (ATG) y derivada del análisis termogravimétrico (DTG)

El análisis termogravimétrico permitió inferir la presencia de productos de hidratación amorfos a los rayos X mediante la identificación de las pérdidas de masa

asociadas a sus transformaciones térmicas. Estas transformaciones, principalmente procesos de deshidratación y descarbonatación, se observan en la Figura 36.

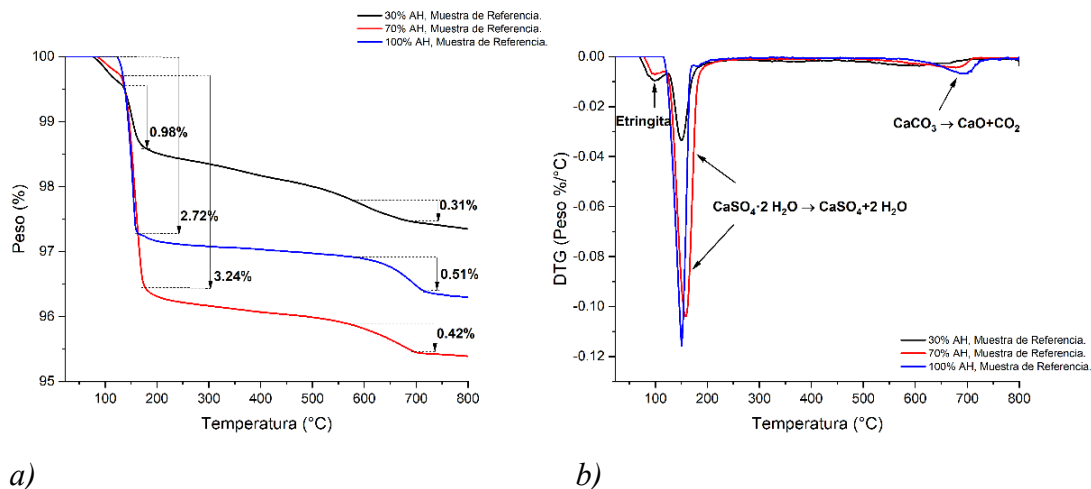


Figura 36 Análisis termogravimétrico en muestras de referencia a 28 días de curado, a) curvas ATG y b) curvas DTG.

En la Figura 36 a) se presentan las curvas ATG de los sistemas estudiados, donde se distinguen dos regiones predominantes de pérdida de masa. La primera, comprendida entre 100 y 200 °C, está relacionada principalmente con la deshidratación de los productos hidratados presentes en la matriz, mientras que la segunda, ubicada entre 600 y 750 °C, se atribuye a la descomposición térmica del carbonato de calcio, acompañada por la liberación de CO_2 .

Asimismo, el sistema 100 % AH presenta una pendiente prácticamente horizontal en la región comprendida entre los 200 y 600 °C. Este comportamiento se atribuye a que, una vez concluida la deshidratación del sulfato de calcio dihidratado, la matriz está constituida predominantemente por anhidrita residual, fase que posee una elevada estabilidad térmica y, por consiguiente, experimenta pérdidas de masa poco significativas dentro de este rango de temperatura.

En los sistemas 30 y 70 % AH, la incorporación de escoria favorece, además de la formación de sulfato de calcio dihidratado, el desarrollo del gel C-S-H como principal producto de hidratación. Aunque la mayor pérdida de masa se registra por debajo de los 200 °C, las curvas continúan descendiendo gradualmente hasta aproximadamente los 600 °C. Este comportamiento evidencia la liberación progresiva del agua químicamente

combinada en los productos de hidratación [15], [102], atribuida principalmente a la deshidratación del gel C-S-H, lo que explica la mayor pendiente observada respecto al sistema 100 % AH.

La Figura 36 b) presenta la curva DTG, correspondiente a la primera derivada de la curva termogravimétrica (ATG), la cual representa la velocidad de pérdida de masa en función de la temperatura y permite identificar con mayor precisión los intervalos donde ocurren las transformaciones térmicas de los productos presentes en las mezclas. El primer evento térmico se desarrolla entre aproximadamente 73 y 120 °C y se atribuye principalmente a la deshidratación de la etringita [15] [101]. En este intervalo se observa un pico en los sistemas 30 y 70 % AH, mientras que el sistema 100 % AH prácticamente no presenta este evento, lo que indica la ausencia de este producto de hidratación.

Posteriormente, entre 120 y 180 °C, los tres sistemas exhiben un pico de mayor intensidad, asociado a la deshidratación del sulfato de calcio dihidratado [15], [101]. La magnitud de este evento aumenta conforme se incrementa el contenido de anhidrita en la mezcla, lo que sugiere una mayor formación de yeso durante el proceso de hidratación y, en consecuencia, una mayor cantidad de agua de cristalización liberada en este intervalo de temperatura.

Finalmente, entre 650 y 750 °C, las tres mezclas presentan un evento de baja intensidad relacionado con la descarbonatación del carbonato de calcio [15], [101], [102]. La intensidad de este pico aumenta con el contenido de anhidrita, comportamiento que puede atribuirse a la presencia inicial de carbonato de calcio detectada durante la caracterización de esta materia prima. En consecuencia, un mayor contenido de anhidrita en la mezcla favorece una mayor pérdida de masa asociada a la descomposición térmica de los carbonatos.

5.4.5 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía por dispersión de energía (EDS)

Las micrografías evidencian que la incorporación de escoria favorece el desarrollo de una microestructura más compacta debido a la formación del gel C-S-H, el cual actúa

como una fase aglomerante entre los productos de hidratación. En el sistema 70 % AH también se observa la presencia de cristales de etringita. En contraste, el sistema 100 % AH está constituido principalmente por cristales de sulfato de calcio dihidratado, sin una fase cementante continua, lo que da lugar a una estructura menos compacta.

Como se observa en la Figura 37, el sistema 30 % AH presenta una microestructura relativamente compacta, donde el gel C-S-H constituye una fase continua que rellena parcialmente los espacios vacíos de la matriz. El gel presenta una morfología irregular, característica de materiales amorfos, mientras que el dihidrato se identifica mediante cristales prismáticos cortos o tubulares. Dichos cristales se encuentran embebidos dentro de la matriz de C-S-H, indicando una buena interacción entre ambas fases.

En el sistema 70 % AH se aprecia una microestructura más heterogénea, en la que se distinguen tres productos de hidratación: gel C-S-H, dihidrato y etringita. Esta última se presenta como cristales alargados tipo aguja, los cristales de dihidrato muestran un tamaño superior al observado en el sistema 30 % AH, lo que sugiere una morfología más desarrollada. Aunque el gel C-S-H continúa presente, ocupa menor fracción del volumen observable, dejando espacios donde los cristales pueden crecer libremente. Como consecuencia, la matriz presenta una menor compacidad y una estructura más abierta.

Por su parte, el sistema 100 % AH exhibe una microestructura diferente a la de los sistemas que contienen escoria. La superficie está constituida por cristales de dihidrato que presentan un aspecto granular, sin evidenciarse una fase cementante continua. Esta disposición origina una matriz formada por el apilamiento de cristales individuales, dando lugar a una matriz menos cohesionada.

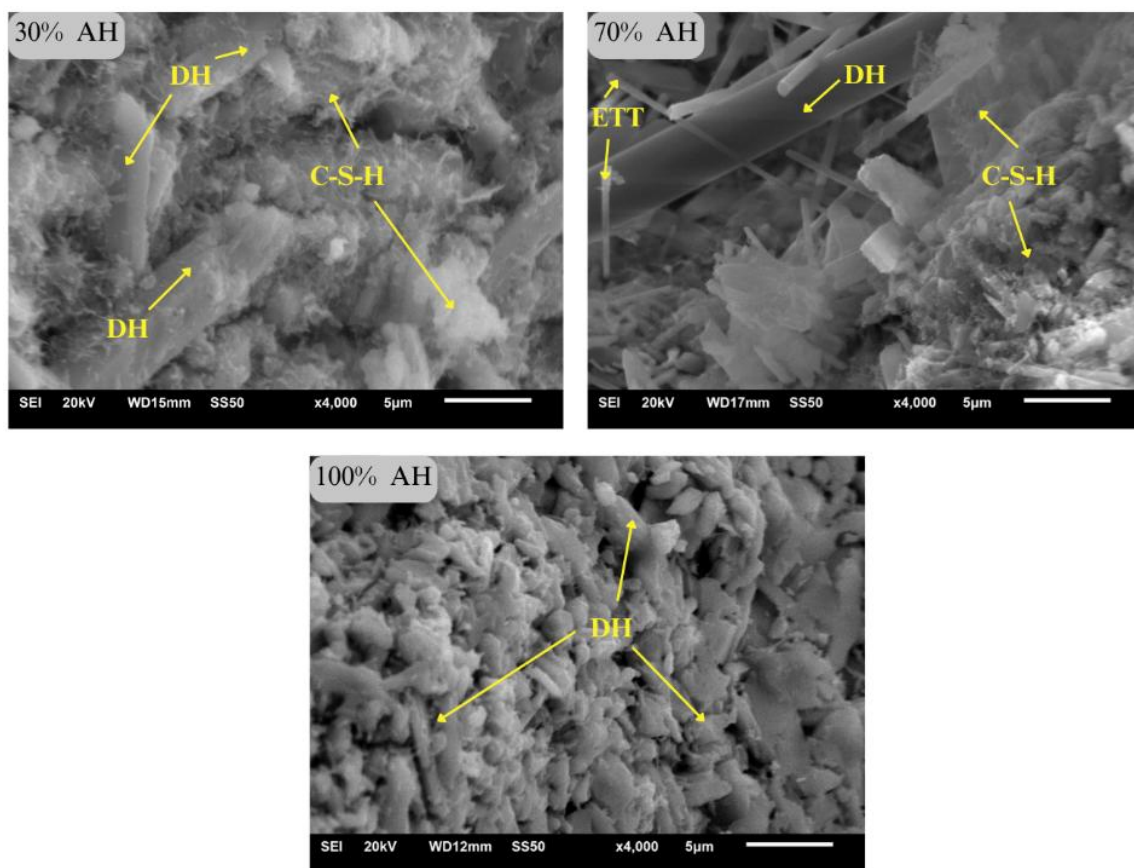


Figura 37 Microestructura, a 4000 aumentos, de muestras de referencia con 28 días de curado, DH: sulfato de calcio dihidratado; C-S-H: gel de silicato de calcio hidratado; ETT: etringita.

La Figura 39 presenta el espectro EDS correspondiente al área analizada (Figura 38). Los resultados muestran que los elementos predominantes son oxígeno (49.8 %), calcio (20.0 %), carbono (9.7 %), azufre (8.3 %) y silicio (7.5 %), mientras que magnesio, aluminio, potasio, sodio y hierro se encuentran en menores proporciones. La presencia simultánea de Ca, Si, Al y Mg evidencia la contribución de la escoria en la formación de los productos de hidratación, mientras que el contenido de azufre confirma la existencia de fases sulfatadas dentro de la matriz.

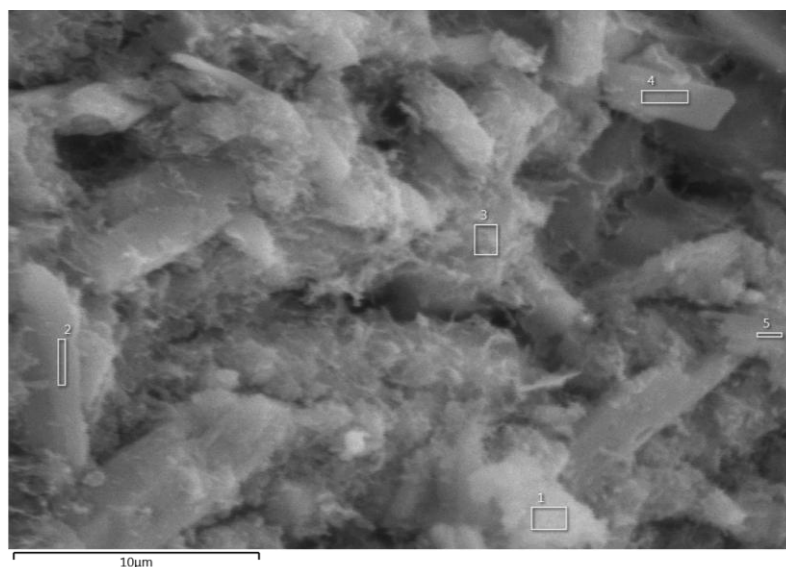


Figura 38 Área analizada por EDS en muestras de referencia curadas a 28 días del sistema 30 % AH.

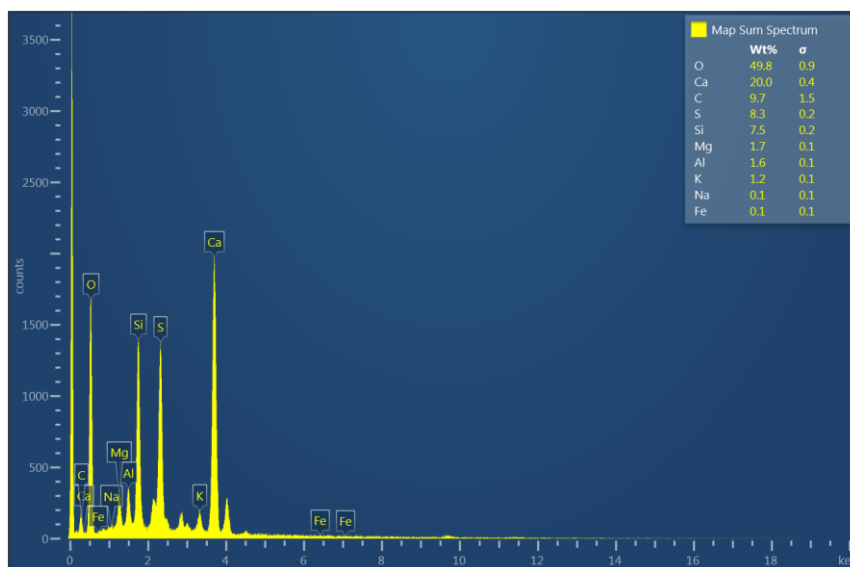


Figura 39 Espectro EDS de muestras de referencia curadas a 28 días del sistema 30 % AH.

La Figura 40 muestra el mapeo elemental obtenido mediante EDS, el cual permite visualizar la distribución espacial de los principales elementos químicos. Se observa que el calcio y el oxígeno se encuentran ampliamente distribuidos en la matriz, mientras que el azufre presenta una distribución asociada a regiones enriquecidas en calcio, consistente con la presencia de fases sulfatas. Por su parte, el silicio, acompañado por aluminio y

magnesio, se distribuye de forma más homogénea, lo que sugiere una fase continua rica en silicio, atribuida al gel C-S-H.

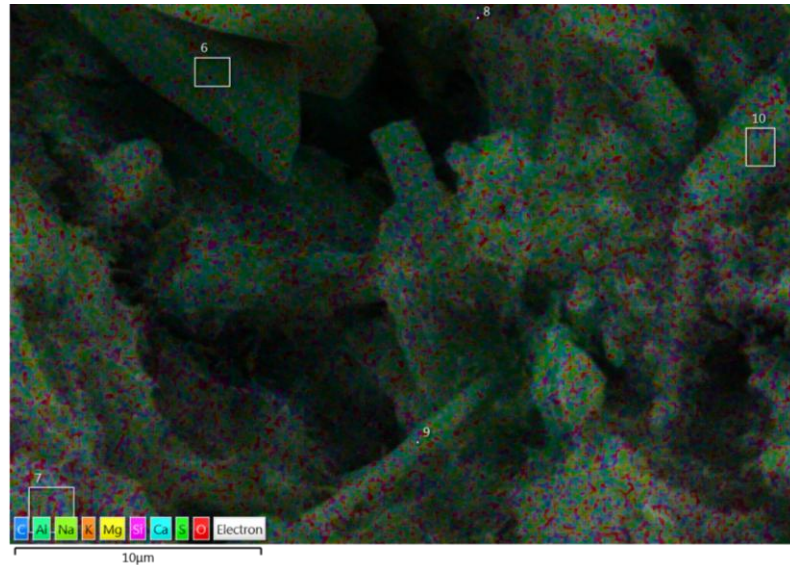


Figura 40 Mapeo elemental obtenido por EDS de muestras de referencia curadas a 28 días del sistema 30 % AH.

El espectro EDS de la Figura 42, muestra una reducción en el contenido de silicio, respecto al sistema 30 % AH, lo que indica una menor proporción relativa de fases ricas en silicio, como gel C-S-H dentro del área analizada (Figura 41). El contenido de azufre aumenta, lo que es consistente con la mayor cantidad de anhidrita presente en la mezcla y con una mayor formación de fase sulfatadas. El calcio permanece como uno de los elementos predominantes, aunque su porcentaje disminuye ligeramente respecto al sistema 30 % AH. Esta diferencia puede deberse a que el análisis EDS expresa concentraciones relativas y a la heterogeneidad propia de la microestructura. Los contenidos de Mg y Al también disminuyen, lo cual es coherente con la menor proporción de escoria en el área analizada.

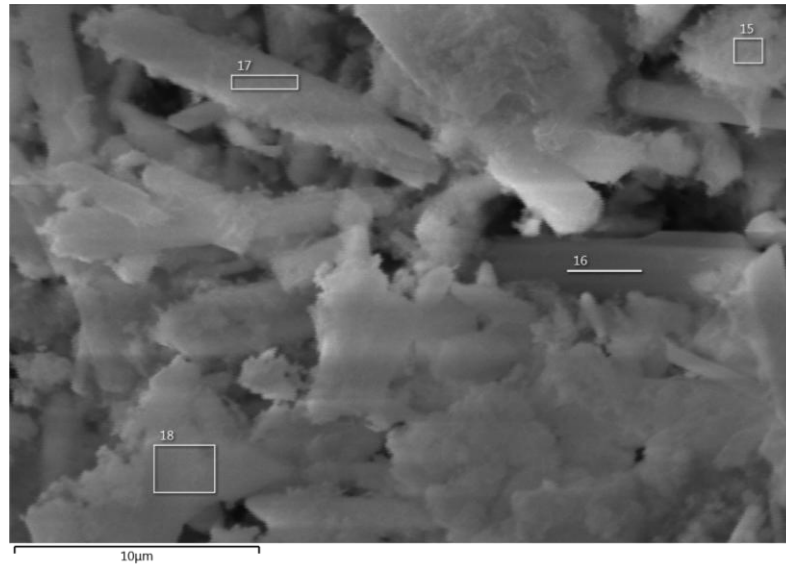


Figura 41 Área analizada por EDS en muestras de referencia curadas a 28 días del sistema 70 % AH.

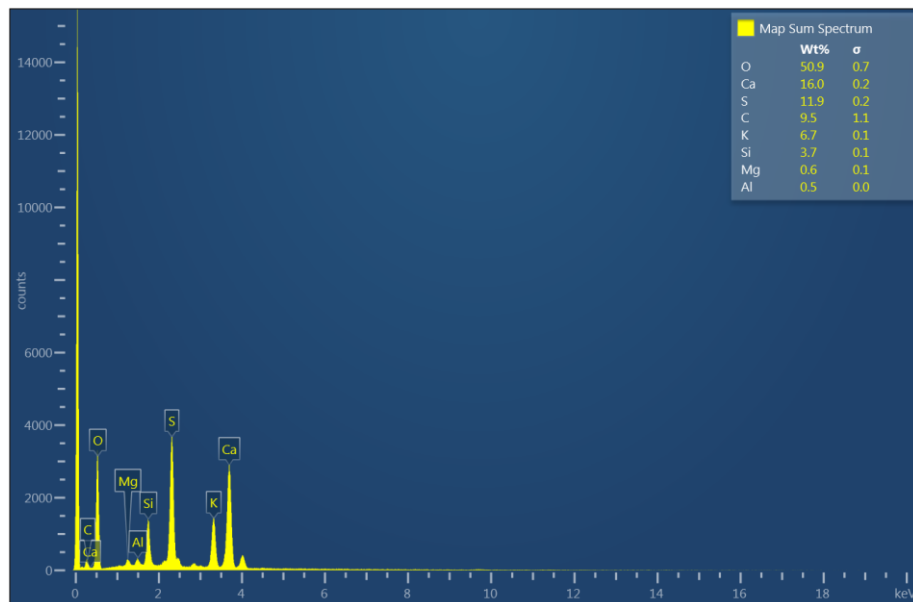


Figura 42 Espectro EDS de muestras de referencia curadas a 28 días del sistema 70 % AH.

El mapeo elemental de la Figura 43 muestra que el calcio y el oxígeno continúan distribuidos ampliamente en la matriz, evidenciando que los productos cálcicos constituyen el componente predominante. A diferencia del sistema 30 % AH, el silicio presenta una distribución menos uniforme y menos intensa. Aunque se encuentra distribuido en la matriz, la señal es más dispersa y con menor densidad, lo que sugiere una

menor continuidad de las fases ricas en silicio. Por otro lado, el azufre muestra una mayor presencia y tiende a asociarse especialmente con el calcio, lo que es compatible con una mayor proporción de fases sulfatadas, como el sulfato de calcio dihidratado y la etringita.

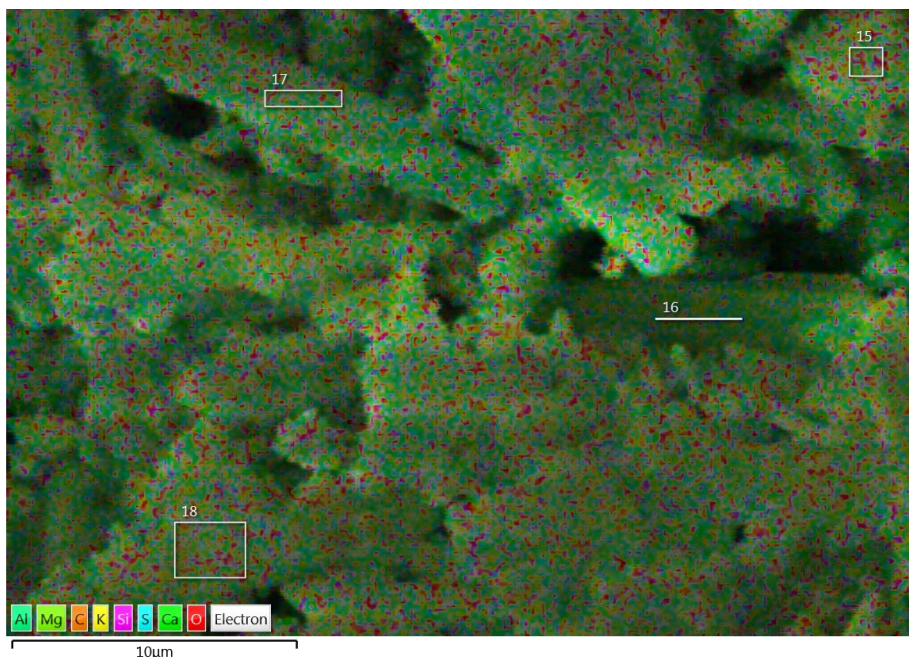


Figura 43 Mapeo elemental obtenido por EDS de muestras de referencia curadas a 28 días del sistema 70 % AH.

Como se observa en la Figura 45, el sistema 100 % AH presenta una composición elemental dominada por oxígeno, calcio y azufre en el área analizada (Figura 44), lo que confirma que la matriz está constituida principalmente por fases sulfatadas derivadas de la hidratación de la anhidrita. A diferencia de los sistemas 30 y 70 % AH, no se detectan silicio, aluminio ni magnesio, debido a la ausencia de escoria en la mezcla.

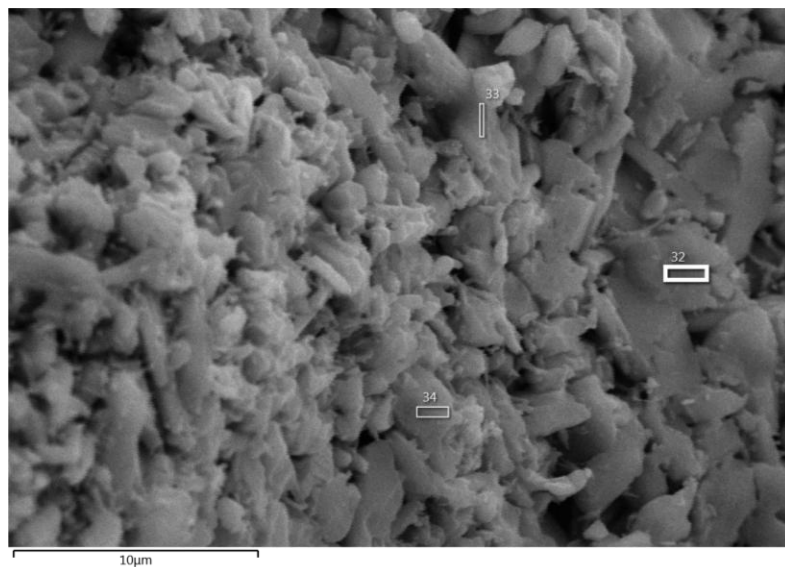


Figura 44 Área analizada por EDS en muestras de referencia curadas a 28 días del sistema 100 % AH.

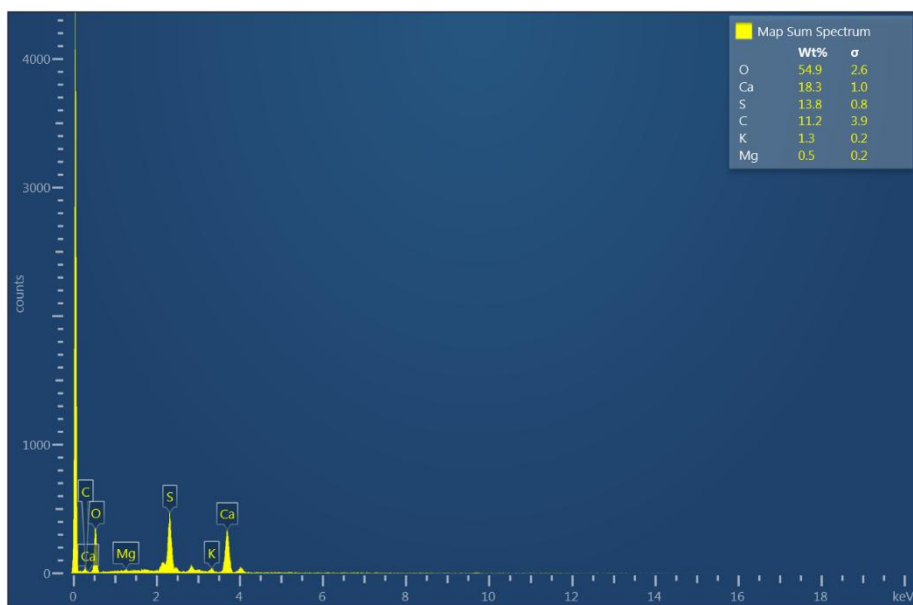


Figura 45 Espectro EDS de muestras de referencia curadas a 28 días del sistema 100 % AH.

El mapeo elemental, presentado en la Figura 46 , no evidencia una fase continua rica en silicio, característica del gel C-S-H, sino una distribución homogénea de Calcio y azufre asociado al sulfato de calcio dihidratado. Esta diferencia pone de manifiesto que la ausencia de escoria limita la formación de productos cementantes y da lugar a una matriz

constituida esencialmente por cristales de yeso, con una menor continuidad microestructural en comparación con los sistemas que contienen escoria.

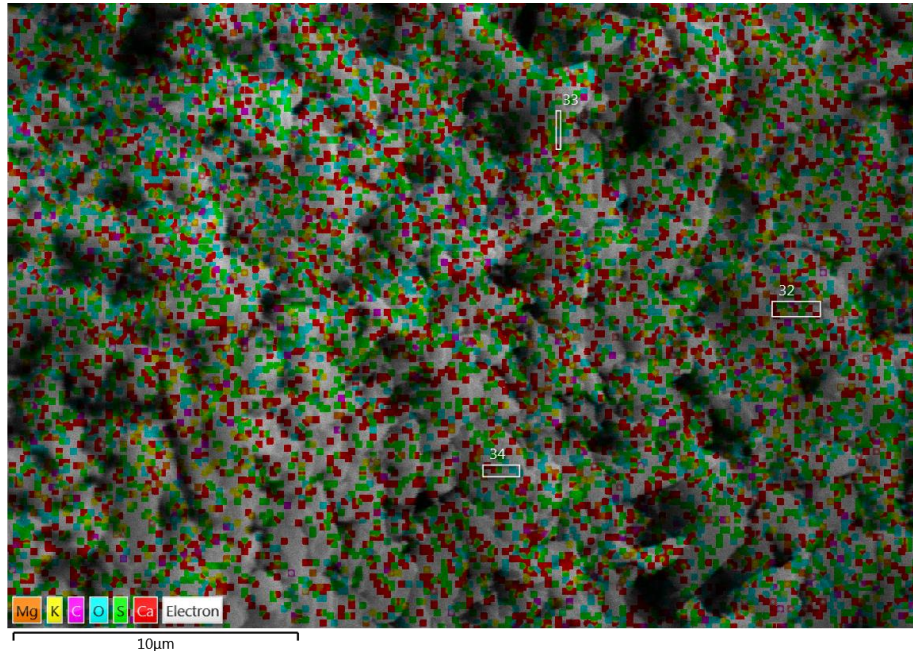


Figura 46 Mapeo elemental obtenido por EDS de muestras de referencia curadas a 28 días del sistema 100 % AH.

5.5 Fase 5: Exposición de especímenes – Ciclos de humectación y secado

5.5.1 Resistencia a compresión

Un aspecto relevante de los resultados es que la exposición a los ciclos de humectación y secado no genera un deterioro progresivo y uniforme de la resistencia a compresión. Por el contrario, en varios de los sistemas evaluados se observan incrementos temporales de resistencia durante los primeros ciclos, seguidos de disminuciones o estabilizaciones conforme aumenta el número de ciclos. Este comportamiento indica que la respuesta mecánica de los sistemas de mezclas está gobernada por la interacción simultánea de procesos que favorecen el desarrollo resistente y de mecanismos asociados al deterioro microestructural.

Los incrementos de resistencia observados en las etapas iniciales pueden atribuirse a que, durante los periodos de humectación, el ingreso de agua favorece la continuidad de

las reacciones de hidratación de partículas de escoria que permanecían parcialmente hidratadas, promoviendo la formación adicional de productos. Sin embargo, conforme se incrementa el número de ciclos, comienzan a desarrollarse mecanismos que contrarrestan dicho efecto benéfico. La alternancia entre humectación y secado favorece a procesos de disolución que modifican la continuidad de la matriz y pueden incrementar la porosidad. En consecuencia, la resistencia a compresión refleja el equilibrio dinámico entre la formación continua de productos de hidratación y los procesos de degradación inducidos por los ciclos.

La Figura 47 A) muestra que en el sistema 100 % EAH la resistencia a compresión aumenta conforme avanza la edad de curado, alcanzando los mayores valores a los 180 días. Esto indica que la cantidad de escoria favorece la hidratación progresiva y la formación continua de gel C-S-H, permitiendo que la exposición a los ciclos contribuya inicialmente al refinamiento de la microestructura en lugar de producir un deterioro significativo.

El sistema 30 % AH, presentado en la Figura 47 B), exhibe el comportamiento más estable de todos los evaluados. Independientemente de la edad de curado, la resistencia permanece en un intervalo cercano a 17-19 MPa después de los primeros ciclos, con variaciones relativamente pequeñas. Este comportamiento puede atribuirse al balance entre las proporciones de escoria y de anhidrita, el cual permite que los ciclos de humectación y secado generen inicialmente un efecto favorable al aportar agua adicional que favorece la continuidad de las reacciones y el desarrollo de productos de hidratación. La disminución observada únicamente en la muestra curada durante 28 días al llegar a 40 ciclos podría atribuirse a una degradación localizada de la microestructura o a la dispersión propia del ensayo, ya que no representa una tendencia reproducida en otras edades.

A diferencia del sistema 30 % AH, en el sistema 50 % AH no existe una tendencia clara de incremento o disminución continua, lo que indica que los procesos de hidratación y deterioro comienzan a competir con una intensidad similar, como se aprecia en la Figura 47 C). Aunque todavía existe suficiente escoria para generar gel C-S-H, la reducción de

su contenido limita la capacidad de compensar el daño ocasionado por los ciclos de humectación y secado.

El sistema que presenta el comportamiento más irregular entre las mezclas que contienen escoria es el 70 % AH, como se observa en Figura 47 D). La limitada cantidad de gel C-S-H impide desarrollar una matriz suficientemente continua para estabilizar la respuesta mecánica. A partir de los 20 ciclos, algunas curvas muestran una recuperación parcial, probablemente asociada a la hidratación tardía de la escoria remanente.

El sistema 100 % AH registra las menores resistencias de todos los sistemas, con valores inferiores a 6 MPa, como se ilustra en la Figura 47 E). Además de su baja capacidad resistente, presenta una elevada variabilidad entre edades y ciclos, sin una tendencia definida de incremento o disminución. Este comportamiento puede ser atribuido a la ausencia de escoria y, en consecuencia, de gel C-S-H, por lo que la resistencia depende principalmente del empaquetamiento de los cristales de sulfato de calcio dihidratado.

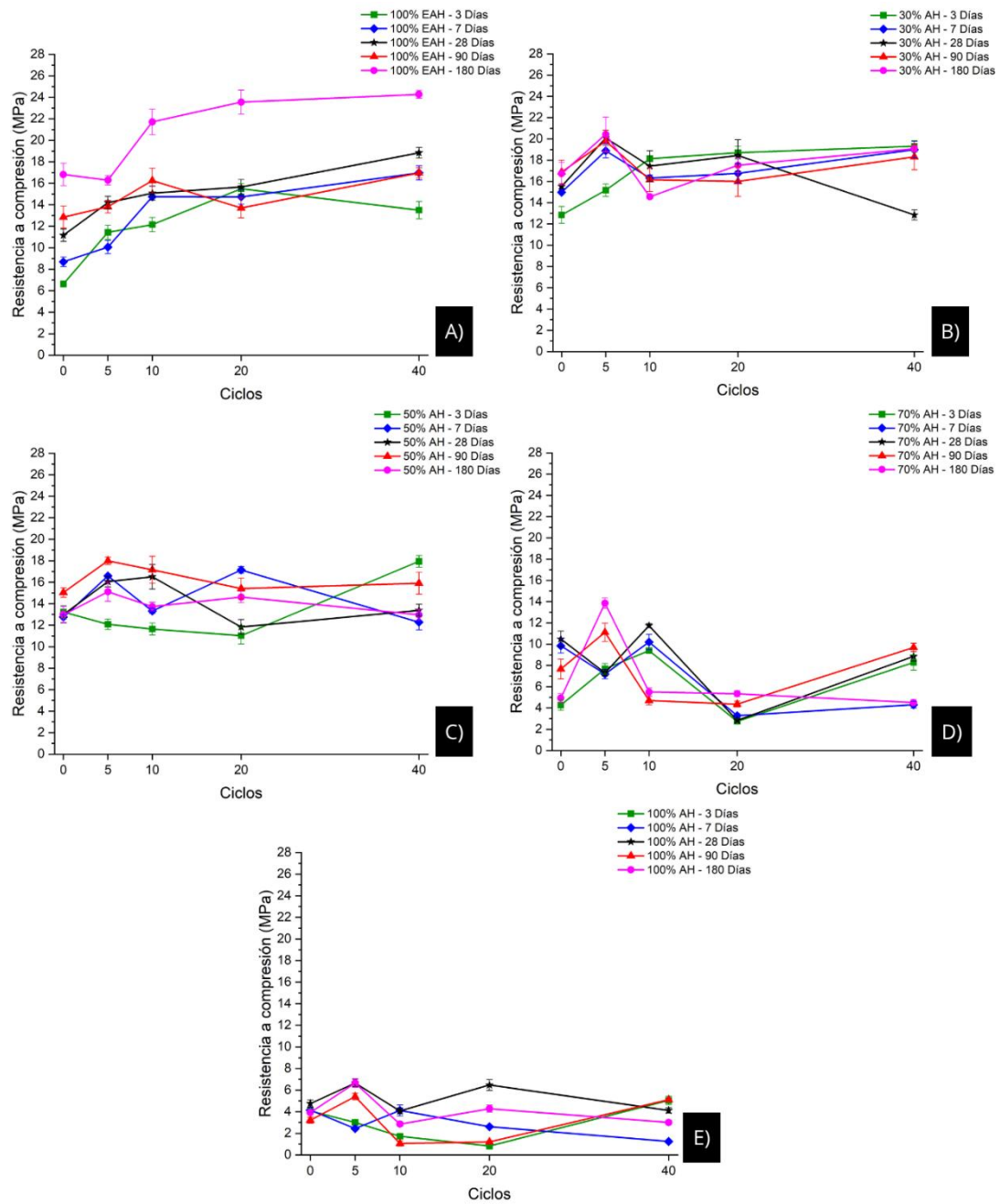


Figura 47 Resistencia a compresión de los sistemas A) 100 % EAH, B) 30 % AH, C) 50 % AH, D) 70 % AH y E) 100 % AH, después de la exposición a ciclos de humectación y secado.

5.5.2 Pérdida de masa

Los resultados muestran que la pérdida de masa aumenta conforme se incrementa el contenido de anhidrita en la mezcla, mientras que los sistemas con mayor contenido de escoria presentan los menores valores. El sistema 100 % EAH registra pérdidas inferiores al 5 % en todas las edades, mientras que los sistemas con 70 % y 100 % de anhidrita alcanzan pérdidas cercanas al 13 % y 9 %, respectivamente. Asimismo, se observa que la evolución de la pérdida de masa no sigue una tendencia creciente, sino que presenta incrementos y disminuciones abruptas, lo que evidencia un mecanismo de degradación y procesos de estabilización temporal de la microestructura.

Como se observa en la Figura 48 A), el sistema 100 % EAH presenta el comportamiento más estable de todos los sistemas, independientemente de la edad de curado, la pérdida de masa permanece por debajo del 5 %. Este resultado refleja que la elevada cantidad de escoria favorece la formación de una matriz con productos hidratados insolubles como el gel C-S-H.

En el sistema 30 % AH a los 10 ciclos, las muestras curadas a 28 días presentan un incremento abrupto de la pérdida de masa cercano a 5 %, seguido de una disminución a los 20 ciclos y una ligera recuperación a los 40 ciclos, como se observa en la Figura 48 B). Las muestras de 90 y 180 días presentan un comportamiento similar pero menos pronunciado. Estas fluctuaciones sugieren que, en los primeros ciclos, pueden ocurrir procesos de disolución y desprendimiento de partículas poco consolidadas. Posteriormente, la continuidad de la hidratación de la escoria y la formación de nuevos productos favorecen una estabilidad temporal, reduciendo la pérdida de masa. El incremento observado a 90 días sugiere que los mecanismos de deterioro comienzan a predominar conforme aumenta la exposición.

La Figura 48 C) ilustra que en el sistema 50 % AH tras una pérdida de masa en los primeros ciclos, la matriz experimenta una etapa de relativa estabilización, sin embargo, conforme continúa la exposición, la degradación vuelve a intensificarse. La muestra curada a 180 días presenta el comportamiento opuesto, con pérdidas elevadas desde el inicio que disminuyen progresivamente hasta los 40 ciclos. Este comportamiento indica que el mayor grado de hidratación previo proporciona una matriz inicialmente más

susceptible a la pérdida de masa, pero posteriormente, más estable frente a la continuidad de los ciclos.

El sistema 70 % AH, ilustrado en la Figura 48 D), presenta los cambios de tendencia más pronunciados, reflejando una elevada inestabilidad microestructural. Los ciclos de humectación y secado favorecieron inicialmente la disolución de productos poco consolidados, seguido de una etapa de reorganización y, finalmente, de un deterioro acelerado y una continua disolución.

En la Figura 48 E), se ilustra el sistema 100 % AH, el cual presenta un comportamiento diferente al observado en los sistemas que contienen escoria, con una tendencia general hacia pérdidas de masa elevadas conforme aumenta el número de ciclos. Este comportamiento confirma que la ausencia de escoria limita la formación de producto capaces de mantener la integridad de la matriz. En consecuencia, la pérdida de masa depende principalmente de la disolución del sulfato de calcio dihidratado.

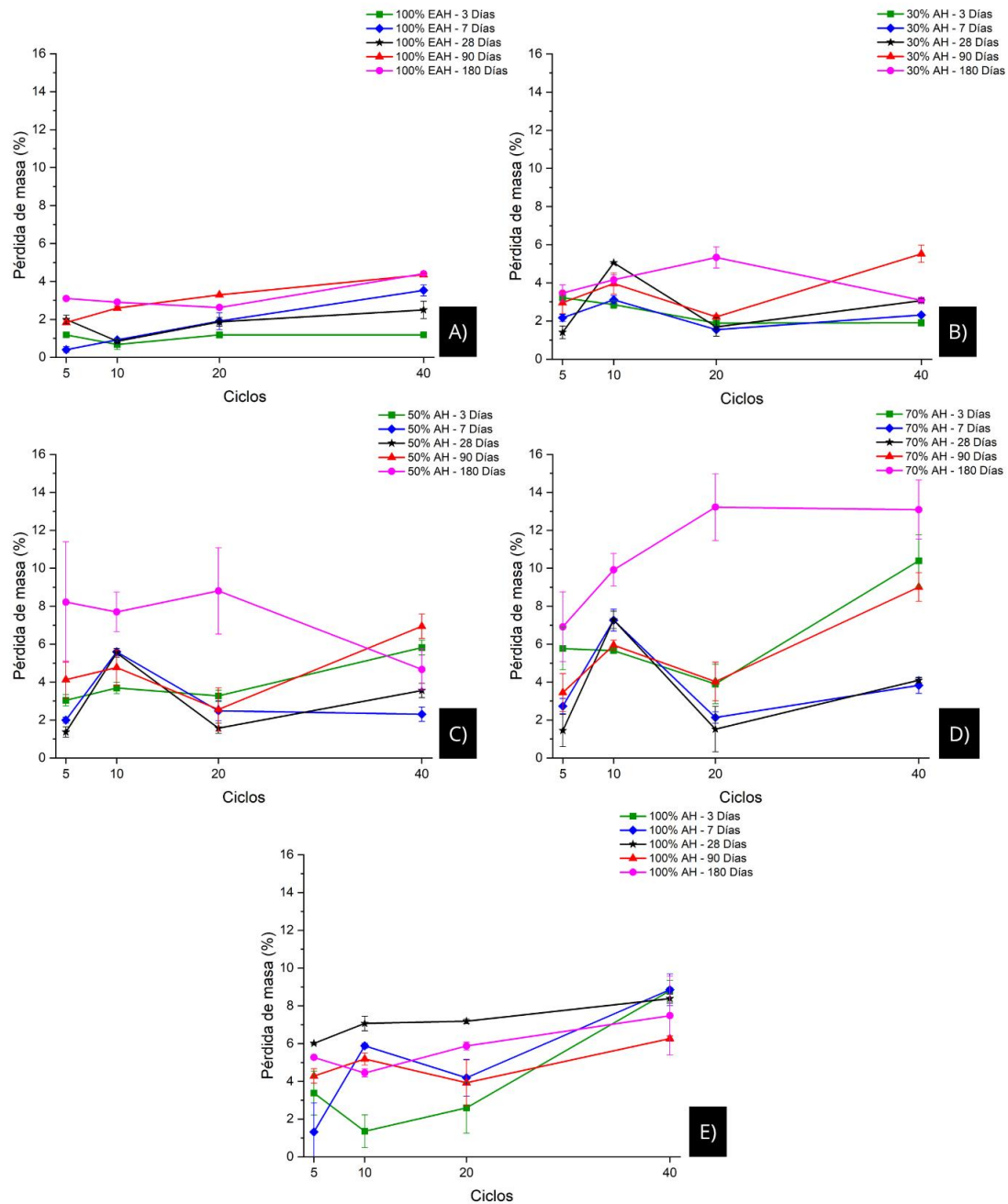


Figura 48 Pérdida de masa de los sistemas A) 100 % EAH, B) 30 % AH, C) 50 % AH, D) 70 % AH y E) 100 % AH, después de la exposición a ciclos de humectación y secado.

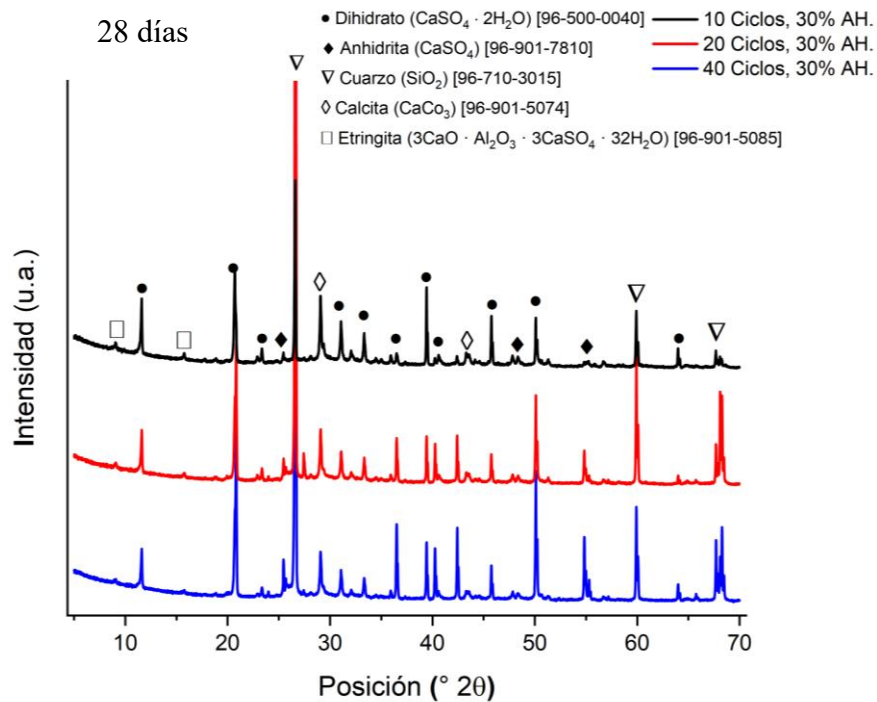
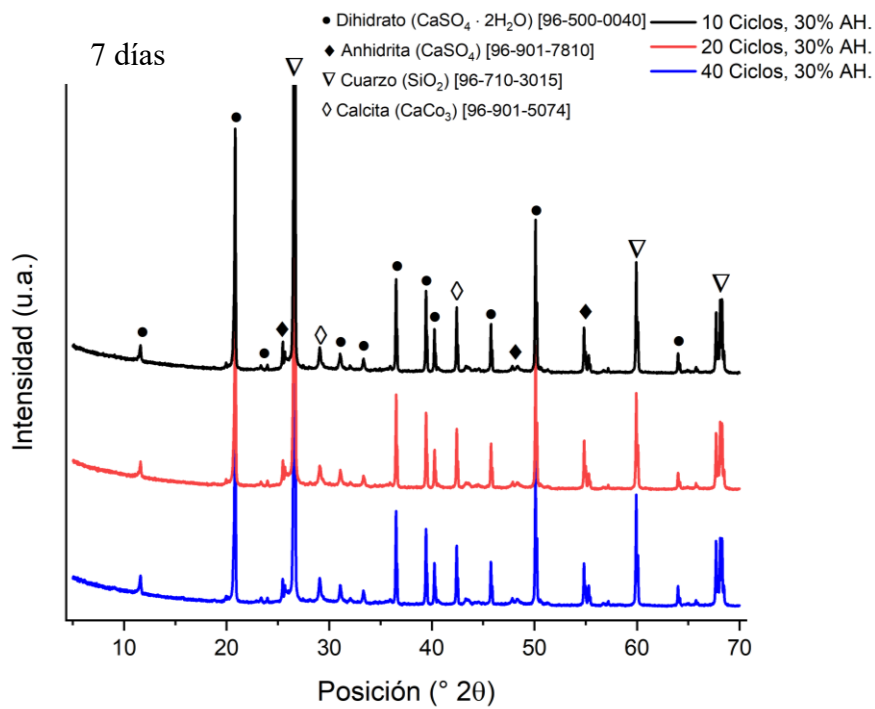
5.5.3 Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X muestran que el sistema 30 % AH presenta una elevada estabilidad mineralógica durante la exposición a los ciclos de humectación y

secado, ya que no se observan cambios significativos en la posición ni en la intensidad de los picos. Como se aprecia en la Figura 49, los difractogramas obtenidos a los 7, 28 y 90 días de curado para 10, 20 y 40 ciclos muestran esencialmente las mismas reflexiones, cuyas intensidades permanecen prácticamente constantes conforme aumenta el número de ciclos.

Un aspecto relevante es la identificación de picos correspondientes a etringita únicamente en las muestras curadas durante 28 días, mientras que esta fase no se detecta claramente a los 7 ni a los 90 días. Desde el punto de vista de DRX, este comportamiento sugiere que a los 28 días la etringita alcanza una fracción cristalina suficiente para superar el límite de detección de la técnica, mientras que en las otras edades podría ser menor. Asimismo, los máximos de difracción del cuarzo presentan intensidades superiores a las del resto de fases identificadas, esto puede hacer que los picos de menor intensidad, como los de etringita, resulten visualmente poco prominentes o difíciles de distinguir. Por ello, la ausencia de picos evidentes de etringita a los 7 y 90 días no implica necesariamente la desaparición completa de esta fase, sino que su intensidad podría encontrarse por debajo del límite de detección o minimizada por los picos de cuarzo. En cualquier caso, la ausencia de un incremento en la intensidad de los picos de etringita conforme incrementa el número de ciclos indica que los ciclos no favorecen la formación adicional de esta fase.

En conjunto, estos resultados indican que la fracción cristalina del sistema permanece esencialmente inalterada, por lo que los posibles cambios asociados a la matriz probablemente ocurren en la fase amorfa, la cual no es detectable en DRX.



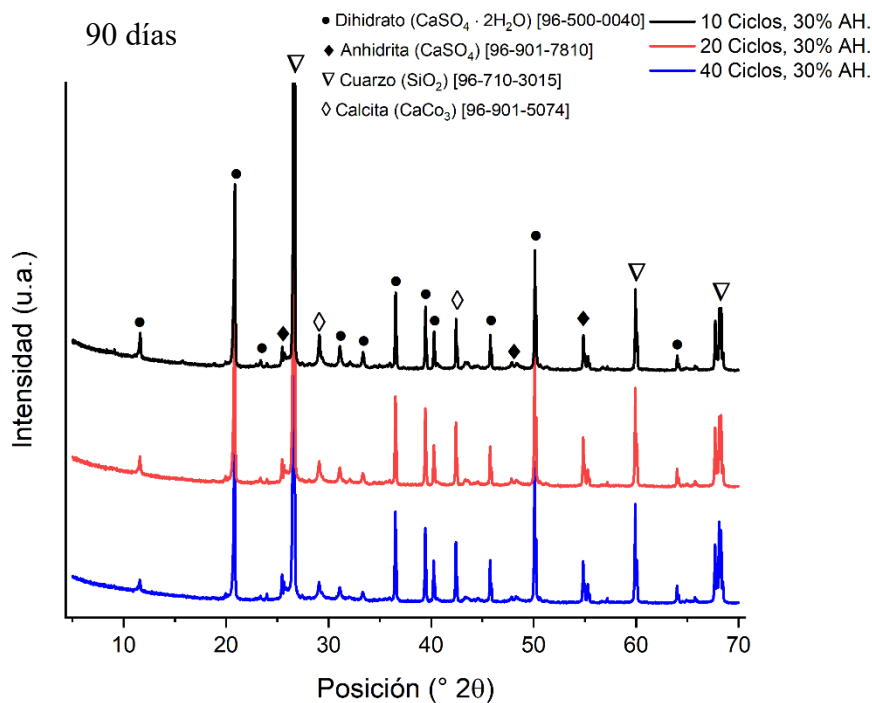
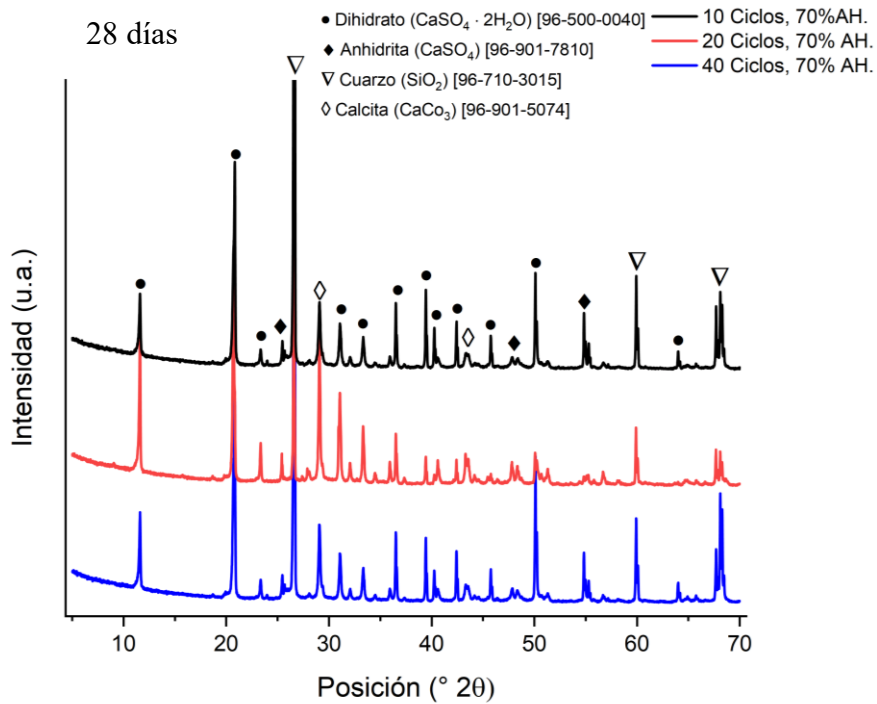
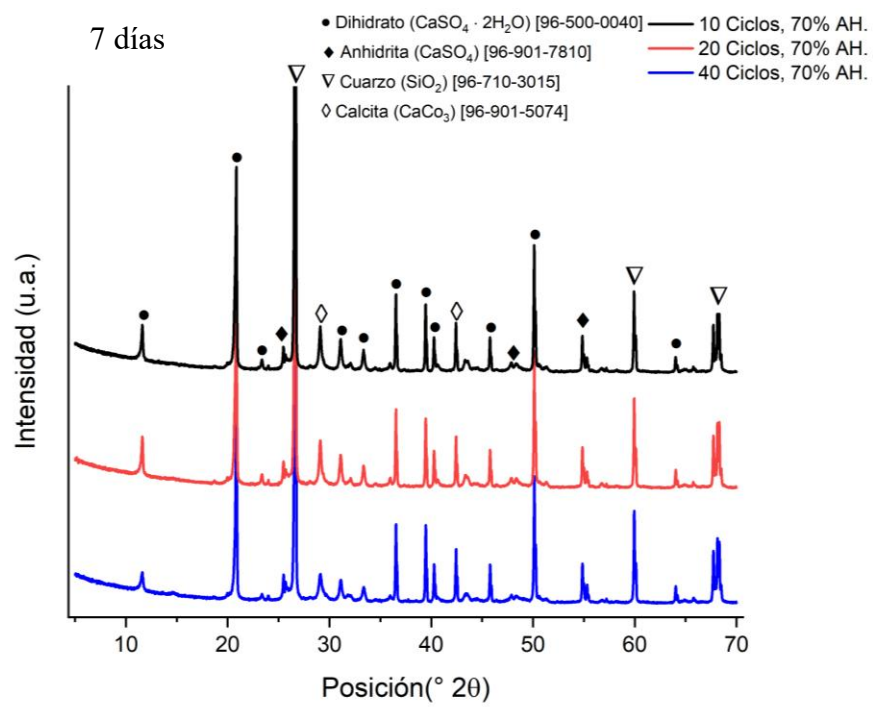


Figura 49 Patrón de DRX del sistema 30 % AH después de 10, 20 y 40 ciclos de humectación y secado en edades de curado de 7, 28 y 90 días.

La comparación de los difractogramas obtenidos a los 7, 28 y 90 días de curado evidencia que las fases identificadas en el sistema 70 % AH, ilustradas en la Figura 50, mantienen un comportamiento prácticamente invariable, ya que no se observan diferencias significativas en la posición ni en la intensidad relativa de sus picos. No se identifican picos atribuibles a la etringita en ninguna de las edades evaluadas; sin embargo, como se mencionó previamente, su ausencia en el difractograma no implica necesariamente la inexistencia de esta fase.



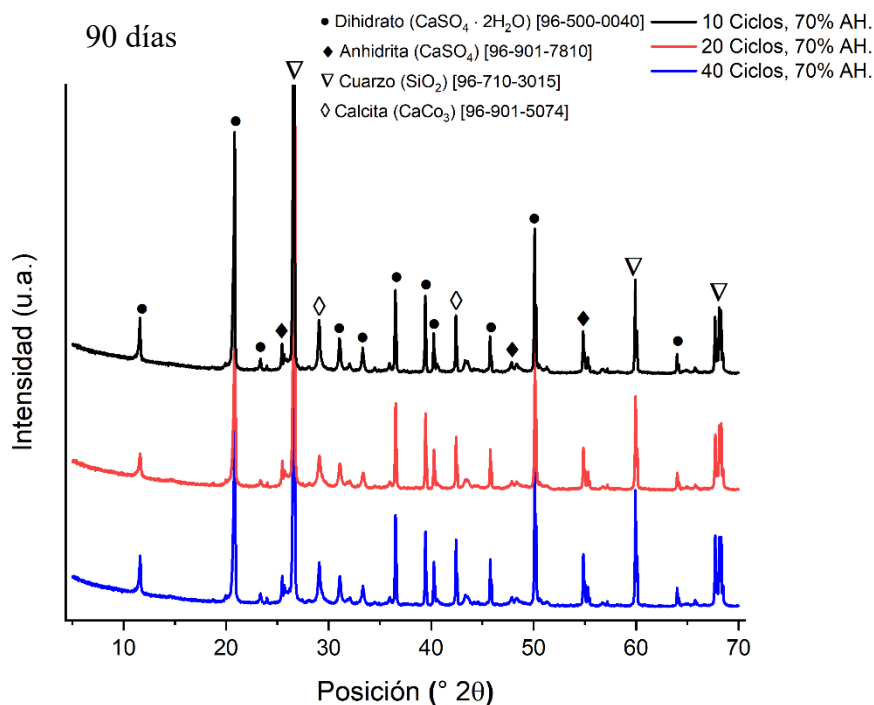
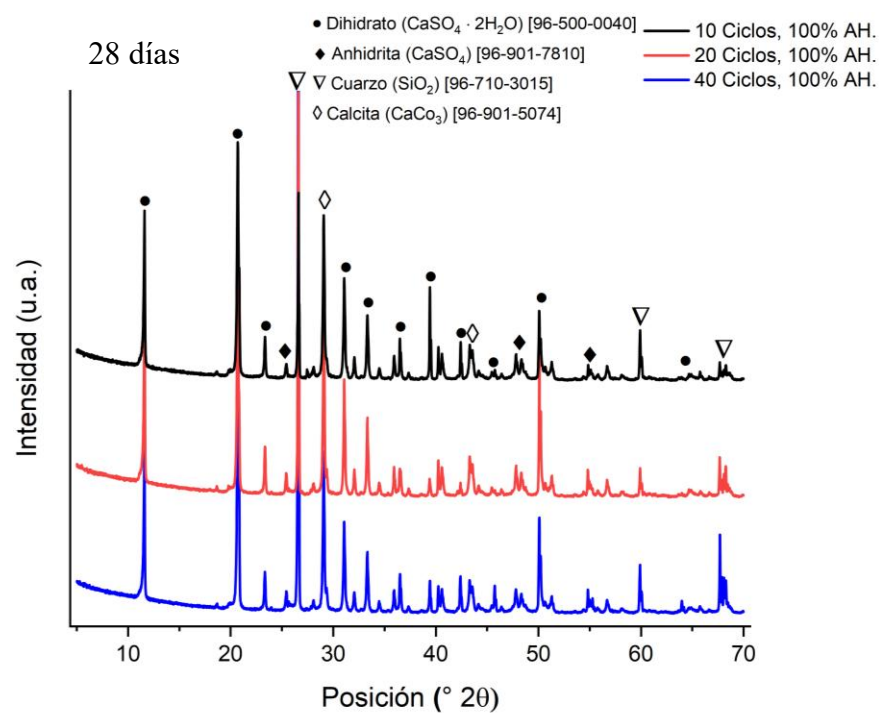
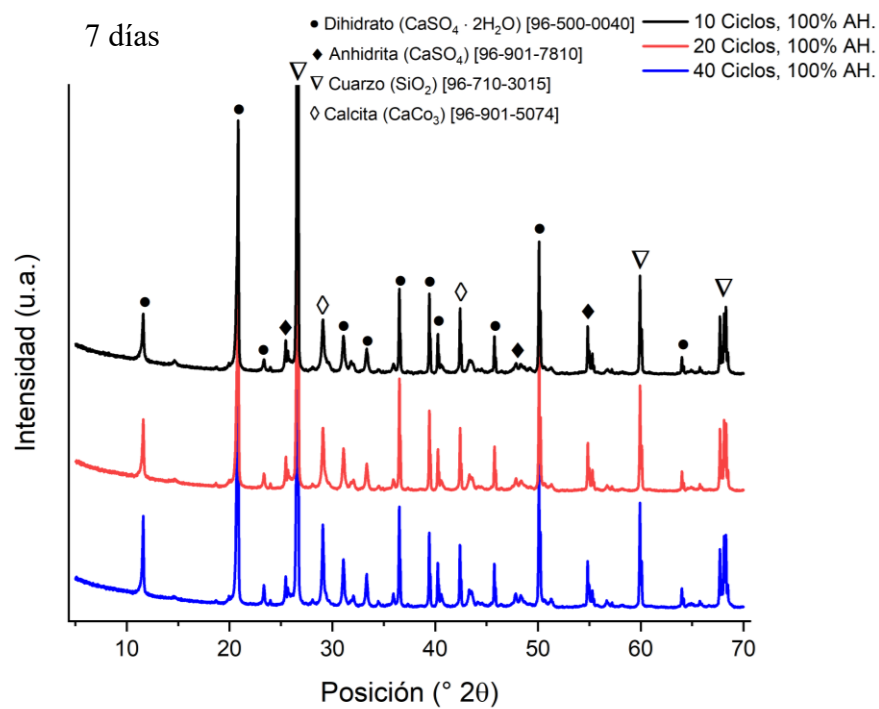


Figura 50 Patrón de DRX del sistema 70 % AH después de 10, 20 y 40 ciclos de humectación y secado en edades de curado de 7, 28 y 90 días.

Los patrones de DRX del sistema 100 % AH evidencian una elevada estabilidad mineralógica durante la exposición a ciclos de humectación y secado. Como se muestra en la Figura 51, los difractogramas correspondientes a 7, 28 y 90 días de curado presentan las mismas fases cristalinas, sin observarse cambios significativos en la posición ni en la intensidad de sus reflexiones. Debido a la ausencia de escoria de alto horno, el sistema carece de una fuente importante de especies de aluminio necesarias para la formación de etringita, razón por la que no se identifican picos asociados a esta fase. Asimismo, es importante considerar que la intensidad de un pico de difracción no es directamente proporcional a la cantidad de una fase cristalina, ya que está influenciada por factores como la estructura cristalina y el grado de cristalinidad. La cuantificación de las fases cristalinas requeriría un análisis cuantitativo, por ejemplo, mediante refinamiento Rietveld, mientras que la identificación cualitativa realizada en este trabajo permite establecer únicamente la presencia, ausencia y evolución relativa de las fases.



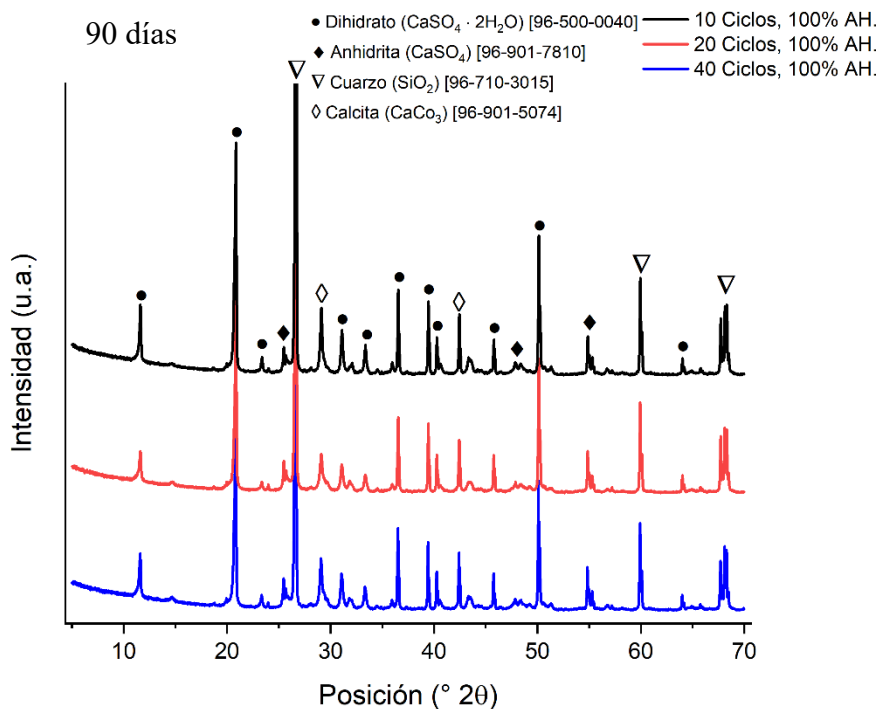


Figura 51 Patrón de DRX del sistema 100 % AH después de 10, 20 y 40 ciclos de humectación y secad en edades de curado de 7, 28 y 90 días.

5.5.4 Análisis estructural (FTIR)

En términos generales, los espectros infrarrojos del sistema 30 % AH presentan una elevada similitud entre la muestra de referencia y aquellas sometidas a 10, 20 y 40 ciclos de humectación y secado, lo que indica que la composición química del sistema permanece estable. Los primeros 10 ciclos representan la etapa de mayor reorganización estructural del material, mientras que posteriormente el sistema tiende a estabilizarse. Las principales diferencias corresponden a cambios en la intensidad y morfología de algunas bandas de absorción, particularmente aquellas relacionadas con los productos de hidratación y los grupos sulfato.

A continuación, la Figura 52, presenta los espectros de infrarrojo por transformada de Fourier correspondientes al sistema 30 % AH en muestra de referencia y después de 10, 20 y 40 ciclos de humectación y secado, mientras que la Tabla 7 resume la asignación de las principales bandas de vibración identificadas en los espectros. La muestra sometida a 10 ciclos es la que presenta las mayores variaciones respecto a la muestra de referencia,

evidenciada por cambios en la intensidad y la morfología de varias bandas. Este comportamiento sugiere que los primeros ciclos inducen una reorganización de los enlaces presentes en la matriz, como consecuencia de la alternancia entre procesos de humectación y secado. Posterior a esta reorganización, el sistema tiende a ser más estable, por lo que las muestras expuestas a 20 y 40 ciclos muestran únicamente modificaciones menores. Estos resultados indican que los cambios más importantes ocurren durante las etapas iniciales de la exposición, mientras que el incremento del número de ciclos no produce alteraciones químicas significativas adicionales en el material.

Por otra parte, las bandas 8 y 9 presentan una intensidad mayor en todas las muestras sometidas a ciclos de humectación y secado respecto a la muestra de referencia. Estas bandas corresponden a vibraciones de combinación y a la absorción de CO₂ atmosférico, por lo que su incremento puede asociarse a una mayor interacción del material con el ambiente durante los ciclos de exposición.

Las bandas 10 a 13 presentan una disminución progresiva de su intensidad conforme aumenta el número de ciclos, hasta que algunas de ellas dejan de distinguirse claramente después de 40 ciclos. Estas bandas están asociadas principalmente al agua absorbida y al agua estructural débilmente enlazada. La reducción de su intensidad puede atribuirse a que los repetidos procesos de humectación y secado favorecen la eliminación del agua retenida en la matriz.

Tabla 7 Asignación de las bandas de vibración del espectro FTIR en muestras con 10, 20 y 40 ciclos de humectación y secado del sistema 30 % AH, con 28 días de curado [111].

B	Frecuencia (cm ⁻¹)	Asignación
1	455	$\delta(\text{Si-O-Si})$ y $\delta(\text{Si-O-Al})$
2	623	$\nu(\text{S-O})$ (SO_4^{2-})
3	773	$\nu \text{ C-O}$ (CO_3^{2-})
4	984	vas (Si-O-Si) o vas (Si-O-Al)
5	1105	$\nu(\text{S-O})$ (SO_4^{2-})
6	1516	$\nu \text{ C-O}$ (CO_3^{2-})
7	1653	$\delta(\text{H-O-H})$ (H_2O)
8	2085	Banda de combinación
9	2300	CO_2 atmosférico
10	3400	$\nu \text{ O-H}$ (H_2O)
11	3537	$\nu \text{ O-H}$ (H_2O)
12	3725	$\nu \text{ O-H}$ (H_2O)
13	3860	$\nu \text{ O-H}$ (H_2O)

B: banda; ν vibraciones de tensión; δ : vibraciones de deformación; vas: vibraciones de tensión asimétrica

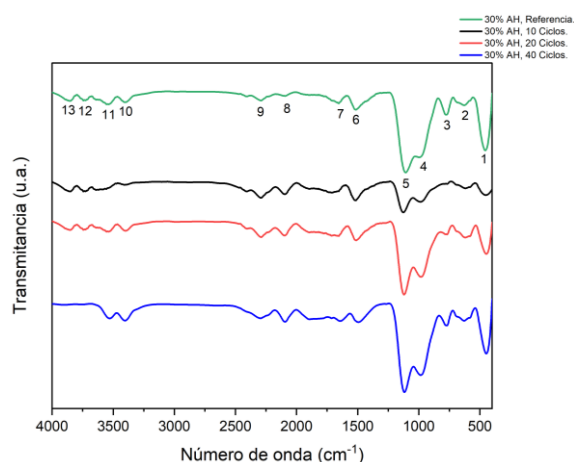


Figura 52 Espectrograma de infrarrojo de muestras con 10, 20 y 40 ciclos de humectación y secado del sistema 30 % AH, con 28 días de curado.

El sistema 70 % AH presenta estabilidad durante la exposición a ciclos de humectación y secado, ya que las bandas características permanecen presentes en todos los espectros, evidenciando que no se generan nuevas especies químicas ni desaparecen las existentes. Sin embargo, se observan variaciones en la intensidad y la morfología de algunas bandas, siendo la muestra expuesta a 20 ciclos la que presenta las modificaciones más pronunciadas. Este comportamiento se puede atribuir a una reorganización temporal del entorno químico de los enlaces, particularmente los asociados al gel C-S-H y a los grupos sulfato, favorecida por la menor cantidad de escoria y el mayor contenido fases sulfatadas presentes en la matriz. Posteriormente, a los 40 ciclos, el espectro recupera un comportamiento similar al observado en la muestra de referencia, indicando que el sistema alcanza nuevamente una condición de equilibrio estructural.

La Figura 53 muestra los espectros FTIR del sistema 70 %AH obtenidos para la muestra de referencia y para las muestras sometidas a 10, 20 y 40 ciclos de humectación

y secado, mientras que la Tabla 8 presenta la asignación de las principales bandas de vibración identificadas, utilizada como referencia para la interpretación de variaciones observadas en los espectros. Los cambios más significativos del espectro FTIR del sistema 70 % AH después de los ciclos de humectación y secado se presentan en las bandas 4 y 5, correspondientes al gel C-S-H y al sulfato de calcio dihidratado, respectivamente. El incremento de intensidad en la banda 4 sugiere que durante los ciclos de humectación y secado continúa la hidratación de la escoria de alto horno. Como consecuencia aumenta el número de enlaces Si-O-Si, incrementándose la absorción infrarroja en esta región. Por otra parte, la banda 5 también presenta un incremento considerable en su intensidad. La anhidrita continúa hidratándose para formar dihidrato, adicionalmente, la disolución de algunos productos favorece la reorganización de los cristales de yeso.

La intensificación de las bandas 8 y 9 puede explicarse por el aumento de la interacción de la matriz con el dióxido de carbono durante los periodos de secado, cuando la disminución del contenido de agua facilita la difusión del CO₂ al interior de la matriz. En contraste, las bandas 12 y 13 desaparecieron, lo cual sugiere una reducción importante del contenido de agua físicamente adsorbida en los productos de hidratación. En términos microestructurales, este comportamiento sugiere una redistribución del agua desde estados físicamente adsorbidos hasta estados químicamente ligados, consecuencia de la hidratación progresiva inducida por los ciclos.

De manera particular, a 20 ciclos de humectación y secado el sistema presentó una disminución en la intensidad de las bandas 4 y 5. Esta reducción puede atribuirse a una etapa transitoria del proceso de deterioro, en la que la alternancia entre humectación y secado favorece la disolución parcial de productos de hidratación. Durante este periodo, el gel C-S-H puede sufrir modificaciones estructurales, mientras que el dihidrato experimenta disolución, disminuyendo temporalmente la concentración de enlaces responsables de estas bandas.

Tabla 8 Asignación de las bandas de vibración del espectro FTIR en muestras con 10, 20 y 40 ciclos de humectación y secado del sistema 70 % AH, con 28 días de curado [111].

B	Frecuencia (cm ⁻¹)	Asignación
1	455	$\delta(\text{Si-O-Si})$ y $\delta(\text{Si-O-Al})$
2	623	$\nu(\text{S-O})$ (SO_4^{2-})
3	773	$\nu \text{ C-O}$ (CO_3^{2-})
4	984	vas (Si-O-Si) o vas (Si-O-Al)
5	1105	$\nu(\text{S-O})$ (SO_4^{2-})
6	1516	$\nu \text{ C-O}$ (CO_3^{2-})
7	1653	$\delta(\text{H-O-H})$ (H_2O)
8	2085	Banda de combinación
9	2300	CO_2 atmosférico
10	3400	$\nu \text{ O-H}$ (H_2O)
11	3537	$\nu \text{ O-H}$ (H_2O)
12	3725	$\nu \text{ O-H}$ (H_2O)
13	3860	$\nu \text{ O-H}$ (H_2O)

B: banda; ν vibraciones de tensión; δ : vibraciones de deformación; vas: vibraciones de tensión asimétrica

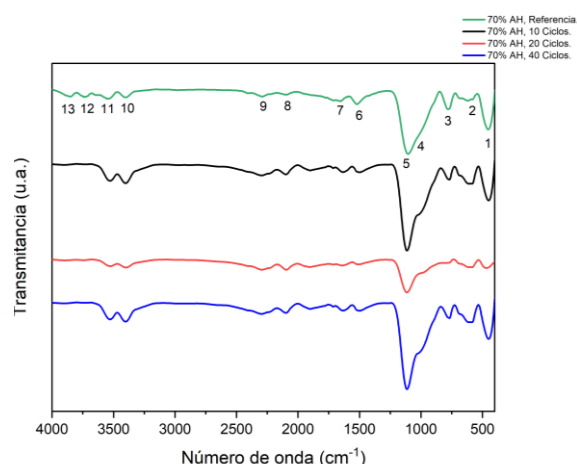


Figura 53 Espectrograma de infrarrojo de muestras con 10, 20 y 40 ciclos de humectación y secado del sistema 70 % AH, con 28 días de curado.

La Figura 54 muestra los espectros FTIR del sistema 100 % AH en condición de referencia y después de 10, 20 y 40 ciclos de humectación y secado, mientras que la Tabla 9 presenta la asignación de las bandas de vibración identificadas en el espectro. Los cambios más significativos del espectro se concentran en las bandas 2 y 5, ambas asociadas a las vibraciones del grupo sulfato. En estas regiones se observa un incremento progresivo de la intensidad desde la muestra de referencia hasta los 20 ciclos, seguido de una disminución a los 40 ciclos.

El incremento observado hasta los 20 ciclos puede atribuirse a la hidratación progresiva de la anhidrita y a la formación continua de sulfato de calcio dihidratado. Durante las etapas de humectación, la anhidrita se disuelve parcialmente, liberando iones Ca^{2+} y SO_4^{2-} , mientras que durante el secado la sobresaturación de la solución de poro favorece la precipitación y el crecimiento de cristales de yeso. Como consecuencia

aumenta temporalmente la cantidad de grupos sulfato presentes, incrementando la intensidad de ambas bandas.

Sin embargo, después de 40 ciclos la intensidad disminuye en ambas regiones del espectro. Este comportamiento sugiere que el sistema comienza a estabilizarse, ya que gran parte de la anhidrita reactiva ha sido consumida y las reacciones de hidratación avanzan a una velocidad menor. En esta etapa predomina un equilibrio entre los procesos de disolución y precipitación, por lo que disminuye la cantidad de sulfatos, en consecuencia, la respuesta del espectro se aproxima nuevamente a la de la muestra de referencia. A diferencia de los sistemas que contienen escoria de alto horno, el sistema 100 % AH está constituido exclusivamente por anhidrita, por lo tanto, el principal producto de hidratación es el sulfato de calcio dihidratado, generado por la hidratación progresiva de la anhidrita. En consecuencia, las señales localizadas en la región correspondiente a enlaces Si-O-Si y Si-O-Al son atribuidas principalmente a la arena de cuarzo empleada como agregado fino en la elaboración de los morteros.

Tabla 9 Asignación de las bandas de vibración del espectro FTIR en muestras con 10, 20 y 40 ciclos de humectación y secado del sistema 100 % AH, con 28 días de curado [111].

B	Frecuencia (cm ⁻¹)	Asignación
1	455	$\delta(\text{Si-O-Si})$ y $\delta(\text{Si-O-Al})$
2	623	$\nu(\text{S-O}) (\text{SO}_4^{2-})$
3	773	$\nu \text{C-O} (\text{CO}_3^{2-})$
4	984	vas (Si-O-Si) o vas (Si-O-Al)
5	1105	$\nu(\text{S-O}) (\text{SO}_4^{2-})$
6	1516	$\nu \text{C-O} (\text{CO}_3^{2-})$
7	1653	$\delta(\text{H-O-H}) (\text{H}_2\text{O})$
8	2085	Banda de combinación
9	2300	CO ₂ atmosférico
10	3400	$\nu \text{O-H} (\text{H}_2\text{O})$
11	3537	$\nu \text{O-H} (\text{H}_2\text{O})$
12	3725	$\nu \text{O-H} (\text{H}_2\text{O})$
13	3860	$\nu \text{O-H} (\text{H}_2\text{O})$

B: banda; ν vibraciones de tensión; δ : vibraciones de deformación; vas: vibraciones de tensión asimétrica

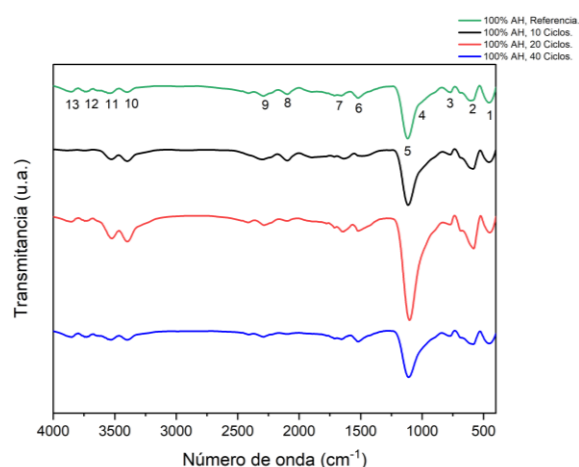


Figura 54 Espectrograma de infrarrojo de muestras con 10, 20 y 40 ciclos de humectación y secado del sistema 100 % AH, con 28 días de curado.

5.5.5 Análisis termogravimétrico (ATG) y derivada del análisis termogravimétrico (DTG)

En la Figura 55, se presenta el análisis termogravimétrico a) y la primera derivada b) correspondientes al sistema 30 % AH después de ser sometido a 10, 20 y 40 ciclos de humectación y secado. En la curva ATG A), se observa que la pérdida de masa en el intervalo de 100 a 200 °C aumenta progresivamente conforme se incrementa el número de ciclos de humectación y secado. Este comportamiento evidencia la hidratación del sistema continúa durante la exposición cíclica, favoreciendo la formación de productos hidratados. Como consecuencia, durante el calentamiento se libera una mayor cantidad de agua de cristalización, lo que se refleja en un incremento de la pérdida de masa registrada en este intervalo de temperatura. Entre 200 y 600 °C, la muestra de referencia presenta una pendiente prácticamente estable, mientras que las muestras sometidas a humectación y secado muestran una disminución gradual de masa, siendo más pronunciada después de 40 ciclos. Este comportamiento se puede atribuir a la liberación progresiva del agua estructural retenida principalmente en el gel C-S-H, cuya estabilidad disminuye conforme la microestructura se deteriora por efecto de los ciclos. La mayor pendiente observada a 40 ciclos evidencia un incremento en la cantidad de fases hidratadas con agua ligada de menor estabilidad, así como una matriz más susceptible a la deshidratación.

En la curva DTG b), al ser la primera derivada de la curva ATG, las mayores pérdidas de masa observadas en a) se reflejan directamente en un aumento de la intensidad de los picos. En la región de 80 a 120 °C, correspondiente a la deshidratación de la etringita, el incremento en la profundidad del pico indica una mayor cantidad de agua asociada a esta fase. De manera similar, el pico localizado alrededor de 150 °C, atribuido a la deshidratación del sulfato de calcio dihidratado, incrementa progresivamente su intensidad con el número de ciclos. Este comportamiento confirma que la hidratación continua de la anhidrita genera una mayor cantidad de dihidrato durante los ciclos, incrementando la cantidad de agua liberada en este intervalo de temperatura. Finalmente, el aumento en la intensidad del pico entre 600 y 700 °C evidencian una mayor descomposición de carbonatos conforme aumentan los ciclos. Este aumento indica que la

carbonatación se intensifica debido al incremento de la porosidad durante los ciclos de humectación y secado, facilitando la difusión de CO_2 hacia el interior de la matriz.

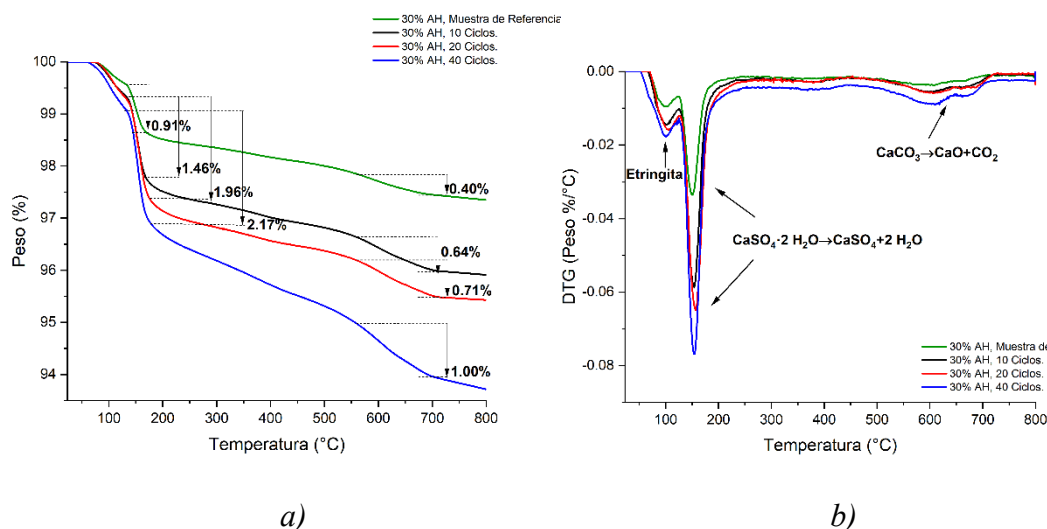


Figura 55 Análisis termogravimétrico en sistema 30 % AH con 28 días de curado y 10, 20 y 40 ciclos de humectación y secado, a) curvas ATG y b) curvas DTG.

A continuación, la Figura 56, ilustra las curvas ATG y DTG del sistema 70 % AH después de la exposición a 10, 20 y 40 ciclos de humectación y secado. En la curva ATG, se observa que la pérdida de masa entre 100 y 200 °C aumenta conforme se incrementa el número de ciclos de humectación y secado. Sin embargo, las variaciones entre las curvas son menos pronunciadas que en el sistema 30 % AH, debido a que la mayor proporción de anhidrita limita la formación de nuevos productos de hidratación, produciendo cambios más graduales en la composición de la matriz. Entre 200 y 600 °C, las curvas mantienen una pendiente relativamente estable, con una disminución de masa menos marcada que en el sistema 30 % AH. Este comportamiento se puede atribuir al menor contenido de gel C-S-H, consecuencia de la menor cantidad de escoria disponible; por ello, existe una menor cantidad de agua estructural susceptible a secarse durante el calentamiento. No obstante, la pérdida de masa continúa incrementándose ligeramente con el número de ciclos, lo que indica que la hidratación continúa y que la microestructura experimenta un deterioro progresivo.

En la región 80 a 120 °C de la curva DTG, correspondiente a la deshidratación de la etringita, las curvas presentan intensidades muy similares para todas las condiciones de

exposición, lo que indica que los ciclos de humectación y secado no generan cambios significativos en esta fase. La menor disponibilidad de aluminio limita la formación adicional de etringita, manteniéndose prácticamente constante durante la exposición. Por el contrario, el pico localizado entre 120 y 180 °C, asociado a la deshidratación del sulfato de calcio dihidratado, incrementa notablemente su intensidad, siendo la muestra sometida a 40 ciclos la que presenta la mayor caída. Este comportamiento confirma que los ciclos favorecen la hidratación continua de la anhidrita, incrementando la cantidad de dihidrato formado y, por consiguiente, la liberación de agua durante el calentamiento. La intensidad de las curvas localizadas en la región 600 a 750 °C es menor que la observada en el sistema 30 % AH. Esto puede atribuirse a la menor cantidad de gel C-S-H presente en el sistema, ya que este gel constituye la principal fuente de calcio susceptible a carbonatarse.

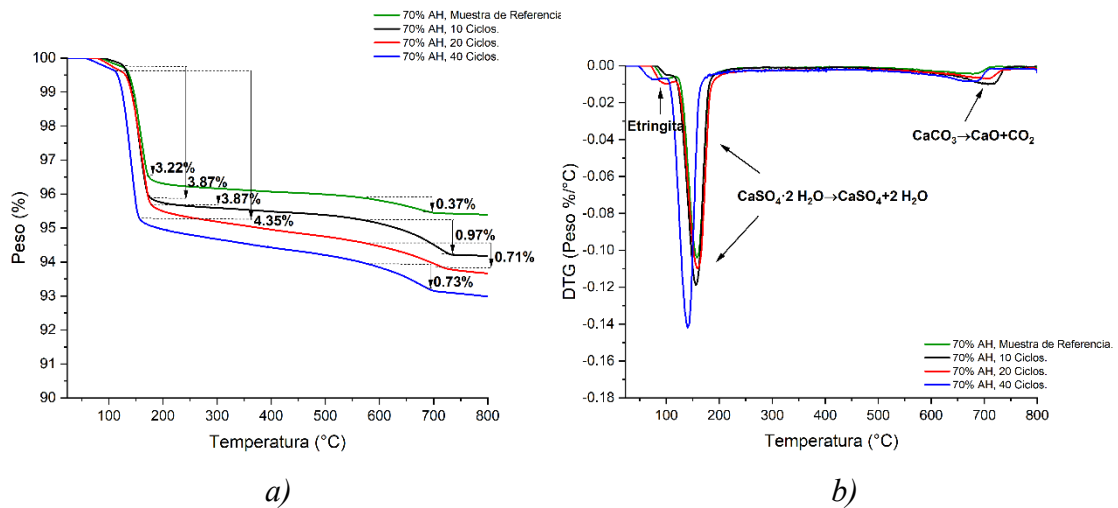


Figura 56 Análisis termogravimétrico en sistema 70 % AH con 28 días de curado y 10, 20 y 40 ciclos de humectación y secado, a) curvas ATG y b) curvas DTG.

La Figura 57 presenta las curvas ATG a) y su primera derivada DTG b) correspondientes al sistema 100 % AH después de ser sometido a 10, 20 y 40 ciclos de humectación y secado. En comparación con los sistemas 30 % AH y 70 % AH, el comportamiento está dominado por la hidratación de la anhidrita a sulfato de calcio dihidratado, debido a la ausencia de escoria y, en consecuencia, de productos hidratados como el gel C-S-H y la etringita.

En la curva ATG a), la pérdida de masa entre 100 y 200 °C aumenta de manera progresiva conforme se incrementa el número de ciclos de humectación y secado. Este incremento es el más pronunciado de los tres sistemas estudiados y evidencia que la exposición cíclica favorece la hidratación continua de la anhidrita, incrementando la cantidad de dihidrato y, por tanto, el contenido de agua liberada en el calentamiento. A diferencia de los sistemas con escoria, entre 200 y 600 °C las curvas presentan una pendiente prácticamente horizontal, incluso después de 40 ciclos. Este comportamiento confirma la ausencia de cantidades significativas de gel C-S-H, por lo que prácticamente no existe agua estructural que pueda liberarse en este intervalo de temperatura. La ligera disminución de masa observada con el incremento de los ciclos puede atribuirse únicamente a cantidades de agua retenida en fases sulfatadas y no a la deshidratación de productos tipo C-S-H. En la región 600 a 750 °C, la pérdida de masa aumenta ligeramente con los ciclos, indicando una carbonatación limitada. Este comportamiento se asocia a la ausencia de gel C-S-H, principal fase susceptible a la carbonatación, por lo que la formación de carbonato de calcio es menor que en los sistemas 30 % AH y 70 % AH.

Como se observa en la curva DTG b), el principal cambio corresponde a un pico intenso entre 120 y 180 °C, correspondiente a la deshidratación del sulfato de calcio dihidratado. La intensidad de este pico aumenta progresivamente con el número de ciclos, confirmando que la humectación y secado favorecen la hidratación de la anhidrita, incrementando la cantidad de dihidrato formado durante la exposición. A diferencia de los sistemas con escoria no se observa un pico en la región de 80 a 120 °C asociado a la etringita, debido a la carencia de aluminio para la formación de este producto. Finalmente, el pico observado entre 650 y 750 °C puede atribuirse principalmente a la descomposición de CaCO_3 presente originalmente en el yeso comercial, debido a que la ausencia de gel C-S-H en el sistema limita la formación de productos de carbonatación asociados a esta fase.

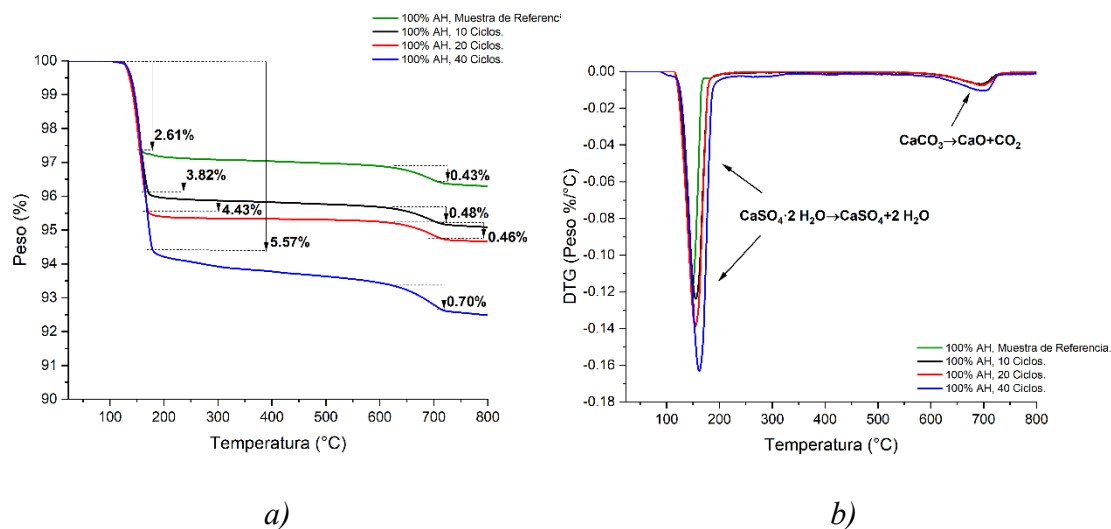


Figura 57 Análisis termogravimétrico en sistema 100 % AH con 28 días de curado y 10, 20 y 40 ciclos de humectación y secado, a) curvas ATG y b) curvas DTG.

5.5.6 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia por dispersión de energía (EDS)

Las micrografías obtenidas a los 28 días de curado y después de 40 ciclos de humectación y secado evidencian que el incremento del contenido de anhidrita modifica significativamente la microestructura y el comportamiento frente al deterioro. A medida que disminuye la proporción de escoria, se reduce la formación del gel C-S-H y aumenta el predominio de cristales de sulfato de calcio dihidratado, los cuales presentan un crecimiento progresivo en tamaño. Los ciclos de humectación y secado favorecen la disolución parcial del dihidrato, promoviendo una pérdida gradual de la continuidad de la matriz. En consecuencia, el sistema 30 % AH conserva la microestructura más compacta, el sistema 70 % AH presenta un deterioro intermedio asociado al crecimiento cristalino, mientras que el 100 % AH exhibe el mayor grado de deterioro debido a la ausencia de gel C-S-H que limite la disolución.

De acuerdo con lo ilustrado en la Figura 58, el sistema 30 % AH presenta la microestructura más densa y homogénea de los tres sistemas analizados. Se observa una matriz continua de gel C-S-H que envuelve los cristales prismáticos de dihidrato,

limitando los procesos de disolución, permitiendo mantener una matriz con mayor continuidad, evidenciando el menor grado de deterioro entre los sistemas evaluados.

En el sistema 70 % AH se aprecia una reducción importante de la cantidad de gel C-S-H y un incremento notable en el tamaño de los cristales de dihidrato, los cuales presentan una morfología prismática bien definida. La menor disponibilidad del gel deja zonas donde los cristales crecen sin recubrimiento de gel C-S-H, sin este confinamiento se favorece el aumento de la porosidad. Como resultado, la matriz pierde compactación y desarrolla una microestructura menos cohesiva que la observada en el sistema 30 % AH.

El sistema 100 % AH presenta la microestructura más deteriorada, la matriz está constituida en su totalidad por cristales de dihidrato de diferentes tamaños, distribuidos de manera discontinua y separados por espacios vacíos. Algunos cristales muestran superficies irregulares y cambios en su morfología atribuibles a los procesos repetitivos de disolución. La microestructura presenta una elevada porosidad, menor continuidad y una mayor susceptibilidad al deterioro físico, confirmando que este sistema experimenta la mayor degradación de los sistemas evaluados.

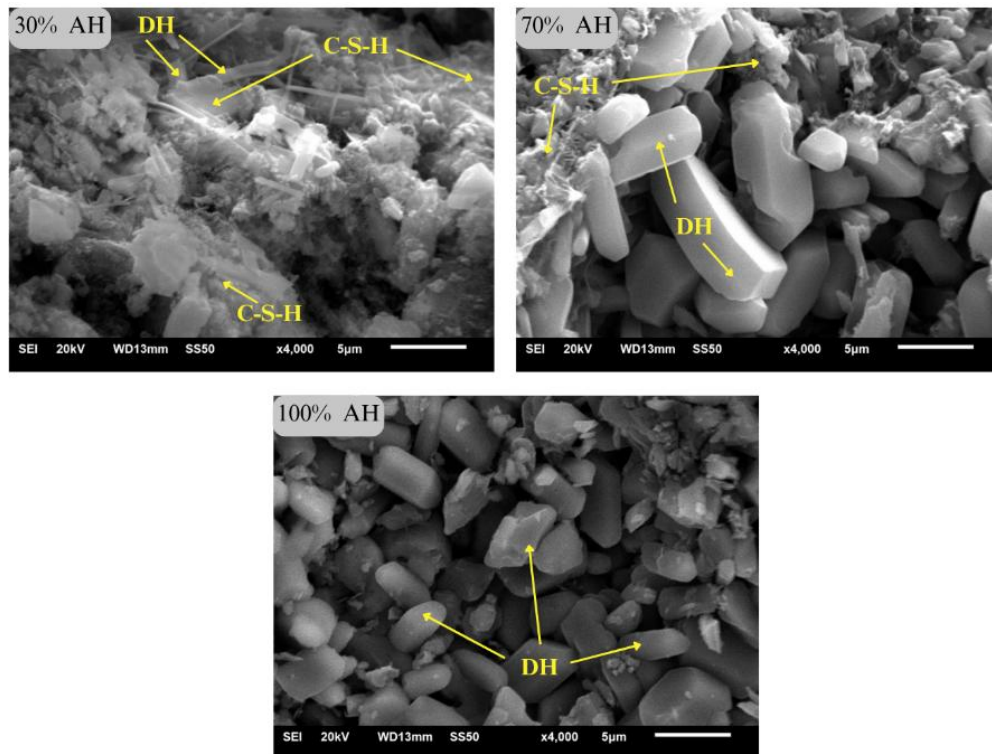


Figura 58 Microestructura, a 4000 aumentos, de los sistemas 30, 70 y 100 % AH a los 28 días de curado y después de 40 ciclos de humectación y secado. DH: sulfato de calcio dihidratado; C-S-H: gel de silicato de calcio hidratado.

El espectro EDS del sistema 30 % AH, presentado en la Figura 60 y realizado en el área que se aprecia en la Figura 59, muestra un predominio de oxígeno y calcio, elementos característicos de los principales productos de hidratación. La presencia de silicio confirma la formación de gel C-S-H derivado de la hidratación de la escoria, mientras que el contenido de azufre evidencia la permanencia de sulfato de calcio dihidratado. Con esto se confirma que aun después de 40 ciclos de humectación y secado, el sistema conserva una matriz dominada por gel C-S-H acompañada por cristales de dihidrato.



Figura 59 Área analizada por EDS del sistema 30 % AH a 28 días de curado, después de 40 ciclos de humectación y secado.

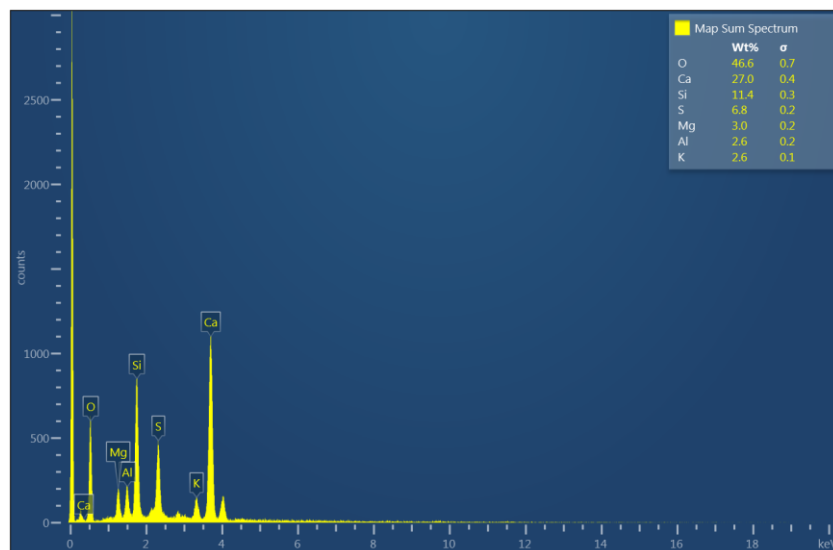


Figura 60 Espectro EDS del sistema 30 % AH a los 28 días de curado, después de 40 ciclos de humectación y secado.

El mapeo elemental obtenido por EDS del sistema 30 % AH, ilustrado en la Figura 61, muestra una amplia y uniforme presencia de silicio en conjunto con calcio y oxígeno, confirmando que el gel C-S-H constituye la fase predominante. De manera simultánea, el azufre se distribuye de forma dispersa y asociado al calcio, lo que evidencia la presencia de dihidrato sin que se observen concentraciones localizadas.

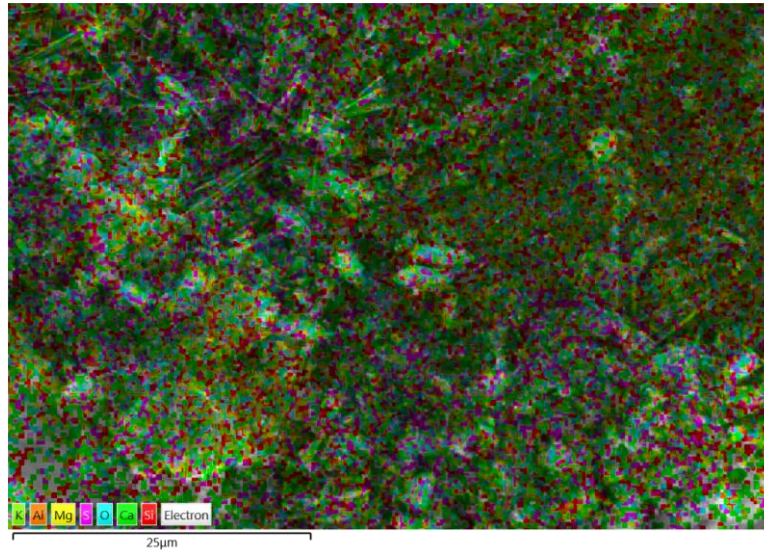


Figura 61 Mapeo elemental obtenido por EDS del sistema 30 % AH a los 28 días de curado, después de 40 ciclos de humectación y secado.

Como se aprecia en el espectro EDS de la Figura 63, realizado en el área de la Figura 62, el sistema 70 % AH presenta un predominio de oxígeno calcio y azufre, elementos asociados al sulfato de calcio dihidratado. El incremento del contenido de azufre respecto al sistema 30 % AH confirma una mayor proporción de dihidrato en la matriz. En contraste, el contenido de silicio disminuye, evidenciando una reducción significativa en la formación de gel C-S-H.

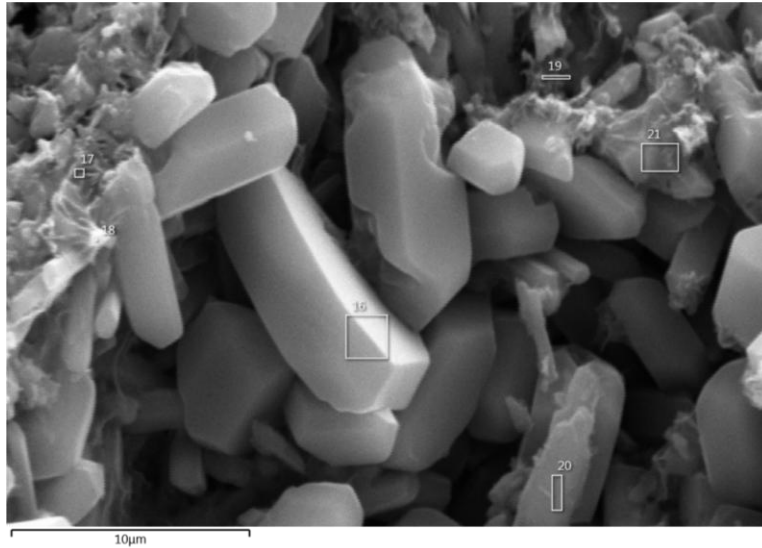


Figura 62 Área analizada por EDS del sistema 70 % AH a 28 días de curado, después de 40 ciclos de humectación y secado.

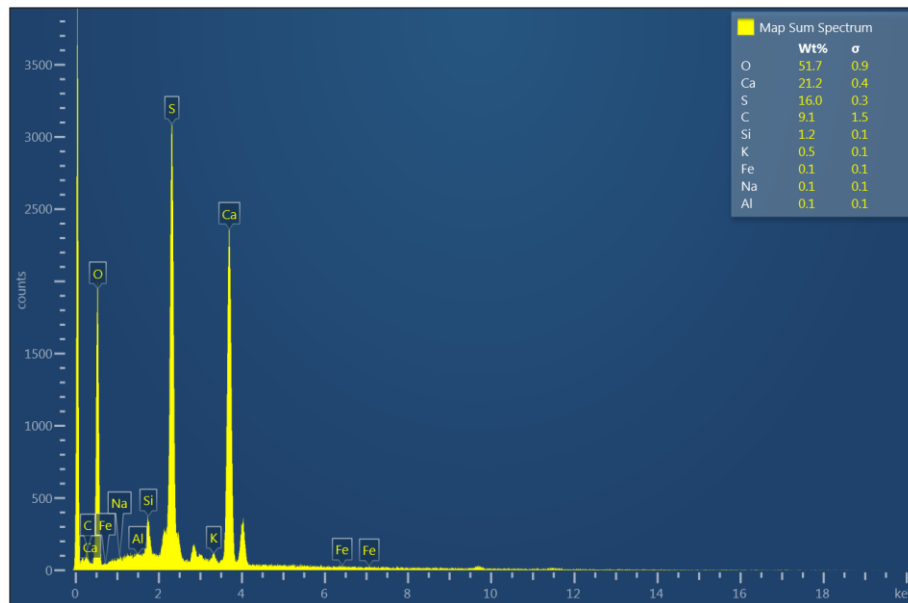


Figura 63 Espectro EDS del sistema 70 % AH a los 28 días de curado, después de 40 ciclos de humectación y secado.

La Figura 64, ilustra el mapeo elemental del sistema 70 % AH y evidencia un predominio de calcio, azufre y oxígeno, confirmando que el dihidrato constituye el principal componente de la matriz. En contraste, la menor intensidad del silicio respecto al sistema 30 % AH indica una reducción en la formación de gel C-S-H.

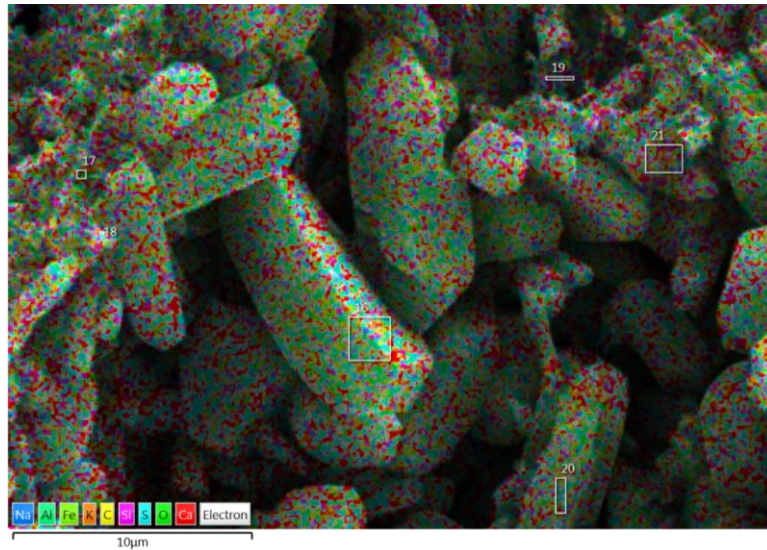


Figura 64 Mapeo elemental obtenido por EDS del sistema 70 % AH a los 28 días de curado, después de 40 ciclos de humectación y secado.

El espectro EDS del sistema 100 % AH, presentado en la Figura 66 y realizado en el área ilustrada en la Figura 65, muestra un predominio de oxígeno, calcio y azufre, atribuidos a la formación de dihidrato. No hay presencia de silicio por lo tanto se confirma la ausencia de gel C-S-H en el sistema.

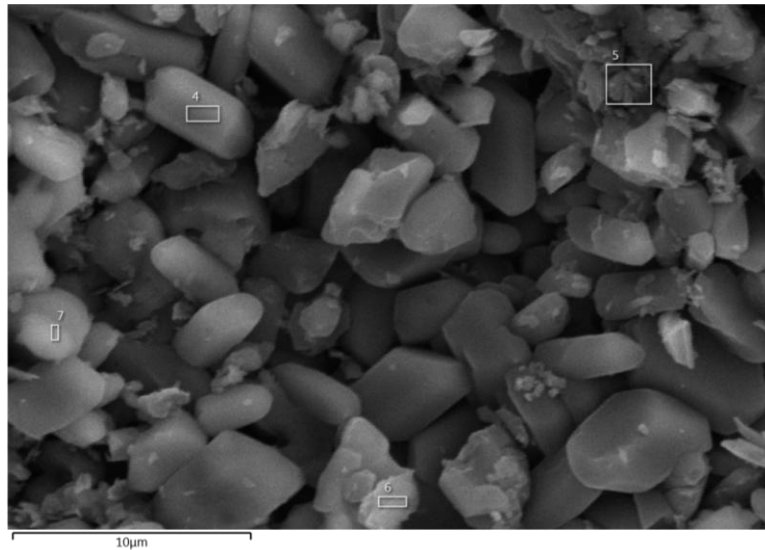


Figura 65 Área analizada por EDS del sistema 100 % AH a 28 días de curado, después de 40 ciclos de humectación y secado.

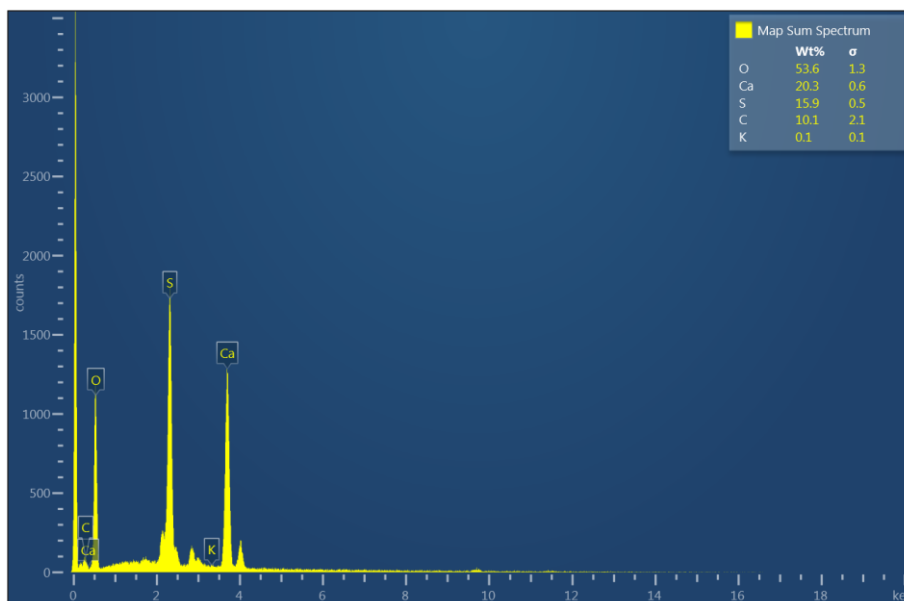


Figura 66 Espectro EDS del sistema 100 % AH a los 28 días de curado, después de 40 ciclos de humectación y secado.

Mediante el mapeo elemental de la Figura 67, evidencia una distribución homogénea de oxígeno, calcio y azufre, correspondientes al sulfato de calcio dihidratado. En contraste, la señal de silicio no es apreciable en el área analizada, lo que indica que el gel C-S-H es inexistente.

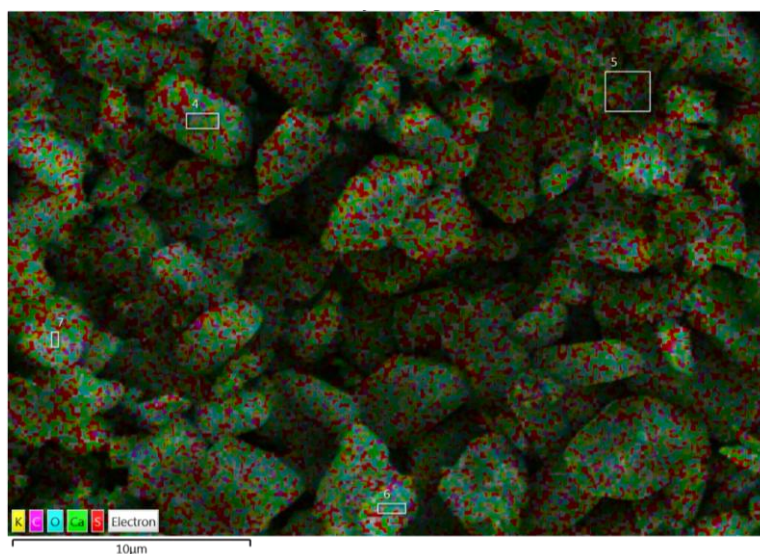


Figura 67 Mapeo elemental obtenido por EDS del sistema 100 % AH a los 28 días de curado, después de 40 ciclos de humectación y secado.

5.6 Fase 5: Exposición de especímenes – Altas temperaturas

5.6.1 Resistencia a compresión

Los sistemas con mayor contenido de escoria desarrollan las mayores resistencias mecánicas y muestran una mejor estabilidad frente al incremento de temperatura. En contraste, conforme aumenta el contenido de anhidrita, la resistencia disminuye progresivamente. En algunos sistemas se aprecia un incremento de la resistencia entre 50 y 200 °C, particularmente en edades avanzadas de curado. Este comportamiento puede atribuirse a la evaporación de agua libre y la continuación de reacciones de hidratación favorecidas por el calentamiento moderado. Sin embargo, al alcanzar 400 °C, la mayoría de los sistemas experimentan una disminución de resistencia como consecuencia de la deshidratación. La edad de curado mejora el desempeño mecánico, una hidratación más avanzada produce una matriz más consolidada y con mayor capacidad para resistir los efectos del incremento de temperatura.

En la Figura 68, se puede observar que el sistema 100 % EAH presenta las mayores resistencias en todas las edades de curado, alcanzando 20 MPa a los 180 días. Las edades de 90 y 180 días muestran un incremento de resistencia entre 50 y 200 °C. Después de 200 °C, la resistencia disminuye ligeramente, aunque el sistema mantiene valores superiores al resto de sistemas, evidenciando que la elevada cantidad de gel C-S-H proporciona estabilidad térmica.

El sistema 30 %AH presenta un comportamiento similar al sistema 100 % EAH, confirmando que la incorporación de anhidrita no compromete significativamente el desempeño mecánico. Las edades de 90 y 180 días mantienen resistencias elevadas en prácticamente todo el intervalo de temperatura. Este sistema exhibe el mejor equilibrio entre resistencia mecánica y tolerancia al calentamiento.

La caída más abrupta la tiene el sistema 50 % AH, a los 90 días la resistencia disminuye considerablemente después de 100 °C. Este comportamiento puede asociarse a la deshidratación del sulfato de calcio dihidratado y a la menor cantidad de gel C-S-H disponible para mantener la integridad estructural. La pérdida de agua de cristalización genera tensiones internas y favorece la formación de microfisuras, reduciendo la capacidad resistente.

El sistema 70 % AH presenta resistencias considerablemente menores a los otros sistemas con mayor contenido de escoria, la respuesta mecánica permanece prácticamente constante o disminuye ligeramente conforme aumenta la temperatura. La resistencia depende principalmente de los cristales de yeso, cuya capacidad para soportar esfuerzos mecánicos es inferior y disminuye conforme ocurre la deshidratación inducida por el calentamiento.

Las menores resistencias a compresión en todas las edades de curado las presentó el sistema 100 % AH. Se observa un incremento inicial entre 23 y 50 °C, principalmente a los 7 y 28 días, asociado a la eliminación de agua libre y a una ligera reorganización de cristales. Sin embargo, al aumentar la temperatura la resistencia disminuye gradualmente, debido a que la matriz carece de gel C-S-H.

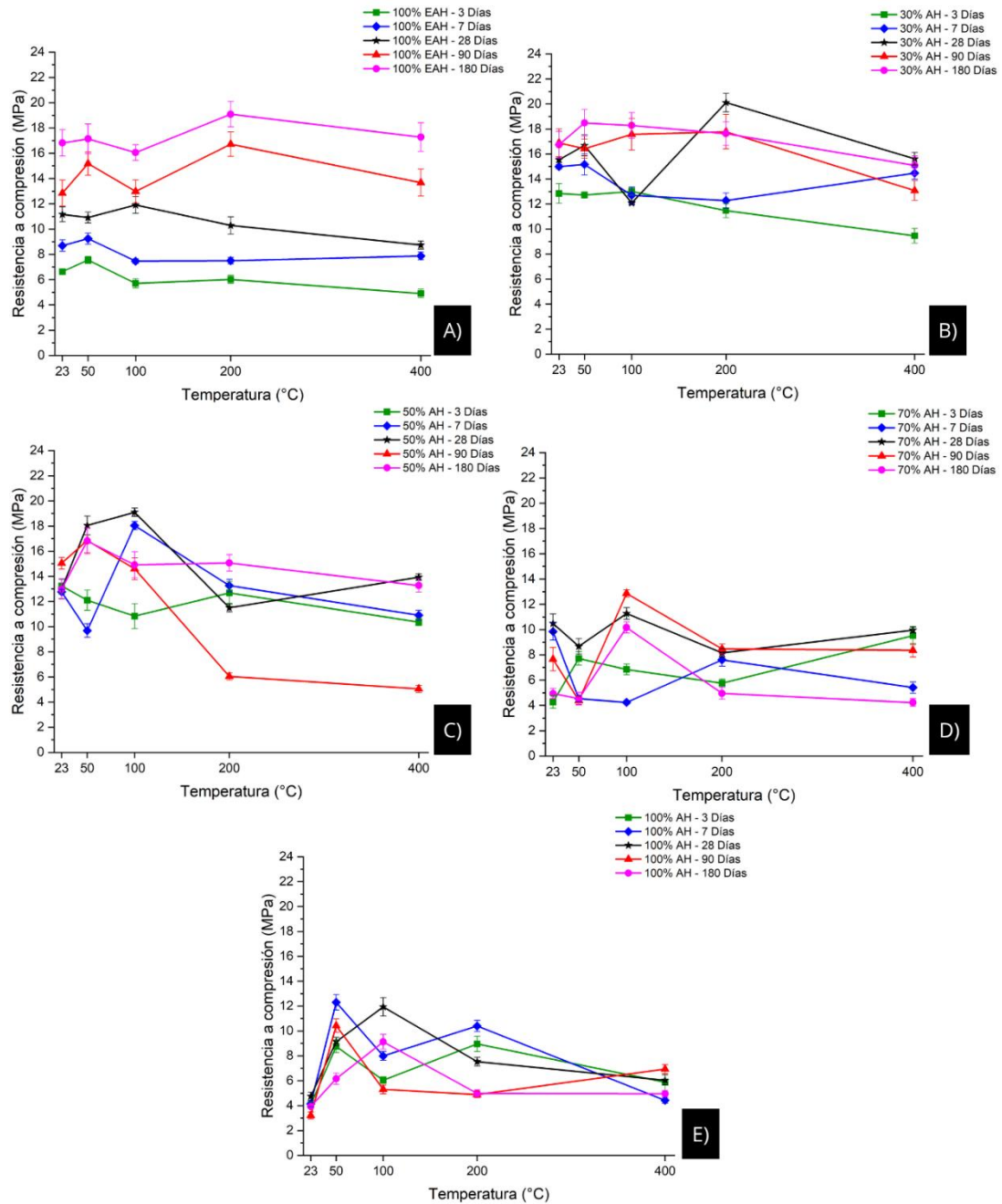


Figura 68 Resistencia a compresión de los sistemas A) 100 % EAH, B) 30 % AH, C) 50 % AH, D) 70 % AH y E) 100 % AH, después de la exposición a altas temperaturas.

5.6.2 Pérdida de masa

El principal mecanismo responsable de la pérdida de masa ocurre entre 100 y 200 °C, intervalo donde se produce la deshidratación de los productos de hidratación presentes

en cada sistema. La estabilización observada después de 200 °C indica que las principales transformaciones asociadas a la deshidratación ya han ocurrido, por lo que el incremento de la temperatura hasta 400 °C produce únicamente cambios menores en la masa de los materiales.

En la Figura 69, el sistema 100 % EAH muestra el menor incremento de pérdida de masa entre todos los sistemas. En todas las edades de curado se observa un aumento gradual hasta 200 °C, seguido de una estabilización prácticamente constante hasta los 400 °C, reflejando la elevada estabilidad térmica del gel C-S-H.

En el sistema 30 % AH, el incremento más importante ocurre entre 100 y 200 °C, asociado a la deshidratación del dihidrato y de la etringita. Posteriormente, las curvas muestran una tendencia prácticamente estable hasta 400 °C, indicando que los principales efectos térmicos ya ocurrieron en temperaturas intermedias. Las diferencias entre edades de curado son relativamente pequeñas, lo que evidencia una respuesta térmica homogénea.

La pérdida de masa en el sistema 50 % AH incrementa considerablemente entre 100 y 200 °C alcanzando valores superiores a los observados en los sistemas con menor contenido de anhidrita. Después de 200 °C, las curvas permanecen prácticamente constantes, reflejando que la mayor parte del agua de cristalización fue eliminada antes de alcanzar temperaturas más elevadas.

El sistema 70 % AH presenta la mayor dispersión entre las edades de curado, este comportamiento indica que la mayor cantidad de anhidrita favorece la formación de dihidrato durante el curado, incrementando el contenido de agua de cristalización liberada durante el calentamiento. A partir de 200 °C, las variaciones son poco significativas y las curvas tienden a estabilizarse.

El sistema 100 % AH presenta un comportamiento uniforme en todas las edades de curado. Este comportamiento confirma que la respuesta térmica del sistema está controlada por la deshidratación de dihidrato.

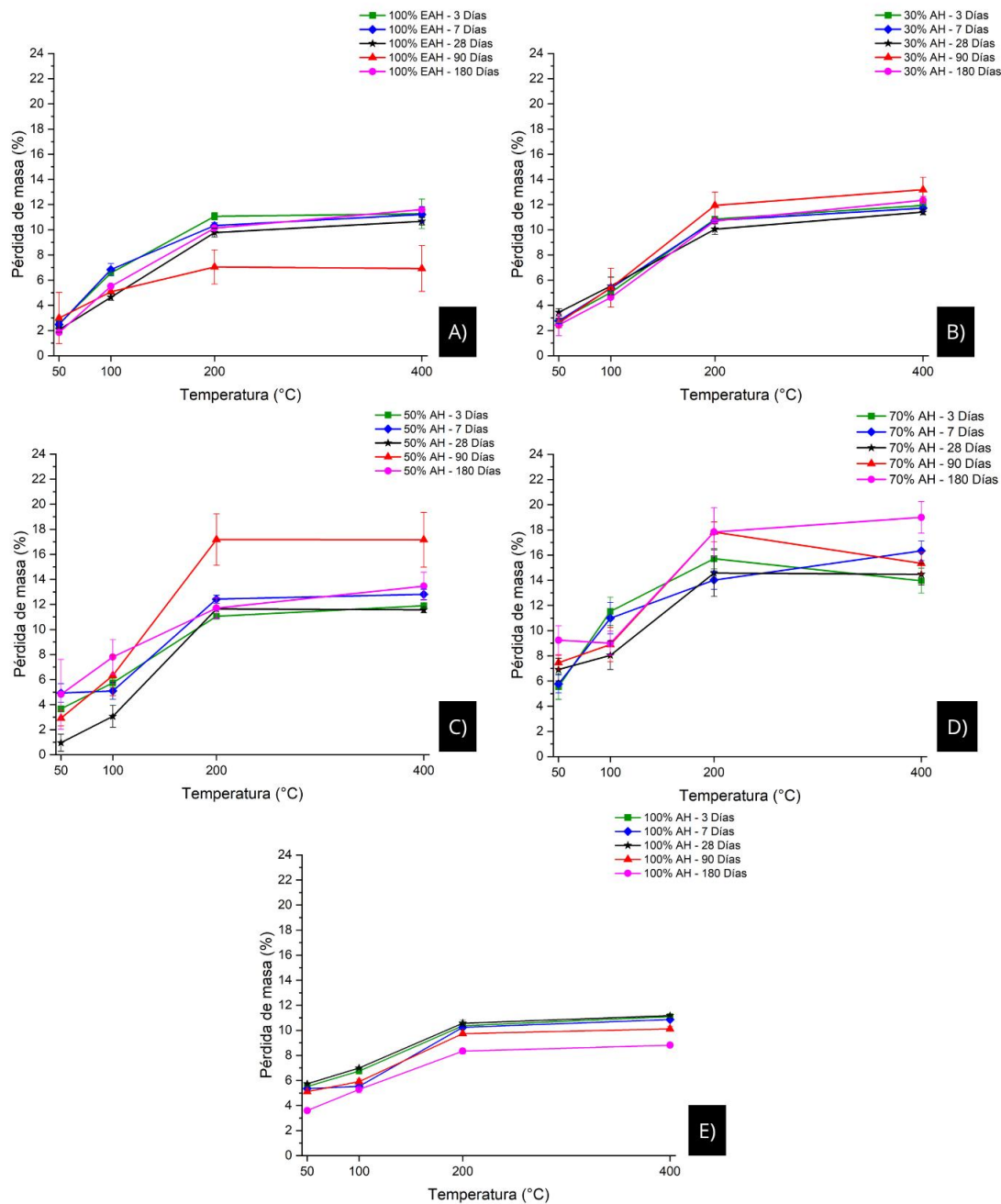


Figura 69 Pérdida de masa de los sistemas A) 100 % EAH, B) 30 % AH, C) 50 % AH, D) 70 % AH y E) 100 % AH, después de la exposición a altas temperaturas.

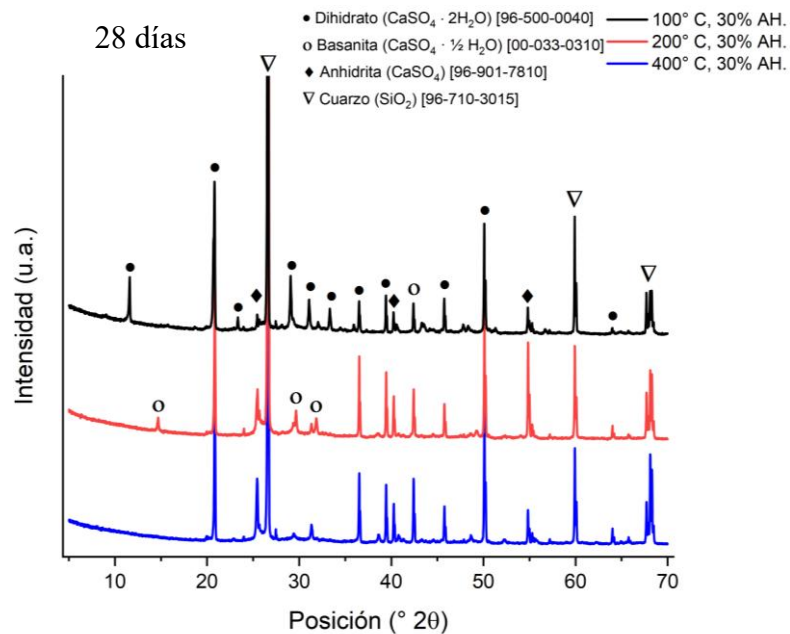
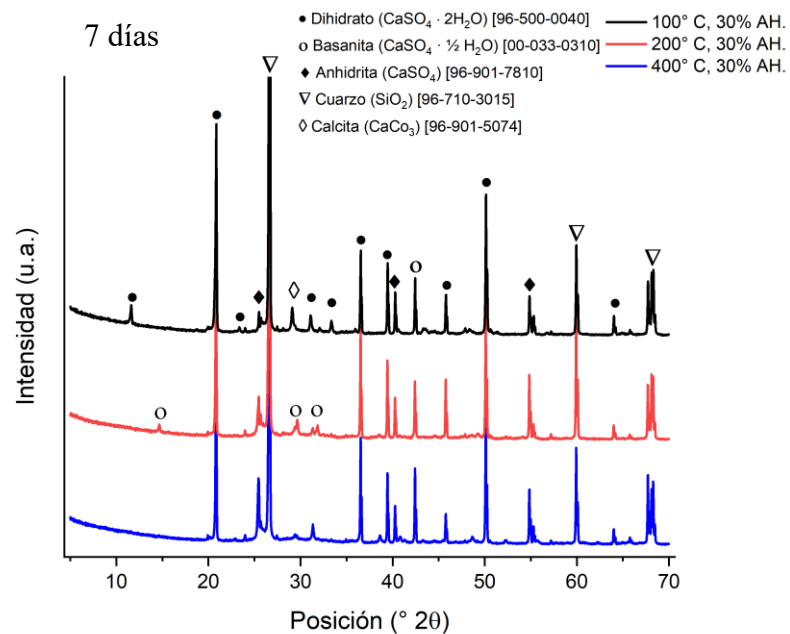
5.6.3 Difracción de rayos X

El patrón DRX del sistema 30 % AH evidencia la evolución mineralógica del sulfato de calcio al incrementar la temperatura de exposición para las edades de 7, 28 y 90

días de curado. En las tres edades se observa la misma tendencia general: el dihidrato predomina después de la exposición a 100 °C, la basanita se convierte en la fase principal a 200 °C y la anhidrita domina a 400 °C, lo que confirma la deshidratación progresiva del sulfato de calcio inducida por el aumento de la temperatura. Asimismo, los picos de cuarzo permanecen prácticamente invariables, ya que esta fase es térmicamente estable dentro del intervalo de temperatura evaluado.

Como lo ilustra la Figura 70, a 100 °C predomina el dihidrato, ya que esta temperatura corresponde al inicio de su deshidratación y aún no es suficiente para completar la pérdida del agua de cristalización. Por ello, los picos del dihidrato presentan la mayor intensidad, mientras que las reflexiones de la basanita apenas comienzan a desarrollarse. Posteriormente, a 200 °C disminuye la intensidad de los picos del dihidrato y aumentan los de la basanita, indicando que la deshidratación parcial del yeso se ha completado. Esto confirma la transformación del dihidrato en basanita, siendo la fase predominante en este intervalo de temperatura. Finalmente, a 400 °C, los picos de basanita disminuyen significativamente, mientras que los de la anhidrita aumentan y se convierten en los predominantes, evidenciando la deshidratación completa del sulfato de calcio y la estabilidad de la anhidrita bajo estas condiciones térmicas.

La similitud del comportamiento observado a 7, 28 y 90 días de curado indica que la edad de curado tiene una influencia limitada sobre la secuencia de transformación térmica del sulfato de calcio.



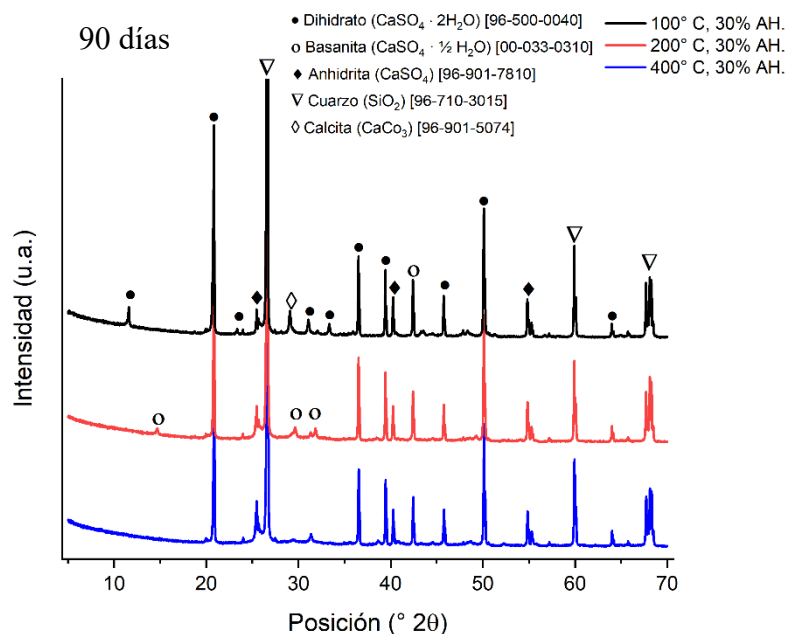
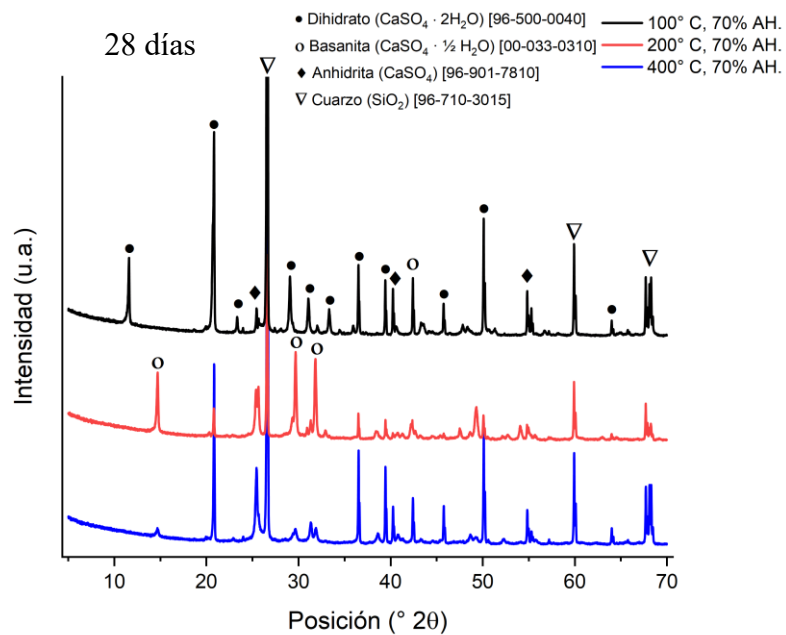
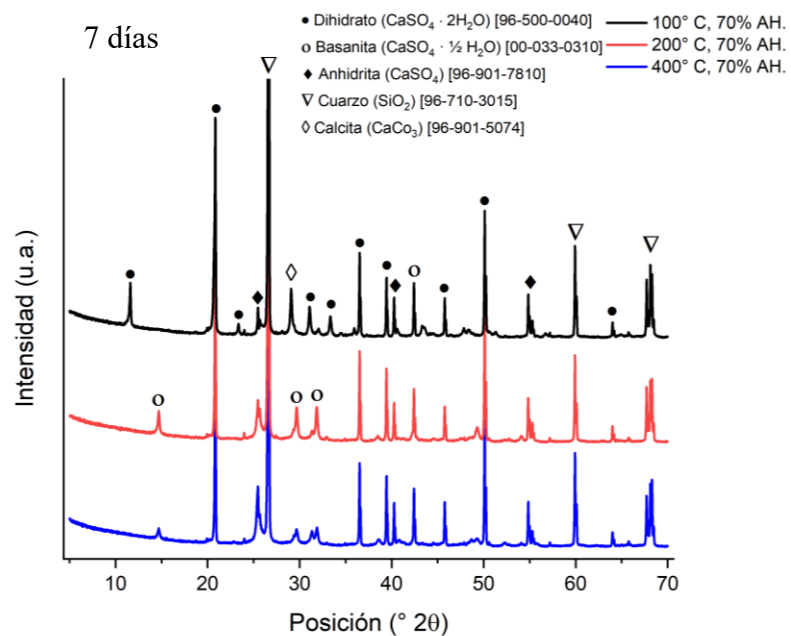


Figura 70 Patrón de DRX del sistema 30 % AH después de 100, 200 y 400 °C en edades de 7, 28 y 90 días de curado.

En términos generales, la Figura 71, muestra que el incremento de la temperatura provoca la disminución progresiva de las reflexiones del dihidrato, seguida por el predominio de la basanita y, finalmente, de la anhidrita, reproduciendo la misma tendencia observada en el sistema 30 % AH. Sin embargo, el sistema 70 % AH presenta picos de mayor intensidad debido a la mayor concentración de sulfato de calcio en la mezcla, lo que incrementa la cantidad de fase disponible para ser detectada por difracción de rayos X. Este comportamiento indica que el aumento en el contenido de anhidrita no modifica la secuencia de transformación térmica, sino que incrementa la intensidad de las reflexiones al existir una mayor proporción de material cristalino que participa en dichas transformaciones.

Asimismo, pueden observarse pequeñas reflexiones residuales del dihidrato incluso a 400 °C, las cuales pueden asociarse a una deshidratación no completamente homogénea en toda la muestra, sin que ello modifique el hecho de que la anhidrita constituye la fase predominante en esta temperatura.



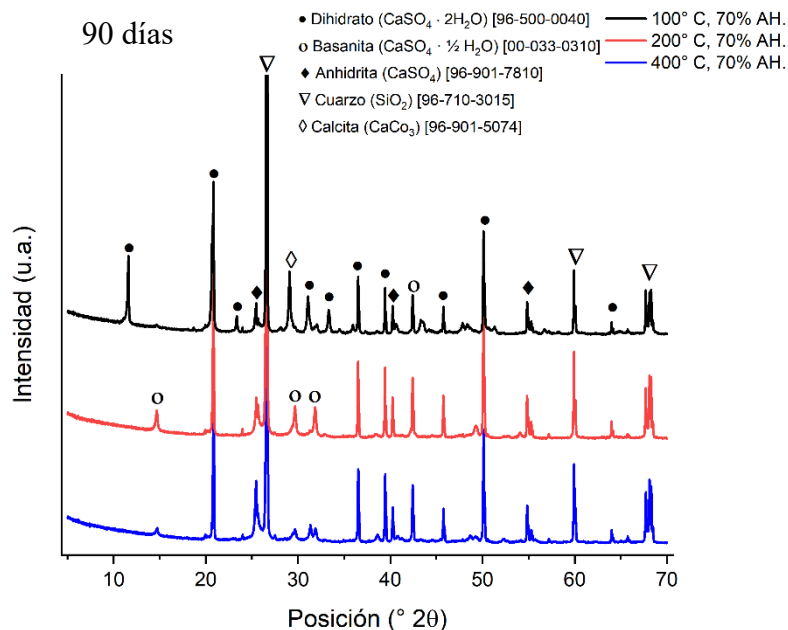
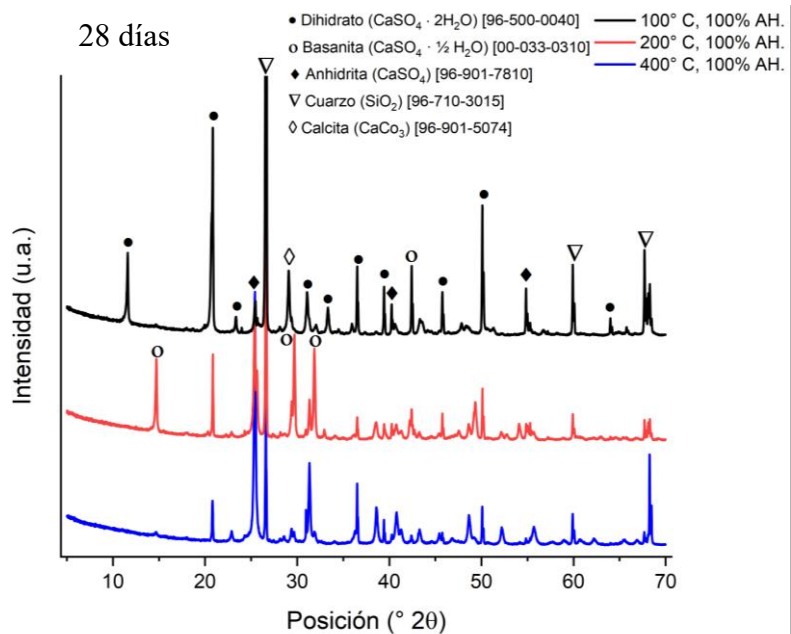
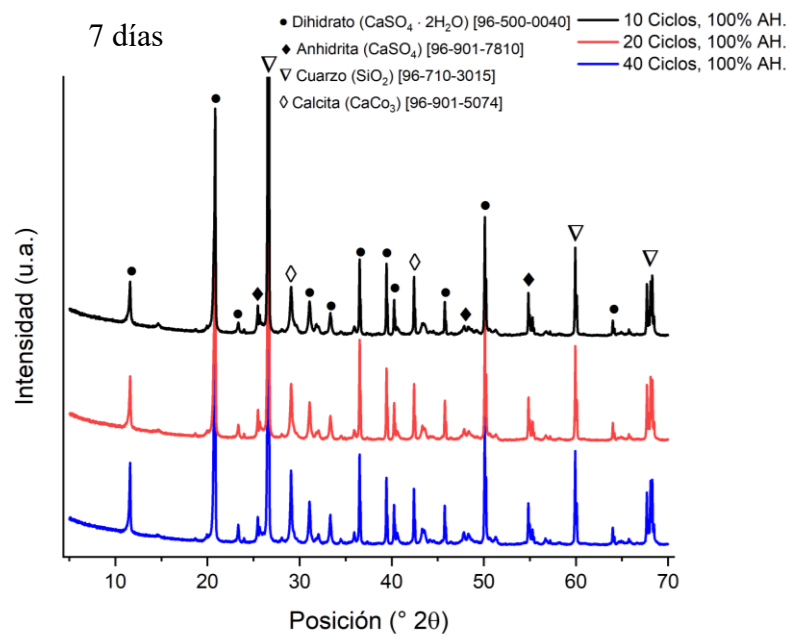


Figura 71 Patrón de DRX del sistema 70 % AH después de 100, 200 y 400 °C en edades de 7, 28 y 90 días de curado.

El patrón DRX del sistema 100 % AH, se ilustra en la Figura 72 y muestra la misma tendencia observada en los sistemas 30 % AH y 70 % AH, donde el dihidrato predomina después de la exposición a 100 °C, la basanita constituye la fase principal a 200 °C y la anhidrita predomina a 400 °C. La principal diferencia radica en el incremento de la intensidad de las reflexiones correspondiente a estas fases, lo cual se atribuye al mayor contenido de anhidrita incorporado a la mezcla. Al existir una mayor cantidad de sulfato de calcio disponible, aumenta la fracción de material cristalino que experimenta las transformaciones térmicas.

Es importante señalar que las variaciones en los picos no corresponden a la formación de nuevos productos de reacción ni a cambios mineralógicos asociados al sistema cementante, sino únicamente a la deshidratación progresiva del sulfato de calcio. La secuencia dihidrato a basanita y posteriormente a anhidrita representa diferentes estados de hidratación de un mismo compuesto químico (CaSO_4), inducidos por el incremento de la temperatura, por lo que el proceso corresponde a una transformación térmica y no a la generación de nuevas fases cristalinas.



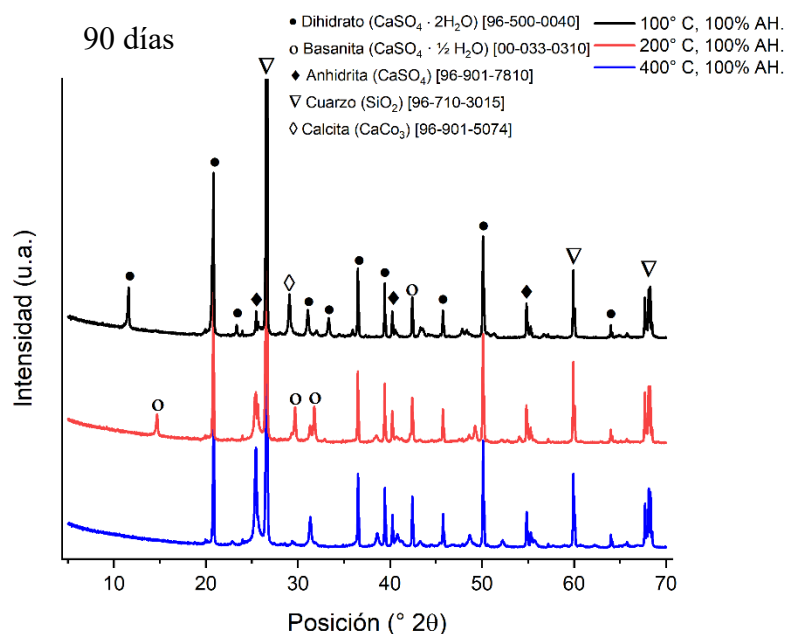


Figura 72 Patrón de DRX del sistema 100 % AH después de 100, 200 y 400 °C en edades de 7, 28 y 90 días de curado.

5.6.4 Análisis estructural (FTIR)

La exposición a temperaturas produce distintas respuestas en los principales productos de hidratación del sistema 30 % AH, como se ilustra en la Figura 73, la Tabla 10 muestra la asignación de bandas del espectro. El incremento de la temperatura induce la pérdida progresiva del agua de cristalización, evidenciada por la disminución de la banda 7 y las bandas 10 a 13.

Las bandas 2 y 5 permanecen presentes, después de la exposición a temperaturas debido a que el ion sulfato forma parte tanto del sulfato de calcio dihidratado como del hemihidrato y la anhidrita. No obstante, su intensidad se modifica conforme aumenta la temperatura, ya que la eliminación progresiva del agua de cristalización provoca una reorganización de la estructura de sulfato de calcio. Este proceso altera la simetría, las distancias de enlace y su interacción con los iones Ca^{2+} , modificando la respuesta vibracional registrada por FTIR. Por lo tanto, las variaciones observadas no corresponden a la desaparición del sulfato, sino al cambio de su entorno estructural durante la transición de dihidrato a hemihidrato y posteriormente a anhidrita.

En contraste, la banda 2 adquiere una mayor definición relativa conforme aumenta la temperatura, sin embargo, este comportamiento no representa una formación adicional de gel C-S-H. Durante el calentamiento, la deshidratación del sulfato de calcio modifica la intensidad de la banda 5, reduciendo su contribución sobre la región cercana a la banda 4 haciendo que esta última sea más distinguible. El incremento aparente en la banda 4 se puede atribuir a un efecto de solapamiento espectral y no a un aumento real de la cantidad de gel C-S-H.

No se observan nuevas bandas que indiquen la formación de nuevas fases, los cambios corresponden únicamente a transformaciones físicas del sulfato de calcio inducidas por el incremento de la temperatura.

Tabla 10 Asignación de las bandas de vibración del espectro FTIR en muestras expuestas a 100, 200 y 400 °C del sistema 30 % AH, con 28 días de curado [77].

B	Frecuencia (cm ⁻¹)	Asignación
1	455	$\delta(\text{Si-O-Si})$ y $\delta(\text{Si-O-Al})$
2	623	$\nu(\text{S-O}) (\text{SO}_4^{2-})$
3	773	$\nu \text{C-O} (\text{CO}_3^{2-})$
4	984	vas (Si-O-Si) o vas (Si-O-Al)
5	1105	$\nu(\text{S-O}) (\text{SO}_4^{2-})$
6	1516	$\nu \text{C-O} (\text{CO}_3^{2-})$
7	1653	$\delta(\text{H-O-H}) (\text{H}_2\text{O})$
8	2085	Banda de combinación
9	2300	CO ₂ atmosférico
10	3400	$\nu \text{O-H} (\text{H}_2\text{O})$
11	3537	$\nu \text{O-H} (\text{H}_2\text{O})$
12	3725	$\nu \text{O-H} (\text{H}_2\text{O})$
13	3860	$\nu \text{O-H} (\text{H}_2\text{O})$

B: banda; ν vibraciones de tensión; δ : vibraciones de deformación; vas: vibraciones de tensión asimétrica

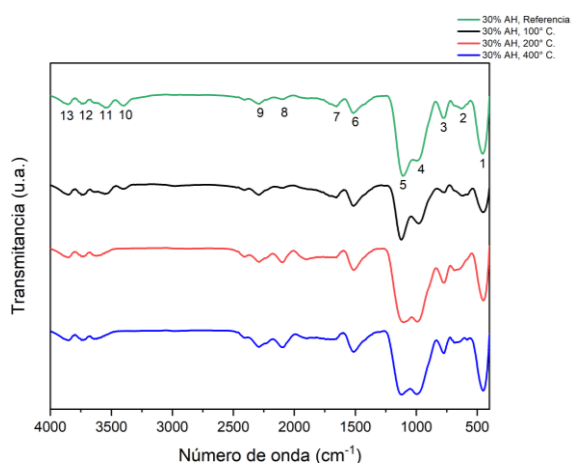


Figura 73 Espectrograma de infrarrojo de muestras expuestas a 100, 200 y 400 °C del sistema 30 % AH, con 28 días de curado.

La Tabla 11 presenta la asignación de las principales bandas de vibración identificadas en el espectro del sistema 70 % AH mostrado en la Figura 74. Las bandas 10 a 13, asociadas a el agua adsorbida y estructural, disminuyen drásticamente desde los 100

°C debido a la deshidratación inicial del dihidrato y a la menor cantidad de gel C-S-H presente en la matriz. Al contener una menor proporción de C-S-H el sistema posee menos agua adsorbida y químicamente enlazada capaz de mantener una señal O-H después de la exposición a temperaturas. A 400 °C la banda 5 incrementa notablemente su definición e intensidad como consecuencia de la formación predominante de anhidrita, cuyo arreglo cristalino modifica la respuesta vibracional. Por tanto, el aumento no representa una mayor cantidad total de sulfato, sino una mayor absorción de esta fase. En contraste, la banda 4 pierde definición relativa por el incremento de la banda 5, los cambios observados en esta región reflejan principalmente el predominio creciente de las vibraciones de sulfato sobre las señales silicatadas.

Tabla 11 Asignación de las bandas de vibración del espectro FTIR en muestras expuestas a 100, 200 y 400 °C del sistema 70 % AH, con 28 días de curado.

B	Frecuencia (cm ⁻¹)	Asignación
1	455	$\delta(\text{Si-O-Si})$ y $\delta(\text{Si-O-Al})$
2	623	$\nu(\text{S-O}) (\text{SO}_4^{2-})$
3	773	$\nu \text{C-O} (\text{CO}_3^{2-})$
4	984	vas (Si-O-Si) o vas (Si-O-Al)
5	1105	$\nu(\text{S-O}) (\text{SO}_4^{2-})$
6	1516	$\nu \text{C-O} (\text{CO}_3^{2-})$
7	1653	$\delta(\text{H-O-H}) (\text{H}_2\text{O})$
8	2085	Banda de combinación
9	2300	CO ₂ atmosférico
10	3400	$\nu \text{O-H} (\text{H}_2\text{O})$
11	3537	$\nu \text{O-H} (\text{H}_2\text{O})$
12	3725	$\nu \text{O-H} (\text{H}_2\text{O})$
13	3860	$\nu \text{O-H} (\text{H}_2\text{O})$

B: banda; ν vibraciones de tensión; δ : vibraciones de deformación; vas: vibraciones de tensión asimétrica

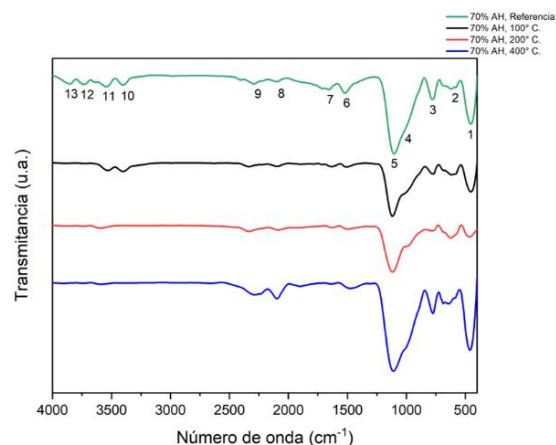


Figura 74 Espectrograma de infrarrojo de muestras expuestas a 100, 200 y 400 °C del sistema 70 % AH, con 28 días de curado.

La Figura 75, presenta los espectros FTIR del sistema 100 % AH y la Tabla 12 la asignación de las bandas de vibración. El incremento de la temperatura produce una disminución de las bandas 10 a 13. A diferencia de los sistemas que contienen escoria, en

este sistema no se observan bandas asociadas al gel C-S-H, por lo que la evolución del espectro está gobernada por las transformaciones del sulfato de calcio.

Las bandas 10 a 13, y la banda 7, disminuyen considerablemente desde los 100 °C, desapareciendo prácticamente a 400 °C. Este comportamiento es más pronunciado que en los sistemas anteriores debido a que el agua corresponde a sulfato de calcio dihidratado. Al no existir gel C-S-H, no hay agua químicamente enlazada adicional que contribuya a mantener estas absorciones durante el calentamiento.

La banda 5 presenta una disminución importante de su intensidad a 400 °C, este comportamiento se puede atribuir a la reorganización estructural que experimenta el sulfato de calcio durante la formación de anhidrita. Finalmente, la banda 1 presenta una intensidad baja, debido a que la única fuente de sílice corresponde a la arena utilizada como agregado.

Tabla 12 Asignación de las bandas de vibración del espectro FTIR en muestras expuestas a 100, 200 y 400 °C del sistema 70 % AH, con 28 días de curado.

B	Frecuencia (cm ⁻¹)	Asignación
1	455	$\delta(\text{Si-O-Si})$ y $\delta(\text{Si-O-Al})$
2	623	$\nu(\text{S-O}) (\text{SO}_4^{2-})$
3	773	$\nu \text{C-O} (\text{CO}_3^{2-})$
4	984	vas (Si-O-Si) o vas (Si-O-Al)
5	1105	$\nu(\text{S-O}) (\text{SO}_4^{2-})$
6	1516	$\nu \text{C-O} (\text{CO}_3^{2-})$
7	1653	$\delta(\text{H-O-H}) (\text{H}_2\text{O})$
8	2085	Banda de combinación
9	2300	CO ₂ atmosférico
10	3400	$\nu \text{O-H} (\text{H}_2\text{O})$
11	3537	$\nu \text{O-H} (\text{H}_2\text{O})$
12	3725	$\nu \text{O-H} (\text{H}_2\text{O})$
13	3860	$\nu \text{O-H} (\text{H}_2\text{O})$

B: banda; ν vibraciones de tensión; δ : vibraciones de deformación; vas: vibraciones de tensión asimétrica

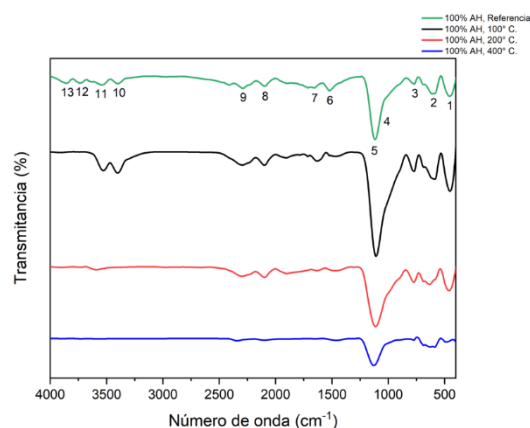


Figura 75 Espectrograma de infrarrojo de muestras expuestas a 100, 200 y 400 °C del sistema 100 % AH, con 28 días de curado.

5.6.5 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia por dispersión de energía (EDS)

En los tres sistemas se identifican cristales de sulfato de calcio dihidratado, sin embargo, la morfología de la matriz presenta diferencias importantes en función del contenido de escoria. Conforme aumenta la proporción de anhidrita, la microestructura evoluciona desde una matriz parcialmente cementada por gel C-S-H hacia una estructura dominada por cristales de yeso. Paralelamente, los cristales muestran un deterioro progresivo, evidenciado por la presencia de fisuras, fracturas y reducción de su tamaño, lo que indica que la exposición a 400 °C produjo daños asociados a la pérdida de agua estructural, las tensiones térmicas y los cambios volumétricos derivados de la deshidratación del sulfato de calcio. Aunque el gel C-S-H permanece visible en los sistemas con escoria, su continuidad disminuye considerablemente, mientras que el sistema 100 % AH carece de una fase cementante capaz de mantener la integridad de la microestructura.

Como se observa en la Figura 76, en el sistema 30 % AH todavía se distingue la presencia de gel C-S-H, aunque éste ya no forma una fase completamente continua. Después de la exposición a 400 °C, el gel presenta una apariencia más rugosa y con abundantes vacíos o poros distribuidos en toda la matriz. Este comportamiento puede atribuirse principalmente a la deshidratación del gel C-S-H, que provoca la liberación de agua químicamente ligada, la contracción de la estructura y el desarrollo de microporos. Además, la incompatibilidad entre la contracción del gel y la expansión o contracción diferencial de los cristales de yeso durante los procesos de deshidratación favorece la aparición de discontinuidades dentro de la matriz. Como consecuencia, el gel C-S-H pierde parte de su capacidad para rellenar los espacios intercristalinos y adquiere una morfología más abierta y porosa, aunque aún conserva suficiente continuidad para mantener unidos los cristales de dihidrato.

En el sistema 70 % AH aún se observa la presencia de gel C-S-H, sin embargo, su cantidad es considerablemente menor debido a la reducción del contenido de escoria. La microestructura está dominada por cristales de dihidrato que presentan numerosas fisuras longitudinales, fracturas superficiales y bordes deteriorados. Estas grietas son producto de

la deshidratación parcial del yeso durante la exposición a 400 °C, proceso que implica una importante pérdida de agua de cristalización y cambios volumétricos capaces de generar tensiones internas dentro de los cristales. La menor cantidad de gel C-S-H reduce además el confinamiento mecánico entre los cristales, permitiendo que éstos se deformen y fracturen con mayor facilidad.

Finalmente, en el sistema 100 % AH la microestructura está constituida prácticamente en su totalidad por cristales de sulfato de calcio dihidratado, sin evidencias de gel C-S-H, debido a la ausencia de escoria en la mezcla. A diferencia de los sistemas anteriores, los cristales presentan un menor tamaño, formas más irregulares y un elevado grado de fracturación, observándose fragmentos angulares y cristales parcialmente desintegrados. La ausencia de gel C-S-H impide mantener la cohesión entre los cristales, por lo que éstos permanecen aislados y son más susceptibles a fracturarse y fragmentarse bajo las tensiones generadas durante el calentamiento. Como resultado, este sistema presenta la microestructura más deteriorada de los tres sistemas analizados, consistente con su menor estabilidad mecánica frente a la exposición a altas temperaturas.

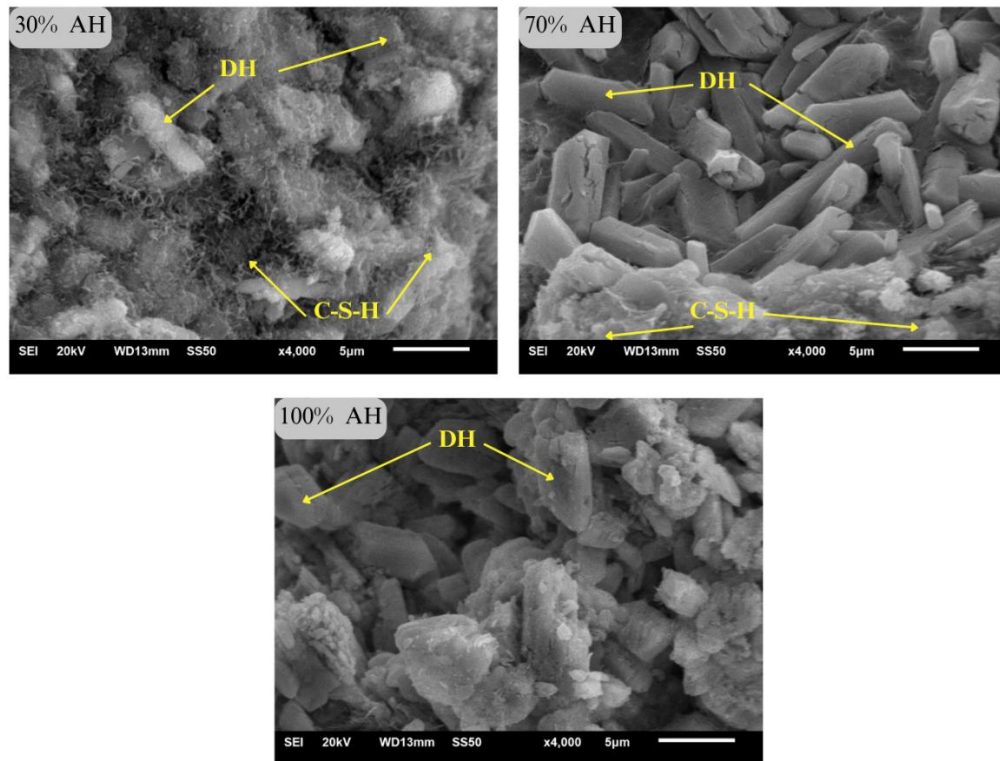


Figura 76 Microestructura, a 4000 aumentos, de los sistemas 30, 70 y 100 % AH a los 28 días de curado y después de 400 °C. DH: sulfato de calcio dihidratado; C-S-H: gel de silicato de calcio hidratado.

El espectro EDS del sistema 30 % AH, ilustrado en la Figura 78 y realizado en el área que se muestra en la Figura 77, muestra que los elementos predominantes son oxígeno, calcio, azufre y silicio. La elevada concentración de oxígeno, calcio y azufre confirma la permanencia de fases asociadas al sulfato de calcio, mientras que la presencia significativa de silicio evidencia que, a pesar de la exposición a temperaturas, parte del gel C-S-H permanece en la microestructura.



Figura 77 Área analizada por EDS del sistema 30 % AH a 28 días de curado, después de 400 °C.

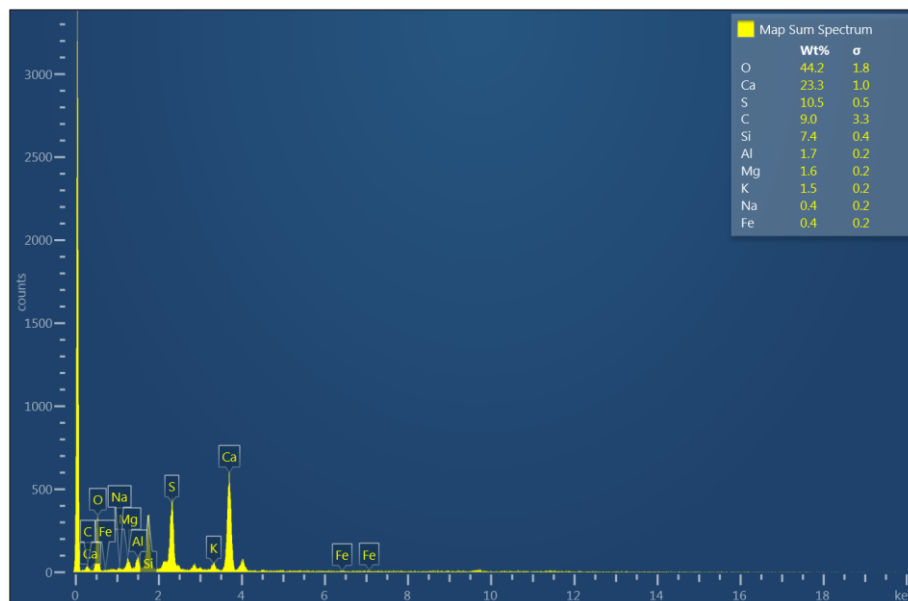


Figura 78 Espectro EDS del sistema 30 % AH a los 28 días de curado, después de 400 °C.

El mapeo elemental, presentado en la Figura 79, muestra una distribución relativamente homogénea del calcio, azufre y oxígeno sobre toda la superficie analizada, indicando que los productos sulfatados continúan formando parte importante de la matriz después del calentamiento. A diferencia de los sistemas con mayor cantidad de anhidrita, el silicio también presenta una distribución ampliamente extendida, aunque menos continua que en la micrografía de la muestra de referencia (Figura 37), lo que concuerda con la pérdida parcial de continuidad del gel C-S-H. Esta disminución puede atribuirse a la deshidratación del gel durante la exposición a 400 °C, proceso que incrementa su porosidad sin provocar una desaparición completa. La coexistencia de silicio con calcio evidencia que aún permanece una fase cementante capaz de mantener cohesión de la matriz, mientras que la distribución uniforme de calcio y azufre confirma la presencia de cristales de sulfato de calcio tras la exposición a temperaturas.

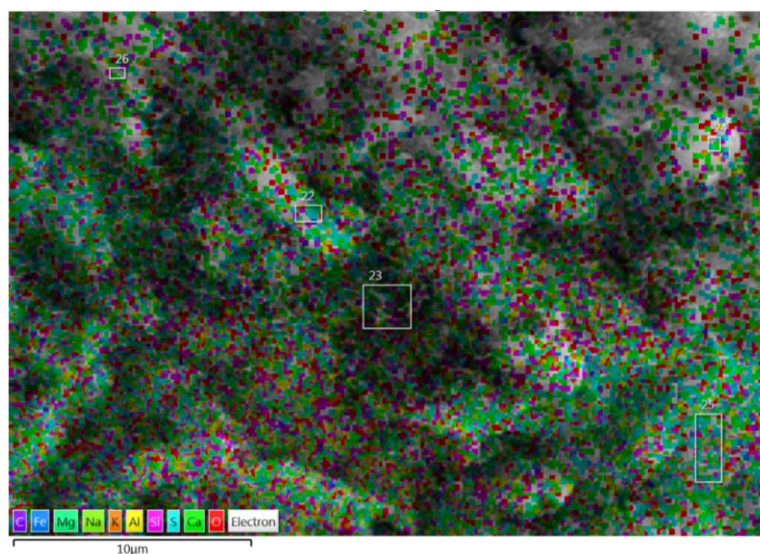


Figura 79 Mapeo elemental obtenido por EDS del sistema 30 % AH a los 28 días de curado, después de 400 °C.

La Figura 81 ilustra el espectro EDS del sistema 70 % AH, realizado en el área que muestra la Figura 80, el cual muestra una composición elemental dominada por oxígeno, calcio y azufre, acompañados por una menor proporción de silicio. La elevada concentración de oxígeno, calcio y azufre confirma que los productos derivados del sulfato de calcio constituyen la fase predominante de la matriz después de la exposición a temperaturas. En comparación con el sistema 30 % AH, se observa un incremento

importante en el contenido de azufre, lo que es coherente con la mayor cantidad de anhidrita incorporada en la mezcla. Aunque aún se detecta silicio, su presencia corresponde a una cantidad significativamente menor de gel C-S-H, debido a la reducción del contenido de escoria disponible.



Figura 80 Área analizada por EDS del sistema 70 % AH a 28 días de curado, después de 400 °C.

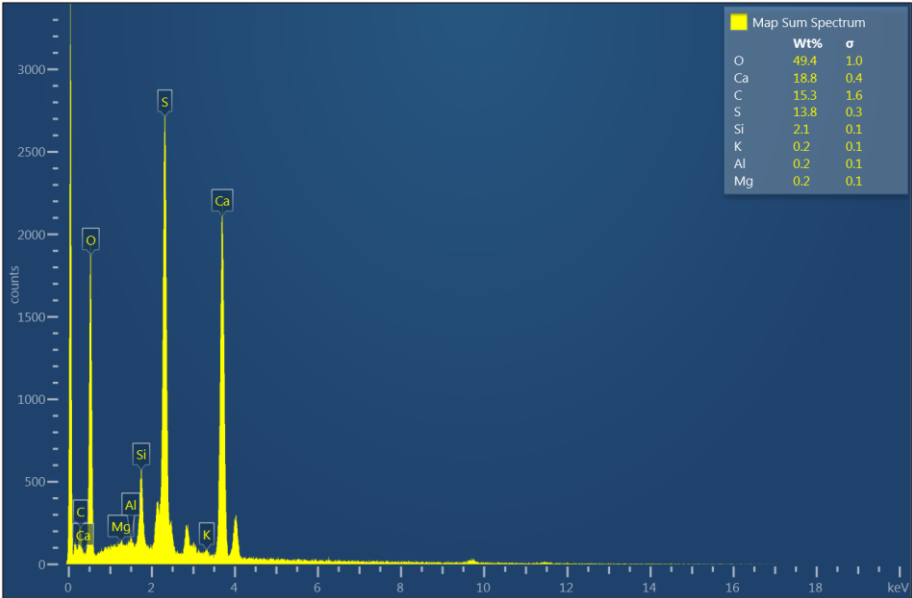


Figura 81 Espectro EDS del sistema 70 % AH a los 28 días de curado, después de 400 °C.

En la Figura 82, el mapeo elemental muestra una distribución ampliamente homogénea de calcio, azufre y oxígeno sobre prácticamente toda la superficie analizada, corroborando que los cristales de sulfato de calcio constituyen la fase dominante de la microestructura. En contraste, la señal correspondiente al silicio parece menos intensa y continua que en el sistema 30 % AH, reflejando la disminución del gel C-S-H tras los 400 °C. Esta menor continuidad coincide con la Figura 76, donde los cristales presentan fisuras longitudinales y fracturas superficiales, indicando que la matriz perdió parte del soporte proporcionado por el gel.

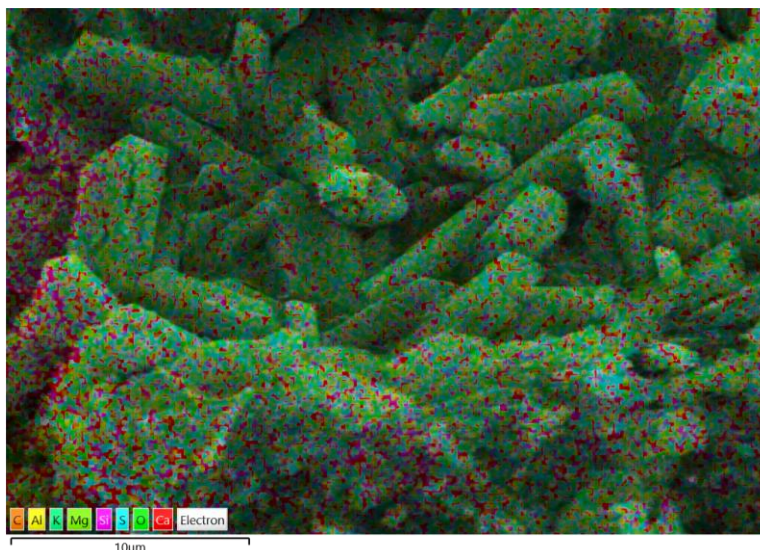


Figura 82 Mapeo elemental obtenido por EDS del sistema 70 % AH a los 28 días de curado, después de 400 °C.

El espectro EDS del sistema 100 % AH que presenta la Figura 84, realizado en el área que muestra la Figura 83, muestra una composición dominada por oxígeno, calcio y azufre, elementos característicos de productos derivados del sulfato de calcio. En comparación con los sistemas que contienen escoria, el espectro presenta cantidades muy pequeñas de silicio, las cuales pueden atribuirse principalmente a la contribución de la arena sílica utilizada como agregado o a impurezas de las materias primas. La ausencia de cantidades significativas de silicio confirma que, al no existir escoria en la mezcla, no se desarrolla una fase importante de gel C-S-H, por lo que la microestructura está controlada exclusivamente por productos sulfatados.

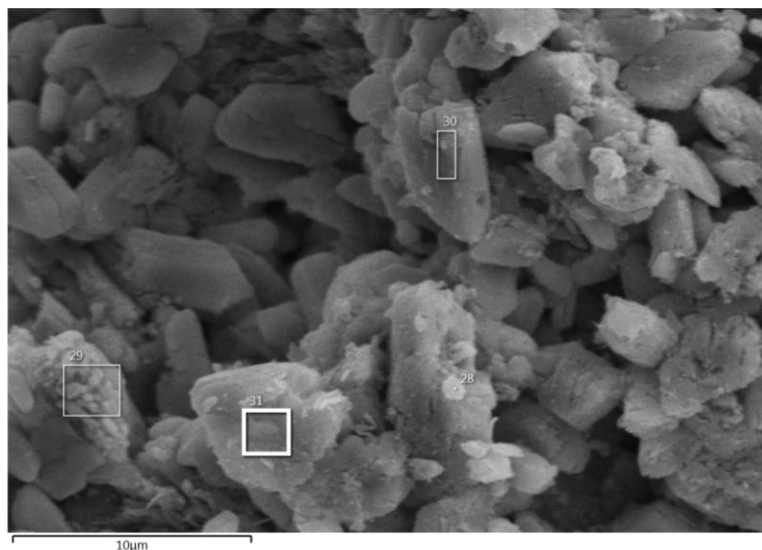


Figura 83 Área analizada por EDS del sistema 100 % AH a 28 días de curado, después de 400 °C.

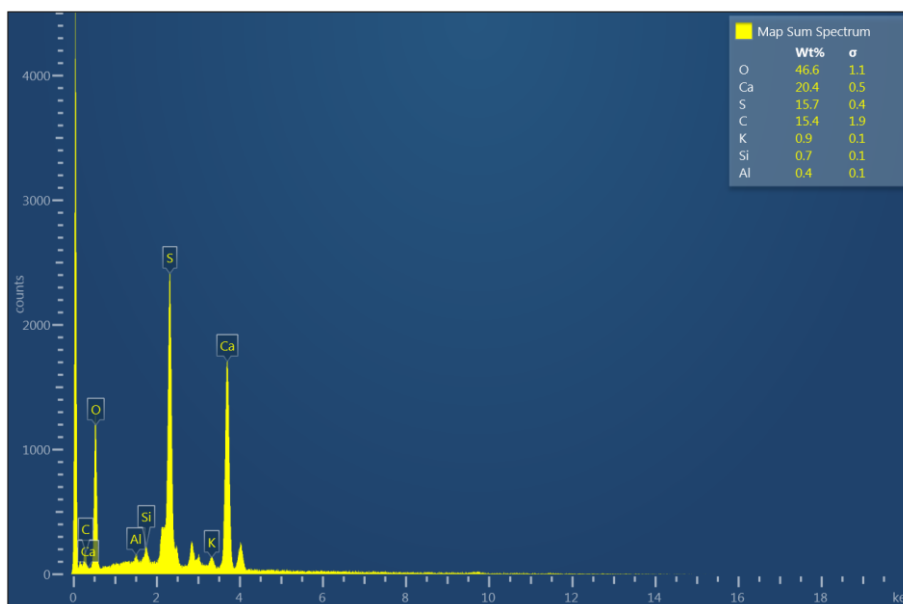


Figura 84 Espectro EDS del sistema 100 % AH a los 28 días de curado, después de 400 °C.

Por EDS se obtuvo el mapeo elemental del sistema 100 % AH, presentado en la Figura 85, muestra una distribución homogénea del calcio, azufre y oxígeno sobre prácticamente toda la superficie analizada, evidenciando que la matriz está constituida esencialmente por cristales de sulfato de calcio. A diferencia de los sistemas 30 y 70 % AH, la señal correspondiente al silicio es prácticamente inexistente y no forma una fase continua dentro de la microestructura, confirmando la ausencia de un material cementante

capaz de unir los cristales. Esta distribución elemental coincide con la Figura 76, donde los cristales presentan menor tamaño, están fracturados y separados entre sí, reflejando una matriz cuya cohesión depende únicamente del contacto entre cristales.

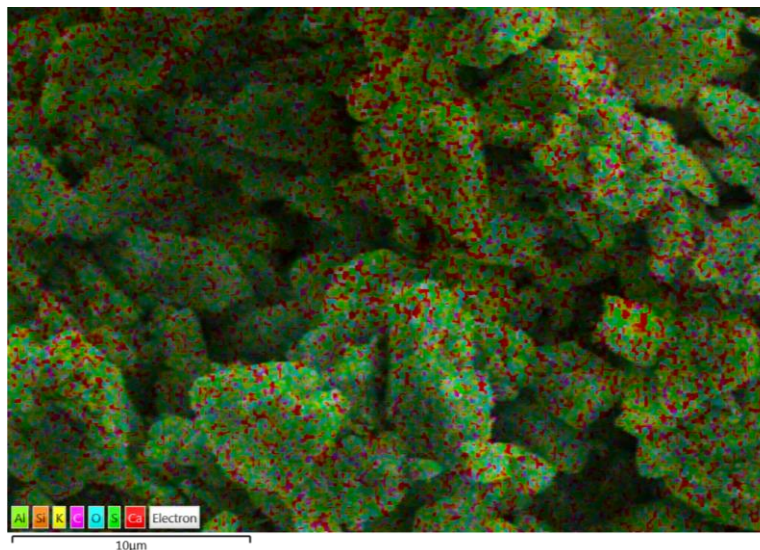


Figura 85 Mapeo elemental obtenido por EDS del sistema 100 % AH a los 28 días de curado, después de 400 °C.

5.7 Fase 6: Evaluación y correlación

El análisis integral de los resultados obtenidos permitió establecer una relación directa entre la composición de las mezclas, los productos de hidratación desarrollados, la evolución microestructural y el desempeño mecánico frente a condiciones de deterioro por ciclos de humectación y secado y exposición a temperaturas.

Los resultados demostraron que el contenido de escoria constituye el principal factor que controla la formación del gel C-S-H, fase responsable de la resistencia mecánica y de la continuidad de la matriz. Conforme disminuyó la proporción de la escoria y aumentó el contenido de anhidrita, la cantidad de productos cementantes se redujo progresivamente, favoreciendo compuestos dominados por sulfato de calcio dihidratado. Esta transición fue corroborada por los patrones DRX, los espectros FTIR y las micrografías, donde los sistemas con mayor contenido de anhidrita presentaron un predominio de cristales de yeso y una menor continuidad de gel hidratado.

El incremento del contenido de anhidrita hasta 70 % y 100 % redujo considerablemente la cantidad de escoria disponible para reaccionar, limitando la formación del gel C-S-H y originando compuestos constituidos principalmente por productos sulfatados. Aunque el sulfato de calcio hidratado contribuye al llenado inicial de espacios, su elevada solubilidad y los procesos repetitivos de disolución durante los ciclos de humectación y secado favorecieron la pérdida progresiva de continuidad estructural, comportamiento que fue confirmado mediante MEB y reflejado en la disminución de las propiedades mecánicas.

La evolución mineralógica determinada mediante DRX mostró una excelente correspondencia con los resultados obtenidos por FTIR y ATG/DTG. En condiciones ambientales predominó la presencia de yeso dihidratado como principal fase sulfatada, mientras que la exposición térmica produjo la secuencia de transformación característica del sulfato de calcio: dihidrato a 100 °C, basanita a 200 °C y anhidrita a 400 °C. Estos cambios fueron igualmente identificados mediante la disminución progresiva de las bandas asociadas al agua estructural en los espectros FTIR y por las pérdidas de masa registradas entre aproximadamente 100 y 200 °C en las curvas ATG. La coincidencia entre estas tres técnicas confirmó que las modificaciones observadas corresponden principalmente a procesos de deshidratación física del yeso y no a la formación de nuevas fases cristalinas.

De manera complementaria, los espectros FTIR evidenciaron que las mayores modificaciones estructurales ocurrieron en las bandas asociadas al gel C-S-H y a los grupos sulfato. En los sistemas con mayor contenido de escoria se conservaron las bandas relacionadas con los enlaces Si-O-Si incluso después de los mecanismos de deterioro, indicando la permanencia parcial de la red cementante. En contraste, conforme aumentó el contenido de anhidrita, las bandas correspondientes a los sulfatos adquirieron mayor intensidad, mientras que las asociadas al agua estructural disminuyeron debido a la pérdida progresiva de agua durante los ciclos térmicos y de secado. Asimismo, el incremento de las bandas de carbonatación evidenció la interacción de los materiales con el CO₂ atmosférico, fenómeno favorecido por la mayor porosidad de los sistemas con menor contenido de escoria.

Los análisis termogravimétricos confirmaron igualmente la influencia de la composición sobre la estabilidad térmica de los materiales. Los sistemas con mayor contenido de escoria presentaron pérdidas de masa asociadas tanto a la deshidratación del yeso como a la liberación del agua químicamente combinada del gel C-S-H, mientras que el sistema 100 % anhidrita mostró un comportamiento dominado únicamente por las transformaciones del sulfato de calcio. Sin embargo, la menor pérdida de masa total no implicó un mejor desempeño estructural, sino la ausencia de productos cementantes hidratados susceptibles de deshidratación. Este resultado pone de manifiesto que la estabilidad térmica debe interpretarse conjuntamente con la naturaleza de las fases presentes y no únicamente a partir del porcentaje de pérdida de masa.

Las observaciones microestructurales obtenidas mediante MEB y EDS integraron y confirmaron los resultados anteriores. Los sistemas con mayor contenido de escoria presentaron una matriz continua donde el gel C-S-H envolvió parcialmente los cristales de yeso, reduciendo la porosidad y proporcionando una adecuada transferencia de esfuerzos. Por el contrario, las mezclas con mayor contenido de anhidrita estuvieron constituidas principalmente por cristales de sulfato de calcio separados por espacios intercristalinos, evidenciando una estructura menos compacta y más susceptible al ingreso de agua y al desarrollo de daño durante los ciclos de exposición. La distribución elemental obtenida por EDS mostró además una disminución progresiva del silicio conforme disminuyó la cantidad de escoria, corroborando la reducción en la formación del principal producto cementante.

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El ensayo R3 confirmó la alta reactividad de la escoria de alto horno y del humo de sílice, con liberaciones superiores a 520 J/g de cementante a los 7 días y probabilidades de 95 % y 90 %, respectivamente, de clasificarse como materiales altamente reactivos. A partir de la evaluación de los activadores, se determinó que la combinación de 3 % de K_2SO_4 y 4 % de $Ca(OH)_2$ fue efectiva para la activación de la anhidrita y la escoria.

El sistema 30 % AH favoreció significativamente el desarrollo temprano de la resistencia a compresión. A los 3 días de curado, alcanzó 12.9 MPa, prácticamente el doble de los 6.6 MPa del sistema 100 % EAH, lo que representa un incremento cercano a 6.3 MPa, equivalente a aproximadamente 95 %. Este resultado demuestra que la incorporación de anhidrita acelera el desarrollo de resistencia durante las primeras edades, etapa en la que la escoria por sí sola presenta una evolución lenta. La principal aportación de la anhidrita fue potenciar el desarrollo de resistencia en edades tempranas, siendo particularmente favorable la proporción 30 % AH.

El contenido de escoria fue el principal factor que controló el desarrollo de las propiedades mecánicas y la durabilidad de los sistemas. Los análisis de MEB confirmaron que, a mayor proporción de escoria, se desarrolló una mayor cantidad de gel C-S-H recubriendo los cristales de sulfato de calcio dihidratado, originando una matriz más densa y continua. En contraste, el incremento del contenido de anhidrita disminuyó la presencia de gel y predominaron cristales de sulfato de calcio dihidratado sin recubrimiento, lo que se relacionó con una menor resistencia y mayor deterioro en los ciclos de humectación y secado o exposición de altas temperaturas.

Los ciclos de humectación y secado no provocaron un deterioro inmediato de los sistemas con escoria, sino que inicialmente promovieron la hidratación y el refinamiento parcial de la microestructura. Sin embargo, un mayor número de ciclos favoreció procesos de disolución, especialmente en los sistemas con elevado contenido de anhidrita. Esto fue observado por medio de FTIR, donde se observa una disminución en las bandas características de los enlaces S-O, correspondientes a los productos tipo yeso, con el aumento de los ciclos de humectación y secado, mientras que las bandas características de

los enlaces Si-O correspondientes a los productos tipo CSH tienen pocos cambios o se mantienen sin importar la cantidad de ciclos.

La exposición a temperaturas provocó la deshidratación progresiva del sulfato de calcio, siguiendo la secuencia dihidrato, hemihidrato y anhidrita conforme aumentó la temperatura. Los análisis DRX confirmaron esa transición, identificando el predominio del dihidrato a 50 °C, del hemihidrato a 200 °C y de la anhidrita a 400 °C. A pesar de la pérdida de masa ocasionada por la exposición térmica, los sistemas evaluados a 28 días conservaron o superaron los valores promedio de resistencia a compresión de las muestras de referencia. La pérdida de masa asociada con la deshidratación del sulfato de calcio no implicó necesariamente una disminución de la capacidad resistente.

Es posible sustituir parcialmente la escoria por anhidrita sin comprometer el desempeño del material, siempre que exista un equilibrio entre ambos. La sustitución del 30 % de anhidrita representó la dosificación óptima, al proporcionar el mejor desempeño entre resistencia mecánica, estabilidad frente a ciclos de humectación y secado, comportamiento a temperaturas elevadas y desarrollo de una microestructura compacta.

La anhidrita favoreció el desarrollo de resistencia a edades tempranas, sin embargo, contenidos elevados generaron compuestos dominados por sulfato de calcio dihidratado y más susceptibles al deterioro. La escoria de alto horno fue responsable principalmente de la formación de gel C-S-H, proporcionando resistencia y estabilidad frente a los ciclos de humectación y secado y la exposición a temperaturas. El humo de sílice aportó sílice reactiva y contribuyó a la densificación de la matriz. En conjunto, el sistema 30 % AH presentó el balance más favorable entre estos componentes, combinando desarrollo temprano de resistencia y estabilidad frente a las condiciones evaluadas.

Como recomendaciones para trabajos futuros, se propone evaluar los sistemas a temperaturas superiores a 400 °C y analizar mediante MEB la evolución morfológica de los cristales de sulfato de calcio y su interacción con el gel C-S-H después de la exposición térmica. Asimismo, se recomienda optimizar el proceso de molienda de la anhidrita mediante el empleo de molinos de mayor potencia, con el propósito de reducir los tiempos de procesamiento.

El empleo de técnicas ultrasónicas en estado fresco permitiría monitorear la cinética de hidratación para identificar los mecanismos asociados con el incremento de resistencia observado a los 3 días. Asimismo, permitiría evaluar la evolución de la trabajabilidad, particularmente en los sistemas con mayor contenido de anhidrita, donde se observó una pérdida más rápida de consistencia.

Finalmente, considerando que esta línea de investigación se ha consolidado mediante distintos trabajos, resulta conveniente avanzar hacia la aplicación del material a escala de elemento constructivo, mediante la fabricación de prefabricados tipo panel o unidades de mampostería. Su rápido desarrollo de resistencia a edades tempranas representa una ventaja para este tipo de aplicaciones al reducir tiempos en la producción.

CAPÍTULO 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS CONSULTADAS

- [1] E. Benhelal, E. Shamsaei, y M. I. Rashid, “Challenges against CO₂ abatement strategies in cement industry: A review”, el 1 de junio de 2021, *Chinese Academy of Sciences*. doi: 10.1016/j.jes.2020.11.020.
- [2] International Energy Agency, “Technology Roadmap - Low-Carbon Transition in the Cement Industry”, Paris, abr. 2018. [En línea]. Disponible en: www.wbcsdcement.org.
- [3] Z. He, X. Zhu, J. Wang, M. Mu, y Y. Wang, “Comparison of CO₂ emissions from OPC and recycled cement production”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 211, pp. 965–973, jun. 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.03.289.
- [4] C. Hosten y B. Fidan, “An industrial comparative study of cement clinker grinding systems regarding the specific energy consumption and cement properties”, *Powder Technol.*, vol. 221, pp. 183–188, may 2012, doi: 10.1016/j.powtec.2011.12.065.
- [5] Global Cement and Concrete Association, “FUTURO DEL HORMIGÓN”, London, oct. 2021.
- [6] World Economic Forum, “Scaling Low-Carbon Design and Construction with Concrete: Enabling the Path to Net-Zero for Buildings and Infrastructure”, mar. 2023.
- [7] S. H. . Kosmatka, Beatrix. Kerkhoff, W. C. . Panarese, y Jussara. Tanesi, *Diseño y control de mezclas de concreto*. Portland Cement Association, 2004.
- [8] R. X. Magallanes-Rivera, M. E. Bazaldúa-Medellín, y J. I. Escalante-García, “Alternative hydraulic concretes based on calcium sulfate-granulated blast furnace slag composites”, *J. Clean. Prod.*, vol. 449, abr. 2024, doi: 10.1016/j.jclepro.2024.141811.
- [9] M. A. Guerra-Cossío, J. R. González-López, R. X. Magallanes-Rivera, A. A. Zaldívar-Cadena, y M. Z. Figueroa-Torres, “Anhydrite, blast-furnace slag and silica fume composites: Properties and reaction products”, *Advances in Cement Research*, vol. 31, núm. 8, pp. 362–369, sep. 2019, doi: 10.1680/jadcr.17.00216.
- [10] R. X. Magallanes-Rivera y J. I. Escalante-García, “Anhydrite/hemihydrate-blast furnace slag cementitious composites: Strength development and reactivity”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 65, pp. 20–28, ago. 2014, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.04.056.
- [11] Q. Liu *et al.*, “Evolution of ettringite content and its effects on hydration properties of CaO/fluorgypsum-activated granulated blast furnace slag binders”, *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, vol. 4, núm. 2, pp. 350–359, jun. 2021, doi: 10.1007/s42114-021-00203-6.

- [12] I. Odler, *Special Inorganic Cements - Modern Concrete Technology Series*, vol. 8. London: E & FN Spon, 2000.
- [13] S.-Che. Huang y H. Di Benedetto, *Advances in asphalt materials: road and pavement construction*. Woodhead Publishing, 2015.
- [14] G. Camarini y J. A. De Milito, “Gypsum hemihydrate-cement blends to improve renderings durability”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 25, núm. 11, pp. 4121–4125, nov. 2011, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2011.04.048.
- [15] J. R. González-López, M. A. Guerra-Cossío, M. Z. Figueroa-Torres, A. A. Zaldívar-Cadena, y R. Valdez-Cano, “Effect of Adding Silica Fume, Calcium Carbonate or Silicon Carbide on the Properties of an Alternative Binder Based on Anhydrite and Blast Furnace Slag”, *Silicon*, vol. 15, núm. 5, pp. 2211–2220, abr. 2023, doi: 10.1007/s12633-022-02176-7.
- [16] Nicolas. Roussel, *Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes*, vol. 54. Woodhead Publishing, 2012.
- [17] D. Tang, C. Yang, X. Li, X. Zhu, K. Yang, y L. Yu, “Mitigation of efflorescence of alkali-activated slag mortars by incorporating calcium hydroxide”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 298, sep. 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.123873.
- [18] L. K. Turner y F. G. Collins, “Carbon dioxide equivalent (CO₂-e) emissions: A comparison between geopolymer and OPC cement concrete”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 43, pp. 125–130, 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.01.023.
- [19] T. Luukkonen *et al.*, “Influence of sodium silicate powder silica modulus for mechanical and chemical properties of dry-mix alkali-activated slag mortar”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 233, feb. 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117354.
- [20] A. Als Salman, L. N. Assi, R. S. Kareem, K. Carter, y P. Ziehl, “Energy and CO₂ emission assessments of alkali-activated concrete and Ordinary Portland Cement concrete: A comparative analysis of different grades of concrete”, *Cleaner Environmental Systems*, vol. 3, dic. 2021, doi: 10.1016/j.cesys.2021.100047.
- [21] J. Karni y Y. Karni~, “Gypsum in construction: origin and properties”, *Mater. Struct.*, vol. 28, pp. 92–100, 1995.
- [22] P. Keerthan y M. Mahendran, “Numerical studies of gypsum plasterboard panels under standard fire conditions”, *Fire Saf. J.*, vol. 53, pp. 105–119, 2012, doi: 10.1016/j.firesaf.2012.06.007.
- [23] C. Leiva *et al.*, “Use of FGD gypsum in fire resistant panels”, *Waste Management*, vol. 30, núm. 6, pp. 1123–1129, jun. 2010, doi: 10.1016/j.wasman.2010.01.028.
- [24] U. S. Geological Survey y U. S. Department of the Interior, “MINERAL COMMODITY SUMMARIES 2024”, Reston, Virginia, ene. 2024.

- [25] A. Jiménez Rivero, R. Sathre, y J. García Navarro, “Life cycle energy and material flow implications of gypsum plasterboard recycling in the European Union”, *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 108, pp. 171–181, mar. 2016, doi: 10.1016/j.resconrec.2016.01.014.
- [26] L. Boccarusso, M. Durante, F. Iucolano, A. Langella, F. M. C. Minutolo, y D. Mocerino, “Recyclability process of standard and foamed gypsum”, en *Procedia Manufacturing*, Elsevier B.V., 2020, pp. 743–748. doi: 10.1016/j.promfg.2020.04.227.
- [27] S. Liu, W. Liu, F. Jiao, W. Qin, y C. Yang, “Production and resource utilization of flue gas desulfurized gypsum in China - A review”, el 1 de noviembre de 2021, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.envpol.2021.117799.
- [28] L. Yang *et al.*, “Effects of modified materials prepared from wastes on the performance of flue gas desulfurization gypsum-based composite wall materials”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 257, oct. 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119519.
- [29] C. Xu, W. Ni, K. Li, S. Zhang, y D. Xu, “Activation mechanisms of three types of industrial by-product gypsums on steel slag–granulated blast furnace slag-based binders”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 288, jun. 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.123111.
- [30] S. Wansom, P. Chintasongkro, y W. Srijampan, “Water resistant blended cements containing flue-gas desulfurization gypsum, Portland cement and fly ash for structural applications”, *Cem. Concr. Compos.*, vol. 103, pp. 134–148, oct. 2019, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2019.04.033.
- [31] L. E. Menchaca-Ballinas y J. I. Escalante-García, “Low CO₂ emission cements of waste glass activated by CaO and NaOH”, *J. Clean. Prod.*, vol. 239, dic. 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.117992.
- [32] R. X. Magallanes-Rivera, M. E. Bazaldúa-Medellín, y J. I. Escalante-García, “Alternative hydraulic concretes based on calcium sulfate-granulated blast furnace slag composites”, *J. Clean. Prod.*, vol. 449, abr. 2024, doi: 10.1016/j.jclepro.2024.141811.
- [33] T. R. Anderson, E. Hawkins, y P. D. Jones, “CO₂, the greenhouse effect and global warming: from the pioneering work of Arrhenius and Callendar to today’s Earth System Models”, *Endeavour*, vol. 40, núm. 3, pp. 178–187, sep. 2016, doi: 10.1016/j.endeavour.2016.07.002.
- [34] World Meteorological Organization, “State of the Climate 2024 Update for COP29”, 2024.
- [35] L. Barcelo, J. Kline, G. Walenta, y E. Gartner, “Cement and carbon emissions”, *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, vol. 47, núm. 6, pp. 1055–1065, 2014, doi: 10.1617/s11527-013-0114-5.

- [36] IEA-International Energy Agency, “Global cement production in the Net Zero Scenario, 2010-2030”, <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/global-cement-production-in-the-net-zero-scenario-2010-2030-5260>, Licence: CC BY 4.0.
- [37] D. N. Huntzinger y T. D. Eatmon, “A life-cycle assessment of Portland cement manufacturing: comparing the traditional process with alternative technologies”, *J. Clean. Prod.*, vol. 17, núm. 7, pp. 668–675, may 2009, doi: 10.1016/j.jclepro.2008.04.007.
- [38] V. Sousa y J. A. Bogas, “Comparison of energy consumption and carbon emissions from clinker and recycled cement production”, *J. Clean. Prod.*, vol. 306, p. 127277, jul. 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.127277.
- [39] D. Ruth Bola Oliveira, G. Leite, E. Possan, y J. Marques Filho, “Concrete powder waste as a substitution for Portland cement for environment-friendly cement production”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 397, p. 132382, sep. 2023, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2023.132382.
- [40] M. Calvo, “Museo Virtual de Mineralogía”, <https://museomine.unizar.es/yeso/>.
- [41] J. De Brito y I. Flores-Colen, “Gypsum plasters”, en *Materials for Construction and Civil Engineering: Science, Processing, and Design*, Springer International Publishing, 2015, pp. 123–184. doi: 10.1007/978-3-319-08236-3_3.
- [42] D. A. Kontogeorgos, G. K. Semitelos, I. D. Mandilaras, y M. A. Founti, “Experimental investigation of the fire resistance of multi-layer drywall systems incorporating Vacuum Insulation Panels and Phase Change Materials”, *Fire Saf. J.*, vol. 81, pp. 8–16, abr. 2016, doi: 10.1016/j.firesaf.2016.01.012.
- [43] A. Rodrigo-Bravo, S. Pavía, V. Calderón Carpintero, L. A. Cuenca-Romero, y S. Gutiérrez-González, “Valorisation of gypsum boards with polyurethane waste to promote their circular economy”, *Resources, Conservation and Recycling Advances*, vol. 25, abr. 2025, doi: 10.1016/j.rcradv.2024.200240.
- [44] A. M. Rashad, “Phosphogypsum as a construction material”, *J. Clean. Prod.*, vol. 166, pp. 732–743, nov. 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.08.049.
- [45] A.-H. T. Kandil, M. F. Cheira, H. S. Gado, M. H. Soliman, y H. M. Akl, “Ammonium sulfate preparation from phosphogypsum waste”, *J. Radiat. Res. Appl. Sci.*, vol. 10, núm. 1, pp. 24–33, ene. 2017, doi: 10.1016/j.jrras.2016.11.001.
- [46] W. Cao, W. Yi, J. Li, J. Peng, y S. Yin, “A facile approach for large-scale recovery of phosphogypsum: An insight from its performance”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 309, p. 125190, nov. 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.125190.

- [47] H. He *et al.*, “Comparative study on modifications of pH-adjusted fluorogypsum by potassium carbonate and potassium bicarbonate”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 376, p. 131069, may 2023, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2023.131069.
- [48] H. Chen, H. Zhu, Q. Wu, Z. Zhu, M. Wang, y J. Zhu, “The influence of NaOH incorporation on the hydration process and properties of type II fluorgypsum”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 496, p. 143833, oct. 2025, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2025.143833.
- [49] J. Zhu *et al.*, “Study on activation of fluorogypsum by sodium sulfate and sodium nitrite”, *Science of The Total Environment*, vol. 925, p. 171794, may 2024, doi: 10.1016/j.scitotenv.2024.171794.
- [50] M. E. Bazaldua-Medellin, R. X. Magallanes-Rivera, y J. I. Escalante Garcia, “Composite hydraulic binders based on fluorgypsum: Reactions, properties and sustainability”, *Journal of Building Engineering*, vol. 53, p. 104590, ago. 2022, doi: 10.1016/j.jobbe.2022.104590.
- [51] M. C. G. Juenger, R. Snellings, y S. A. Bernal, “Supplementary cementitious materials: New sources, characterization, and performance insights”, el 1 de agosto de 2019, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.cemconres.2019.05.008.
- [52] “ASTM C 595 - Standard Specification for Blended Hydraulic Cements”, el 10 de enero de 2003, *ASTM International, West Conshohocken, PA, Pennsylvania*.
- [53] D. K. Panesar y R. Zhang, “Performance comparison of cement replacing materials in concrete: Limestone fillers and supplementary cementing materials – A review”, el 10 de agosto de 2020, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118866.
- [54] “ASTM D8021 - Standard Guide for Blast Furnace and Steel Furnace Slag as Produced During the Manufacture of Iron and Steel”, el 1 de noviembre de 2020, *ASTM International, West Conshohocken, PA*. doi: 10.1520/D8021-20.
- [55] M. Geerdes *et al.*, *Modern Blast Furnace Ironmaking an introduction*, 4a ed. Amsterdam, The Netherlands: IOS Press, 2020.
- [56] R. Siddique y M. I. Khan, *Supplementary Cementing Materials*, vol. 37. en *Engineering Materials*, vol. 37. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011. doi: 10.1007/978-3-642-17866-5.
- [57] S. Yasipourtehrani, V. Strezov, S. Bliznyukov, y T. Evans, “Investigation of thermal properties of blast furnace slag to improve process energy efficiency”, *J. Clean. Prod.*, vol. 149, pp. 137–145, abr. 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.02.052.
- [58] F. Bellmann y J. Stark, “Activation of blast furnace slag by a new method”, *Cem. Concr. Res.*, vol. 39, núm. 8, pp. 644–650, ago. 2009, doi: 10.1016/j.cemconres.2009.05.012.

- [59] N. De Belie, M. Soutsos, y E. Gruyaert, “RILEM State-of-the-Art Reports Properties of Fresh and Hardened Concrete Containing Supplementary Cementitious Materials State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee 238-SCM, Working Group 4”. [En línea]. Disponible en: <http://www.springer.com/series/8780>
- [60] E. Özbay, M. Erdemir, y H. I. Durmuş, “Utilization and efficiency of ground granulated blast furnace slag on concrete properties - A review”, el 15 de febrero de 2016, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.12.153.
- [61] B. Wu y G. Ye, “Development of porosity of cement paste blended with supplementary cementitious materials after carbonation”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 145, pp. 52–61, ago. 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.03.176.
- [62] A. Mardani-Aghabaglou, G. Inan Sezer, y K. Ramyar, “Comparison of fly ash, silica fume and metakaolin from mechanical properties and durability performance of mortar mixtures view point”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 70, pp. 17–25, nov. 2014, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.07.089.
- [63] A. Taфраoui, G. Escadeillas, y T. Vidal, “Durability of the Ultra High Performances Concrete containing metakaolin”, el 1 de junio de 2016, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.02.169.
- [64] T. Chappex y K. L. Scrivener, “The influence of aluminium on the dissolution of amorphous silica and its relation to alkali silica reaction”, *Cem. Concr. Res.*, vol. 42, núm. 12, pp. 1645–1649, dic. 2012, doi: 10.1016/j.cemconres.2012.09.009.
- [65] M. Valipour, F. Pargar, M. Shekarchi, y S. Khani, “Comparing a natural pozzolan, zeolite, to metakaolin and silica fume in terms of their effect on the durability characteristics of concrete: A laboratory study”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 41, pp. 879–888, 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2012.11.054.
- [66] M. I. Khan y R. Siddique, “Utilization of silica fume in concrete: Review of durability properties”, *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 57, pp. 30–35, 2011, doi: 10.1016/j.resconrec.2011.09.016.
- [67] M. Thomas, *Supplementary Cementing Materials in Concrete*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2013.
- [68] D. Jiao, C. Shi, Q. Yuan, X. An, Y. Liu, y H. Li, “Effect of constituents on rheological properties of fresh concrete-A review”, *Cem. Concr. Compos.*, vol. 83, pp. 146–159, oct. 2017, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2017.07.016.
- [69] *ACI CT-13 ACI Concrete Terminology*. Farmington Hills, MI: American Concrete Institute, 2013.
- [70] *Silica Fume User's Manual*, 2a ed. Silica Fume Association, 2022.

- [71] A. Committee, *ACI 234R-96 Guide for the Use of Silica Fume in Concrete*. American Concrete Institute, 1996.
- [72] L. Pelletier-Chaignat, F. Winnefeld, B. Lothenbach, G. Le Saout, C. J. Müller, y C. Famy, “Influence of the calcium sulphate source on the hydration mechanism of Portland cement-calcium sulfoaluminate clinker-calcium sulphate binders”, *Cem. Concr. Compos.*, vol. 33, núm. 5, pp. 551–561, may 2011, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2011.03.005.
- [73] X. Wang, P. Hou, J. Yu, X. Zhou, y X. Cheng, “The effects of silica fume on C3A hydration”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 250, jul. 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118766.
- [74] F. Han, Y. Zhou, y Z. Zhang, “Effect of gypsum on the properties of composite binder containing high-volume slag and iron tailing powder”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 252, ago. 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119023.
- [75] R. X. Magallanes-Rivera y J. I. Escalante-García, “Hemihydrate or waste anhydrite in composite binders with blast-furnace slag: Hydration products, microstructures and dimensional stability”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 71, pp. 317–326, nov. 2014, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.08.054.
- [76] J. L. Provis, “Alkali-activated materials”, *Cem. Concr. Res.*, feb. 2017, doi: 10.1016/j.cemconres.2017.02.009.
- [77] M. I. García Lodeiro, “COMPATIBILIDAD DE GELES CEMENTANTES C-S-H Y N-A-S-H. ESTUDIOS EN MUESTRAS REALES Y EN POLVOS SINTÉTICOS”, Universidad Autónoma de Madrid.
- [78] M. Singh y M. Garg, “ACTIVATION OF GYPSUM ANHYDRITE-SLAG MIXTURES”, *Cem. Concr. Res.*, vol. 25, núm. 2, pp. 332–338, 1995.
- [79] T. Sievert, A. Wolter, y N. B. Singh, “Hydration of anhydrite of gypsum ($\text{CaSO}_4\cdot\text{II}$) in a ball mill”, *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, núm. 4, pp. 623–630, abr. 2005, doi: 10.1016/j.cemconres.2004.02.010.
- [80] N. B. Singh, “The activation effect of K_2SO_4 on the hydration of gypsum anhydrite, $\text{CaSO}_4(\text{II})$ ”, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 88, núm. 1, pp. 196–201, ene. 2005, doi: 10.1111/j.1551-2916.2004.00020.x.
- [81] O. Burciaga-Díaz y J. I. Escalante-García, “Structure, mechanisms of reaction, and strength of an alkali-activated blast-furnace slag”, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 96, núm. 12, pp. 3939–3948, dic. 2013, doi: 10.1111/jace.12620.
- [82] X. Sun, Y. Zhao, J. Qiu, y J. Xing, “Review: alkali-activated blast furnace slag for eco-friendly binders”, *J. Mater. Sci.*, vol. 57, núm. 3, pp. 1599–1622, ene. 2022, doi: 10.1007/s10853-021-06682-8.

- [83] A. M. Fernández Jiménez, “CEMENTOS DE ESCORIAS ACTIVADAS ALCALINAMENTE: INFLUENCIA DE LAS VARIABLES Y MODELIZACIÓN DEL PROCESO”, Universidad Autónoma de Madrid, 2000.
- [84] Y. Jin *et al.*, “Study on the interaction mechanism between slags and alkali silicate activators: A hydration kinetics approach”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 250, jul. 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118900.
- [85] NORCHEM, “SILICA FUME-TECHNICAL DATA SHEET”, New York, sep. 2019. [En línea]. Disponible en: www.norchem.com
- [86] *ASTM C1240-20 Specification for Silica Fume Used in Cementitious Mixtures*. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2020. doi: 10.1520/C1240-20.
- [87] *ASTM C 204-07 Standard Test Methods for Fineness of Hydraulic Cement by Air-Permeability Apparatus*. ASTM International.
- [88] *ASTM C188-16 Test Method for Density of Hydraulic Cement*. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2016. doi: 10.1520/C0188-16.
- [89] *ASTM C128-07a Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), and Absorption of Fine Aggregate*. ASTM International.
- [90] *ASTM C1897-20 Standard Test Methods for Measuring the Reactivity of Supplementary Cementitious Materials by Isothermal Calorimetry and Bound Water Measurements*. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2020. doi: 10.1520/C1897-20.
- [91] *ASTM C109-08 Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens)*. ASTM International.
- [92] M. Henk G., *Particle Size Measurements Fundamentals, Practice, Quality*. CZ Pijnacker The Netherlands: Springer, 2009.
- [93] M. Haschke, “Springer Series in Surface Sciences 55 Laboratory Micro-X-Ray Fluorescence Spectroscopy Instrumentation and Applications”. [En línea]. Disponible en: <http://www.springer.com/series/409>
- [94] M. S. Shackley, Ed., *X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology*. Berkeley, CA, USA: Springer, 2011.
- [95] M. Lee, *X-Ray Diffraction for Materials Research From Fundamentals to Applications*. Waretown, NJ, USA: Apple Academic Press, 2016.
- [96] E. S. Ameh, “A review of basic crystallography and x-ray diffraction applications”, *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 105, núm. 7–8, pp. 3289–3302, dic. 2019, doi: 10.1007/s00170-019-04508-1.

- [97] S. Kumar Sharma Editor Dalip Singh Verma Latif Ullah Khan Shalendra Kumar Sher Bahadar Khan Associate Editors, *Handbook of Materials Characterization*. Springer, 2018.
- [98] B. C. Smith, *Fundamentals of FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY*, 2a ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2011.
- [99] C. Berthomieu y R. Hienerwadel, “Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy”, *Photosynth. Res.*, vol. 101, núm. 2–3, pp. 157–170, sep. 2009, doi: 10.1007/s11120-009-9439-x.
- [100] C. De Blasio, *Fundamentals of Biofuels Engineering and Technology*. Vaasa, Finland: Springer, 2019. doi: 10.1007/978-3-030-11599-9.
- [101] Karen. Scrivener, Ruben. Snellings, y Barbara. Lothenbach, *A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials*. CRC Press, 2016.
- [102] M. Földvári, *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice*. Geological Institute of Hungary, 2011.
- [103] R. F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy*, 2a ed. Springer, 2016. doi: 10.1007/978-3-319-39877-8.
- [104] J. K. Warren, *Evaporites A Geological Compendium*, 2a ed. London: Springer, 2016. doi: 10.1007-978-3-319-13512-0.
- [105] D. C. Engbrecht y D. A. Hirschfeld, “Thermal analysis of calcium sulfate dihydrate sources used to manufacture gypsum wallboard”, *Thermochim. Acta*, vol. 639, pp. 173–185, sep. 2016, doi: 10.1016/j.tca.2016.07.021.
- [106] G. Yao *et al.*, “Effect of anhydrite on hydration properties of mechanically activated muscovite in the presence of calcium oxide”, *Appl. Clay Sci.*, vol. 196, oct. 2020, doi: 10.1016/j.clay.2020.105742.
- [107] K. Gong y C. E. White, “Impact of chemical variability of ground granulated blast-furnace slag on the phase formation in alkali-activated slag pastes”, *Cem. Concr. Res.*, vol. 89, pp. 310–319, nov. 2016, doi: 10.1016/j.cemconres.2016.09.003.
- [108] S. K. Tripathy, J. Dasu, Y. R. Murthy, G. Kapure, A. R. Pal, y L. O. Filippov, “Utilisation perspective on water quenched and air-cooled blast furnace slags”, *J. Clean. Prod.*, vol. 262, jul. 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121354.
- [109] H. M. Khater, “Effect of silica fume on the characterization of the geopolymer materials”, *International Journal of Advanced Structural Engineering*, pp. 5–12, 2013, doi: 10.1186/2008-6695-5-12.
- [110] D. Londono-Zuluaga *et al.*, “Report of RILEM TC 267-TRM phase 3: validation of the R3 reactivity test across a wide range of materials”, *Materials and*

Structures/Materiaux et Constructions, vol. 55, núm. 5, jun. 2022, doi: 10.1617/s11527-022-01947-3.

- [111] M. I. García Lodeiro, “COMPATIBILIDAD DE GELES CEMENTANTES C-S-H Y N-A-S-H. ESTUDIOS EN MUESTRAS REALES Y EN POLVOS SINTÉTICOS”, Universidad Autónoma de Madrid.