

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**TESIS**

**“SÍNTESIS DE CEMENTOS ACTIVADOS ALCALINAMENTE E HÍBRIDOS  
SULFO-ALUMINOSOS BASE CENIZA VOLANTE CON ADICIONES DE  
NANO CALCITA”**

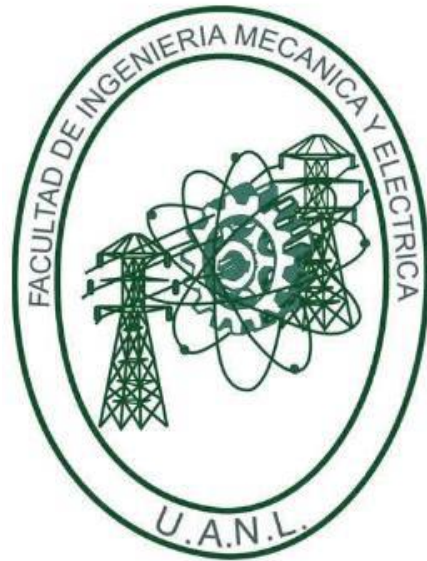
**POR**

**DULCE CAROLINA CARRANZA CABRALES**

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

**NOVIEMBRE, 2018**

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



**TESIS**

**“SÍNTESIS DE CEMENTOS ACTIVADOS ALCALINAMENTE E HÍBRIDOS  
SULFO-ALUMINOSOS BASE CENIZA VOLANTE CON ADICIONES DE  
NANO CALCITA”**

**POR**

**DULCE CAROLINA CARRANZA CABRALES**

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

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

**NOVIEMBRE, 2018**



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

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

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis **“Síntesis de cementos activados alcalinamente e híbridos sulfo-aluminosos base ceniza volante con adiciones de nano calcita”** realizada por la I.Q. Dulce Carolina Carranza Cabrales, con número de matrícula 1405188, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

El Comité de Tesis

*Lauren Y. Gomez Z.*

“Dra. Lauren Y. Gómez Zamorano”  
Asesor

*Ana María Arato Tovar*

“Dra. Ana María Arato Tovar”  
Revisor

*Aldo Rubén Campos Silva*

“Dr. Aldo Rubén Campos Silva”  
Revisor

Vo. Bo.

*Dr. Simon Martínez Martínez*

Dr. Simon Martínez Martínez  
Subdirector de Estudios de Posgrado



San Nicolás de los Garza, Nuevo León, 20 de Noviembre de 2018.



## Agradecimientos

Agradezco a Dios por estar siempre presente en cada una de las personas que he tenido el privilegio de conocer a lo largo de mi vida, por poner esto y mucho más en mi camino, por darme salud y capacidad de resiliencia para afrontar cada uno de mis retos.

Aprovecho este espacio para agradecer a mi asesora, la Dra. Lauren Y. Gómez Zamorano, por brindarme su tiempo, apoyo, paciencia durante este trabajo, así como la motivación para concluirlo.

Quiero agradecer a todas las personas que de una u otra forma contribuyeron a la culminación de esta etapa tan importante de mi vida.

A mis padres, por apoyarme, por tener fe en mí y alentarme a culminar este objetivo.

A mis compañeros y amigos del grupo de cementos Erika Llano, Loth Barboza y Lucio López por su apoyo y su amistad incondicional, por estar conmigo en momentos tan importantes.

A mis compañeros y amigos del CINVESTAV Venustiano Ríos y Pedro Cortés, por brindarme su tiempo y apoyo para la realización de este proyecto, sin su ayuda no hubiera sido posible.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por haber financiado mis estudios de Maestría.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León, a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica y a mi querida Facultad de Ciencias Químicas, por facilitarme el uso de sus instalaciones.

Al CINVESTAV Unidad Saltillo por permitirme realizar pruebas de síntesis y resistencia mecánica, así como utilizar sus equipos para llevar a cabo la caracterización de mis muestras.

A CEMEX y Cementos Chihuahua por proporcionarme la materia prima para realizar este proyecto de investigación.



## Dedicatoria

A mi Padre y a mi Madre, por ser mi apoyo incondicional, por creer siempre en mí y apoyar mis decisiones, aunque eso implicara sacrificios de su parte. Por darme la libertad para soñar y la fortaleza para hacer realidad mis sueños, personal y profesionalmente.

Mercedes Cabrales Serrano  
Ignacio Carranza Beltrán

A mis hermanos que han compartido conmigo cada logro, a pesar de la distancia.

Jorge Armando del Bosque Carranza  
Joel Ignacio Carranza Cabrales  
Christian Eduwiges Carranza Cabrales

Sobre todo, dedico este trabajo a quien me ha acompañado, sufrido y motivado durante todo este proceso, quien me ha dado todo su amor, paciencia y apoyo, quien ha sido mi soporte y fortaleza en momentos de debilidad, quien comparte e impulsa cada uno de mis sueños, mi amado esposo:

Erick Arturo Rentería Romero



Tabla de contenido

Nomenclatura... 3
Resumen ... 4
Capítulo 1: Introducción ... 6
Capítulo 2: Antecedentes... 9
2.1 Definición de Geopolímeros ... 9
2.2 Historia de los geopolímeros ... 9
2.3 Definición de cementos híbridos activados alcalinamente ... 10
2.4 Materias primas... 11
2.4.1 Ceniza volante de carbón ... 11
2.4.2 Caliza... 13
2.4.3 Cemento sulfoaluminoso ... 14
2.4.4 Nano CaCO3... 15
2.4.5 Activadores alcalinos ... 16
2.5 Clasificación de los cementos activados alcalinamente (CAA). ... 17
2.6 Síntesis de cementos activados alcalinamente ... 18
2.6.1 Cementos con bajo contenido de calcio ... 18
2.6.2 Cementos híbridos... 18
2.6.3 Variables principales... 18
2.7 Mecanismos de síntesis propuestos ... 19
2.7.1 Activación de geopolímeros... 19
2.7.2 Activación de la ceniza volante... 22
2.7.3 Activación de cementos híbridos ... 23
2.8 Propiedades ... 31
2.9 Aplicaciones ... 32
2.10 Hipótesis... 35
2.11 Objetivo general ... 35
2.12 Objetivos específicos... 35
Capítulo 3: Metodología experimental. ... 36
3.1 Materia prima ... 36
3.2 Caracterización de la materia prima... 37
3.2.1 Ceniza volante ... 37
3.2.2 Caliza... 37
3.2.3 Cemento Sulfo-aluminoso... 37
3.2.4 Nanopartículas de calcita... 38
3.3 Pruebas preliminares ... 38
3.4 Síntesis de pastas ... 39
3.5 Caracterización de las muestras ... 41
3.5.1 Resistencia a la compresión ... 41
3.5.2 Difracción de rayos X (DRX) ... 41
3.5.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB) ... 42
3.5.4 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) ... 42
Capítulo 4: Resultados y discusiones. ... 44
4.1 Caracterización de materia prima... 44



4.1.1 Ceniza Volante .....	44
4.1.2 Calcita.....	48
4.1.3 Cemento sulfoaluminoso .....	50
4.1.4 Nanopartículas de CaCO <sub>3</sub> (NC) .....	53
4.2 Preparación y selección de las mezclas definitivas.....	55
4.3 Caracterización de las pastas.....	58
4.3.1 Resistencia a la compresión.....	58
4.3.2 Análisis por FT-IR.....	65
4.3.3 Difracción de rayos X.....	67
4.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	73
Capítulo 5: Conclusiones.....	80
5.1 Caracterización de la materia prima .....	80
5.2 Síntesis de Geopolímeros y mezclas .....	81
5.3 Resistencia a la compresión.....	81
5.4 Difracción de rayos X .....	82
5.5 Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier.....	83
5.6 Microscopía Electrónica de Barrido.....	83
5.7 Observaciones y recomendaciones.....	84
Bibliografía.....	86



## Índice de tablas

Tabla 1. Nomenclatura.....	3
Tabla 2. Condiciones de fabricación y ventajas del uso del CSA en comparación con el CPO[17].....	15
Tabla 3. Relaciones molares preliminares para mezclas de CAA e HSA base CV.....	38
Tabla 4. Sistemas propuestos finales. ....	39
Tabla 5. Composición química de la CV por medio de análisis de FRX. ....	45
Tabla 6. Asignación de bandas de absorción de espectros de FT-IR de los materiales cementantes.....	46
Tabla 7. Composición química de la Caliza por medio de análisis de FRX. ....	49
Tabla 8. Composición química del CSA por medio de análisis de FRX.....	51
Tabla 9. Resultados de resistencia a la compresión.....	59

## Índice de figuras

Figura 1. Modelo propuesto de la formación de gel N-A-S-H [22,29,30].....	22
Figura 2. Modelo de activación alcalina de mezclas de cementos con alto contenido de alúmina y silicio y bajos contenidos de calcio. (70%CV+30%CPO, Activador: NaOH + Silicato de sodio).....	30
Figura 3. Ejemplo de aplicación de geopolímeros en paneles a prueba de fuego hechos de madera aglomerada. ....	34
Figura 4. Aplicaciones aeronáuticas en el avión de combate francés Rafale. ..	34
Figura 5. Uso de geopolímeros con cemento portland (cemento híbrido) como material reparador de pavimentos. ....	34
Figura 6. DRX de la CV. ....	44
Figura 7. Morfología de la CV. ....	45
Figura 8. FTIR de la Ceniza Volante.....	47
Figura 9. DRX de la caliza. ....	48
Figura 10. Morfología de la Caliza. ....	49
Figura 11. FTIR de la Caliza. ....	50
Figura 12. DRX del CSA. ....	51
Figura 13. Morfología del CSA.....	52
Figura 14. FTIR del Cemento Sulfo-alumminoso.....	53
Figura 15. DRX de la NC. ....	54
Figura 16. Morfología y tamaño de partícula aproximado de la NC.....	54
Figura 17. Ejemplos de pastas de geopolímero y CAA aceptables y no aceptables de acuerdo con su manejabilidad, fluidez y homogeneidad. ....	55
Figura 18. Muestras control de geopolímero y cemento sulfoaluminoso. ....	55
Figura 19. Muestras sometidas a durabilidad bajo el agua.....	56



Figura 20. Procedimientos de adición de las nanopartículas de calcita en los geopolímeros y HSA, a) disolución de la NC en los polvos y b) disolución de la NC en la solución alcalina.....	57
Figura 21. Ejemplo de precipitación de nano material en la muestra final por disolución en los polvos precursores. ....	57
Figura 22. Fraguado lento (a) y rápido (b) de las muestras de CAA e HSA. ....	58
Figura 23. Resistencia a la compresión de todas las muestras sintetizadas. ...	60
Figura 24. Prueba de resistencia a la compresión de las muestras.....	60
Figura 25. Resistencias mecánicas de los cementos híbridos sulfoaluminosos con adición de calcita.....	62
Figura 26. Resistencias mecánicas de los cementos híbridos sulfoaluminosos con adición de calcita y Nano Calcita. ....	62
Figura 27. Resistencias mecánicas de los cementos híbridos sulfoaluminosos con adiciones de NC.....	63
Figura 28. Resistencias mecánicas de los CAA (Geopolímeros) con calcita y NC.....	64
Figura 29. FT-IR de los HSA con calcita y NC / sin calcita a los 28 días de curado.....	65
Figura 30. FT-IR de los CAA (geopolímeros y nano-geopolímeros) a los 28 días de curado.....	66
Figura 31. Patrones de DRX de la CV y CSA. ....	68
Figura 32. Patrón de DRX de la calcita y nano calcita. ....	68
Figura 33. DRX de nano-Geopolímeros.....	69
Figura 34. DRX nano-híbridos. ....	70
Figura 35. DRX sistemas híbridos (efecto calcita). ....	72
Figura 36. DRX nano-híbridos, efecto nano calcita.....	72
Figura 37. Micrografías de la muestra geopolimérica de referencia M1. ....	74
Figura 38. Análisis de MEB y EDS de la muestra referencia M2. ....	75
Figura 39. Análisis de MEB de la pasta de cemento híbrido M4.....	76
Figura 40. Análisis de MEB y EDS de la muestra M7. ....	77
Figura 41. Análisis de MEB y EDS de la pasta de nano geopolímero a los 28 días de curado. ....	79

## Índice de ecuaciones

Ecuación 1. Formación de enlaces Si-O-Na. ....	20
Ecuación 2. Rompimiento de enlaces Al-O y formación de sus productos. ....	20
Ecuación 3. Crecimiento y policondensación.....	21

## Nomenclatura

Abreviación	Significado
<b>CPO</b>	Cemento Portland Ordinario
<b>CSA</b>	Cemento Sulfo Aluminoso
<b>CV</b>	Ceniza Volante de Carbón
<b>NC</b>	Nano Caliza ( $\text{CaCO}_3$ )
<b>SS</b>	Silicato de Sodio
<b>NaOH</b>	Hidróxido de Sodio
<b>S/A</b>	Relación Molar Óxido de Silicio / Óxido de Aluminio
<b>N/S</b>	Relación Molar Óxido de Sodio / Óxido de Silicio
<b>H/N</b>	Relación Molar Agua / Óxido de Sodio
<b>S</b>	Oxido de Silicio
<b>A</b>	Óxido de Aluminio
<b>N</b>	Óxido de Sodio
<b>H</b>	Agua
<b>C-S-H</b>	Silicato de Calcio Hidratado
<b>C-A-S-H</b>	Aluminosilicato de Calcio hidratado, gel producido durante la activación de materiales con Alto contenido de Calcio.
<b>N-A-S-H</b>	Aluminosilicato de sodio hidratado, gel producido durante la activación de materiales con Bajo contenido de Calcio.
<b>CAA</b>	Cemento Activado Alcalinamente
<b>GP</b>	Geopolímero
<b>nGP</b>	Nano-Geopolímero
<b>HSA</b>	Híbrido Sulfo Aluminoso
<b>DRX</b>	Difracción de Rayos X
<b>MEB</b>	Microscopía Electrónica de Barrido
<b>EDX</b>	Espectroscopía por Dispersión de Energía
<b>FRX</b>	Fluorescencia de Rayos X
<b>FTIR</b>	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

Tabla 1. Nomenclatura

## **Resumen**

Los cementos activados alcalinamente, también llamados geopolímeros, son materiales cementantes elaborados por la activación alcalina de aluminosilicatos en polvo, materia prima que se obtiene de algunos desechos de la industria siderúrgica, como lo es la ceniza volante, que es el residuo de la quema del carbón. Estos polvos, en presencia de un activador alcalino y tras un curado térmico previo, resultará en un material sólido que presenta una lista de propiedades y características muy interesantes para la industria de la construcción, como lo son las elevadas resistencias mecánicas iniciales, que en ocasiones son mayores que las de cemento portland ordinario. También son materiales sustentables que contribuyen a disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero, debido a la utilización de los desechos industriales como materia prima principal, y a las bajas temperatura de fabricación de las demás materias primas, a la ausencia de CPO, y por la poca cantidad de CSA utilizado en las muestras.

En este estudio se desarrolló un trabajo experimental orientado a relacionar los cementos activados alcalinamente con reemplazo de cemento sulfoaluminoso para la creación de cementos híbridos, con adiciones de nanopartículas de calcita. Para esta síntesis, se fabricaron a escala de laboratorio ambos tipos de cementos activados, empleando como materia prima precursora, la ceniza volante de carbón (CV) para crear geopolímeros (GP) y cementos sulfoaluminosos (CSA) para la creación de cementos híbridos sulfoaluminosos (HSA) con adiciones de calcita y nano partículas de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ). Se prepararon pastas empleando diferentes relaciones molares de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ , hasta encontrar la que propiciara buenas propiedades mecánicas. Las muestras se curaron a 7, 14, 28 y 90 días, y se evaluó la resistencia a la compresión. La calidad de los cementos fabricados resulto adecuada y posteriormente se realizó su caracterización por Difracción de rayos X, Microscopía Electrónica de barrido y Espectroscopía Infrarroja por

Transformada de Fourier. Se seleccionaron las muestras que obtuvieron una mejor resistencia mecánica a la compresión.

Los resultados de estos ensayos físicos y mecánicos indicaron que estos cementos activados base ceniza volante requieren menor cantidad de agua para obtener una consistencia normal y buena trabajabilidad, y que necesitan de más tiempo y energía para llegar a fraguar, dependiendo de la composición de las mezclas.

Con base en estos resultados , podemos concluir que estos cementos activados alcalinamente e híbridos, representan un área de oportunidad muy amplia para la investigación y el desarrollo sustentable, por ser materiales conformados principalmente por desechos industriales de otros procesos, que son una potencial alternativa para la disminución de la emisión de CO<sub>2</sub> al medio ambiente por parte del sector de la construcción, con respecto al cemento portland ordinario (CPO), pues se pueden obtener productos de alta calidad mezclando ambos materiales para reducir la cantidad de clinker en el cemento, y reducir costos de producción. Es por esto que, actualmente son objeto de estudio de muchos investigadores internacionalmente, que se están dando a la tarea de descubrir formas de mejorar sus propiedades y características para adecuarlos a su utilización en la industria de los prefabricados en diversas aplicaciones como bloques de edificación y pavimentos, en construcciones de vanguardia.

## **Capítulo 1: Introducción**

Las actividades diarias del ser humano y su recurrente búsqueda de nuevas tecnologías para su desarrollo económico y social han provocado el preocupante agotamiento de los recursos naturales, la degradación del medio ambiente y el cambio climático en todo el mundo. Estos cambios climáticos que aturden el bienestar de la comunidad han ido en aumento a lo largo de los últimos años, y no sólo dañan los ecosistemas, sino también a las empresas, consumidores y su calidad de vida, siendo el sector industrial el responsable del 43% de las emisiones de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) globales que provocan el exceso de gases de efecto invernadero[1]. Es por esto, que cada vez son más las empresas que adoptan la iniciativa de hacer sus procesos más amigables con el medio ambiente, considerando el respeto y la protección de este en toda su cadena de valor, prestando especial atención al consumo excesivo de los recursos naturales, así como al manejo y reutilización de los residuos como componentes principales del punto de partida del desarrollo sustentable.

En la actualidad, la industria del cemento es uno de los mayores emisores de dióxido de carbono a la atmósfera, siendo responsable del 7% del total de las emisiones mundiales. Este sector emite estos gases como resultado de la quema de combustibles fósiles para producir la energía necesaria para el proceso de manufactura del cemento, específicamente de la producción del clinker (CPO), que proviene de la quema de la piedra caliza a altas temperaturas, y se estima que este proceso emite cerca de 0.9-1.0 ton de CO<sub>2</sub> por cada tonelada de clinker producida [1].

Ante esto, la industria de la construcción se enfrenta al reto de reducir el impacto ambiental de sus emisiones, sin dejar de optimizar sus procesos, y es por eso que se han dado a la tarea de desarrollar numerosas investigaciones para plantear soluciones a esta problemática, y se ha optado por crear

cementantes que contienen menor cantidad de clinker en su composición (híbridos), se han introducido materiales alternativos de desecho industrial como materia prima base para la creación de cementos alternativos al CPO, llamados también geopolímeros (GP), cementos verdes o cementos activados alcalinamente (CAA), e incluso, se ha estudiado la implementación de diferentes nano materiales que podrían ayudar a mejorar la resistencia y durabilidad del concreto.

Al reducir la cantidad de clinker en la composición de estos cementos alternativos, se crearon los cementos híbridos, los cuales son interesantes sistemas que incorporan elevados contenidos de adiciones minerales, y bajos contenidos de clinker portland (<30%), junto con activadores de moderada alcalinidad, que pueden proporcionar las mismas prestaciones tecnológicas que las del cemento portland tradicional, con los beneficios económicos y medioambientales que ello supone [2].

Los CAA llamados también polímeros inorgánicos son materiales obtenidos a partir de la activación alcalina de aluminosilicatos que podemos encontrar en algunos residuos industriales como la escoria granulada de alto horno, humos de sílice, cáscara de arroz o la ceniza volante. Ésta última, es el residuo inorgánico que se obtiene de la quema del carbón bituminoso pulverizado proveniente de las termoeléctricas que lo utilizan como combustible para la generación de energía eléctrica [3]. Estos materiales cementantes surgieron como una alternativa para sustituir el CPO en muchas aplicaciones, debido a su alta resistencia mecánica, durabilidad mejorada y baja emisión de CO<sub>2</sub> en su proceso de síntesis [4]. De hecho, se considera que la emisión de CO<sub>2</sub> puede ser hasta un 60% menor que la generada durante la producción de un volumen similar de CPO [5].

Las recientes innovaciones en nanotecnología han introducido la nano modificación de materiales cementantes (<100 nm) para desarrollar cementos compuestos que exhiben propiedades y funciones mejoradas o novedosas. A

través de estos materiales, se puede acelerar la tasa de hidratación y mejorar las propiedades mecánicas a temprana edad, a menudo atribuido a los efectos de relleno de estas partículas en la matriz cementante. Entre los tipos de nanopartículas que se están investigando están el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), dióxido de zinc (ZnO), carbonato de calcio CaCO<sub>3</sub> y nanoarcillas, aunque la mayoría de los estudios hasta el momento se han centrado en la nano sílice [6].

En este trabajo se presenta el desarrollo e investigación de la síntesis de GP y cementos híbridos sulfo-aluminosos base ceniza volante que se crearon, estudiando y evaluando sus propiedades al añadir diferentes porcentajes de nanopartículas de carbonato de calcio (NC) en algunos casos.



## Capítulo 2: Antecedentes

### 2.1 Definición de Geopolímeros

Los geopolímeros (GP) o cementos activados alcalinamente (CAA) son un grupo de materiales que se sintetizan a partir de materiales en polvo ricos en aluminosilicatos que, en presencia de una solución alcalina, adquieren propiedades cementantes y forman una pasta que endurece hasta llegar a presentar buenas propiedades mecánicas, como la alta resistencia a la compresión.

### 2.2 Historia de los geopolímeros

En 1930, Kuhl comenzó la investigación de estos materiales, siendo el primero en utilizar los álcalis como componente de los cementos, analizando el comportamiento de mezclas de hidróxido de potasio con escoria granulada de alto horno. Diez años más tarde, el científico belga Purdon demostró por primera vez la síntesis de materiales de construcción por activación alcalina de precursores no portadores de cemento portland, utilizando escorias metalúrgicas con alto contenido de calcio, activadas con hidróxido de sodio. En 1957, Glukovsky descubrió la posibilidad de usar arcillas como polvo precursor, junto con soluciones de metales alcalinos, mezclas que llamó “cementos minerales”, proponiendo un modelo de reacción y clasificando los materiales de partida en dos grupos: sistemas de mezclas alcalinas  $\text{Me}_2\text{O}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  y alcalinotérreas  $\text{Me}_2\text{O}-\text{MeO}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ . El término “geopolímero” fue acuñado en los años 1970’s por el ingeniero y científico francés Joseph Davidovits, quien fabricó mezclas de álcalis con arcillas calcinadas[7]. Este científico recibió más atención en sus investigaciones al crear una nomenclatura

para los enlaces atómicos, explorar muchas aplicaciones y patentó diversos productos[8]. En 1985 se usa por primera vez la ceniza volante como aditivo puzolánico, y en 1998 se define la microestructura de cementos activados alcalinamente basados en este precursor.

En el 2002, estos materiales se desarrollaron como una alternativa a los polímeros orgánicos termo endurecibles, después de una serie de incendios en Europa, como recubrimientos para protección contra incendios y protección térmica de estructuras de madera, sin embargo, la aplicación principal para aglutinantes de los geopolímeros se ha desplazado desde entonces a los usos en la construcción.

Debido al atractivo comercial que estos materiales representan por su propiedades y características tecnológicas y durables que incluyen: elevadas resistencias mecánicas iniciales (a flexión y a compresión), baja retracción al secado, una muy buena adherencia matriz-acero, entre otras[9], es que las industrias han optado por desarrollar productos basados en geopolímeros, y es por eso también que actualmente, investigadores como A. Palomo, F. Puertas, J. L. Provis, A. Fernández y J. I. Escalante, se encuentran estudiando mezclas de precursores de desecho industrial con el fin de sintetizar materiales cementantes innovadores que puedan revolucionar estas ecotecnologías.

### **2.3 Definición de cementos híbridos activados alcalinamente**

Los cementos híbridos alcalinos son interesantes sistemas multicomponente que incorporan como precursor una mezcla de elevados contenidos de adiciones minerales (ceniza volante, metacaolín, escorias de alto horno) y bajos contenidos de clinker (< al 30%) en su composición, junto con activadores de moderada alcalinidad. Al igual que los geopolímeros, forman pastas que fraguan en determinado tiempo, dependiendo del tipo de cemento con el que se combinen estas adiciones. El desarrollo de estos cementos permite una

importante reducción en el factor clinker, brindando beneficios tanto económicos como medioambientales[2].

## **2.4 Materias primas**

Para sintetizar geopolímeros se pueden utilizar diferentes precursores como materia prima, materiales de desecho de la industria, que como ya se han mencionado anteriormente, las más comúnmente utilizadas son la escoria granulada de alto horno (residuo de la industria siderúrgica), la ceniza volante de carbón (residuo de la industria termoeléctrica), las arcillas calcinadas como el metacaolín, el humo de sílice y la cascarilla de arroz. Se necesita que estos precursores sean mayormente vítreos, y que el tamaño de partícula sea pequeño para aumentar su área superficial, esto para que el material resultante tenga buenas propiedades mecánicas. Estos materiales, por sus características, formarán el geopolímero sólo en presencia de los activadores alcalinos, es decir, no endurecerán por si solos.

Las materias primas que se utilizaron en este trabajo de investigación son la ceniza volante como principal polvo precursor, mezclándola con caliza para formar geopolímeros, por otro lado, se mezcló con cemento sulfoaluminoso, caliza y nano-caliza para formar cementos híbridos alcalinos, por lo cual se describen a continuación.

### **2.4.1 Ceniza volante de carbón**

Algunas plantas producen electricidad a partir de la combustión de carbón. En las primeras centrales eléctricas se utilizaba el carbón grueso, en la actualidad se pulveriza este material para aumentar su área superficial y se quema en un generador de vapor que transforma el agua en vapor de alta presión y temperatura. El vapor circula por una serie de turbinas de vapor que impulsan un generador eléctrico para producir electricidad. El vapor de escape de las

turbinas se refrigera, y por condensación se convierte en agua y finalmente se devuelve al generador de vapor para recomenzar el proceso.

Las cenizas de combustible pulverizadas o cenizas volantes son el residuo de este proceso, del cual se eliminan del horno por medio de una serie de precipitadores mecánicos electrostáticos antes de que el gas sea liberado a la atmósfera.

Estas partículas son de morfología esférica y tienen un tamaño de partícula entre 300 y 45 micras, la mayoría de las partículas son negras y porosas. La composición química de la ceniza volante según la norma ASTM C 618[10] exige primordialmente un mínimo de 70% de los tres óxidos principales: de sílice ( $\text{SiO}_2$ ), de Aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y de Hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), además de un máximo de 5% de sulfatos, como trióxido de azufre ( $\text{SO}_3$ ), y aunque sus características pueden variar de un lugar a otro debido a varios factores de obtención, para facilitar su clasificación, esta norma las clasifica en tipo F (donde la suma de los óxidos principales  $> 70\%$ ) y tipo C (si está entre el rango de 50-70%). Mineralógicamente, las CV están compuestas por una gran fase de vidrio (más del 80% de las cenizas) y una fase cristalina consistente principalmente de Mullita (8-14%), Cuarzo (5-13%), Magnetita (3-10%) y Yeso[11], lo cual hace de este material un buen precursor para los CAA.

Fernández-Jiménez y Palomo[12] concluyeron que el tipo F de ceniza volante es apta para el uso en la manufactura de cementos alcalinos, y debe de cumplir con los siguientes requerimientos:

- a. Porcentaje no quemado  $< 5\%$
- b.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 10\%$
- c.  $\text{CaO} \leq 10\%$
- d.  $\text{SiO}_2$  reactivo  $> 40\%$
- e. 80-90% de las partículas  $< 45\mu\text{m}$ .
- f. Contenido de fase vítrea  $> 50\%$
- g. Relación  $\text{SiO}_2$  reactivo /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reactivo  $> 1.5$

## **2.4.2 Caliza**

Es un material que compuesto mayormente por carbonatos como la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) y en ocasiones, por trazas de magnesita ( $\text{MgCO}_3$ ), que según su origen puede clasificarse en: Químico (formada por precipitación de disoluciones carbonatadas como estalactitas, estalagmitas, pisolita, etc.), Orgánico (constituida por esqueletos y caparazones de organismos animales) y Metamórfico (rocas sedimentarias).

La caliza es la principal materia prima para la fabricación del cemento. Para esta aplicación, este material proviene de la roca sedimentaria comúnmente conocida como piedra caliza, la cual debe ser extraída y pulverizada para utilizarse como árido de construcción. Este polvo se usa como fuente de  $\text{CaO}$  para la producción del clinker, exponiéndolo a muy altas temperaturas para llevar a cabo su transformación.

La caliza puede usarse además como adición mineral finamente dividida, lo cual mejora las características físicas del cemento[13], pues se han registrado resistencias iniciales mayores, ya que actúa como relleno inerte que favorece la superficie específica para la precipitación de los productos de reacción[14], o como material de sustitución de porciones de clinker con materiales cementíceos suplementarios para reducir las emisiones de  $\text{CO}_2$ , además de los gastos energéticos asociados a la producción del cemento, sin afectar propiedades como la resistencia mecánica y la durabilidad del concreto[15].

La norma europea EN 197-1[16] estableció dos clases de cementos CEM II/A-L y CEM II/B-L, que permiten la incorporación de adiciones de caliza que pueden llegar hasta el 20 y 35%, respectivamente, abriendo posibilidad a la preparación de nuevas mezclas de acuerdo a las necesidades de cada productor, es por eso que en este trabajo se utilizó como materia prima.

### **2.4.3 Cemento sulfoaluminoso**

Para la síntesis de cementos híbridos sulfoaluminosos (HSA), empleamos en esta investigación el cemento sulfoaluminoso (CSA), o Yelimita, a veces llamado compuesto de Klein, quien fue el primero en desarrollarlo en la década de 1960.

Estos cementos son conocidos también como “cementos de baja energía”, por la relativamente baja temperatura de formación y por la fácil molturabilidad en relación con el CPO. Está compuesto principalmente de caliza, yeso, arcilla y bauxita, pero también se puede producir a partir de subproductos industriales como son el fosfoyeso, las cenizas volantes, las escorias de alto horno y otros subproductos que contengan  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}$  y  $\text{SO}_3$  en su composición[17]. Este tipo de cemento puede ser manufacturado con variedad de propiedades que incluyen: altas resistencias mecánicas a edades tempranas, secado rápido, y compensación de contracción o estabilidad volumétrica del concreto. Por sus propiedades, este cemento se puede combinar con CPO para producir otro tipo de cemento, del tipo K, el cual es expansivo[18].

Como ya se mencionó, este compuesto es un material muy interesante debido a su bajo consumo energético y a los beneficios medioambientales que aporta, por lo cual se incluye a continuación la Tabla 2, la cual contiene información comparativa de las condiciones de fabricación y propiedades del CSA en comparación con el CPO, para sustentar las ventajas ecológicas y tecnológicas que implica utilizar este material.

**Tabla 2. Condiciones de fabricación y ventajas del uso del CSA en comparación con el CPO[17].**

	<b>CPO</b>	<b>CSA</b>
<b>Materia prima</b>	Caliza + Arcilla	Caliza + Arcilla + Yeso + Bauxita
<b>Temperatura de clinkerización</b>	1450°C	1250°C
<b>Requerimiento teórico de calor para el proceso</b>	1.756 kJ/kg	1.337 kJ/kg
<b>CO<sub>2</sub> emitido para producción</b>	535 kg/ton	305 kg/ton
<b>Tiempo de fraguado</b>	28 días	7 días
<b>Durabilidad</b>	Baja resistencia a sulfatos.	Resistente a sulfatos y carbonatación.

#### 2.4.4 Nano CaCO<sub>3</sub>

El uso de nano partículas se ha introducido recientemente y se está aplicando para cumplir con los requerimientos de desarrollo de resistencia y durabilidad de los materiales de construcción. Un nano material se define como una partícula muy pequeña de tamaño menor a una escala de 100 nm, producido a partir de la modificación de átomos y moléculas para producir material a gran escala. Gran parte de los trabajos que se han realizado hasta ahora con esta tecnología, han sido con nanopartículas de óxidos de silicio (SiO<sub>2</sub>), hierro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y nano partículas de arcilla. Se dice que estas nano partículas actúan como núcleos del cemento para acelerar su hidratación, densificar la microestructura y la zona de transición interfacial, lo cual reduce la permeabilidad del concreto [19]. La combinación de cenizas volantes y nano materiales pueden unir el producto de hidratación, el cual es un factor



importante para acelerar la reacción puzolánica, ya que compensa el aumento del desarrollo de la fuerza inicial [20].

En los últimos años, el nano- $\text{CaCO}_3$  se ha introducido en el concreto. En general, este material se puede encontrar en la piedra caliza, mármol, creta caliza o al combinar calcio con  $\text{CO}_2$ . Aunque el uso de este nano carbonato de calcio se consideró por primera vez como relleno para reemplazar parcialmente al yeso o al cemento, algunos estudios han demostrado las ventajas de utilizar este material en términos de resistencia, de aceleración de la formación de los productos de hidratación, mejora el desarrollo de módulos de elasticidad[20], además de los beneficios económicos en comparación con el cemento portland y otros materiales cementantes alternativos.

#### **2.4.5 Activadores alcalinos**

Como adición para reactivar los componentes sólidos de los geopolímeros o CAA, se requiere un activador químico para iniciar la reacción de geopolimerización. En general, los geopolímeros son materiales activados por soluciones de hidróxidos de metales alcalinos y silicatos bajo condiciones de pH muy altas.

Existen varios activadores hidroxialcalinos, como el hidróxido de litio, sodio, potasio rubidio y cesio, aunque los más utilizados son el hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) y de potasio ( $\text{KOH}$ ), el carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) y el silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2$ ) y el sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )<sub>4</sub> en cantidades muy pequeñas. Además de ser los activadores más fáciles de encontrar, estos últimos son los de más bajo costo. Hay que considerar también que estas soluciones son de baja viscosidad y que el calor de disolución aumenta con el tamaño del catión, es por esto por lo que algunas soluciones que contienen  $\text{KOH}$  sufren un mayor aumento de la temperatura que la observada en el caso del  $\text{NaOH}$ . La concentración del  $\text{NaOH}$  asegura un mejor acoplamiento de las partículas sólidas de ceniza volante en la fase acuosa, así como la estructura

final en el sistema geopolimérico[21]. Si estas soluciones son muy concentradas, pueden ocasionar corrosión, propiedad natural de estos hidróxidos, por lo cual es requerida la utilización de equipo especializado para producir grandes volúmenes de geopolímeros hidrox-activados, y por esta razón se prefiere la activación con silicatos, o una mezcla de ambos[7].

## **2.5 Clasificación de los cementos activados alcalinamente (CAA).**

Los cementos activados alcalinamente se clasifican en 3 grupos diferentes de acuerdo con la composición de sus precursores, y se definen como:

- I. Cementos moderadamente ricos en calcio.
- II. Cementos de bajo contenido de calcio.
- III. Cementos híbridos.

Ejemplos de precursores para cementos moderadamente ricos en calcio son las escorias granuladas de alto horno, compuestas por sistemas  $(\text{Na,K})_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ , provenientes de la industria siderúrgica.

Los cementos de bajo contenido de calcio están hechos a partir de materiales ricos en aluminio y silicio, que forman sistemas  $(\text{Na,K})_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ , como el metacaolín (proviene de la calcinación del caolín a altas temperaturas) y las cenizas volantes tipo F (residuo de la quema del carbón).

Para sintetizar cementos híbridos, se hacen mezclas de estos dos tipos de materiales descritos anteriormente, incluso se pueden hacer combinaciones con CPO o CSA, en proporciones de más del 70% de adiciones minerales[12].

En este proyecto de investigación, sólo se trabajó con cementos de bajo contenido de calcio y con cementos híbridos, sintetizados a partir de las materias primas ya descritas, por lo cual se explica a continuación el proceso.

## **2.6 Síntesis de cementos activados alcalinamente**

### **2.6.1 Cementos con bajo contenido de calcio**

La activación de los materiales de bajo contenido de calcio o compuestos de aluminio y silicio se lleva a cabo en condiciones de trabajo más agresivas que en los ricos en calcio, ya que se necesita mayor alcalinidad y temperaturas de curado entre los 60 y 200°C. El principal producto de reacción que se forma en esta activación es el polímero inorgánico alcalino tridimensional gel N-A-S-H[22].

### **2.6.2 Cementos híbridos**

Estos materiales se pueden subdividir en dos grupos. El grupo A incluye materiales con poca cantidad de clinker de CPO y altas proporciones de adiciones minerales (>70%), por ejemplo, cemento + escoria, cemento + CV, o cemento + escoria + CV. El grupo B comprende adiciones minerales, sin CPO, por ejemplo, escoria + CV.

Los productos de reacción resultantes de estos cementos híbridos son muy complejos, ya que comprenden mezclas de los geles C-A-S-H (silicato de calcio hidratado, que contiene sodio) y (N,C)-A-S-H (geles N-A-S-H con alto contenido de calcio)[12].

### **2.6.3 Variables principales**

Existen diversos factores que se deben de cuidar durante la síntesis de los geopolímeros, empezando por la composición química y calidad de los materiales precursores, ya que esto afecta directamente las propiedades

mecánicas del sólido resultante. También es preciso mantener en control las condiciones de temperatura, tiempo y humedad de curado, así como la concentración de la solución alcalina, la relación agua/sólido y la concentración de ciertos elementos[23]. Se utilizaron las relaciones molares  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  (abreviadas como S/A, N/S y H/N respectivamente) para los estudios mostrados en este trabajo de investigación, con la finalidad de mantener un control en la composición química de las muestras.

Las condiciones de curado determinan la disponibilidad de agua en el sistema, las características micro y macroestructurales, así como la cinética y el grado de reacción[24], razón por la cual se recomienda usar moldes cerrados para favorecer las altas resistencias mecánicas. Criado et al.[25] encontraron que mantener una humedad relativa mayor al 90% en moldes herméticos, daba como resultado un material compacto y denso con buenas propiedades mecánicas, de lo contrario, el material resultante sería granular, poroso y, en consecuencia, de malas propiedades mecánicas. Además, es importante mencionar que Sindhunata[26] encontró la forma de aumentar el grado de reacción, aumentando la temperatura de curado, mismos resultados que se obtuvieron si se aumentaba la relación S/M (M=Na o K) hasta cierto punto, ya que después de éste, baja el grado de reacción.

## **2.7 Mecanismos de síntesis propuestos**

### **2.7.1 Activación de geopolímeros**

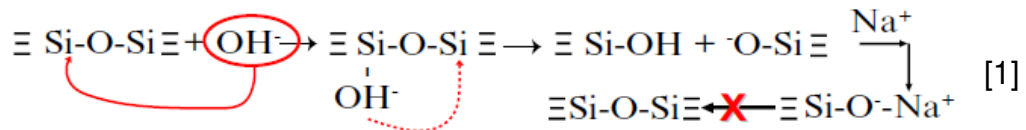
Como ya lo mencionamos, la activación alcalina de los materiales silico-aluminosos puede ser descrita como la mezcla de un material líquido de alta concentración alcalina, y un sólido de establecidas proporciones de aluminio y silicio reactivo. El sólido y el líquido se pueden mezclar en proporciones variables (con proporciones líquido:sólido entre los rangos de 0.2 a 1), dependiendo de la finura del material sólido (entre más fino es el material, más

alta es la demanda de agua). La pasta resultante endurece hasta obtener la resistencia de un cemento portland.

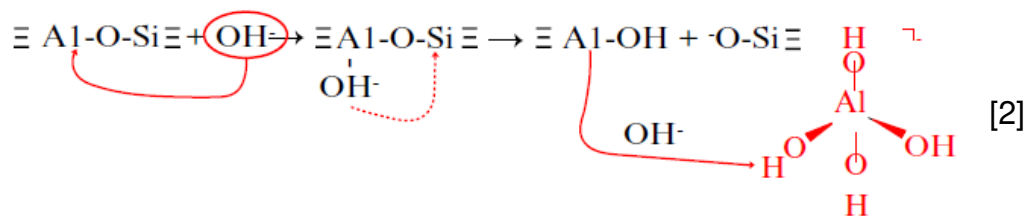
Glokhovsky[12] propuso un modelo general para describir y explicar las reacciones que se llevan a cabo durante la activación de este tipo de materiales, en el cual el identificó tres distintas etapas:

### 1. Etapa de destrucción y coagulación

Los iones  $\text{OH}^-$  empiezan la reacción mediante el rompimiento de los enlaces  $\text{Me-O}$ ,  $\text{O-Si-O}$ ,  $\text{Al-O-Al}$  y  $\text{Al-O-Si}$ . Estos iones redistribuyen su densidad electrónica alrededor de los átomos de Si, debilitando los enlaces, haciéndolos débiles a su ruptura. De este ataque se producen especies como el silanol ( $-\text{Si-OH}$ ) y el sialato ( $-\text{Si-O}^-$ ). La presencia del catión alcalino neutraliza las cargas negativas resultantes. Esto favorece la formación de enlaces  $\text{Si-O}^-\text{Na}^+$ , lo cual hace que la reacción no sea reversible a siloxano ( $\text{Si-O-Si}$ ) como se muestra en las ecuaciones 1 y 2.



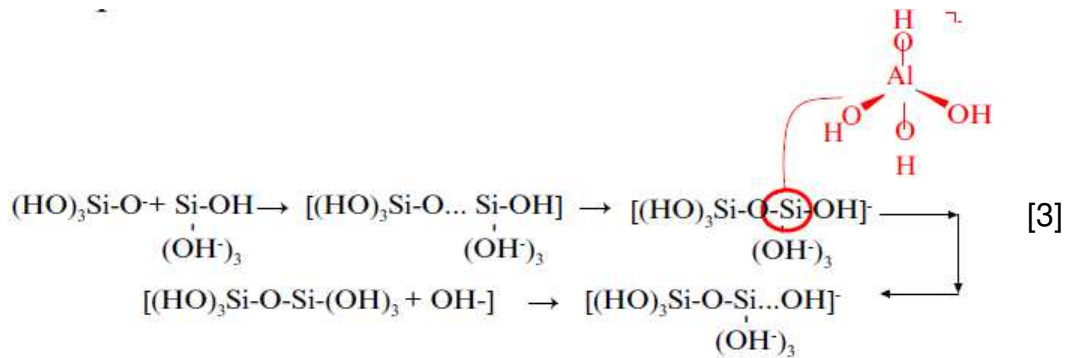
Ecuación 1. Formación de enlaces Si-O-Na.



Ecuación 2. Rompimiento de enlaces Al-O y formación de sus productos.

## 2. Etapa de coagulación-condensación.

La acumulación de especies iónicas favorece el contacto entre los productos desagregados y comienza la policondensación. Los monómeros de sílice inter-reaccionan para formar dímeros, los cuales reaccionan con otros monómeros para construir los polímeros. Esta etapa es catalizada por los iones OH<sup>-</sup>. Los grupos formados de la polimerización del ácido silícico, comienza a crecer en todas las direcciones, generando coloides. Los aluminatos también participan en la polimerización, reemplazando isomórficamente los tetraedros de sílice. Mientras los metales alcalinos catalizan la reacción en la primera etapa, en la segunda actúan como un componente estructural. Esto se muestra a continuación en la ecuación 3.



Ecuación 3. Crecimiento y policondensación.

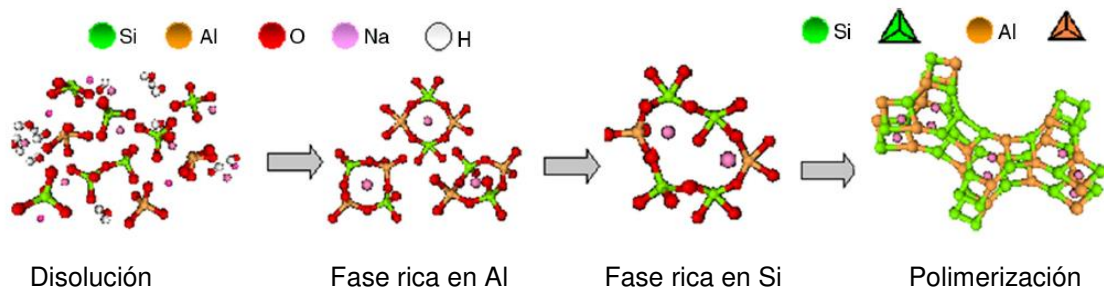
## 3. Etapa de condensación-cristalización.

La presencia de las partículas en la fase sólida inicial favorece la precipitación del producto de reacción. La composición de los productos depende de la mineralogía y composición química de la materia prima, activador alcalino utilizado y las condiciones de curado que ya se mencionaron anteriormente.

## 2.7.2 Activación de la ceniza volante

El mecanismo de activación alcalina de la CV ha sido estudiado recientemente. Palomo y Fernández-Jiménez[27] propusieron un modelo para describir el proceso basado en la síntesis de zeolita, el cual consiste en 2 etapas, una de nucleación, la cual incluye la disolución de aluminatos presentes en la ceniza y la formación, vía polimerización, de especies iónicas (etapa altamente dependiente de los parámetros termodinámicos y cinéticos los cuales cubren las 2 primeras etapas que propuso Glukhovsky): y la segunda etapa de crecimiento, donde la nucleación se acerca a un tamaño crítico y comienza la cristalización. Esta etapa es muy lenta debido a las condiciones experimentales. El resultado de la activación alcalina de la CV es una matriz amorfa con propiedades cementíceas de la cual sus principales componentes no son otros más que gel N-A-S-H, también llamado precursor zeolítico.

Más recientemente, los mismos autores[28] propusieron un modelo estructural más reciente para explicar la formación del gel N-A-S-H (ver figura 1, la cual incluye los pasos propuestos en esta reacción).



**Figura 1. Modelo propuesto de la formación de gel N-A-S-H [22,29,30]**

Cuando la fuente de los aluminosilicatos entra en contacto con la disolución alcalina, se disuelve en diferentes especies, primordialmente monómeros de aluminio y silicio, los cuales interactúan para formar dímeros, trímeros, etc. Cuando la solución se acerca a la saturación, precipita un gel metaestable, rico



en Aluminio, el gel N-A-S-H, llamado gel 1. Su formación puede ser explicada por el alto contenido de  $Al^{3+}$ , ion contenido en el medio alcalino en las primeras etapas de reacción (desde los primeros minutos hasta las primeras horas de reacción). El aluminio se disuelve más rápido que el silicio por que los enlaces Al-O son más débiles que los enlaces Si-O. Con el paso de la reacción, más enlaces Si-O de la fuente original de aluminosilicatos se disuelve, incrementando la concentración de sílice en el medio de reacción y su proporción en el gel N-A-S-H (gel 2). Esta reorganización estructural determina la composición final del polímero, así como la microestructura de poros y la distribución del material, los cuales son instrumentos de desarrollo de las propiedades físicas del cemento resultante. Observaron también que la presencia de alta cantidad de sílice polimerizado puede afectar la cinética de formación del gel N-A-S-H, retardando la reacción de la ceniza y la cristalización de la zeolita.

### **2.7.3 Activación de cementos híbridos**

Los productos de reacción que se forman durante la activación alcalina del cemento y las mezclas de cenizas son un área de interés científico y tecnológico, así como la compatibilidad entre los geles obtenidos como productos de reacción, el C-S-H (producto principal de la hidratación del CPO, y el gel N-A-S-H (producto principal de la activación alcalina de materiales aluminosilicatos. El C-S-H prevalece como producto principal en medios ligeramente alcalinos (p. e., NaOH 2M), mientras el gel N-A-S-H prevalece en medios altamente básicos (NaOH 10M).

Hasta ahora, los cementos híbridos estudiados más frecuentemente son sistemas de cemento portland o cemento aluminato de calcio + ceniza volante y CPO + CV + escoria o metacaolín, sin embargo, no existe mucha información sobre cementos híbridos con CSA, lo cual es la motivación de este trabajo.

### **2.7.3.1 Compatibilidad de los geles C-S-H y N-A-S-H.**

Estudios previos han demostrado que la coprecipitación de los dos geles es posible[31,32], aunque investigaciones recientes han revelado que los dos productos no se desarrollan individualmente como dos geles separados, pero que si interactúan, experimentando y cambiando de composición en el proceso[33]. Estos estudios se realizaron con geles sintéticos para determinar el efecto de cada componente en el otro.

Se llegó a la conclusión de que los pH altos y la presencia de aluminio en la fase acuosa tuvieron un efecto significativo en la estructura del gel C-S-H y su composición[34,35]. La presencia de calcio modificó los tipos de gel N-A-S-H, en los que el sodio se reemplazó parcialmente por calcio para formar geles de tipo (N, C)-A-S-H[36].

Estudios recientes realizados por Garcia-Lodeiro et al. en muestras sintéticas para analizar la compatibilidad C-S-H / N-A-S-H en mayor profundidad mostró que la estabilidad de la estructura N-A-S-H en presencia de calcio depende en gran medida del pH en el medio[33]. En presencia de valores suficientes de calcio y pH de más de 12, se favorece el gel C-A-S-H sobre la formación del gel de N-A-S-H. Los experimentos que producen estos hallazgos se llevaron a cabo en condiciones de equilibrio, las cuales normalmente no están en su lugar durante la hidratación del aglutinante, particularmente en las primeras etapas de la reacción.

En 2002, Yip et al.[37] estudiaron la coexistencia de los dos geles, C-S-H y geopolímero, en la activación alcalina de mezclas de escoria y metacaolín. Utilizando técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), estos autores demostraron que la coprecipitación de los dos geles era posible, aunque altamente condicionada por la alcalinidad del sistema. Los dos geles solo coprecipitaron a valores bajos de pH. En presencia de altas concentraciones de NaOH (7.5 M), el geopolímero predominó y tomó pequeñas cantidades de

calcio. Solo se observó que las dos fases coexistían cuando estaba presente una fuente suficiente de calcio reactivo.

Algunos años después (2007), Palomo et al.[38] estudiaron tanto el comportamiento mecánico y los productos de reacción generados en sistemas híbridos que contienen menores proporciones de clinker de cemento portland (30%) y altos contenidos de ceniza volante (70%). El material cementíceo se mezcló con agua desionizada (L1) y dos soluciones alcalinas ((L2) (NaOH) y (L3) (NaOH + silicato de sodio)). Las pastas se prepararon a temperatura ambiente y se curaron en una cámara de laboratorio durante 28 días. Se analizaron las resistencias mecánicas y los productos de reacción en los días 2 y 28 de las muestras. La resistencia mecánica en los sistemas difería mucho con el tipo de líquido de hidratación utilizado. Las pastas preparadas con agua y NaOH exhibieron valores de resistencia a 28 días similares, alrededor de 24-28 MPa, aunque a edades tempranas el sistema hidratado con agua se desempeñó mejor que el alcalinamente activado. A 37 MPa, la resistencia de 28 días del sistema preparado con la mezcla de NaOH y silicato de sodio excedió los requisitos establecidos en la norma europea EN 197-1: 2000 para el cemento de tipo 32.5. Estos resultados confirmaron que la hidratación del cemento portland se ve afectada por el contenido alcalino (concentración de OH-) y la presencia de sílice soluble. Además, la activación de la ceniza volante a temperatura ambiente se aceleró por la presencia del clinker de cemento portland. Este efecto beneficioso puede explicarse por el calor liberado durante la hidratación del cemento, cuya energía favorecería las reacciones químicas que inducen la disolución, fraguado y endurecimiento de la ceniza. La caracterización micro y nano estructural de las pastas generadas en los sistemas mencionados anteriormente mostró que una mezcla compleja de geles amorfos (C-A-S-H + (N, C) -A-S-H)) precipita en sistemas activados.

La interpretación de las señales  $^{29}\text{Si}$  RMN, proporcionó información sobre la evolución microestructural de las matrices cementosas estudiadas y, por lo tanto, sobre la naturaleza de los geles que conforman el esqueleto que les da

resistencia a estos materiales. La presencia de silicatos anhidros en ambos espectros (señal a -72 ppm) respaldaba la premisa de que el gel C-S-H no era el único aglutinante que se formaba en los sistemas. Sin embargo, el gel formaba parte de ambos aglutinantes, ya que parte del clinker desapareció (se hidrató) en estos sistemas. La presencia de señales de baja intensidad a -90, -95 y -102 ppm en los espectros también fue significativa, ya que en estudios anteriores[27,38–41] estas señales se asociaron con Gel N-A-S-H y atribuido a unidades Q4 con 3, 2 o 1 átomos de aluminio. Estos resultados son totalmente consistentes con los datos informados por Krivenko et al.[42,43] en escoria de alto horno y Van Deventer et al.[44], que llevaron a cabo estudios de reactividad en profundidad de los sistemas que contienen metacaolín y escoria de alto horno.

Se sabe muy poco sobre la cinética de las reacciones que tienen lugar durante la activación alcalina de este tipo de cementos híbridos, particularmente a edades tempranas.

### **2.7.3.2 Modelos de activación**

#### **Cemento portland ordinario + material silico-aluminoso**

Cuando el material constituido por mezcla de elevados contenidos de ceniza y bajo de clinker se hidrata con agua en ausencia de activadores, primero reacciona el clinker (20% del material) y posteriormente reacciona la ceniza (por reacción puzolánica) con el  $\text{Ca(OH)}_2$  precipitado en la hidratación del clinker ( $\text{C}_3\text{S} + \text{H}_2\text{O} \cdot \text{gel C-S-H} + \text{Ca(OH)}_2$ ) [2,37]. Debido a la baja proporción de clinker y elevada proporción de ceniza, este proceso es lento. Esto justifica los menores valores de resistencia iniciales que presenta el material. La disolución del activador alcalino tras su contacto con el agua genera un aumento en los valores de pH de la fase acuosa lo cual acelera los procesos de disolución de la ceniza volante. El aumento en los valores de pH supone una notable mejora de su reactividad, haciendo que se obtengan mayores resistencias iniciales [2,45].

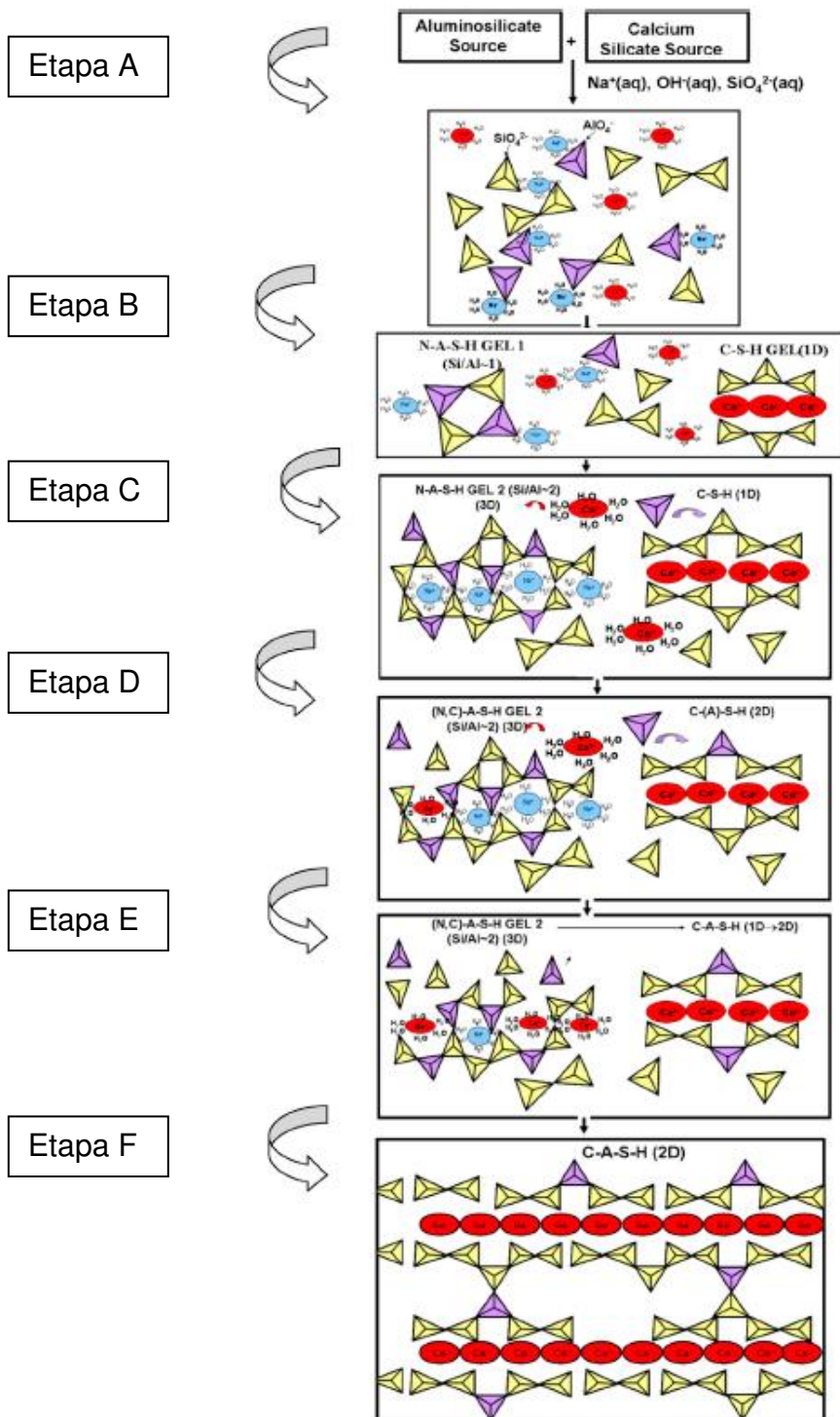
Basándose en su análisis de compatibilidad de los dos geles sintéticos, en sus mezclas cementíceas reales (70% CV + 30% CPO activados con NaOH y silicato de sodio) y en datos de literatura sobre sistemas híbridos, García-Lodeiro et al.[12] propuso un modelo conceptual que describe las etapas de activación de mezclas de cementos que contienen alta cantidad de alúmina y sílice, y poca cantidad de calcio, desde las primeras horas hasta un año entero. Este modelo está constituido por 6 etapas, las cuales se describen a continuación:

- A. El proceso inicia con la disolución de las fuentes de aluminosilicatos en la solución alcalina a través de los enlaces Al-O-Al o Si-O-Si en la ceniza y los enlaces Ca-O y Si-O en el cemento, formando una amplia variedad de especies disueltas.
- B. Cuando la solución alcanza la saturación, precipita el gel N-A-S-H, gel de aluminosilicatos, el cual adopta inicialmente una composición metaestable con un alto contenido de Al. Las especies disueltas de  $\text{Ca}^{2+}$  y Si resultantes de la disolución del cemento portland reaccionan para formar el gel C-S-H.
- C. A medida que avanza la reacción, más grupos Si-O se disuelven tanto del aluminosilicato original (cenizas volantes), como del silicato de calcio en el cemento, elevando la concentración de Si en el medio de reacción y con ello la absorción de silicio en ambos geles. Por lo tanto, el gel N-A-S-H cambiaría de un gel tipo 1 (Gel 1, relación Si / Al  $\approx 1$ ) a un gel tipo 2 (Gel 2, relación Si / Al  $\approx 2$ ) [39]. En el gel C-S-H, a su vez, la absorción de Si potenciaría la polimerización en gel (desde cadenas que comprenden tres tetraedros de sílice hasta cadenas con cinco o más enlaces, es decir, geles con un mayor porcentaje de Q2 que de unidades Q1). (Las etapas B y C pueden tener lugar a un ritmo relativamente rápido en estos sistemas híbridos, y conducen directamente a la siguiente etapa, que se describe a continuación.

- D. A medida que las reacciones progresan, los iones de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  presentes en la solución acuosa comienzan a difundirse a través de la matriz de cemento formada. Una pequeña cantidad de iones Ca (que no participan en el gel C-S-H) interactúa con el gel N-A-S-H para formar un gel (N, C) -A-S-H. Dado el radio iónico similar y el potencial electronegativo entre los iones de sodio y calcio, el calcio reemplaza los iones de sodio a través del intercambio de iones que recuerda los mecanismos observados en arcilla y zeolitas, manteniendo la estructura tridimensional del gel tipo (N, C) -A-S-H [36]. Del mismo modo, el gel C-S-H que se forma a partir de los silicatos en el cemento toma aluminio en su composición (preferiblemente) en posiciones puente [30,46], produciendo geles C-(A)-S-H o C-A-S-H a medida que aumenta el contenido de aluminio. La presencia de aluminio tetraédrico en la posición del puente puede favorecer la reticulación de la cadena, generando estructuras bidimensionales. Esta es la situación que prevalece en los cementos híbridos de 28 días.
- E. Cuando hay suficiente reserva de calcio disponible, continúa difundiéndose en los poros de la matriz e interactúa con el gel (N, C) -A-S-H. El efecto polarizador del  $\text{Ca}^{2+}$  (para formar enlaces Si-O-Ca) distorsiona los enlaces Si-O-Al, induciendo estrés y finalmente su ruptura. A medida que el gel N-A-S-H libera Al, se forman estructuras menos polimerizadas tales como geles C-A-S-H. Al mismo tiempo, el gel C-A-S-H que se formó en etapas anteriores puede absorber más iones de Si y Al en posiciones de puente [47].
- F. Por último, en la etapa hipotética en la que finaliza la hidratación (que puede llevar años), el sistema podría evolucionar, con el tiempo y las condiciones experimentales necesarias (concentración de calcio adecuada y pH [33]), hacia un gel más termodinámicamente estable, un gel de tipo C-A-S-H. En cualquier caso, no se debe perder de vista el hecho de que el sistema estudiado no estaba en equilibrio. Después de un año de hidratación, partículas de ceniza sin reaccionar y cemento

coexistieron en la matriz cementícea con fases secundarias como geles tipo AFm o  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , junto con una mezcla de gel (N, C)-A-S-H / C-A-S-H que, con el tiempo, evolucionaría hacia un único gel C-A-S-H.

En la figura 2 podemos observar el mecanismo de reacción de este sistema híbrido (sistema de materiales aluminosilicatos + bajo en calcio).



**Figura 2. Modelo de activación alcalina de mezclas de cementos con alto contenido de alúmina y silicio y bajos contenidos de calcio. (70%CV+30%CPO, Activador: NaOH + Silicato de sodio).**

### **Cemento aluminato de calcio**

La limitada disponibilidad de la ceniza volante (limitaciones geográficas y de producción) llevó a la decisión de estudiar la activación alcalina de otros materiales ricos en sílice y de bajo contenido de alúmina, que se pudieran encontrar en abundancia en el mundo. La solución propuesta para la escasez de alúmina reactiva en los materiales fue la de agregar ciertas cantidades de cemento de aluminato de calcio.

L. Fernández Carrasco et al.[48] desarrollaron un modelo de activación de un sistema puzolánico con 30% de cemento de aluminato de calcio, en el cual estudiaron el efecto de este cemento como fuente de aluminio reactivo sobre la resistencia mecánica, activando con hidróxido de sodio, y encontraron por medio de DRX un contenido cristalino muy alto, principalmente aluminato monocálcico (CA) para el CAC, mientras que las fases cristalinas (cuarzo y zeolita natural) representaban una porción más pequeña de puzolana, además obtuvieron como producto principal de la hidratación, el aluminato tricálcico hidratado o  $C_3AH_6$  (hidrogarnet), el cual resultará como base de los productos de la reacción, combinado con los materiales agregados en el material precursor).

Las dos etapas descritas para llevar a cabo la síntesis de zeolitas mediante ataque alcalino en materiales de aluminosilicato (nucleación y cristalización) se explicaron anteriormente.

### **Cemento sulfoaluminoso**

Para el caso de cementos híbridos que incluyen cemento sulfoaluminoso en su composición estos modelos no aplican, y hasta la fecha no se ha propuesto



ninguno, debido a que no hay estudios previos sobre esto, pero se espera una combinación de los geles N-A-S-H y C-A-S-H en la matriz cementante, aunque otros aseguran que se forma un gel diferente a los anteriores [2].

## **2.8 Propiedades**

A pesar de que tienen relativamente poco tiempo de su descubrimiento, los CAA han demostrado tener interesantes propiedades, incluso comparables (en algunos casos mejores) a las del CPO (el cemento más utilizado en el mundo), por lo cual han sido objeto de estudio en muchas investigaciones.

El geopolímero es un tipo de cerámico de estructura amorfa. Puede endurecerse rápidamente a temperatura ambiente y ganar resistencia mecánica y excelente durabilidad. Las propiedades de los geopolímeros dependen en gran medida de las características de los materiales de base (composición química, contenido de fase vítrea, cantidad de silicio y aluminio solubles, distribución granulométrica y presencia de partículas inertes).

El CAA tiene una alta resistencia temprana porque su tiempo de endurecimiento es muy corto. El tiempo de endurecimiento del cemento tradicional oscila entre 10-12 h, mientras que el geopolímero a menudo se endurece en 2-4 h.

La resistencia del geopolímero con 4 h de endurecimiento puede alcanzar el 70% de su resistencia final. En este sentido, las características de resistencia del geopolímero son similares a las del cemento de endurecimiento rápido, sin embargo, sus propiedades físicas son mejores que las del cemento de rápido endurecimiento [49,50]. La estructura del esqueleto del geopolímero pertenece al sistema de óxidos, por lo que no se oxidará ni descompondrá bajo la alta temperatura de 1000-1200 °C. Mientras tanto, su masa interior no puede ser oxidada porque la alta densidad puede mantener fuera el aire, y tiene un excelente efecto de aislamiento térmico. El geopolímero obtiene muy buena resistencia a los ácidos porque es difícil que tanto el enlace Si-O como el enlace Al-O en la estructura de red del geopolímero reaccionen con el ácido a

temperatura ambiente, y el geopolímero exhibe una excelente estabilidad en varias soluciones ácidas y solventes orgánicos.

Comparado con el cemento, el encogimiento o retracción del geopolímero es mucho menor, y los coeficientes de encogimiento del geopolímero después de un curado de 7 y 28 días son sólo  $1/5-1/7$  y  $1/8-1/9$  de los del cemento Portland, respectivamente [50].

El geopolímero también tiene un mejor comportamiento de adhesión con la interfase de los agregados en comparación con el cemento Portland. El geopolímero puede absorber un gran número de iones de metal alcalino, lo que puede debilitar la reacción alcalina agregada dentro del compuesto [50]. Lo más importante es que existen abundantes fuentes de materias primas de geopolímero, y la producción de geopolímero se caracteriza por su bajo consumo de energía y baja contaminación.

La gran versatilidad de los cementos híbridos, sistemas multicomponente de bajo contenido en clinker (20%), permite desarrollar materiales cementantes con buenos comportamientos mecánico-resistentes. El proceso de activación alcalina de estos cementos híbridos permite la sustitución de hasta un 80 % de clinker sin mermar el comportamiento mecánico-resistente (tanto para el caso de las cenizas como el de las escorias, por ejemplo, que se superan los 30 MPa a los 28 días de hidratación).

## **2.9 Aplicaciones**

El geopolímero tiene importantes perspectivas de aplicación como un tipo de material de unión en los materiales de construcción para sustituir al cemento Portland, siendo su principal aplicación, el desarrollo de materiales de construcción que reduzcan la cantidad de  $\text{CO}_2$  que se emite en su fabricación.

En los años 90, la empresa Siloxo inició el negocio de concreto premezclado y una gama de productos prefabricados de ceniza volante tipo F y C. Mas tarde,

en el 2002, el Prof. Dr. Joseph Davidovits [8] expuso una conferencia en la cual describió las aplicaciones de los geopolímeros (basadas en 30 patentes) desde 1972 en Francia, Europa y Estados Unidos, las cuales se enlistan a continuación:

- I. Paneles de madera resistentes al fuego,
- II. Paneles y paredes aislantes,
- III. Artefactos decorativos de piedra,
- IV. Paneles de geopolímero espumado (expandido) para aislamiento térmico,
- V. Materiales de construcción de baja tecnología,
- VI. Baldosas cerámicas de bajo consumo energético,
- VII. Artículos refractarios,
- VIII. Refractario a choque térmico,
- IX. Aplicación en fundición de aluminio,
- X. Cemento y concreto geopolímero,
- XI. Compuesto ignífugo (a prueba de fuego) resistente al fuego para la reparación y refuerzo de infraestructuras,
- XII. Aplicaciones de alta tecnología prueba de fuego, interiores de aviones, automóviles,
- XIII. Sistemas de resina de alta tecnología

Otras aplicaciones de los geopolímeros los incluyen como matriz huésped en la encapsulación de residuos, como cerámica de bajo costo (utilizada directamente o como precursora para la calcinación), y en la protección contra incendios de estructuras [7]. A continuación, se muestran algunas interesantes aplicaciones de estos materiales en las figuras 3, 4 y 5.



Figura 3. Ejemplo de aplicación de geopolímeros en paneles a prueba de fuego hechos de madera aglomerada.



Figura 4. Aplicaciones aeronáuticas en el avión de combate francés Rafale.



Figura 5. Uso de geopolímeros con cemento portland (cemento híbrido) como material reparador de pavimentos.

## **2.10 Hipótesis**

Es posible sintetizar cementos activados alcalinamente (CAA) y cementos híbridos sulfo-aluminosos (HSA) base ceniza volante (CV) con adiciones de nano  $\text{CaCO}_3$  (NC) con propiedades mecánicas mejoradas y estabilidad química.

## **2.11 Objetivo general**

Estudiar el efecto de la adición de nano calcita (NC) en las propiedades de los cementos activados alcalinamente e híbridos sulfo-aluminosos base ceniza volante.

## **2.12 Objetivos específicos**

- ✓ Sintetizar CAA e HSA con diferentes porcentajes de cemento sulfoaluminoso y nano calcita, utilizando silicato de sodio, hidróxido de sodio y agua como activadores.
- ✓ Evaluar la resistencia a la compresión a 7, 14, 28 y 90 días.
- ✓ Caracterizar las muestras de CAA e HSA por medio de difracción de rayos X (DRX), Microscopía electrónica de barrido (MEB), y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).

## **Capítulo 3: Metodología experimental.**

La metodología experimental se llevó a cabo en cuatro etapas. Primero se caracterizó la materia prima, después se llevó a cabo la síntesis de algunas pruebas preliminares hasta obtener la mejor formulación de acuerdo con sus propiedades mecánicas. Se sintetizaron las muestras de CAA e HSA con y sin adiciones de nano partículas de calcita, teniendo una muestra de control como referencia para cada tipo de pasta. Finalmente, se caracterizaron las muestras de mejores propiedades resultantes.

### **3.1 Materia prima**

Para llevar a cabo la síntesis de estos cementos activados alcalinamente e híbridos sulfoaluminosos se utilizaron como polvos precursores:

- Ceniza volante de carbón, fue donada por CEMEX Monterrey para este trabajo de investigación, y proviene de la carboeléctrica de Nava, Coahuila.
- Caliza, proporcionada también por CEMEX Mty.
- Cemento sulfo-aluminoso, fue donado por Cementos Chihuahua.

Como activadores alcalinos se utilizaron el hidróxido de sodio purificado (NaOH), en escamas, y silicato de sodio (SS) de grado industrial.

Las nanopartículas de carbonato de calcio activado ( $\text{CaCO}_3$ ) fueron adquiridas en US-nano, con una pureza de 98% y un tamaño de 50 nm.

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

### **3.2.1 Ceniza volante**

La ceniza volante se tamizó con una malla Tyler 200, para estandarizar el tamaño de partícula. Se caracterizó por fluorescencia de rayos X (FRX), técnica de caracterización que nos ayudó a conocer su composición química de los óxidos presentes, después se sometió a difracción de rayos X para conocer las fases cristalinas presentes en el material, bajo las condiciones de análisis siguientes: 5 a 90° en 2 $\theta$  a un paso de 0.05°. La recolección del espectro de IR se realizó en pastilla de bromuro de potasio (KBr) con un equipo marca NICOLET Modelo Avatar 320 y la evaluación se realizó utilizando el software OMNIC. La morfología de la CV se observó mediante microscopía electrónica de barrido, por medio de electrones secundarios.

### **3.2.2 Caliza**

Se llevó a cabo un secado de este material a 100°C para evitar que el material tuviera algo de agua en su composición, se guardó herméticamente y la muestra fue caracterizada por medio de FRX para conocer su composición química y por DRX para conocer las fases del material, así como FTIR y SEM para conocer su morfología.

### **3.2.3 Cemento Sulfo-aluminoso**

El cemento también se tamizó con una malla Tyler 200 para estandarizar el tamaño de partícula, y se analizó por DRX para conocer sus fases y por SEM para observar su morfología.

### 3.2.4 Nanopartículas de calcita

Las nano partículas de calcita fueron caracterizadas mediante DRX para observar sus fases. Por MEB se conoció la morfología del material, además de hacer un acercamiento para conocer el tamaño aproximado (promedio) de sus partículas nanométricas.

### 3.3 Pruebas preliminares

Antes de proceder a la síntesis de los sistemas definitivos, se tuvo que hacer una serie de pruebas preliminares, en las cuales se hicieron mezclas de estos precursores y se activaron alcalinamente de acuerdo a las diferentes relaciones molares sílice/alúmina (S/A), óxido de sodio/sílice (N/S) y agua/óxido de sodio (H/N), tomando como referencia el trabajo de R. González[51], quien experimentó previamente con CV y los mismos activadores. Las relaciones se muestran a continuación en la tabla 3.

**Tabla 3. Relaciones molares preliminares para mezclas de CAA e HSA base CV.**

Tipo	Muestra	S/A	N/S	H/N
<b>GP</b>	P1	9	0.24	12
	P2	9.5	0.24	12
	P3	9	0.26	12
	P4	8.5	0.24	11
	P5	8.5	0.24	12
<b>HSA</b>	P6	9	0.26	12
	P7	9.5	0.24	12
	P8	9.5	0.26	13
	P9	9.5	0.24	13

Las pruebas preliminares de los geopolímeros se llevaron a cabo variando los porcentajes de CV y caliza con las relaciones molares de la tabla anterior para los sistemas 1 a 5. Para sintetizar los híbridos sulfoaluminosos también se



variaron los porcentajes de CV, CSA y caliza, utilizando las relaciones molares como se muestra en las pastas (6 a 9). Se analizaron sus características para determinar las mejores mezclas y proporciones de activador, observando su trabajabilidad, fluidez, resistencia a la comprensión y porosidad de las muestras. Con la ayuda de estas pruebas preliminares se determinaron las relaciones S/A=9, N/S=0.26 y H/N=12 para los CAA e HSA, y así sintetizar pastas con el nano CaCO<sub>3</sub>, adicionando 1, 3 y 5%.

### 3.4 Síntesis de pastas

Con la ayuda de estas pruebas preliminares se determinaron las relaciones **S/A=9, N/S=0.26, H/N=12 y S/A=9.5, N/S=0.24, H/N=13** para los CAA e HSA, y así sintetizar pastas con el nano CaCO<sub>3</sub>, adicionando 1, 3 y 5%. Los sistemas finales se muestran en la tabla 4.

**Tabla 4. Sistemas propuestos finales.**

	sistema	%CV	%CSA	%Caliza	%NC
<b>Control Geop</b>	<b>MCG</b>	<b>100</b>	<b>x</b>	<b>x</b>	<b>x</b>
<b>Control HSA</b>	<b>MCH</b>	<b>x</b>	<b>100</b>	<b>x</b>	<b>x</b>
<b>HSA</b>	M1	70	15	15	x
	M2	80	10	10	x
	M3	70	20	10	x
	M4	80	20	x	x
	M5	80	20	x	x
<b>n-HSA</b>	M6	87	10	x	3
	M7	80	10	7	3
	M8	80	10	5	5
<b>Geop</b>	M9	80	x	20	x
<b>n-Geop</b>	M10	85	x	14	1
	M11	100	x	x	1
	M12	100	x	x	3
	M13	100	x	x	5

La metodología que se llevó a cabo para sintetizar las muestras fue la siguiente:

- I. Después de pesar las cantidades de NaOH, SS y agua se mezclaron en un vaso de precipitado. La mezcla activadora elevó su temperatura, por lo cual se dejó enfriar hasta temperatura ambiente.
- II. En el caso de las muestras que incluían nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$ , éstas se agregaron primero a la solución y alcalina hasta su disolución, durante 5 minutos, aproximadamente.
- III. Se pesaron los polvos precursores y se añadieron a la solución alcalina. La mezcla se llevó a cabo en un agitador mecánico. Para los geopolímeros, la mezcla fue agitada durante 8 minutos; en el caso de los HSA, el tiempo de mezcla fue de 3-5 minutos, de acuerdo con la trabajabilidad y tiempo de fraguado que las mezclas presentaban.
- IV. Las mezclas fueron vaciadas en dos capas, en moldes de nylacero, de 2.5 cm., previamente engrasados, para evitar que se adhiriera el material.
- V. Cada mezcla se vibró durante 10 segundos por capa, en una cama de vibrado para lograr una mejor distribución de la mezcla y retirar la mayor cantidad posible de burbujas de aire que la mezcla pudiera presentar.
- VI. Después de lograr que todos los cubos estuvieran totalmente rellenos, se cubrieron los moldes con una película plástica para evitar la pérdida de agua por evaporación, y se dejó reposar la mezcla durante 2 horas a temperatura ambiente (pre-curado).
- VII. Posteriormente, las mezclas se introdujeron en una cámara de curado a  $60^\circ\text{C}$  por 24 horas (curado).
- VIII. Pasado el tiempo de curado, se desmoldaron las muestras y fueron guardadas herméticamente en bolsas de polietileno de alta densidad y colocadas en cámaras a temperatura ambiente, para evitar carbonatación.
- IX. Por último, se procedió a la caracterización de las muestras a tiempo de curado de 7, 14 y 28 días.

## **3.5 Caracterización de las muestras**

### **3.5.1 Resistencia a la compresión**

La resistencia a la compresión de las muestras fue evaluada a las edades ya mencionadas, y sirvieron como referencia para seleccionar las muestras para su caracterización y análisis. Los ensayos fueron realizados en el Centro de Investigación y Estudios Avanzados (CINVESTAV unidad Saltillo), en una máquina de compresión Controls, modelo 65-L1301 a una capacidad de carga de 250 kN y una velocidad constante de 500 N/s, tomando la lectura de un equipo digital. El procedimiento fue el siguiente:

- I. Se midieron las dimensiones de los cubos con un Vernier digital y se calculó el área,
- II. Se ensayaron cuatro cubos por mezcla a la velocidad y carga definidas.
- III. Se recolectaron los datos para el seguimiento del desarrollo de resistencia de las muestras.
- IV. Los residuos de los ensayos fueron sumergidos en acetona para detener las reacciones de hidratación. Después de 24 horas se secaron a 40°C para eliminar la humedad y utilizar las muestras para caracterizarlas.

Después de secar estos residuos, se sometieron a un proceso de molienda para proceder a su caracterización por los diferentes métodos, proceso que se llevó a cabo en un molino planetario, introduciendo la muestra en un mortero de ágata por 15 min a 400 rpm.

### **3.5.2 Difracción de rayos X (DRX)**

Se seleccionaron algunas muestras curadas a 28 días para la caracterización por este método para determinar cualitativamente las fases resultantes de las

activaciones de los CAA e HSA, así como para observar si había algún corrimiento del halo amorfo. Las condiciones del análisis fueron las siguientes: de 5 a 90° en 2 $\theta$  a una velocidad de paso de 0.05°/s.

### **3.5.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)**

Para el análisis por Microscopía Electrónica de barrido se utilizó un Microscopio Phillips, modelo XL-30 ESEM, por medio del cual se pudieron obtener las micrografías de las muestras, utilizando electrones retrodispersados y análisis por espectroscopía por dispersión de energía (EDS). Las micrografías se obtuvieron con un voltaje de aceleración de 20 keV, los EDS se realizaron a 500 y 1000 aumentos y un tiempo de medición de 30 segundos para cada uno.

Las muestras fueron preparadas de la siguiente forma:

- I. Las muestras secas del ensayo de resistencia a la compresión, fueron montadas en resina epóxica de fraguado lento (24 h).
- II. Se pulieron con lijas de carburo de silicio (SiC) de 60, 80, 120, 240, 320, 600, 1200 y 2400. Posteriormente se pulieron sobre el paño de terciopelo con pasta de diamante de 0.5 y 1 $\mu$ m. Durante este procedimiento se utilizó alcohol isopropílico como lubricante para evitar la presencia de agua.
- III. Las muestras se limpiaron con alcohol y se introdujeron en el ultrasonido por 15 segundos para retirar posibles impurezas.
- IV. Se recubrieron las muestras con oro y grafito para proceder a su caracterización por MEB.

### **3.5.4 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)**

La recolección de los espectros de IR de las muestras a 28 días se llevó a cabo mediante la preparación de pastillas transparentes de muestra con KBr,

caracterizándolas en un equipo marca NICOLET, modelo Avatar 320, y la evaluación se realizó utilizando el software OMNIC, para obtener las bandas características de los CAA e HSA.

## Capítulo 4: Resultados y discusiones.

### 4.1 Caracterización de materia prima

#### 4.1.1 Ceniza Volante

Mediante DRX se observaron las fases presentes en la ceniza volante previamente tamizada, y se observaron reflexiones entre 15 y 35° en  $2\theta$ , características de sus principales componentes, que son el cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), la mullita ( $\text{Al}_x\text{Si}_x\text{O}_x$ ), y hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )[20], las cuales se muestran en la figura 6. La composición química de los óxidos de la ceniza volante se obtuvo mediante FRX y se muestra en la Tabla 5, donde se corroboran cuantitativamente la presencia de estos óxidos mayoritarios y reactivos del material precursor, de donde obtenemos que la ceniza volante empleada se clasifica según la norma ASTM C 618-05 como ceniza tipo F, pues la suma de sus tres principales constituyentes (óxidos de silicio, aluminio y hierro) es igual a 87.99%, es decir, mayor a 70%.

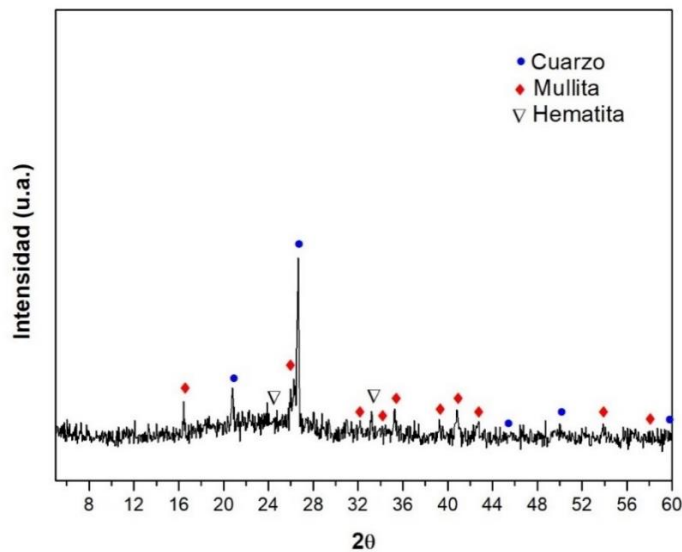


Figura 6. DRX de la CV.

**Tabla 5. Composición química de la CV por medio de análisis de FRX.**

Óxido	%
<b>SiO<sub>2</sub></b>	59.57
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	24.48
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3.94
<b>CaO</b>	2.77
<b>MgO</b>	0.78
<b>SO<sub>3</sub></b>	0.42
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.60
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1.02
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.84
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.04

Con la ayuda de la técnica de caracterización de microscopía electrónica de barrido se observó la morfología de la ceniza volante, la cual es esférica. En la figura 7 se observan partículas esféricas regulares aglomeradas.



**Figura 7. Morfología de la CV.**

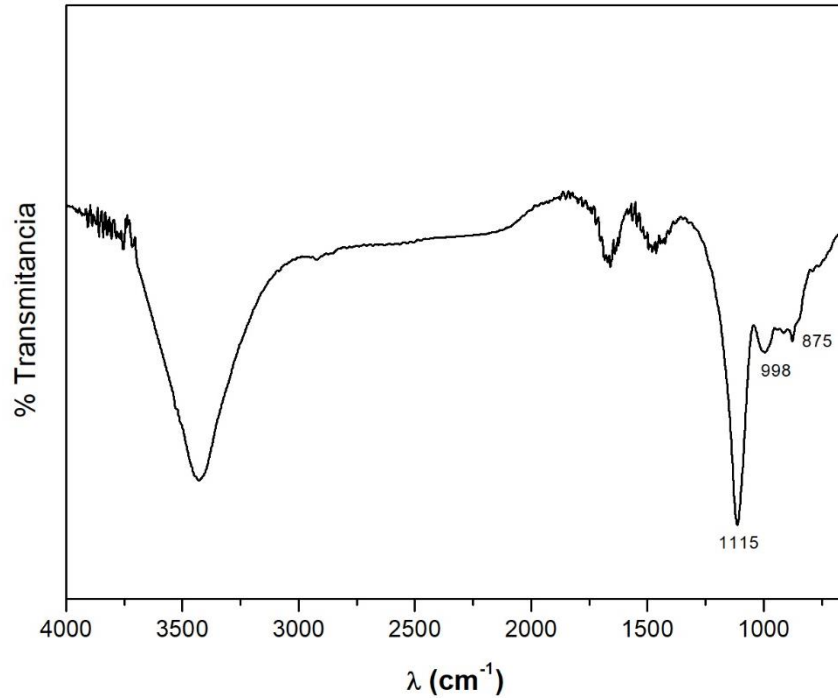
Además de estas técnicas de caracterización, se analizó la ceniza tamizada mediante FT-IR, y su espectro se muestra a continuación en la figura 8.

Para interpretar los resultados obtenidos de esta técnica, se muestra a continuación la tabla número 6, en la cual se enlistan las bandas características de absorción de los geopolímeros.

**Tabla 6. Asignación de bandas de absorción de espectros de FT-IR de los materiales cementantes.**

<b>Longitud de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Tipo de enlaces</b>
<b>3800-3450</b>	Vibraciones O-H
<b>3200-3400</b>	Tipo -OH (H enlazado)
<b>1650-1600</b>	Vibraciones H-O-H
<b>1460</b>	Presencia de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
<b>950-1250</b>	Vibraciones de tensión asimétrica Si-O-Si y Al-O-Si
<b>1165</b>	Tensión asimétrica Si-O-Si
<b>1115-1140</b>	Tensión asimétrica Si-O-Si y Al-O-Si
<b>1077</b>	Tensión asimétrica Si-O-Si y Al-O-Si
<b>950-980</b>	Tensión Si-O (Si-O <sup>-</sup> R <sup>+</sup> )
<b>913</b>	Banda de enlace -OH (Al-OH)
<b>882</b>	Tensión Si-O y enlace OH(Al-OH)
<b>800</b>	Vibraciones de AlO <sub>4</sub>
<b>798</b>	Tensión simétrica Si-O-Si
<b>727</b>	Tensión simétrica Si-O-Si y Al-O-Si
<b>620</b>	Tensión simétrica Si-O-Si y Al-O-Si
<b>561</b>	Tensión simétrica Al-O-Si
<b>460-470</b>	Enlaces Si-O-Si y O-Si-O





**Figura 8. FTIR de la Ceniza Volante.**

En los espectros de infrarrojo se puede observar que la ceniza volante contiene bandas que se deben a las vibraciones internas de los silicatos, de los tetraedros  $\text{AlO}_4$  y  $\text{SiO}_4$ , las cuales son características de su estructura[52]. La banda que se encuentra en  $1115 \text{ cm}^{-1}$  está asociada a las vibraciones de tensión asimétrica Si-O-Si y Al-O-Si, lo cual brinda información del grado de cristalinidad del material. La presencia de cuarzo en la muestra da lugar a la aparición de una serie de bandas entre  $1100 - 778 \text{ cm}^{-1}$  (doblete) y  $700 - 450 \text{ cm}^{-1}$ .

La presencia de mullita, en cambio, produce la presencia de bandas de absorción entre los valores de  $1180$  a  $1300$  y  $560 - 550 \text{ cm}^{-1}$ , banda asociada al octaedro de aluminio presente en la mullita. Como se muestra en la figura 8, las bandas de absorción debidas al cuarzo, la mullita y la fase vítrea de la ceniza se solapan entre el rango de  $1200$  y  $900 \text{ cm}^{-1}$ , donde las uniones de las vibraciones de tensión asimétrica tetraedro-oxígeno aparecen y generan una banda pronunciadamente ancha e intensa.

### 4.1.2 Calcita

Mediante la técnica de caracterización de DRX se observaron las fases características del componente mineralógico calcita, y nos podemos dar cuenta de que se presenta la reflexión característica más importante de la calcita o carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) entre  $20$  y  $50^\circ$  en  $2\theta$ , como se muestra en la figura 9.

La composición química de la calcita se obtuvo mediante FRX y se muestra en la Tabla 7, donde se corroboran cuantitativamente la presencia del óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ) en gran cantidad (casi 57%).

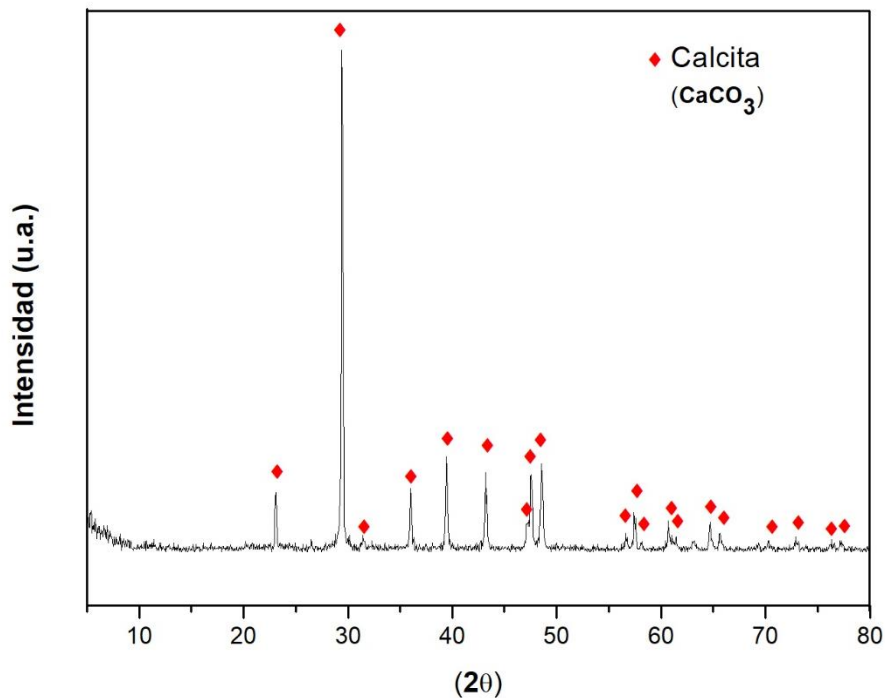
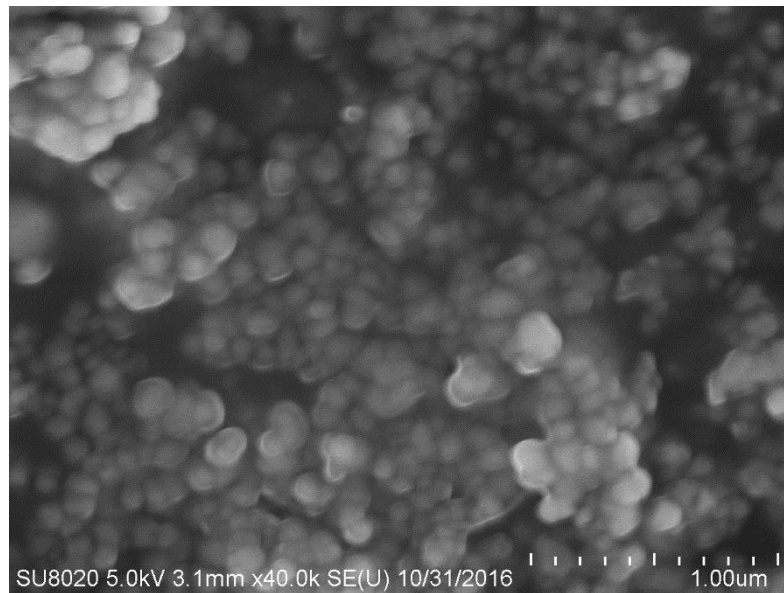


Figura 9. DRX de la caliza.

**Tabla 7. Composición química de la Caliza por medio de análisis de FRX.**

Óxido	%
<b>SiO<sub>2</sub></b>	0.35
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.05
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.04
<b>CaO</b>	56.46
<b>MgO</b>	0.34
<b>SO<sub>3</sub></b>	0.02
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	-
<b>K<sub>2</sub>O</b>	-
<b>TiO<sub>2</sub></b>	-
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.01

Por medio de MEB y utilizando electrones secundarios se observó también la morfología de la calcita, la cual es de forma irregular, como se muestra en la figura 10.



**Figura 10. Morfología de la Caliza.**

Además de estas técnicas de caracterización, se analizó la calcita mediante FT-IR, y su espectro se muestra a continuación en la figura 11, en la cual se puede observar que las reflexiones principales corresponden a la calcita[53], la cual localiza sus bandas de absorción en 1420 (banda ancha), 875 y 712  $\text{cm}^{-1}$

(bandas delgadas), longitudes de onda donde aparecen estos tres picos intensos.

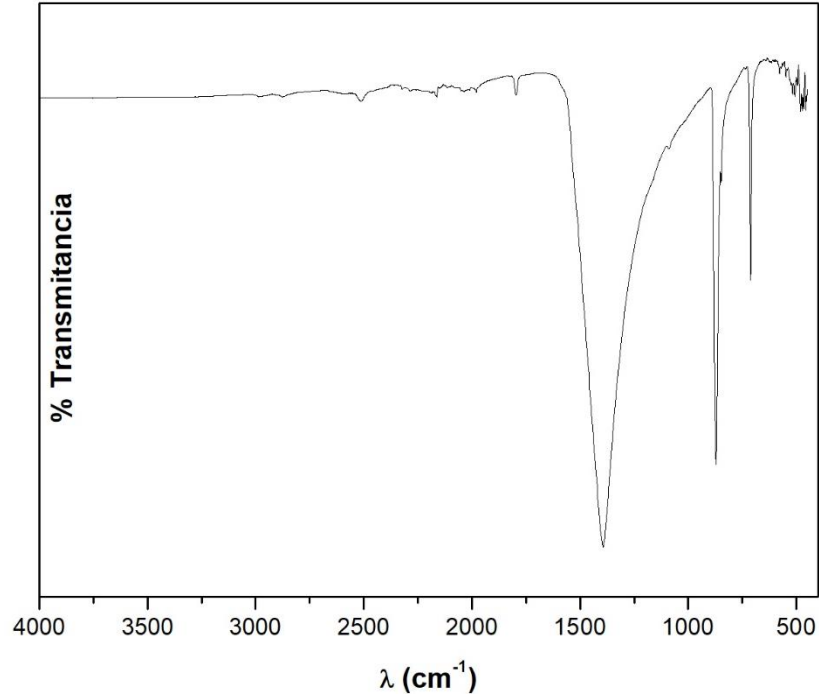


Figura 11. FTIR de la Caliza.

#### 4.1.3 Cemento sulfoaluminoso

Las fases características del cemento sulfo-aluminoso fueron analizadas mediante difracción de rayos X (DRX) para obtener la información cualitativa. En los resultados de la caracterización mineralógica de este material, podemos observar que en la figura 12, se presentan reflexiones entre 18 y 40° en  $2\theta$ , que corresponden a la presencia de las fases  $\beta$ -C<sub>2</sub>S (belita), C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S (yeelimita) y Sulfato de calcio anhidro (anhidrita), como se muestra el literatura[54].

La caracterización química del cemento se llevó a cabo mediante FRX y se muestran los resultados en la Tabla 8. Con esta información confirmamos que el CSA es un cemento compuesto de acuerdo con la norma mexicana NMX-C-

414-2010. Observamos también que el cemento está formado por cantidades proporcionales de óxidos de silicio y aluminio, así como de óxido de azufre (entre 14-16%). Cabe mencionar que el contenido de CaO en el CSA utilizado (47.42%) es mucho menor que en el CPO (61.5%), lo cual supone una menor cantidad de adición de caliza (el CaO expresa al carbonato de calcio en el análisis químico) en el CSA, de casi 23%.

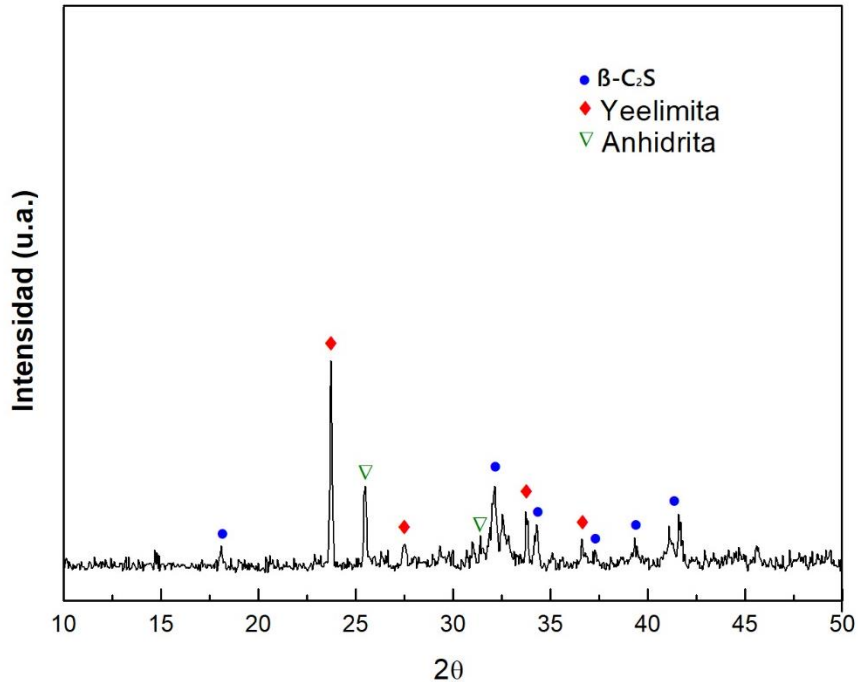
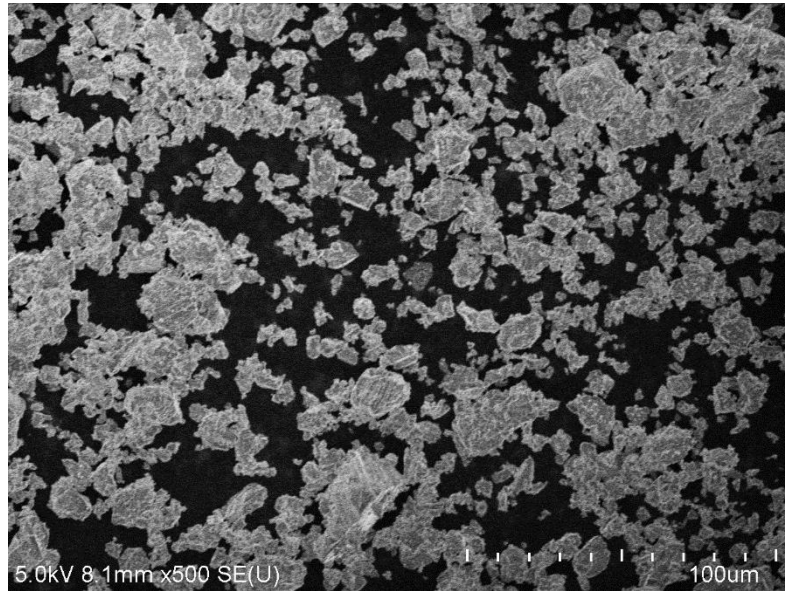


Figura 12. DRX del CSA.

Tabla 8. Composición química del CSA por medio de análisis de FRX.

Óxido	%
<b>SiO<sub>2</sub></b>	14.67
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	16.44
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.98
<b>CaO</b>	47.42
<b>MgO</b>	1.43
<b>SO<sub>3</sub></b>	14.09
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.21
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.61
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.63
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.08

A continuación, se muestra en la figura 13 la morfología del CSA, que es de forma irregular-angular. Esta imagen se obtuvo por microscopía electrónica de barrido, con electrones secundarios.



**Figura 13. Morfología del CSA.**

Además, se analizó el cemento sulfoaluminoso mediante FT-IR, y su espectro se muestra a continuación en la figura 14, en la cual se puede observar que las reflexiones de absorción entre  $995-900$  y  $938-883\text{ cm}^{-1}$  forman un pico doble e intenso, el cual en conjunto con el pico ubicado aproximadamente en  $550\text{ cm}^{-1}$ , corresponden a las reflexiones características de la belita ( $\text{C}_2\text{S}$  o  $\text{CaSiO}_4$ ), ya que son asignadas a las vibraciones asimétricas de estiramiento de los enlaces Si-O[55]. Se observa también una reflexión en  $690\text{ cm}^{-1}$ , la cual se atribuye a tensión simétrica en los enlaces Si-O-Si. En  $550$  y  $590$  podemos observar también la presencia reflexiones que podrían atribuirse a la presencia del sulfato de calcio que contiene el CSA[56].

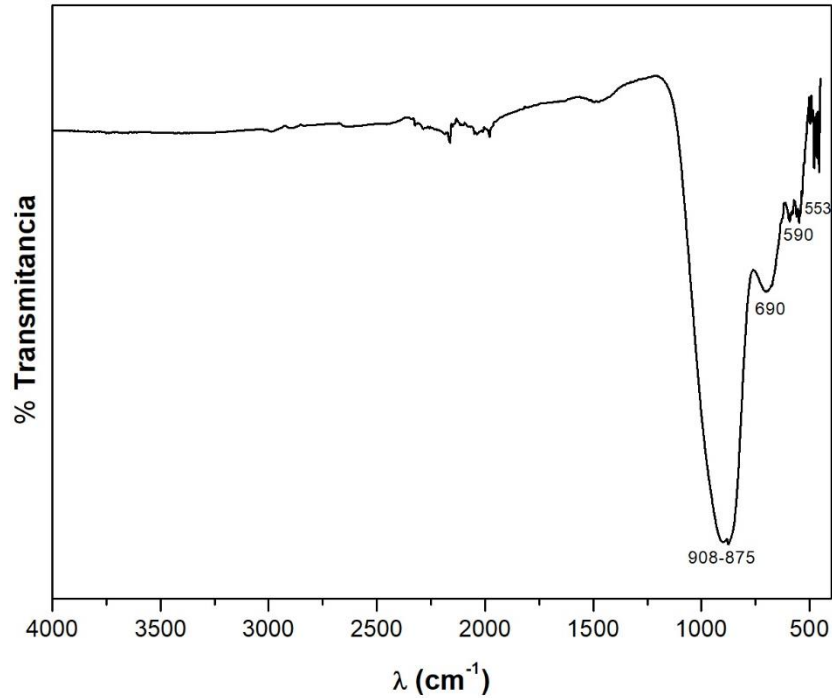


Figura 14. FTIR del Cemento Sulfo-alumminoso.

#### 4.1.4 Nanopartículas de CaCO<sub>3</sub> (NC)

Las características del nano material fueron proporcionadas por US-Nano al adquirir el material, algunas de ellas se mencionan a continuación: polvo color blanco de tamaño de partícula de 50 nm, densidad específica de 2-3 g/cm<sup>3</sup>, pH=8-10, composición de óxido de MgO<0.35 y de óxidos de Si, Al y Fe <0.1. La estructura de este material es cúbica.

Por medio de DRX se corrobora la pureza del nanomaterial obteniendo que su fase predominante es la calcita (carbonato de calcio). Como se muestra en la figura 15, en las reflexiones entre 20 y 50° en 2θ.

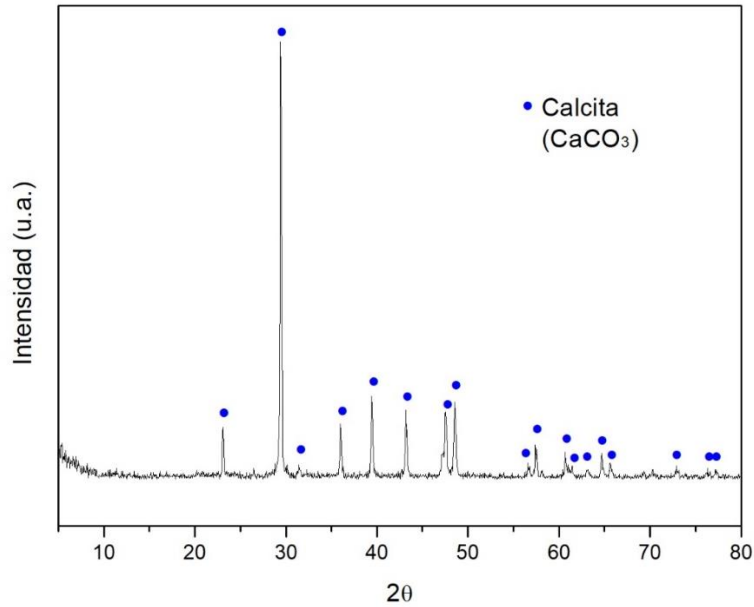


Figura 15. DRX de la NC.

Con el método de caracterización de MEB se obtuvo una imagen de la morfología de la NC, y se hizo una aproximación del tamaño de partículas las cuales pudieron estar aún aglomeradas, y fue necesario acercarse mucho a la muestra. Al igual que la calcita, la nano calcita tiene una forma irregular, se encuentra aglomerada y el tamaño de partícula está entre el rango de las especificaciones del nano material (<100 nm), como se muestra en la figura 16.

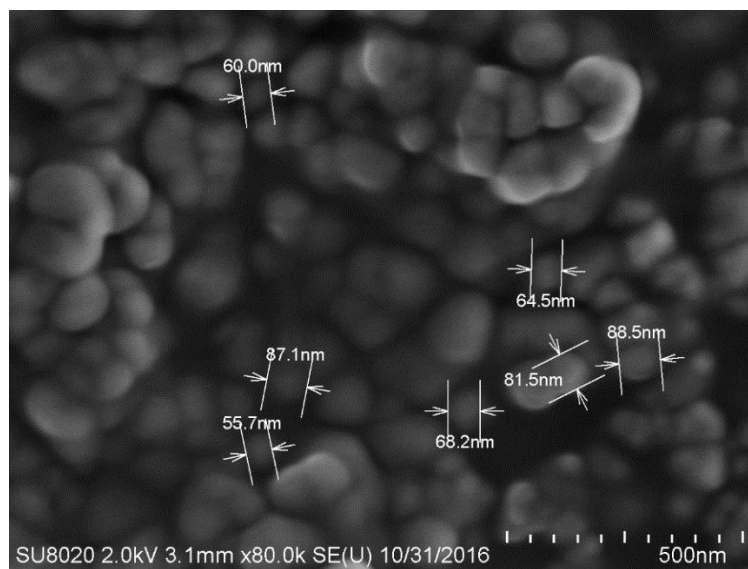


Figura 16. Morfología y tamaño de partícula aproximado de la NC.



## 4.2 Preparación y selección de las mezclas definitivas.

Como ya se mencionó anteriormente, las mezclas preliminares se sintetizaron con la finalidad de evaluar las propiedades de las pastas y seleccionar las de mejores resultados. Para ello, se hicieron mezclas con las proporciones descritas en las Tablas 3 y 4, evaluando su manejabilidad, homogeneidad y fluidez (ver figura 17).



a) Aceptable

b) No aceptable

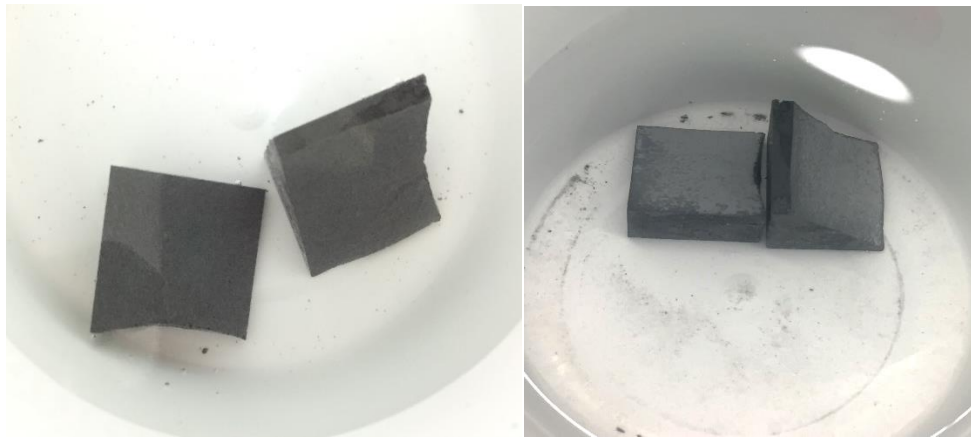
**Figura 17. Ejemplos de pastas de geopolímero y CAA aceptables y no aceptables de acuerdo con su manejabilidad, fluidez y homogeneidad.**

En este trabajo se sintetizaron dos muestras control, una de geopolímero y otra de cemento sulfo-aluminoso, con el fin de comparar sus propiedades con las demás muestras de geopolímeros e híbridos con y sin nano partículas de calcita, ver figura 18.



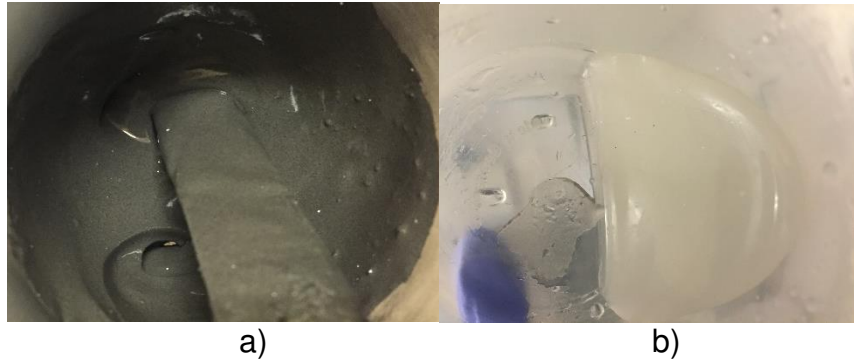
**Figura 18. Muestras control de geopolímero y cemento sulfoaluminoso.**

Las mejores muestras se sometieron a una prueba de durabilidad para observar su comportamiento bajo el agua, se sumergieron durante un periodo de 5 meses, prueba de la cual se obtuvieron muy buenos resultados, ya que no se presentó lixiviación ni desintegración de las muestras, como se muestra en la figura 19.

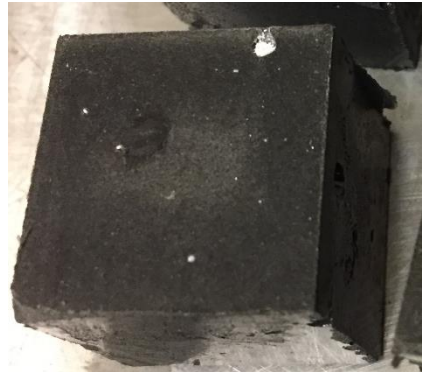


**Figura 19. Muestras sometidas a durabilidad bajo el agua.**

Las nano partículas de NC fueron añadidas a la mezcla de dos diferentes maneras para garantizar su completa disolución y evitar su aglomeración. En la figura 20 se muestran estos dos procedimientos). Primero se añadió la cantidad exacta a los polvos precursores y después se activó alcalinamente (a). Se observaron aglomeraciones de estas partículas en la superficie de los cubos y en su interior al hacer el análisis de compresión (ver figura 21), por lo cual se optó por dispersarlas en la solución alcalina (b), acción que dio muy buenos resultados por la buena humectación y disolución de estas partículas.

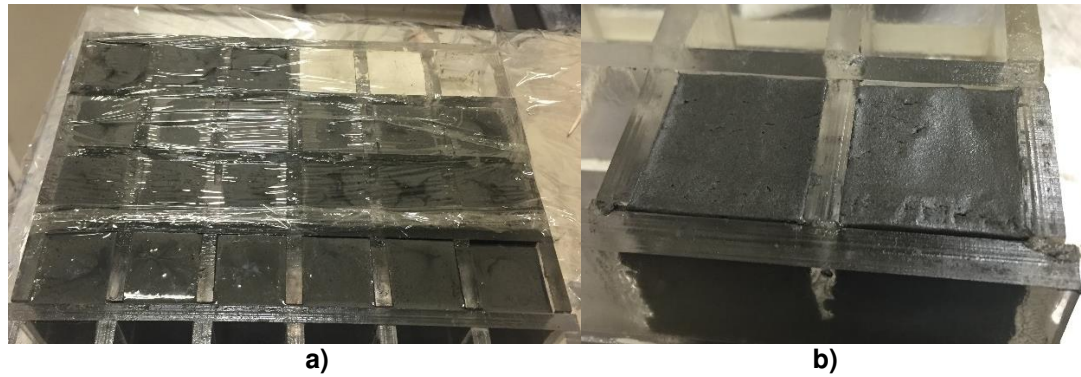


**Figura 20. Procedimientos de adición de las nanopartículas de calcita en los geopolímeros y HSA, a) disolución de la NC en los polvos y b) disolución de la NC en la solución alcalina.**



**Figura 21. Ejemplo de precipitación de nano material en la muestra final por disolución en los polvos precursores.**

Los sistemas mostraron buena trabajabilidad, ya que la ceniza volante reacciona muy lentamente y extiende el tiempo de fraguado de las mezclas (a). Se observó que las que contienen CSA, naturalmente fraguaron mucho más rápido, y en ocasiones, no necesitaban de curado para adquirir resistencia inicial (b), esto se muestra en la figura 22.



**Figura 22. Fraguado lento (a) y rápido (b) de las muestras de CAA e HSA.**

Los sistemas definitivos fueron seleccionados a partir de estas pruebas preliminares y se determinaron las relaciones y proporciones fijas para las pastas, como se describió en la sección 3.4 (ver también la tabla 4).

### **4.3 Caracterización de las pastas.**

Después de sintetizar las mezclas definitivas, se guardaron herméticamente y se hizo análisis de resistencia a la compresión, los residuos se sumergieron en acetona para detener la reacción, se molieron y caracterizaron mediante DRX, FT-IR, y MEB.

#### **4.3.1 Resistencia a la compresión**

A continuación, en la tabla 9 se muestran los resultados de las pruebas de resistencia a la compresión de los sistemas propuestos en este estudio, también se representan gráficamente en la figura 23.

En la figura 24 se muestra un ejemplo representativo del análisis de RC que se llevó a cabo para obtener estos datos.

Los resultados de resistencia a la compresión mostraron que algunos sistemas de cementos híbridos sulfoaluminosos base ceniza volante activados

alcalinamente tienen resistencias similares e incluso mayores que el cemento portland ordinario a 28 días de edad. El CPO brinda resistencias a la compresión de 40 MPa. En el caso de los geopolímeros, sus resistencias no son comparables con las del CPO a esta edad, ya que los sistemas propuestos en esta investigación alcanzan sus mejores resistencias a mayores edades (90 días).

**Tabla 9. Resultados de resistencia a la compresión.**

	sistema	7 días	14 días	28 días	90 días
<b>Control Geop</b>	<b>MCG</b>	<b>20.63</b>	<b>24.06</b>	<b>27.7</b>	<b>36.44</b>
<b>Control HSA</b>	<b>MCH</b>	<b>24.19</b>	<b>32.40</b>	<b>44.81</b>	<b>41.11</b>
<b>HSA</b>	M1	39.67	39.32	35.93	39.72
	M2	35.21	31.99	34.46	41.62
	M3	40.94	38.77	39.32	39.16
	M4	32.94	40.72	43.51	52.69
	M5	33.88	35.74	39.05	40.92
<b>n-HSA</b>	M6	28.93	32.27	23.59	28.72
	M7	25.95	23.59	30.12	38.32
	M8	34.08	36.50	30.82	28.54
<b>Geop</b>	M9	18.47	24.09	14.21	21.13
<b>n-Geop</b>	M10	13.94	12.78	13.32	13.18
	M11	16.51	17.37	26.05	33.08
	M12	22.52	17.56	20.72	21.45
	M13	20.83	18.69	20.18	21.81

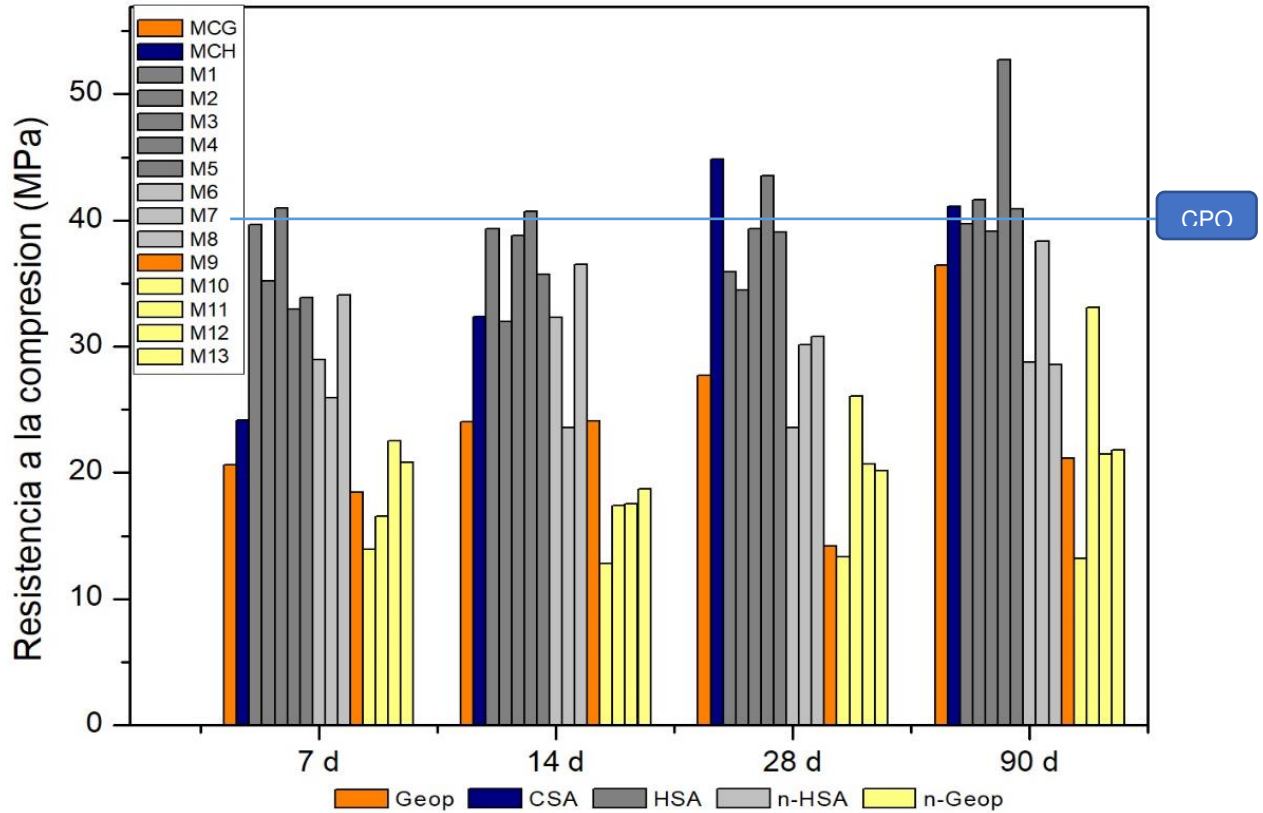


Figura 23. Resistencia a la compresión de todas las muestras sintetizadas.

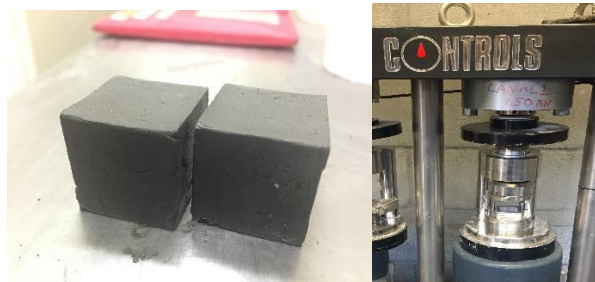


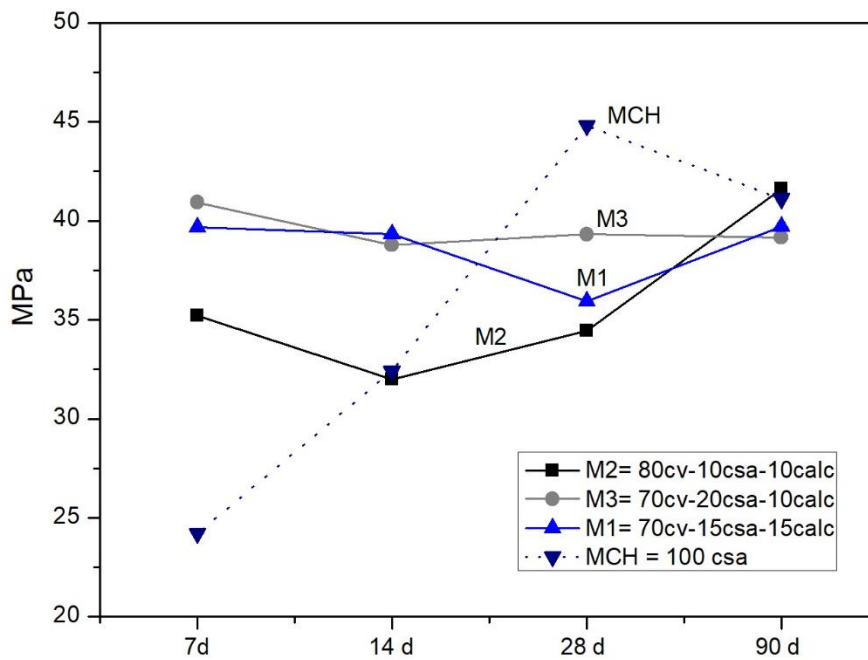
Figura 24. Prueba de resistencia a la compresión de las muestras.

De esta manera, los HSA presentaron mayores resistencias mecánicas que los geopolímeros debido al contenido de cemento sulfo aluminoso, el cual acelera el proceso de fraguado, favoreciendo a la ceniza volante en su reacción para formar los geles N-A-S-H y C-A-S-H, logrando resistencias mecánicas más altas a temprana y tardía edad.

Se puede observar que, los HSA mostraron resistencias a compresión altas desde los 7 días, las cuales oscilaron entre los 32 a 40 MPa, resultados comparables a la RC del CPO.

Se observó que en general, los sistemas de cementos HSA activados alcalinamente que contienen grandes cantidades de reemplazo de ceniza volante (70-80%) presentan buenas resistencias mecánicas, muy similares a las del sistema control MCH (100% CSA, a/c=0.5), sin embargo; cabe mencionar que la mayoría de las pastas de HSA alcanzaron su máxima resistencia a la compresión desde edades tempranas (7 días).

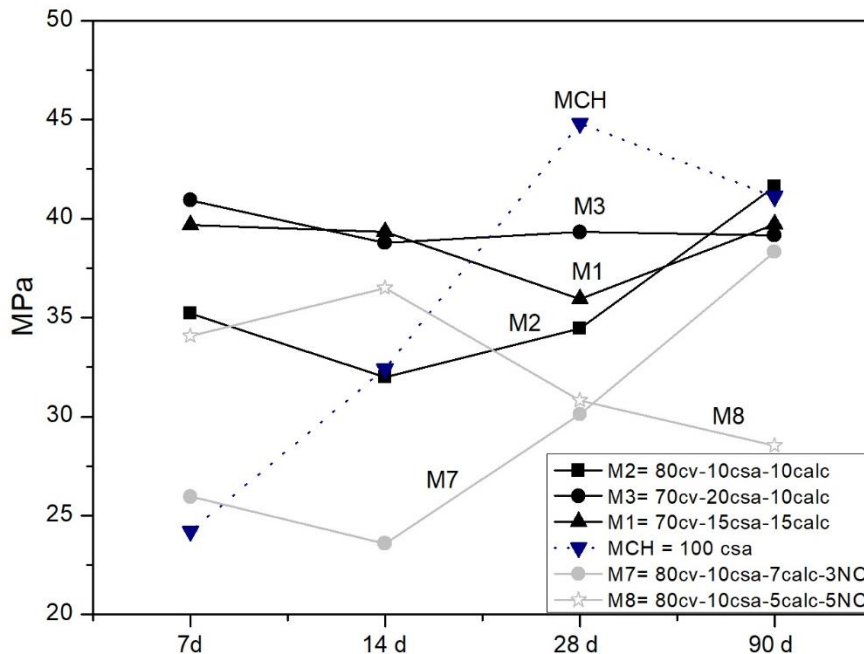
Se observó también, como se muestra en la figura 25, que las cantidades de ceniza, cemento y calcita juegan un papel muy importante en la obtención de las resistencias a la compresión similares a las del CPO Y CSA (MCH) a diferentes edades, ya que el valor de la RC aumenta con el paso del tiempo cuando se utiliza mayor cantidad de ceniza volante, como en M2, o puede alcanzar su máximo valor desde edades tempranas y mantenerse constante a lo largo del tiempo si aumentamos la cantidad de reemplazo de cemento y caliza, y disminuimos la cantidad de ceniza en nuestro sistema como en M3 y M1).





**Figura 25. Resistencias mecánicas de los cementos híbridos sulfoaluminosos con adición de calcita.**

A continuación, en la figura 26 se representan gráficamente los resultados de resistencia a la compresión de los sistemas híbridos que contienen calcita y nano calcita, con la finalidad de presentar el efecto de la adición de estas nano partículas. De estos resultados podemos observar que la adición de nanopartículas de calcita en mayores cantidades al 3% (M8), produce la disminución de la resistencia mecánica de las muestras considerablemente. Sin embargo, es importante notar que, en cantidades pequeñas de adición de nanopartículas de calcita (M7), la resistencia aumenta conforme pasa el tiempo, en este caso, a los 90 días, se obtuvieron resistencias entre los 38 MPa, resultado comparable al del CPO.

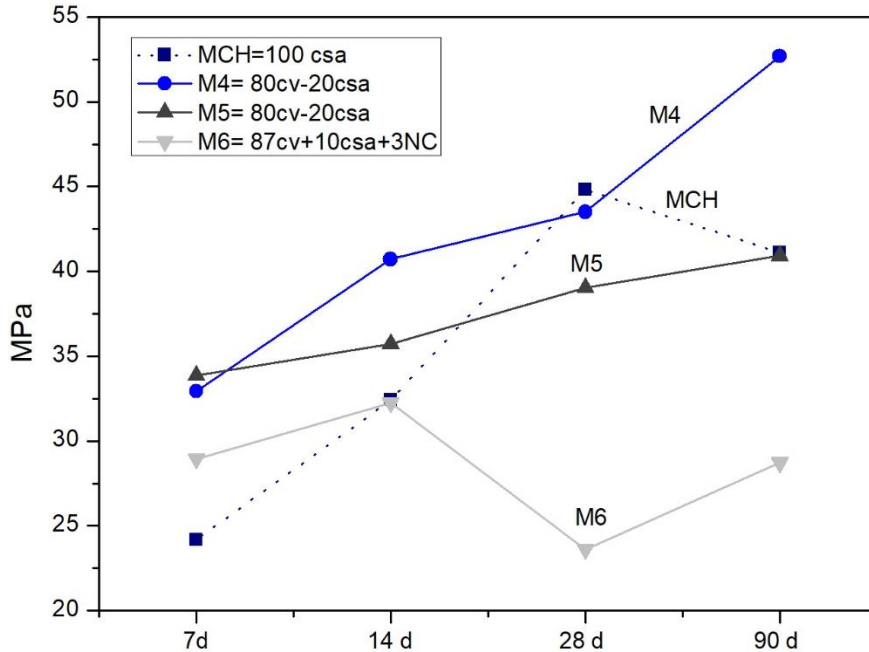


**Figura 26. Resistencias mecánicas de los cementos híbridos sulfoaluminosos con adición de calcita y Nano Calcita.**

En el caso de los sistemas HSA que comprenden sólo ceniza volante y CSA, las RC igualaron al sistema control, incluso se pudo observar que se presentó un incremento de la misma en el caso de la muestra M4, la cual obtuvo resistencias iniciales de 33 MPa a los 7 días, y alcanzó los 52 MPa a los 90 días de edad.



Para estos sistemas (M6), la adición de nano partículas de calcita no fue factible, debido a la pronunciada disminución de la RC de la muestra, la cual fue de 25 MPa, como se muestra en la figura 27.



**Figura 27. Resistencias mecánicas de los cementos híbridos sulfoaluminosos con adiciones de NC.**

Se sintetizaron 6 muestras de geopolímeros base ceniza volante: una muestra control (MCG), una con calcita (M9) y 4 sistemas con adiciones de nanopartículas de calcita (M10-M13). Los resultados de la prueba de resistencia a la compresión se representan a continuación en la figura 28. Los valores de resistencia máximos que se alcanzaron con estos geopolímeros base ceniza volante, fueron de 40 Mpa a los 90 días (comparable con el CPO), en el caso del geopolímero control, teniendo un comportamiento lineal, siempre en aumento. Al adicionar calcita a este sistema, la RC presentó variaciones parecidas a las reportadas en estudios previos de los geopolímeros, pero permaneció muy baja (<20 MPa). De esta gráfica de datos también podemos observar el mismo comportamiento que con los cementos híbridos, es decir, si se agregan porcentajes más altos de nanopartículas de calcita que el 1%, la

resistencia a la compresión disminuye considerablemente (M12 y M13), afectando sus propiedades mecánicas, lo cual no es factible para su aplicación. En el caso de la muestra M11 que contiene el 1% de NC, la RC fue en aumento conforme al paso del tiempo, alcanzando valores de un poco más de 33 MPa a la edad de 90 días.

La mezcla de la CV con la calcita y nanopartículas de esta última no fue factible, ya que sus resistencias mecánicas fueron muy bajas en todas las edades, manteniéndose constantes debajo de los 15 MPa.

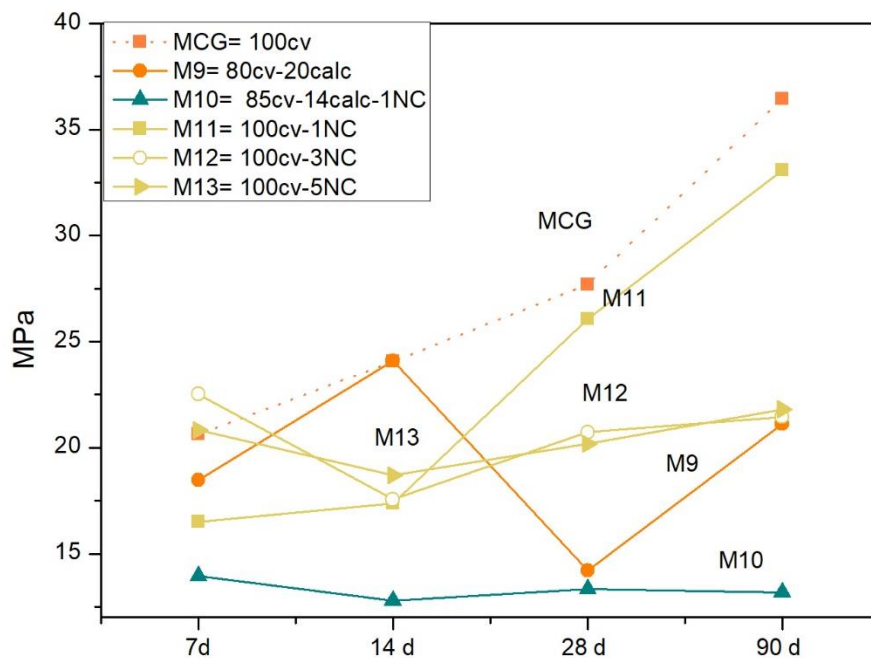


Figura 28. Resistencias mecánicas de los CAA (Geopolímeros) con calcita y NC.

### 4.3.2 Análisis por FT-IR

Con la ayuda de la técnica de caracterización por transformada de Fourier (FT-IR) se analizaron los sistemas de CAA e HSA en edad de 28 días. La interpretación de estos espectros se fundamentó en la información de la tabla 6, donde se enlistan los diferentes tipos de enlaces presentes en los geopolímeros para cada banda.

En la figura 29 se muestran los espectros de infrarrojo de los cementos híbridos activados alcalinamente base ceniza volante con (a) y sin adiciones de calcita y partículas nano calcita en su sistema (b).

Los espectros obtenidos de la caracterización de las pastas de CAA (geopolímeros) con adiciones de calcita y nano calcita se muestran en la figura 30.

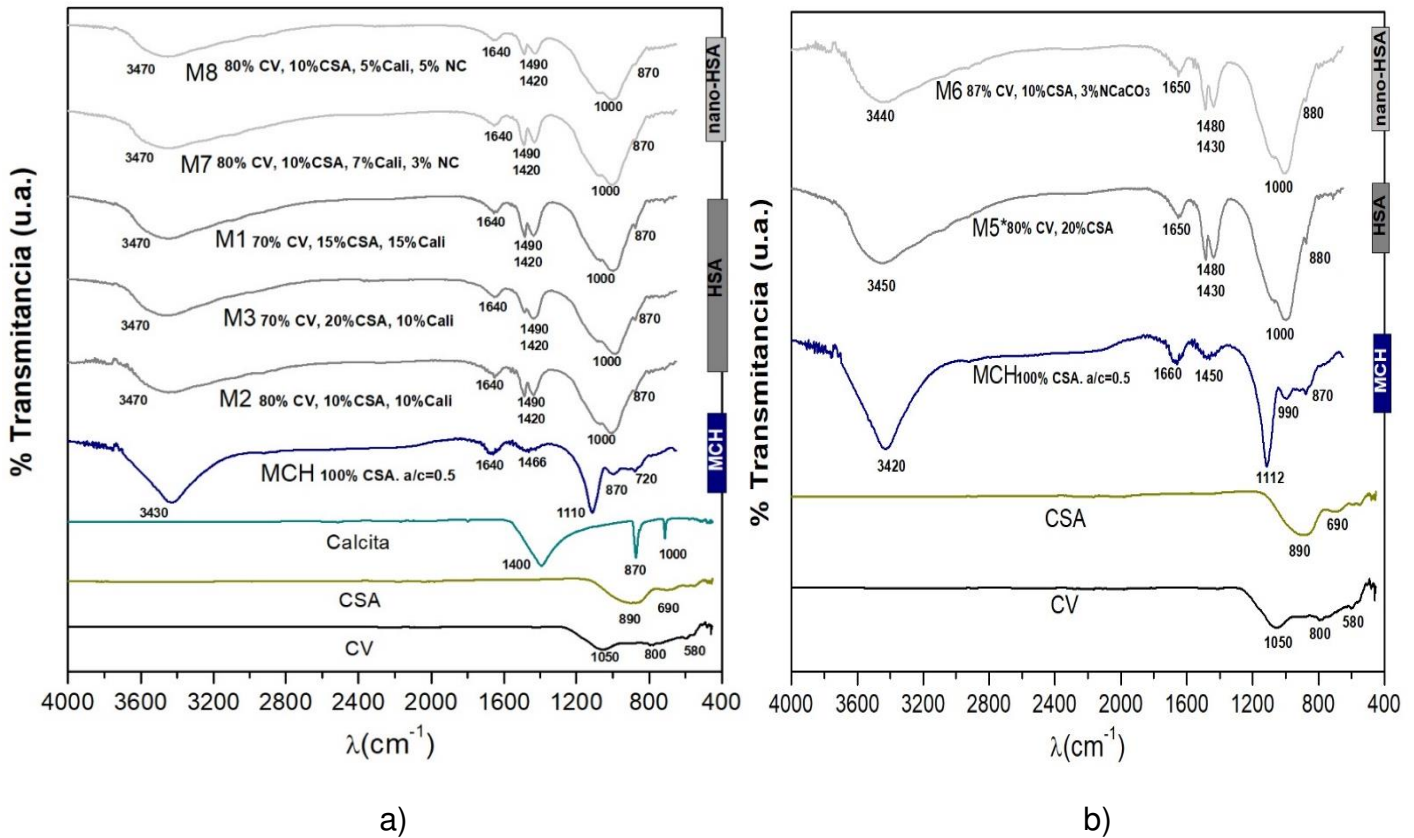


Figura 29. FT-IR de los HSA con calcita y NC / sin calcita a los 28 días de curado.

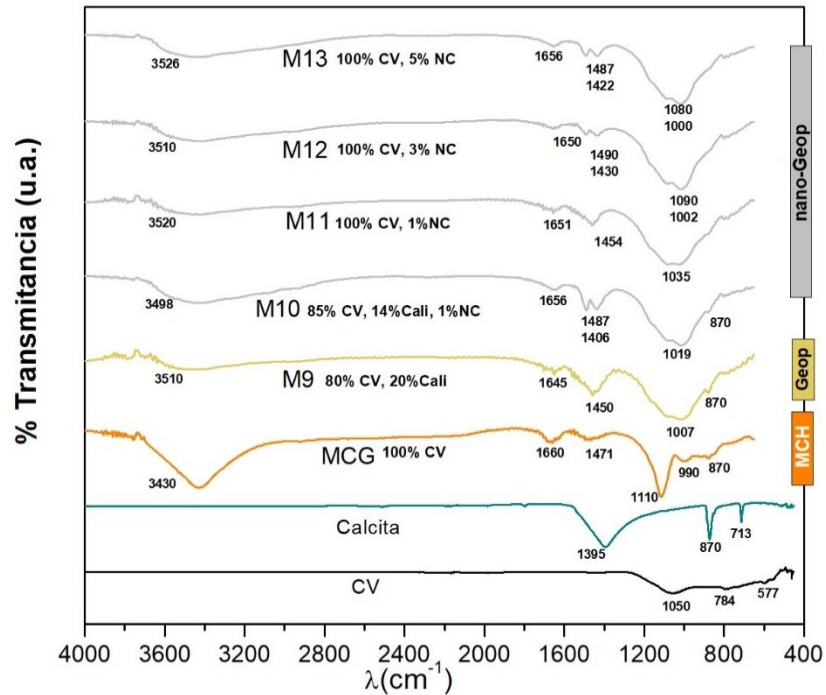


Figura 30. FT-IR de los CAA (geopolímeros y nano-geopolímeros) a los 28 días de curado.

En los resultados de ambos tipos de cementos, CAA e HSA se pudo observar que no existió cambio significativo al añadir las nanopartículas de carbonato de calcio. Sin embargo, se observó que, al activar la ceniza volante en presencia del cemento y la calcita, se presentó un corrimiento de los espectros hacia frecuencias más bajas por parte de las bandas presentes en los  $1100\text{ cm}^{-1}$ , moviéndose y traslapándose para formar una banda ancha y pronunciada en los  $1000\text{ cm}^{-1}$ , esto indica que las especies de silico-aluminatos están en disolución y favorecen a las reacciones de geopolimerización[57,58]. Además, el desplazamiento hacia frecuencias más bajas, puede atribuirse a la adición de calcita y sugiere que su adición está modificando los productos de reacción desfavorablemente.

También se observaron en ambos tipos de cementos, la presencia de bandas ubicadas entre  $3800\text{ y }3450\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a los enlaces de las vibraciones del tipo O-H, representando a los grupos hidroxilo presentes en la solución activadora alcalina utilizada.

Las vibraciones encontradas entre el rango de 1650 y 1600  $\text{cm}^{-1}$  en estos espectros corresponden a los enlaces H-O-H que se atribuyen a la presencia de agua químicamente enlazada en los productos de reacción de formación del gel NASH, o a la presencia de humedad remanente del proceso de secado en la muestra al hacer el análisis de FTIR.

En todos los sistemas se observaron bandas alrededor de 1460  $\text{cm}^{-1}$ , relacionadas con los enlaces tipo O-C-O, cuya vibración o tensión asimétrica provoca la formación de bandas que están relacionada a los carbonatos que indican la presencia de carbonatos de sodio,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . La presencia de estas bandas puede atribuirse al alto contenido de sodio en la solución alcalina[59], ya que los iones  $\text{Na}^+$  migran a la superficie y al entrar en contacto con el  $\text{CO}_2$  de la atmósfera reaccionan provocando lixiviación en las muestras, induciendo a la precipitación de estos carbonatos.

En las bandas de 800  $\text{cm}^{-1}$  se observa una pequeña banda que indica la disolución de los aluminatos para producir el gel de aluminosilicato, el cual le brinda al material sus propiedades mecánicas.

Las bandas que se encuentran entre la región de 680 y 700  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de tensión asimétrica entre los materiales silicoaluminosos, Si-O-Si y Al-O-Si, bandas características de los geopolímeros que indican que se están llevando a cabo las reacciones de geopolimerización.

### **4.3.3 Difracción de rayos X**

En la figura 31 se muestran los patrones de DRX de las materias primas utilizadas: la ceniza volante y el cemento sulfoaluminoso. De acuerdo con estos resultados, se observó que la ceniza volante está comprendida principalmente

por cuarzo y mullita. El cemento sulfoaluminoso presentó las fases de yeelimita, belita y anhidrita.

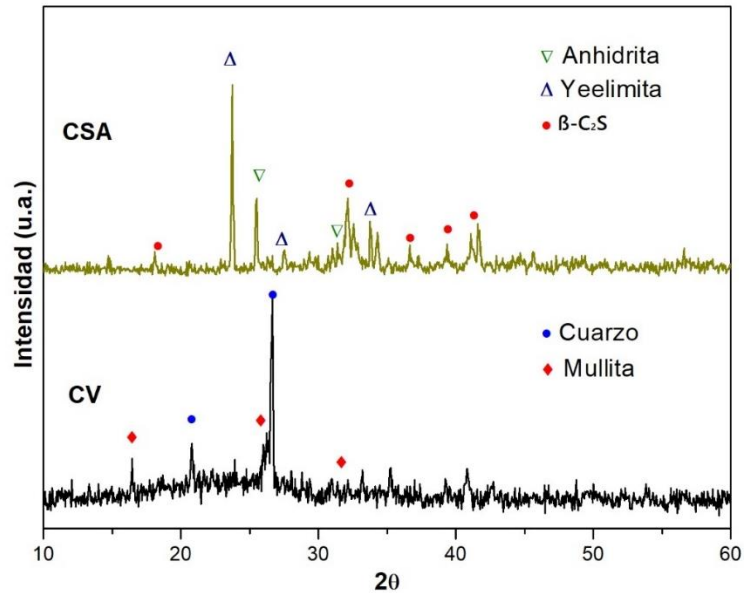


Figura 31. Patrones de DRX de la CV y CSA.

En la figura 32 se muestra el patrón de DRX de la calcita y nano calcita, en donde se puede observar que están compuestas por carbonato de calcio, sin trazas de algún otro material.

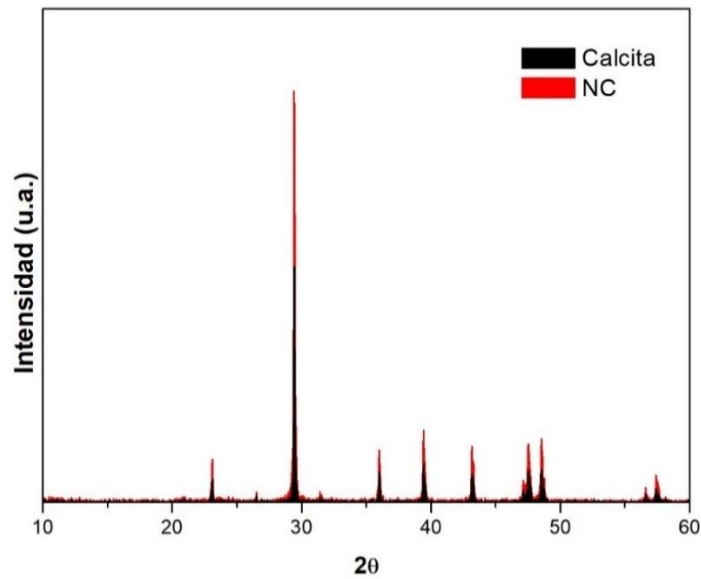


Figura 32. Patrón de DRX de la calcita y nano calcita.

La figura 33 muestra los patrones de difracción de rayos X de todos los sistemas de CAA (geopolímeros) base ceniza volante a 7 y 28 días de curado.

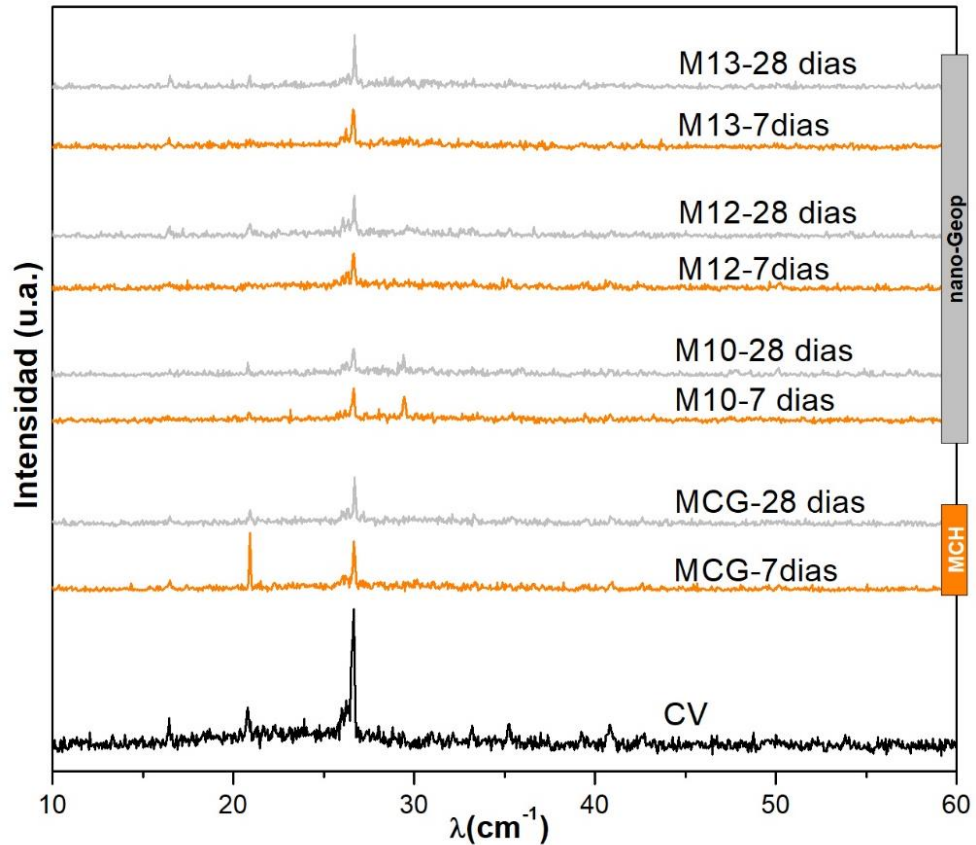


Figura 33. DRX de nano-Geopolímeros.

En el análisis cualitativo de DRX de las muestras de geopolímero y nano-geopolímeros, se observó corrimiento o disminución del halo amorfo en la zona entre 20 y 30°, lo que sugiere que los productos de reacción son amorfos, de corto rango ordenado y que se presentaron cambios estructurales entre los productos de reacción formados y la materia prima precursora principal, la CV, para formar el gel de aluminosilicato al ser activada[60]. Esto sugiere que el gel principal formado es el gel NASH, un gel amorfo y característicamente encontrado en la activación alcalina de este tipo material. La formación de este

gel es lo que genera la resistencia generada en las muestras hechas a base de ceniza volante tipo F[27].

No se observó formación de nuevas fases cristalinas, sólo cuarzo y mullita contenidos en la CV. La adición de calcita en las muestras no alteró los productos de reacción, tampoco indujo a la formación de fases nuevas, sin embargo, se observaron reflexiones características de este material en  $30^\circ$  en  $2\Theta$  principalmente, correspondientes a la presencia de carbonato de calcio y del nano material añadido en las muestras de pasta de geopolímero, observando reflexiones más intensas cuando se agregaron mayores cantidades, y viceversa, picos muy débiles en muestras que contenían menor cantidad.

A continuación, se muestran en la figura 34 los espectros de difracción de rayos X de los cementos híbridos activados alcalinamente que contenían el nano material a los 7 y 28 días de curado.

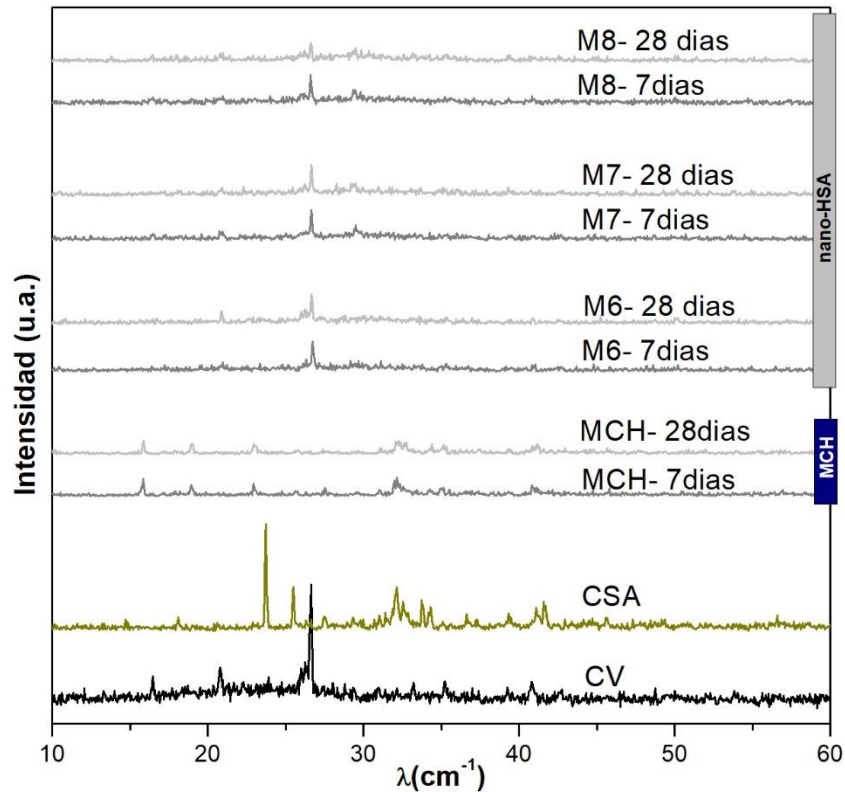


Figura 34. DRX nano-híbridos.



En esta figura se puede observar que, en los cementos híbridos sulfoaluminosos sólo se favoreció a la formación de sulfoaluminato de calcio hidratado, llamado también fase etringita. Estas reflexiones que comprenden desde los 10 a los 40°, y corresponden a la presencia de este producto principal de la hidratación del cemento sulfoaluminoso durante las primeras etapas. Es muy importante porque tiene influencia en las propiedades reológicas del cemento[61]. Se observan las reflexiones de la CV como material precursor y el CSA como material de reemplazo. Como ya se mencionó anteriormente, los sistemas que contienen nano calcita muestran una reflexión cerca de los 30° en  $2\theta$ , característica de la calcita como materia prima, y se observó que cuando se disminuye porcentaje de la cantidad presente de este material, la intensidad de esta reflexión también disminuye con respecto a las demás.

Con el fin de presentar la comparativa de los materiales que contienen nano calcita y los que no, y hacer representativo el efecto que esta adición sugiere, se presentan a continuación las figuras 35 y 36, las cuales representan a los sistemas de cementos híbridos sulfoaluminosos activados alcalinamente a las edades de 7 y 28 días.

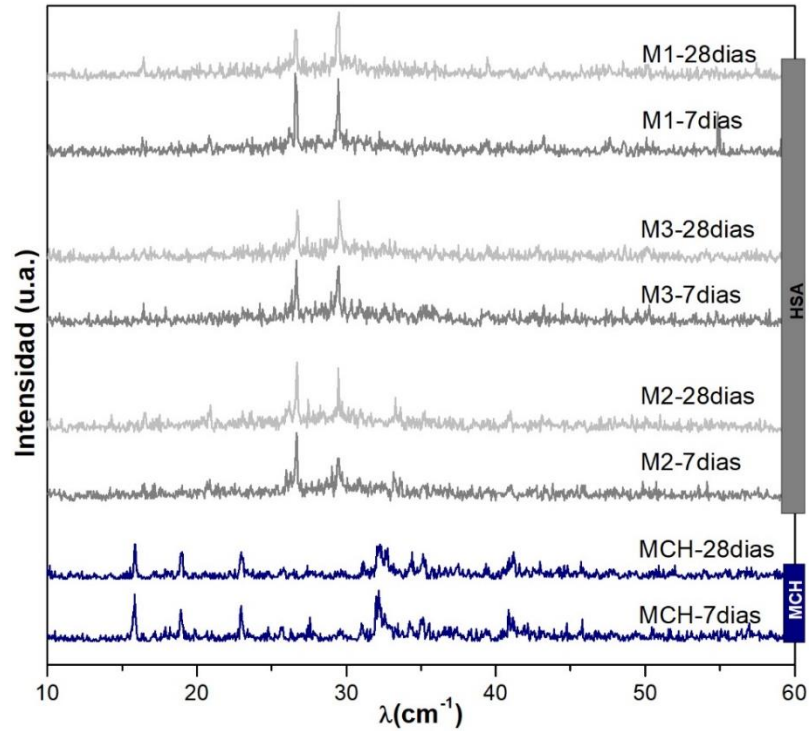


Figura 35. DRX sistemas híbridos (efecto calcita).

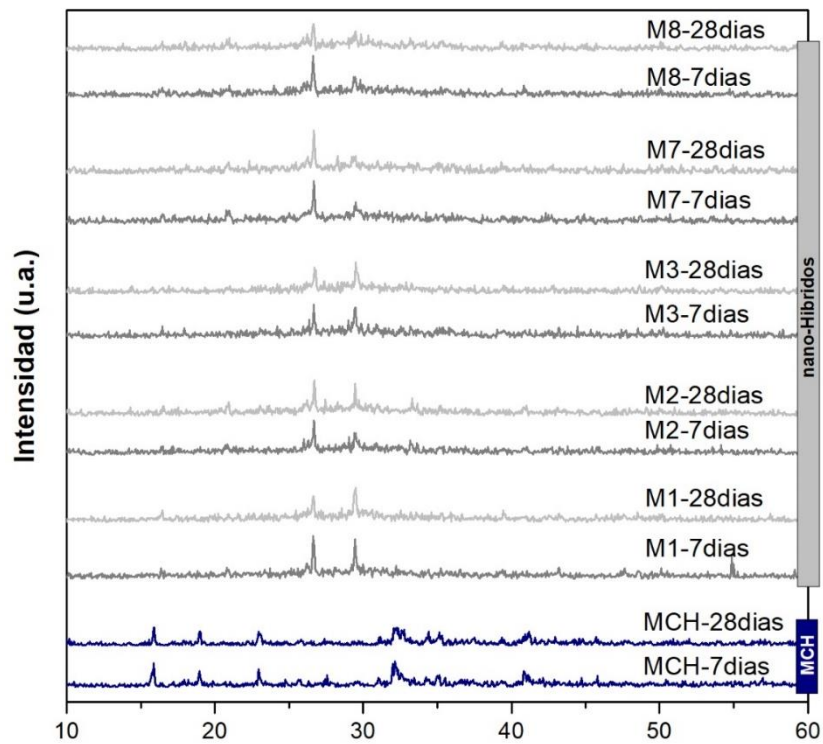


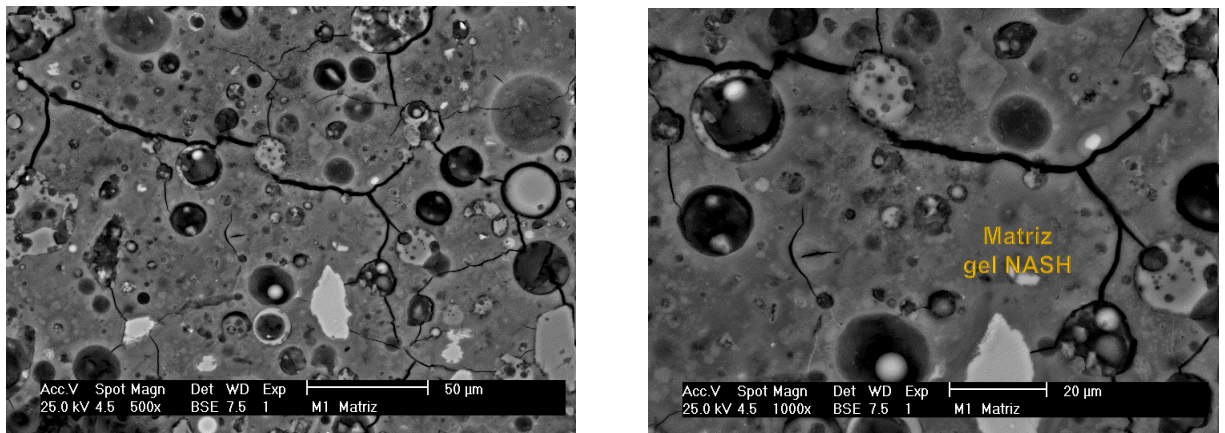
Figura 36. DRX nano-híbridos, efecto nano calcita.

En este tipo de cementos se observaron las fases presentes ya mencionadas, y cabe destacar que, además de la disminución del halo amorfo de la CV y la presencia de las fases del cemento, se observó que en todos los sistemas con adiciones de nanopartículas de calcita se presentaron reflexiones entre los 30°, de esta manera, se puede deducir que la intensidad de estas reflexiones aumenta conforme se incrementa el porcentaje de adición, pero no afecta en los productos de reacción.

#### **4.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).**

En la figura 37 se muestran las imágenes de la pasta de geopolímero de referencia M1 a los 28 días de edad, conformada por ceniza volante activada con hidróxido de sodio y silicato de sodio. Se observa una microestructura densa y homogénea con partículas de ceniza volante dispersas en toda la matriz que aún no han reaccionado. Es probable que estas partículas sin reaccionar presenten una estructura cristalina tales como cuarzo y mullita, lo que limita su disolución en medios alcalinos. Sin embargo, es posible que el curado inicial a alta temperatura acelere los procesos de disolución y precipitación de los productos de reacción, limitado la disolución completa de todas las partículas de CV en fase vítrea, por lo que estos procesos pueden continuar con el tiempo por mecanismos de disolución en estado sólido[62].

También se observa la presencia de poros, los cuales probablemente se formaron por aire que no pudo eliminarse durante el vibrado de las muestras, o por desprendimiento del material al momento de pulirlas. Las grietas que se observan pueden atribuirse al proceso de secado y vacío al que se sometió la muestra para su preparación para su caracterización[63].



**Figura 37. Micrografías de la muestra geopolimérica de referencia M1.**

Para el caso de los cementos híbridos, se sintetizó una muestra control para tomarla como referencia. En la figura 38 se muestran las imágenes de la microestructura de la muestra de cemento sulfoaluminoso de referencia M2 a los 28 días de edad, conformada por CSA y una relación de agua/cemento de 0.5. Se observa una matriz cementante homogénea de tonalidad gris oscuro, con partículas de CSA dispersas en toda la matriz. La presencia de partículas de CSA sin reaccionar puede atribuirse al curado térmico al que fue sometido este sistema en las primeras horas, lo que pudo limitar la disolución completa de todas las partículas de CSA, ya que la muestra presenta un borde de hidratación, lo que demuestra que las cenizas volantes pueden reaccionar en sistemas basados en CSA, como se ha reportado en estudios previos realizados por Barbara Lothenbach y colaboradores[64].

De acuerdo con los resultados de EDS, la matriz cementante está compuesta principalmente de Silicio, calcio, aluminio y azufre, lo que es característico de este tipo de cementos [65], lo que indica que los productos de reacción están compuestos principalmente de Etringita[66].

La matriz de este cemento no presenta porosidad, lo cual coincide con las altas resistencias mecánicas obtenidas de este sistema, como se ha reportado por otros autores[67].

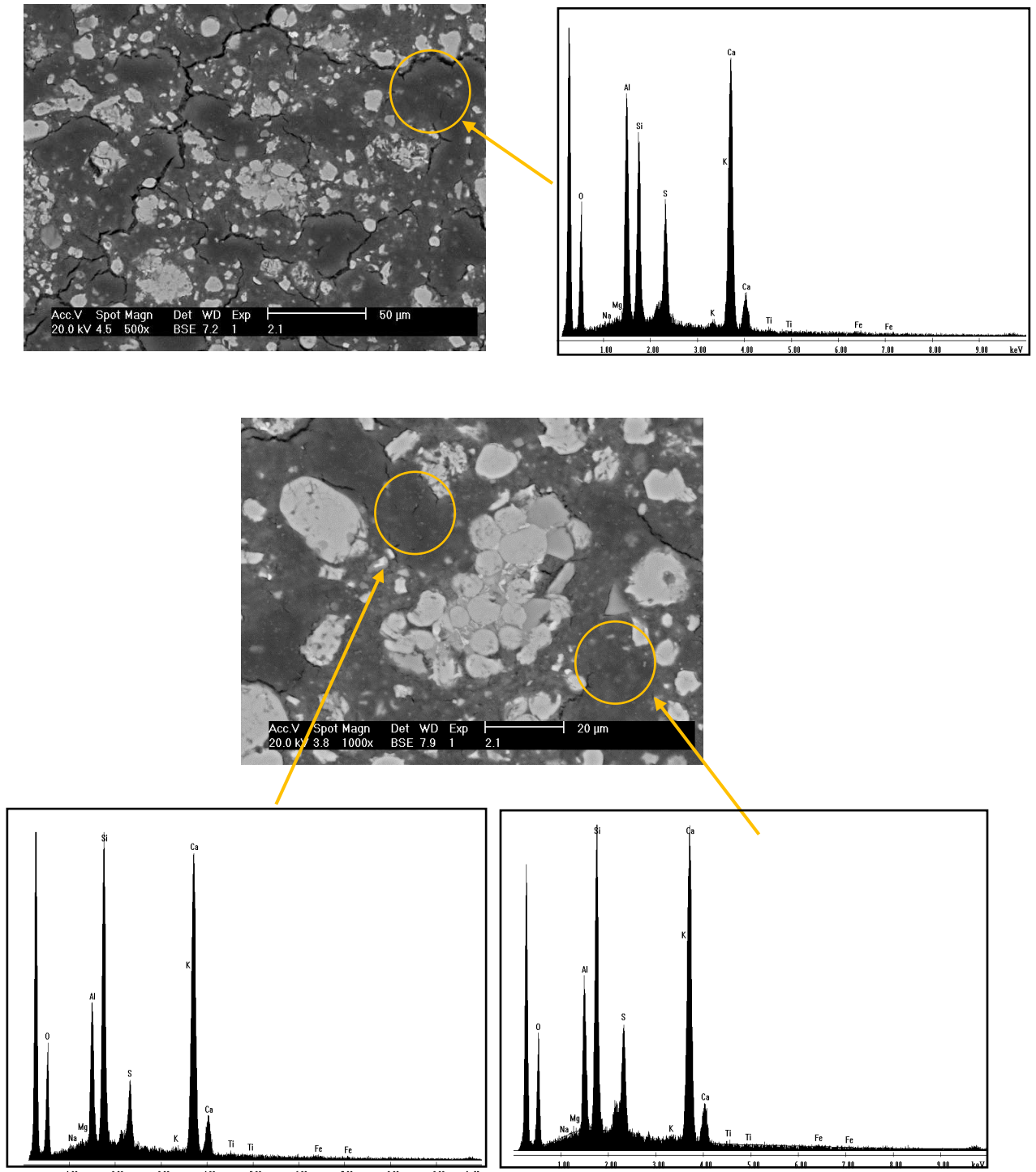
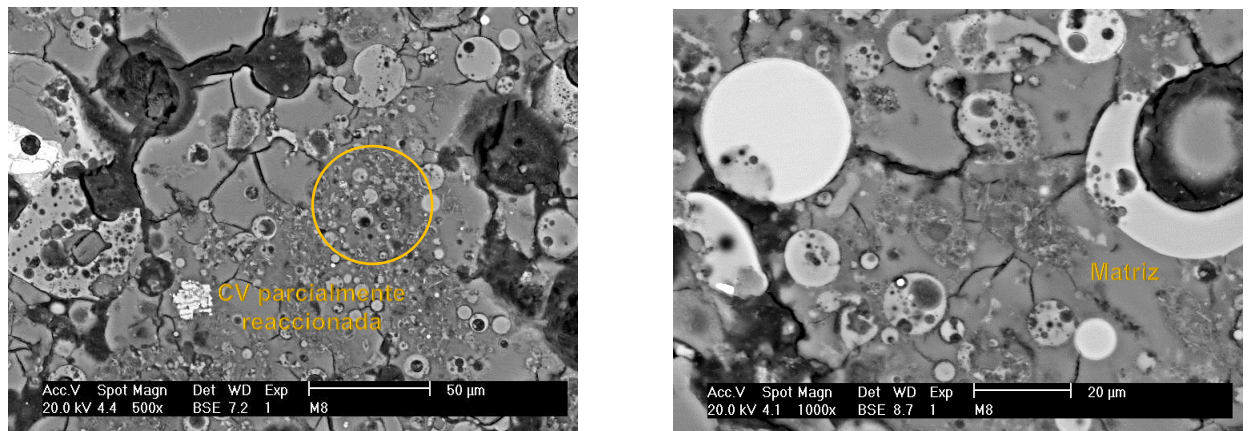


Figura 38. Análisis de MEB y EDS de la muestra referencia M2.

En la figura 39 se muestran las imágenes de la pasta de cemento híbrido M4 a los 28 días de edad, conformada mayormente de ceniza volante (80%), utilizando CSA como reemplazo parcial (20%), activados con hidróxido de sodio y silicato de sodio.

Se observa una microestructura bastante densa y homogénea con partículas de CV en su mayoría, y algunas de CSA distribuidas aleatoriamente en toda la matriz cementante. La buena densificación de la microestructura sugiere un favorable efecto sinérgico entre la CV y el CSA, lo que explica las altas propiedades mecánicas desde edades tempranas, así como una buena evolución en edades tardías[68].

Se observan algunos poros y la presencia de algunas grietas que pueden atribuirse a los métodos de preparación de las muestras, así como al efecto expansivo que tiene el CSA. Además, se observan algunas partículas de CV y CSA mezcladas y parcialmente reaccionadas o en proceso de disolución en estado sólido.



**Figura 39. Análisis de MEB de la pasta de cemento híbrido M4.**

En la figura 40 se muestran las imágenes de la microestructura de la pasta nano-híbrida M7 a los 28 días de edad, muestra conformada por ceniza volante



(80%), CSA (10%), Calcita (7%) y NC (3%), materiales que fueron activados alcalinamente con hidróxido de sodio y silicato de sodio.

En las imágenes se observa una matriz densa con partículas de CV, de caliza, y en menor cantidad de CSA distribuidas en toda la matriz. También se observan algunas partículas parcialmente disueltas o reaccionadas que muestran anillos de reacción. De acuerdo con el análisis de EDS, estas partículas con anillos de reacción corresponden a partículas de CV, CSA y caliza, lo que sugiere que todas las materias primas son susceptibles de reaccionar en estos medios alcalinos. También se pueden observar algunas partículas nanométricas en toda la matriz que corresponden a la nano calcita. Es posible que gran parte de esta nano calcita esté disuelta y forme parte de la matriz cementante, como se confirma con los resultados de EDS.

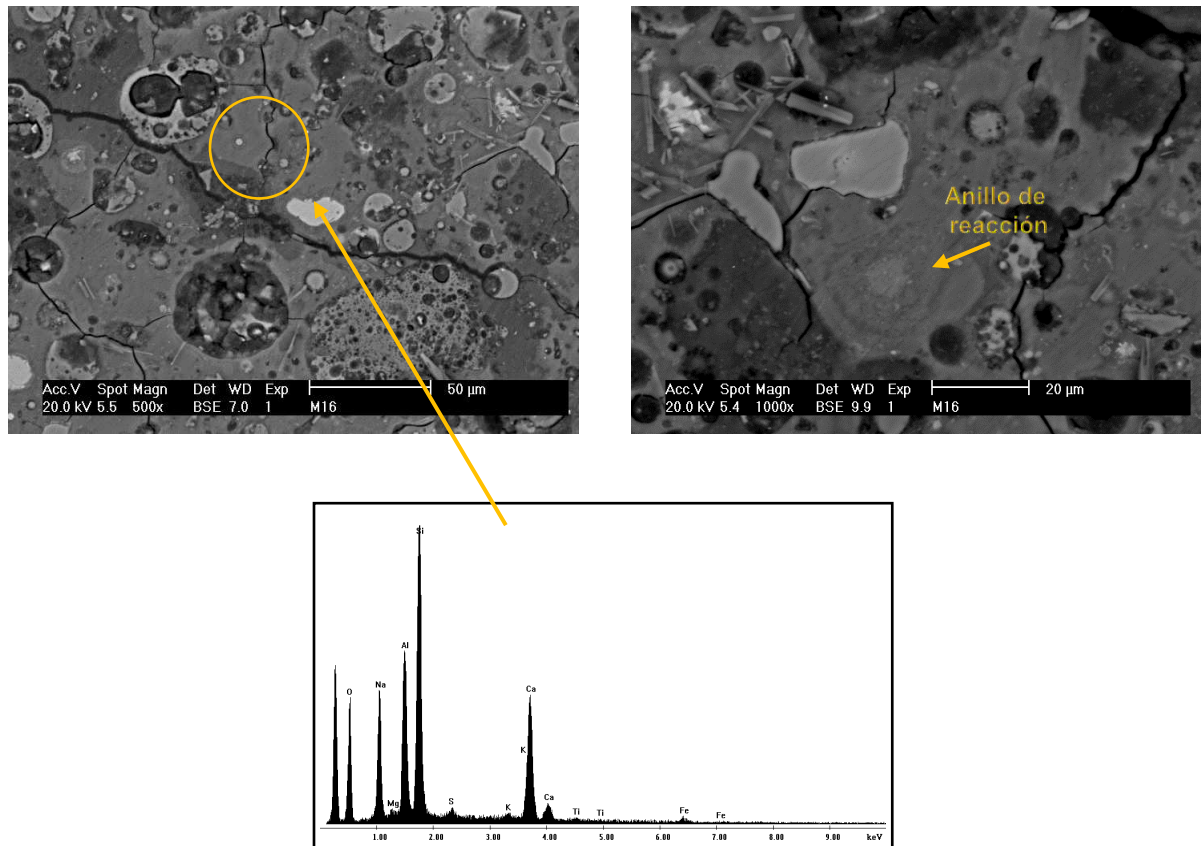
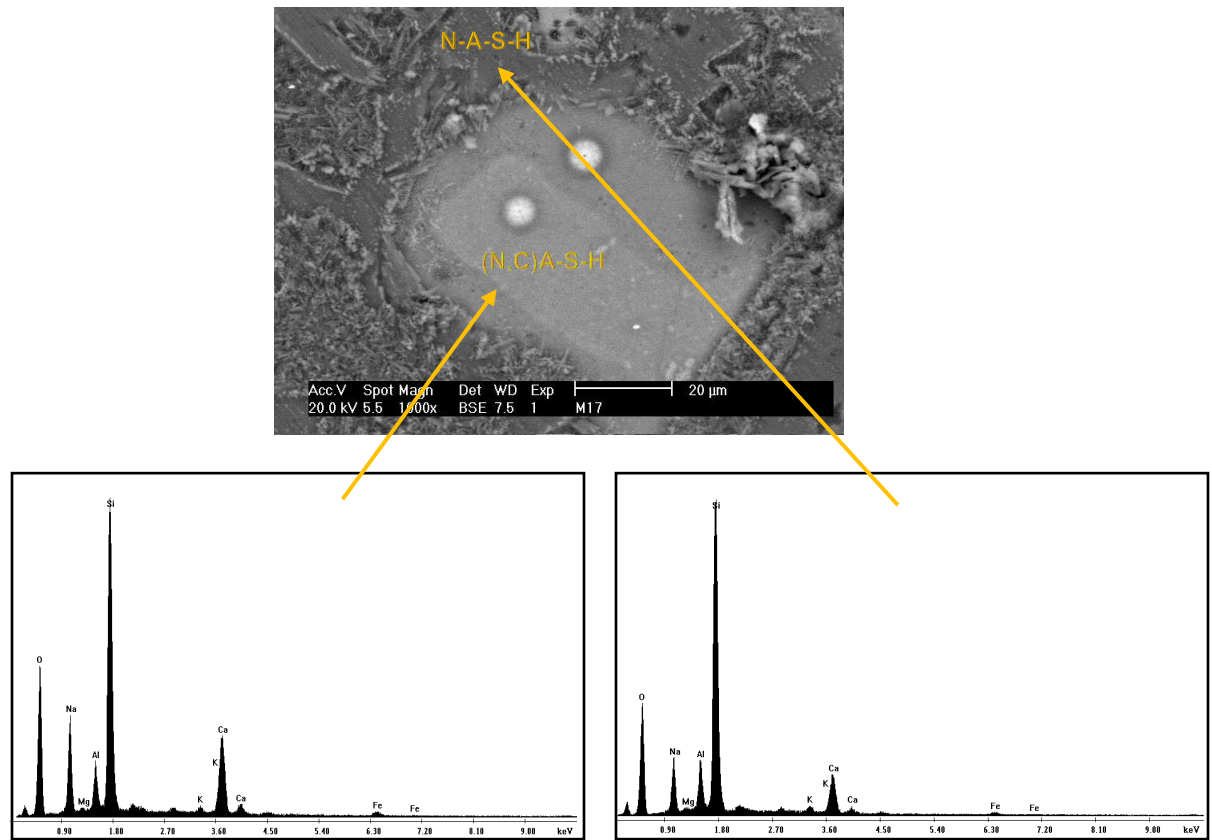


Figura 40. Análisis de MEB y EDS de la muestra M7.

En la figura 41 se muestran las imágenes de la pasta de nano geopolímero M13 a los 28 días de edad, conformada de ceniza volante, utilizando NC como adición (5%), activada alcalinamente con hidróxido de sodio y silicato de sodio. Se observa una matriz densa y homogénea con partículas de CV dispersas en toda la matriz. A diferencia de las demás microestructuras, en este sistema se pueden observar dos tonalidades de matrices, una con una tonalidad gris oscura y otra con tonalidad gris claro. De acuerdo con el análisis de EDS, la matriz con tonalidad gris oscuro está compuesta principalmente de silicio, aluminio y sodio, lo que indica que esta matriz cementante está compuesta principalmente de gel NASH[69]. De acuerdo con Puertas, este gel es característico en los productos de reacción de CV tipo F, activados con silicato de sodio e hidróxido de sodio, como ya se mencionó anteriormente. Por otro lado, el análisis de EDS indicó que la matriz con tonalidad gris claro está compuesta principalmente de silicio, aluminio, calcio y sodio, lo que se puede atribuir a la presencia de gel (N,C)A-S-H en la matriz cementante, en menor cantidad[69]. Estos resultados sugieren que la nano calcita se disuelve en estos medios alcalinos, liberando especies de calcio que posteriormente forman parte de los productos de reacción.





**Figura 41. Análisis de MEB y EDS de la pasta de nano geopolímero a los 28 días de curado.**

## Capítulo 5: Conclusiones.

### 5.1 Caracterización de la materia prima

- ✓ Al tamizar la CV en la malla 200 se estandarizó el tamaño de partícula para incrementar el área superficial de esta materia prima precursora y favorecer las reacciones químicas. Las fases principales de la CV utilizada son el cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), mullita ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), y hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), de los cuales se observó mayor proporción de óxido de silicio y aluminio, respectivamente. La suma de estos óxidos principales es mayor al 70%, lo que indica que se utilizó ceniza volante tipo F y puede ser activada alcalinamente para sintetizar cementos alternativos como los geopolímeros e híbridos. Gran parte de sus partículas tienen una estructura vítrea, cuyas fases pudieron observarse por medio de DRX y FTIR. Por esta última técnica, se observaron las bandas de los enlaces característicos de este material silicoaluminoso, y por MEB se observó su morfología esférica, y comúnmente se observan aglomeraciones de estas partículas.
- ✓ El CSA fue sometido a un proceso de secado y tamizado para evitar que partículas hidratadas se aglomerasen en la matriz cementante. Las fases presentes en este cemento son yeelimita (sulfoaluminato de calcio), belita y anhidrita (sulfato de calcio anhidro). El óxido presente principalmente es el óxido de calcio, y su morfología es irregular-angular.
- ✓ La calcita también fue sometida a un proceso de secado, y su fase principal fue el carbonato de calcio, y se corroboró la presencia de gran cantidad de óxido de calcio. Su morfología es irregular.
- ✓ Las nano partículas de  $\text{CaCO}_3$  (NC) fueron compradas en US-Nano, y contienen trazas de óxido de magnesio de menos de 0.35 %, lo cual

comprueba su alta pureza. Su fase predominante es la calcita, y tiene un tamaño de partícula promedio de 50 nm.

## **5.2 Síntesis de Geopolímeros y mezclas**

- ✓ Ambos tipos de cementos activados presentaron buena trabajabilidad, sin embargo, los sistemas de geopolímero presentaron mejor trabajabilidad que los cementos híbridos sulfoaluminosos, ya que estos últimos contienen cemento sulfoaluminoso en su sistema, el cual actúa como un acelerador del fraguado, aun así, todos los sistemas proporcionaron el tiempo suficiente para ser mezclados, vaciados y vibrados en los moldes.
- ✓ Al variar las relaciones molares de S/A, N/S y H/N, se vieron afectadas algunas propiedades de las muestras, tales como la trabajabilidad, la resistencia a la compresión e incluso la porosidad.
- ✓ La adición de calcita a los sistemas en algunos casos ayudó a mejorar la trabajabilidad, dándole un aspecto más líquido a las mezclas. Ejemplo de esto fueron las muestras de híbridos 80/20 base CV/CSA con adiciones de calcita.
- ✓ La adición de las nanopartículas en la solución alcalina ayudó a su dispersión. Esta medida ayuda a evitar aglomeraciones por baja humectación de las partículas.

## **5.3 Resistencia a la compresión**

- ✓ Los geopolímeros sintetizados presentaron bajas resistencias a la compresión, comparadas con los sistemas de híbridos sulfoaluminosos, principalmente cuando se le agregó calcita en su composición. El aumento de la resistencia de los híbridos sobre los geopolímeros, en general, se atribuye al contenido de CSA que acelera el proceso de

fraguado y favorece a la CV para la formación de los geles NASH y CASH, logrando resistencias mecánicas más altas.

- ✓ Se observó que los geopolímeros y cementos HSA necesitan de temperaturas superiores a la ambiental para fraguar, así como para mejorar su resistencia a la compresión.
- ✓ La resistencia a la compresión de los cementos híbridos es comparable a la del CPO desde edades tempranas (7 días), incluso superior a 28 y 90 días de edad.
- ✓ Todos los sistemas de geopolímero presentaron variaciones en su resistencia mecánica, oscilando entre los 15 y 20 mPa, excepto la muestra que contiene menor porcentaje de nano calcita, la cual aumentó su RC a los 28 y 90 días.
- ✓ Los sistemas de híbridos sulfoaluminosos fueron los que presentaron mejores propiedades mecánicas, y aunque los sistemas que contenían calcita también oscilaban en valores cercanos a las resistencias del CPO, aquellos que contenían sólo CV y CSA fueron los que sobrepasaron estos valores.
- ✓ Los sistemas que contienen adiciones de NC no presentaron una mejora en su resistencia mecánica.

## **5.4 Difracción de rayos X**

- ✓ No se observa la formación de nuevas fases cristalinas, más que las contenidas en la materia prima, de la ceniza volante, como lo es el cuarzo y la mullita, en las reflexiones entre 20 y 35° en todos los sistemas. Esto sugiere que los productos de reacción son amorfos y de corto rango ordenado, apoyando el hecho de que el principal gel formado sea un gel NASH, un gel amorfo. La formación de este gel es lo que genera una la resistencia generada en las muestras hechas a base de ceniza volante tipo F.

- ✓ También se observaron las reflexiones en  $30^\circ$  de la calcita en los sistemas que la contienen, siendo éstas más pronunciadas en los sistemas que tenían mayor proporción.
- ✓ Los cementos híbridos presentaron reflexiones entre  $20$  y  $45^\circ$ , correspondientes a la yeelimita, belita y anhidrita presentes en el cemento sulfoaluminoso, y en  $25^\circ$  las reflexiones de la CV.

### **5.5 Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier.**

- ✓ Mediante FT-IR se observaron las bandas de los diferentes tipos de enlaces presentes en los cementos activados alcalinamente e híbridos sulfoaluminosos que dan lugar a las reacciones de geopolimerización para la formación de los geles NASH y CASH.
- ✓ Se observó que, al activar la CV en presencia del cemento y la calcita, se presentó un corrimiento y la formación de bandas que indican que las especies silico-aluminosas están en disolución con estas materias primas, favoreciendo las reacciones de geopolimerización, seña del buen efecto sinérgico de las mismas.

### **5.6 Microscopía Electrónica de Barrido.**

- ✓ Por medio de electrones retrodispersados se observó la morfología de las materias primas, así como de las mezclas de los geopolímeros e híbridos sulfoaluminosos base CV con y sin adiciones de nanopartículas de calcita.
- ✓ La microestructura de los cementos activados alcalinamente e híbridos base CV presenta una matriz homogénea con algunas partículas sin reaccionar, además, se puede observar la presencia de los geles NASH Y CASH, responsables del desarrollo de las propiedades mecánicas de las pastas.

- ✓ La matriz cementante de los cementos híbridos está compuesta de silicio, calcio, aluminio y azufre, indicios de la formación de etringita como producto de reacción.

## **5.7 Observaciones y recomendaciones.**

- ✓ La reutilización de los materiales de desecho de la industria, como lo es la CV, representa un área de oportunidad muy amplia para la fabricación de cementos alternativos al cemento portland ordinario para algunas aplicaciones. La ceniza volante que se produce en México puede ser utilizada para la creación de geopolímeros y cementos híbridos, los cuales pueden llegar a tener mayores resistencias a la compresión desde edades tempranas, con el beneficio económico y sustentable que esto representa. Este aporte tecnológico y científico, ofrece a la industria de la construcción un valor agregado a sus procesos y productos comerciales.
- ✓ Las mezclas de ceniza volante y cemento sulfoaluminoso aporta las mejores propiedades mecánicas para la fabricación de cementos híbridos activados alcalinamente, similares e incluso superiores a las del CPO.
- ✓ Se debe tener mucho cuidado con las proporciones utilizadas de cada materia prima para producir estos tipos de cementos, ya que la adición extra de cualquier material puede resultar en cambios en las propiedades mecánicas deseadas.
- ✓ Se recomienda enfriar la solución alcalina a temperatura ambiente, ya que esta es una reacción exotérmica, y libera calor durante su preparación. De esta manera, se puede evitar el aceleramiento de las reacciones que provocan el fraguado rápido, e influyen en la trabajabilidad de las muestras. Esta solución se debe manejar con precaución, ya que el contacto con los álcalis puede representar un riesgo para la salud si no se usa el equipo de seguridad necesario.

- ✓ Las personas o trabajadores que manejarán este tipo de soluciones activadoras de materiales silicoaluminosos deben ser capacitadas para su correcto manejo y disposición de los residuos, pues puede repercutir en su salud y bienestar. De esta manera se evitarán accidentes.
- ✓ El tratamiento térmico fue necesario para algunas muestras, pero hay otras en las que no, por lo cual se deben explorar posibles aplicaciones para las de fraguado rápido, ya que proporcionaron buenas resistencias a la compresión.
- ✓ Se recomienda la aplicación de estos cementos activados alcalinamente e híbridos sulfoaluminosos en el área de los productos prefabricados, en un lugar donde se pueda mantener el control del entorno y sus propiedades para mantener las propiedades mecánicas y químicas ya discutidas en este estudio.
- ✓ La adición de las nano partículas de calcita podría brindar mejores resultados en menores cantidades en los sistemas, obteniendo buenas propiedades mecánicas y mejor trabajabilidad.

## Bibliografía

- [1] M.B. Ali, R. Saidur, M.S. Hossain, A review on emission analysis in cement industries, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 2252–2261. doi:10.1016/j.rser.2011.02.014.
- [2] A.P. I. García-Lodeiro 1, A. Fernández-Jiménez1, Cementos híbridos de bajo impacto ambiental: Reducción del factor clinker., *Rev. ALCONPAT.* (n.d.) 1–17.
- [3] D. Castro, Obtención Y Caracterización De Geopolímeros, Sintetizados a Partir De Ceniza Volante Y Piedra Pómez, Utilizados Para El Desarrollo Y Mejoramiento Del Concreto, *J. Chem. Inf. Model.* 53 (2010) 20–23. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [4] G.D. McLellan, B. C., Williams, R. P., Lay, J., Van Riessen, A., Corder, Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary Portland cement, *J. Clean. Prod.* 19 (2011) 1080–90.
- [5] D.L.Y. Kong, J.G. Sanjayan, K. Sagoe-Crentsil, Factors affecting the performance of metakaolin geopolymers exposed to elevated temperatures, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 824–831. doi:10.1007/s10853-007-2205-6.
- [6] S. Kawashima, P. Hou, D.J. Corr, S.P. Shah, Cement & Concrete Composites Modification of cement-based materials with nanoparticles, *Cem. Concr. Compos.* 36 (2013) 8–15. doi:10.1016/j.cemconcomp.2012.06.012.
- [7] J.L. Provis, J.S.J. van Deventer, *Geopolymers. Structures, Processing, Properties and Industrial Applications*, 2009. doi:10.1533/9781845696382.
- [8] P.J. Davidovits, 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications . Market Trends and Potential Breakthroughs ., in: *Geopolymer 2002 Conf.*, 2002: pp. 1–16. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [9] A. Fernández-Jiménez, Á. Palomo, Properties and uses of alkali cements, *Rev. Ing. Construcción.* 24 (2009) 213–232. doi:10.4067/S0718-50732009000300001.
- [10] Astm, Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use, *Annu. B. ASTM Stand.* (2010) 3–6. doi:10.1520/C0618.
- [11] M.A. Corona Zazueta, *Concretos dosificados con cemento portland y ceniza volante*. Universidad de Sonora. División de Ciencias e Ingeniería., (1997) 20–26.
- [12] A. Palomo, P. Krivenko, I. Garcia-Lodeiro, E. Kavalerova, O. Maltseva, A. Fernández-Jiménez, A review on alkaline activation: new analytical perspectives, *Mater. Construcción.* 64 (2014) e022. doi:10.3989/mc.2014.00314.
- [13] A.M. Poppe, G. De Schutter, Cement hydration in the presence of high filler contents, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 2290–2299. doi:10.1016/j.cemconres.2005.03.008.
- [14] T. Matschei, B. Lothenbach, F.P. Glasser, The role of calcium carbonate in cement hydration, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 551–558.



- doi:10.1016/j.cemconres.2006.10.013.
- [15] M. Ghrici, S. Kenai, M. Said-Mansour, Mechanical properties and durability of mortar and concrete containing natural pozzolana and limestone blended cements, *Cem. Concr. Compos.* 29 (2007) 542–549. doi:10.1016/j.cemconcomp.2007.04.009.
- [16] BS EN 197-1, Cement Part 1: Composition, Specifications and Conformity Criteria for Common Cements: European Committee for Standardization, Br. Stand. (2011) 50. doi:10.3403/30205527U.
- [17] I. Elkhadiri, A. Diouri, A. Boukhari, F. Puertas, T. Vázquez, Obtención de cementos belíticos de sulfoaluminatos a partir de residuos industriales, *Mater. Constr.* 53 (2003) 57–69. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0142007889&partnerID=tZOtx3y1>.
- [18] C.W. Hargis, A. Telesca, P.J.M. Monteiro, Calcium sulfoaluminate (Ye'elimite) hydration in the presence of gypsum, calcite, and vaterite, *Cem. Concr. Res.* 65 (2014) 15–20. doi:10.1016/j.cemconres.2014.07.004.
- [19] F. Sanchez, K. Sobolev, Nanotechnology in concrete - A review, *Constr. Build. Mater.* 24 (2010) 2060–2071. doi:10.1016/j.conbuildmat.2010.03.014.
- [20] F.U.A. Shaikh, S.W.M. Supit, Mechanical and durability properties of high volume fly ash (HVFA) concrete containing calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>) nanoparticles, *Constr. Build. Mater.* 70 (2014) 309–321. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.07.099.
- [21] D. Papias, I.P. Giannopoulou, T. Perraki, Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 301 (2007) 246–254. doi:10.1016/j.colsurfa.2006.12.064.
- [22] M.M. Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A.; and Alonso, Alkali activation of fly ashes: mechanisms of reaction. *Congress of Non-Traditional Cement and Concrete II.*, Univ. Technol. Ed. V. Bil (2005) 1–12.
- [23] D. Khale, R. Chaudhary, Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: A review, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 729–746. doi:10.1007/s10853-006-0401-4.
- [24] G. Kovalchuk, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, Alkali-activated fly ash: Effect of thermal curing conditions on mechanical and microstructural development - Part II, *Fuel.* 86 (2007) 315–322. doi:10.1016/j.fuel.2006.07.010.
- [25] M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, Alkali activation of fly ash. Part III: Effect of curing conditions on reaction and its graphical description, *Fuel.* 89 (2010) 3185–3192. doi:10.1016/j.fuel.2010.03.051.
- [26] Sindhunata, J.S.J. Van Deventer, G.C. Lukey, H. Xu, Effect of curing temperature and silicate concentration on fly-ash-based geopolymerization, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 3559–3568. doi:10.1021/ie051251p.
- [27] A. Palomo, S. Alonso, A. Fernandez-Jiménez, Alkaline Activation of Fly Ashes: NMR Study of the Reaction Products, *J. Am. Ceram. Soc.* 87

- (2004) 1141–1145. doi:10.1111/j.1551-2916.2004.01141.x.
- [28] A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, Alkaline Activation, Procedure for Transforming Fly Ash into New Materials. Part 1: Applications, Proc. World Coal Ash ( ... (2011) 1–14. <http://www.flyash.info/2011/205-Palomo-2011.pdf>.
- [29] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo, J.S.J. Van Deventer, Geopolymer technology: The current state of the art, J. Mater. Sci. 42 (2007) 2917–2933. doi:10.1007/s10853-006-0637-z.
- [30] I.G. Richardson, G.W. Groves, The structure of the calcium silicate hydrate phases present in hardened pastes of white Portland cement/blast-furnace slag blends, J. Mater. Sci. 32 (1997) 4793–4802. doi:10.1023/A:1018639232570.
- [31] S. Alonso, A. Palomo, Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: Influence of temperature, activator concentration and solids ratio, Mater. Lett. 47 (2001) 55–62. doi:10.1016/S0167-577X(00)00212-3.
- [32] J.M. Mejía, R. Mejía de Gutiérrez, F. Puertas, Ceniza de cascarilla de arroz como fuente de sílice en sistemas cementicios de ceniza volante y escoria activados alcalinamente, Mater. Construcción. 63 (2013) 361–375. doi:10.3989/mc.2013.04712.
- [33] I. García-Lodeiro, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, D.E. MacPhee, Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram Na<sub>2</sub>O-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, Cem. Concr. Res. 41 (2011) 923–931. doi:10.1016/j.cemconres.2011.05.006.
- [34] I. García Lodeiro, D.E. Macphee, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, Effect of alkalis on fresh C-S-H gels. FTIR analysis, Cem. Concr. Res. 39 (2009) 147–153. doi:10.1016/j.cemconres.2009.01.003.
- [35] I. García Lodeiro, A. Fernández-Jimenez, A. Palomo, D.E. Macphee, Effect on fresh C-S-H gels of the simultaneous addition of alkali and aluminium, Cem. Concr. Res. 40 (2010) 27–32. doi:10.1016/j.cemconres.2009.08.004.
- [36] I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, D.E. MacPhee, Effect of calcium additions on N-A-S-H cementitious gels, J. Am. Ceram. Soc. 93 (2010) 1934–1940. doi:10.1111/j.1551-2916.2010.03668.x.
- [37] C.K. Yip, G.C. Lukey, J.S.J. Van Deventer, The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation, Cem. Concr. Res. 35 (2005) 1688–1697. doi:10.1016/j.cemconres.2004.10.042.
- [38] A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, G. Kovalchuk, L.M. Ordoñez, M.C. Naranjo, Opc-fly ash cementitious systems: Study of gel binders produced during alkaline hydration, J. Mater. Sci. 42 (2007) 2958–2966. doi:10.1007/s10853-006-0585-7.
- [39] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz, The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes, Microporous Mesoporous Mater. 91 (2006) 111–119. doi:10.1016/j.micromeso.2005.11.015.
- [40] M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz, Effect

- of the SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio on the alkali activation of fly ash. Part II: <sup>29</sup>Si MAS-NMR Survey, Microporous Mesoporous Mater. 109 (2008) 525–534. doi:10.1016/j.micromeso.2007.05.062.
- [41] P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, S.W. Mallicoat, W.M. Kriven, J.S.J. Van Deventer, Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 269 (2005) 47–58. doi:10.1016/j.colsurfa.2005.06.060.
- [42] P.V. Krivenko, Alkaline cements: terminology, classification, aspects of durability. Proceed 10th Congress on the Chemistry of Cements., in: 1997: p. iv 046 (Sweden).
- [43] E.K. Krivenko, P.V.; Pushkaryeva, Durability of slag alkaline cement concretes. Budivelnyk Publish. 224. Kiev, Ukraine., (1993).
- [44] J.G.. van Jaarsveld, J.S.. van Deventer, G.. Lukey, The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers, Chem. Eng. J. 89 (2002) 63–73. doi:10.1016/S1385-8947(02)00025-6.
- [45] I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, Variation in hybrid cements over time. Alkaline activation of fly ash-portland cement blends, Cem. Concr. Res. 52 (2013) 112–122. doi:10.1016/j.cemconres.2013.03.022.
- [46] F. Puertas, M. Palacios, H. Manzano, J.S. Dolado, A. Rico, J. Rodríguez, A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements, J. Eur. Ceram. Soc. 31 (2011) 2043–2056. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.04.036.
- [47] G.W.. D. Richardson, I. G.; Brough, A. R.; Groves, C. M., The Characterisation of Hardened Alkali- Activated Blast-Furnace Slag Pastes and the Nature of the Calcium Silicate Hydrate (C-S-H)., Sci. Direct. Cem. Concr (1994) 813–829. [http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846\(94\)90002-7](http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(94)90002-7).
- [48] A.P. L. Fernández-Carrasco, A. Fernández-Jimenez, Alkali activation of “Pozzolan - Calcium Aluminate Cement” Mixtures., n.d.
- [49] J.G.S. Van Jaarsveld, J.S.J. Van Deventer, L. Lorenzen, The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications, Miner. Eng. 10 (1997) 659–669. doi:10.1016/S0892-6875(97)00046-0.
- [50] P. Zhang, Y. Zheng, K. Wang, J. Zhang, A review on properties of fresh and hardened geopolymer mortar, Compos. Part B Eng. 152 (2018) 79–95. doi:10.1016/j.compositesb.2018.06.031.
- [51] Rolando Enrique González Acuña., Caracterización de geopolímeros base ceniza volante y escoria granulada de alto horno., Universidad Autónoma de Nuevo León., 2012.
- [52] Sindy Sofía Suárez Silgado, Mezclas binarias y ternarias basadas en cenizas volantes. Influencia del activador sobre la formación de fases y resistencias mecánicas., Universitat Politècnica de Catalunya., 2010.
- [53] F.B. Reig, J.V.G. Adelantado, M.C.M. Moya Moreno, FTIR quantitative analysis of calcium carbonate (calcite) and silica (quartz) mixtures using the constant ratio method. Application to geological samples, Talanta. 58

- (2002) 811–821. doi:10.1016/S0039-9140(02)00372-7.
- [54] K. Scrivener, R. Snellings, B. Lothenbach, *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*, 2016. doi:10.7693/wl20150205.
- [55] M. Horgnies, J.J. Chen, C. Bouillon, Overview about the use of fourier transform infrared spectroscopy to study cementitious materials, *WIT Trans. Eng. Sci.* 77 (2013) 251–262. doi:10.2495/MC130221.
- [56] I. De la Cruz, T. Vazquez, O. Fernandez Peña, Sulfatos en el cemento Portland y su incidencia sobre el falso fraguado: Estado actual del conocimiento, *Mater. Construcción*. (1983) 43–55.
- [57] G.L.T. Jonathan L. Bass, Anion Distributions in Sodium Silicate Solutions. Characterization by  $^{29}\text{Si}$  NMR, Infrared Spectroscopy, and Vapor Phase Osmometry., *J. Chem. Inf. Model.* (1997) pp 10638–1064.
- [58] J.S.J. van D. C.A. Rees, J.L. Provis, G.C. Lukey, Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Analysis of Fly Ash Geopolymer Gel Aging, *J. Am. Chem. Soc.* 23 (2007).
- [59] L. Baladrán, Síntesis de geopolímeros mediante diferentes precursores. FIME-UANL. 2011, n.d.
- [60] J.S.J. van D. J.L. Provis, G.C. Lukey, Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? — A reexamination of existing results, *Chem. Mater.* 17 (12) 3075–3085., (2005).
- [61] M.P. Amalia Jiménez, Incorporación de Se ( VI ) en Etringita, *Rev. La Soc. Española Mineral.* 6 (2010) 127–128.
- [62] F.P. M. Torres-Carrasco, Alkaline activation of different aluminosilicates as an alternative to Portland cement: alkali activated cements or geopolymers., *Rev. Ing. Construcción RIC.* 32 (2017) 5–12.
- [63] O. Burciaga-Díaz, J.I. Escalante-García, R.X. Magallanes-Rivera, Resistencia a la compresión y evolución microestructural de geopolímeros base metacaolín expuestos a alta temperatura, *Rev. ALCONPAT.* (2015) 58–73. [http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S2007-68352015000100006&lang=pt](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2007-68352015000100006&lang=pt).
- [64] L.H.J. Martin, B. Lothenbach, E. Tschopp, C.J. Müller, F. Winnefeld, Blending calcium sulfoaluminate cement with fly ash, 14th Int. Congr. Chem. Cem. (2015). <http://www.iccc2015beijing.org/dct/page/1>.
- [65] M.J. Sánchez-Herrero, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, C4A3S $\bar{3}$  hydration in different alkaline media, *Cem. Concr. Res.* 46 (2013) 41–49. doi:10.1016/j.cemconres.2013.01.008.
- [66] F. Winnefeld, B. Lothenbach, Hydration of calcium sulfoaluminate cements - Experimental findings and thermodynamic modelling, *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 1239–1247. doi:10.1016/j.cemconres.2009.08.014.
- [67] E.-G.J.I. Burciaga-Díaz O., Gómez-Zamorano L.Y., Influence of the longterm curing temperature on the hydration of alkaline binders of blast furnace slag-metakaolin., *Constr. Build. Mater.* (n.d.).
- [68] S.W. Tang, H.G. Zhu, Z.J. Li, E. Chen, H.Y. Shao, Hydration stage identification and phase transformation of calcium sulfoaluminate cement at early age, *Constr. Build. Mater.* 75 (2015) 11–18. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.11.006.

- [69] I. Garcia-Lodeiro, O. Maltseva, A. Palomo, A. Fernandez-Jimenez, Hybrid Alkaline Cements. Part I: Fundamentals, *Rev. Rom. Mater. J. Mater.* 42 (2012) 330–335.