



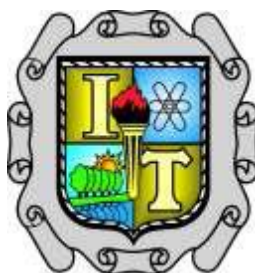
EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



Instituto Tecnológico de Saltillo

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE SALTILLO

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



**“CEMENTOS DE CALIZA – METACAOLÍN-VIDRIO RECICLADO
ACTIVADOS QUÍMICAMENTE; ESTUDIO DE PROPIEDADES
MECÁNICAS Y CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL”**

TESIS

QUE PRESENTA:

M. C. ROCÍO GUADALUPE NAVARRO LEAL

PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

DIRIGIDA POR:

Dr. Oswaldo Burciaga Díaz
Director

Dra. Marisol Gallardo Heredia
Codirector

SALTILLO, COAHUILA, MÉXICO.

NOVIEMBRE 2025



Instituto Tecnológico de Saltillo
Saltillo, Coahuila, **20/AGOSTO/2025**

**DR. JORGE ALBERTO RAMOS
OLIVEIRA JEFE DE LA DIVISIÓN
DE ESTUDIOS DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN PRESENTE.**

Los que suscribimos, integrantes del Comité Tutorial nombrados para dar seguimiento y examinar el manuscrito de la tesis titulada:

**"CEMENTOS DE CALIZA – METACAOLÍN-VIDRIO RECICLADO ACTIVADOS
QUÍMICAMENTE; ESTUDIO DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y CARACTERIZACIÓN
MICROESTRUCTURAL"**

Que presenta la candidata al Grado de DOCTOR EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA:

"ROCÍO GUADALUPE NAVARRO LEAL"

Reunidos para tal efecto, y después de intercambiar opiniones, manifestamos nuestra aceptación a dicho trabajo en virtud de que satisface los requerimientos técnicos, científicos y de redacción que requiere el nivel del grado a obtener, ya que se han realizado las correcciones que cada uno en particular consideró pertinentes.
Por tal motivo este Comité autoriza la presentación e impresión del manuscrito de tesis en mención.

**ATENTAMENTE
"EL COMITÉ TUTORIAL DE TESIS"**

**Dr. Oswaldo Burciaga Díaz
DIRECTOR DE TESIS**

**Dra. Marisol Gallardo Heredia
CODIRECTORA DE TESIS**

**Dra. Perla Janet Reséndiz Hernández
SINODAL**

**Dr. José Alonso Díaz Guillén
SINODAL**

**Dr. Ricardo Xicoténcatl Magallanes Rivera
SINODAL**

Bld. Venustiano Carranza No. 2400, Col. Tecnológico,
C.P. 25280 Saltillo, Coahuila. Tel: 844 288-94-60
www.salttillo.tecnm.mx



2025
Año de
**La Mujer
Indígena**





LICENCIA DE USO OTORGADA POR Rocío Guadalupe Navarro Leal, de nacionalidad Mexicana mayor de edad, con domicilio ubicado en 2 de abril 659-1 Provivienda, C.P. 25020, Saltillo, Coahuila, en mi calidad de titular de los derechos patrimoniales y morales y autor de la tesis denominada “Cementos de caliza-metacaolín-vidrio reciclado activados químicamente; estudio de propiedades mecánicas y caracterización microestructural”, en adelante **“LA OBRA”** quien para todos los fines del presente documento se denominará **“EL AUTOR Y/O EL TITULAR”**, a favor del Instituto Tecnológico de Saltillo del Tecnológico Nacional de México, la cual se registrará por las cláusulas siguientes:

PRIMERA –OBJETO: **“EL AUTOR Y/O TITULAR”**, mediante el presente documento otorga al Instituto Tecnológico de Saltillo del Tecnológico Nacional de México, licencia de uso gratuita e indefinida respecto de **“LA OBRA”**, para almacenar, preservar, publicar, reproducir y/o divulgar la misma, con fines académicos, por cualquier medio en forma física y a través del repositorio institucional y del repositorio nacional, éste último consultable en la página: (<https://rinacional.tecnm.mx/>).

SEGUNDA - TERRITORIO: La presente licencia se otorga, de manera no exclusiva, sin limitación geográfica o territorial alguna, de manera gratuita e indefinida.

TERCERA -ALCANCE: La presente licencia contempla la autorización para formato uso de **“LA OBRA”** en cualquier formato o soporte material y se extiende a la utilización, de manera enunciativa más no limitativa a los siguientes medios: óptico, magnético, electrónico, virtual (red), mensaje de datos o similar conocido por conocerse.

CUARTA – EXCLUSIVIDAD: La presente licencia de uso aquí establecida no implica exclusividad en favor del Instituto Tecnológico de Saltillo; por lo tanto, **“EL AUTOR Y/O TITULAR”** conserva los derechos patrimoniales y morales de **“LA OBRA”**, objeto del presente documento.

QUINTA – CRÉDITOS: El Instituto Tecnológico de Saltillo y/o el Tecnológico Nacional de México reconoce que el **“AUTOR Y/O TITULAR”** es el único, primigenio y perpetuo titular de los derechos morales sobre **“LA OBRA”**; por lo tanto, siempre deberá otorgarle los créditos correspondientes por la autoría de la misma.

SEXTA – AUTORÍA: **“EL AUTOR Y/O TITULAR”** manifiesta ser el único titular de los derechos de autor que derivan de **“LA OBRA”** y declara que el material objeto del presente fue realizado por él, sin violentar o usurpar derechos de propiedad intelectual de terceros; por lo tanto, en caso de controversia sobre los mismos, se obliga a ser el único responsable.

Dado en la Ciudad de Saltillo, Coahuila, a los 06 días del mes de noviembre de 2025.

“EL AUTOR Y/O TITULAR”

“EL INSTITUTO TECNOLÓGICO DE SALTILLO”

ROCÍO GUADALUPE NAVARRO LEAL

M.I.D. ANIA GUADALUPE SÁNCHEZ RUIZ





Instituto Tecnológico de Saltillo

Saltillo, Coahuila, 06/Octubre/2025
OFICIO No. DEPI/142/2025

**C. ROCÍO GUADALUPE NAVARRO LEAL
CANDIDATA AL GRADO DE DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
PRESENTE**

Por este conducto tengo el agrado de comunicarle que el Comité Tutorial nombrado para dar seguimiento a su trabajo de tesis, titulado **"Cementos de caliza-metacaolín-vidrio reciclado activados químicamente; estudio de propiedades mecánicas y caracterización microestructural"**, ha informado a esta División de Estudios de Posgrado e Investigación que su trabajo satisface los elementos técnicos y científicos necesarios. Así mismo, se cuenta en esta División con las evidencias de que Usted cumple con los requisitos académicos necesarios para la presentación de este trabajo. Por lo anterior, **se le autoriza a que proceda con la Impresión Definitiva de su trabajo de tesis.**

Deseándole el éxito en el logro de sus metas y sus aspiraciones profesionales, reciba un cordial saludo.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica®

**DR. JORGE ALBERTO RAMOS OLIVEIRA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

ccp. Archivo
ccp. Departamento de Servicios Escolares



2025
Año de
**La Mujer
Indígena**

Blvd. Venustiano Carranza No. 2400, Col. Tecnológico,
C.P. 25280 Saltillo, Coahuila. Tel: 844 288-94-60
www.salttillo.tecnm.mx

DEDICATORIA

El presente documento está dedicado a esa fuente de profunda inspiración que nos permite tener nuevas experiencias, las cuales forjan nuestro carácter y que a su vez nos otorgan el presente de la curiosidad para tener la necesidad de responder a múltiples cuestionamientos a lo largo de la vida, lo que considero la base para el inicio de todo desarrollo científico. Esperando que a su vez pueda inspirar a las futuras generaciones a ampliar las fronteras del conocimiento.

Dedico el presente trabajo a mi familia, mis padres Teresa y Joaquín y mi hermana Teresita, por el gran apoyo y paciencia que me brindaron durante este período de estudios y ser mi fuerza durante estos años de trabajo.

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Tecnológico de Saltillo por brindarme las facilidades para la elaboración de esta tesis, los apoyos académicos, administrativos, así como las instalaciones prestadas.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT), ahora Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI) por el apoyo económico otorgado.

Al Dr. Oswaldo Burciaga Díaz y la Dra. Marisol Gallardo Heredia, director y codirectora de tesis, por compartirme sus invaluable experiencias en el campo de la investigación, transferirme sus conocimientos e incentivar a formarme como una investigadora de primer nivel y sobre todo por la paciencia, apoyo y amistad recibidos, ya que sin su orientación habría sido imposible concluir con éxito este trabajo.

A mis sinodales, el Dr. Ricardo Xicoténcatl Magallanes Rivera, la Dra. Perla Janet Reséndiz y el Dr. José Alonso Díaz Guillén, por el tiempo brindado, ya que con las recomendaciones realizadas me motivaron a desarrollar los conocimientos necesarios para llevar a cabo de manera eficiente el presente trabajo de investigación.

A mis compañeros del departamento de posgrado e investigación con quienes además de compartir conocimientos durante el desarrollo de diversos proyectos estudiantiles, se ha forjado una agradable amistad.

ÍNDICE

RESUMEN.....	I
ABSTRACT.....	III
OBJETIVO GENERAL.....	V
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	V
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. MARCO TEÓRICO.....	4
2.1 Cemento Portland (CP).....	4
2.2 Materiales alternativos al CP	5
2.3 Cementos activados alcalinamente (CAA).....	5
2.4 Caliza (CZ).....	9
2.5 Metacaolín (MK).....	13
2.6 Vidrio (VD).....	15
2.7 Reacciones álcali-sílice (RAS).....	16
2.8 Cementos base caliza-metacaolín	17
2.9 Activantes alcalinos en CAA.....	17
2.10 Activación alcalina en materiales que sustituyen al CP.....	19
2.11 Método de Taguchi en el diseño de experimentos	20
2.12 Análisis de varianza (ANOVA).....	20
3. PROCEDIMIENTO	22
3.1 Metodología propuesta	22
3.3 Materiales.....	28
3.4 Técnicas de caracterización empleadas	29
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	33
4.1 Etapa I. Caracterización de materias primas.	33
4.2 Etapa II. Estudio de pastas.....	39
4.3 Etapa III. Estudio de morteros.	80
5. CONCLUSIONES.....	88
6. FUENTES DE INFORMACIÓN.....	90
7. ANEXOS.....	104
7.1 Artículo publicado en revista indexada	104

7.2 Actividades de divulgación.....	105
7.3 Incorporación al SEIC.	118
7.4 Constancia de nivel del idioma inglés.....	119

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2. 2. Clasificación Dunham de rocas carbonatadas[44]	11
Tabla 3. 1 Factores y niveles generales para la etapa preliminar.....	23
Tabla 3. 2 Factores y niveles generales para desarrollo de pastas.....	23
Tabla 3. 3 Diseño de experimentos para desarrollo de pastas CZ-MK-VD.....	24
Tabla 3. 4 Formulaciones de pastas fabricadas con caolín de alta pureza (MKI) y baja pureza (MKN).	25
Tabla 3. 5 Factores y niveles generales para el estudio de morteros.....	27
Tabla 3. 6 Formulaciones de morteros fabricados con caolín de alta pureza (MKI) y baja pureza (MKN).	27
Tabla 3. 7 Identificación de materias primas.	29
Tabla 4. 1 Valores de densidad y finura de las materias primas.	33
Tabla 4. 2 Composición química por FRX de materias primas.	34
Tabla 4. 3 Valores de RC de pastas seleccionadas MKI a 360 días.	40
Tabla 4. 4 Análisis de varianza para los cuadros experimentales MKI.....	42
Tabla 4. 5 Promedio de proporciones atómicas por EDS, en muestras seleccionadas MKI a 28 días.	57
Tabla 4. 6 Valores de densidad, emisiones de CO ₂ , energía asociada y costo de materias primas en cementos ternarios.....	62
Tabla 4. 7 Valores de RC de pastas seleccionadas MKN a 360 días.....	65
Tabla 4. 8 Análisis de varianza para los cuadros experimentales MKN.	68
Tabla 4. 9 Promedio de proporciones atómicas por EDS, en muestras seleccionadas MKN a 360 días.	78
Tabla 4. 10 Resultados más altos de RC en morteros.....	81
Tabla 4. 11 RC de los morteros estudiados a distintas etapas de curado en los medios de inmersión.	83

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2. 1. Clasificación de CAA por su contenido de Ca[28].	6
Figura 2. 2 C-A-S-H en cementos de escoria activada por álcalis, modelo estructural propuesto [30].....	7
Figura 2. 3. Modelo estructural propuesto para geles del tipo N-A-S-H	8

Figura 3. 1. Diagrama de flujo de la metodología propuesta.	22
Figura 3. 2 Esquema de las caras de probeta, para ensayo de compresión.	29
Figura 4. 1 Resultados de análisis térmico gravimétrico (a y b) y derivada del peso (c y d) para materias primas.....	35
Figura 4. 2 Patrones DRX, para materias primas. C= calcita (CaCO_3), A= anatasa (TiO_2), Q= cuarzo, T= Tridimita, X=Cristobalita (SiO_2).	36
Figura 4. 3 Morfología de las materias primas a) Caliza, b) Vidrio, c) KI, d)MKI, e)KN y f)MKN.....	38
Figura 4. 4 Resistencia a la compresión y desviación estándar de pastas MKI analizadas.	41
Figura 4. 5 Gráficas señal/ruido para formulaciones con MKI a distintas etapas de curado....	43
Figura 4. 6 Resistencia a la compresión y desviación estándar de formulación para validación MKI.	43
Figura 4. 7 Relación señal ruido para pastas ternarias como una función de Na_2O y Ms.	45
Figura 4. 8 Curvas de análisis térmico gravimétrico(a-c) y derivada del peso (d-f) para muestras seleccionadas formuladas con MKI.	47
Figura 4. 9 Pérdidas de peso producidas por la evaporación de agua enlazada en los productos de reacción (a) y por la descomposición de CaCO_3 (b), formulaciones con MKI....	49
Figura 4. 10 Patrones DRX sistemas seleccionados MKI a diferentes etapas de curado: A=anatasa (TiO_2), C=Calcita (CaCO_3), Q=cuarzo (SiO_2).	52
Figura 4. 11 Microestructuras por electrones retrodispersados (500X) y composición química de formulaciones seleccionadas MKI, a 28 días de curado.	54
Figura 4. 12 Diagramas de composición ternaria (% at.) de productos de reacción de pastas seleccionadas a diferentes edades de curado.	56
Figura 4. 13 Espectros FT-IR de pasta MKI seleccionada y materias primas.	59
Figura 4. 14 Deconvolución de espectros ^{29}Si MAS-RMN de pastas a) 20-30-50-8-1.2, b) 30-30-40-10-0.8 y c) abundancia relativa de señales Qn en ambas formulaciones.....	61
Figura 4. 15 a) Emisiones CO_2 , b)Consumo de energía y c)Costos vs RC de pastas ternarias comparadas con un CP de referencia.	64
Figura 4. 16 Resistencia a la compresión y desviación estándar de pastas MKN analizadas.	67
Figura 4. 17 Gráficas señal/ruido para formulaciones con MKN a distintas etapas de curado.	69
Figura 4. 18 Resistencia a la compresión y desviación estándar de formulaciones para validación.....	69
Figura 4. 19 Curvas de análisis térmico gravimétrico y derivada del peso para muestras seleccionadas formuladas con MKN.....	70
Figura 4. 20 Pérdidas de peso producidas por la evaporación de agua enlazada en los productos de reacción (a) y por la descomposición de CaCO_3 (b) formulaciones con MKN.....	72

Figura 4. 21 Patrones DRX sistemas seleccionados MKN. X=cristobalita, C= calcita, Q= cuarzo.	74
Figura 4. 22 Microestructuras por electrones retrodispersados (500X) y composición química de formulaciones seleccionadas MKN, a 28 días de curado.....	76
Figura 4. 23 Diagrama de composición ternaria (% at.) de productos de reacción de pastas MKN seleccionadas a 360 días de curado.	78
Figura 4. 24 Espectros FT-IR de pasta MKN seleccionada y materias primas.	80
Figura 4. 25 Resistencia a la compresión y desviación estándar de morteros analizados.....	82
Figura 4. 26 Resistencia a la compresión y desviación estándar de morteros sometidos a inmersión: a)H ₂ O, b)HCl y c)Na ₂ SO ₄	85
Figura 4. 27 Muestras de morteros a diferentes edades de inmersión.....	86
Figura 4. 28 Patrones de difracción para sales precipitadas: q=Thenardita (Na ₂ SO ₄), Q= cuarzo (SiO ₂), H= halita (NaCl).	87

ABREVIATURAS (EN ORDEN ALFABÉTICO)

a/c:	Relación agregado cementante
a/s:	Relación agua-sólido.
ASR:	Reacciones álcali sílice.
CAA:	Cementos activados alcalinamente.
CP:	Cemento Portland.
CZ:	Caliza.
K:	Caolín.
KI:	Caolín de alta pureza.
KN:	Caolín de baja pureza.
m:mm:	Relación material-medio de molienda.
MCS:	Materiales cementantes suplementarios.
MK:	Metacaolín.
MKI:	Metacaolín de alta pureza.
MKN:	Metacaolín de baja pureza.
Ms:	Módulo de agente activante, relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$.
RC:	Resistencia a la compresión.
SSL:	Silicato de sodio líquido comercial.
VD:	Vidrio, reciclado sodo-cálcico.

Nomenclatura utilizada para las formulaciones

20-10-70-4-0.8
↑ ↑ ↑ ↑ ↑
%CZ %MKI/N %VD %Na₂O Ms

%CZ:	Porcentaje de caliza contenido en la formulación.
%MKI/N:	Porcentaje de metacaolín alta pureza/baja pureza contenido en la formulación.
%VD:	Porcentaje de vidrio contenido en la formulación.
%Na₂O:	Porcentaje de Na ₂ O contenido en la formulación.
Ms:	Módulo de agente activante, relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ en la formulación.

RESUMEN

Se investigaron cementos ternarios a base de caliza (CaCO_3 , CZ), metacaolín de alta y baja pureza ($2\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, MKI/MKN) y vidrio reciclado de tipo sodo-cálcico (SiO_2 - CaO - Na_2O , VD); evaluando los mecanismos de reacción, productos formados, la viabilidad de utilizar un activante alcalino líquido base SiO_2 (SSL) así como su efecto sobre las propiedades mecánicas y microestructura de pastas y morteros.

El documento se divide en 8 secciones que incluyen 7 capítulos y 1 sección previa en la cual se incluyen los objetivos de la investigación. Los capítulos 1 y 2 presentan la introducción y revisión literaria relevante para el estudio; en el capítulo 3 se describe el procedimiento del desarrollo experimental; en el capítulo 4 son descritos los resultados que se obtuvieron por diferentes técnicas de caracterización. Los capítulos 5 y 6 corresponden a las conclusiones e información de fuentes consultadas.

El desarrollo experimental se realizó en III etapas de trabajo:

- En la etapa I, se acondicionaron y caracterizaron las materias primas determinando las condiciones de calcinación de los minerales para la obtención de metacaolín de alta ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.4$) y baja pureza ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.5$). Mediante el método Taguchi se establecieron las condiciones experimentales óptimas. El objetivo fue maximizar las propiedades mecánicas de las formulaciones a los 28 días de curado. Desarrollando un cuadro experimental de 16 formulaciones con diferentes proporciones de CZ/MK/VD, % Na_2O , módulo de activante alcalino (Ms), la relación agua/sólidos=0.25-0.30 y el medio de curado en seco (40°C por 24 horas, posteriormente $20^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$).
- En la etapa II se realizó un cuadro experimental para cada tipo de metacaolín (alta y baja pureza) con un estudio extensivo de las formulaciones hasta 360 días. En base a los valores de resistencia a la compresión (RC) a 28 días de curado, se seleccionaron 4 sistemas por cada tipo de metacaolín para su caracterización. Se determinó que la RC incremento con el paso del tiempo como resultado de la formación de productos de reacción amorfos del tipo (C,

N)-A-S-H y gel de sílice que conforman la matriz de las microestructuras y son responsables de las propiedades mecánicas.

- En la etapa III que complementa las anteriores: 2 formulaciones fueron seleccionadas para cada tipo de metacaolín en base a los valores de RC a los 90 días, utilizándolas para elaborar morteros con arena caliza en proporciones de 3:1, 2:1. Sus propiedades mecánicas fueron evaluadas hasta 90 días y se sometieron a estudios de durabilidad en soluciones acidas, básicas y neutras hasta 180 días. Se observó los morteros 2: presentan buena estabilidad. El análisis de las sales precipitadas en las soluciones demuestra que los iones contenidos en el material reaccionaron con el medio acuoso neutralizándolo sin causar una degradación significativa en las muestras, sin embargo, es necesario realizar más pruebas para comprobar su comportamiento a nivel microestructural.

ABSTRACT

Ternary cements based on limestone (CaCO_3 , CZ), high- and low-purity metakaolin ($2\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, MKI/MKN), and recycled soda-lime glass ($\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$, VD) were investigated, evaluating the reaction mechanisms, the products formed, the feasibility of using a SiO_2 -based liquid alkaline activator (SSL), as well as its effect on the mechanical properties and microstructure in pastes and mortars.

The document is divided into 8 sections, including 7 chapters and a preliminary section outlining the research objectives. Chapters 1 and 2 present the introduction and the relevant literature review for the study. Chapter 3 describes the experimental procedure. Chapter 4 presents the results obtained from different characterization techniques. Chapters 5 and 6 cover the conclusions and the references consulted.

The experimental development was carried out in III stages:

- Stage I involved conditioning and characterizing the raw materials, determining the calcination conditions of the minerals to obtain high-purity ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.4$) and low-purity ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.5$) metakaolin. Using the Taguchi method, optimal experimental conditions were established to maximize the mechanical properties of the formulations after 28 days of curing. An experimental matrix of 16 formulations was developed with varying proportions of CZ/MK/VD, $\%\text{Na}_2\text{O}$, alkaline activator modulus (M_s), water-to-solid ratio = 0.25–0.30, and curing environment (40°C for 24 hours followed by $20^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$).
- Stage II involved a separate experimental matrix for each type of metakaolin (high and low purity) with an extensive study of the formulations up to 360 days. Based on the compressive strength (CS) values at 28 days, four systems were selected for each metakaolin type for further characterization. It was determined that CS increases over time due to the formation of amorphous reaction products of the (C, N)-A-S-H type and silica gel, which make up the microstructural matrix and are responsible for the mechanical properties.
- Stage III, which complemented the previous stages, involved selecting two formulations for each type of metakaolin based on CS values at 90 days. These formulations were used to prepare mortars with limestone sand in 3:1 and 2:1

ratio. Their mechanical properties were evaluated up to 90 days, and they were subjected to durability tests in acidic, basic, and neutral solutions for up to 180 days. The 2:1 mortar show good stability. The analysis of the precipitated salts in the solutions shows that the ions contained in the material reacted with the aqueous medium, neutralizing it without causing significant degradation in the samples. However, further tests are necessary to confirm their microstructural behavior.

OBJETIVO GENERAL

Estudiar los mecanismos de reacción, formación de productos de hidratación y propiedades mecánicas de cementos base CaCO_3 -metacaolín-vidrio, analizando el efecto de silicato de sodio líquido en pastas y morteros, en función del tiempo y condiciones de curado.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener y acondicionar las materias primas: caliza (CZ), caolín (K) y vidrio reciclado (VD).
- Calcinar los minerales de alta y baja pureza (750° , 6h) para obtener metacaolín (MKI/MKN).
- Caracterizar las materias primas mediante método de prueba estándar para densidad del cemento hidráulico (ASTM C-188), fluorescencia de rayos X (FRX), finura por método de permeabilidad del aire (Blaine), microscopía electrónica de barrido (MEB/EDS), análisis térmico gravimétrico y diferencial (ATG/ATD) y difracción de rayos X (DRX).
- Determinar las variables experimentales más adecuadas para el estudio: tiempo de mezclado (3 min), temperatura de curado ($40^\circ\text{C}/24\text{h}$, posteriormente $20^\circ\pm 3^\circ\text{C}$), relación agua/sólidos (0.25-0.30) y concentración de activante ($\text{Na}_2\text{O}=4-6-8$ y 10%, $\text{Ms}=0.8-1.0-1.2$ y 1.4).
- Plantear el diseño Taguchi de experimentos, incluyendo factores y niveles determinados por pruebas preliminares (16 formulaciones por cada metacaolín) para maximizar su efecto en el desarrollo de las propiedades mecánicas.
- Desarrollar un estudio extensivo para obtener cementos alternativos de composición ternaria a base de CZ-MK-VD, utilizando metacaolín comercial de alta pureza (MKI) y un mineral nacional de baja pureza (MKN).
- Evaluar el efecto de la concentración del activante alcalino, relación CZ/MK/VD (20-50/10-40/10-70) y temperatura de curado ($40^\circ\text{C}/24\text{h}$, $20^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$) sobre la

resistencia a la compresión en pastas hasta 360 días (MKI hasta 71 MPa, MKN hasta 69 MPa).

- Identificar las 4 formulaciones más adecuadas por MK, para caracterizar sus microestructuras y productos de reacción mediante MEB/EDS, DRX, ATD/ATG, FT-IR y RMN determinando su interacción química.
- Elaborar morteros en base a las dos formulaciones más adecuadas de la etapa II por cada MK.
- Evaluar propiedades mecánicas en los morteros elaborados hasta 90 días en condiciones de curado en seco.
- Evaluar la durabilidad de morteros selectos, expuestos a diferentes medios: neutro (H_2O), ácido y básico (soluciones de HCl y Na_2SO_4) hasta 180 días.

1. INTRODUCCIÓN

El cemento Portland (CP) se considera el material más utilizado en la industria de la construcción, estimando que su consumo a nivel mundial supera los 4.2 billones de ton/año lo que representa una cantidad similar de CO₂ emitido a la atmosfera [1].

Debido al creciente impacto ambiental de esta industria se considera fundamental la búsqueda de cementantes con buenas propiedades mecánicas, químicas y además reduzcan la contaminación generada por los cementos utilizados tradicionalmente.

Entre las alternativas posibles se encuentra la reutilización de desechos o subproductos industriales como materias primas. Estas pueden activarse por medios mecánicos, térmicos o químicos para producir “Eco cementos”[2]. En este sentido, se considera interesante la innovación en el uso de los materiales mediante procesos como la activación alcalina ya que pueden utilizar una amplia variedad de materias primas naturales, subproductos industriales, desechos urbanos e incluso materiales considerados inertes o poco reactivos pueden presentar potencial para usarse como precursores cementantes [3].

Los cementos activados alcalinamente (CAA), se obtienen partiendo de una mezcla de materias primas compuestas principalmente por SiO₂-Al₂O₃ o CaO-SiO₂-Al₂O₃, con un activante alcalino. Ocurre un proceso complejo de reacciones químicas que inician con la disolución para formar una nueva matriz endurecida con propiedades similares o superiores a las del CP[4].

Estos materiales pueden disminuir las emisiones de CO₂ si se comparan con la fabricación de un volumen similar de CP porque no requieren calcinación a alta temperatura [5].

Las propiedades de los CAA son variables pues dependen entre otros parámetros del tipo de catión alcalino, la forma en que el mismo se suministra(hidróxidos, silicatos, sulfatos, carbonatos, etc.) así como la temperatura de curado. Estos parámetros establecen la cinética de disolución de los materiales, así como la microestructura y características de productos de reacción de los cementos [6].

Los materiales que se proponen en este trabajo para obtener CAA son metacaolín (MK), caliza (CZ) y vidrio reciclado (VD). El metacaolín se puede obtener a partir de la calcinación de la arcilla de caolín, un silicoaluminato natural abundante en la corteza terrestre, al usarlo se obtienen productos de reacción geopoliméricos con excelentes propiedades mecánicas y de durabilidad [7]. Sin embargo, el material presenta limitaciones que impiden su aplicación a gran escala como cementante para elaborar pastas, morteros y concretos, principalmente por su alto costo[8]. De modo que la incorporación en sistemas alcalinos de materiales de mayor abundancia y menor costo en sustitución parcial del metacaolín adquiere relevancia.

La caliza mineral (CaCO_3) es una roca sedimentaria, abundante y económica [9]. La CZ se considera un material inerte, sin embargo, se ha reportado que, mediante las condiciones adecuadas de activación, puede participar parcialmente en las reacciones de hidratación formando matrices cementosas en un ambiente alcalino y así formar cementos con buena resistencia [10].

Se han reportado efectos favorables en las propiedades mecánicas, así como en la durabilidad del producto final, usándolo como reemplazo parcial de CP hasta en 35%[11] evidenciando su potencial en la manufactura de cementos alcalinos [12], pero son pocos los reportes sobre el uso de este material en CAA por ello su uso como precursor en adición con otros materiales de desecho resulta interesante para obtener materiales ligantes.

El vidrio es un material amorfo muy versátil, posee características excelentes como: transparencia, baja permeabilidad, además es químicamente inerte [13]. Está disponible en zonas urbanas como desecho sólido; en teoría es posible reciclarlo totalmente, pero tal actividad se registra en una escala menor con respecto a otros productos reutilizados, lo que lo convierte en un pasivo ambiental que en su mayoría permanece confinado [14] por lo tanto también se vuelve interesante utilizarlo para obtener nuevos cementos.

El VD se ha usado como precursor en combinación con el CP [15] de forma limitada, ya que la trabajabilidad y resistencia del concreto podría ser afectada debido al desarrollo de reacciones de expansión destructivas álcali-sílice (ASR) [16]. Sin

embargo, se han desarrollado geopolímeros que incluyen al vidrio como precursor, en materiales libres de CP [17].

Se puede plantear su uso como aporte importante de sílice, ya que su estructura amorfa es muy deseable como precursor de CAA para lograr buena sinergia en combinación con la CZ y el MK.

Considerando lo anterior, en este trabajo de investigación se desarrollaron nuevos cementos con menor impacto ambiental de base CZ-MK-VD. Se propuso que los iones de Ca^{2+} de la caliza (CaCO_3) mineral en conjunto con Al y Si aportados por el metacaolín y vidrio en un medio alcalino de silicato de sodio líquido comercial, favorecen la consolidación de cementos a partir de la precipitación de productos de reacción cementosos del tipo (C, N)-A-S-H de alta resistencia a la compresión y buena durabilidad. Se estudiaron los mecanismos, formación de productos de reacción y microestructuras de los materiales resultantes.

Los resultados determinaron el potencial del uso de la CZ, el VD y MK como precursores cementantes y se propusieron los mecanismos de reacción ocurridos durante el proceso de hidratación de los materiales. Esto permitió obtener información novedosa que se ha publicado en congresos y revistas científicas. Además, se concluye que los cementos propuestos presentan ventajas ambientales, económicas y de consumo energético en comparación de un cemento Portland comercial.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Cemento Portland (CP)

El CP es considerado como un cemento hidráulico ya que su fraguado y endurecimiento ocurren bajo el agua. Se ha estimado que sus orígenes se remontan a las épocas romana y griega, sin embargo, es en el año 1824 cuando se patenta [18]. Su proceso de fabricación inicia con la calcinación de las materias primas; una mezcla de caliza (CaCO_3) y arcillas ricas en SiO_2 a $\approx 1450^\circ\text{C}$. El clínker (producto obtenido tras la calcinación) pasa por un proceso de molienda para posteriormente incorporar yeso y retardar las reacciones de hidratación iniciales evitando así que el cemento fragüe de manera prematura. El clínker de CP está formado por: CaO (60-65%), SiO_2 (22%), Al_2O_3 (5%), Fe_2O_3 (3%) y otros óxidos (3%) [19], incorporados en cuatro fases mineralógicas principales que son químicamente reactivas:

- **Silicato tricálcico** ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, C_3S , Alita): entre 50 y 70%.
- **Silicato dicálcico** ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, C_2S , Belita): entre 15 y 30%.
- **Aluminato tricálcico** ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, C_3A , Fase aluminato): entre 5 y 10%.
- **Ferrito aluminato tetracálcico** ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$, C_4AF): entre 3 y 10%.

Las fases alita y belita reaccionan con el agua formando silicato cálcico hidratado amorfo (C-S-H), un producto con estequiometría variable y relación Ca/Si de 0.7-2, e hidróxido de calcio cristalino (CH) llamado Portlandita. Algunas fases secundarias formadas durante la hidratación del CP también incluyen etringita, monosulfoaluminato de calcio y ferroaluminatos de calcio (C_4AF) [20].

Existe una demanda continua de CP a nivel mundial debido entre otros factores a la abundancia geográfica de la materia prima principal: la piedra caliza. Sin embargo, su fabricación consume gran cantidad de energía durante la calcinación del clínker. Esto representa un 5% del gasto total mundial de energía en la industria [21]. Las emisiones de CO_2 también son considerables además de la contaminación generada por gases como NO_x y SO_x , también partículas durante los procesos de extracción y

procesamiento de las materias primas. La industria del CP ha realizado importantes esfuerzos para reducir las emisiones mediante el uso de pre-calcinadores y filtros [22]. Sin embargo, tales medidas son insuficientes y resulta fundamental encontrar nuevas alternativas para cubrir las necesidades de uso de CP en la industria de la construcción de una forma sustentable.

2.2 Materiales alternativos al CP

Se ha buscado reemplazar parte del clínker de CP con subproductos industriales u otros materiales puzolánicos o suplementarios para obtener cementos compuestos que pueden desarrollar mayor resistencia mecánica que el CP a edades tardías de curado (>90 días) [23].

Por su parte la implementación de cementos-concretos de “concepto verde” tiene como premisa el uso de residuos (industriales, agrícolas, marinos, biorresiduos, desechos municipales, electrónicos, etc.) como agregados o materiales cementantes suplementarios. Su reciclaje ayuda a evitar la sobreexplotación de materias primas naturales, acumulación, contaminación de suelos, entre otros [24]. Algunas opciones de cementos alternativos son los LC³ que consisten de CP + caliza + metacaolín, los cementos híbridos y los CAA. Estos últimos presentan ventajas como menor gasto energético, menores emisiones de CO₂ además de la variedad de materiales naturales y subproductos industriales que pueden utilizarse como materias primas.

2.3 Cementos activados alcalinamente (CAA)

Son materiales que se forman como resultado del ataque alcalino sobre la materia prima rica en aluminosilicato vítreo que se disuelve y forma productos de reacción de composición y estructura variable con respecto al C-S-H generado en la hidratación del CP. Se pueden formar productos secundarios dependiendo de la composición de las materias primas, tipo de activador y concentración del mismo, condiciones de curado, pH, entre otros [25], [26]. Existe una amplia variedad de CAA los que han sido desarrollados a partir de los años 70's, sin embargo, es posible clasificarlos basados en la naturaleza de sus componentes (cuyo sistema base es CaO-SiO₂-Al₂O₃) como

cementos de alto y bajo contenido de calcio (Figura 2. 1), estos a su vez presentan diferentes mecanismos de activación [27].

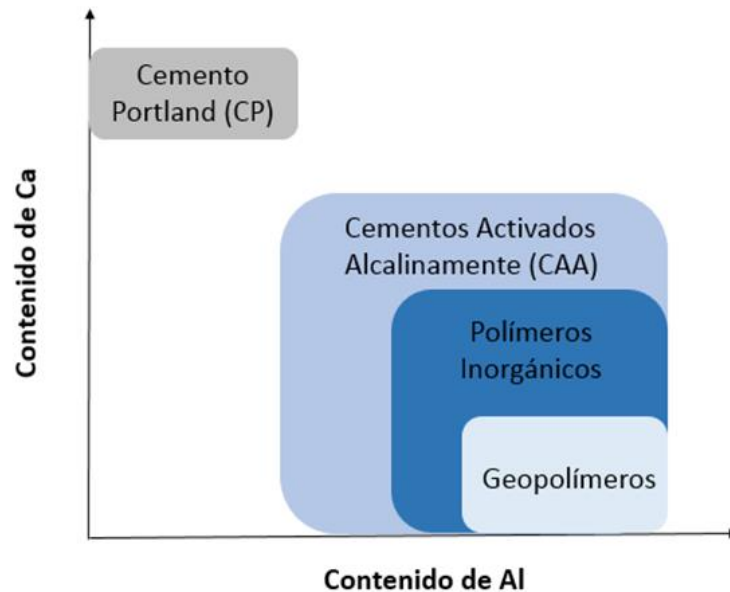


Figura 2. 1. Clasificación de CAA por su contenido de Ca[28].

En el primer modelo $(K, Na)_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ rico en Ca y Si, un material se activa químicamente en condiciones alcalinas moderadas para formar un gel complejo de silicato de calcio hidratado ((C,N)-A-S-H) [29] que contiene Al en los sitios puente de la estructura de tetraedros (Figura 2. 2).

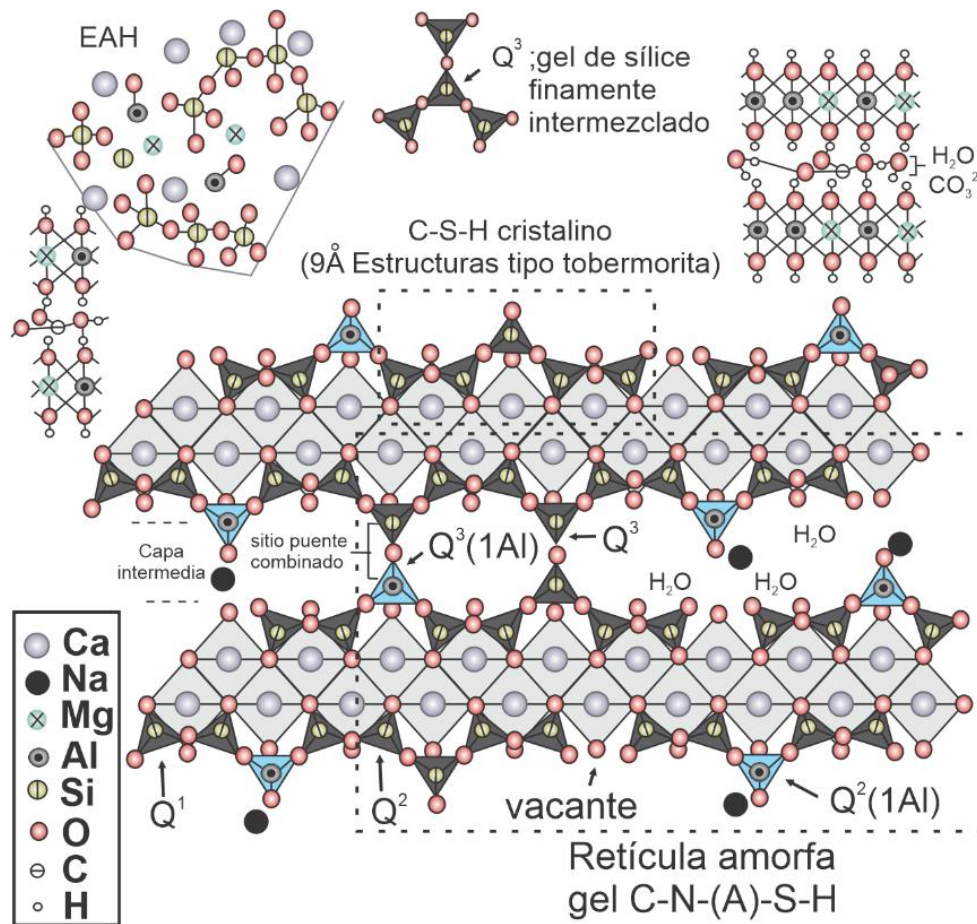


Figura 2. 2 C-A-S-H en cementos de escoria activada por álcalis, modelo estructural propuesto [30].

En el segundo modelo de composición $(K, Na)_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$, el sistema contiene principalmente Al y Si. Los materiales utilizados como materia prima tienen bajo contenido de CaO como por ejemplo el metacaolín. Para iniciar las reacciones se requiere un medio alcalino, así como temperaturas de curado de 20 a 180 °C. Se considera el aluminosilicato hidratado alcalino (N-A-S-H) también llamado geopolímero o polímero inorgánico como el principal producto de reacción. (Figura 2. 3) [31].

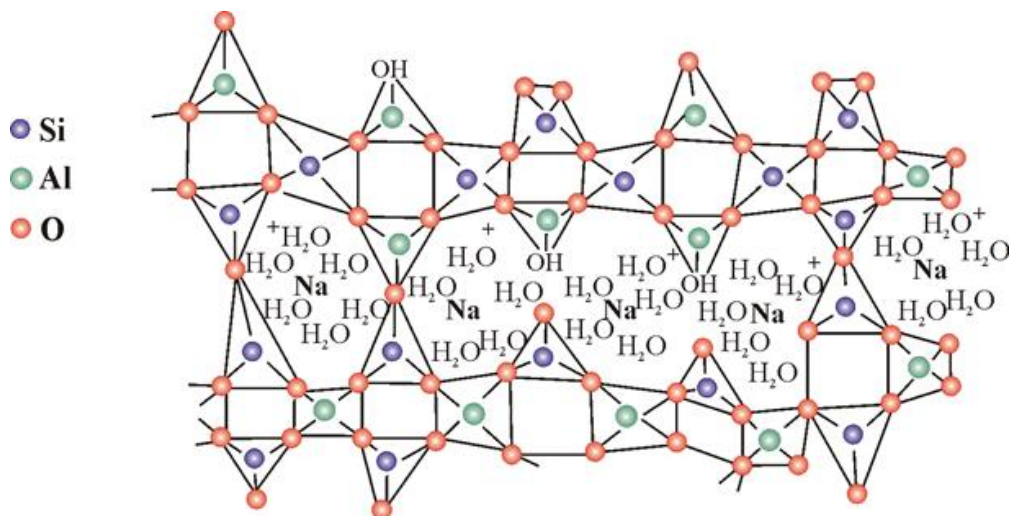


Figura 2. 3. Modelo estructural propuesto para geles del tipo N-A-S-H

Existe un tercer modelo de activación alcalina que se considera como una mezcla de los ya descritos, conocido como alcalino mezclado o híbrido. Se produce como resultado de activar químicamente materiales cuyos contenidos de Al_2O_3 , CaO y SiO_2 > 20%, que se dividen en dos subgrupos: 1.-bajo contenido de clínker de CP con alta proporción de materiales suplementarios (>70%) y 2.- sin contenido de CP. Los productos de reacción que precipitan son complejos y comprenden una mezcla de geles cementosos que incluyen sodio y calcio en su composición [32], [33].

2.3.1 Materias primas susceptibles de activación alcalina

Existe una amplia variedad de materiales que pueden ser susceptibles de activación alcalina entre los cuales se encuentran de origen natural, subproductos industriales, productos de desecho, aluminosilicatos reciclados e incluso una mezcla de estos. Diversas características de los materiales utilizados como su alcalinidad e interacción con los activantes alcalinos afecta los mecanismos de hidratación repercutiendo en sus propiedades mecánicas [34]. Algunos de los más utilizados son:

- **Escoria de alto horno (EAH).** Se utiliza para preparar CAA ricos en calcio. Es un residuo vítreo de la industria del acero formado cuando óxidos ácidos (SiO_2 y Al_2O_3) de la mezcla de arcilla ácida contenida en las cenizas de azufre y mineral de hierro en el coque se combinan con CaO y MgO (óxidos básicos)

presentes en la piedra caliza o dolomita utilizada durante la fusión a 1600 °C para obtener el arrabio, seguido de un enfriamiento brusco a temperaturas > 800 °C. Durante la activación alcalina, la reactividad depende de los contenidos de la fase amorfa (vítrea); en el caso de la EAH se recomiendan valores >90%, también que la superficie específica de 400-600 m² / kg y relación CaO + MgO / SiO₂ superior a 1 (pH básico) para considerarla apta para su uso como materia prima[35].

- **Ceniza volante (CV).** Este subproducto industrial se obtiene en plantas generadoras de energía eléctrica, durante la combustión del carbón mineral. Se clasifica en clase F (<10%CaO) y clase C (>20%CaO) según el contenido de Ca en su composición. Su morfología presenta esferas huecas que en ocasiones contienen esferas más pequeñas. Su composición puede variar dependiendo del proceso de incineración, así como del tipo de carbón empleado. Se ha determinado que la CV - F es la más adecuada para la producción de CAA no obstante debe contener residuos de carbón sin quemar <5%, mientras que sus contenidos de Fe₂O₃ y CaO no deben superar el 10% [36]

Existe una amplia variedad de materiales susceptibles de activación alcalina como metacaolín (el cual se analizará a detalle más adelante), puzolanas, escoria de fósforo, cenizas volantes, desechos de vidrio, etc., [6]. También resulta interesante analizar materiales considerados como inertes con posibilidad de reacción ante los activantes alcalinos como la caliza.

2.4 Caliza (CZ)

La caliza es una roca sedimentaria muy abundante en la corteza terrestre, está formada por “calcita”, la forma mineral del carbonato de calcio (CaCO₃) y otros carbonatos minerales. Tiene una mineralogía simple y sus granos se forman en una diversidad de tamaños y formas [37]. Esta materia prima se ha utilizado considerablemente en la industria de la construcción (agregado en concreto, en morteros y puzolanas, entre otros), la fundición (aglomerante de mena de fierro y

fundente en la fundición - refinación del hierro y otros metales), agroquímicos (acondicionador del suelo para corregir la acidez) y el vidrio (como neutralizante de ácidos en su proceso de fabricación). Sus derivados principales son el cemento, carbonato de calcio y cal (CaO y Ca(OH)_2). Para 2019, en México se produjeron 2.6 millones de ton aproximadamente siendo los principales productores Campeche, Yucatán y Quintana Roo[38].

Coahuila es el sexto productor a nivel nacional con 12, 736,605 ton [39] por tanto regionalmente existe potencial para utilizar caliza como precursor cementante, sin embargo, es necesario sentar las bases científicas para que eso ocurra en un futuro cercano.

2.4.1 Formación y clasificación de la caliza

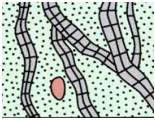
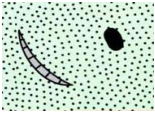
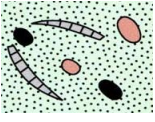
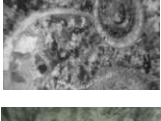
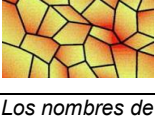
Los carbonatos naturales son sales de ácido carbónico con cationes Ca^{2+} , Mg^{2+} y Fe^{2+} . Durante las eras precámbrica tardía, paleozoica y mesozoica se formaron depósitos de carbonatos por la sedimentación proveniente de organismos biológicos y cambios bioquímicos en el agua provocando la precipitación de calizas (CaCO_3) y dolomitas [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$] [40].

El sedimento carbonatado sobre la superficie de la tierra se conforma principalmente por dos isomorfos de carbonato de calcio: aragonito y calcita. El proceso inicia con reacciones diagenéticas de disolución de conchas de aragonito. La diagénesis se define como todos los cambios biológicos, físicos y químicos experimentados por el material sedimentario durante la deposición (transformación en roca sedimentaria) a condiciones de presión y temperatura relativamente bajas e involucra procesos como reacciones microbianas, disolución mineral y precipitación dentro de la corteza terrestre [41]. Durante el proceso se producen lodos aragoníticos que estructuralmente se reordenan para formar calcita.

En otro proceso las calizas depositadas sufren dolomitización, la dolomita reemplaza al mineral calcita en la roca cuando el agua marina penetra los poros de la caliza por largos periodos de tiempo; al entrar en contacto la calcita incorpora iones Mg en solución y elimina iones Ca libres lo que se puede ejemplificar mediante: $2\text{CaCO}_3 +$

$\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + \text{Ca}^{2+}$ [42]. Los procesos de diagénesis son complejos y existe gran variedad de rocas carbonatadas, sin embargo, se han establecido algunos estándares para su clasificación como el Dunham donde se toma como referencia si son los granos los que soportan el marco general o por el contrario si la roca esta soportada por el lodo [43]. Los porcentajes relativos de barro y granos se usan para generar los grupos principales (Tabla 2. 1).

Tabla 2. 1. Clasificación Dunham de rocas carbonatadas[44]

Término		Descripción
		Boundstone Piedra caliza formada a partir de material esquelético orgánico en la superficie de la tierra (roca de arrecife).
		Mudstone Compuesto con < 10% de granos de micrita.
		Wackestone Compuesto con > 10% de granos de micrita.
		Packstone El espacio entre los granos está total o parcialmente lleno de micrita.
		Grainstone El grano está apoyado en una matriz de micrita insignificante.
		Carbonato cristalino Normalmente incluye la dolomita y el mármol.

Los nombres de las rocas se pueden calificar por tipo de grano (bioclástico, ooidal, etc.).

Por su abundancia, relativo bajo costo y otras características que se estudiarán más adelante, la caliza resulta una materia prima interesante para desarrollar de cementos.

2.4.2 Uso de caliza en cementos

La caliza es utilizada en la calcinación del clínker de CP siendo la principal materia prima, también como agregado grueso y fino que mejora sus propiedades [45]. Existen

investigaciones que concluyen que la incorporación de caliza mejora la hidratación del clinker y reacciona con C_3A en el cemento para producir hemicarbonato (Hc) y monocarbonato (Mc) mejorando las propiedades mecánicas en el CP[46]. Nguyen et al. [47] estudiaron los efectos del polvo de piedra caliza (LP) en pastas de bajo contenido de C, la sustitución de LP al 30% facilitó sitios de nucleación para la formación de CH y C-S-H, exhibiendo una RC mayor que las de la pasta a base de CP, así como emisiones de CO_2 totales y consumos de energía significativamente bajos. En años recientes se han estudiado cementos Portland-Caliza (PLC) los cuales pueden contribuir a reducir las emisiones de CO_2 al disminuir la producción de clinker. García et al. [48] estudiaron PLC con diferentes materiales cementantes suplementarios (MCS) y contenidos de caliza (3-31%), si bien se observó una disminución en las propiedades mecánicas, esta se puede compensar aumentando los periodos de molienda y curado en el PLC para permitir que los MCS reaccionen aumentando la resistencia principalmente en etapas tardías. Lee et al. [49] investigaron PLC con 20% de caliza mecano-químicamente activados, observando que el aumento en el área superficial estabiliza la ettringita, mejorando la hidratación de la ferrita y fomentando la formación de productos de hidratación con mayor densidad, contribuyendo a un incremento significativo en su RC. En la práctica, existen especificaciones que permiten una sustitución en el CP de hasta 5% de caliza lo que apenas afecta negativamente a sus durabilidad y propiedades mecánicas en comparación con el cemento sin caliza [50]. En 2012 [51] la ASTM incluyó en su normativa el sistema binario CP-caliza, con sustitución del 15% debido a los efectos benéficos de la caliza mencionados a continuación.

2.4.3 Efecto de la caliza en el CP

La inclusión de partículas de CZ de tamaño menor a las del CP es conocido como efecto de relleno, e implica que llenaran los espacios entre partículas aumentando la densidad. Esto reduce el requerimiento de agua del concreto aumentando su resistencia a la compresión y durabilidad [52].

La caliza fina proporciona sitios de nucleación los cuales favorecen la precipitación de productos hidratados. El tamaño de partícula, cantidad y morfología superficial influyen en este efecto, sin embargo, no está claro que factores son dominantes para la nucleación, aunque se ha establecido que al disminuir el tamaño de partícula tanto la energía superficial como la capacidad de absorción aumentan [53], [54].

El efecto de disolución (dilución) depende del contenido de partículas en la matriz. Una mayor incorporación de caliza disminuye los productos de hidratación y el contenido de clínker de CP. Muchos estudios confirman que al aumentar la cantidad de caliza se requiere mayor hidratación en el CP. Observando que al agregar caliza gruesa aumenta la porosidad y al agregar caliza con partículas similares al CP el tamaño promedio de poro en las mezclas no cambia significativamente en comparación con una muestra de control de CP [55], [56].

La incorporación de polvo de caliza en el CP involucra efectos químicos importantes que son afectados por el contenido de alúmina de C_3A y C_4AF en el cemento, el tamaño de partícula, así como el material cementante suplementario. El aumento en el tamaño de partícula fomenta la disolución resultando en una mayor concentración de $CaCO_3$ en la solución de poros. Con la disminución del tamaño de partícula su energía superficial, así como la morfología de la superficie cambia notablemente y la reactividad química de la caliza también aumenta. Por otro lado, las fases de C_3A , C_4AF mejoran la química de reacción de la caliza. Los efectos químicos de este material influyen en la alcalinidad, humedad y estabilidad volumétrica de las matrices. Estudiarlas es importante para tener una mayor comprensión de la reacción química de la caliza en materiales cementosos [57].

2.5 Metacaolín (MK)

El Metacaolín (MK) es un material que reacciona con la $Ca(OH)_2$ (puzolánico), obtenido por la deshidroxilación de caolinita (proceso de calcinación entre $550^{\circ}C$ - $750^{\circ}C$). La caolinita $[Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O]$ contiene H_2O (~13,98 %), Al_2O_3 (~39,49 %), SiO_2 (~46,53 %) y otros componentes como Fe_2O_3 , CaO , MgO , y KOH [58]. Tiene estructura laminar 1:1 con capas tetraédricas de sílice y octaédrica de alúmina alternadamente apiladas

[59]. Uno de los usos que se le ha dado al caolín es dentro de la fabricación tradicional de porcelana, dado que es un mineral de arcilla blanca y fina [60].

En el concreto de CP el metacaolín reacciona a temperaturas normales con el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en la pasta para formar C-S-H, C_2ASH_8 y C_4AH_{13} . La formación de C-S-H secundario reduce la porosidad total refinando la estructura de los poros lo que mejora la impermeabilidad y resistencia de la matriz cementosa. Por su alta reactividad, el metacaolín es un material cementoso suplementario que en años recientes se ha utilizado también en CAA en ausencia de CP [61].

2.5.1 Uso de metacaolín en CAA

Diversos estudios han reportado el uso de metacaolín de alta y baja pureza en CAA con resultados interesantes tanto de propiedades mecánicas como durabilidad [62], [63]. Papp et al. [64] estudiaron un cemento de CP con sustituciones de metacaolín y ceniza volante de 10-30%, observaron que una mayor concentración de metacaolín mejora la velocidad de precipitación de gel de C-S-H y monosulfoaluminato, mostrando actividad puzolánica en edades tempranas, así como interacciones sólido-agua más fuertes, exponiendo una ventaja respecto a las formulaciones con 100% CP.

El metacaolín activado químicamente se considera un sustituto prometedor al uso del CP al ser un material ecológico con buena durabilidad y como fuente de silicoalúminatos. Hong et al. [65] realizaron un estudio sistemático sobre el metacaolín activado alcalinamente mostrando que mientras el silicato se disuelve en una solución de NaOH, la estructura del aluminato conserva su estabilidad ofreciendo una mayor resistencia a la reacción de hidróxido debido a la alta electronegatividad del aluminio. El aumento en las propiedades mecánicas a etapas tempranas, mostró que puede ser comparado incluso con cemento de alto rendimiento, teniendo potencial como precursor de MAA.

Wianglor et al. [66] estudiaron un cemento de metacaolín activado químicamente como reemplazo del CP (70-100%), analizaron el efecto de la RC y microestructura de un cemento de metacaolín activado alcalinamente usado como reemplazo de CP y como agentes activantes hidróxido de sodio (NaOH) y silicato de sodio (Na_2SiO_2) de 0.67.

Se detectaron fases tanto de silicato de calcio hidratado C-S-H como de CaCO_3 , se determinó que la RC en este cemento aumenta con el incremento tanto de las proporciones de CP como de la temperatura de curado, ya que a 60°C las matrices mostraron densidades mayores y se observaron fases de C-S-H y (C,N)-A-S-H, que incrementan las propiedades mecánicas. Hany et al. [67] investigaron el efecto de materiales puzolánicos activados por álcalis (CV, ceniza de cáscara de arroz, MK, humo de sílice y EAH) como sustitución parcial o total de CP en morteros curados a temperatura ambiente. Se utilizó una solución alcalina de NaOH y Na_2SiO_2 como agente activante con relación solución activante/ ligante de 0.25-0.5 y $\text{Na}_2\text{SiO}_2/\text{NaOH}$ de 2:1. Los resultados mostraron el potencial de producir morteros de alta resistencia temprana utilizando CV y escoria en sustitución de CP con proporciones de 80% y 100% respectivamente.

2.6 Vidrio (VD)

El vidrio es un material que puede reciclarse continuamente sin cambio en sus propiedades químicas (inerte). La eficiencia en su proceso de reciclado depende de la recolección y clasificación, sin embargo, una gran cantidad de este residuo termina en vertederos municipales como un pasivo ambiental [68]. El vidrio más común es del tipo sodocálcico $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ y posee estructura atómica amorfa de unidades tetraédricas de SiO_4 conectados a través de átomos de oxígeno. Este vidrio se produce a gran escala es utilizado en botellas, vasos, ventanas y presenta una composición típica de 10-15% CaO, 12-16% Na_2O y 70-75% SiO_2 [69].

Según cifras reportadas por el Semarnat, se estima que anualmente en México se producen >14.9 millones de ton de residuos sólidos urbanos (RSU) que pueden reutilizarse. De los cuales, en el 2012 se reciclaron 32% de papel, cartón y derivados, 15.8% de PET y únicamente 13.8% de vidrio, estimando este volumen reciclado con respecto al volumen producido. En cuanto a cantidades totales de residuos, la cifra supera los 44 millones de ton. anuales incluyendo residuos peligrosos y de origen orgánico; se espera que para el año 2030 se superen los 65 millones de ton., de los que el vidrio podría representar hasta un 6% [70], [71].

Se ha utilizado el vidrio en la industria de la construcción como agregado, pero en años recientes también se ha incluido como precursor cementante en CP y en CAA ya que es un material puzolánico con buena reactividad. Su incorporación incrementa la durabilidad, así como en la resistencia a la compresión [72]. Sin embargo, existen limitaciones en el uso de vidrio en el área de cementos debido al potencial desarrollo de reacciones de expansión álcali-sílice.

2.7 Reacciones álcali-sílice (RAS)

La reacción química álcali-sílice (RAS) ocurre entre minerales con altos contenidos de sílice reactiva como los agregados reactivos del CP y iones alcalinos presentes en los espacios intersticiales de la solución de poro en los concretos. Esta disolución forma un gel de composición general $(\text{SiO}_2)_n(\text{Na}_2\text{O})_k(\text{K}_2\text{O})_j(\text{CaO})_c(\text{H}_2\text{O})_x$, que debido a su porosidad y contenido de grupos hidrófilos tiene gran capacidad de absorción de humedad favoreciendo la expansión del concreto, con una consecuente formación de fisuras que deterioran el material y fomentan la corrosión metálica del refuerzo dentro de las estructuras de concreto. Esta interacción representa uno de los mayores retos vinculados con la durabilidad [73].

Se pueden tomar medidas de prevención para minimizar la RAS; una de las más efectivas es la integración de materiales cementantes suplementarios (MCS) los cuales disminuyen la concentración de iones K^+ , Na^+ e OH^- limitando así su reacción química con el agregado mediante la dilución de alcalinidad, el consumo de portlandita y fijación del silicato de calcio hidratado (C-S-H). Los MCS que resultan más efectivos para mitigar la reacción alcalí-sílice contienen sílice y baja proporción de álcalis como el metacaolín [74].

Se han realizado estudios incluyendo al vidrio reciclado como agregado, sin embargo, en la práctica se ha demostrado que la sílice reacciona con el medio alcalino del concreto promoviendo la RAS. No obstante, también se ha contemplado el uso del vidrio como material puzolánico de tal forma que su adición en 10% contribuye a mitigar las RAS cuando se incorpora con un tamaño de partícula muy fino [75].

2.8 Cementos base caliza-metacaolín

Estudios recientes proponen combinaciones de caliza-metacaolín que han mostrado ser viables para usarse con el objetivo de incrementar las propiedades mecánicas en materiales cementosos [76]. Existe una limitada cantidad de estos, algunos de los cuales se discuten a continuación. Antoni et al. [77] analizaron el efecto de la sustitución de caliza y metacaolín en el CP demostrando que 45% de sustitución (30% metacaolín y 15% caliza) mejora las propiedades mecánicas a los 7 y 28 días comparado con una formulación de 100% CP. Ortega-Zavala et al. [78] investigaron pastas y morteros activados alcalinamente utilizando caliza como único precursor. Pastas y morteros con 7% Na_2O , $M_s = 1.5$ y 10% de Na_2O , $M_s = 1$ respectivamente desarrollaron RC entre 15-25 MPa a 360 días de curado con tendencia a aumentar con el tiempo. Se observaron gel de sílice, carbonatos, C-S-H, N-C-S-H y N-S-H como productos de reacción. En 2020 Pérez-Cortez et al. [79] estudiaron CAA usando como precursores metacaolín y altos contenido de caliza, activados con $\text{NaOH-Na}_2\text{SiO}_2$. Se observó que la formulación óptima (80% caliza, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3:3.54$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3:0.94$ y % Na_2O : 4-7) emite 75% menos CO_2 , consume 41% menos energía y es 42% más barato comparado con un CP de referencia. Evidenciando que el activante alcalino utilizado es el que más contribución tiene en la emisión de CO_2 .

Lo anterior resalta la importancia de utilizar agentes activantes que por su proceso de fabricación también impliquen gastos energéticos bajos y reducción en las emisiones contaminantes. A continuación, se analizan algunos de los más comúnmente utilizados y sus características.

2.9 Activantes alcalinos en CAA

El proceso químico de activación alcalina, es aquel donde un material de alto contenido de Al y Si (de origen natural o artificial) en polvo, se mezcla con un agente alcalino (pH superiores a 10) produciendo un material endurecido de alta resistencia [80].

Los activadores más utilizados son hidróxidos y sílice soluble [81]. Su función es solubilizar las materias primas de silicoaluminato favoreciendo la producción de hidratos con buena estabilidad y estructura compacta. Los agentes activantes son

compuestos donde R representa al ion alcalino que puede ser de Na, Li o K, como en $R_2O(n)SiO_2$ (sales silícicas), sales Na_2SO_4 , $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ y R_2CO_3 , R_2S , RF (ácido fuerte y débil) e incluso ROH, $R(OH)_2$ (compuestos hidróxidos alcalinotérreos o alcalinos) [82].

2.9.1 Silicatos de Sodio

Los llamados silicatos de sodio ($Na_2O \cdot nSiO_2$) son una serie de compuestos utilizados también como activantes alcalinos. El silicato líquido comercial (SSL) se obtiene al fundir Na_2CO_3 y arena de cuarzo a altas temperaturas (hasta $1450^\circ C$), después el vidrio es disuelto a $140-160^\circ C$ bajo presión de vapor. El Na_2CO_3 y la sílice pueden combinarse en todas las proporciones. La estructura y propiedades de los SSL varían de acuerdo con su composición. El módulo SiO_2/Na_2O puede variar de 1-3.2 y se puede modificar con la adición de NaOH. Durante su procesamiento se emiten cantidades considerables de CO_2 por descarbonatación de las materias primas, además es un agente corrosivo que representa riesgos para el usuario que lo manipula, ambos factores han limitado la comercialización masiva de CAA activados con SSL.

2.9.2 Hidróxido de Sodio (NaOH)

El NaOH es otro activante muy utilizado para obtener CAA tiene una gravedad específica de 2.13, y una solubilidad de 53% a $20^\circ C$ y punto de fusión de $318^\circ C$. La disolución del NaOH en agua libera una gran cantidad de calor a bajas concentraciones, por ello al utilizarla se deben tener las siguientes precauciones:

- El NaOH se añade al agua con agitación y de forma gradual para evitar una reacción violenta.
- Se deberá evitar el contacto con la piel durante su manipulación y preparación de los CAA.

Puede utilizarse como un acelerador en la hidratación del cemento, en CAA se utiliza como agente activante en combinación con silicato de sodio para obtener cementos con altas propiedades mecánicas. Adiciones excesivas de este, resultan en la

formación de fases expansivas (carbonatos) en cementos endurecidos que ocasionan su deterioro estructural lo que no siempre es detectado en edades tempranas de curado [28].

2.10 Activación alcalina en materiales que sustituyen al CP.

En la búsqueda de nuevos materiales cementantes se han desarrollado diversos CAA los cuales poseen diferentes mecanismos de activación que es importante analizar y comprender, en particular aquellos sistemas que no incluyen CP en su formulación. Por medio de la activación alcalina se forman productos de reacción de composición muy compleja, sin embargo, hay autores que coinciden en que los principales productos de reacción en los sistemas que contiene CP + clínter (escoria de alto horno, ceniza volante, etc.) y medios ligeramente alcalinos, donde predomina el gel C-S-H como producto de reacción, mientras en entornos altamente básicos, predomina el gel N-A-S-H [83]. De manera general los mecanismos de reacción para sistemas con alto contenido de Ca pueden resumirse como un conjunto de reacciones que inician con el uso de un catión alcalino (R^+) como catalizador en las fases iniciales, el cual fomenta el intercambio de los iones Ca^{2+} y conforme las reacciones avanzan, este se absorbe en la estructura, formando y precipitando productos de reacción. [84]. Mientras que para los sistemas con silicoaluminatos el mecanismo de activación puede darse en tres etapas principales: Al inicio los iones proporcionados por el activador rompen los enlaces siloxano (Si-O-Si), Si-O-Al y el R^+ logra neutralizar la carga negativa. Se forman enlaces Na^+ -Si-O, así como especies sialato ($-Si-O-$), silanol ($-Si-OH$) y especies complejas ($Al(OH)^{4-}$). En la segunda etapa las especies inician la policondensación (formando dímeros y polímeros), los aluminatos reemplazan a su vez a los tetraedros de silicio y el catión actúa como un componente en la estructura. En la última etapa se fomenta el precipitado de los productos de reacción [85].

Los productos de las formulaciones con Al_2O_3 , SiO_2 y $CaO >20\%$ son mezclas complejas que dependen tanto de las condiciones de reacción como de la compatibilidad entre los principales geles precipitados en ambos sistemas, por lo cual

son objeto de considerable interés científico y es necesario realizar investigación como la que se presenta en este trabajo.

2.11 Método de Taguchi en el diseño de experimentos

Dentro de la estadística, el diseño de experimentos es una técnica que permite investigar y definir en su totalidad las condiciones posibles en un experimento, que incluyen múltiples factores de forma confiable y eficiente; con el propósito de obtener información de calidad que permita comprobar una hipótesis, tomando las decisiones más pertinentes para resolver una problemática mediante un proyecto de investigación [86].

Este sistema de parámetros fue desarrollado mediante métodos de ingeniería de calidad por el ingeniero Japonés Genichi Taguchi. También es conocido como sistema robusto. En este diseño el objetivo principal es obtener productos o procesos que tengan robustes frente a diversas causas que puedan causar variabilidad, llamados ruidos, considerando a las variables o factores como parámetros del sistema. Para ello, se han establecido reglas estandarizados con las cuales se logra simplificar el diseño de experimentos. Es necesario conocer los factores básicos en este sistema. El primero, llamado factor señal es el dispositivo en el que se pueden modificar los niveles de operación de acuerdo a las necesidades del usuario, mientras que los factores de ruido son todas aquellas variables que afectan al producto/proceso, existen de deterioro, externas e internas.

Para clasificar los estudios robustos, es necesario utilizar criterios como son la ausencia o existencia de factores señal y una variable de respuesta, la cual a su vez puede tener distintos niveles de calidad como más pequeña, más grande o nominal es mejor, dependiendo de los requerimientos del diseño. Mientras que los factores señal pueden ser estáticos o dinámicos, dependiendo si están presentes o no. [87].

2.12 Análisis de varianza (ANOVA)

El ANOVA (Analysis of variance) ejemplifica el modelo lineal general (MLG) utilizado comúnmente para diseños factoriales. Un diseño factorial es aquel en el que las condiciones experimentales pueden categorizarse según uno o más factores, cada uno

con dos o más niveles. Por ejemplo, un experimento podría presentar dos tipos de estímulos cada uno con tres niveles. Esto correspondería a un ANOVA 2x3, en el que las seis condiciones corresponden a combinaciones únicas de cada nivel de los factores [88].

El ANOVA es usado para analizar grupos de muestras que pueden estar o no relacionados, determinando cuáles son las diferencias entre sus resultados durante una investigación. También es útil cuando se desea establecer la relación entre variables dependientes e independientes, de manera cuantitativa. El término varianza se relaciona con el grado en que numéricamente una variable determinada se desvía de su media general. Si los valores se representaran gráficamente como una dispersión de los mismos en torno a un punto central, la varianza proporcionaría una medida de esa dispersión con respecto al valor central [89].

3. PROCEDIMIENTO

3.1 Metodología propuesta

Se propusieron tres etapas de trabajo para el desarrollo de la investigación. A continuación, se describen y se muestra el diagrama de flujo con las etapas y procedimientos propuestos (Figura 3. 1).

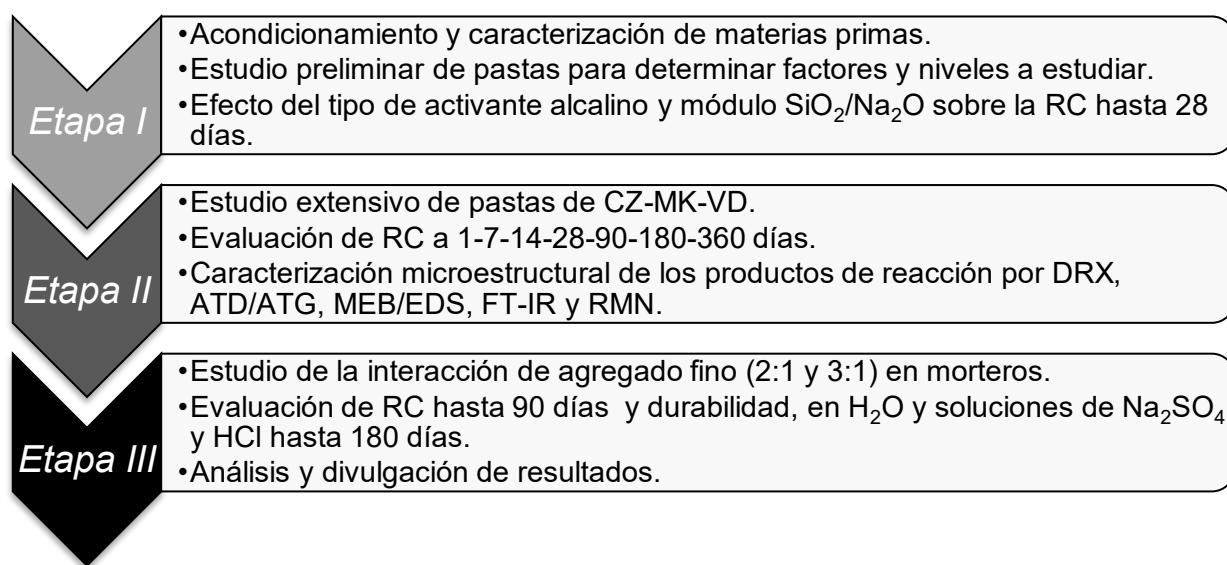


Figura 3. 1. Diagrama de flujo de la metodología propuesta.

3.2 Desarrollo experimental

3.2.1. Etapa I. Estudio preliminar

En esta etapa se analizaron las condiciones apropiadas para la activación alcalina de los materiales (VD + CZ + MK). La Tabla 3. 1 presenta las variables y niveles considerados para obtener formulaciones preliminares.

El desarrollo de esta etapa permitió establecer la relación agua/sólidos en 0.25, temperatura de curado y mezcla de álcalis para la activación alcalina. Se prepararon muestras cubicas (2.5 cm por lado) de pastas para medir su RC a 7, 14 y 28 días de curado.

Tabla 3. 1 Factores y niveles generales para la etapa preliminar.

<i>Factores</i>	<i>Niveles</i>
Caliza/metacaolín/vidrio	20-50/10-40/ 10-70
Módulo Activante SiO ₂ /Na ₂ O	1.6
Tipo de activante	SSL (silicato de sodio líquido comercial)
Temperatura	40°C por 24 horas

3.2.2. Etapa II. Estudio de pastas

En base a los resultados preliminares se realizó un estudio extensivo utilizando el método estadístico Taguchi para proponer valores óptimos que permitan obtener las mejores propiedades mecánicas de las formulaciones dentro de los niveles considerados en el estudio. Se elaboraron y caracterizaron pastas de CZ/MK/VD considerando los factores y niveles mostrados en la Tabla 3. 2.

Tabla 3. 2 Factores y niveles generales para desarrollo de pastas.

<i>Factores</i>	<i>Niveles</i>
caliza/metacaolín/vidrio	20-50/10-40/10-70
Módulo Activante SiO ₂ /Na ₂ O	0.8, 1, 1.2, 1.4
%Na ₂ O	4,6,8,10
Tipo de activante	SSL
Temperatura de curado	40°C por 24 horas, posteriormente 20 ± 3°C.

Utilizando el software Minitab 18, los factores descritos en la Tabla 3. 2 y el método estadístico Taguchi, se estableció el diseño experimental extensivo (

Tabla 3. 3) que corresponde a un arreglo L16. Este permitió estudiar el efecto sobre su RC a 28 días de curado (variable de respuesta).

Tabla 3. 3 Diseño de experimentos para desarrollo de pastas CZ-MK-VD.

<i>Diseño de Taguchi</i>	
Resumen del diseño	
Arreglo de Taguchi	L16 (4 ⁴)
Factores	4
Corridas	16
Corridas del arreglo de L16 (4 ⁵)	1 2 3 4

La Tabla 3. 4 muestra a detalle las 16 formulaciones obtenidas a partir del diseño Taguchi. El cuadro experimental se replicó 2 veces con el objetivo de analizar el efecto que tiene cada tipo de mineral utilizado (uno de alta pureza MKI y otro de baja pureza MKN); en total se elaboraron 32 formulaciones.

Se analizó el efecto que tiene el módulo ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = \text{Ms}$) del agente activante de SSL en niveles de 0.8, 1, 1.2 y 1.4 y la concentración de Na_2O en 4, 6, 8 y 10% respectivamente con respecto al peso del ligante (CZ+MK+VD).

La relación agua/sólidos se mantuvo en 0.25, a excepción de los casos donde fue necesario agregar más agua para mejorar la trabajabilidad, principalmente las formulaciones con MKN donde la relación aumento a 0.30. Los resultados obtenidos permitieron seleccionar los 4 sistemas más apropiados (2 por cada mineral) para desarrollar morteros en la etapa 3.

Tabla 3. 4 Formulaciones de pastas fabricadas con caolín de alta pureza (MKI) y baja pureza (MKN).

	Formulaciones	%CZ	%MK	% VD	%Na ₂ O	Ms	a/s
1	20-10-70-4-0.8	20	10	70	4	0.8	
2	20-20-60-6-1.0	20	20	60	6	1	
3	20-30-50-8-1.2	20	30	50	8	1.2	
4	20-40-40-10-1.4	20	40	40	10	1.4	
5	30-10-60-6-1.2	30	10	60	6	1.2	
6	30-20-50-4-1.4	30	20	50	4	1.4	
7	30-30-40-10-0.8	30	30	40	10	0.8	
8	30-40-30-8-1.0	30	40	30	8	1	0.25 (alta pureza)
9	40-10-50-8-1.4	40	10	50	8	1.4	0.30 (baja pureza)
10	40-20-40-10-1.2	40	20	40	10	1.2	
11	40-30-30-4-1.0	40	30	30	4	1	
12	40-40-20-6-0.8	40	40	20	6	0.8	
13	50-10-40-10-1.0	50	10	40	10	1	
14	50-20-30-8-0.8	50	20	30	8	0.8	
15	50-30-20-6-1.4	50	30	20	6	1.4	
16	50-40-10-4-1.2	50	40	10	4	1.2	

La preparación de pastas se realizó siguiendo el procedimiento marcado en la norma NMX-C-085-ONNCCE-2002 [90]. De acuerdo a la siguiente metodología:

1. Elaboración de hoja de cálculo en Excel para determinar cantidades adecuadas de cada constituyente en función de la formulación establecida.
2. Pesaje de las materias primas en las cantidades requeridas.
3. Homogeneizado de los materiales en polvo (CZ, MK, VD), utilizando una mezcladora Blazer de 4 l de capacidad con movimiento planetario por 3 min.
4. Preparación de las soluciones alcalinas mezclando SSL en soluciones de NaOH. Se disolvieron las lentejas de NaOH en agua destilada, esperando que la solución enfriara y se agregó el SSL, mezclando por medio de agitación para ajustar el módulo del mismo a los valores requeridos
5. Adición de los precursores cementantes a las soluciones alcalinas y su mezclado por 1.5 min.

6. Vaciado de pastas en moldes de polipropileno para obtener muestras cúbicas de 2.5 x 2.5 x 2.5 cm por lado.
7. Vibrado de muestras en mesa vibradora por 30 s con el objetivo de eliminar aire atrapado y reducir porosidad.
8. Los moldes se cubrieron con una película plástica, franelas húmedas y bolsa de polietileno para posteriormente colocarse dentro de una cámara de curado a 40°C por 24 h.
9. Se desmoldaron las muestras cúbicas que fueron almacenadas en bolsas de polietileno, continuando su curado a temperatura ambiente (20°C ± 3°C).
10. Las muestras se sometieron a ensayo de resistencia a la compresión a 1, 7, 14, 28, 90, 180 y 360 días; el valor reportado es el promedio de 4 cubos por fecha y formulación.
11. Recolección de fragmentos sólidos de pastas las cuales se preservaron en botes de polietileno de 110 ml. Estos fragmentos fueron inmersos en metanol por 24 h y secados posteriormente a 40°C por 48 h para detener las reacciones de hidratación.
12. Caracterización microestructural de muestras selectas por DRX, ATD/ATG, MEB/EDS, FT-IR y RMN.

3.2.3 Etapa III. Estudio de morteros

Obtenidos los modelos para la optimización de las formulaciones, se utilizaron 2 pastas selectas por cada tipo de MK para elaborar morteros; estas fueron seleccionadas en base a sus valores de RC a los 28 días. Se analizaron los efectos de la relación agregado/ligante sobre la RC hasta los 90 días, así como su durabilidad en diferentes medios hasta los 180 días. Los factores y niveles considerados se indican en la Tabla 3. 5.

Tabla 3. 5 Factores y niveles generales para el estudio de morteros.

<i>Factores</i>	<i>Niveles</i>
caliza/metacaolín/vidrio	20-30/30-40/40-50
Módulo Activante	0.8, 1.2, 1.4
SiO ₂ /Na ₂ O	
%Na ₂ O	8, 10
Tipo de activante	SSL
Temperatura de curado	40 °C por 24 horas, posteriormente 20 ± 3°C
Agregado/ligante	2:1, 3:1
Estudios durabilidad	H ₂ O (4:1 e.p.), soluciones de Na ₂ SO ₄ (4% e.p.) y HCl (0.1M)

Se realizó la preparación de los morteros siguiendo la metodología descrita previamente para la elaboración de las pastas con la diferencia de que luego del procedimiento 5 se adicionó a la mezcla el agregado fino de arena sílice comercial con una granulometría de acuerdo con la norma ASTM C136 [91], en proporciones de agregado/ligante de 3:1 y 2:1 de acuerdo con lo requerido en la formulación. Posteriormente se mezcló por 1.5 min, siguiendo con el procedimiento ya descrito.

La Tabla 3. 6 muestra a detalle las formulaciones y nomenclatura de los morteros estudiados [92].

Tabla 3. 6 Formulaciones de morteros fabricados con caolín de alta pureza (MKI) y baja pureza (MKN).

	<i>Formulaciones</i>	<i>%CZ</i>	<i>%MKI</i>	<i>%MKN</i>	<i>%VD</i>	<i>%Na₂O</i>	<i>Ms</i>	<i>H₂O</i>	<i>a/l</i>
1	20-30-50-8-1.2a	20	30	-	50	8	1.2	0.32	2:1
2	30-30-40-10-0.8b	30	30	-	40	10	0.8	0.32	2:1
3	20-40-40-10-1.4c	20	-	40	40	10	1.4	0.33	2:1
4	30-30-40-10-0.8d	30	-	30	40	10	0.8	0.33	2:1
5	20-30-50-8-1.2e	20	30	-	50	8	1.2	0.32	3:1
6	30-30-40-10-0.8f	30	30	-	40	10	0.8	0.32	3:1
7	20-40-40-10-1.4g	20	-	40	40	10	1.4	0.33	3:1
8	30-30-40-10-0.8h	30	-	30	40	10	0.8	0.33	3:1

3.3 Materiales

Para la investigación se utilizó caliza (CZ) comercial, en forma de arena con tamaño de partícula < 4 mm. El material se procesó por molienda reduciendo su tamaño de partícula hasta obtenerlo con un área superficial de 4500-5500 cm^2/g [93]. Las condiciones de procesamiento fueron tiempo de molienda de 45 min en lotes de 15 kg. Como fuente de aluminosilicatos se emplearon dos caolines comerciales uno de alta pureza (nombrado MKI) y otro de baja pureza (MKN) proveniente de un yacimiento de Puebla. El primero es un caolín flotado con presencia de aglomerados, por lo tanto, se procesó en un molino de bolas en lotes de 13 kg durante 15 min. El MKN no requirió tratamiento de molienda. Ambos minerales se sometieron a calcinación en lotes de 3 kg a 750°C por 6 h para aumentar su reactividad, en una mufla marca FELISA modelo FE-363 con una potencia de 7000W. Para determinar la temperatura de calcinación adecuada los caolines KI y KN se caracterizaron mediante análisis térmico gravimétrico y diferencial (ATG/ATD); los hallazgos obtenidos se discuten en la sección de resultados [94], [95].

El vidrio (VD) transparente de composición $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ se recolectó en la zona urbana de Saltillo. El material fue lavado, secado y sometido a molienda en un molino de bolas con capacidad de 50 kg utilizando una carga con relación material: medio de molienda de 4:1. Durante la molienda se tomaron muestras de 100 g a 15, 30, 45 y 60 min; el material se almacenó en botes de polietileno para determinar su área superficial y establecer el tiempo óptimo de molienda que fue de 60 min.

Se realizó la caracterización de las materias primas por diferentes técnicas: método de prueba estándar para densidad del cemento hidráulico (ASTM C-188), fluorescencia de rayos X (FRX), finura por método de permeabilidad al aire (Blaine), análisis térmico gravimétrico y diferencial (ATG/ATD), microscopía electrónica de barrido (MEB/EDS) y difracción de rayos X (DRX).

Como agente activante se utilizaron soluciones de NaOH de grado analítico y silicato de sodio líquido comercial (SSL) con módulo (Ms) $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2$. Se utilizó agua

destilada para preparar las formulaciones. Las materias primas fueron identificadas con la nomenclatura indicada en la Tabla 3. 7.

Tabla 3. 7 Identificación de materias primas.

<i>Materia prima</i>	<i>Identificador</i>
Vidrio	VD
Caolín baja pureza	KN
Caolín alta pureza	KI
Caliza	CZ
Metacaolín baja pureza	MKN
Metacaolín alta pureza	MKI
Silicato de sodio liquido comercial	SSL

3.4 Técnicas de caracterización empleadas

3.4.1 Ensayo de resistencia a la compresión

Para realizar esta prueba se aplica una carga de compresión sobre la cara perpendicular a la de vaciado en la probeta (Figura 3. 2). Se utilizó una máquina de pruebas universal marca Shimadzu co. Modelo UH-300 kNX con capacidad de 300 kN y velocidad de carga de 2 mm/min. Los resultados que se obtienen permiten determinar el potencial del uso de los cementos fabricados para su aplicación en la industria de la construcción, ya que esta propiedad se relaciona directamente con el grado de consolidación microestructural y formación de productos de reacción [96].



Figura 3. 2 Esquema de las caras de probeta, para ensayo de compresión.

3.4.2 Finura del cemento por método de permeabilidad del aire (Blaine)

Mediante este método (NMX-C-056-1997) se determina la finura del cemento hidráulico con el uso del aparato de permeabilidad al aire Blaine, determinando la superficie específica como un área superficial total que puede ser expresada en cm^2/g o bien m^2/kg [97]. A mayor área superficial, aumenta el grado de reactividad de un material; esta técnica se utilizó para caracterizar las materias primas.

3.4.3 Método estándar para densidad del cemento hidráulico (ASTM C-188)

Este método se utiliza para determinar la masa de un sólido por unidad de volumen, es decir, la densidad de un cemento hidráulico [98] (ASTM-C-188-95-2003). Se usa esta propiedad para determinar el área superficial de las materias primas.

3.4.4 Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Es posible analizar la emisión secundaria (fluorescente) de radiación X, que se obtiene al excitar la muestra con una fuente de radiación X. Este método permite conocer el contenido de óxidos y % de los mismos en las materias primas en base a la detección de rayos X característicos.

3.4.5 Difracción de Rayos X (DRX)

Por este método se determinan cualitativa y cuantitativamente las fases resultantes de la activación alcalina en las pastas de cemento CZ-MK-VD, así como los compuestos cristalinos presentes en el sólido [99]. Los equipos utilizados fueron; a) Empyrean Philips Panalytical, paso de 0.03 por segundo con rango de análisis de 7 a $80^\circ 2\theta$ (materias primas) y b) Marc Bruker D8 ECO advance paso de 0.03 por segundo con rango de análisis de 7 a $70^\circ 2\theta$ (pastas selectas, sales precipitadas en soluciones de durabilidad).

3.4.6 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)

Se utiliza para determinar las reacciones con distintos aditivos y determinar los progresos en la hidratación, a partir de los grupos funcionales químicos detectados en los productos de reacción. Además, permite monitorear el proceso de transformación químico de los productos de hidratación del cemento desde las primeras etapas de hidratación [100]. El equipo utilizado fue un PIKE Technologies In, Frontier FT-IR/NIR 110711 con un accesorio ATR MIRacle Diamond Frontier; el análisis se realizó sobre muestras en polvo (malla #200) se realizaron 25 barridos con resolución de 4 cm^{-1} en un rango de 4000 a 450 cm^{-1} .

3.4.7 Análisis Termogravimétrico (ATG) y Diferencial (ATD)

Mediante ATD se someten tanto la muestra y patrón a cambios de temperatura en función del tiempo. En ATG, las muestras en una atmosfera controlada son expuestas a cambios de temperatura, esta variación se puede manifestar como una pérdida o ganancia de masa, representando la descomposición o formación de fases [101]. Fue utilizado un calorímetro diferencial de barrido (SDT), marca TA instruments, modelo SDTQ600. Las muestras en polvo con tamaño de partícula < malla #100 (150 μm) se sometieron a calentamiento a 10°C por minuto a partir de la temperatura ambiente hasta 1000°C en atmosfera de aire para las materias primas y hasta 900°C para pastas. Los resultados se muestran y discuten en secciones posteriores.

3.4.8 Microscopía electrónica de Barrido (MEB)

Por este método se realizó el análisis microestructural en las pastas de cemento para observar la morfología de los productos de hidratación, determinar el tipo de productos de reacción, microfisuración y porosidad [102]. El equipo utilizado fue un MEB JEOL JSM-6610 LV con accesorio de espectroscopía por energía dispersiva (EDS). Para los análisis, muestras en polvo de las materias primas se colocaron en un porta-muestra adheridas sobre una cinta de grafito, mientras que fragmentos de las muestras de pastas ensayadas por RC fueron montadas en resina epóxica y sometidas a pulido

para ser analizadas. Se tomaron micrografías de zonas representativas de las muestras, con el modo de electrones retrodispersados, la intensidad fue de 20 KeV.

3.4.9 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Se utilizó esta técnica para caracterizar los productos de reacción que se formaron en los CAA por medio del análisis de los núcleos de ^{29}Si y ^{27}Al para determinar la estructura a nivel atómico de los productos formados [103]. Esta técnica ofrece una alternativa para caracterizar los materiales que carecen de estructura cristalina, tal como los productos de reacción que se obtienen en diversos materiales cementantes. Se analizaron muestras de pastas selectas con los valores de RC más altos a los 90 días.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Etapa I. Caracterización de materias primas.

La Tabla 4. 1 presenta los resultados de densidad estimados para las materias primas, se muestran también los valores de área superficial determinados con la norma NMX-C-056-1997 [97]. El área superficial para los caolines KI y KN fue de 6202 y 8773 cm²/g, respectivamente. Para la investigación se utilizó vidrio molido por 60 min con área superficial de 3591 cm²/g.

Tabla 4. 1 Valores de densidad y finura de las materias primas.

<i>Material</i>	<i>Densidad (g/cm³)</i>	<i>Finura (cm²/g)</i>	
CZ	2.79		5408
VD	2.69	VD30*	2054
		VD45*	2806
		VD60*	3591
KI	2.94		6202
KN	2.75		8773

**Muestras obtenidas a 15, 30, 45 y 60 min. de molienda. No fue posible realizar la prueba en la muestra VD15.*

Las materias primas se analizaron para conocer su composición química (Tabla 4. 2). La CZ presentó un alto contenido de CaO, con pérdidas por ignición de 41% correspondiente a la disociación de $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$, indicando una pureza relativamente alta. En el VD los óxidos principales fueron SiO₂, Na₂O y CaO [104]. El KI presentó 38% Al₂O₃ y 45% SiO₂ con una relación SiO₂/Al₂O₃ = 1.17 que corresponde a lo reportado para caolines de alta pureza [105]. En el KN, la relación SiO₂/Al₂O₃ fue de 2.5 sugiriendo un alto %SiO₂ en forma de cuarzo que puede limitar la reactividad del material en presencia de soluciones alcalinas [106].

Tabla 4. 2 Composición química por FRX de materias primas.

Material	Óxidos (% e.p.)										
	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	PPI*
CZ	49.2	2.73	6.72	0.09	0.24	0.63	-	-	-	-	41.5
VD	8.94	0.86	3.39	-	0.28	0.14	72.3	14.1	-	-	-
KI	0.06	38.6	0.14	1.49	0.19	0.43	45.1	0.03	-	-	13.5
KN	0.19	26.7	-	0.34	0.41	0.22	69.2	-	1.03	1.57	-

PPI* = Pérdidas por ignición.

Se obtuvieron los resultados de análisis térmico de las materias primas en términos de pérdida en peso y derivada de la pérdida en peso (Figura 4. 1).

El VD muestra dos señales endotérmicas principales, en 87°C por pérdida de humedad y en 627°C debida a la transición vítrea del material; ambos procesos se relacionaron con una pérdida en masa de ≈2%.

La CZ muestra una señal endotérmica intensa en 676°C, que corresponde a la reacción de descarbonatación de $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ con una pérdida en masa >40%.

Los minerales de caolín (KI y KN) presentaron pérdidas de peso del 16.32 y 8.63%, respectivamente. La señal endotérmica observada entre 520-525°C representa la deshidroxilación que ocurre en la capa de gibbsita del mineral, que produce un cambio de coordinación de octaédrica a tetraédrica para obtener metacaolín amorfo reactivo ideal para uso en CAA [107] [108].

Los minerales se calcinaron a 750°C por 6 h, para obtener el metacaolín. Después del tratamiento térmico, las muestras MKI y MKN analizadas no presentaron pérdidas en masa, indicando su correcta calcinación.

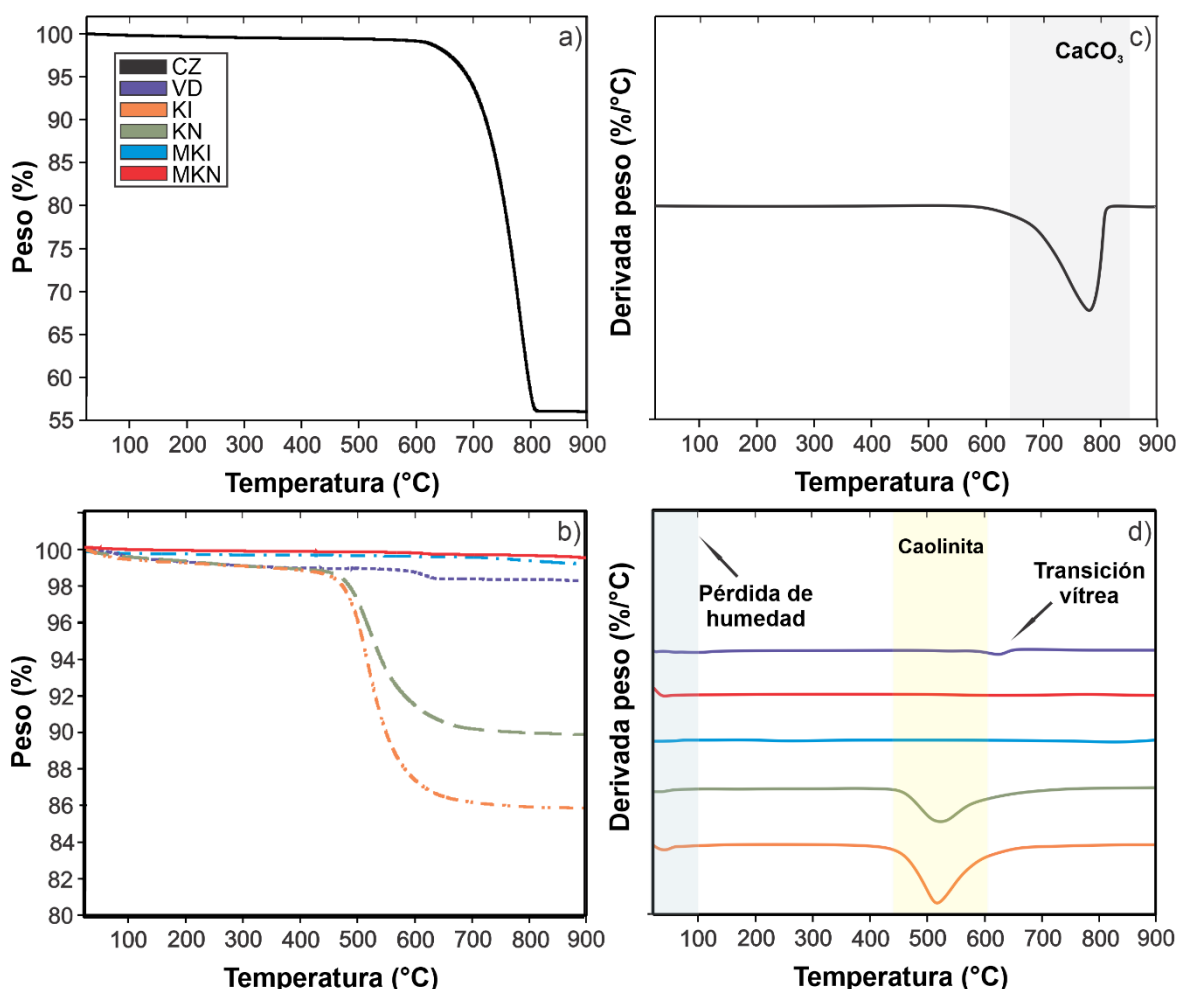


Figura 4. 1 Resultados de análisis térmico gravimétrico (a y b) y derivada del peso (c y d) para materias primas.

En la Figura 4. 2 se muestran los resultados de DRX de las materias primas. La CZ exhibe una estructura cristalina con picos de difracción bien definidos correspondientes a la fase calcita (CaCO_3 ; 01-072-1937). Este material se considera químicamente inerte, sin embargo, en combinación con MK y VD en condiciones alcalinas, se espera obtener materiales cementosos con buenas propiedades mecánicas. El VD presentó un halo amorfo entre $15-40^\circ 2\theta$ indicativo de su estructura atómica desordenada formada por unidades estructurales de SiO_4 en coordinación tetraédrica enlazadas a través de puentes de oxígeno [72]; no se observó presencia de fases cristalinas

secundarias. Las muestras KI y KN presentaron fases cristalinas de caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$; 00-003-0058, 00-001-0527), cuarzo (SiO_2 ; 01-083-2465, 00-003-0419) y tridimita (SiO_2 ; 01-083-2300, 01-077-0126). Posterior al proceso de calcinación a 750°C la fase caolinita desaparece en MKI y MKN indicando su completa transformación en metacaolín. Esta transformación se confirma cuando ambas muestras presentaron un halo amorfo entre $15\text{--}35^\circ 2\theta$ y fases cristalinas remanentes de anatasa (TiO_2 ; 01-071-1166), cuarzo (SiO_2 ; 01-083-2470) y cristobalita (SiO_2 ; 01-077-1315), que son más abundantes en el MKN debido a su baja pureza [95].

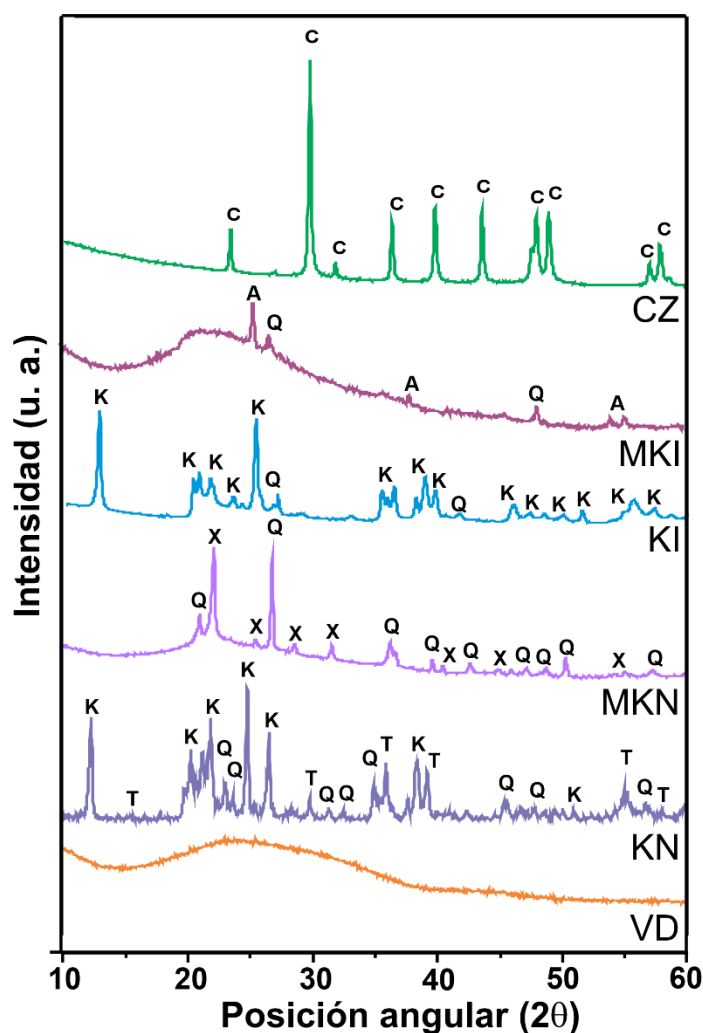


Figura 4. 2 Patrones DRX, para materias primas. C= calcita (CaCO_3), A= anatasa (TiO_2), Q= cuarzo, T= Tridimita, X=Cristobalita (SiO_2).

En la Figura 4. 3 se presentan imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de los precursores tomadas en modo de electrones retrodispersados. La CZ muestra aglomerados de partículas semi-redondeadas con tamaño de partícula variable [109], mientras que el VD presentó partículas de morfología irregular con bordes angulares, debido a su alta dureza, así como alto contenido de Si, Ca y Na [110].

El mineral KI presentó partículas laminares de forma pseudo-hexagonal que consisten de $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{n2-}$ y gibbsita $(\text{Al}(\text{OH})_3)$ unidas por átomos de oxígeno compartidos, por medio de enlaces de hidrógeno que conducen a la estructura laminar típica en este material [111]. En el mineral KN su alto contenido de SiO_2 dificultó la identificación de estructuras laminares, en contraste con su contraparte de alta pureza.

A través del análisis de los resultados obtenidos por EDS se observó que la CZ presenta alto contenido de Ca, Al, Mg y Si [109]. El VD presentó alto contenido de Si y algo de Al, Na, Mg y Ca en acuerdo a los resultados de FRX CaO , Na_2O y SiO_2 [112].

Las muestras de KI y KN presentaron contenidos de Al y Si, sin embargo, en el mineral de baja pureza la señal correspondiente a Si fue mayor por su alto contenido de cuarzo.

Tras su transformación en metacaolín en MKI prevalecieron algunas estructuras laminares con mayor separación interlaminar que el KI, posiblemente asociadas a la evaporación de agua durante el proceso de calcinación [113]. Mientras que el mineral MKN presentó aglomerados de partículas de tamaño variable.

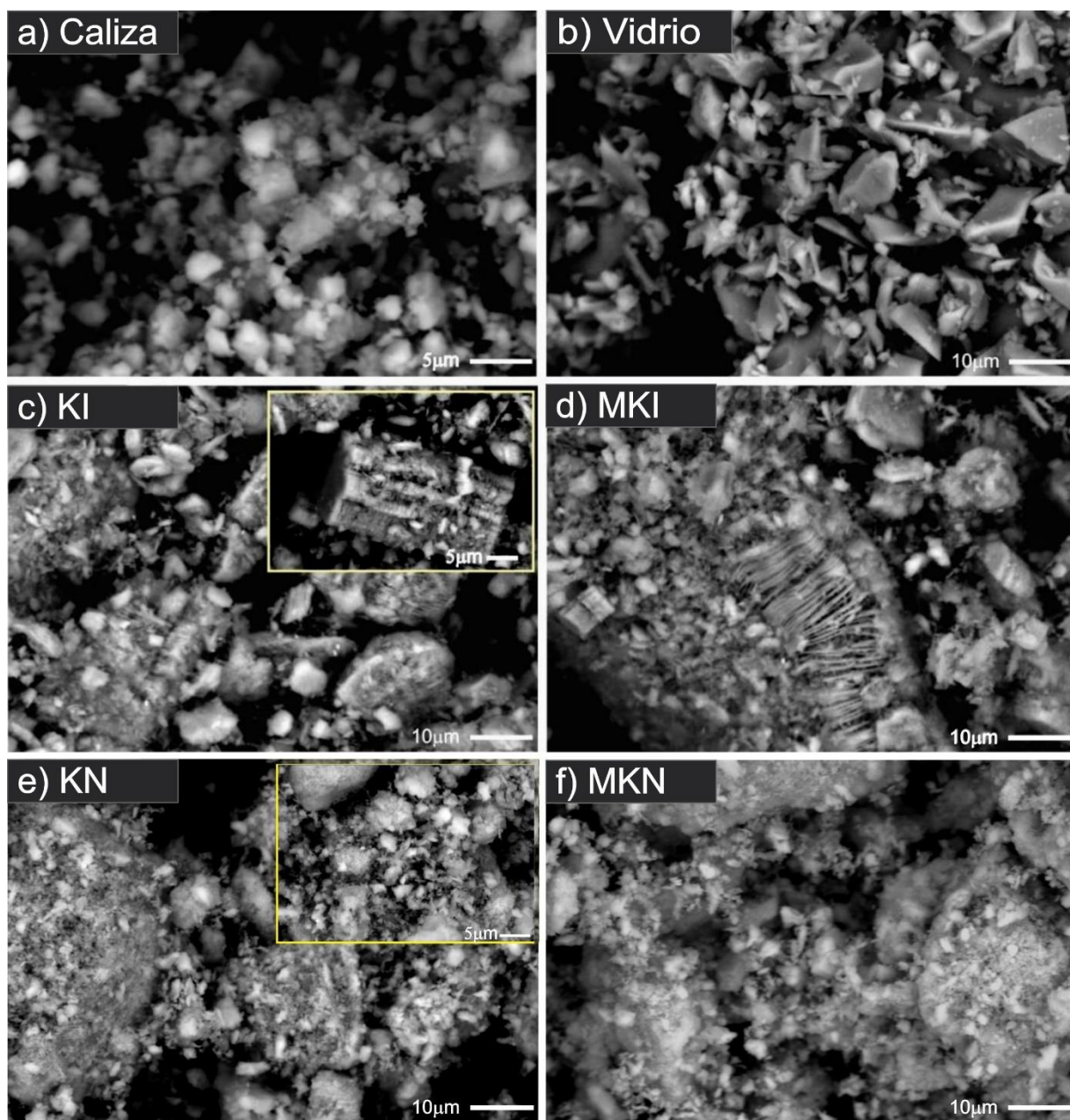


Figura 4. 3 Morfología de las materias primas a) Caliza, b) Vidrio, c) KI, d)MKI, e)KN y f)MKN.

4.2 Etapa II. Estudio de pastas.

4.2.1 Formulaciones con metacaolín de alta pureza.

Resistencia a la compresión (RC)

En la Figura 4. 4 se presentan los resultados de RC hasta 360 días de curado de pastas de composición ternaria (CZ+MKI+VD) elaboradas con MKI (metacaolín de alta pureza).

Se observó que después de 24 h de curado las muestras endurecieron (a excepción de 20-10-70-4-0.8 que contiene 70% VD y 4% Na_2O) desarrollando desde 0.5 MPa hasta 42 MPa. A medida que el tiempo progresó hasta los 360 días la RC aumento significativamente alcanzando valores finales entre 2.6 MPa y 73 MPa, lo que sugiere reacciones químicas en curso y formación progresiva de fases cementosas.

La influencia de la concentración de Na_2O fue evidente ya que las muestras con 8% y 10% exhibieron RC más alto que aquellos con 4% y 6% de Na_2O . Esto indica que la concentración de Na_2O fomenta el proceso de activación alcalina incrementando la cinética de reacción y mejorando la formación de productos cementosos. Por el contrario, los niveles menores de Na_2O dieron como resultado un retraso en el desarrollo de la RC durante las primeras etapas de curado [114].

A pesar de la complejidad de las formulaciones, se observó que la RC se vio afectada negativamente en formulaciones con $\text{CZ} > 40\%$. Es posible atribuir este comportamiento a la baja reactividad presentada por la CZ particularmente en las primeras etapas de curado (hasta 28 días) en comparación con formulaciones con mayor contenido de MK y VD. Cabe destacar que después de 90 días, la pasta 50% CZ-30% MK-20% VD- Na_2O al 6% y $\text{Ms}=1.4$ mostró un aumento significativo en su RC. Esto sugiere que con el avance de las reacciones los cationes alcalinos como Na^+ fueron absorbidos por la estructura, formando un gel complejo de estructura variable con respecto al C-S-H que se obtiene en la hidratación del CP. La formación de fases cementosas adicionales responsables de las propiedades mecánicas como C-(A)-S-H

(C: CaO, A: Al₂O₃, S: SiO₂, H: H₂O), C,N-A-S-H (N: Na₂O), geles de aluminosilicato, o incluso el efecto nucleante y de relleno de la CZ pudo también contribuir con la mejora de las propiedades. Por ejemplo, las mezclas con 6% y 10% Na₂O y Ms = 1,4 alcanzaron las resistencias más altas (alrededor de 60-70 MPa) después de 360 días, lo que demuestra que optimizar el Na₂O y el Ms es fundamental para maximizar el desarrollo de la resistencia [115].

Los sistemas seleccionados para caracterización fueron 20-50 CZ, 20-30 MKI y 30-50 VD. A continuación, se muestran los resultados de RC de los sistemas seleccionados hasta 360 días de curado (Tabla 4. 3). Los sistemas 20-50 CZ, 10-30 MKI y 30-60 VD presentaron la mayor RC a 360 días, por tanto, las condiciones más favorables de activación fueron 8% Na₂O, VD>30% y el Ms = 1.2-1.4. Después de 1 año las pastas 40-10-50-8-1.4 y 20-30-50-8-1.2 presentaron 71 MPa y 64 MPa respectivamente, por lo cual estas formulaciones representan una alternativa interesante al uso del CP.

Tabla 4. 3 Valores de RC de pastas seleccionadas MKI a 360 días.

Formulación	%CZ	%MKI	%VD	%Na ₂ O	Ms	a/s	Valores de RC (MPa)		
							<u>28</u> <u>días</u>	<u>90</u> <u>días</u>	<u>360</u> <u>días</u>
20-30-50-8-1.2	20	20	50	8	1.2	0.25	45	56	60
30-30-40-10-0.8	30	20	40	10	0.8		38	52	51
40-20-40-10-1.2	40	30	40	10	1.2		34	42	37
50-20-30-8-0.8	50	30	30	8	0.8		45	56	44

Formulaciones seleccionadas para caracterización debido a sus valores de RC a los 28 días.

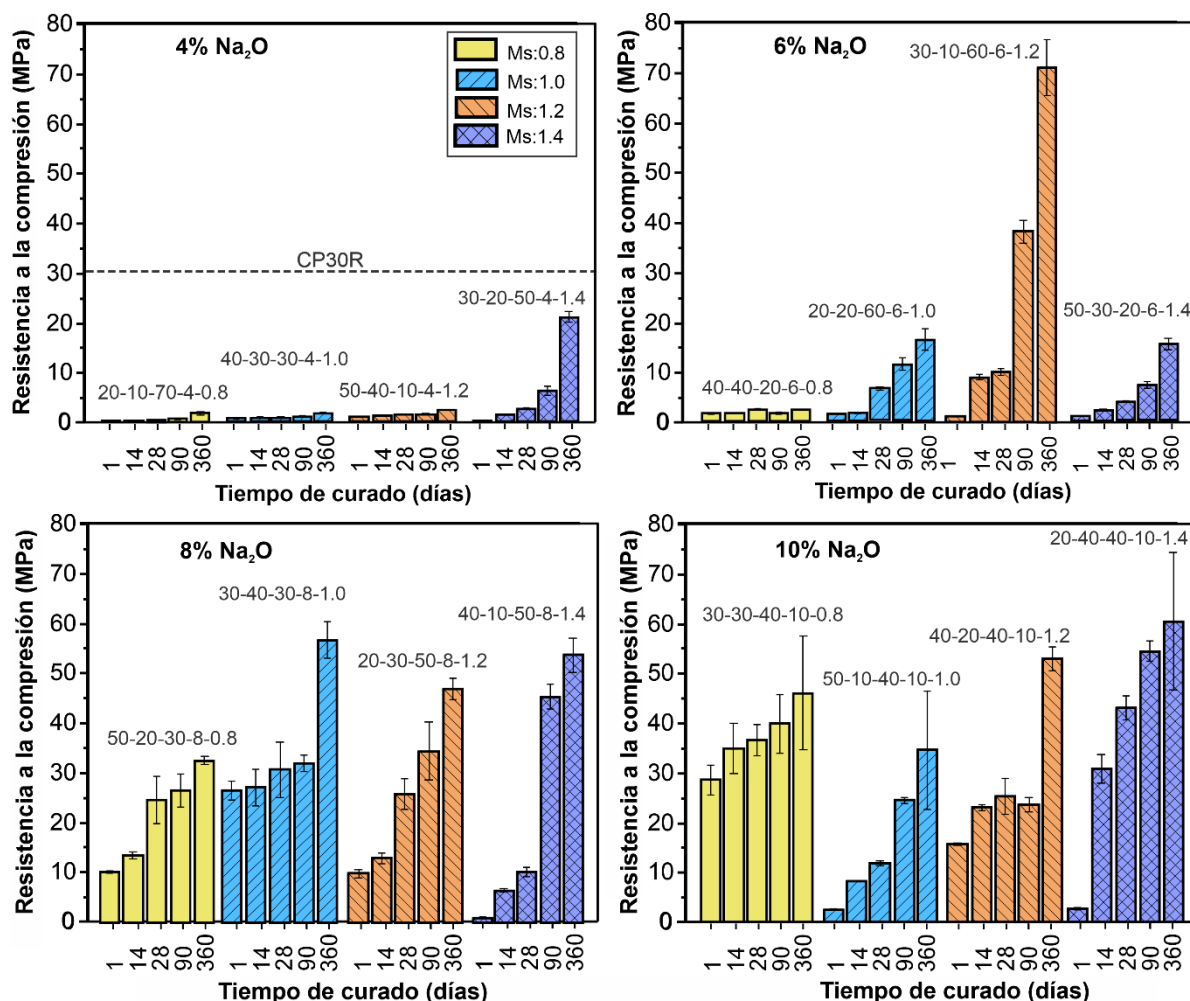


Figura 4. 4 Resistencia a la compresión y desviación estándar de pastas MKI analizadas.

Análisis de varianza (ANOVA)

En Tabla 4. 4 se presentan los resultados del ANOVA para las formulaciones con MKI. Como variable de respuesta se consideraron los valores de RC a 28 días, el cálculo se realizó con un nivel de confianza del 95%. Si el valor $p < 0.05$, se estableció que el factor y sus niveles se consideran estadísticamente importantes. Bajo esta consideración, se observó que para las pastas con MKI y MKN el factor más importante sobre la variable de respuesta fue el %Na₂O, sin descartar que el contenido de CZ también pueda afectar significativamente.

Tabla 4. 4 Análisis de varianza para los cuadros experimentales MKI.

ANOVA SISTEMAS CON MKI					
Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
CZ	3	384.80	128.27	7.77	0.063
MKI	3	160.48	53.49	3.24	0.180
%Na ₂ O	3	2592.62	864.21	52.38	0.004
Módulo	3	109.92	36.64	2.22	0.265
Error	3	49.50	16.50		
Total	15	3297.32			

A partir del ANOVA se calculó el efecto de la señal/ruido (S/R) con la característica de calidad “Mayor es mejor”; es decir valores más altos de RC son más favorables para este estudio. Se identificaron las condiciones óptimas para maximizar la RC a los 28, 90 y 360 días. La *Figura 4. 5* muestra los principales efectos de CZ, MKI, VD, %Na₂O y Ms en el desarrollo de RC a lo largo del tiempo. La mayoría de las formulaciones mostraron un aumento de la resistencia a los 360 días, lo que indica una reacción continua y la densificación de la matriz. El mejor rendimiento se logró con 30 % de CZ, 10 % de MKI, 30 % VD y 8-10 % de Na₂O, lo que destaca una cinética de reacción favorable a largo plazo y la formación de fases cementosas. Por el contrario, los contenidos de VD o CZ superiores al 40 % tuvieron un impacto negativo, probablemente debido a partículas sin reaccionar y a una conectividad deficiente de la matriz. MKI y Ms mostraron efectos moderados, con valores óptimos cercanos al 10 % y 1,2 %, respectivamente. Se realizó la validación de estas condiciones de manera experimental por lo cual, siguiendo la metodología descrita previamente, se preparó la pasta denominada 30-20-50-10-1.2a. La formulación incluyó 30%CZ, 20%MKI, 50% VD, 10% Na₂O, activante con Ms = 1.2 y a/s = 0.2. Muestras de este sistema elegidas aleatoriamente, fueron sometidos a ensayo de compresión a diferentes tiempos de curado (1, 7, 14 y 28 días, *Figura 4. 6*). Su valor de RC hasta 28 días fue de 45 MPa. Este resultado iguala el mejor obtenido con anterioridad en las formulaciones estudiadas con MKI en su composición, por lo cual se puede inferir que, para este

material, la validación experimental, corroboró los resultados obtenidos mediante el análisis estadístico.

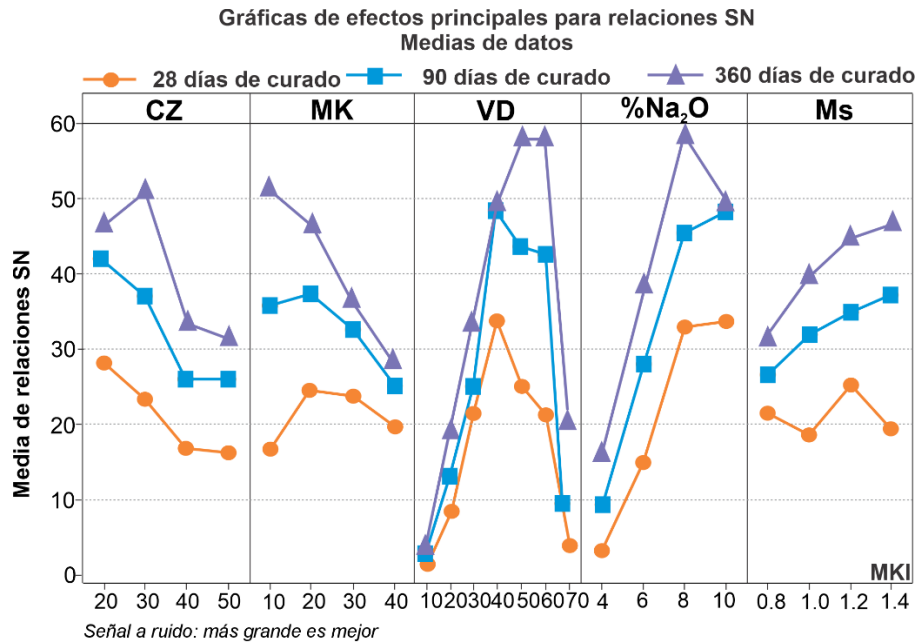


Figura 4. 5 Gráficas señal/ruido para formulaciones con MKI a distintas etapas de curado.

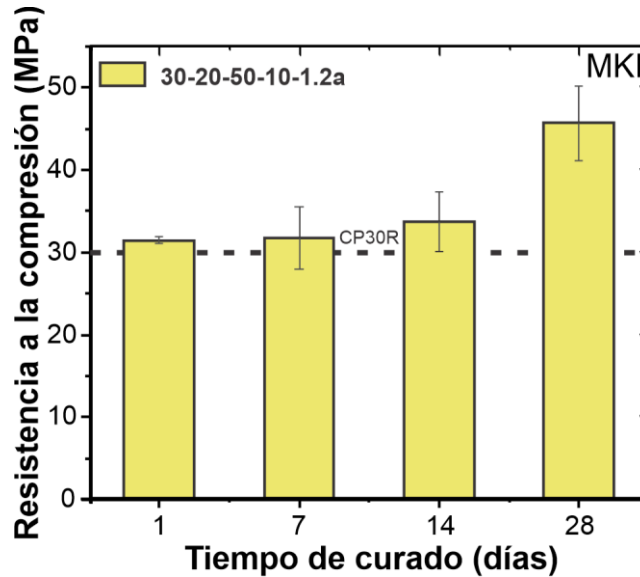


Figura 4. 6 Resistencia a la compresión y desviación estándar de formulación para validación MKI.

Para comprender la importancia estadística de las variables de activación, se construyó un gráfico de relación señal-ruido (SNR) para analizar la influencia del Na₂O y Ms en la variable de respuesta (RC) después de 360 días de curado. La SNR se calculó como un indicador de la variabilidad de los datos con respecto al valor medio, utilizando la siguiente fórmula:

$$SNR = \mu/\sigma$$

4.1

Donde μ representa la RC media para una combinación específica de %Na₂O y Ms, mientras que σ corresponde a la desviación estándar de la RC para esa combinación. Se agregó una región sombreada alrededor de los puntos de datos para representar la variabilidad y los intervalos de confianza. Esta relación facilita la comparación de la coherencia de los datos entre diferentes grupos de muestra, destacando la confiabilidad de los resultados obtenidos considerando la característica de calidad "cuanto más grande, mejor" [116].

Las tendencias identificadas en la Figura 4. 7 resaltan lo siguiente: a) Na₂O al 4% muestra una SNR relativamente baja en todos los valores de Ms lo que indica una menor variabilidad en la RC a lo largo de los tiempos de curado. b) Na₂O al 6% presenta un ligero aumento de SNR, siendo Ms 1.4 el que presenta la relación más alta. c) Na₂O al 8% demuestra un aumento significativo en la SNR, especialmente en Ms 1.2 y Ms 1.4 lo que indica una resistencia mejorada y un comportamiento consistente. d) Na₂O al 10% muestra la SNR más alta particularmente en Ms 1.4 lo que implica que esta concentración alcanzó la resistencia más alta, aunque con más variabilidad de RC a lo largo del tiempo.

La mayor concentración de Na₂O particularmente al 10%, acelera la disolución de los precursores mejorando el proceso de activación de los álcalis. Se sabe que los activadores de silicato de sodio mejoran las propiedades mecánicas del CAA basado en VD y MK, particularmente cuando se usan en concentraciones relativamente altas, ya que aumentan la disponibilidad de iones alcalinos que promueven la

geopolimerización y la formación de productos de reacción como (C-A-S-H) y otras fases de gel [117], [118].

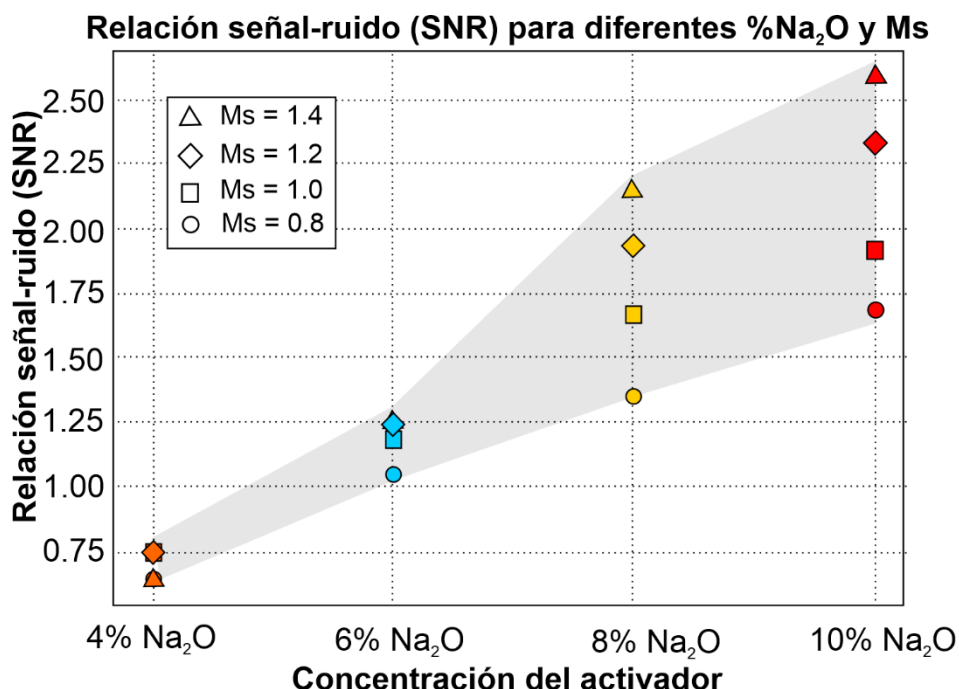


Figura 4. 7 Relación señal ruido para pastas ternarias como una función de Na₂O y Ms.

Análisis térmico

Se presentan los resultados de análisis termogravimétrico y sus curvas de pérdida de peso derivadas de pastas que contienen porcentajes variables de CZ, MK y VD a 1, 90 y 360 días de curado (Figura 4. 8). Las curvas de pérdida de peso en la Figura 4. 8 Curvas de análisis térmico gravimétrico(a-c) y derivada del peso (d-f) para muestras seleccionadas formuladas con MKI.(a-c) mostraron un cambio gradual en la pendiente entre 50°C y 300°C con pérdidas de masa que oscilaron entre el 6% y el 10%; Estos se atribuye a la evaporación de agua químicamente unida en fases como los geles (C,N)-A-S-H y C-S-H[119].

El cambio de pendiente en las curvas de pérdida de peso corresponde al pico observado en los gráficos derivados correspondientes a la Figura 4. 8 Curvas de análisis térmico gravimétrico(a-c) y derivada del peso (d-f) para muestras

seleccionadas formuladas con MKI.(d-f). Se considera que el principal producto de reacción responsable de mejorar la resistencia mecánica en CAA con precursores ricos en aluminosilicato y silicato de calcio es el gel (C,N)-A-S-H. Conforme avanza el tiempo de curado, se produjo una mayor condensación de este producto lo que llevó a un aumento gradual de su RC [120], [121].

La segunda pérdida de masa importante se produjo después de los 700°C debido a la presencia de CaCO_3 y su descomposición tras la reacción: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ [122][123]. Cuanto mayor sea el contenido de CZ mayor será la intensidad del pico en la curva derivativa como se observa en las formulaciones 40-20-40-10-1.2 y 50-20-30-8-0.8, que contienen 40% y 50% de CZ respectivamente. Esto sugiere que una gran parte de la CZ permaneció sin reaccionar lo que contribuyó a mayores pérdidas de masa.

A 90 y 360 días, la intensidad de los picos endotérmicos de CaCO_3 disminuyó en 20-30-50-8-1.2 y 30-30-40-10-0.8 que contienen menor contenido de CZ (20% y 30%) y lograron mayor RC. Esto indica que una mayor fracción de CZ reaccionó con el ambiente alcalino formando productos de hidratación estables.

El menor contenido de CZ combinado con una mayor proporción de MK y VD probablemente promovió una formación significativa de geles (C,N)-A-S-H. Hallazgos similares en CAA muestran que el aumento de precursores de aluminosilicato (es decir MK) mejora el grado de polimerización, aumentando las propiedades mecánicas con el tiempo [124] [125], [126]. Por el contrario, los altos contenidos de CZ en algunas formulaciones pueden dificultar el progreso de la reacción al limitar la disponibilidad de aluminosilicatos reactivos.

Las formulaciones con menor contenido de CZ y mayor contenido de MK y VD demostraron una cinética de reacción mejorada junto a un desarrollo de resistencia particularmente a edades tempranas de curado, confirmando la importancia crítica del equilibrio de precursores al formular materiales ternarios activados alcalinamente.

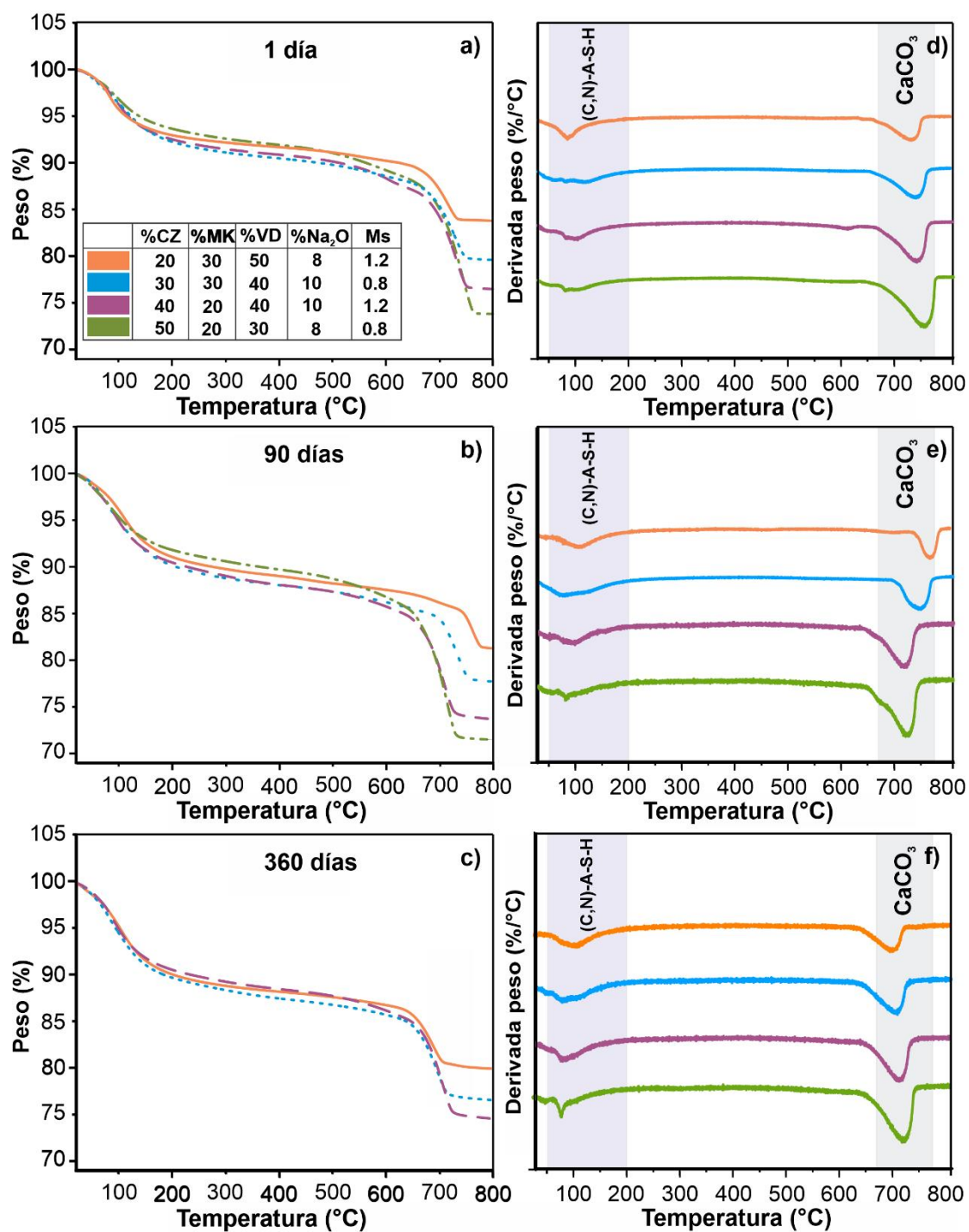


Figura 4. 8 Curvas de análisis térmico gravimétrico(a-c) y derivada del peso (d-f) para muestras seleccionadas formuladas con MKI.

Para obtener una visión más profunda de los productos formados, la cantidad de agua vinculada en los productos de reacción y las pérdidas de peso correspondientes a la descomposición del CaCO_3 se calcularon aplicando el método de la tangente como se presenta en la Figura 4. 9. En la Figura 4. 9 a) se observa que el agua unida, consistentemente aumentó con el tiempo, lo que refleja reacciones de hidratación en curso que se corresponden con el aumento de la resistencia.

En particular, la pasta con mayor contenido de VD (20-30-50-8-1.2) exhibió un mayor contenido de agua enlazada en comparación con la que tenía la misma proporción de CZ (50-20-30-8-0.8) esto indica que el VD es más reactivo que CZ [127]. Sin embargo, muestras con 30% y 40% de CZ (30-30-40-10-0.8 y 40-20-40-10-1.2) presentaron niveles intermedios de agua enlazada que no siempre se correlacionaron con una RC más alta, como se observó para 40-20-40-10-1.2 a los 90 días. Esta discrepancia probablemente se debió a que en mezclas ternarias con alto contenido de CZ esta actúa como relleno, aumentando la disponibilidad de agua en los espacios entre partículas como se ha reportado anteriormente [128]. Esta agua extra podría haber aumentado la hidratación de MK y VD lo que facilita la formación continua de geles cementosos en etapas posteriores. Esto está respaldado por la importante ganancia de resistencia observada a los 360 días, particularmente en la formulación 40-20-40-10-1.2.

En la Figura 4. 9b) el contenido de CaCO_3 sin reaccionar aumentó linealmente con el % de CZ. Sin embargo, los contenidos de CaCO_3 disminuyeron ligeramente con el tiempo en algunas formulaciones lo que indica una reactividad parcial de la CZ [10], [129] esta suministró Ca^{2+} para la formación de productos similares al (C,N)-A-S-H, lo que mejoró la RC a los 360 días, particularmente en las formulaciones 20-30-50-8-1.2 y 40-20-40-10-1.2.

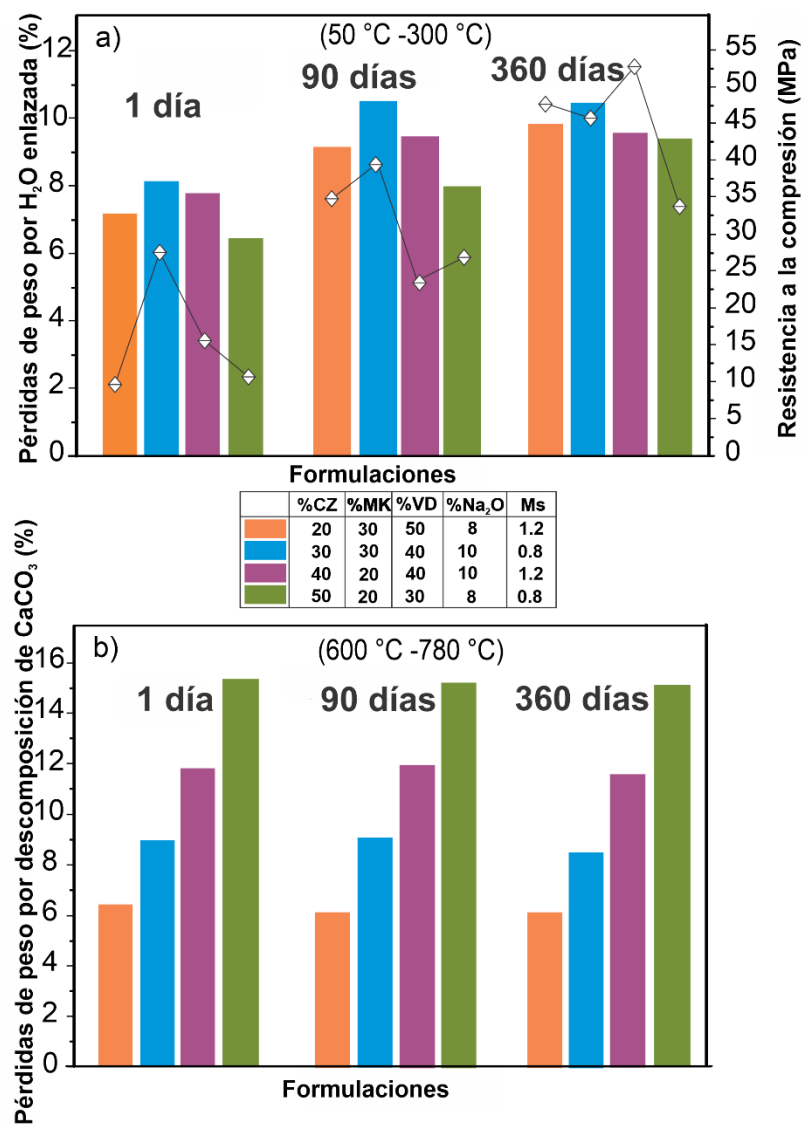


Figura 4. 9 Pérdidas de peso producidas por la evaporación de agua enlazada en los productos de reacción (a) y por la descomposición de CaCO₃ (b), formulaciones con MKI.

Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 4. 10 se muestran los resultados de DRX para las pastas seleccionadas: 20-30-50-8-1.2, 30-30-40-10-0.8, 40-20-40-10-1.2 y 50-20-30-8-0.8 formuladas con MKI a 1, 28, 90 y 360 días de curado. Después de la activación alcalina, todas las

formulaciones exhibieron un halo amorfo entre 20 y $35^\circ 2\theta$, lo que se corresponde con los resultados obtenidos en estudios realizados previamente [130].

Después de 1 día, las fases cristalinas predominantes fueron CaCO_3 (01-086-2334) con señales menores de cuarzo (SiO_2 , 01-085-0335) y anatasa (TiO_2 , 01-086-1157) procedente del MK. En la Figura 4. 10 *Patrones DRX sistemas seleccionados MKI a diferentes etapas de curado: A=anatasaa*) (muestra 20-30-50-8-1.2), el halo de la sección entre 20° y $35^\circ 2\theta$ fue más pronunciado en comparación con otras formulaciones en la Figura 4. 10 *Patrones DRX sistemas seleccionados MKI a diferentes etapas de curado: A=anatasa(b-d)* lo que indica una mayor presencia de fase amorfa debido al mayor contenido de VD en la mezcla [131].

Después de 28 y 90 días no se observaron cambios importantes en los patrones de DRX. Sin embargo, luego de 360 días se produjo una disminución notable en la intensidad de las reflexiones de la calcita lo que indica su disolución parcial como lo corroboran las inserciones en el rango de $29\text{-}30^\circ 2\theta$ [132]. La disminución más significativa en la intensidad de reflexión de CaCO_3 se produjo en las formulaciones 20-30-50-8-1.2 y 40-20-40-10-1.2 en la Figura 4. 10 *Patrones DRX sistemas seleccionados MKI a diferentes etapas de curado: A=anatasaa*) y c), que alcanzaron 48 y 54 MPa a los 360 días, respectivamente. La disolución parcial de CaCO_3 sugiere una contribución a la consolidación microestructural mientras que no se detectaron subproductos secundarios como pirsonita, gaylussita o natrón, a diferencia de otros estudios sobre cementos con CZ activados alcalinamente [133], [134].

El proceso de hidratación en CAA comienza con la formación principalmente de N-A-S-H y C-(A)-S-H que pueden evolucionar con el tiempo dependiendo de la disponibilidad de Al y Ca. Cuando hay disponible suficiente Al y Ca estos geles iniciales se transforman en productos de tipo (C,N)-A-S-H con estructuras tridimensionales y mayores grados de polimerización[135]. Sin embargo, estas fases siguen siendo en gran medida amorfas, por lo tanto, son difíciles de detectar mediante DRX [130], [136].

Las fases mencionadas anteriormente sirven como agentes ligantes para agregados en morteros y partículas sin reaccionar que contienen fases cristalinas como anatasa y cuarzo. Los estudios sobre mezclas de metacaolín-piedra caliza activadas con NaOH también han reportado la formación de fases de gel N-A-S-H, zeolita A y AFm, con fases similares a faujasita e hidroxisodalita formándose a temperaturas de reacción más altas. Estos hallazgos destacan la influencia tanto de los precursores cementosos, como del tipo de activador alcalino sobre la cristalización de los productos de reacción [114].

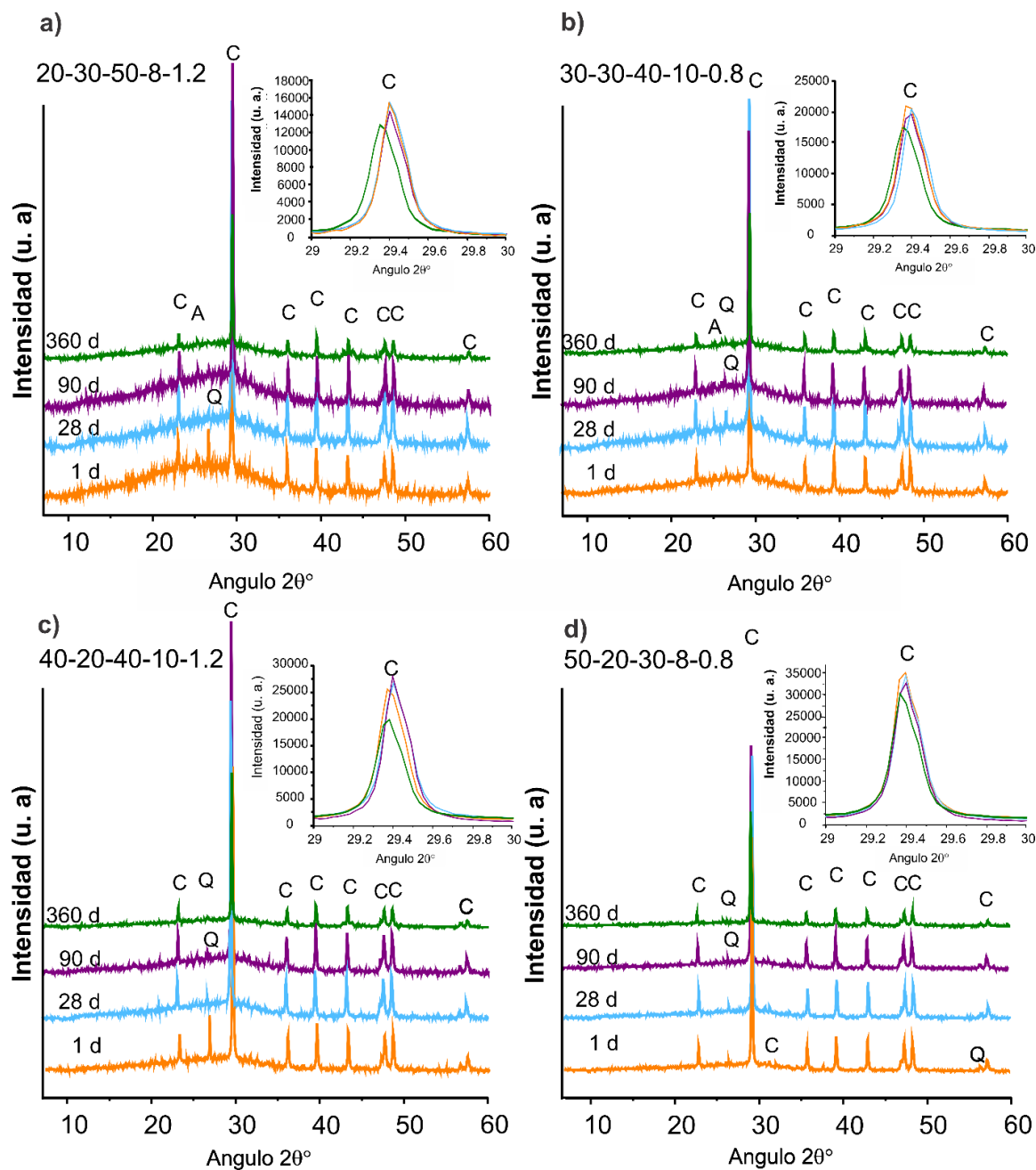


Figura 4. 10 Patrones DRX sistemas seleccionados MKI a diferentes etapas de curado: A=anatasa (TiO_2), C=Calcita (CaCO_3), Q=cuarzo (SiO_2).

Microscopía Electrónica de barrido

La Figura 4. 11 presenta las micrografías tomadas por electrones retrodispersados para pastas 20-30-50-8-1.2, 30-30-40-10-0.8, 40-20-40-10-1.2 y 50-20-30-8-0.8 a los 28 días de curado.

Independientemente de la concentración de precursores y soluciones alcalinas, las microestructuras presentan características similares constituidas por una matriz compacta de productos de reacción que reduce en porosidad con el avance del tiempo por la formación de productos y actúa como fase de unión de las diferentes partículas anhidras que no participaron en las reacciones químicas.

En la Figura 4. 11 a) partículas de MK y CZ sin reaccionar se identificaron por el tono gris claro, mientras que en la Figura 4. 11 b), c) y d) las partículas de VD sin reaccionar con morfología angular fueron más notorias. Esto podría deberse a que las condiciones de activación para la formulación 20-30-50-8-1.2 promovieron una mayor disolución de VD en comparación con las formulaciones 30-30-40-10-0.8 y 50-20-30-8-0.8, que también mostraron algunas grietas y áreas oscuras que representan poros. Esto es consistente con los valores obtenidos de RC.

Al entrar en contacto las materias primas ricas en aluminosilicato con la solución alcalina, se disuelven en diversas especies mayormente monómeros de alúmina y sílice que interactúan hasta saturar la solución y precipitar un gel de aluminosilicato (N-A-S-H). Mientras que la disolución de VD y CZ, promueve la formación de geles de silicatos de calcio. Durante las reacciones el Na^+ aportado por un activante alcalino, se incorpora a la estructura del C-(A)-S-H formado inicialmente por disolución de las materias primas, lo que favorece una mayor consolidación microestructural y la precipitación de productos de reacción del tipo (C, N)-A-S-H [137]. Tanto la microestructura en el material como la composición final del producto están determinados por la reorganización estructural, estos resultan fundamentales en el desarrollo de diversas propiedades físicas en el cemento obtenido.

Con base en las observaciones realizadas, la presencia de MK y VD hace una contribución importante a la formación de fases cementosas mientras que la participación de la CZ en las reacciones es más limitada promoviendo en cambio un efecto de relleno.

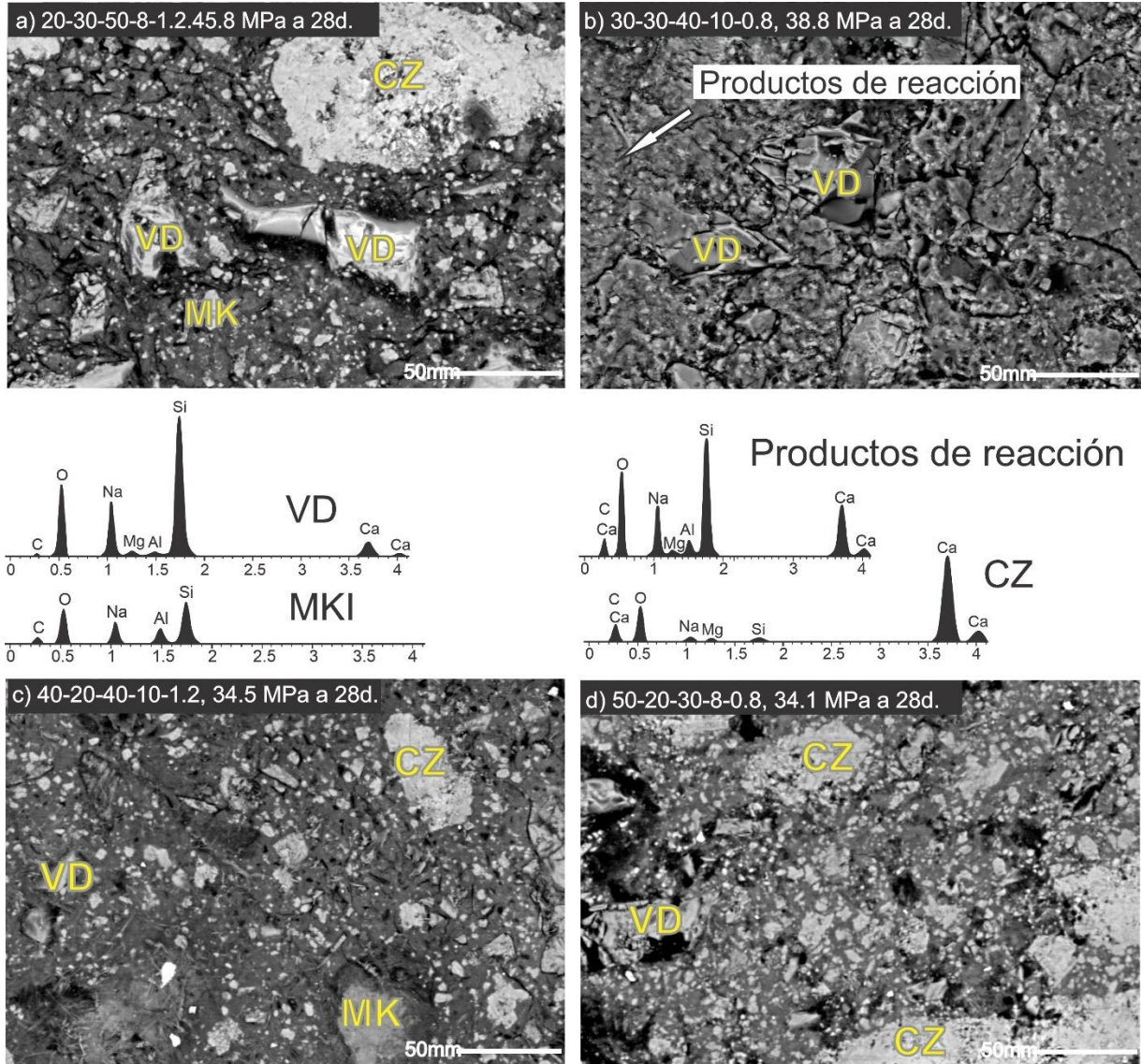


Figura 4. 11 Microestructuras por electrones retrodispersados (500X) y composición química de formulaciones seleccionadas MKI, a 28 días de curado.

Los resultados de espectroscopía por energía dispersiva (EDS) indicaron una alta concentración de Ca, Al, Si y Na en los productos de reacción, consistente con la precipitación de C,N-A-S-H. Sin embargo, como la solución alcalina y el VD también son fuentes importantes de Si, no se puede descartar la precipitación del gel de sílice.

A continuación, se presentan los resultados de la composición química obtenidos por EDS a partir de 30 análisis puntuales realizados en la matriz de pastas seleccionadas curadas durante 7,14 y 28 días (Figura 4. 12). Se ilustra la composición de los productos de reacción en forma de diagramas ternarios en % atómico de composición Ca-Si-Al. Los rangos de composición de los productos tipo (C,N)-A-S-H que engloban tanto contenidos altos como bajos en Ca, además la región de geles N-A-S-H se indica en el diagrama de acuerdo con lo consultado en la literatura [138].

Después de 7 días, la composición de los productos de reacción se agrupó alrededor de (C,N)-A-S-H con un bajo contenido de Ca. Estos datos muestran una baja dispersión lo que sugiere la formación de matrices cementosas con una composición química homogénea. Este gel se forma cuando Na^+ se incorpora a la estructura del C-(A)-S-H producido inicialmente por la disolución de los precursores, promoviendo así una mayor consolidación microestructural [137]. Además, algunos puntos se ubicaron cerca de la región N-A-S-H, pero la mayoría mostró una tendencia hacia el ápice de Ca lo que puede indicar posibles interferencias de las partículas de CZ durante el análisis o la formación de carbonatos, pero esto último es menos probable ya que tales fases no fueron detectadas mediante análisis DRX o TGA.

Conforme el curado avanzó hasta los 28 días, se incorporó más Ca a los productos (C,N)-A-S-H (área rica en Ca). Además, hubo un aumento en Si para la muestra 20-30-50-8-1.2 lo que sugiere la precipitación de geles de sílice debido a la disolución de VD. Los puntos de datos para todos los ligantes se alejaron de la región N-A-S-H, lo que confirma una incorporación gradual de Ca en la estructura del (C,N)-A-S-H.

La Tabla 4. 5 presenta los contenidos promedio de Al, Si y Ca, así como la relación Ca/Si para cada formulación seleccionada. Este último mostró valores que oscilaron

entre 0.14 y 0.23 a los 7 días, aumentando a 0.18-0.36 a los 28 días de curado. Esta relación influye en la capacidad de incorporar álcalis a la estructura (C,N)-A-S-H, modificando así sus características. Los iones Al se pueden incorporar ocupando posiciones puente en las cadenas de sílice lo que aumenta el espaciado entre capas y el grado de polimerización. La literatura sugiere que contenidos más elevados de Ca pueden provocar inestabilidad y reducción de la durabilidad; por lo tanto, se recomienda un $\text{Ca/Si} < 1.5$ [139], [140].

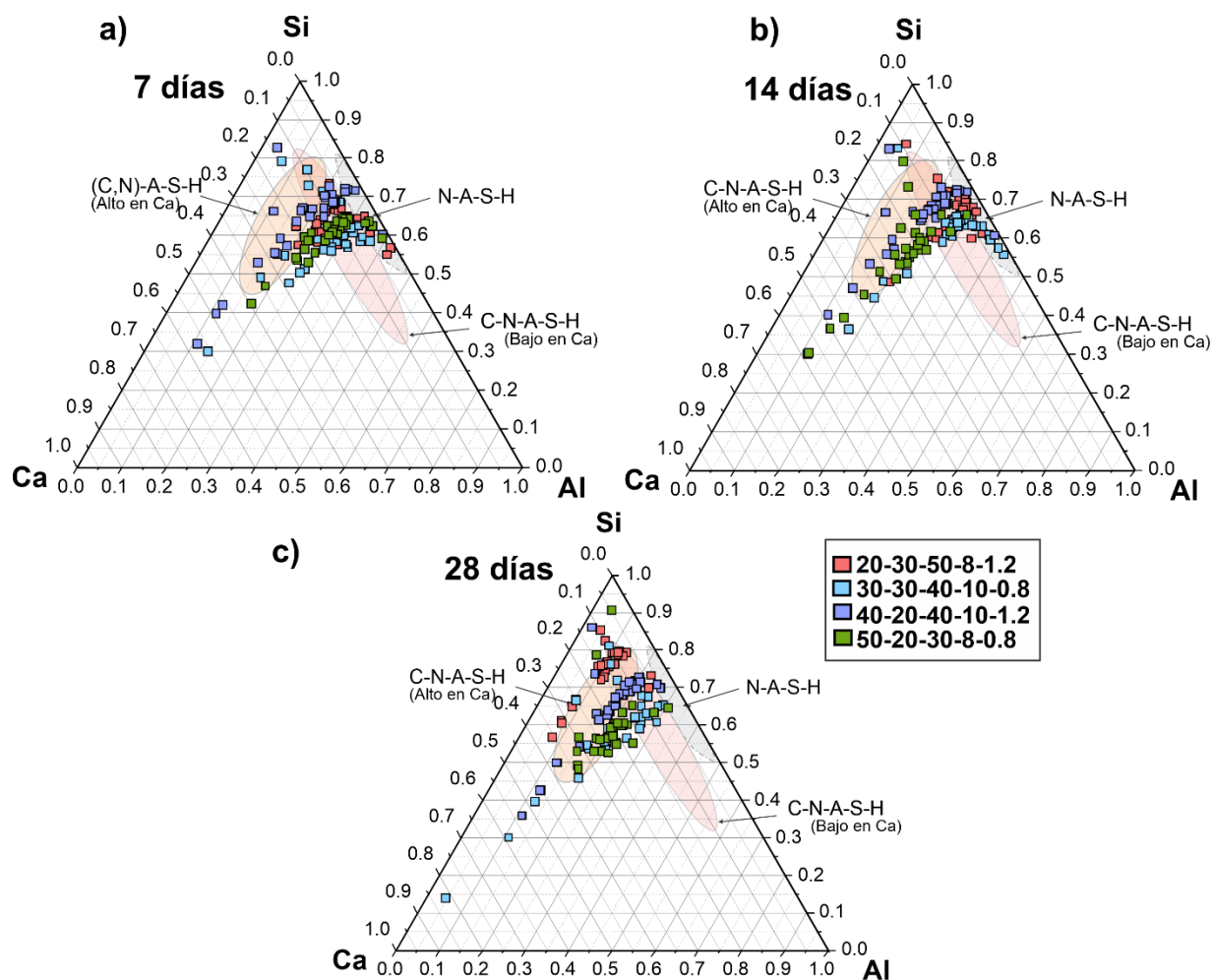


Figura 4. 12 Diagramas de composición ternaria (% at.) de productos de reacción de pastas seleccionadas a diferentes edades de curado.

Tabla 4. 5 Promedio de proporciones atómicas por EDS, en muestras seleccionadas MKI a 28 días.

% atómicos (promedio)												
Formulación	7 días				14 días				28 días			
	Al	Si	Ca	Ca/Si	Al	Si	Ca	Ca/Si	Al	Si	Ca	Ca/Si
20-30-50-8-1.2	3.95	9.17	1.36	0.14	3.87	9.77	0.98	0.10	1.31	8.72	1.62	0.18
30-30-40-10-0.8	4.63	10.97	2.57	0.23	4.87	10.36	1.74	0.16	3.56	10.93	4	0.36
40-20-40-10-1.2	2.99	9.70	2.23	0.22	3.17	10.26	1.97	0.19	2.30	8.93	2.25	0.25
50-20-30-8-0.8	4.45	10.0	2.30	0.23	2.57	7.30	3.19	0.43	3.13	9.39	3.17	0.33

Espectroscopia Infrarroja por la Transformada de Fourier (FT-IR)

La Figura 4. 13 presenta los resultados de FTIR para la formulación 20-30-50-8-1.2 a los 1, 14, 28, 90 y 360 días de curado; los espectros de los precursores se incluyen como referencia.

La CZ mostró un pico de transmitancia amplio a 1394 cm^{-1} característico del modo de vibración de estiramiento asimétrico ν_3 de CO_3^{2-} reportado en minerales de calcita, mientras que los picos agudos en 872 cm^{-1} y 712 cm^{-1} se corresponden al modo de vibración asimétrico fuera del plano ν_2 y al modo de vibración asimétrico en flexión plano ν_4 de especies de CO_3^{2-} respectivamente [141].

El MK exhibió una señal amplia a 1055 cm^{-1} , esta se asigna a vibraciones tetraédricas de Si-O-T (T = Si o Al) incorporadas en aluminosilicatos amorfos [142]. Los pequeños hombros que aparecen en 786 cm^{-1} y 668 cm^{-1} se pueden relacionar con el estiramiento simétrico de los enlaces Si-O-Si resaltando la compleja interacción entre las especies de silicato y aluminosilicato [143], [144].

Para el VD se presentó una banda amplia de transmitancia en 957 cm^{-1} por presencia de enlaces Si-O-Si debido a grupos tetraédricos de SiO_4 dentro de su estructura

amorfa [145], [146], [147], [148] además, una banda menos intensa cerca de 770 cm^{-1} correspondió a vibraciones O-Si-O [149].

Tras la activación alcalina, los espectros de la pasta mostraron diferencias significativas en comparación con los precursores [150]. Las bandas características a 3350 cm^{-1} y 1635 cm^{-1} indican la presencia de agua enlazada atribuida tanto al estiramiento de O-H como a las vibraciones de flexión de H-O-H dentro de la estructura porosa de los ligantes y en el gel precipitado de (C,N)-A-S-H.

Las bandas a 2500 cm^{-1} y 1431 cm^{-1} están relacionadas con el modo de vibración de carbonatos $2\nu_2+\nu_4$ y ν_3 tanto de partículas de CZ sin reaccionar como de las originadas por carbonatación atmosférica [151].

En particular, la banda principal de MK en 1055 cm^{-1} se volvió más nítida y cambió a frecuencias más bajas ($998\text{-}982\text{ cm}^{-1}$) en los CAA ternarios, lo que sugiere una reorganización de las vibraciones asimétricas de Si-O-Si y Si-O-Al generados por unidades Q^2 .

Este cambio fue inducido por la disolución de la estructura amorfa en MK lo que llevó a la policondensación de geles (C,N)-A-S-H con una mayor absorción de Ca a mayores tiempos de curado, como lo demostraron los resultados anteriores [152].

La banda débil a 712 cm^{-1} se debió a $\nu_4\text{ CO}_3^{2-}$, estos enlaces indican la prevalencia de CZ sin reaccionar [141]. Finalmente, la señal a 602 cm^{-1} correspondió a la formación de estructuras anulares mediante la flexión de enlaces Si-O [153], [154].

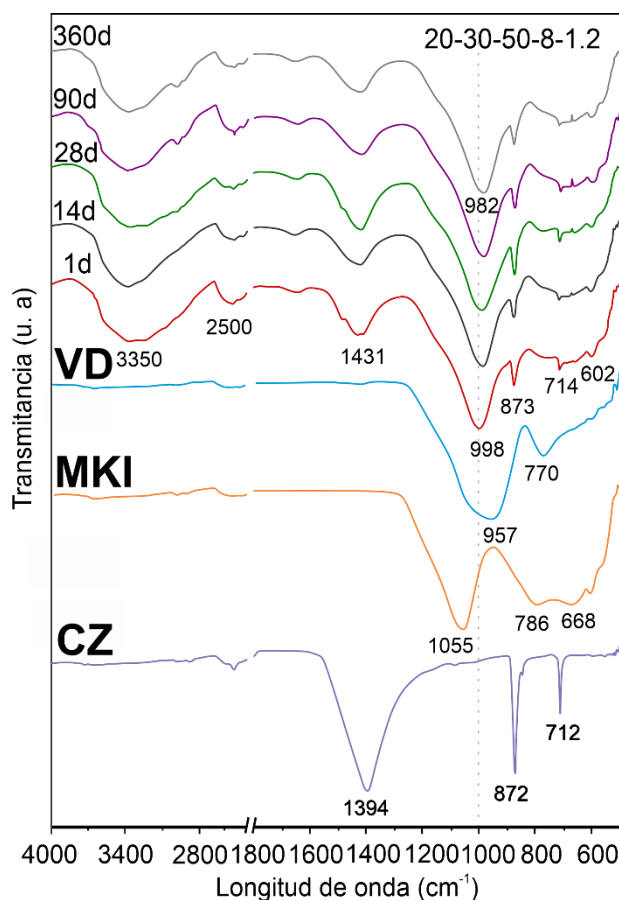


Figura 4. 13 Espectros FT-IR de pasta MKI seleccionada y materias primas.

Resonancia magnética nuclear (RMN)

En la Figura 4. 14 se muestran los espectros RMN de ^{29}Si de las pastas ternarias 20-30-50-8-1.2 y 30-30-40-10-0.8 a los 90 días de curado, destacando las contribuciones de las señales de $Q^n(\text{mAl})$. En esta notación, Q representa un tetraedro de SiO_4 conectado a “n” tetraedros de Si y “m” tetraedros de AlO_4 vinculados, como se describe en la literatura [155], [156], [157].

Los espectros de la Figura 4. 14 Deconvolución de espectros ^{29}Si MAS-RMN de pastas a) 20-30-50-8-1.2, b) 30-30-40-10-0.8 y c) abundancia relativa de señales Q_n en ambas formulaciones.(a) y (b) revelaron varias bandas que oscilaban entre -70 y -115 ppm. Las señales a -79, -85 y -89 ppm corresponden a las especies Q^1 , $Q^2(1\text{Al})$ y Q^2 lo que indica la condensación de geles similares a C-(A)-S-H [158]. Mientras tanto las

señales a -93 y -98 ppm representan especies $Q^4(3Al)$ y $Q^4(2Al)$, lo que también sugiere la formación de una estructura de gel N-A-S-H [159]. Esto indica que la CZ y VD suministraron Ca^{2+} que se incorporó a la estructura del N-A-S-H a través de un mecanismo de intercambio de iones $Ca^{2+} \leftrightarrow Na^+$ para formar un gel complejo del tipo (C,N)-A-S-H [160], [161]. Por otro lado, las señales menos prominentes a -105 y -110 ppm correspondientes a $Q^4(1Al)$ y Q^4 respectivamente, indican estructuras silícicas altamente polimerizadas con partículas de MK y VD sin reaccionar o alternativamente las señales Q^4 pueden surgir de sílice condensada, es decir, gel derivado de la disolución de VD o del silicato de sodio en un ambiente alcalino [125], [156].

Las áreas de las diferentes contribuciones de las señales $Q^n(mAl)$ deconvolucionadas se representan gráficamente en la Figura 4. 14 Deconvolución de espectros ^{29}Si MAS-RMN de pastas a) 20-30-50-8-1.2, b) 30-30-40-10-0.8 y c) abundancia relativa de señales Q_n en ambas formulaciones.(c) para cada formulación. Diferencias significativas en los cambios químicos acompañaron el aumento de CZ del 20% al 30% y una disminución en VD del 50% al 40%, mientras que el contenido de MK se mantuvo en el 30%.

Los resultados muestran que la formulación 30-30-40-10-0.8 formó geles con mayor proporción de estructuras polimerizadas $Q^2(1Al)$ (14%) y $Q^4(3Al)$ (41%) en comparación con la muestra 20-30-50-8-1.2 que contenía 4% $Q^2(1Al)$ y 32% $Q^4(3Al)$.

Este comportamiento se puede atribuir a la disminución en la relación Si/Al en la pasta 30-30-40-10-0.8 resultante del contenido reducido de VD (40%) en comparación con el 50% VD en 20-30-50-8-1.2. Reducir la disponibilidad de sílice de la disolución de VD permitió un aumento en el aluminio incorporado en la estructura del gel, ocupando preferentemente los sitios de coordinación Q^2 y $Q^4(3Al)$, promoviendo así la formación de redes de aluminosilicato más altamente polimerizadas, lo que aparentemente contribuyó a un mayor desarrollo de RC.

Para las otras contribuciones como Q^1 , $Q^4(1Al)$ y Q^0 se produjeron diferencias mínimas entre las formulaciones, mientras que la presencia de $Q^4(2Al)$ fue menos prominente en la formulación 30-30-40-10-0.8.

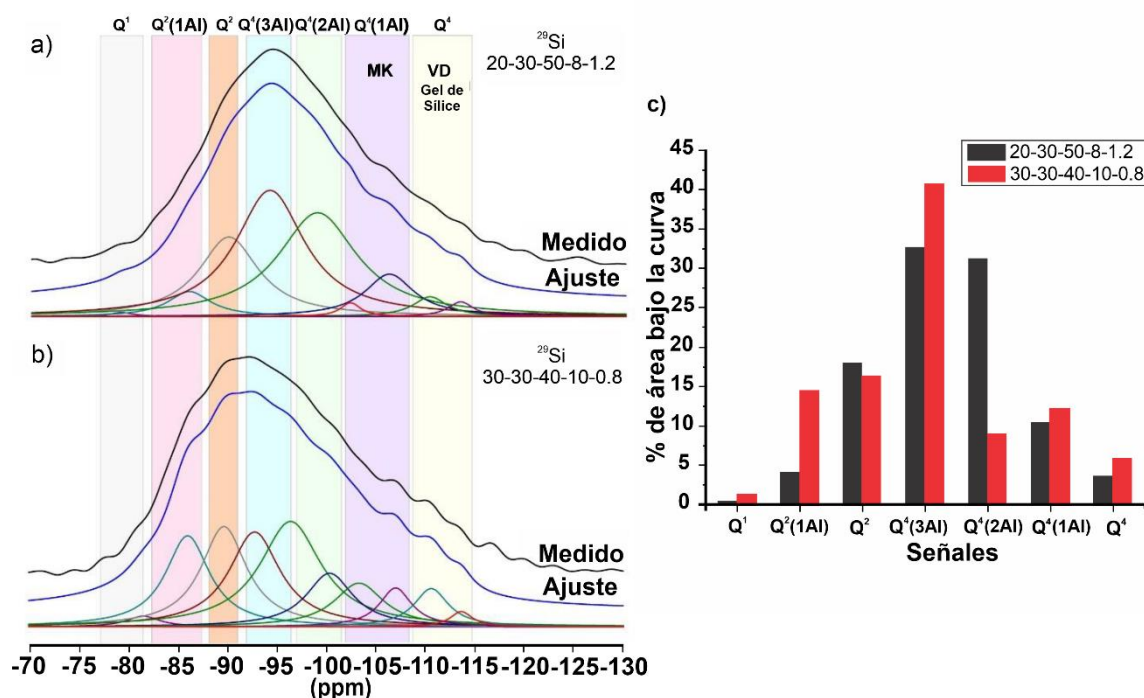


Figura 4. 14 Deconvolución de espectros ^{29}Si MAS-RMN de pastas a) 20-30-50-8-1.2, b) 30-30-40-10-0.8 y c) abundancia relativa de señales Q^n en ambas formulaciones.

Aspectos ambientales, demanda de energía y costos.

La Tabla 4. 6 muestra los datos recopilados de la literatura que describen la demanda energética, las emisiones de CO_2 incorporadas, así como los costos asociados a los materiales y proceso de curado. En algunos casos los valores reportados variaron significativamente por lo que los datos incluidos podrían corresponder a valores promedio. Se incluyó como referencia a efectos comparativos un CP con un 5-15 % de caliza (REF-CP) y una relación agua-cementante de 0.33. Los datos de RC a los 360 días de curado también se añadieron como círculos rojos. En base con estos datos y las cantidades necesarias para 1 m^3 de pastas ternarias se compararon el consumo

de energía, emisiones de CO₂ y costos calculados en las distintas formulaciones (Figura 4. 15).

Tabla 4. 6 Valores de densidad, emisiones de CO₂, energía asociada y costo de materias primas en cementos ternarios.

	<i>Densidad g/cm³</i>	<i>Emisiones CO₂/kg</i>	<i>Energía MJ/kg</i>	<i>Costo USD/kg</i>
Metacaolín	2.51	0.81*	2.5[124]	0.475
Vidrio	2.48	0.05[162]	0.76[162]	0.026[162]
Caliza	2.79	0.28[124], [162]	0.444[124]	0.018+
NaOH	2.13	1.4[163]	12[162]	0.3+
SSL	1.54	0.425[164]	4.62[124]	0.15+
Agua	1.00	0.0044[164]	0	0.007+
Curado 40°C 24h	---	0.015++	0.071++	0.014+
CP-referencia	---	0.84[165]	4.23[124]	0.26+

*promedio de [138], [166] , +promedio de precios de proveedores locales, ++Calculado de referencias [124], [167]

Para el cemento de referencia REF-CP estos valores fueron 1017 kgCO₂/m³, 5121 MJ/m³ y 314 USD/m³ de pasta respectivamente. El AAC ternario estudiado mostró consistentemente menores emisiones de CO₂ en comparación con el REF-CP. Sin embargo, algunas formulaciones presentaron un mayor consumo de energía y costos. El MKI fue el principal contribuyente al aumento tanto en el uso de energía como en las emisiones de CO₂ debido a su proceso de calcinación. A pesar de esto, el MKI desempeña un papel crucial en la promoción de una alta resistencia inicial. Las adiciones de MKI >20% incrementaron sustancialmente los costos. Por ejemplo, todas las muestras con 40% MK superaron el costo del REF-CP comercial, es decir, la formulación 20-40-40-10-1.4 (52 MPa) fue un 24.4 % más caro, mientras que la formulación 30-10-60-6-1.2 fue un 42% más barata, ofreciendo un rendimiento competitivo. Al ser un material reciclado, el uso del VD redujo significativamente los costos, las emisiones de CO₂ y el consumo de energía. La CZ es un precursor abundante y económico, lo que disminuyó el impacto ambiental. Ninguno de estos materiales requirió tratamiento térmico lo cual mejora su contribución a la sustentabilidad. Mayores contenidos de VD y CZ resultaron consistentemente en una RC mayor, destacando que las formulaciones 30-10-60-6-1.2 y 20-40-40-10-1.4

superaron los 60 MPa, superando al REF-PC lo que resalta el efecto sinérgico de los precursores. Mientras que el NaOH y el silicato de sodio (SSL) aunque necesarios para la activación, impactan significativamente las emisiones, la energía y el costo, lo que aumenta la necesidad de optimizar o encontrar activadores alternativos. Formulaciones como 40-10-50-8-1.4, 30-10-60-6-1.2 y 20-30-50-8-1 ofrecen alternativas prometedoras, con un menor impacto ambiental, menores requerimientos de energía y una mayor rentabilidad a la vez que mantienen una alta RC dado su alto contenido de VD y CZ.

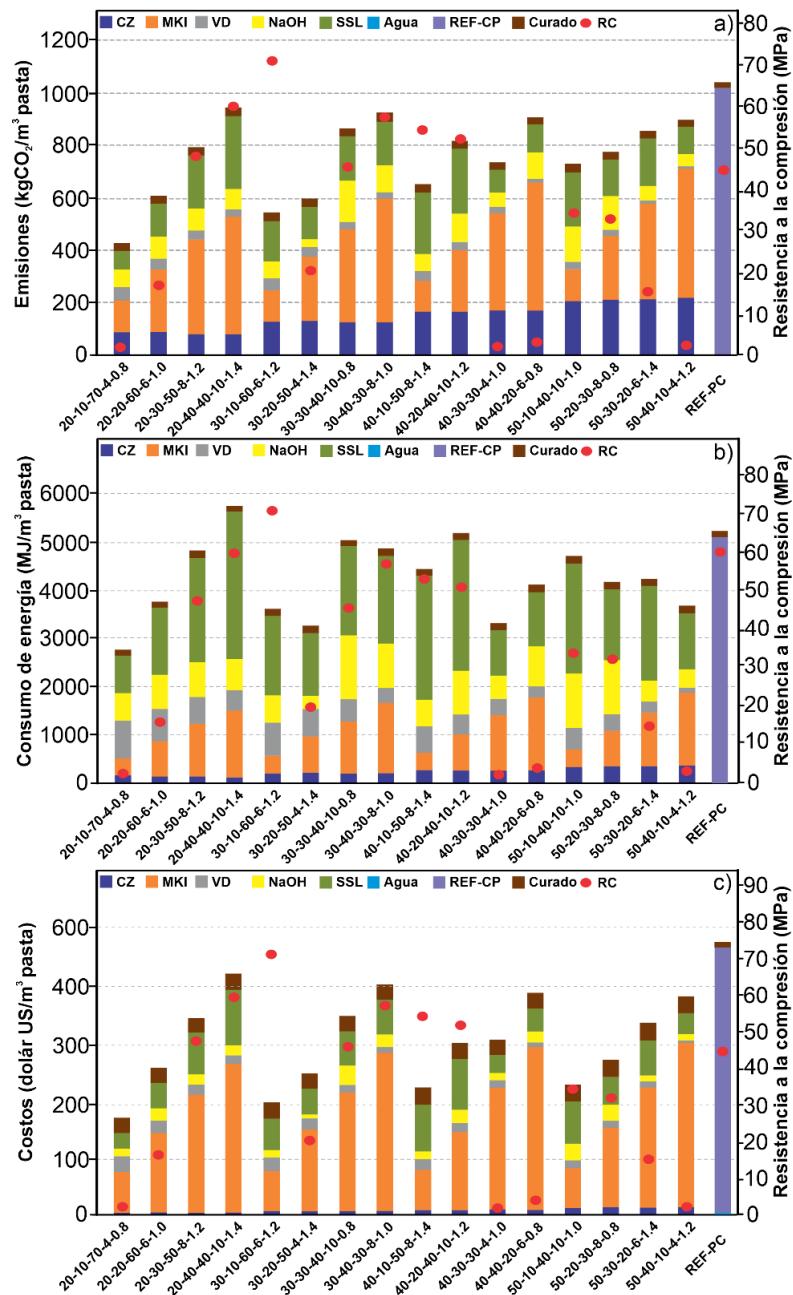


Figura 4. 15 a) Emisiones CO₂, b) Consumo de energía y c) Costos vs RC de pastas ternarias comparadas con un CP de referencia.

4.2.2. Formulaciones con metacaolín de baja pureza

Resistencia a la compresión (RC)

En la Figura 4. 16 se presentan los resultados de RC de cementos ternarios (CZ + MKN + VD) a 360 días elaborados con metacaolín de baja pureza. Es importante mencionar que las arcillas de baja pureza son más abundantes en la corteza terrestre que aquellas de mayor pureza, por lo tanto, se vuelve importante estudiar su efecto en los cementantes de esta investigación.

A diferencia de las pastas discutidas previamente, el tipo de metacaolín utilizado tiene un efecto importante sobre la RC en edades tempranas. En este caso se observó que después de 1 día, las muestras desarrollaron entre 0.1-28 MPa; menores a los de las pastas con MKI. Tal como se discutió previamente, esto indica el avance de las reacciones químicas que implican la disolución y condensación de los productos de reacción principalmente de tipo (C,N)-A-S-H, sin descartar la formación de geles de sílice. En la Tabla 4. 7 se muestran los valores de RC a los 360 días de los sistemas seleccionados.

Tabla 4. 7 Valores de RC de pastas seleccionadas MKN a 360 días.

<i>Sistema</i>	<i>%CZ</i>	<i>%MKN</i>	<i>%VD</i>	<i>%Na₂O</i>	<i>Ms</i>	<i>a/s</i>	<i>Valores de RC (MPa)</i>		
							<u>28</u> <u>días</u>	<u>90</u> <u>días</u>	<u>360</u> <u>días</u>
20-40-40-10-1.4	20	40	40	10	1.4		42	54	60
30-30-40-10-0.8	30	30	40	10	0.8		36	39	45
30-40-30-8-1.0	30	40	30	8	1.0	0.30	31	32	57
50-20-30-8-0.8	50	20	30	8	0.8		24	26	32

Formulaciones seleccionadas para caracterización debido a sus valores de RC a los 28 días.

Se observó que, a edades tempranas la pasta con una concentración de $\%Na_2O = 10$ y $Ms = 1.4$ presentó mayor RC corroborando que el efecto de la concentración de Na_2O también fue notable, ya que las muestras con 6-10% de Na_2O alcanzaron valores de resistencia más altos que aquellas con 4% de Na_2O . Esto sugiere que mayores concentraciones de Na_2O favorecieron la disolución de las materias primas, aumentando la precipitación de las fases cementosas [114]. A 90 días de curado se corroboró que en las pastas seleccionadas con $\%VD(>40\%)$ y menor contenido de CZ (20%) se favoreció mayor precipitación de productos de reacción responsables de mejora en las propiedades mecánicas. Resulta destacado que incluso cuando los mejores valores de RC de las formulaciones a esta edad de curado son menores a sus contrapartes con MKI, continúan siendo aceptables para distintas aplicaciones en la industria de la construcción, e incluso superiores a los que presenta un CP30R comercial a 28 días, según lo indicado por la norma [168]. Se observó que el sistema seleccionado 20-40-40-10-1.4 (60 MPa), presenta una diferencia de 4MPa en comparación con su contraparte, lo cual lo convierte en una opción interesante ya que se dispone de una mayor cantidad de esta materia prima. Como en el caso del metacaolín de alta pureza, el sistema 30-10-60-6-1.2 (71 MPa), que presenta el mayor valor de RC, contiene 30% CZ, 10% VD y 10% MKN en su formulación y tiende a mostrar un aumento en sus valores a edades tardías. También es posible observar que bajo estas condiciones una mayor proporción de VD favorece la RC, mientras que el $\%Na_2O$ adecuado en formulaciones con MKN es del 6-10%.

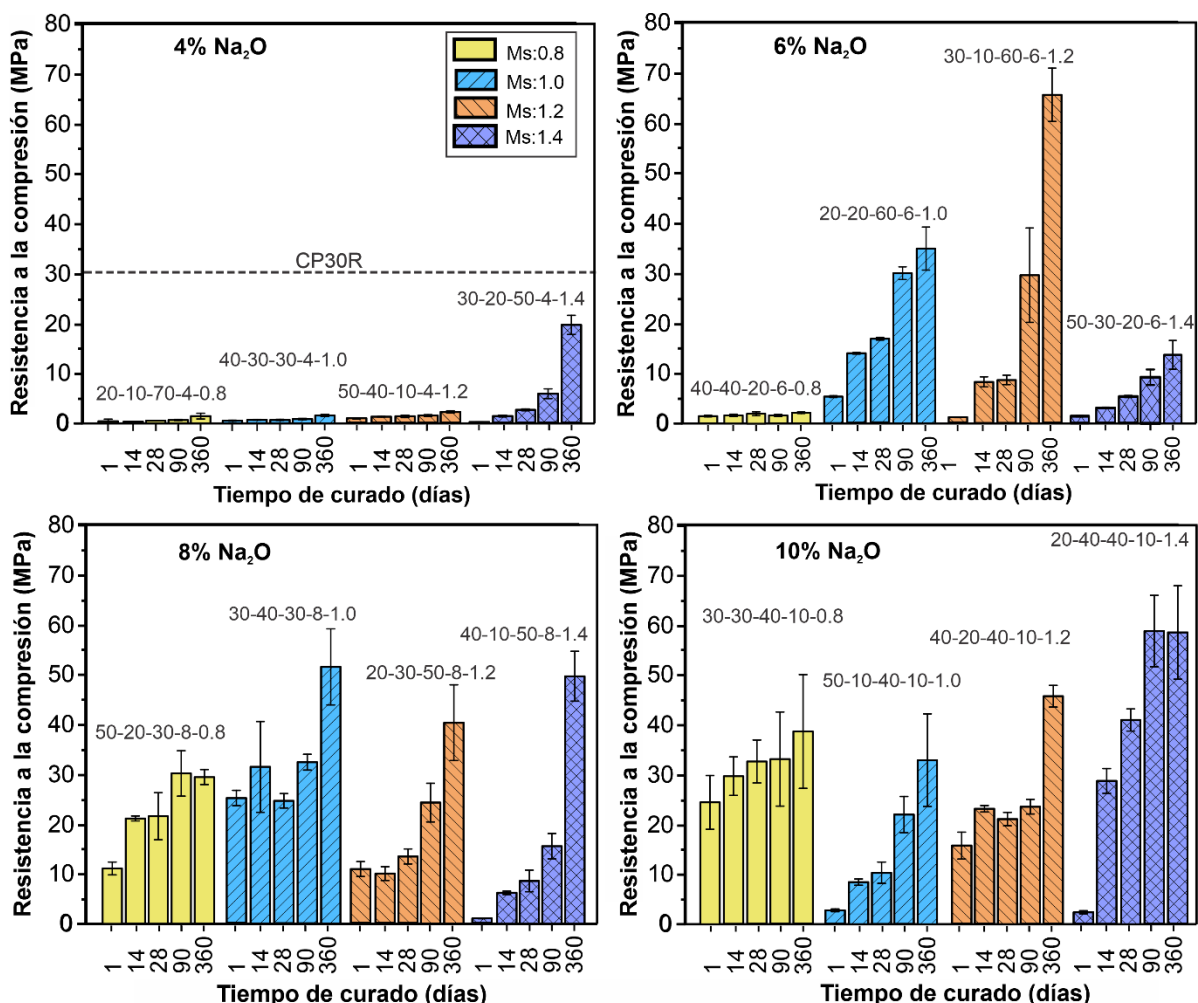


Figura 4. 16 Resistencia a la compresión y desviación estándar de pastas MKN analizadas.

Análisis de varianza (ANOVA)

Los resultados del ANOVA para las formulaciones con MKN se presentan en la Tabla 4. 8. Como variable de respuesta se consideraron los valores de RC a 28 días y el cálculo se realizó con un nivel de confianza del 95%. Se estableció que cuando el valor $p < 0.05$, el factor y sus niveles se consideran estadísticamente importantes. Bajo esta consideración, se observó que al igual que su contraparte de alta pureza, para las pastas formuladas con MKN el factor más importante sobre la variable de respuesta es el $\%\text{Na}_2\text{O}$, siendo el segundo factor a considerar la CZ.

Tabla 4. 8 Análisis de varianza para los cuadros experimentales MKN.

ANOVA SISTEMAS CON MKN					
Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor P
CZ	3	389.52	129.842	2.09	0.280
MKN	3	265.94	88.647	1.43	0.389
%Na ₂ O	3	2000.84	666.945	10.73	0.041
Módulo	3	24.94	8.315	0.13	0.934
Error	3	186.44	62.145		
Total	15	2867.68			

A partir del ANOVA se calculó el efecto de la señal/ruido (S/R) con la característica de calidad “Mayor es mejor”; considerando que los valores más altos de RC son más favorables para este estudio. Al medir la S/R fue posible identificar las condiciones óptimas de activación química para obtener pastas de CAA con la mayor RC a los 28, 90 y 360 días. Se observan los principales efectos de CZ, MKN, VD, %Na₂O y Ms en el desarrollo de RC a lo largo del tiempo (Figura 4. 17). La mayoría de las formulaciones mostraron un incremento en RC a los 360 días, lo que indica que las reacciones continuaron y aumento la densidad en la matriz. El mejor rendimiento se logró con 30 % de CZ, 10 % de MKN, 60 % VD y 8-10 % de Na₂O, por lo que se infiere que hay una cinética de reacción positiva a lo largo del tiempo que promueve la formación de fases cementosas. Es importante mencionar que el análisis estadístico señala que bajo estas condiciones las formulaciones permiten mayor adición de CZ que las pastas con MKI, sin que ello afecte significativamente sus valores de RC. Sin embargo, los contenidos de VD o CZ superiores al 40 % tuvieron un impacto negativo que puede estar relacionado con las partículas sin reaccionar o bien falta de buena conectividad en la matriz. Adiciones de 8-10 % Na₂O presentaron efectos moderados con valores óptimos cercanos mientras que Ms=1.2% fue el óptimo. Al igual que en MKI, se realizó la validación de estas condiciones de manera experimental siguiendo la metodología descrita previamente para la preparación de pastas, esta fue denominada 30-20-50-10-1.2b (30% CZ, 20% MKN, 50% VD, 10% Na₂O, Ms = 1.2 y a/s = 0.28) en contraste con MKI la cantidad requerida de agua fue ligeramente

superior. Muestras seleccionadas se sometieron a ensayo de compresión a 1, 7, 14 y 28 días (Figura 4. 18). A 28 días de curado esta formulación alcanzó 54 MPa, superior comparado con los resultados obtenidos en las pastas analizadas previamente con MKN (42 MPa). Se concluye que, bajo estas condiciones, se favorece la disolución de materias primas en el medio alcalino manifestándose una mejora en la RC de las pastas lo que resulta interesante debido a la mayor abundancia y disponibilidad de las arcillas de baja pureza.

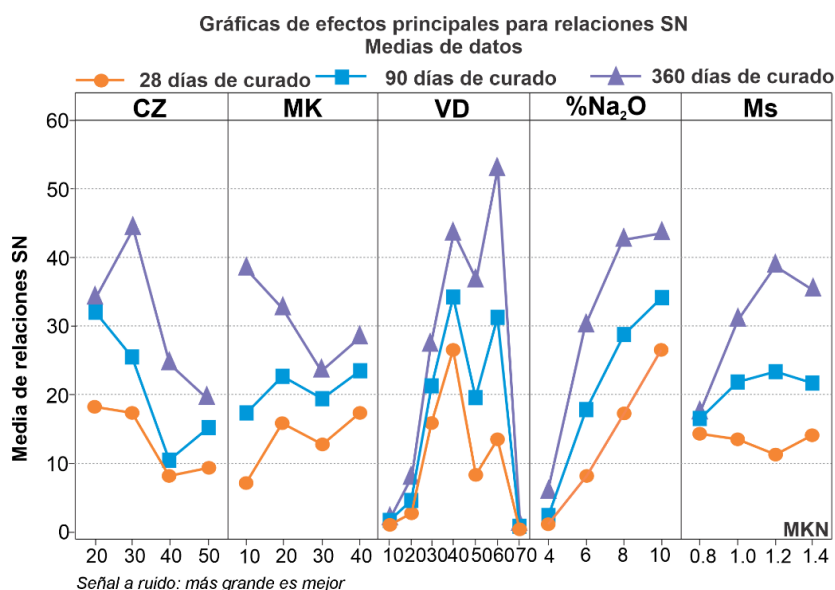


Figura 4. 17 Gráficas señal/ruido para formulaciones con MKN a distintas etapas de curado.

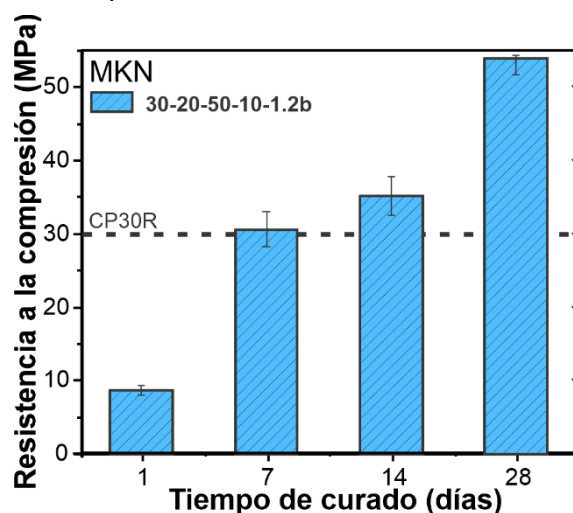


Figura 4. 18 Resistencia a la compresión y desviación estándar de formulaciones para validación.

Análisis térmico

La Figura 4. 19 presenta resultados de análisis térmico gravimétrico y su derivada de las muestras seleccionadas, formuladas con MKN.

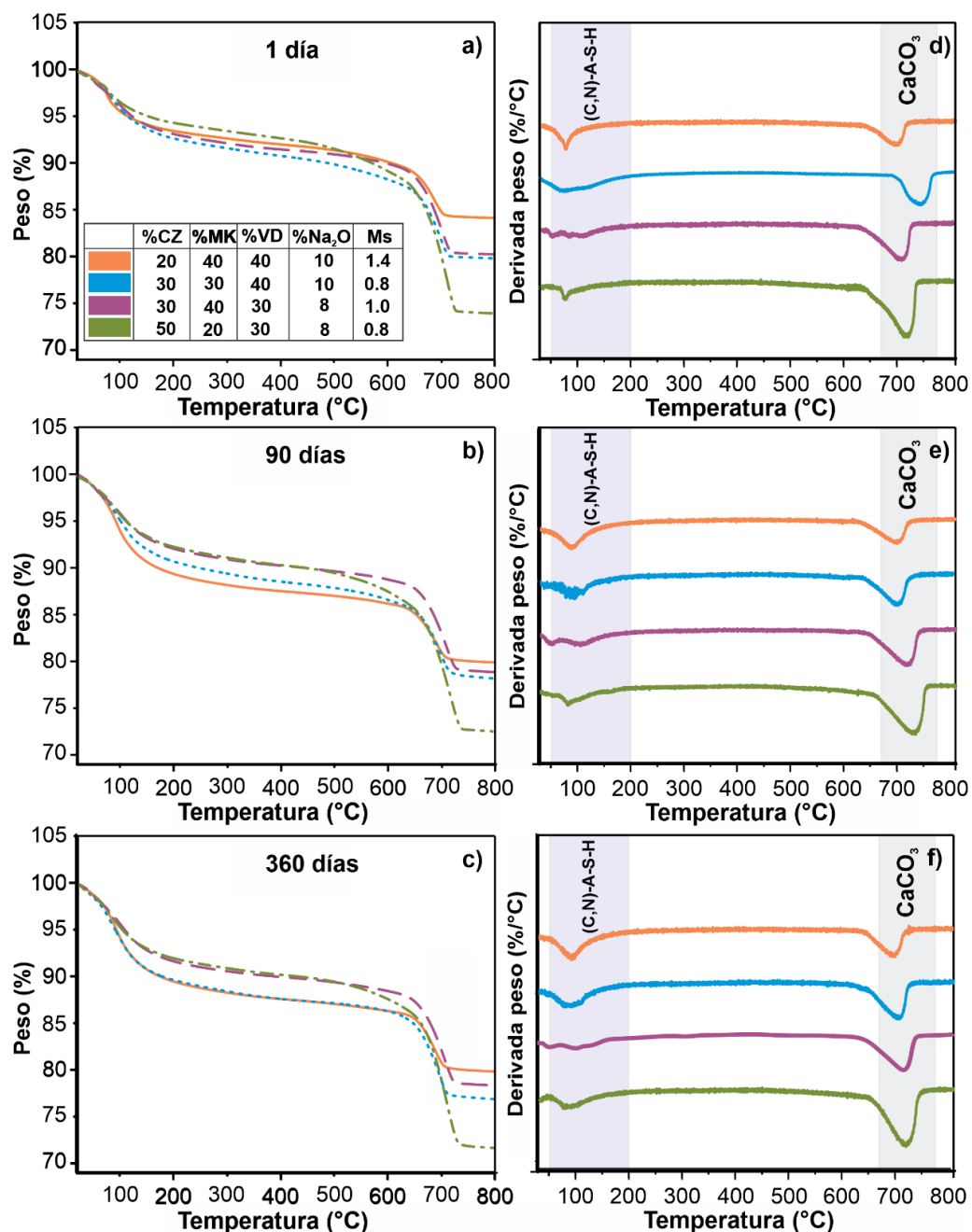


Figura 4. 19 Curvas de análisis térmico gravimétrico y derivada del peso para muestras seleccionadas formuladas con MKN.

De manera general, su comportamiento fue similar al observado en pastas MKI. Se observó un cambio en la pendiente entre 100-150°C, desde un 5% a los 7 días, hasta un $\approx 14\%$ a los 180 días. Debido al tamaño de partícula del metacaolín, estos sistemas requirieron una mayor cantidad de agua en su formulación, que se manifestó en una mayor pérdida en masa en comparación con las pastas MKI, en las mismas etapas de curado. Se observaron a su vez dos zonas con señales endotérmicas significativas, la primera entre 100-125°C relacionada con la deshidratación de geles N-C-A-S-H o geles de sílice. De manera general se espera que las pérdidas mayores en agua se relacionen con un mayor grado de reacción, lo cual se puede observar en el comportamiento del sistema 20-40-40-10-1.4 con mayor RC, sin embargo, aunque se puede inferir que la precipitación de productos de reacción se llevó a cabo, los valores de RC en estos sistemas son inferiores a sus contrapartes con MKI.

La segunda zona, a partir de 700°C, corresponde a la reacción de descarbonatación de la CaCO_3 , tal como se puede observar en los termogramas previamente analizados, las señales endotérmicas de mayor intensidad se presentan en sistemas con mayor contenido de CZ porque una menor cantidad de esta materia prima se ha diluido en el medio, de modo que la formación de productos como el (N,C)-A-S-H también fue menor, lo cual tienen un efecto directo en sus propiedades mecánicas y resulta congruente con lo observado en los sistemas analizados previamente. Se observa que entre 600-800°C, la formación de carbonatos de diferente composición producidos por las reacciones, puede modificar las intensidades de estas señales a diferentes edades de curado.

La cantidad de agua enlazada en los productos de reacción fue cuantificada y las pérdidas de peso correspondientes a la descomposición del CaCO_3 se calcularon mediante el método de la tangente como se presenta en la Figura 4. 20. En la Figura 4. 20 a) se observa que el agua unida incremento con el tiempo, lo que implica reacciones de hidratación en curso que coinciden con el aumento de RC. Las pastas con mayor contenido de VD y CZ exhibieron mayor contenido de agua enlazada

comparadas con las que contienen menores proporciones lo que podría indicar mayor reactividad bajo esas condiciones[127].

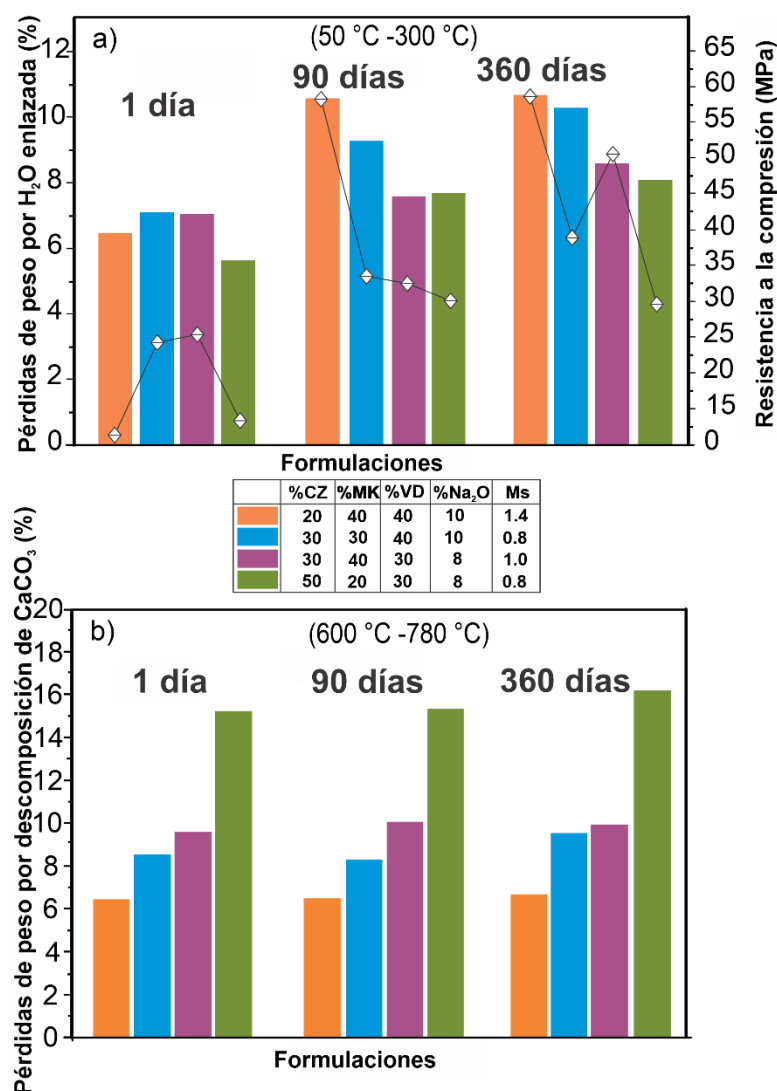


Figura 4. 20 Pérdidas de peso producidas por la evaporación de agua enlazada en los productos de reacción (a) y por la descomposición de $CaCO_3$ (b) formulaciones con MKN.

Sin embargo, en la formulación 30-30-40-10-0.8 la cantidad de agua enlazada, no es congruente con altos valores de RC como se observó a los 90 y 360 días. Esta discrepancia indicaría que en mezclas ternarias mayor contenido de CZ actúa como relleno, aumentando la disponibilidad de agua en los espacios entre partículas como

se ha reportado anteriormente [128]. Esta agua extra podría haber aumentado la hidratación de MKN y VD para incrementar la formación de geles cementosos en etapas posteriores, corroborado por los resultados mostrados por la formulación 20-40-40-10-1.4. En la Figura 4. 20 b) el contenido de CaCO_3 sin reaccionar aumentó de manera lineal con el aumento en el % de CZ en la formulación. Sin embargo, el contenido de CaCO_3 disminuye ligeramente con el tiempo en algunas formulaciones sugiriendo reactividad parcial de la CZ [10], [129] a partir del suministro de Ca^{2+} para la formación de productos similares a (C,N)-A-S-H mejorando las propiedades mecánicas a los 360 días, particularmente en 20-40-40-10-1.4.

Difracción de rayos X (DRX)

A continuación, se muestran los resultados de DRX para las pastas seleccionadas formuladas con caolín de baja pureza respectivamente a 7, 14, 28, 180 y 360 días de curado (Figura 4. 21).

Las formulaciones presentaron un halo amorfo entre 20 y $35^\circ 2\theta$, que difiere de los observados en las materias primas, sugiriendo que se forman productos de reacción tales como geles de sílice y (C,N)-A-S-H [160]. Tal como se observó en las formulaciones con MKI, la disminución en la intensidad de las reflexiones en la fase calcita (CaCO_3 , 01-086-2334) a lo largo del tiempo indican la disolución parcial de CZ en el medio alcalino, así como su posible participación en la formación de los productos de reacción. Para identificar las fases cementantes formadas por la precipitación de los productos de reacción, es necesario recurrir a otras técnicas de caracterización ya que la presencia de reflexiones características de las principales fases cementantes reportadas en cementos activados alcalinamente resulta compleja por medio de esta técnica, debido a su baja cristalinidad [169]. También se identificaron fases de cristobalita (SiO_2 ; 01-082-1403) y cuarzo (SiO_2 ; 01-085-0798).

Considerando que los yacimientos de arcillas de baja pureza son más abundantes que los de alta pureza, los valores de resistencia registrados resultan viables para el desarrollo cementos alternativos al CP.

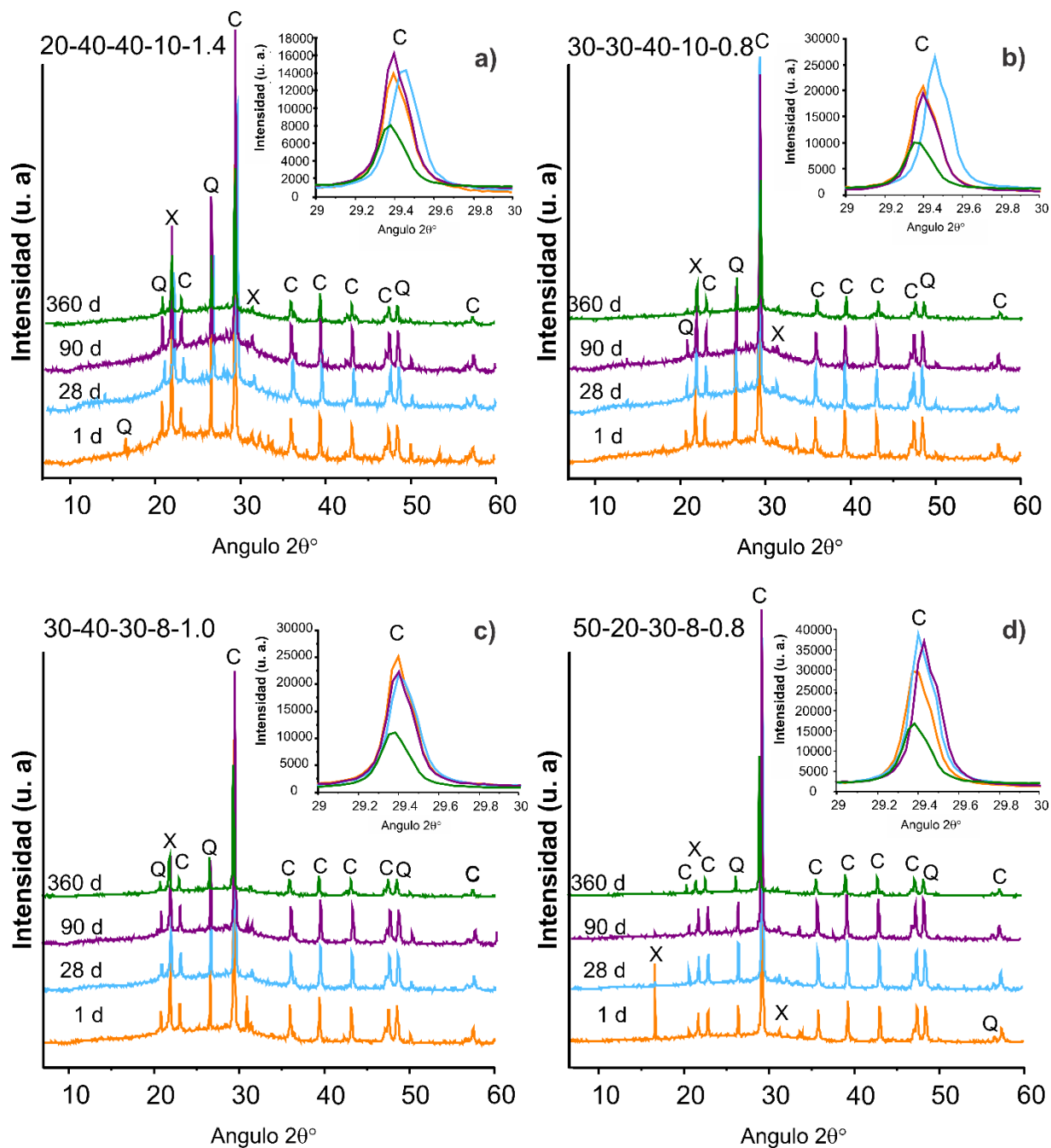


Figura 4. 21 Patrones DRX sistemas seleccionados MKN. X=cristobalita, C= calcita, Q= cuarzo.

Microscopía Electrónica de barrido

La Figura 4. 22 muestra micrografías tomadas por electrones retrodispersados para pastas seleccionadas (20-40-40-10-1.4, 30-30-40-10-0.8, 30-40-30-8-1.0 y 50-20-30-8-0.8) a los 360 días de curado. Similar a lo observado previamente en su contraparte de alta pureza, independientemente de la concentración de precursores y soluciones alcalinas, las microestructuras presentan características similares al estar constituidas por una matriz compacta de productos de reacción que densifica con el avance del tiempo por la formación de productos y actúa como fase de unión de las diferentes partículas anhidras que han quedado sin reaccionar.

En la figura 4.22 a-d) es posible observar de forma muy evidente partículas de VD, debido a su morfología angular. Mientras que las partículas de MKN y CZ sin reaccionar se identifican con un tono gris claro. A pesar de la similitud entre las micrografías, se puede inferir que, a estas edades de curado, las condiciones óptimas de activación se presentaron por las formulaciones 20-40-40-10-1.4 y 30-40-30-8-1.0 con mayores contenidos de MK, promoviéndose una mayor disolución en comparación con el resto de las formulaciones analizadas. Se observaron también grietas y algunas zonas oscuras que representan poros. Este comportamiento se corresponde con los valores de RC obtenidos.

La cinética de reacción de los materiales ricos en Al_2O_3 y SiO_2 indica que la materia prima disuelta en la solución alcalina promueve la disolución de especies monoméricas que interactúan hasta saturar la solución y precipitar geles de tipo N-A-S-H, así como la disolución de CZ y VD formara geles C-A-S-H. Durante estas reacciones y dependiendo de la compatibilidad de los mismos, los iones de Na^+ aportados por el activador alcalino se integrarán a la estructura de los mismos precipitando productos del tipo (C,N)-A-S-H [137], determinando la microestructura del material. Tal como su contraparte se puede concluir que la presencia de VD y MK en proporciones >30% influye en la formación de fases cementosas mientras que no se descarta que un mayor contenido de cuarzo en las formulaciones tenga un efecto de relleno similar al

de la CZ, que aun con participación en la reacción más limitada contribuye a mejorar las propiedades mecánicas.

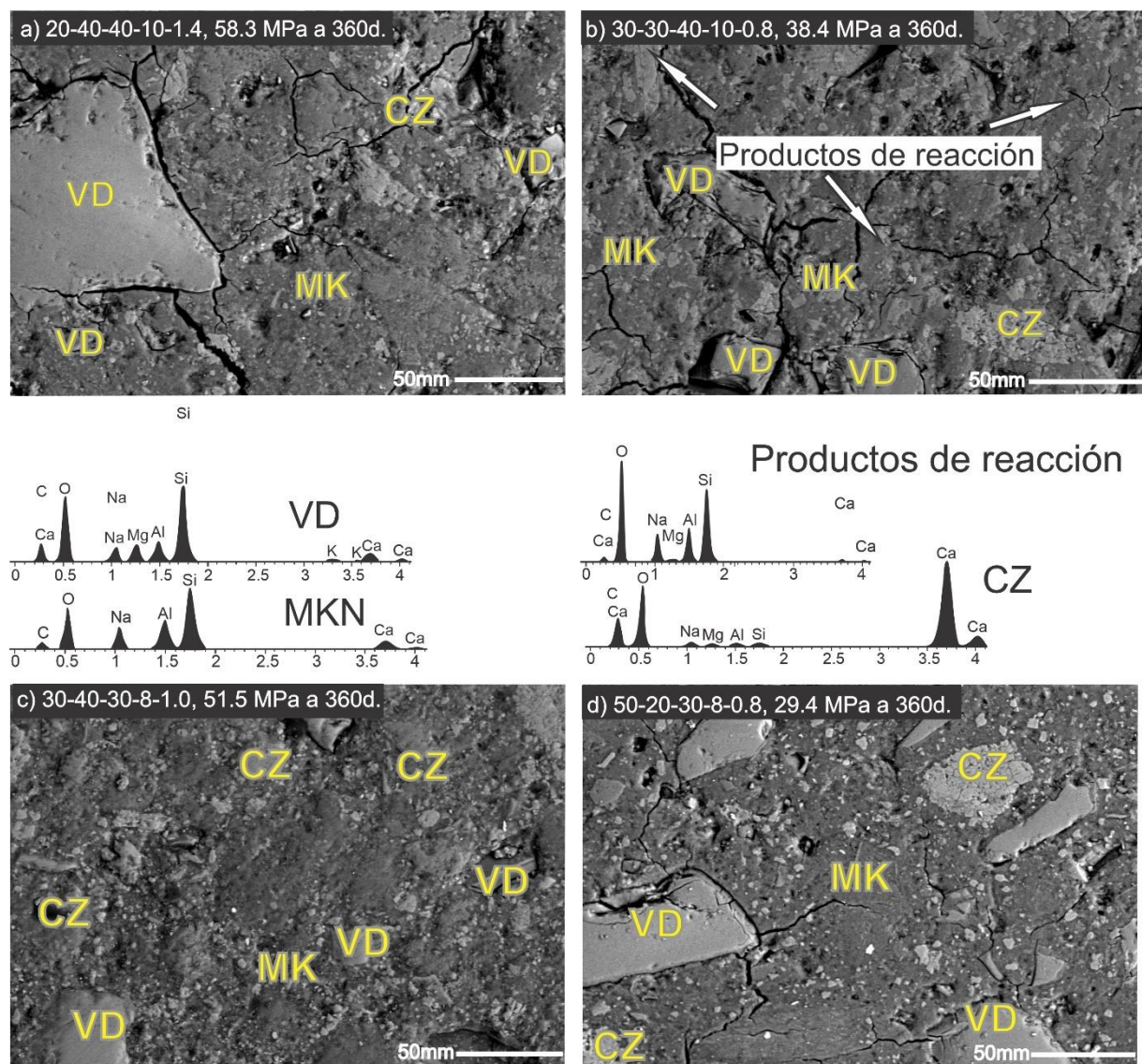


Figura 4. 22 Microestructuras por electrones retrodispersados (500X) y composición química de formulaciones seleccionadas MKN, a 360 días de curado.

Los resultados de espectroscopía por energía dispersiva (EDS) indicaron concentraciones mayores de Na, Al, Si y Ca consistente con la precipitación de productos de reacción del tipo (C, N)-A-S-H. Sin embargo, no se puede descartar la

precipitación de geles de sílice debido a los aportes importantes de Si tanto del VD como de la solución alcalina utilizada. La composición de los productos de reacción se ilustra en forma de diagramas ternarios en % atómico de composición Ca-Si-Al. Los rangos de composición de los productos tipo (C, N)-A-S-H que engloban tanto contenidos altos como bajos en Ca, así como geles N-A-S-H son indicados en el diagrama de acuerdo con lo consultado previamente (Figura 4. 23) [138].

Después de 360 días la composición de los productos de reacción se agrupó en la intersección de la región(C,N)-A-S-H con un bajo y alto contenido de Ca, así como en la región de N-A-S-H más cercana al ápice Si, lo cual coincide con lo consultando previamente en la literatura donde se indica que los productos para este tipo de CAA pueden ser una intermezcla de los productos de reacción principales tanto para sistemas con bajo como con alto contenido de Ca [137]. Se puede concluir que tal consolidación microestructural promovió las mejoras en sus propiedades mecánicas. También se observó algo de dispersión hacia el ápice de Si, ocasionada por partículas de VD que pudieron causar interferencias durante el análisis.

La Tabla 4. 9 presenta los contenidos promedio de Al, Si y Ca, así como la relación Ca/Si para cada formulación seleccionada. Este último mostró valores que oscilaron entre 0.06 y 0.12 a los 360 días. Tal como su contraparte de alta pureza, al ser una relación <1.5 [139], [140], se puede concluir que en todas las formulaciones hay una buena incorporación de los álcalis a la estructura (C,N)-A-S-H, con una consecuente mejora en la polimerización, estabilidad, durabilidad y por tanto en las propiedades mecánicas.

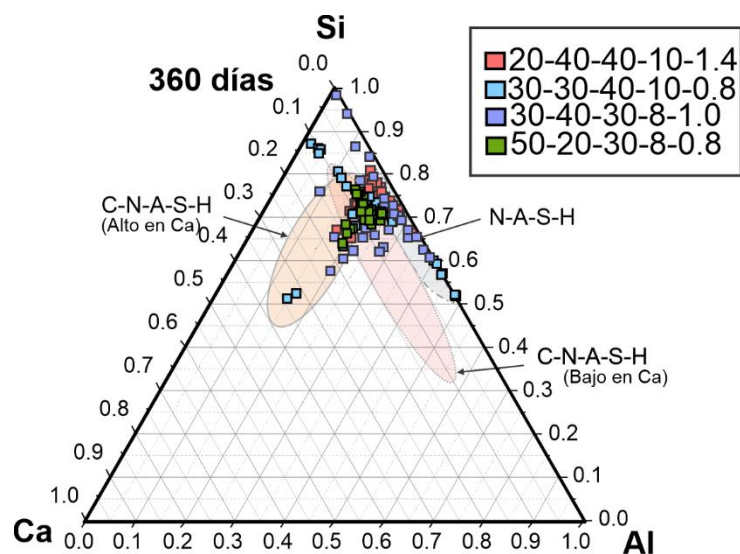


Figura 4. 23 Diagrama de composición ternaria (% at.) de productos de reacción de pastas MKN seleccionadas a 360 días de curado.

Tabla 4. 9 Promedio de proporciones atómicas por EDS, en muestras seleccionadas MKN a 360 días.

% atómicos (promedio)				
360 días				
Formulación	Al	Si	Ca	Ca/Si
20-40-40-10-1.4	4.12	13.34	0.76	0.06
30-30-40-10-0.8	5.15	14.44	1.51	0.1
30-40-30-8-1.0	3.63	11.77	0.98	0.08
50-20-30-8-0.8	3.96	13.90	1.70	0.12

Espectroscopia Infrarroja por la Transformada de Fourier (FT-IR)

La Figura 4. 24 presenta los resultados de FTIR para la formulación 20-40-40-10-1.4 después de 1, 14, 28, 90 y 360 días de curado, incluyendo los espectros de las

materias primas CZ, VD y MKN. De manera general el comportamiento de las muestras fue muy similar al observado previamente en la formulación con MKI.

La CZ presentó un pico de transmitancia amplio a 1394 cm^{-1} característico del modo de vibración de estiramiento asimétrico ν_3 de CO_3^{2-} reportado en minerales de calcita, mientras que los picos agudos en 872 cm^{-1} y 712 cm^{-1} se deben al modo de vibración asimétrico fuera del plano ν_2 y al modo de vibración asimétrico en flexión plano ν_4 de especies de CO_3^{2-} respectivamente [141].

El MKN exhibió una señal amplia a 1061 cm^{-1} que se asigna a vibraciones tetraédricas de Si-O-T (T = Si o Al) incorporadas en aluminosilicatos amorfos [142]. Señales menos prominentes se muestran en 789 cm^{-1} y 672 cm^{-1} estas se asocian con la elongación simétrica de los enlaces Si-O-Si lo que resalta la compleja interacción entre las especies de silicato y aluminosilicato [143], [144]. Para el VD se presentó una banda amplia de transmitancia en 957 cm^{-1} por presencia de enlaces Si-O-Si debido a grupos tetraédricos de SiO_4 dentro de su estructura amorfa, [145], [146], [147], [148] además, una banda menos intensa, cerca de 770 cm^{-1} que correspondió a vibraciones O-Si-O [149]. Tal como se observó en su contraparte de alta pureza, tras la activación alcalina los espectros de la pasta mostraron diferencias significativas en comparación con los precursores [150]. Dos bandas características a 3456 cm^{-1} y 1630 cm^{-1} indicaron la presencia de agua enlazada atribuida a la elongación de O-H y a las vibraciones de flexión de H-O-H dentro de la estructura porosa de los ligantes y en el gel precipitado de (C,N)-A-S-H. Las bandas a 2514 cm^{-1} y 1435 cm^{-1} están relacionadas con el modo de vibración de carbonatos $2\nu_2+\nu_4$ y ν_3 tanto de partículas de CZ sin reaccionar como de las originadas por carbonatación atmosférica [151]. La banda principal de MKN en 1061 cm^{-1} se volvió más nítida y cambió a frecuencias más bajas, aunque superiores a las observadas en MKI ($1014\text{-}989\text{ cm}^{-1}$) en el CAA ternario, lo que sugiere una reorganización de las vibraciones asimétricas de los enlaces Si-O-Si y Si-O-Al generados por unidades Q^2 . Este cambio fue inducido por la disolución de la estructura amorfa en MKN lo que llevó a la policondensación de geles (C,N)-A-S-H con una mayor absorción de Ca a mayores tiempos de curado, como lo demostraron

los resultados anteriores [152]. La banda débil a 712 cm^{-1} se debió a $\nu_4\text{ CO}_3^{2-}$ estos enlaces indican la prevalencia de CZ sin reaccionar [141]. Finalmente, la señal a 600 cm^{-1} correspondió a la formación de estructuras anulares mediante la flexión de enlaces Si-O [153], [154].

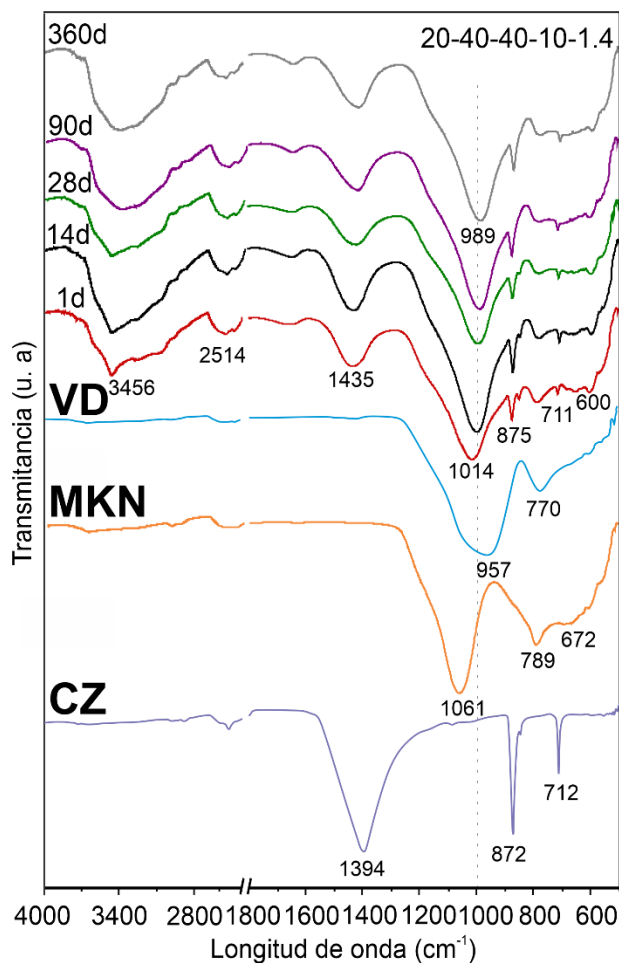


Figura 4. 24 Espectros FT-IR de pasta MKN seleccionada y materias primas.

4.3 Etapa III. Estudio de morteros.

Selección de sistemas

Se analizaron los resultados obtenidos durante la etapa II, seleccionando dos formulaciones de pastas por cada metacaolín (20-30-50-8-1.2 y 30-30-40-10-0.8 para

MKI y 20-40-40-10-1.4 y 30-30-40-10-0.8 para MKN) para formular muestras de mortero cuyos resultados se discuten a continuación.

Resistencia a la compresión

En la Figura 4.25 se muestran los resultados de RC a 90 días de curado de los morteros preparados de composición ternaria (CZ + MK + VD) elaborados con MKI (a, b, e y f), y con MKN (c y d), con relaciones de agregado/cemento (a/c) de 2:1 y 3:1. La Tabla 4. 10 presenta los resultados de RC a 90 días.

Tabla 4. 10 Resultados más altos de RC en morteros.

Sistema	%CZ	%MKI	%VD	%Na ₂ O	Ms	a/c	a/s	Valores de RC (MPa)	
								<u>28 días</u>	<u>90 días</u>
30-30-40-10-0.8b	30	30	40	10	0.8	2:1	0.35	34	46
20-40-40-10-1.4c	20	40	40	10	1.4	2:1	0.35	26	58
30-30-40-10-0.8f	30	30	40	10	0.8	3:1	0.40	16	24
30-30-40-10-0.8h	30	30	40	10	0.8	3:1	0.40	14	19

Se observó que después de 1 día, todas las muestras desarrollaron entre 2-25 MPa, para sistemas 2:1 y 2-12 MPa para sistemas 3:1 respectivamente. A medida que el tiempo avanzó hasta 90 días, la RC aumento. Sin embargo, los valores de RC son menores a los obtenidos en pastas. Bajo estas condiciones la solución alcalina proporcionó un ambiente adecuado para inducir las reacciones química de precursores que son responsables de las propiedades mecánicas.

Las muestras que mostraron valores más altos de RC a 90 días fueron 20-40-40-10-1.4c (46 MPa) en los morteros 2:1 y 30-30-40-10-0.8f (24 MPa). La incorporación del

agregado afectó significativamente las propiedades mecánicas, ya que un menor contenido de arena sílice en su composición incrementa la densificación en el material. Los valores de RC registrados fueron superiores a la resistencia requerida de 8 MPa para un mortero comercial de acuerdo con la norma NMX-C-486 [170].

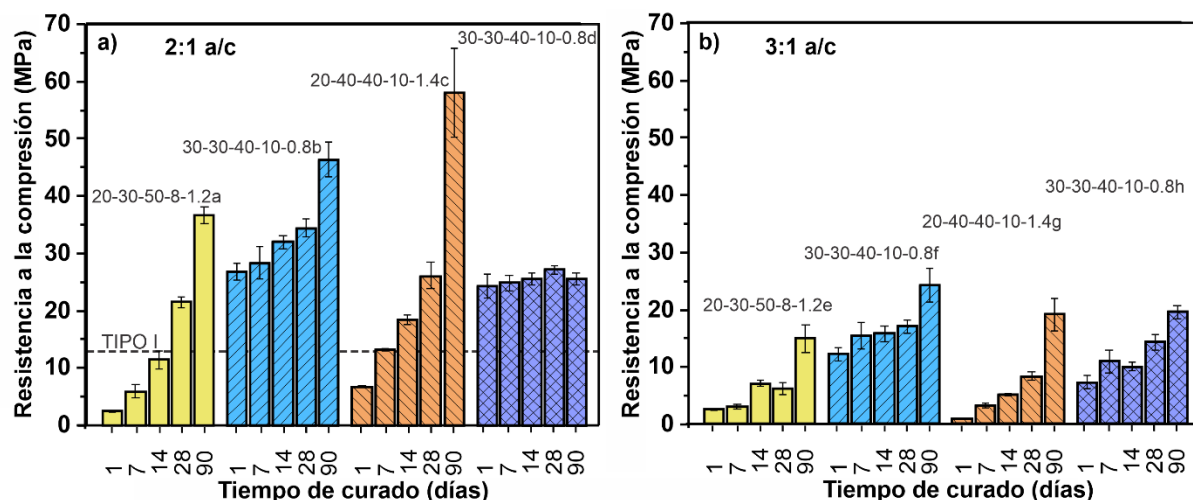


Figura 4. 25 Resistencia a la compresión y desviación estándar de morteros analizados.

Ensayos de durabilidad

Se realizaron pruebas en inmersión en H_2O , soluciones de HCl y de Na_2SO_4 para evaluar la estabilidad y durabilidad de morteros con relación a/c = 2:1. Se colaron de acuerdo con el procedimiento previamente descrito 96 muestras por cada formulación con relación a/s de 0.35 para el MKI y 0.40 con MKN; estas se preservaron en bolsas de polietileno hasta cumplir 28 días. Posterior a esa fecha, las muestras se sumergieron en los diferentes medios siguiendo la metodología descrita a continuación.

1. Se prepararon soluciones con las siguientes características; a) solución de HCl 0.1M. b) solución con Na_2SO_4 al 4% en peso y c) agua destilada.
2. Las soluciones se almacenaron en frascos de plástico de un tamaño adecuado para que la relación entre muestras y solución fuera de 3:1 en peso

3. Las muestras se sometieron a inmersión en cada uno de los medios, cerrando los frascos con tapa y evitando la exposición a la luz solar.
4. Utilizando tiras indicadoras se determinó el valor de pH en las soluciones; para la solución de HCl fue de 4, para la solución con Na₂SO₄ fue de 10 y para el agua de 7; con el fin de mantener estos valores constantes durante el estudio, las soluciones se revisaron cada semana, refrescándolas en caso de ser necesario.

Se retiraron 5 muestras aleatorias de cada formulación, en cada medio de inmersión, de las cuales 4 se sometieron a ensayos de RC a 1, 14, 28 y 90 días, las muestras restantes se preservaron en bolsas de polietileno con el objetivo de realizar una comparación del grado de degradación en las muestras con el paso del tiempo.

A continuación, se muestran los resultados de RC de los morteros analizados hasta la edad de curado establecida (180 días, Figura 4. 26) y los resultados obtenidos en tres distintas etapas de curado (Tabla 4. 11).

Tabla 4. 11 RC de los morteros estudiados a distintas etapas de curado en los medios de inmersión.

Identificador	RC (MPa)								
	H ₂ O			HCl			Na ₂ SO ₄		
	<u>28</u> <u>días</u>	<u>90</u> <u>días</u>	<u>180</u> <u>días</u>	<u>28</u> <u>días</u>	<u>90</u> <u>días</u>	<u>180</u> <u>días</u>	<u>28</u> <u>días</u>	<u>90</u> <u>días</u>	<u>180</u> <u>días</u>
20-30-50-8-1.2a	23	23	20	13	19	18	17	24	31
30-30-40-10-0.8b	23	20	28	26	33	32	26	30	41
20-40-40-10-1.4c	33	35	35	27	31	39	26	35	39
30-30-40-10-0.8d	16	30	24	20	19	24	22	25	31

De manera general se esperaba que ocurriera degradación con el tiempo de inmersión, sin embargo, como se puede observar en algunos casos, los valores de RC a edades tardías aumentaron. Este comportamiento podría corresponder a la manera en que las materias primas contenidas en el mortero reaccionan con el medio de inmersión. Los

morteros sometidos a inmersión en H_2O mostraron un comportamiento variable, sin embargo, el aumento en la RC de 30-30-40-10-0.8b podría atribuirse a que el curado en este medio favoreció las reacciones por la alta disponibilidad de agua. Para las muestras sumergidas en sulfatos (Na_2SO_4), se ha reportado que en cemento Portland, el ataque inicia cuando los iones de sulfato invaden los poros reaccionando con el calcio y minerales aluminosos contenidos en el material para formar yeso y/o etringita lo que resulta en la expansión y agrietamiento [171]. De acuerdo con lo consultado en la literatura, la resistencia a los sulfatos en MAA es superior al CP, debido a su estructura compacta y baja permeabilidad. Se estudio el comportamiento de estos materiales expuestos a soluciones de Na_2SO_4 , concluyendo que es comparable con CP de alta durabilidad [172]. El MK se ha utilizado para mejorar las propiedades de durabilidad en ataque por sulfatos en los morteros y concretos, debido a que contiene más Al_2O_3 y SiO_2 que CaO , en su composición en comparación con el CP [173]. Se ha reportado que, si el contenido de MK en la formulación supera el 15%, es posible que los sulfatos penetrados reaccionen con los productos de Al presente en la misma, limitando así el desarrollo de fases expansivas [174]. En contraste y a pesar de que se requiere realizar mayor investigación de la resistencia a cloruros en este tipo de materiales, algunos estudios demuestran que su comportamiento se asocia a la naturaleza de los precursores, ya que se espera que, debido a su densidad los cementos con alto contenido de Si, Al y Ca presenten una mayor resistencia [175]. La durabilidad es un factor importante, porque parámetros como la absorción de agua y permeabilidad dependen de la microestructura y tipo de productos de hidratación, que se consideran críticos para entender los mecanismos de deterioro de muestras. De manera general se observó que si bien no existió una degradación significativa en los materiales, si se presentaron variaciones en sus valores de RC de manera que las muestras en inmersión en HCl presentaron mayor degradación con el paso del tiempo, sin embargo, las formulaciones 20-40-40-10-1.4c y 30-30-40-10-0.8d mostraron un incremento en sus valores de RC a 360 días; un caso similar se presentó con las formulaciones inmersas en Na_2SO_4 ; su RC aumentó en función del tiempo, de modo

que se puede concluir que los morteros desarrollados presentan una buena resistencia al ataque ácido y mejor al ataque por sulfatos.

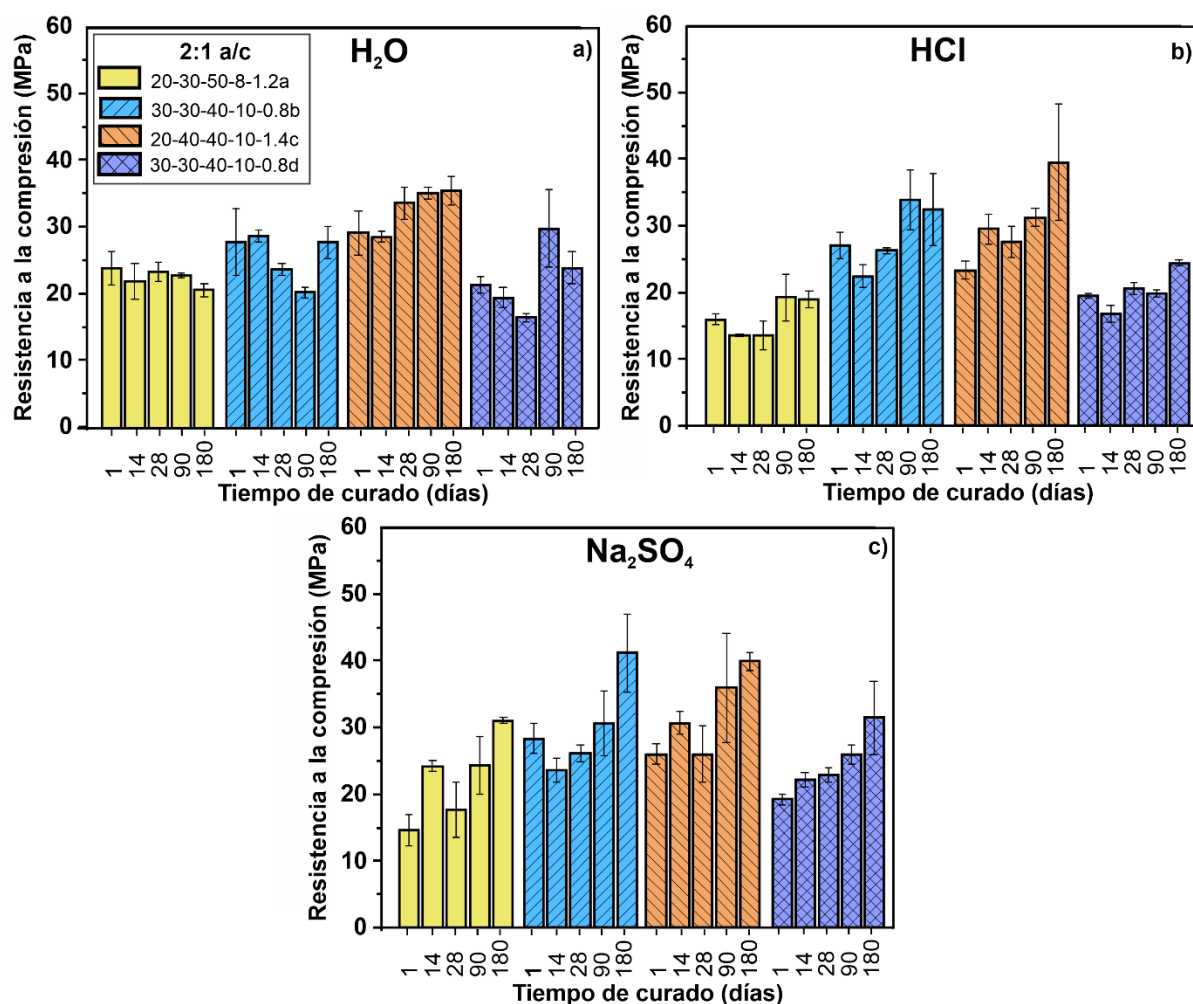


Figura 4. 26 Resistencia a la compresión y desviación estándar de morteros sometidos a inmersión: a)H₂O, b)HCl y c)Na₂SO₄.

En la Figura 4. 27 se presentan fotografías de las muestras preservadas de morteros inmersos en HCl, H₂O y Na₂SO₄, a 1, 14, 28, 90, 180 días. Luego de realizar un examen visual de los morteros sumergidos en los distintos medios, no se observaron señales superficiales de deterioro significativo. Sin embargo, considerando los resultados obtenidos por RC, será necesario realizar un estudio de MEB más detallado con el objetivo de analizar la composición química y microestructura de posibles subproductos formados y entender mejor el mecanismo de deterioro químico.

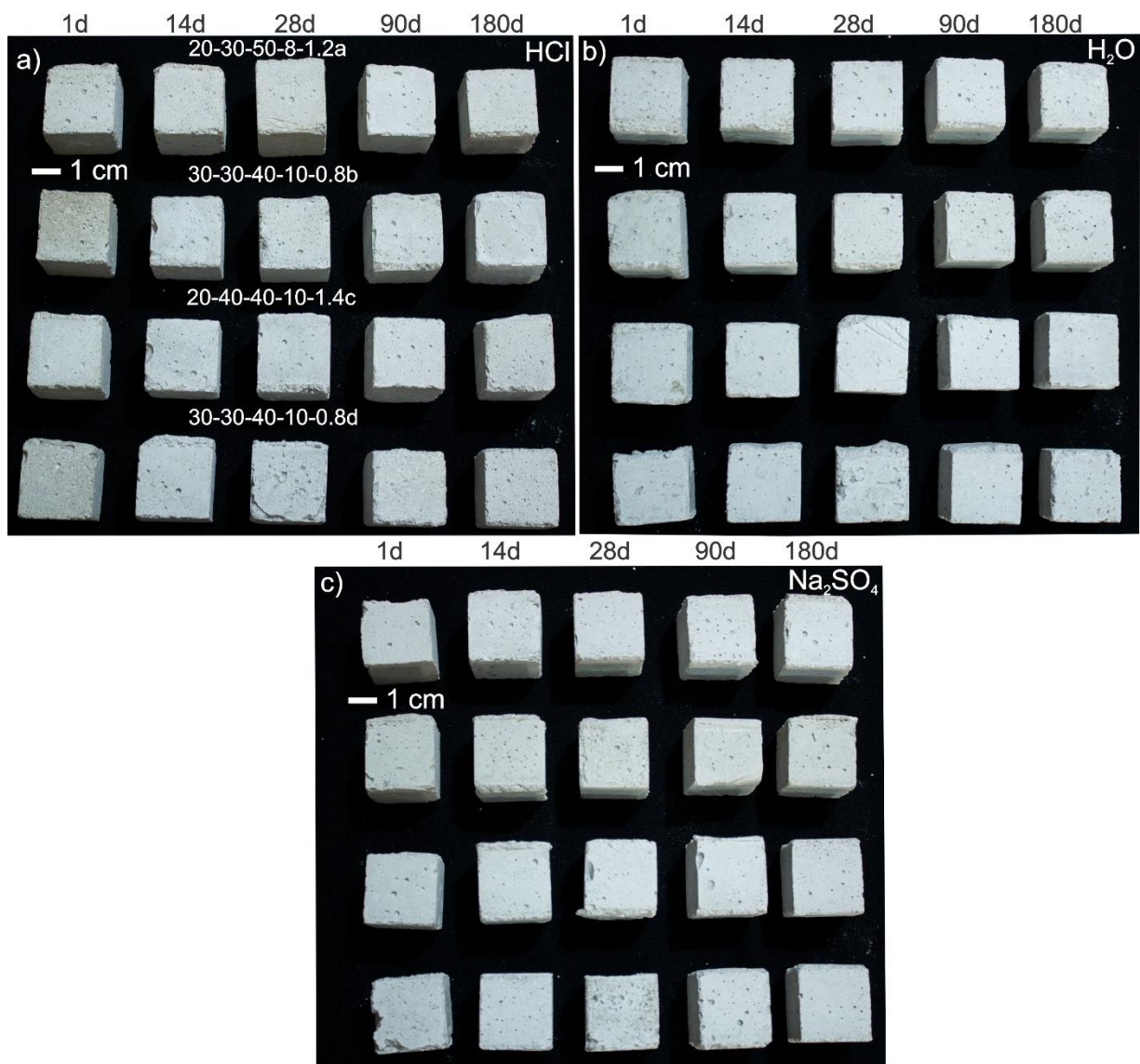


Figura 4. 27 Muestras de morteros a diferentes edades de inmersión.

Se observó la precipitación de partículas de color blanco al fondo del recipiente en las soluciones HCl y Na_2SO_4 . Estas se recolectaron por decantación y posteriormente se eliminó la humedad de las mismas por secado a 40°C . Las muestras obtenidas se analizaron por DRX (Figura 4. 28). En los morteros inmersos en Na_2SO_4 , las reflexiones de mayor intensidad pertenecen a la fase Thenardita (01-074-2036),

mientras que, en las muestras inmersas en HCl, las reflexiones principales pertenecen a las fases halita (00-005-0628) y cuarzo (00-046-1045).

El ataque de sulfatos es un problema importante de durabilidad para los cementos, para mezclas agregadas con materiales cementantes suplementarios que contienen Al, como el metacaolín. El efecto de Al sobre la evolución de la microestructura durante el ataque es crítico, por lo tanto, es necesario estudiar su influencia la cual incluye la actividad puzolánica, el grado de hidratación, y los aportes de Al hacia la formación de etringita expansiva [176]. La adición de caliza puede afectar estas interacciones, por lo tanto, son necesarios estudios más amplios para determinar sus efectos en la durabilidad de los CAA.

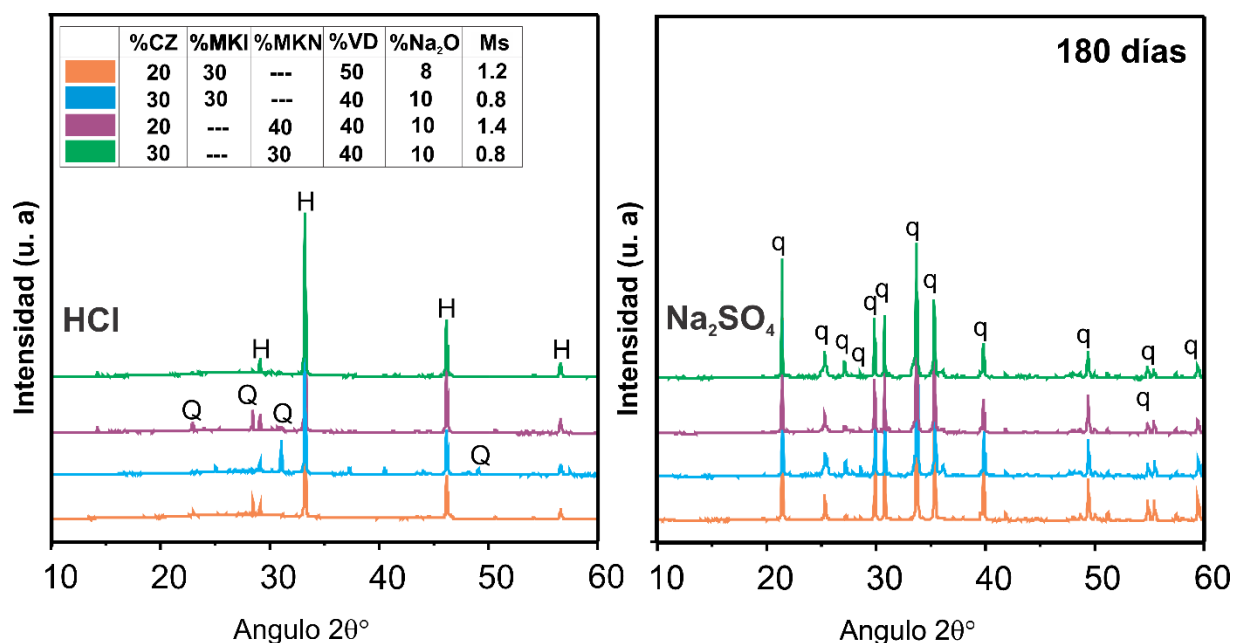


Figura 4. 28 Patrones de difracción para sales precipitadas: q=Thenardita (Na_2SO_4), Q= cuarzo (SiO_2), H= halita (NaCl).

5. CONCLUSIONES

- Este estudio demostró que las mezclas ternarias compuestas por caliza (CZ), vidrio reciclado (VD) y metacaolín (MKI/MKN) pueden emplearse como precursores activos en sistemas cementantes alcalinamente activados (CAA), ofreciendo una alternativa real y sostenible al cemento Portland.
- La alta área superficial y composición química favorable de las materias primas influyeron positivamente en su reactividad en medios alcalinos, promoviendo la formación de geles cementantes tipo (C,N)-A-S-H y N-A-S-H.
- Las pastas alcanzaron valores de RC superiores a 30 MPa a los 28 días y hasta 71 MPa a los 360 días. En morteros, se superaron los 46 MPa, lo que confirma su potencial para aplicaciones estructurales, particularmente con relaciones agregado/ligante de 2:1 y contenido de Na_2O entre 8 y 10%.
- El vidrio, por su alto contenido de sílice amorfa, facilitó la formación de geles silicatados densos. La caliza mostró una doble función: relleno inerte y fuente activa de Ca^{2+} , mejorando la resistencia mecánica en etapas tardías. El uso de metacaolines de baja pureza demostró ser viable, lo cual es significativo desde una perspectiva económica.
- El análisis por SEM, DRX, FT-IR, ATG y RMN de ^{29}Si evidenció la consolidación de matrices heterogéneas densas, con geles hidratados bien desarrollados y partículas no reaccionadas que actuaron como elementos de relleno sin comprometer la resistencia.
- Las bandas Si-O-T desplazadas a frecuencias menores en espectros IR, junto con la distribución de especies Q_2 y Q_3 por RMN, confirmaron la progresiva policondensación y crecimiento de la red gelificada. La pérdida de masa en ATG corroboró la hidratación progresiva y formación de productos cementantes.
- Las formulaciones seleccionadas mostraron buena resistencia al ataque de soluciones ácidas y sulfatadas hasta 180 días, con evidencia de neutralización del medio sin deterioro visual apreciable. No obstante, se requiere

caracterización más extensa para evaluar mecanismos de degradación a largo plazo.

- Se estimó una reducción de emisiones de CO₂ de hasta 61% en comparación con CP de referencia. La incorporación de VD y CZ no solo reduce la huella de carbono, sino también el costo de producción y consumo energético al minimizar el uso de MK de alta pureza.
- Los resultados sientan las bases para el diseño de nuevos cementos de alto rendimiento activados con álcalis. Se recomienda extender el estudio a materiales con diferentes orígenes geológicos y realizar pruebas de durabilidad bajo condiciones agresivas reales como carbonatación, ataque por cloruros y ciclos térmicos.

6. FUENTES DE INFORMACIÓN

- [1] W. Wei, J. Di, C. Dingjiang, C. Zengbo, Z. Wenji, and Z. Bing, “A Material Flow Analysis (MFA)-based potential analysis of eco-efficiency indicators of China’s cement and cement-based materials industry,” *J Clean Prod*, vol. 112, pp. 787–796, 2016.
- [2] A. Muhammad Shoaib, G. Zaid, and S. Yixin, “Production of eco-cement exclusively from municipal solid waste incineration residues,” *Resour Conserv Recycl*, vol. 149, pp. 332–342, 2019.
- [3] M. Clausi, A. M. Fernández-Jiménez, A. Palomo, S. C. Tarantino, and M. Zema, “Reuse of waste sandstone sludge via alkali activation in matrices of fly ash and metakaolin,” *Constr Build Mater*, vol. 172, pp. 212–223, 2018.
- [4] J. L. Provis, A. Palomo, and C. Shi, “Advances in understanding alkali-activated materials,” *Cem Concr Res*, vol. 78, no. Part A, pp. 110–125, 2015.
- [5] Statistics, “Cement production globally and in the U.S. 2010-2016,” Statista, Fig. 20. Relationship of C-S-H structure with weight change of pastes at 150 of sulfate attack.
- [6] A. Fernández-Jiménez and A. Palomo, “Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator,” *Cem Concr Res*, vol. 35, no. 10, pp. 1984–1992, 2005.
- [7] P. He, M. Wang, S. Fu, and D. Jia, “Effects of Si/Al ratio on the structure and properties of metakaolin based geopolymer,” *Ceram Int*, vol. 42, no. 13, pp. 14416–14422, 2016.
- [8] P. Dinakar, Pradosh K. Sahoo, and G. Sriram, “Effect of Metakaolin Content on the Properties of High Strength Concrete,” *Int J Concr Struct Mater*, vol. 7, no. 3, pp. 215–223, 2013.
- [9] Dirección general de desarrollo minero., “Minería, ‘Perfil de mercado de la caliza y sus derivados’ ,” 2012.
- [10] U. Avila-López, J. M. Almanza-Robles, and J. I. Escalante-García, “Investigation of novel waste glass and limestone binders using statistical methods,” *Constr Build Mater*, vol. 82, pp. 296–306, 2015.
- [11] P. Livesey, “Performance of limestone-filled cements,” *Blended cements in construction*, 1991.
- [12] A. Cwirzen, “An alkali activated limestone concrete composition and use of composition in concrete casting E.P. Application,” 2012
- [13] J.-X. Lu, B.-J. Zhan, Z.-H. Duan, and C. S. Poon, “Using glass powder to improve the durability of architectural mortar prepared with glass aggregates,” *Mater Des*, vol. 135, pp. 102–111, 2017.

- [14] M. Mirza Hosseini and K. A. Riding, "Influence of different particle sizes on reactivity of finely ground glass as supplementary cementitious material (SCM)," *Cement Concrete composite*, vol. 56, pp. 95–105, 2015.
- [15] K. Afshinnia and P. R. Rangaraju, "Impact of combined use of ground glass powder and crushed glass aggregate on selected properties of Portland cement concrete," *Constr Build Mater*, vol. 117, pp. 263–272, 2016.
- [16] S. B. Park and B. C. Lee, "Studies on expansion properties in mortar containing waste glass and fibers," *Cem Concr Res*, vol. 34, no. 7, pp. 1145–1152, 2004.
- [17] D. Harbec, A. Zidol, A. Tagnit-Hamou, and F. Gitzhofer, "Mechanical and durability properties of high-performance glass fume concrete and mortars," *Constr Build Mater*, vol. 134, pp. 142–156, 2017.
- [18] B. G. C., *Portland Cements*, 2da. 1999.
- [19] H. Lea F M, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 4a. London.
- [20] Harry F. W. Taylor, *Cement Chemistry*. Academic Press, 1990.
- [21] E. Worrell and C. Galitsky, "Energy efficiency improvement opportunities for cement making – an ENERGY STAR guide for energy and plant managers," Berkeley, CA, 2003.
- [22] "Portland Cement," *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. pp. 7768–7774, 2001.
- [23] E. Worrell, "Cement and Energy," Utrecht, The Netherlands, 2014.
- [24] S. Luhar and I. Luhar, "Durability performance of Green Concrete Incorporating Various Wastes: A Review," *Journal of Materials and Engineering Structures*, vol. 6, pp. 469–484, 2019.
- [25] Krivenko P.V., "Alkaline cements," *First International Conference Alkaline Cements and Concretes*, pp. 12–129, 1994.
- [26] Glukhovskiy V.D., "Soil silicate articles and Structure Publisher, Kiev," in *Gruntosilikatnye vyroby i konstruksii*, Kiev: Ed. Budivelnik, 1967.
- [27] Bakharev T., Sanjayan J.G., and Cheng Y.B., "Effect of admixtures on properties of alkali-activated slag concrete," *Cem Concr Res*, vol. 30, pp. 1367–1374, 2000.
- [28] J. L. Provis and J. S. J. Van Deventer, *Alkali Activated Materials: State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM*, 1st ed., vol. 13. New York: Springer Dordrecht, 2014. doi: <https://doi.org/10.1007/978-94-007-7672-2>.
- [29] C. Shi, D. Roy, and P. V. Krivenko, *Alkali-Activated Cements and Concretes*, 1st ed., vol. 1. New York: Taylor & Francis Group, 2006.

- [30] O. Burciaga-Díaz and J. I. Escalante-García, “Structure, mechanisms of reaction, and strength of an alkali-activated blast-furnace slag,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 96, no. 12, pp. 3939–3948, Dec. 2013, doi: 10.1111/jace.12620.
- [31] Á. Palomo, S. Alonso, A. Fernandez-Jiménez, I. Sobrados, and J. Sanz, “Alkaline Activation of Fly Ashes: NMR Study of the Reaction Products,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 87, no. 6, pp. 1141–1145, Jun. 2004.
- [32] Palomo Angel, Maltseva Olga, I. García-Lodeiro, and A. Fernández-Jiménez, “Hybrid alkaline cements: Part II. Clinker factor,” *Romanian Journal of Materials*, vol. 43, pp. 74–80, 2013.
- [33] I. Garcia-Lodeiro, A. Fernandez-Jimenez, and A. Palomo, “Hydration kinetics in hybrid binders: Early reaction stages,” *Cem Concr Compos*, vol. 39, pp. 82–92, 2013.
- [34] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, and Sanz J., “The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes,” *Microporous and Mesoporous materials*, vol. 91, pp. 111–119, 2006.
- [35] R. N. Swamy and A. Bouikni, “Some engineering properties of slag concrete as influenced by mix proportioning and curing,” *ACI Material Journal*, vol. 87, pp. 210–220, 1990.
- [36] A. Fernandez-Jiménez and A. Palomo, “Characterization of fly ashes: potential reactivity as alkaline cements,” *Fuel*, vol. 82, pp. 2259–2265, 2003.
- [37] R. C. Selley, “Limestones,” *Encyclopedia of Geology*. Academic Press, pp. 107–113, 2005.
- [38] unidad de coordinación de actividades extractivas Dirección general de desarrollo minero, “Perfil de mercado de la Caliza,” México, Jan. 2022.
- [39] subsecretaria de M. secretaria de economía, “Servicio Geológico Mexicano, ‘Panorama minero del estado de Coahuila,’” México, 2019.
- [40] P. Scholle, D. Bebout, and C. Moore, “Carbonate Depositional Environments,” Tulsa, OK, 1983.
- [41] A. P. Roberts, “Magnetic mineral diagenesis,” *Earth Sci Rev*, vol. 151, pp. 1–47, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.earscirev.2015.09.010.
- [42] S. K. Haldar and J. Tišljár, “Sedimentary Rocks,” in *Introduction to Mineralogy and Petrology*, Elsevier, 2014, pp. 121–212. doi: 10.1016/B978-0-12-408133-8.00005-5.
- [43] R. Dunham, “Classification of carbonate rocks according to depositional texture,” Tulsa, OK., 1962.
- [44] R. L. Folk, “Spectral subdivision of limestone types, A Symposium: American Association of Petroleum Geologists Memoir 1,” in *Classification of carbonate Rocks*, Ham, W.E., Ed., 1962, pp. 65–84.

- [45] T. Matschei, B. Lothenbach, and F. P. Glasser, “The role of calcium carbonate in cement hydration,” *Cem Concr Res*, vol. 37, no. 4, pp. 551–558, 2007.
- [46] B. Lothenbach, G. Le Saout, E. Gallucci, and K. Scrivener, “Influence of limestone on the hydration of Portland cements,” *Cem Concr Res*, vol. 38, no. 6, pp. 848–860, Jun. 2008, doi: 10.1016/j.cemconres.2008.01.002.
- [47] V. T. Nguyen, T. D. Phan, H. W. Noh, S. Y. Lee, and D. J. Kim, “Effects of high-volume limestone powder substitution on hydration and mechanical–microstructural development of low-carbon cement pastes: Simulation and experiment,” *Constr Build Mater*, vol. 471, p. 140710, Apr. 2025, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2025.140710.
- [48] J. E. Garcia, N. B. Tiburzi, K. J. Folliard, and T. Drimalas, “Mechanical properties and electrical resistivity of portland limestone cement concrete systems containing greater than 15% limestone and supplementary cementitious materials,” *Cement*, vol. 8, p. 100026, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.cement.2022.100026.
- [49] J. Lee, B. Lothenbach, and J. Moon, “Performance improvement of Portland-limestone cement by mechanochemical activation,” *Cem Concr Res*, vol. 176, p. 107411, Feb. 2024, doi: 10.1016/j.cemconres.2023.107411.
- [50] P. Hawkins, P. D. Tennis, and R. J. Detwiler, “The Use of Limestone in Portland Cement: A State-of-the-Art Review,” 2003. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/333981852>
- [51] ASTM International, “ASTM Standard C595. ‘Standard specification for blended hydraulic cements’,” 2012, *West Conshohocken, PA*.
- [52] C. Martin, L. Philippe, and R. Erick, “Efficiency of mineral admixtures in mortars Quantification of the physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength,” *Cem Concr Res*, vol. 36, pp. 264–267, 2006.
- [53] W. G. Li, Z. Y. Huang, T. Y. Zu, C. J. Shi, W. H. Duan, and S. P. Shah, “Influence of nanolimestone on the hydration, mechanical strength, and autogenous shrinkage of Ultrahigh-performance concrete,” *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 28, no. 1, 2015.
- [54] E. F. Irassar, “Sulfate attack on cementitious materials containing limestone filler– a review,” *Cem Concr Res*, vol. 39, no. 3, pp. 241–254, 2009.
- [55] G. D. Schutter, “Effect of limestone filler as mineral addition in self-compacting concrete, in: 36th Conference on our World in Concrete & Structures,” Singapore, 2011.
- [56] D. Sumanta *et al.*, “The fracture response of blended formulations containing limestone powder: evaluations using two-parameter fracture model and digital image correlation,” *Cem Concr Compos*, vol. 53, pp. 316–326, 2014.

- [57] W.B. De, “Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash,” *Cem Concr Res*, vol. 41, no. 3, pp. 279–291, 2011.
- [58] J. F. Bartolomé, “El Caolín: composición, estructura, génesis y aplicaciones ,” 1997.
- [59] T. Abdullahi, Z. Harun, and M. Hafiz Dzarfan Othman, “A review on sustainable synthesis of zeolite from kaolinite resources via hydrothermal process,” *Advanced Powder Technology*, vol. 28, no. 8, pp. 1827–1840, 2017.
- [60] M. H. Zhang and V. M. Malhotra, “Characteristics of a thermally activated alumino-silicate pozzolanic material and its use in concrete,” *Cem Concr Res*, vol. 25, no. 8, pp. 1713–1725, 1995.
- [61] A. H. Asbridge, G. V. Walters, and T. R. Jones, “Ternary blended concretes-OPC/GGBFS/metakaolin,” *Concrete across Borders*, pp. 547–557, 1994.
- [62] R. Fernandez, F. Martirena, and K. L. Scrivener, “The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite,” *Cem Concr Res*, vol. 41, no. 1, pp. 113–122, 2011.
- [63] A. Alujas, R. Fernández, R. Quintana, K. L. Scrivener, and F. Martirena, “Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration,” *Appl Clay Sci*, vol. 108, pp. 94–101, 2015.
- [64] V. Papp *et al.*, “Effect of metakaolin and fly ash on the early hydration and pore structure of Portland cement,” *Cem Concr Res*, vol. 196, p. 107928, Oct. 2025, doi: 10.1016/j.cemconres.2025.107928.
- [65] F. Hong *et al.*, “Study on the mechanical properties, gelling products and alkalization process of alkali-activated metakaolin: From experiment to molecular dynamics simulation,” *Journal of Building Engineering*, vol. 79, p. 107705, Nov. 2023, doi: 10.1016/j.job.2023.107705.
- [66] K. Wianglor, S. Sinthupinyo, M. Piyaworapaiboon, and A. Chaipanich, “Effect of alkali-activated metakaolin cement on compressive strength of mortars,” *Appl Clay Sci*, vol. 141, pp. 272–279, 2017.
- [67] Engy Hany, “Compressive strength of mortars incorporating alkali-activated materials as partial or full replacement of cement,” *Construction and Building Materials*, vol. 261, 2020.
- [68] A. Shayan and A. Xu, “Value-added utilization of waste glass in concrete,” *Cem Concr Res*, vol. 34, no. 1, pp. 81–89, 2004.
- [69] M. Torres-Carrasco, F. Puertas, and M. T. Blanco-Varela, “Preparación de cementos alcalinos a partir de residuos vítreos. Solubilidad de residuos vítreos en medios fuertemente básicos,” Alicante, 2007.

- [70] S. INECC, “Diagnostico básico para la Gestión Integral de los Residuos,” México, 2012.
- [71] INEGI, “Residuos sólidos urbanos,” 2015, *México*.
- [72] F. Puertas, M. Torres-Carrasco, and M. M. Alonso, “Reuse of urban and industrial waste glass as a novel activator for alkali-activated slag cement pastes: A case study,” in *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*, Elsevier Inc., 2015, pp. 75–109. doi: 10.1533/9781782422884.1.75.
- [73] R. B. Figueira, “Alkali-silica reaction in concrete: Mechanisms, mitigation and test methods,” *Constr Build Mater*, vol. 222, pp. 903–931, 2019.
- [74] F. Rajabipour, “Alkali-silica reaction: current understanding of the reaction mechanisms and the knowledge gaps,” *Cem Concr Res*, vol. 76, pp. 130–146, 2015.
- [75] Y. Cai, D. Xuan, and C. Sun Poon, “Effects of nano-SiO₂ and glass powder on mitigating alkali-silica reaction of cement glass mortars,” *Constr Build Mater*, vol. 201, pp. 295–302, 2019.
- [76] L. Hua and Z. He, “A fresh perspective on effect of metakaolin and limestone powder on sulfate resistance of cement-based materials,” *Constr Build Mater*, vol. 262, p. 119847, 2020.
- [77] M. Antoni, J. Rossen, F. Martirena, and K. Scrivener, “Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone 1579–1589, 2012.,” *Cem Concr Res*, vol. 42, pp. 1579–1589, 2012.
- [78] D. E. Ortega-Zavala, J. L. Santana-Carrillo, O. Burciaga-Díaz, and J. I. Escalante-García, “An initial study on alkali activated limestone binders,” *Cem Concr Res*, vol. 120, pp. 267–278, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.cemconres.2019.04.002.
- [79] P. Perez-Cortes and J. I. Escalante-Garcia, “Design and optimization of alkaline binders of limestone-metakaolin – A comparison of strength, microstructure and sustainability with portland cement and geopolymers,” *J Clean Prod*, vol. 273, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.123118.
- [80] A. Fernández Jiménez, J. G. Palomo, and F. Puertas, “Alkali-activated slag mortars: Mechanical strength behaviors,” *Cement and Concrete Research*, vol. 29, no. 8, pp. 1313–1321, 1999.
- [81] N. V. K and D. L. Venkatesh Babu, “Assessing the performance of molarity and alkaline activator ratio on engineering properties of self-compacting alkaline activated concrete at ambient temperature,” *Journal of Building Engineering*, vol. 20, pp. 137–155, 2018.
- [82] J. L. Provis, “Alkali-activated materials,” *Cem Concr Res*, vol. 114, pp. 40–48, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.cemconres.2017.02.009.

- [83] Z. Yang, W. Tang, D. Zhang, J. Zhang, K. Wang, and Z. Zhao, “Hydration mechanism of alkali-activated cementitious materials entirely prepared by solid wastes,” *Journal of Building Engineering*, vol. 97, p. 110921, Nov. 2024, doi: 10.1016/j.jobbe.2024.110921.
- [84] A. Fernández-Jiménez and A. Palomo, “Characterization of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements☆,” *Fuel*, vol. 82, no. 18, pp. 2259–2265, Dec. 2003, doi: 10.1016/S0016-2361(03)00194-7.
- [85] I. Garcia-Lodeiro, A. Fernandez-Jimenez, and A. Palomo, “Hydration kinetics in hybrid binders: Early reaction stages,” *Cem Concr Compos*, vol. 39, pp. 82–92, May 2013, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2013.03.025.
- [86] Roy K. R., *A primer on the Taguchi method*. New York, 1990.
- [87] G. H. Pulido, *Análisis y diseño de experimentos*, 2da ed. Mc Graw Hill, 2018.
- [88] R. N. Henson, “Analysis of Variance (ANOVA),” in *Brain Mapping*, Elsevier, 2015, pp. 477–481. doi: 10.1016/B978-0-12-397025-1.00319-5.
- [89] B. J. Winer, D. R. Brown, and K. M. Michels, *Statistical Principles in Experimental Design*, 3rd ed. New, York.: McGraw-Hill Publishing Co., 1991.
- [90] Organismo Nacional de Normalización y Certificación para la Construcción y Edificación, “NMX-C-085-ONNCCE-2010, Industria de la construcción-cemento hidráulico-determinación estándar para el mezclado de pastas y morteros de cementantes hidráulicos (cancela a la NMX-C-085-ONNCCE-2002).,” 2011, *México, D.F.*
- [91] ASTM International, “ASTM C136/C136M – 14, ‘Standard Test Method for Sieve Analysis of Fine and Coarse Aggregates1,’” 2014, *West Conshohocken, PA*.
- [92] J. Antony, “Full Factorial Designs,” in *Design of Experiments for Engineers and Scientists*, vol. 607, 2014, pp. 63–85.
- [93] R. Aragón Gijón, “Caracterización de cerámicos cementantes de vidrio reciclado, caliza y escoria metalúrgica ,” Instituto Tecnológico de Saltillo, Saltillo, México.
- [94] F. Wolters and K. Emmerich, “Thermal reactions of smectites—relation of dehydroxylation temperature to octahedral structure”.,” *Thermochim Acta*, vol. 462, no. 1–2, pp. 80–88, 2007.
- [95] S. Sperinck, P. Raiteri, N. Marks, and K. Wright, “Dehydroxylation of kaolinite to metakaolin - A molecular dynamics study,” *J Mater Chem*, vol. 21, no. 7, pp. 2118–2125, Feb. 2011, doi: 10.1039/c0jm01748e.
- [96] M. S. Hameed, A. S. S. Sekar, and V. Saraswathy, “Strength and permeability characteristics study of self-compacting concrete using crusher rock dust and marble sludge powder,” *The Arabian Journal for Science and Engineering*, vol. 37, pp. 561–574, 2012.

- [97] Organismo Nacional de Normalización y Certificación para la Construcción y Edificación, “NMX-C-056-1997-ONNCCE-1997: Industria de la construcción-determinación de la finura de los cementantes hidráulicos (método de permeabilidad al aire),” 2003, *México*.
- [98] ASTM International, “ASTM C188-95 (Reapproved 2003), ‘Standard Test Method for Density of Hydraulic Cement,’” *West Conshohocken, PA*.
- [99] D. A. Skoog and D. M. West, *Análisis Instrumental*. Madrid: Mc Graw Hill, 2007.
- [100] T. M. Piqué and A. Vázquez, “Uso de Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) en el estudio de la hidratación del cemento,” *Concreto y cemento. Investigación y desarrollo*, vol. 3, no. 2, 2012.
- [101] J. L. Costafreda and B. Calvo, “Análisis del comportamiento térmico de la paragénesis mordenita-esmectita de cabo de gata ,” 2009.
- [102] S. J. Fernández, “La microscopia electrónica de barrido (SEM), conceptos y usos ,” *Construcción*, 2018.
- [103] V. S. Ramachandran and J. J. Beaudoin, *Handbook of analytical techniques in concrete*. Park Ridge, New Jersey, USA: Noyes Publications, 2001.
- [104] John W. Martin, “4 - Glasses and ceramics,” in *Materials for Engineering*, 3rd ed., Cambridge England: Woodhead Publishing, 2006, ch. 4, pp. 133–158.
- [105] P. Howell, “3,114,603, Process for synthetic Zeolite A,” 1953
- [106] L. E. Menchaca-Ballinas and J. I. Escalante-Garcia, “Low CO2 emission cements of waste glass activated by CaO and NaOH,” *J Clean Prod*, vol. 239, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.117992.
- [107] J. Dubois, M. Murat, A. Amroune, X. Carbonneau, and R. Gardon, “High-temperature transformation in kaolinite: the role of the crystallinity and of the firing atmosphere.,” *Appl Clay Sci*, vol. 10, pp. 187–198, 1995.
- [108] J. Kostuch, V. Walters, and TR. Jones, “High performance concretes incorporating metakaolin: a review,” in *Concrete 2000, economic and durable concrete through excellence*, R. Dhir and M. Jones, Eds., London: E & FN Spon, 1993, pp. 1799–1811.
- [109] M. Zhang, J. Li, Z. Xue, R. Zhu, Q. Mou, and H. Zhu, “Evolution of physicochemical properties of quick lime at converter-smelting temperature,” *High Temperature Materials and Processes*, vol. 40, no. 1, pp. 32–39, 2021.
- [110] R. Siddique, “Waste glass,” in *Waste Materials and By-Products in Concrete*, Berlin: Springer, 2008, pp. 147–175.

- [111] M. M. A. B. Abdullah, L. Y. Ming, H. C. Yong, and M. F. M. Tahir, “Clay-Based Materials in Geopolymer Technology,” in *Cement Based Materials*, H. Saleh and R. O. A. Rahman, Eds., InTech, 2018. doi: 10.5772/intechopen.74438.
- [112] M. F. Ashby, “Chapter 15.4 - Ceramics and glasses,” in *Materials and the Environment*, Second., M. F. Ashby, Ed., Butterworth-Heinemann, 2013, ch. 15, pp. 459–495.
- [113] A. G. San Cristóbal, R. Castelló, M. A. Martín Luengo, and C. Vizcayno, “Zeolites prepared from calcined and mechanically modified kaolins: A comparative study,” *Appl Clay Sci*, vol. 49, no. 3, pp. 239–246, 2010.
- [114] A. Cwirzen, J. L. Provis, V. Penttala, and K. Habermehl-Cwirzen, “The effect of limestone on sodium hydroxide-activated metakaolin-based geopolymers,” *Constr Build Mater*, vol. 66, pp. 53–62, 2014.
- [115] C. Lin Chan and M. Zhang, “Effect of limestone on engineering properties of alkali-activated concrete: A review,” *Constr Build Mater*, vol. 362, p. 129709, Jan. 2023.
- [116] D. C. Montgomery, “Design and analysis of experiments [Online]. Available,” https://books.google.com/books/about/Design_and_Analysis_of_Experiments_8th_E.html?hl=en&id=XQAcAAAAQBAJ.
- [117] Y. Liu, C. Shi, Z. hang, and N. Li, “An overview on the reuse of waste glasses in alkali-activated materials,” *Resour Conserv Recycl*, vol. 144, pp. 297–309, 2019.
- [118] H. Wang, H. Li, and F. Yan, “Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer,” *Colloids Surf a Physicochem Eng Asp*, vol. 268, no. 1–3, pp. 1–6, 2005.
- [119] N. R. Rakhimova *et al.*, “Marl-based geopolymers incorporated with limestone: A feasibility study, Journal of Non-Crystalline Solids,” *J Non Cryst Solids*, vol. 492, pp. 1–10, 2018.
- [120] R. J. Myers, S. A. Bernal, and J. L. Provis, “A thermodynamic model for C-(N-) A-S-H gel: CNASH_{ss}. Derivation and validation,” *Cem Concr Res*, vol. 66, pp. 27–47, 2014.
- [121] P. Perez-Cortes and J. I. Escalante-Garcia, “Gel composition and molecular structure of alkali-activated metakaolin-limestone cements,” *Cem Concr Res*, vol. 137, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.cemconres.2020.106211.
- [122] J. Qian and M. Song, “Study on Influence of Limestone Powder on the Fresh and Hardened Properties of Early Age Metakaolin Based Geopolymer,” in *Calcined Clays for Sustainable Concrete*, RILEM Bookseries., vol. 10, K. Scrivener and A. Favier, Eds., Dordrecht: Springer, 2015, pp. 253–259.
- [123] J.-T. Lee, T. C. Keener, M. Knoderer, and S.-J. Khang, “Thermal decomposition of limestone in a large-scale thermogravimetric analyzer,” *Thermochim Acta*, vol. 213, pp. 223–240, 1993.

- [124] P. Perez-Cortes and J. I. Escalante-Garcia, “Alkali activated metakaolin with high limestone contents – Statistical modeling of strength and environmental and cost analyses,” *Cem Concr Compos*, p. 103450, 2020.
- [125] O. D.-S. M. Burciaga-Díaz, J. A. Díaz-Guillén, and J. I. Escalante-García, “Effect of waste glass incorporation on the properties of geopolymers formulated with low purity metakaolin,” *Cem Concr Compos*, vol. 107, p. 103492, 2020.
- [126] S. M. R. Bernal, E. Rodríguez, J. Provis, and Silvio. Delvasto, “Activation of metakaolin/slag blends using alkaline solutions based on chemically modified silica fume and rice husk ash,” *Waste Biomass Valorization*, 2012.
- [127] Y. Du, W. Yang, Y. Ge, S. Wang, and P. Liu, “Thermal conductivity of cement paste containing waste glass powder, metakaolin and limestone filler as supplementary cementitious material,” *J Clean Prod*, vol. 287, p. 125018, 2021.
- [128] S. Adu-Amankwah, M. Zajac, C. Stabler, B. Lothenbach, and L. Black, “Influence of limestone on the hydration of ternary slag cements,” *Cem Concr Res*, vol. 100, pp. 96–109, 2017.
- [129] L. E. Menchaca-Ballinas and J. I. Escalante-García, “Limestone as aggregate and precursor in binders of waste glass activated by CaO and NaOH,” *Constr Build Mater*, vol. 262, p. 120013, 2020.
- [130] I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, and A. Palomo, “Variation in hybrid cements over time. Alkaline activation of fly ash–portland cement blends,” *Cem Concr Res*, vol. 52, pp. 112–122, 2013.
- [131] C. Z. K. Shi, “A review on the use of waste glasses in the production of cement and concrete,” *Resour Conserv Recycl*, vol. 52, no. 2, pp. 234–247, 2007.
- [132] R. Firdous, T. Hirsch, D. Klimm, B. Lothenbach, and D. Stephan, “Reaction of calcium carbonate minerals in sodium silicate solution and its role in alkali-activated systems,” *Minerals Engineering*, vol. 165, p. 106849, 2021.
- [133] A. Cousture, N. Renault, J.-L. Gallias, and K. Ndiaye, “Study of a binder based on alkaline activated limestone,” *Constr Build Mater*, vol. 311, p. 125323, 2021.
- [134] R. I. Aragón-Gijón, J. Rodríguez-Morales, J. A. Díaz-Guillén, J. I. Escalante-García, and O. Burciaga-Díaz, “Limestone impact on properties, microstructure and CO₂ emissions of waste glass-activated 642 blast furnace slag cements,” *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, vol. 57, no. 9, pp. 643 1–21, 2024.
- [135] L. Gomez-Zamorano, M. Balonis, B. Erdemli, N. Neithalath, and G. Sant, “C–(N)–S–H and N–A–S–H gels: Compositions and solubility data at 25°C and 50°C,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 100, no. 6, pp. 2700–2711, Jun. 2017.

- [136] B. Walkley *et al.*, “Phase evolution of C-(N)-A-S-H/N-A-S-H gel blends investigated via alkali-activation of synthetic calcium aluminosilicate precursors,” *Cem Concr Res*, vol. 89, pp. 120–135, 2016.
- [137] D. E. Macphee, K. Luke, F. P. Glasser, and E. E. Lachowski, “Solubility and aging of calcium silicate hydrates in alkaline solutions at 25°C,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 72, pp. 646–654, 1989.
- [138] I. J. S. J. van D. Ismail, S. A. Bernal, J. L. Provis, R. San Nicolas, and S. Hamdan, “Modification of phase evolution in alkali-activated blast furnace slag by the incorporation of fly ash,” *Cem Concr Compos*, vol. 45, pp. 125–135, 2014.
- [139] J. Wang *et al.*, “Effect of Ca/Si and Al/Si on micromechanical properties of C(-A)-S-H,” *Cem Concr Res*, vol. 157, 2022.
- [140] E. Kapeluszna, Ł. Kotwica, A. Różycka, and Ł. Gołek, “Incorporation of Al in C-A-S-H gels with various Ca/Si and Al/Si ratio: Microstructural and structural characteristics with DTA/TG, XRD, FTIR and TEM analysis,” *Constr Build Mater*, vol. 155, pp. 643–653, 2017.
- [141] D. G. Henry, Cédric M., J. S. Watson, and C. M. John, “Assessing and calibrating the ATR-FTIR approach as a carbonate rock characterization tool,” *Sedimentary Geology*, vol. 347, pp. 36–52, 2017.
- [142] S. M. Abo-Naf, F. H. El Batal, and M. A. Azooz, “Characterization of some glasses in the system SiO₂, Na₂O·RO by infrared spectroscopy,” *Mater Chem Phys*, vol. 77, pp. 846–852, 2002.
- [143] J. Temuujin, K. Okada, and K. J. D. MacKenzie, “Effect of mechanochemical treatment on the crystallization behavior of diphasic mullite gel,” *Ceram Int*, vol. 25, pp. 85–90, 1999.
- [144] W. Mozgawa, “The relation between structure and vibrational spectra of natural zeolites,” *J Mol Struct*, vol. 596, pp. 129–137, 2001.
- [145] Y. Ping, R. James, P. Brent, P. F. McMillan, and C. Xiandong, “Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H): near-, mid-, and far-infrared spectroscopy,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, no. 3, pp. 742–748, 1999.
- [146] S. Bernal, J. L. Provis, V. Rose, and R. Mejía de Gutiérrez, “Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag metakaolin blends,” *Cem Concr Compos*, vol. 33, pp. 46–54, 2011.
- [147] C. Huang, P. F. Kerr, and P. Materials, “Infrared study of the carbonate minerals,” *American Mineralogist*, vol. 45, p. 311324, 1960.
- [148] I. García-Lodeiro, “Compatibilidad de geles cementantes csh y nash. Estudios en muestras reales y en polvos sintéticos,” Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España., 2008.

- [149] M. Torres-Carrasco and F. Puertas, "Waste glass as a precursor in alkaline activation: Chemical process and hydration products," *Constr Build Mater*, vol. 139, pp. 342–354, 2017.
- [150] R. Kagel, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*. New York: Academic Press Inc., 1997.
- [151] I. García Lodeiro, D. E. Macphee, A. Palomo, and A. Fernández-Jiménez, "Effect of alkalis on fresh C–S–H gels. FTIR analysis," *Cem Concr Res*, vol. 39, no. 3, pp. 147–153, 2009.
- [152] B. Walkley, R. San Nicolas, M.-A. Sani, J. D. Gehman, J. S. J. van Deventer, and J. L. Provis, "Phase evolution of Na₂O–Al₂O₃–SiO₂–H₂O gels in synthetic aluminosilicate binders," *Dalton Trans*, vol. 45, pp. 5521–5535, 2016.
- [153] M. Sitarz, M. Handke, W. Mozgawa, E. Galuskin, and I. Galuskina, "The non-ring cations influence on silicoxygen ring vibrations," *J Mol Struct*, vol. 555, no. 1–3, pp. 357–362, 2000.
- [154] M. Olalekan. Yusuf, "Bond Characterization in Cementitious Material Binders Using Fourier-Transform Infrared Spectroscopy," *Applied Sciences*, vol. 13, no. 5, p. 3353, 2023.
- [155] A. Korpa, S. Dervishi, J. Volavsek, S. Gjyli, and A. Andoni, "29Si and 27Al MAS NMR assessment of the C-(A-) S–H nanomolecular structure of Ultra-High-Performance Concrete (UHPC) modified with pyrogenic oxides," *Journal of the Indian Chemical Society*, vol. 99, no. 6, p. 100443, 2022.
- [156] A. R. Jones, R. Winter, G. N. Greaves, and I. H. Smith, "MAS NMR study of soda-lime–silicate glasses with variable degree of polymerization," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 293–295, pp. 87–92, 2001.
- [157] A. El khomsi, A. Gharzouni, S. Rossignol, I. Sobrados, X. Bourbon, and N. Michau, "A MAS-NMR analysis of 29Si, 27Al and 1H on the temperature's impact on geopolymer grouts derived from argillite and metakaolin," *J Non Cryst Solids*, vol. 642, p. 123163, 2024.
- [158] M. Andersen, H. Jakobsen, and J. Skibsted, "Incorporation of aluminum in the calcium silicate hydrate (C-S-H) of hydrated portland cements: a high-field 27Al and 29Si MAS NMR investigation," *Inorg Chem*, vol. 42, no. 7, p. 22807, 2003.
- [159] S. Prasanphan, K. Hemra, A. Wannagon, T. Kobayashi, S. Onutai, and S. Jiemsirilers, "29Si and 27Al NMR study of the structural transformation of calcined kaolin residue-based geopolymer using low alkali activator content for sustainable construction materials," *Journal of Building Engineering*, vol. 70, p. 106332, 2023.
- [160] I. Garcia-Lodeiro, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, and D. E. Macphee, "Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram Na₂O–CaO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O," *Cem Concr Res*, vol. 41, no. 9, pp. 923–931, 2011.

- [161] F. Souayfan, E. Rozière, M. Paris, D. Deneele, A. Loukili, and C. Justino, “²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR spectroscopic studies of activated metakaolin-slag mixtures,” *Constr Build Mater*, vol. 322, p. 126415, 2022.
- [162] J. Rodriguez-Morales and J. I. Escalante-Garcia, “Recycling pulverized concrete as cementitious precursor in alkaline one-part cements, with a waste glass-based sodium silicate,” *J Clean Prod*, vol. 482, p. 144229, Dec. 2024, doi: 10.1016/j.jclepro.2024.144229.
- [163] G. Habert and C. Ouellet-Plamondon, “Recent update on the environmental impact of geopolymers,” *RILEM Technical Letters*, vol. 1, pp. 17–23, Apr. 2016, doi: 10.21809/rilemtechlett.2016.6.
- [164] C. Ouellet-Plamondon and G. Habert, “Life cycle assessment (LCA) of alkali-activated cements and concretes,” in *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*, Elsevier, 2015, pp. 663–686. doi: 10.1533/9781782422884.5.663.
- [165] O. Burciaga-Díaz, I. E. Betancourt-Castillo, M. E. Montes-Escobedo, and J. I. Escalante-García, “One-part pastes and mortars of CaO-Na₂CO₃ activated blast furnace slag: Microstructural evolution, cost and CO₂ emissions,” *Constr Build Mater*, vol. 368, p. 130431, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2023.130431.
- [166] J. Li *et al.*, “Optimal amorphous oxide ratios and multifactor models for binary geopolymers from metakaolin blended with substantial sugarcane bagasse ash,” *J Clean Prod*, vol. 377, p. 134215, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.jclepro.2022.134215.
- [167] D. A. Salas, A. D. Ramirez, N. Ulloa, H. Baykara, and A. J. Boero, “Life cycle assessment of geopolymer concrete,” *Constr Build Mater*, vol. 190, pp. 170–177, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.09.123.
- [168] Organismo Nacional de Normalización y Certificación para la Construcción y Edificación, “ONNCCE NMX C-414-ONNCCE-2018: Industria de la construcción-cementos hidráulicos-especificaciones y métodos de prueba,” 2018, *México, D.F.*
- [169] M. Mette, H. Duncan, S. Mette, F. K. Lise, and Y. Yuanzheng, “Physical performances of blended cements containing calcium aluminosilicate glass powder and limestone,” *Cement and Concrete Research*, vol. 41, pp. 359–364, 2011.
- [170] Organismo Nacional de Normalización y Certificación de la Construcción y la Edificación, “ONNCCE. NMX-C-486-ONNCCE-2014. Industria de la construcción-Mampostería -Mortero para uso estructural- especificaciones y métodos de ensayo. ,” 2014, *México*.
- [171] C. Yu, W. Sun, and K. Scrivener, “Mechanism of expansion of mortars immersed in sodium sulfate solutions,” *Cem Concr Res*, vol. 43, pp. 105–111, 2013.

- [172] A. Fernández-Jiménez, E. Flores, I. García-Lodeiro, and A. Palomo, “Hybrid alkaline cements- Part III: Durability and industrial applications,” *Romanian J. Mater.*, vol. 43, no. 2, pp. 195–200, 2013.
- [173] C. Li, H. Sun, and L. Li, “A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements,” *Cem Concr Res*, vol. 40, no. 9, pp. 1341–1349, 2010.
- [174] Nabil M. Al-Akhras, “Durability of metakaolin concrete to sulfate attack,” *Cem Concr Res*, vol. 36, no. 9, pp. 1727–1734, 2006.
- [175] J. F. Rivera, J. M. Mejia, R. Mejia de Gutierrez, and Marisol. Gordillo, “Hybrid cement based on the alkali activation of by-products of coal.,” *Revista de la construcción*, vol. 13, no. 2, pp. 31–39, 2014.
- [176] A. Kumar Mohapatra and B. Pradhan, “Hybrid alkali activated cements (HAACs) system: A state-of-the-art review on fresh, mechanical, and durability behaviour,” *Constr Build Mater*, vol. 361, 2022.

7. ANEXOS

7.1 Artículo publicado en revista indexada

Construction and Building Materials 479 (2025) 141432

Contents lists available at ScienceDirect

Construction and Building Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/conbuildmat

Eco-efficient ternary cements with limestone powder, metakaolin and recycled waste glass: Characterization and sustainability assessment

R.G. Navarro-Leal^a, O. Burciaga-Díaz^{a,*}, J. Rodríguez-Morales^b, J.I. Escalante-García^b

^a Tecnológico Nacional de México/ I.T de Saltillo, Saltillo, Coahuila, Mexico
^b Cinvestav Unidad Saltillo, Ramos Arizpe, Coahuila, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:
 Alkali-activated binders
 Limestone
 Waste glass
 Metakaolin
 CO₂ emissions

ABSTRACT

Reducing the CO₂ emissions is a major concern for the modern cement industry. Using locally available wastes and natural materials offers a viable solution for creating eco-efficient cements. This study explores ternary alkali-activated pastes and mortars incorporating, limestone powder (LSP), metakaolin (MK) and high loads of waste glass (WG) as precursors. The effects of liquid sodium silicate (LSS) with modulus (Me) of SiO₂/Na₂O ratios of 0.8, 1.0, 1.2, and 1.4, and Na₂O concentrations of 4–10 wt%, were evaluated for compressive strength and microstructural evolution for up to 360 days. Mixtures with 30 % LSP, 10 % MK and 60 % WG, achieved 360-day compressive strength up to 71 MPa, while mortar formulations showed strengths between 20 and 46 MPa, depending on curing conditions. Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and ²⁹Si Nuclear Magnetic Resonance (NMR) revealed the formation of (C,N)-A-S-H-type gels intermixed with silica gel. LSP and WG exhibited a dual role as reactive components and fillers reinforcing the matrix, while MK underwent higher extent of reaction, forming N-A-S-H-type gels, gradually incorporating Ca. The use of LSP and WG in ternary binders reduced CO₂ emissions by 10–61 % and energy demand up to 47 % compared to Portland cement. The findings support the development of eco-friendly, high-performance cements that align with global sustainability goals.

Synopsis:

Waste glass and limestone are successfully incorporated as precursors in low-CO₂, low-energy alternative alkali-activated cements, promoting a sustainable construction industry.

1. Introduction

The cement industry is under increasing pressure to mitigate its substantial environmental footprint. Portland cement (PC) production is energy-intensive and accounts for approximately 9 % of the global CO₂ emissions [1]. The growing demand for construction materials has intensified the search for sustainable alternatives to PC. Alkali-activated cements (AAC) represent a promising alternative, potentially reducing CO₂ emissions due to their lower or null processing temperature requirements [2,3]. AACs are produced by reacting a variety of raw materials (precursors), including minerals, urban wastes, and industrial

by-products, with alkaline activators. The resulting properties are influenced by the precursor composition, activator type and concentration, and curing conditions [4,5].

Several studies categorize AAC based on precursor composition and reaction mechanisms as [6]:

- (1) CaO- and SiO₂-rich precursors, such as blast furnace slag, activated under moderate alkaline conditions in the (Na, K)₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂ system [7];
- (2) Al₂O₃- and SiO₂-rich precursors, like metakaolin and fly ashes, requiring highly alkaline conditions and elevated curing temperatures [8,9].
- (3) Hybrid schemes combining (1) and (2) with precursors rich in CaO, SiO₂ and Al₂O₃ (>20 %). These are subdivided into: (a) high mineral additions (>90%) and low %PC; and (b) binders without PC, forming C-(A)-S-H and/or N-A-S-H gels with varying Ca/Si and Si/Al ratios [10,11].

Incorporating both high- and low-purity metakaolin into AAC has shown promising results in durability and strength [12–14]. While MK-based AAC emits less CO₂ than PC, its high-cost limits widespread

* Corresponding author.

E-mail address: oswaldobd@saltillo.tecnm.mx (O. Burciaga-Díaz).

<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2025.141432>

Received 24 February 2025; Received in revised form 16 April 2025; Accepted 19 April 2025

Available online 29 April 2025

0950-0618/© 2025 Elsevier Ltd. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

7.2 Actividades de divulgación.

FERIA DE PROYECTOS DE POSGRADO, 19 MAYO 2022.



41 CONGRESO INTERNACIONAL DE METALURGIA Y MATERIALES, 9-11
NOVIEMBRE 2022.



FERIA DE PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA 2023, 18 MAYO 2023.



31ST. INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS, 13-18 AGOSTO 2023.



Sociedad Mexicana
de Materiales A.C.

August 2023

TO WHOM IT MAY CONCERN

P r e s e n t

This is to certify that *Rocio Navarro, José Alonso Díaz Guillén, Oswaldo Burciaga-Díaz* presented the contribution: **MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF SODIUM SILICATE-ACTIVATED BINDERS BASED ON LIMESTONE-METAKAOLIN AND-RECYCLED WASTE GLASS** as **Oral** modality, in the *D5. Advances in Sustainable Concrete and Cement Basedmaterials* Symposium at the **31st International Materials Research Congress** held in Cancun, Mexico from August 13th to 18th, 2023.

Sincerely,

Jesús González Hernández
President



31ST INTERNATIONAL
MATERIALS RESEARCH
CONGRESS 2023 Cancún, México

The Organizing Committee
Acknowledges the Participation of

Rocio Navarro

in the

31st International Materials Research Congress
held in Cancun, Mexico
from August 13th to 18th, 2023


Dr. Jesús González Hernández
SMMater President

 Sociedad Mexicana
de Materiales A.C.  MATERIALS RESEARCH SOCIETY®
Advancing materials. Transforming the quality of life. 

VIII SEMINARIO DE MATERIALES AVANZADOS, MATERIALES COMPUESTOS, 25 Y 26 DE OCTUBRE DE 2023.



42 CONGRESO DE METALURGÍA Y MATERIALES, 8-10 NOVIEMBRE 2023.



5° SIMASIT, 15-17 DE ABRIL DE 2024.



SMMater
CAPÍTULO
COAHUILA

OTORGA LA PRESENTE



Cinvestav

Constancia

A:

M.C. Rocío Guadalupe Navarro Leal

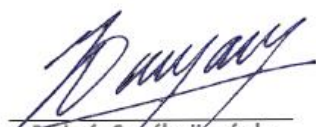
Por su participación en el 5.° SIMASIT del 15 al 17 de Abril del 2024.

Con la **Conferencia** Titulada:

**Activación Alcalina de cementos ternarios
Caliza-Metacaolin-Vidrio Reciclado**

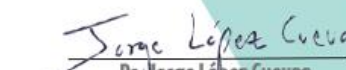


SOCIEDAD MEXICANA DE
MATERIALES A.C.


Dr. Jesús González Hernández
PRESIDENTE DE LA SMMATER


M.C. Jorge Iván García Leyva
PRESIDENTE DEL CAPÍTULO

ABRIL DE 2024


Dr. Jorge López Cuevas
SUPERVISOR DEL CAPÍTULO

TERCERA FERIA DE PROYECTOS DE POSGRADO, 25 DE ABRIL DE 2024.



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Saltillo

Saltillo, Coahuila, 25/abril/2024

CONSTANCIA

**A QUIEN CORRESPONDA
PRESENTE**

El que suscribe, Jefe de la División de Estudios Profesionales y de Investigación del Tecnológico Nacional de México-Saltillo, hace constar que, **Rocío Guadalupe Navarro Leal** en asesoría del **Dr. Oswaldo Burciaga Díaz** y de la **Dra. Marisol Gallardo Heredia** participaron en la Tercera Feria de Proyectos de Posgrado, llevada a cabo el 25 de abril de 2024, con el proyecto titulado:

"Cementos de caliza-metacaolín-vidrio activados químicamente; estudio de propiedades mecánicas y caracterización microestructural."

Este evento se organiza anualmente por la División de Estudios de Posgrado e Investigación de esta Institución y tiene como fin el difundir temas científicos, proyectos, líneas de investigación y programas de posgrado a la sociedad y a la comunidad estudiantil.

Sin otro particular, aprovecho la ocasión en enviarle un cordial saludo.

ATENTAMENTE
Excelencia en Educación Tecnológica

DR. JORGE ALBERTO RAMOS OLIVEIRA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

ccp. Archivo



SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA
INSTITUTO TECNOLÓGICO
de Saltillo
DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



Bld. Venustiano Carranza No. 2400, Col. Tecnológico, C.P. 25280,
Saltillo, Coahuila. Tel: 844 288-94-60 saltillo.tecnm.mx

RAC 01-05-11
Rev.19



32ND.INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS, 18-23 DE AGOSTO DE 2024.



Sociedad Mexicana
de Materiales A.C.

Mexico City, May 6th, 2024

Rocio Navarro
Division of postgraduated Studies and Research
Tecnológico Nacional de México/I.T. Saltillo, Mexico

I am pleased to inform you that your contribution **"ALKALI-ACTIVATED TERNARY BINDERS BASED ON LIMESTONE- WASTE GLASS AND LOW PURITY METAKAOLIN: A NOVEL APPROACH FOR SUSTAINABLE CEMENTS. "** by *Rocio Navarro, Marisol Gallardo Heredia, José Alonso Díaz Guillén, Oswaldo Burciaga Díaz,* has been accepted in symposium **B4, Materials and the Environment (LEGACY)** at the 32nd International Materials Research Congress, to be held in Cancun, Mexico in August 18 - 23, 2024.

The presentation has been accepted in the **Oral Presentation** modality. Remember that in order to include your abstract in the congress program you must confirm your participation no later than June 14, 2024 by choosing the modality you will present your abstract(s); you can do this from your IMRC account.

Organizers of the Symposium
"Materials and the Environment (LEGACY)"

Rosendo López González, Eddie Lopez Honorato, Lorena Julieta Barrientos Poblete,
Karen Esquivel Escalante



The Organizing Committee
Acknowledges the Participation of

Rocio Navarro

in the

32nd International Materials Research Congress

held in Cancun, Mexico
from August 18 to 23, 2024

Dr. Jesús González Hernández
SMMater President

IX SEMINARIO DE MATERIALES AVANZADOS, "SUSTENTABILIDAD DE LOS MATERIALES: DESAFÍOS Y OPORTUNIDADES", 26 DE SEPTIEMBRE DE 2024



Cecilia Monserrat Rodríguez González

Presidenta capítulo estudiantil de materiales avanzados.

Dr. Oswaldo Burciaga Díaz

Asesor Capítulo estudiantil de materiales avanzados

33RD INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS - IMRC 2025

Mexico City, May 15th, 2025

Rocio Guadalupe Navarro Leal
Division Of Postgraduate Studies And Research
Tecnológico Nacional de México-Campus Saltillo, Mexico

I am pleased to inform you that your contribution "SUSTAINABLE TERNARY PASTES AND MORTARS BASED LIMESTONES- LOW PURITY METAKAOLIN-WASTE GLASS" by *Rocio Guadalupe Navarro Leal, Oswaldo Burciaga Díaz, Marisol Gallardo Heredia*, has been accepted in symposium **B7, Advances in Sustainable Cements and Durable Construction Materials: Reducing Environmental Impact through Innovation** at the 33rd International Materials Research Congress, to be held in Cancun, Mexico in August 17 - 21, 2025.

The presentation has been accepted in the **Oral Presentation** modality. Remember that in order to include your abstract in the congress program you must confirm your participation no later than June 14, 2025 by choosing the modality you will present your abstract(s); you can do this from your IMRC account.

Organizers of the Symposium

"B7. Advances in Sustainable Cements and Durable Construction Materials: Reducing Environmental Impact through Innovation"

Lauren Yolanda Gómez Zamorano
Andres Salas Montoya
Zhuangzhuang Liu
Chul-Woo Chung
Nishant Garg



7.3 Incorporación al SEIC.



7.4 Constancia de nivel del idioma inglés.


**OXFORD
PLACEMENT TEST**

Test taker name:

Organisation name:

Date taken:

Results	Score	CEFR	Time taken
Overall result	81	C1	01:07

	Score	CEFR	Time taken	Communicative competencies
Use of English	75	B2	00:29	Learners at this level can typically... • use a good range of vocabulary for most general topics • use the appropriate collocations of many words fairly systematically in most contexts • demonstrate a relatively high degree of grammatical control; occasional errors in sentence structure may still occur, but these can often be corrected • demonstrate a good command of simple language structures and some complex grammatical forms.
Listening	87	C1	00:38	Learners at this level can typically ... • recognise a wide range of idiomatic expressions and colloquialisms • follow speech that is not clearly structured and requires inference to make connections between ideas • follow interactions on abstract, complex topics that are both familiar and unfamiliar • identify finer points of detail, including implicit attitudes and relationships between speakers.

Score guide

The Oxford Placement Test measures a test taker's ability in English on the Common European Framework of Reference (CEFR).

Pre-A1			A1		A2		B1		B2		C1		C2		
low	mid	high	A1.1	A1.2	A2.1	A2.2	B1.1	B1.2	B2.1	B2.2	C1.1	C1.2	C2.1	C2.2	
0.1	0.4	0.7	1	11	21	31	41	51	61	71	81	91	101	111	120

Please note that the result from the Oxford Placement Test is intended to help place learners in the right level class with appropriate learning materials. As the test does not cover the full range of language skills, it is recommended that a language proficiency test should be taken for evidence of overall proficiency.



**EDUCACIÓN**
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICACOORDINACIÓN DE LENGUAS EXTRANJERAS
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE SALTILOTECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO**A QUIEN CORRESPONDA.-**

Por medio de la presente se hace constar que el alumno:

ROCIO GUADALUPE NAVARRO LEAL

Ha presentado en esta Coordinación de Lenguas Extranjeras del Instituto Tecnológico de Saltillo el examen Oxford de inglés como segunda lengua. Dicho examen avala el dominio de la lengua inglesa en nivel C1- (81 puntos) de acuerdo con el Marco Común Europeo de Referencia para las Lenguas con equivalencia 597 puntos TOEFL ITP.

Para los fines a que haya lugar, se extiende la presente.

Saltillo, Coah., a 11 de junio de 2025

Atentamente**M.A. María Teresa Perales Escobedo****Jefe de Coordinación de Lenguas Extranjeras**SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA
INSTITUTO TECNOLÓGICO
de Saltillo

CI011-2