

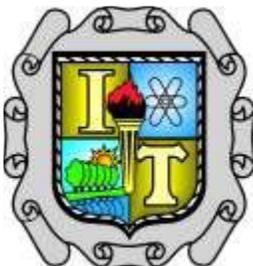


TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Gobierno del Estado de Coahuila

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE SALTILLO

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

**Síntesis y caracterización de cementos geopoliméricos de bajo
impacto ambiental a base de subproductos de la industria
termoeléctrica**

Presenta:

Ing. Jeanett Méndez León

Para obtener el grado de:

Maestro en ciencias de los materiales

Saltillo, Coahuila, México

Agosto 2019

SEP

SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Saltillo

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Saltillo, Coah., 20/Junio/2019

Oficio No. DEPI/061/2019

ING. JEANETT MÉNDEZ LEÓN
CANDIDATA AL GRADO DE MAESTRA EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES
PRESENTE.

Por este conducto tengo el grado de comunicarle que el Comité Tutorial asignado de su trabajo de tesis titulado: "SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CEMENTOS GEOPOLIMÉRICOS DE BAJO IMPACTO AMBIENTAL A BASE DE SUBPRODUCTOS DE LA INDUSTRIA TERMOELÉCTRICA", ha informado a esta División de Estudios de Posgrado e Investigación, que están de acuerdo con el trabajo presentado. Por lo anterior, se le autoriza a que proceda con la Impresión Definitiva de su trabajo de tesis.

Esperando que el logro de sus metas sea acorde con sus aspiraciones profesionales, reciba un cordial saludo.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica.

DR. JAIME ENRIQUE PÉREZ TERRAZAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN

JEPT/*mepe



Bld. Venustiano Carranza No. 2400, Col. Tecnológico, C.P. 25280.
Saltillo, Coahuila, México. Tel. 01 (844)438.95.00

www.its.mx

RAC 01-05-11

Rev.11

SEP

SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Saltillo

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Saltillo, Coah., 20/Junio/2019

HONORABLE JURADO

PRESENTE.

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

"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CEMENTOS GEOPOLIMÉRICOS DE BAJO IMPACTO AMBIENTAL A BASE DE SUBPRODUCTOS DE LA INDUSTRIA TERMOELÉCTRICA"

Que presenta la candidata al Grado de Maestra en Ciencias de los Materiales:

ING. JEANETT MÉNDEZ LEÓN

Reunidos para tal efecto, y después de intercambiar opiniones, manifestamos nuestra aceptación a dicho trabajo en virtud de que satisface los requerimientos necesarios para su presentación, ya que se han realizado las correcciones que cada uno en particular consideró pertinentes.

ATENTAMENTE

"EL COMITÉ TUTORIAL DE TESIS"

DR. OSWALDO BURCIAGA DÍAZ

DIRECTOR DE TESIS

DR. JOSÉ ALONSO DÍAZ GUILLÉN
SINODAL
DRA. ZULLY MATAMOROS VELOZA
SINODAL

OBD/JADG/ZMV/*mepe



Bldv. Venustiano Carranza No. 2400, Col. Tecnológico, C.P. 25280.
Saltillo, Coahuila, México. Tel. 01 (844)438.95.00

www.its.mx

RAC 01-05-11

Rev.11

SEP

SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MEXICO

Instituto Tecnológico de Saltillo

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Saltillo, Coah., 20/Junio/2019

DR. JAIME ENRIQUE PÉREZ TERRAZAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN
PRESENTE.

Vistos los documentos presentados ante el Comité Tutorial de Tesis que presenta a la candidata a Grado de Maestra en Ciencias de los Materiales:

ING. JEANETT MÉNDEZ LEÓN

El Jurado autoriza la impresión de la Tesis de Maestría titulada:

**"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CEMENTOS GEOPOLIMÉRICOS DE BAJO IMPACTO AMBIENTAL
A BASE DE SUBPRODUCTOS DE LA INDUSTRIA TERMOELÉCTRICA"**

ATENTAMENTE

"EL COMITÉ TUTORIAL DE TESIS"

DR. OSWALDO BURCIAGA DÍAZ

DIRECTOR DE TESIS

DR. JOSÉ ALONSO DÍAZ GUILLÉN
SINODAL

DRA. ZULLY MATAMOROS VELOZA
SINODAL

OBD/JADG/ZMV/*mepe



Bldv. Venustiano Carranza No. 2400, Col. Tecnológico, C.P. 25280.
Saltillo, Coahuila, México. Tel. 01 (844)438.95.00

www.its.mx

RAC 01-05-11

Rev.11

ÍNDICE

OBJETIVO GENERAL	III
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	III
1. INTRODUCCIÓN	1
JUSTIFICACIÓN	2
HIPÓTESIS.....	3
2. MARCO TEÓRICO	4
2.1 DESARROLLO HISTÓRICO DE MATERIALES CEMENTANTES.....	4
2.2 CEMENTO PORTLAND (CP)	5
2.3 CEMENTOS ACTIVADOS ALCALINAMENTE (CAA)	7
2.3.1 <i>Mecanismos de reacción</i>	9
2.3.2 <i>Productos de reacción</i>	11
2.4 MATERIAS SUSCEPTIBLES A ACTIVACIÓN ALCALINA.....	12
2.4.1 <i>Ceniza volante (CV)</i>	13
2.4.2 <i>Composición química de la ceniza volante</i>	15
2.5 FACTORES QUE AFECTAN LA ACTIVACIÓN ALCALINA DE LA CV	16
2.5.1 <i>Tipo de ceniza</i>	16
2.5.2 <i>Distribución de tamaño de partícula</i>	17
2.5.3 <i>Tipo y concentración del activante alcalino</i>	18
2.5.4 <i>Temperatura de curado</i>	21
2.6 DISEÑO FACTORIAL MIXTO Y ANÁLISIS DE EXPERIMENTOS.....	22
2.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	25
2.7.1 <i>Resistencia a la compresión (RC)</i>	25
2.7.2 <i>Análisis térmico diferencial y térmico gravimétrico (ATD/ATG)</i>	25
2.7.3 <i>Difracción de rayos X (DRX)</i>	26
2.7.4 <i>Microscopía electrónica de barrido (MEB)</i>	27
2.7.5 <i>Espectroscopía infrarroja por la transformada de Fourier (FT-IR)</i>	29
2.7.6 <i>Resonancia magnética nuclear (RMN)</i>	30
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	31
3.1 MATERIALES.....	31

3.1.1	<i>Caracterización de materia prima</i>	31
3.2	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	37
3.2.1	<i>Etapa 0. Pruebas preliminares</i>	38
3.2.2	<i>Etapa I. Estudio extensivo en pastas</i>	39
3.2.3	<i>Etapa II. Estudio de morteros</i>	41
3.2.4	<i>Método de preparación de formulaciones</i>	41
3.2.5	<i>Caracterización de materias primas y productos de reacción</i>	43
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	46
4.1	ETAPA 0. ESTUDIO PRELIMINAR	46
4.1.1	<i>Resistencia a la compresión (RC) de muestras preliminares</i>	46
4.2	ETAPAS I Y II. ESTUDIO EXTENSIVO EN PASTAS Y MORTEROS	47
4.2.1	<i>Desarrollo de resistencia a la compresión (RC)</i>	47
4.2.2	<i>Resistencia a la compresión de pastas y morteros bajo agua</i>	54
4.2.3	<i>Análisis estadístico de datos</i>	58
4.2.4	<i>Difracción de rayos-X (DRX)</i>	62
4.2.5	<i>Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)</i>	67
4.2.6	<i>Microscopía electrónica de barrido (MEB/EDS)</i>	72
4.2.7	<i>Resonancia magnética nuclear (RMN)</i>	80
5.	CONCLUSIONES	85
6.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87

ABREVIATURAS

Materiales

CV	Ceniza volante
CV-F	Ceniza volante tipo F
CV-C	Ceniza volante tipo C
NaOH	Hidróxido de sodio
Na ₂ SO ₄	Sulfato de sodio
CP	Cemento Portland
EAH	Escoria de alto horno
CAA	Cementos activados alcalinamente
C-S-H	Silicato hidratado de calcio / silicato cálcico hidratado
N-A-S-H	Silicoaluminato hidratado de sodio
C-A-S-H	Silicoaluminato hidratado de calcio

Técnicas de caracterización

MEB	Microscopía electrónica de barrido
EDS	Espectroscopía por dispersión de energía
DRX	Difracción de rayos X
FT-IR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
RMN	Resonancia magnética nuclear
RC	Resistencia a la compresión
ATD/ATG	Análisis térmico diferencial y térmico gravimétrico

Otras

PPI	Pérdidas por ignición
ASTM	Norma internacional (Sociedad Americana de pruebas y materiales)
ANOVA	Análisis de varianza
TRC	Tubo de rayos catódicos

DEFINICIONES

Pasta: Mezcla de cenizas volantes y solución alcalina que presenta plasticidad y con el tiempo fragua y endurece.

Mortero: Material aglomerante formado por la mezcla de conglomerante (cementante), arena y agua.

Cemento activado alcalinamente: Mezcla de polvos finos de composición específica rica en SiO_2 , CaO y Al_2O_3 (cenizas volantes) y un agente activante ($\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}$).

Ligante: Material con propiedades cementantes que mantiene unidos a diferentes materiales inertes.

Solución alcalina: Solución elaborada a partir de la disolución de un compuesto o elemento alcalino en agua.

Ceniza volante: Residuo inorgánico procedente de la combustión de carbón mineral utilizado en las centrales termoeléctricas para producir energía.

Eflorescencia: Propiedad que presentan algunas sales y óxidos hidratados de perder su agua de hidratación o agua de cristalización por exposición al aire, para transformarse en un hidrato inferior o en un sólido anhidro.

RESUMEN

Se sintetizaron y caracterizaron cementos geopoliméricos compósitos a base de ceniza volante tipo F (CV-F) y ceniza volante tipo C (CV-C). La activación alcalina se realizó con Na_2SO_4 e NaOH . Mediante diseños experimentales factoriales se estudiaron los efectos de la proporción de CV- F y C en relaciones en peso de 100/0, 50/50 y 0/100, la concentración del activador alcalino en 10 y 12% Na_2O relativo al peso de las cenizas, y las temperaturas de curado inicial en 20, 40 y 60°C sobre el desarrollo de resistencia a la compresión de pastas y morteros hasta por 180 días. En sistemas selectos, se realizó una caracterización estructural y microestructural de los productos de reacción mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) con análisis puntual mediante espectroscopía por dispersión de energía (EDS), difracción de rayos-X (DRX), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) y resonancia magnética nuclear (RMN) de los núcleos de ^{29}Si y ^{27}Al , respectivamente. Los resultados mostraron que las formulaciones con la proporción de las cenizas en 50/50 y con 10% Na_2O suministrado mediante la combinación de 50% Na_2SO_4 /50% NaOH que fueron curados a bajas temperaturas, resultaron en las más altas propiedades mecánicas, conservando esas propiedades incluso sumergidos bajo agua. La combinación de Na_2SO_4 e NaOH promovió la disolución de las fases amorfas de las cenizas volantes, la precipitación de nuevos productos de reacción y el desarrollo de propiedades mecánicas. De acuerdo con los resultados de DRX, FT-IR, MEB/EDS y RMN, los productos de reacción responsables del desarrollo de propiedades mecánicas fueron geles del tipo silicoaluminato hidratado de sodio (N-A-S-H) y silicoaluminato hidratado de calcio (C-A-S-H). Las propiedades mecánicas y los productos de reacción obtenidos en estos nuevos cementos geopoliméricos, los convierten en una alternativa prometedora en términos de resistencia mecánica, durabilidad, costos de manufactura y de impacto ambiental para diversas aplicaciones en la industria de la construcción.

ABSTRACT

Geopolymeric composite cements based on fly ash class F were synthesized and characterized in combination with fly ash class C. The alkaline activation was carried out with Na_2SO_4 and NaOH . By means of factorial experimental designs, the effects of the proportion of the ashes F and C were studied in ratios of 100/0, 50/50 and 0/100, the concentration of the alkaline activator in 10 and 12% Na_2O relative to the weight of the ashes, and the curing temperatures at 20, 40 and 60 ° C on the development of compressive strength of pastes and mortars for up to 180 days. For chosen systems, a structural and microstructural characterization of the reaction products was performed by scanning electron microscopy (SEM) with point analysis with energy dispersion spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy by Fourier transform (FT-IR), and nuclear magnetic resonance (NMR) of the ^{29}Si and ^{27}Al nuclei, respectively. The results showed that the formulations with a proportion of ashes in 50/50, activated with 10% Na_2O supplied by using blends of 50% Na_2SO_4 /50% NaOH and cured at low temperatures, resulted in the highest mechanical properties conserving these properties even under water. The combination of Na_2SO_4 and NaOH promoted the dissolution of the amorphous phases of the fly ash, the precipitation of new reaction products and the development of mechanical properties. In agreement with results by DRX, FT-IR, MEB/EDS and NMR, the reaction products responsible for the development of mechanical properties were gels of the hydrated sodium silicoaluminate type (N-A-S-H) and hydrated calcium silicoaluminate (C-A-S-H). The mechanical properties and reaction products obtained in these new geopolymer cements make them a promising alternative in terms of mechanical strength, durability, manufacturing costs and environmental impact for various applications in the construction industry.

OBJETIVOS

Objetivo general

Fabricar y caracterizar nuevos materiales geopoliméricos elaborados con dos tipos de cenizas volantes (F y C) de naturaleza química distinta, activadas con soluciones de $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}$ analizando el comportamiento mecánico, la microestructura y los productos de reacción formados en función de la proporción de materias primas, concentración de activante y temperatura de curado.

Objetivos específicos

1. Analizar el efecto de la proporción de CV-F/CV-C en relaciones 100/0, 50/50 y 0/100 sobre el desarrollo de resistencia a la compresión y formación de productos de reacción en pastas activadas con $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}$.
2. Analizar el efecto del Na_2SO_4 , NaOH y la combinación de ambos (Na_2SO_4 , - NaOH) como activantes alcalinos sobre el desarrollo de resistencia a la compresión y la formación de productos de reacción en pastas.
3. Determinar el efecto de la concentración del activante alcalino en 10 y 12% Na_2O sobre la resistencia a la compresión y la formación de productos de reacción en pastas y morteros.
4. Analizar el efecto de la temperatura de curado a 20, 40 y 60°C sobre el desarrollo de las propiedades mecánicas y productos de reacción en sistemas de pastas.
5. Evaluar el desarrollo de resistencia a la compresión y la evolución de los productos de reacción de pastas después de 1, 7, 14, 28, 90 y 180 días, así como su estabilidad bajo agua hasta por 180 días.
6. Caracterizar las microestructuras en pastas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB/EDS), difracción de rayos-X (DRX), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) y resonancia magnética nuclear (RMN).
7. Elaborar morteros de formulaciones selectas y caracterizar la resistencia a la compresión y sus microestructuras mediante MEB.

1. INTRODUCCIÓN

El volumen de producción de cemento Portland (CP) en México es alto debido a la demanda que este presenta para el desarrollo de infraestructura urbana; tan solo en el año 2016, se fabricaron 40.6×10^6 ton [1]. La producción de CP conlleva altos requerimientos energéticos [2] y elevadas emisiones de CO_2 a la atmósfera [3] equivalentes al 8% del CO_2 antropogénico a nivel mundial, lo que convierte a la industria cementera en una de las más contaminantes [4]. Esto hace necesario desarrollar materiales alternativos de menor impacto ambiental, durables y con buenas propiedades, que puedan obtenerse con materias primas disponibles localmente que satisfagan los requerimientos de construcción a fin de permitir el desarrollo de infraestructura.

Una opción, son los ligantes activados químicamente, que se obtienen de mezclar polvos finos de composición SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ o $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con un activante alcalino. En las mezclas ocurre un proceso complejo de reacciones químicas que inician con la disolución de las materias primas para formar una nueva matriz endurecida con propiedades similares o superiores a las del CP; estos materiales en la literatura se conocen como geopolímeros [5]. La activación alcalina puede ocurrir con varios tipos de álcalis, que se pueden suministrar en forma de hidróxidos (ROH , R(OH)_2), sulfatos (R_2SO_4 , $\text{RSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), carbonatos (R_2CO_3) y silicatos $\text{R}_2\text{O}(n)\text{SiO}_2$, donde R es un ion alcalino como Na, K, Li o alcalinotérreo como el Ca.

En términos de propiedades mecánicas, el agente activante más efectivo es el silicato de sodio (también llamado vidrio soluble); sin embargo, entre los compuestos referidos, es el más caro y de producción más contaminante. Una alternativa es el uso de soluciones binarias a base de álcalis de menor costo como $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaOH}$ propuestos en esta investigación; esta combinación de activantes no se ha explorado previamente.

Los principales depósitos de Na_2SO_4 se encuentran en China, México, Canadá, Estados Unidos, Rusia y España, lo que convierte al Na_2SO_4 en un agente activante

muy atractivo para la manufactura de cementos sustentables por su disponibilidad y bajo costo [6].

Entre los materiales que son sujetos de activación química, la ceniza volante (CV) es uno de los más importantes por su abundancia con una producción mundial anual de 1000 millones de ton [7]. La CV es un residuo sólido fino obtenido de la combustión de fósiles como el carbón mineral en centrales termoeléctricas para generar electricidad. La CV presenta alrededor del 70% de fase amorfa, requisito indispensable para ser materia prima útil en cementos alternativos [8]. En México se desechan más de 2.02×10^6 ton/año y se le considera sin valor comercial. A través de la interacción con soluciones alcalinas, la CV se disuelve y puede formar geles cementantes del tipo N-A-S-H, que promueven la densificación de la microestructura y el aumento de las propiedades mecánicas. Algunas ventajas de los geopolímeros de CV con respecto al CP, son su durabilidad y resistencia mecánica superiores, además de que se formulan con materiales de desecho.

Justificación

En la actualidad el concreto de CP es el material más utilizado en construcción, sin embargo, el aumento en su demanda ha ocasionado el menoscabo de los recursos naturales y la generación de altos niveles de contaminación, que se han agravado con la producción de desechos sólidos provenientes de la industria de generación de electricidad (termoeléctrica) como la CV. En Coahuila se producen $\sim 1 \times 10^6$ ton al año de este subproducto. El uso de CV para la síntesis de nuevos materiales cerámicos con una aplicación útil (como geopolímeros), es una alternativa para la solución de los problemas ambientales citados.

Aunque existe información para la utilización de los geopolímeros en aplicaciones como productos de concreto, refractarios e inmovilizadores de desechos tóxicos, se requiere de más investigación para entender aspectos como la reactividad, mecanismos de reacción y de otros factores que afectan las propiedades del producto final. Este trabajo de investigación se enfocó en la determinación de los parámetros

químicos óptimos para obtener geopolímeros que presenten buenas propiedades mecánicas. Así, conociendo los aspectos científicos básicos que afectan las propiedades, se puede tener el potencial de convertir a la CV en una materia prima útil para desarrollar cementos compósitos con ventajas tecnológicas y ecológicas.

Hipótesis

La CV-F es un subproducto industrial silicoaluminoso abundante y poco reactivo, que en combinación con CV-C puede ser potencialmente utilizado para la consolidación de materiales cementosos mediante activación alcalina. El agente alcalino a base de $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaOH}$ disuelve la estructura vítrea de los materiales de CV liberando especies iónicas de $[\text{SiO}_4]^-$, $[\text{AlO}_4]^-$ y Ca^{2+} que luego precipitan en productos de reacción cementosos resistentes mecánicamente. Adicionalmente, las soluciones de $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaOH}$ proporcionan especies disueltas de Na^+ que en conjunto con iones de Si, Al y Ca liberados de las cenizas volantes, forman fases cementosas estables del tipo N-A-S-H y C-A-S-H, potencializando el uso de subproductos industriales para obtener geopolímeros.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Desarrollo histórico de materiales cementantes

Algunos autores, definen al cemento como un polvo fino, que al mezclarse con el agua forma una masa moldeable, que fragua y endurece con el tiempo aumentando su resistencia a la compresión; esta definición es aplicable al CP [9].

El primer ejemplo de cemento usado en una construcción fue de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) como base de frescos decorativos en Turquía, se calcula una edad de 9,000 años. Así mismo, en Egipto las construcciones masivas como las pirámides, se realizaron al unir bloques de piedra con un mortero de arena y un material cementoso, que inicialmente fue de yeso calcinado. La calcinación de yeso mineral a temperaturas superiores a 120°C causa una deshidratación parcial a un compuesto llamado hemihidrato que cuando se expone a la humedad reacciona y endurece [10].

Los griegos en el año 800 a.c, fueron los primeros en utilizar cementos basados en $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Posteriormente, los romanos mejoraron su uso y fabricaron morteros de cal apagada y arena. Ambas culturas observaron que los depósitos volcánicos mezclados con cal y arena resultaban en morteros con alta resistencia mecánica y capaces de resistir la acción del agua. A los depósitos volcánicos se les llamó puzolanas. La puzolana es un material silíceo o silicoaluminoso que no posee valor cementoso, pero al estar molido y en presencia de agua, reacciona químicamente con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para formar cerámicos con propiedades cementosas [10].

James Parker en 1796 patentó el cemento Romano, este se fabricaba calcinando caliza arcillosa, durante el calentamiento se alteraba la estructura de la arcilla y con la adición de agua ocurría la reacción puzolánica entre la arcilla y la cal hidratada [10]. En 1824, Joseph Aspdin patentó el CP como un material inorgánico que al mezclarse con agua forma una pasta que endurece por medio de reacciones de hidratación, después de las cuales puede mantener resistencia y estabilidad aún bajo el agua [10].

Con el avance en el conocimiento científico, a partir de 1907 Hans Kuhl patentó una nueva familia de ligantes llamados “cementos activados alcalinamente” obtenidos por la combinación de polvos de escoria vítrea de alto horno y sales de sodio para producir un material ligante hidráulico comparable en propiedades al CP [11].

En 1940, Purdon realizó la primera investigación sobre cementos alternativos libres de CP, con escoria de alto horno y NaOH en combinación con Ca(OH)_2 , proponiendo la formación de silicatos de calcio hidratados (C-S-H; $\text{CaO.SiO}_2.\text{H}_2\text{O}$) a partir de la disolución de Si, Ca y Al presentes en la materia prima [12]. Se midió la resistencia a la compresión y se comparó con la del CP proponiendo el uso de estos cementos como concretos prefabricados.

En 1957 Glukhovsky [10], desarrolló un nuevo cemento llamado “geocemento”, obtenido con arcillas ricas en silicoaluminatos y desechos industriales libres de calcio. Entre 1970 y 1982 Davidovits [13] desarrolló, patentó y comercializó un tipo de cementantes alcalinos llamados geopolímeros, en los cuales arcillas calcinadas de caolinita y caliza o dolomita se utilizaron como fuente de aluminosilicatos resultando en productos de reacción resistentes al agua. Los avances antes mencionados y otros recientes han llevado al desarrollo de nuevas familias de cementos de alto desempeño, de durabilidad sobresaliente como los propuestos en esta investigación. Algunos de estos materiales sobrepasan los límites de lo que se ha definido como materiales cementantes tradicionales, y el término “cerámicos ligados químicamente” también se ha utilizado para clasificar estos nuevos materiales.

2.2 Cemento Portland (CP)

Material calcáreo que se fabrica mediante la calcinación de una mezcla de CaCO_3 y arcillas ricas en SiO_2 a una temperatura de 1450-1500°C, durante el proceso se funde aproximadamente el 25% del material [10]. El primer producto que sale del horno se llama clínquer. A este se le agrega 3-5% de Ca_2SO_4 para controlar el fraguado (pérdida de plasticidad) y la velocidad de ganancia de resistencia mecánica. Posteriormente, se

granula finamente para obtener el CP de composición química indicada en la Tabla 2-1. Otros componentes menores son Na_2O , K_2O , MgO , SO_3 etc.

Tabla 2-1 Composición química de un CP ordinario [10].

Óxido	Contenido %
CaO	65.50
SiO₂	22.10
Al₂O₃	5.40
Fe₂O₃	3.00

El CP presenta cuatro fases principales: silicato tricálcico (C_3S), silicato dicálcico (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A) y ferro-aluminatos cálcicos (C_4AF) en los porcentajes descritos en la Tabla 2-2. Las características más importantes como resistencia y durabilidad del CP hidratado proceden de la hidratación del C_3S (alita) y C_2S (belita).

Tabla 2-2 Rango de composición de fases de un cemento Portland ordinario [10].

Fase	C₃S	C₂S	C₃A	C₂AF
Contenido %	50-70	15-30	5-10	5-15

El producto principal de reacción durante su hidratación es un gel de silicato cálcico hidratado conocido como C-S-H ($\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$) de estequiometría no definida. Se trata de un producto amorfo a la difracción de rayos-x, formado por tetraedros de sílice enlazados entre sí sobre una lámina central de CaO formando cadenas lineales de eslabones como se muestra en la Figura 2-1; dicha estructura confiere al CP las propiedades de resistencia mecánica y durabilidad [11].

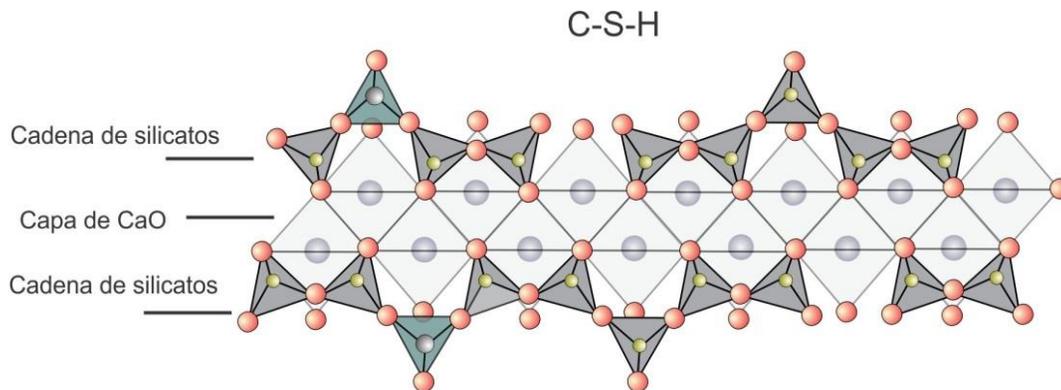


Figura 2-1 Modelo estructural propuesto para el C-S-H [11].

Además del CP, existen otros materiales cementantes con ventajas ecológicas y económicas elaborados a partir de la sustitución parcial o total del CP con materias primas naturales o artificiales, que también han demostrado buenas propiedades mecánicas y de durabilidad, como los cementos activados alcalinamente (CAA).

2.3 Cementos activados alcalinamente (CAA)

La reacción de materiales aluminosilicatos sólidos con soluciones acuosas de hidróxidos alcalinos, silicatos, carbonatos o sulfatos producen un cemento activado alcalinamente [14]. El producto principal puede ser un gel silicoaluminoso del tipo N-A-S-H o C-A-S-H con estructura tridimensional amorfa [15]. En algunos casos las propiedades físicas y químicas son similares o superiores a las del CP [16].

En la Figura 2-2 se puede observar que los CAA son un término amplio y abarca cualquier material obtenido por la reacción de un álcali (sólido o disuelto) y silicatos. El silicato de sodio, es el más utilizado en la activación de escorias metalúrgicas, cenizas volantes o puzolanas naturales. Se pueden emplear carbonatos y sulfatos; además de óxidos, hidróxidos y aluminatos; que aumentan el pH de la mezcla de reacción y aceleran la disolución del precursor sólido. Por otra parte, los geopolímeros se refieren a un subconjunto de materiales activados alcalinamente que requieren del uso de materias primas con una alta relación $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{CaO}$, para formar un material rígido

con estructura tridimensional [15]. Particularmente, esta investigación se centra en la caracterización de geopolímeros.

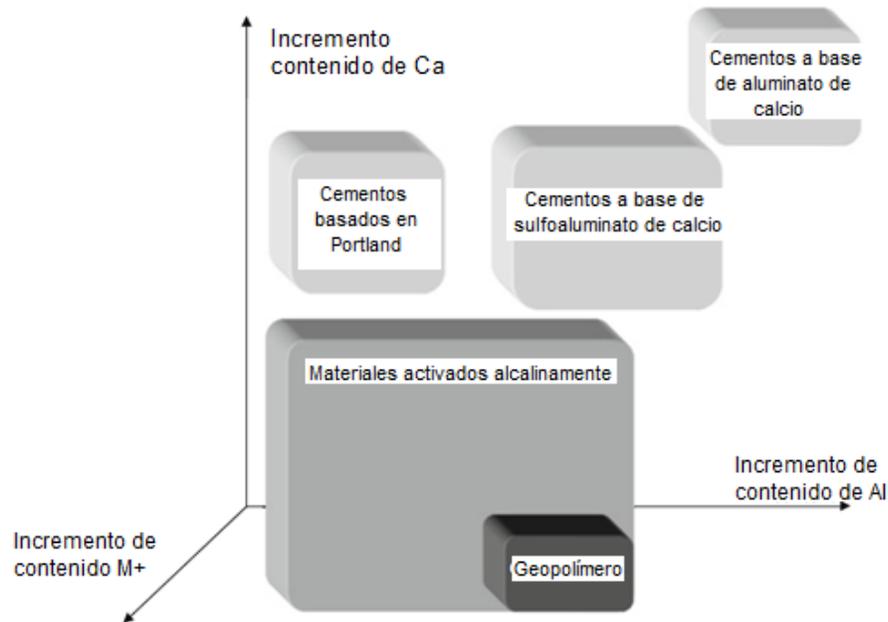


Figura 2-2 Clasificación de los cementos activados alcalinamente con base en su composición química [15].

La aplicación de los geopolímeros es similar a la del CP, pero la producción de los primeros es ambientalmente más ventajosa, ya que se puede reducir la emisión de gases de efecto invernadero (CO_2) hasta en un 80% en comparación de la producción de un volumen similar de CP [17]. Además, poseen una variedad de propiedades como alta resistencia mecánica, fraguado controlable, baja conductividad térmica, resistencia al fuego y son estables en medios ácidos [18, 19]. Las propiedades de estos materiales dependen del tipo de materia prima y de las condiciones de procesamiento como temperatura y concentración de activante.

Aún cuando el mecanismo mediante el cual ocurre el proceso de formación de productos de reacción no está bien comprendido, se ha observado que el control de la relación molar Si/Al determina fuertemente las propiedades finales del material,

pudiéndose precisar diferentes aplicaciones. La Tabla 2-3 muestra el potencial de aplicación de los geopolímeros en función de la relación Si/Al.

Tabla 2-3 Clasificación, estructura y aplicaciones de geopolímeros con diferente relación Si/Al [20].

TIPO	ESTRUCTURA	RELACIÓN Si/Al	APLICACIÓN
PS Poli(sialato)	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ (-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}^{(+)}-\text{O})\text{M}^+ \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	1	- Piezas cerámicas - Ladrillos
PSS Poli(sialato-siloxo)	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ (-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}^{(+)}-\text{O}-\text{Si}-\text{O})\text{M}^+ \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	2	- Cementos y concretos - Encapsuladores de metales pesados y residuos tóxicos
PSDS Poli(sialato-disiloxo)	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ (-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}^{(+)}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O})\text{M}^+ \\ \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	3	-Equipos de protección contra incendios y fundición (Refractarios)

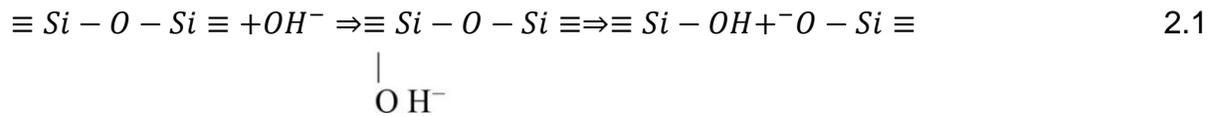
2.3.1 Mecanismos de reacción

Glukhovsky [20], propuso un modelo general que describe el mecanismo que gobierna el proceso de activación alcalina de aluminosilicatos naturales y artificiales; el modelo se divide en tres estados de reacción:

Disolución

Una vez que el aluminosilicato se mezcla con una solución alcalina, ocurre la ruptura de los enlaces covalentes de Si-O-Al, Si-O-Si y Al-O-Al debido al elevado pH de la solución activante y origina la aparición de especies iónicas en el medio acuoso. La ruptura de los enlaces Si-O-Si y Al-O-Si exige condiciones de reactividad que sólo pueden obtenerse variando la fuerza iónica mediante la adición de iones donadores de electrones (tales como metales alcalinos agregados en forma de MOH; donde M= Na⁺ o K⁺) en el medio para incrementar el pH. Los iones OH⁻ inician la ruptura de los enlaces Si-O-Si. Durante este proceso se forman complejos intermedios como el ácido

silícico $\text{Si}(\text{OH})_4$ y especies aniónicas que contienen grupos Si-O^- como se observa en la ecuación 2.1.



A medida que los grupos hidroxilo afectan los enlaces Al-O-Si en la misma forma, los aluminatos disueltos en la solución alcalina forman complejos, predominantemente del tipo $\text{Al}(\text{OH})^-$ [15]. Los complejos de $-\text{Si-O}^- \text{Na}^+$ y otros estables en medios alcalinos, forman condiciones apropiadas para el transporte de las unidades estructurales reaccionantes. En esta etapa, el catión actúa como catalizador de las reacciones manteniendo la fuerza iónica necesaria para continuar la destrucción de los enlaces covalentes de las materias primas, convirtiendo los enlaces destruidos en una fase coloidal.

Coagulación

La cercanía entre las especies favorece reacciones de condensación formando especies secundarias que finalmente precipitan en forma de gel. Con el aumento en la concentración de especies disueltas en el medio, el pH disminuye gradualmente y las especies del tipo $\text{Si}(\text{OH})_4$ y $\text{Al}(\text{OH})^-$ se vuelven complejas y condensan mediante una reacción de polimerización para formar nuevos enlaces Si-O-Si y Si-O-Al que resultan en una estructura atómica que se reorganiza con el tiempo.

Algunos estudios de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y resonancia magnética nuclear (RMN), muestran primeramente la precipitación en un gel enriquecido en aluminio con una relación Si/Al ≈ 1 (gel 1). Al seguir reaccionando, el gel se reorganiza y se nutre progresivamente de silicio alcanzando una relación Si/Al ≈ 2 (gel 2). Esto es debido a que los enlaces Al-O son más fáciles de romper que los enlaces de Si-O. El desarrollo del gel 2 se vuelve un componente estructural que da estabilidad a los productos formados [21].

Condensación-cristalización

A medida que la reacción avanza, el pH disminuye, una alta proporción del medio líquido se elimina, y el gel geopolimérico solidifica incrementando sus propiedades mecánicas. El tiempo necesario para que ocurra la solidificación y las propiedades de los productos de reacción formados, dependen de la composición química de la materia prima utilizada, la naturaleza del agente alcalino y de las condiciones de endurecimiento (temperatura y humedad) [22-24]. Actualmente, se sabe que muchos geopolímeros contienen pequeñas cantidades de zeolitas nano-cristalinas que pueden mejorar también sus propiedades de durabilidad.

2.3.2 Productos de reacción

Existe acuerdo generalizado en la literatura en que el principal producto de reacción, que resulta de la activación de materias primas silicoaluminosas con soluciones de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e NaOH es un gel de aluminosilicato de sodio hidratado del tipo N-A-S-H ($\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$) con alta resistencia a la compresión. Cationes metálicos como Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , H_3O^+ o Ba^{2+} incorporados en las soluciones alcalinas deben de estar presentes en la estructura con el fin de que ocurra un balance estructural de cargas [25-27].

El gel N-A-S-H es difícil de caracterizar por difracción de rayos X (DRX) por su naturaleza amorfa o nano-cristalina. El uso de otras técnicas de como FT-IR o MEB, proporcionan información valiosa sobre la nanoestructura del gel y su composición, sin embargo la técnica que ha contribuido de manera substancial al entendimiento del gel N-A-S-H en los últimos años es la resonancia magnética nuclear (NMR).

Un modelo propuesto a partir de RMN y que mejor describe la estructura atómica del N-A-S-H consta de tetraedros de SiO_4 y AlO_4 , unidos al azar a lo largo de cadenas poliméricas las cuales se entrelazan para formar cavidades de tamaño suficiente para acomodar iones alcalinos metálicos y balancear las cargas, según se muestra en la

Figura 2-3. Como productos secundarios de reacción cristalizan zeolitas de distinta naturaleza [28, 29].

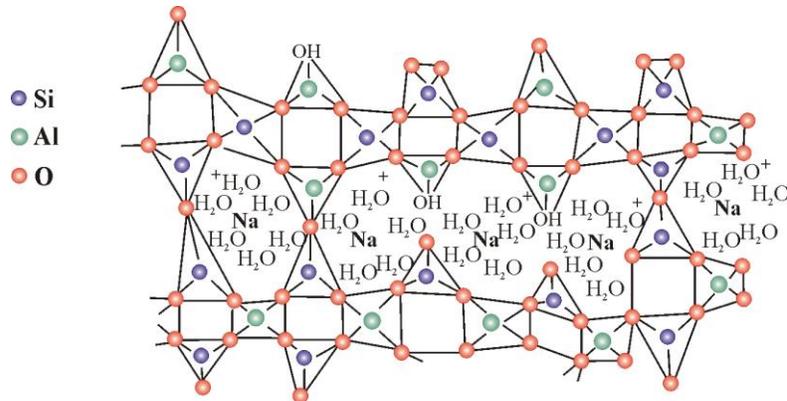


Figura 2-3 Modelo estructural propuesto para el gel N-A-S-H [27].

2.4 Materias susceptibles a activación alcalina

La activación alcalina de subproductos sólidos es un proceso químico que requiere el uso de agentes químicos y materias primas con estructuras vítreas (parcial o totalmente amorfas) para generar sistemas cementosos [6]. La literatura describe dos modelos diferentes de activación alcalina. Palomo y cols., [30] describieron la diferencia entre los sistemas silicoaluminosos de calcio y los de aluminosilicatos (geopolímeros), ambos como resultado de la activación alcalina.

En el primer modelo, la composición de la materia prima se encuentra en una zona rica en CaO en el sistema cuaternario CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO con una relación SiO₂/Al₂O₃ y CaO/Al₂O₃ de ~3.0. Este modelo es referido principalmente a la activación de la escoria de alto horno (EAH) [11, 31], donde los mecanismos que controlan las reacciones son procesos complejos. En este sistema, el producto principal de reacción es un gel C-S-H con una relación SiO₂/CaO mayor al que se forma en el CP, dado que en la composición de la escoria predominan el SiO₂ y CaO [19].

En el segundo modelo, la materia prima tiene bajo contenido de CaO (alrededor del <10% en peso) y altos porcentajes de SiO₂ y Al₂O₃ con una relación SiO₂/Al₂O₃

alrededor de 2.0 y es representado por la activación alcalina de la CV. En este último modelo, el producto principal de reacción es un gel N-A-S-H, ya que los principales constituyentes de la CV son Si y Al [32].

Además de la CV y la EAH, existen otros materiales susceptibles a la activación alcalina, como el metacaolín, que es un mineral obtenido mediante activación térmica del caolín (arcilla) con un rango de temperatura de 650-800°C que resulta en un aluminosilicato anhidro predominantemente amorfo [33].

Esta investigación en particular utiliza CV clase F y C para elaborar cementos compósitos. A continuación, se presenta una descripción detallada de las materias primas y se aporta información sobre los parámetros que más impacto tienen en los procesos de activación alcalina.

2.4.1 Ceniza volante (CV)

Los combustibles fósiles como el carbón mineral, se utilizan en centrales termoeléctricas del mundo para producir energía eléctrica. El residuo inorgánico remanente después de la combustión (a aproximadamente 1500°C) del carbón finamente pulverizado (tamaños de partícula de 10-100 μm o incluso más finos) se conoce como ceniza [34]. Alrededor del 80% de la ceniza producida es arrastrada por la corriente de gases y posteriormente se recolecta; por la naturaleza de su generación, a este subproducto se le denomina ceniza volante (CV). En 2010 se generaron mundialmente más de 800 millones de toneladas y la generación actual supera los 1000 millones [7].

En la Figura 2-4(a) se muestra gráficamente el proceso de combustión del carbón obteniendo partículas de CV con una amplia variedad de tamaños desde 0.1 μm hasta 50 μm . La colisión entre las partículas da como resultado la formación de otras de mayor tamaño, como se puede observar en la Figura 2-4(b), donde se aprecian partículas sumamente finas aglomeradas entre sí y algunas otras de mayor tamaño. Se estima que cerca del 20% de las partículas de la CV son huecas y debido al rápido

enfriamiento de la ceniza, ésta adquiere una cierta cantidad de fase vítrea o metaestable reactiva en presencia de alcalís [35].

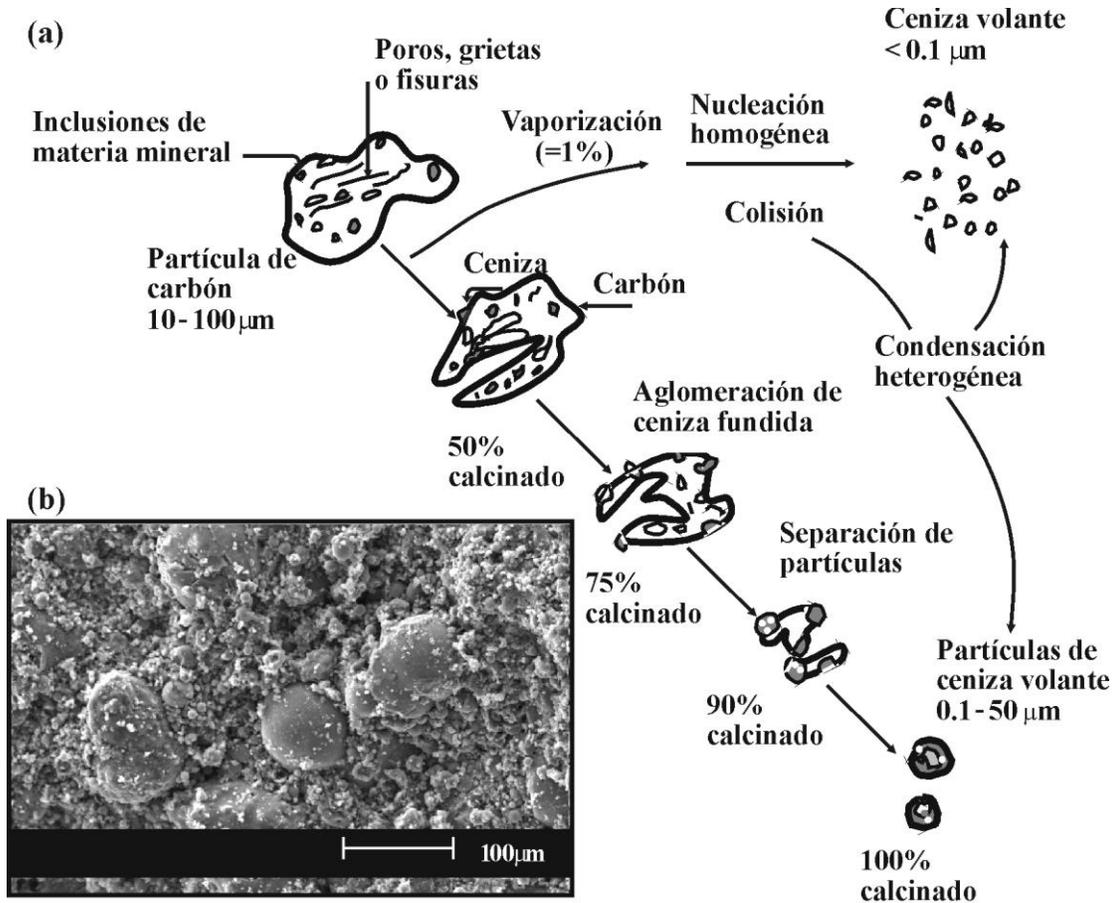


Figura 2-4 (a) Diagrama de la combustión del carbón y formación de CV; (b) micrografía de la CV [35].

Las características de la CV dependen del tipo de carbón usado y de la temperatura de combustión. A mayor temperatura, mayor es el contenido de fase amorfa y las partículas son esféricas, tal como se muestra en la Figura 2-5.

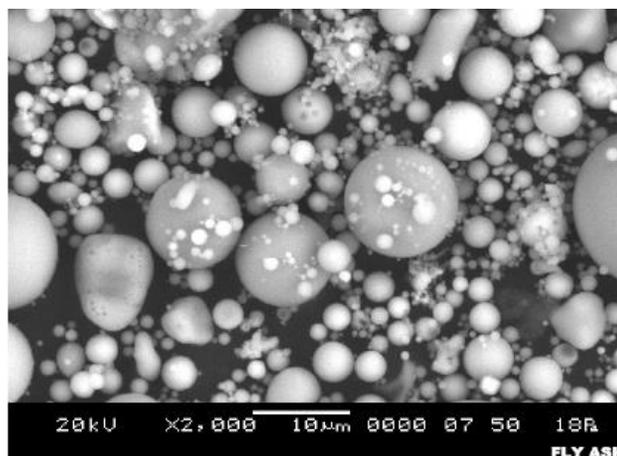


Figura 2-5 Morfología esférica de CV clase F [36].

2.4.2 Composición química de la ceniza volante

La norma ASTM C 618-85 [8] especifica a la CV como dos tipos. La clase F (con bajo contenido de CaO), producida por la combustión de antracita o carbón bituminoso y contiene $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) > 70\%$. El contenido de SO_3 y las pérdidas por ignición generalmente son menores al 5%. La CV clase C con alto contenido de CaO, se obtiene de la lignita o carbón sub-bituminoso; con un valor de $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) < 50\%$, esta ceniza puede contener fases cementantes en su composición [36]. La Tabla 2-4 presenta valores de composición química típicos de CV clase F y C. En adelante, en este documento se representan ambos materiales como CV-F y CV-C.

Tabla 2-4 Rangos de composición química (% en peso) de la CV reportados en la literatura [37].

Óxido	CV-F	CV-C
SiO₂	47-54	18-25
Al₂O₃	28-35	12-15
Fe₂O₃	4-12	6-8
CaO	1-4	43-49
MgO	1-2.5	2-3
SO₃	0-1	5-9
K₂O	1-6	5
Na₂O	0.2-2	5
PPI	2.5-14	2-4

2.5 Factores que afectan la activación alcalina de la CV

De acuerdo con la literatura, los parámetros que influyen en los procesos de síntesis de geopolímeros base CV son muy variados. Entre éstos se citan los intrínsecos a la CV como el tipo de ceniza, su composición, % de fase amorfa, tamaño de partícula, etc.; así como factores externos como el tipo y concentración de activador alcalino además de la temperatura de curado [37].

2.5.1 Tipo de ceniza

La mayoría de la literatura revisada reporta la utilización de CV-F. De acuerdo con algunos de los autores [32, 38] se tiene suficiente evidencia para considerar que la mayoría de las cenizas clase F son apropiadas para la activación, no obstante, por su variabilidad química, algunas de estas son poco reactivas; tal es el caso de las disponibles en México, lo cual ha limitado su uso. Por lo anterior, esta investigación propone el estudio de geopolímeros compósitos basados en mezclas de CV-F/CV-C. Probablemente una mayor reactividad de la CV-C (material hidráulico) favorezca en la obtención de cementos con buenas propiedades, así como en un mayor uso de ambos materiales.

A continuación, se describen algunos resultados previos reportados para geopolímeros elaborados con CV-F y CV-C.

Chindaprasirt y cols., [39] estudiaron el efecto del contenido de sílice y alúmina en el fraguado, desarrollo de fases y propiedades físicas de geopolímeros de CV-C mediante la adición de nano-sílice y nano-alúmina. Reportaron que el incremento de sílice o de alúmina redujo el tiempo de fraguado de los sistemas estudiados, lo cual, se asoció a la formación de C-S-H o C-(A)-S-H. Además, indicaron que la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3.20-3.70 resultó en productos de reacción con la más alta resistencia mecánica, y que la predominancia de iones de Ca^{2+} ayuda a mantener la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en una fase geopolimérica estable para promover el fraguado y desarrollo de resistencia inicial.

Por otra parte, Guo y cols., [40] desarrollaron geopolímeros de CV-C activados con $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$, conteniendo CP y otros aditivos de Ca; reportaron la coexistencia del gel geopolimérico, zeolitas de polisialato de Na y otros productos de Ca, tales como, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, C-S-H y etringita. Además, sugirieron que el Ca precipita como $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que se enlaza en la red geopolimérica para balancear las cargas y reacciona con las especies disueltas de silicatos y aluminatos para formar C-S-H. Sin embargo, otros estudios [41] en geopolímeros de CV-C activada con NaOH, reportaron poca formación de C-S-H e indicaron que el Ca de la CV-C se disuelve en ese medio alcalino, en menor medida que el Ca contenido en escorias metalúrgicas.

El tipo de ceniza también afecta las propiedades de los geopolímeros en estado fresco. Al respecto, Xie y Kayali [42] estudiaron el efecto de superplastificantes base policarboxilato y base naftaleno en la mejora de la trabajabilidad de geopolímeros basados en CV-C y CV-F. Reportaron que los superplastificantes estudiados son menos efectivos para todos los geopolímeros comparado con su desempeño en el CP. No obstante, el superplastificante de policarboxilato resultó más efectivo en los geopolímeros de CV-C que en los preparados con CV-F, lo cual se atribuyó a la mejor capacidad dispersiva de las cargas positivas de los cationes de Ca.

2.5.2 Distribución de tamaño de partícula

En general la finura de CV es una de las propiedades físicas más importantes que afecta su reactividad puzolánica [43]. Las partículas de la CV pueden dividirse en dos clases; partículas huecas denominadas “*cenoesferas*” y partículas huecas y que albergan otras partículas de menor tamaño en su interior, denominadas “*pleroesferas*” [44]. Una característica principal de la CV es su alta finura, presentando área superficial específica medida por permeabilidad al aire Blaine [45] en el rango de 2500 y 5100 cm^2/g con un 62 a 92% de partículas más finas que $45\mu\text{m}$. La reactividad de la ceniza es afectada por su tamaño de partícula, es de esperar que al disminuir el tamaño, el área superficial aumente, incrementando su reactividad. No obstante, la demanda de

agua aumenta pudiendo resultar en un material muy poroso con bajas propiedades mecánicas.

2.5.3 Tipo y concentración del activante alcalino

Los agentes activantes son compuestos alcalinos o alcalinotérreos que solubilizan la fuente de silicoaluminatos para promover las reacciones de disolución y condensación [6]. La función de los agentes activantes consiste en: (a) acelerar la disolución de la fuente de silicoaluminatos, (b) favorecer la formación de productos de reacción y (c) propiciar la consolidación de microestructuras densas. Los activadores más utilizados son: NaOH, Na₂CO₃, Na₂O.nSiO₂.xH₂O y Na₂SO₄ y se usan de forma individual o combinada. Las propiedades de los cementantes obtenidos varían sustancialmente dependiendo del tipo de catión alcalino [46]. Algunos estudios reportan que el grado de hidrólisis alcanzado es mayor cuando se emplean soluciones activantes basadas en sodio que en potasio, debido a que el sodio posee una mayor capacidad de liberación de monómeros de silicato y aluminato [47].

La presencia de cationes de Na⁺ y/o K⁺ en la solución activante debe ser en una concentración suficiente para proporcionar el equilibrio de carga durante los procesos de disolución y condensación. En el caso de la activación química de CV, la velocidad de reacción depende de la concentración del activante, lo que incide directamente en el pH de la solución alcalina. Fray y cols., [48] consideraron que el valor de pH requerido para disolver la estructura vítrea de la CV es de alrededor del 13.3 o incluso mayor. La forma usual de alcanzar valores altos de pH es por medio de la adición de NaOH e KOH. Así mismo, el tipo de ion determina la cinética de disolución de las materias primas, la morfología y propiedades del producto final. Algunos compuestos de potasio se han utilizado solo en estudios de laboratorio. Sin embargo, la aplicación potencial de estos es limitada debido a su disponibilidad y alto costo.

Silicato de sodio ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)

El silicato de sodio es el activante más utilizado y efectivo para producir geopolímeros, es una sustancia inorgánica compuesta de SiO_2 , Na_2O y H_2O . Se obtiene fundiendo arenas de cuarzo (SiO_2) y carbonato de sodio a temperaturas de 1350-1450°C a través de la siguiente reacción química (ecuación 2.2). El proceso implica la descomposición del Na_2CO_3 que produce también CO_2



El vidrio obtenido se disuelve en autoclave a 140-160°C bajo condiciones de presión de vapor adecuadas. El vidrio tiene la particularidad de ser soluble en agua. El producto es muy alcalino y se usa como activante de materiales puzolánicos para obtener cementos alcalinos. Los silicatos con módulo $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2$ son preferibles para activar materiales puzolánicos y son el componente más caro y contaminante que pueden incorporar los cementantes [6]. Por tal razón, este proyecto propone el uso de álcalis alternativos de menor costo e impacto ambiental como el NaOH y Na_2SO_4 , cuyas características se describen a continuación.

Hidróxido de sodio (NaOH)

Se obtiene en forma de perlas u hojuelas por enfriamiento de sosa cáustica fundida, de la cual se evapora toda el agua. El uso de NaOH como un activador en la síntesis de geopolímeros, es muy generalizado debido a su bajo costo, amplia disponibilidad y baja viscosidad. Por su naturaleza corrosiva, el NaOH acelera la disolución y reacciones de polimerización propiciando una rápida precipitación de los productos de reacción. Algunos reportes indican la formación de zeolitas cuando se utiliza NaOH en ausencia de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, lo cual afecta negativamente el desarrollo de la resistencia a la compresión [49].

Otros estudios reportan que la concentración de NaOH influencia las propiedades de los geopolímeros de CV a edades tempranas y tardías. Somna y cols., [50] activaron CV-C con soluciones de NaOH en concentraciones de 4.5-16.5 M y reportaron que el aumento en la concentración de NaOH de 4.5 a 14.0 M incrementó la resistencia a la

compresión en pastas de 7.5 MPa a 23 MPa, después de 28 días. Además, las concentraciones de NaOH de 12.0-14.0 M crearon nuevos productos cristalinos de aluminosilicato de sodio. Una tendencia similar del efecto del incremento de la concentración de NaOH y con resultados similares de resistencia fueron reportados por Görhan y Kürklü [51]; sin embargo, en esa investigación los geopolímeros se obtuvieron por la activación de CV-F con NaOH curados a 65 y 85°C por 24 h.

De acuerdo con Rattanasak y Chindaprasirt [52] la solubilidad de la CV depende de la concentración de NaOH y del tiempo de mezclado de la CV con la solución de NaOH. Cuando la CV entra en contacto con la solución de NaOH y se mezclan, comienzan a lixiviar iones de Si y Al presentes en la CV por rompimiento de enlaces de la estructura amorfa, de manera que una mayor concentración de NaOH promueve mayor lixiviación de esos iones debido al incremento en el pH de la solución alcalina.

Sulfato de sodio (Na_2SO_4)

El sulfato de sodio, en su forma natural se encuentra en dos minerales principales: thenardita (anhidro Na_2SO_4) y mirabilita ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). La Thenardita contiene 43.6% de Na_2O y 56.3% de SO_3 . Tiene una solubilidad de 15.9% en masa en agua a 20°C y un punto de fusión de 882°C. El Na_2SO_4 proviene de recursos naturales o de diversos procesos industriales. El Na_2SO_4 natural proviene de océanos o de depósitos cristalinos de evaporación encontrados en lagos alcalinos en áreas con climas secos, y depósitos subterráneos. Los principales depósitos se encuentran en China, México, Canadá, Estados Unidos y España.

El Na_2SO_4 es un activador alcalino de bajo costo y ha resultado efectivo en la mejora de propiedades físicas y químicas para cementos base cal y CP [6]. En sistemas activados alcalinamente, los reportes de uso del Na_2SO_4 son muy escasos y coinciden en la obtención de cementos con baja resistencia a la compresión y susceptibles de carbonatación [53].

Criado y cols., [54] estudiaron pastas de CV-F con diferentes soluciones alcalinas con 2.5% de Na_2SO_4 . Las muestras se curaron a 85°C a diferentes períodos de tiempo. Se

observó que la presencia de Na_2SO_4 aumento el tiempo necesario para la precipitación de N-A-S-H favoreciendo la formación de zeolitas; tal efecto fue negativo para la resistencia mecánica del material.

Rashad y cols., [55] estudiaron el efecto del Na_2SO_4 en 1 y 3% sobre la resistencia a la compresión (RC), pH, hidratación y microestructura de pastas de escoria curadas a 40°C . Reportaron resistencias de hasta 50 MPa a 90 días de curado; sin embargo, el aumento en el % Na_2SO_4 no influyó en la RC, ligeramente incrementó el pH y el calor de hidratación, y promovió la formación de mayores cantidades de etringita. Formulaciones similares se estudiaron por Mobasher y cols., [56] donde identificaron fases de etringita, C-(A)-S-H, hidrotalcita como principales productos de reacción, independientemente de la dosis de Na_2SO_4 ; no obstante, las estructuras de las mezclas fueron estables en el periodo evaluado.

Los antecedentes anteriores reportan una pobre eficiencia del Na_2SO_4 como activante; no obstante, existen otros factores que afectan la reactividad y cinética de las reacciones. El presente estudio propone el uso de Na_2SO_4 en combinación con NaOH en relación 1:1 para mejorar su efectividad en el proceso de activación de geopolímeros compósitos de dos clases de cenizas; una clase F (CV-F), con bajo contenido de calcio, y otra clase C (CV-C) con alto contenido de calcio usando diferentes concentraciones y temperaturas en la activación de estos sistemas.

2.5.4 Temperatura de curado

Resultados previos han mostrado que para la CV-F las reacciones de geopolimerización no proceden con suficiente velocidad para dar alta resistencia mecánica a temperatura ambiente. Para acelerar las reacciones, es necesario usar temperatura de curado $< 90^\circ\text{C}$ para vencer la barrera de activación para que las reacciones se lleven a cabo.

Hardjito y cols., [57, 58] señalan que para favorecer la disolución del silicoaluminato de las materias primas y obtener propiedades mecánicas aceptables, el proceso de activación alcalina debe ocurrir a temperaturas entre $40- 90^\circ\text{C}$, lo cual también ha sido

reportado por otros investigadores [59-61]. Görhan y cols., [51] estudiaron el efecto de la temperatura de curado sobre la resistencia a la compresión y algunas propiedades físicas de geopolímeros de CV-F activada con NaOH; reportaron que el incremento de la temperatura de curado de 65°C a 85°C aumentó la resistencia a la compresión sin cambios en algunas propiedades físicas como la densidad, la porosidad y la absorción de agua. Así mismo, Palomo y cols., presentaron un estudio de CV activada curada a 65°C y 85°C, alcanzando resistencias de 21.2 y 34.6 MPa, respectivamente activando con una solución a base de NaOH [38].

Algunas investigaciones indican que el curado a temperatura ambiente resulta en un proceso lento de reacción de la CV [52]. No obstante, diversos estudios reportan resistencias favorables para algunas aplicaciones no estructurales de geopolímeros de CV curados a temperatura ambiente. Somna y cols., [50] estudiaron geopolímeros de CV-C con NaOH curados a temperatura ambiente; reportaron resistencias de hasta 23 MPa a los 28 días. Otro estudio realizado por Rattanasak y Chindaprasirt [52] en concretos geopoliméricos de CV-F curados a 20°C, indicó que la adición de fuentes externas de calcio como $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o CaO mejoran significativamente las propiedades mecánicas a edades tempranas con valores de resistencia a la compresión y a la flexión superiores a las del CP.

2.6 Diseño factorial mixto y análisis de experimentos

El diseño de experimentos es la aplicación del método científico para generar conocimiento acerca de un sistema o proceso por medio de pruebas planeadas adecuadamente. El diseño factorial permite estudiar el efecto de varios factores sobre una o diversas variables de respuesta, cuando se tiene el mismo interés sobre todos los factores. Para estudiar la manera en que influye cada factor sobre la variable de respuesta es necesario elegir al menos dos niveles de prueba para cada uno de ellos.

A continuación, se indican algunas definiciones referentes al diseño y análisis de experimentos :

- Experimento: Es un cambio en las condiciones de operación de un sistema o proceso, que se hace con el objetivo de medir el efecto del cambio sobre una o varias propiedades del producto o resultado.
- La matriz de diseño o arreglo factorial: Es el conjunto de puntos experimentales o tratamientos que pueden formarse considerando todas las posibles combinaciones de los niveles de los factores.
- Unidad experimental: Es la pieza o muestra que se utiliza para generar un valor que sea representativo del resultado de la prueba o experimento.
- Variable respuesta: A través de esta variable se conoce el efecto o los resultados de cada prueba experimental. Para este estudio la variable de respuesta fue la resistencia a la compresión
- Factores controlables: Son variables de proceso y/o características de los materiales y los métodos experimentales que se pueden fijar en un nivel dado, y se distinguen porque para cada uno de ellos, existe la manera o el mecanismo para cambiar o manipular su nivel de operación.
- Niveles: Son los diferentes valores que se asignan a cada factor estudiado en un diseño experimental.
- Tratamientos: Es la combinación de niveles de todos los factores estudiados.
- Error aleatorio: Es la variabilidad observada que no se puede explicar por los factores estudiados; resulta del pequeño efecto de los factores no estudiados y del error experimental.
- Error experimental: Se compone del error aleatorio que refleja los errores del experimentador en la planeación y ejecución del experimento.

Es posible establecer diseños factoriales mixtos cuando los factores estudiados no tienen el mismo número de niveles. Estos diseños se utilizan cuando los factores tienen un número finito y distinto de niveles, y el interés es estudiar todos los niveles; como en esta investigación.

El análisis de varianza (ANOVA) es la técnica central en el análisis de los resultados experimentales. Esto permite separar la variación total en las partes con las que contribuye cada fuente de variación en el experimento. En el caso de diseños completamente al azar se separan la variabilidad debida a los tratamientos y la debida al error. Cuando la primera predomina claramente sobre la segunda, es cuando se concluye que las variables involucradas tienen algún efecto, o dicho de otra manera, las medias son diferentes (Figura 2-6b). Cuando la variabilidad debido a los tratamientos no predomina sobre la variabilidad debida al error, se concluye que las medias son iguales (Figura 2-6a) y por lo tanto, los niveles estudiados en los factores no afectan significativamente la variable en estudio.

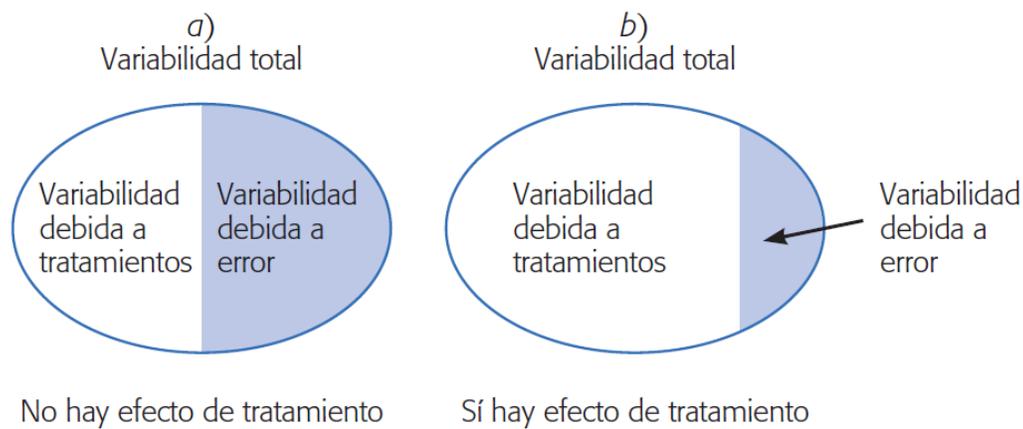


Figura 2-6 Fuentes de variabilidad en un diseño completamente al azar [63].

El objetivo del ANOVA en un diseño completamente al azar es probar la hipótesis de igualdad de los tratamientos con respecto a la media de la correspondiente variable de respuesta.

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_K = \mu \quad 2.3$$

$$H_A: \mu_i \neq \mu_j \text{ para algún } i \neq j \quad 2.4$$

Donde μ_i es el efecto del tratamiento i sobre la variable de respuesta. Si se acepta H_0 se confirma que los factores sobre la respuesta de los k tratamientos son

estadísticamente nulos (iguales a cero). En caso de rechazar se estaría concluyendo que al menos un efecto es diferente de cero, y por lo tanto, se puede concluir que los niveles estudiados en ese factor afectan significativamente la variable en estudio.

2.7 Técnicas de caracterización

Es necesaria la caracterización de materiales para conocer sus propiedades y así valorar su utilidad en diversas aplicaciones. La información que ofrecen las técnicas de caracterización son la composición, estructura, topografía, morfología y propiedades. En este proyecto se utilizaron las técnicas que se explican a continuación.

2.7.1 Resistencia a la compresión (RC)

Este método permite determinar la resistencia mecánica de pastas de cemento, morteros y concretos a base de CP y cementantes alternativos como los que se estudian en esta investigación, y así determinar la factibilidad para diferentes aplicaciones. La RC está relacionada con el esfuerzo que se requiere para causar la falla y se define como el esfuerzo máximo que un material puede soportar antes de su rotura. La RC se mide fracturando probetas de geometría cubica o cilíndrica en una máquina de ensayos de compresión. La resistencia se calcula a partir de la carga de ruptura dividida por el área de la sección que resiste a la carga y se reporta en megapascales (MPa). Las probetas sometidas a ensayos se elaboran y curan siguiendo procedimientos estandarizados establecidos en la normativa de cada país [62].

2.7.2 Análisis térmico diferencial y térmico gravimétrico (ATD/ATG)

El ATD es una técnica que determina la diferencia de temperatura de una sustancia con respecto a otra de referencia (no sufre transformaciones en el rango de temperaturas a estudiar), cuando esta se somete a un calentamiento programado. La diferencia de temperatura de la muestra respecto a la referencia es debido a la

generación (reacción exotérmica) o absorción (reacción endotérmica) de calor debido a transformaciones físicas o químicas durante el incremento de temperatura. El ATG determina el cambio de masa de una sustancia en función del tiempo o temperatura, debido a la formación o destrucción de fases durante el incremento de temperatura. Dependiendo de la sustancia sometida al calentamiento, se pueden observar picos característicos (pérdida de peso) con diferentes longitudes e inclinaciones, que constituyen, un perfil que puede representar la identidad de una sustancia [62].

2.7.3 Difracción de rayos X (DRX)

DRX provee información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido, considerando que cada sustancia cristalina presenta un patrón de difracción único. Los resultados obtenidos pueden compararse con cartas de difracción estandarizadas, y determinar la identidad química y mineralógica de fases cristalinas [62]. La técnica consiste en incidir un haz de rayos X sobre un material sólido sujeto a estudio. La interacción entre el vector de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. Esto genera interferencias constructivas de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio según se observa en la Figura 2-7.

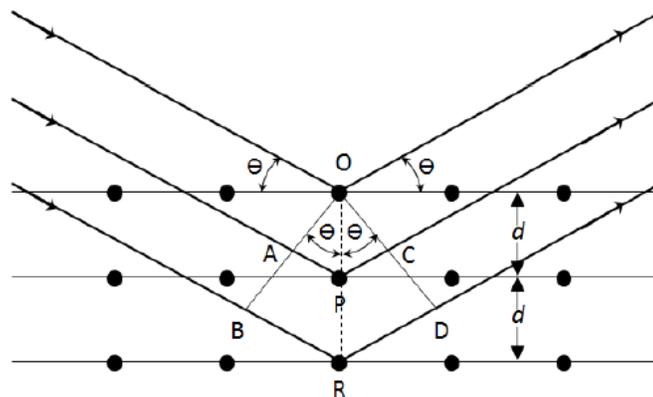


Figura 2-7 Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material [63].

El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg.

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

2.5

En la presente investigación, la técnica se utilizó para identificar las fases presentes en las materias primas y productos de reacción formados, posterior al proceso de activación alcalina.

2.7.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido (MEB) permite la caracterización microestructural de materiales sólidos. Su funcionamiento se puede explicar a través de la Figura 2-8, en donde un haz de electrones se forma por un cañón de electrones. El haz es orientado por lentes proyectoras y lentes objetivo (magnéticas) a un punto cuyo diámetro puede variar de 5-200 nm para el plano del espécimen. El sistema está sellado, y cuando se encuentra en estado de operación la columna del microscopio puede ser evacuada a presiones de hasta 10^{-6} torr. Un generador de barrido, simultáneamente conduce la bobina de barrido en los ejes XY en la columna del microscopio y en el tubo de rayos catódicos (TRC). Las interacciones de un sólido con el haz de electrones se dividen en dos categorías, dispersiones elásticas (cambios de dirección de los electrones incidentes con pérdida despreciable de energía) y dispersiones inelásticas (cambios en la energía de los electrones incidentes con cambios despreciables en su dirección) [62].

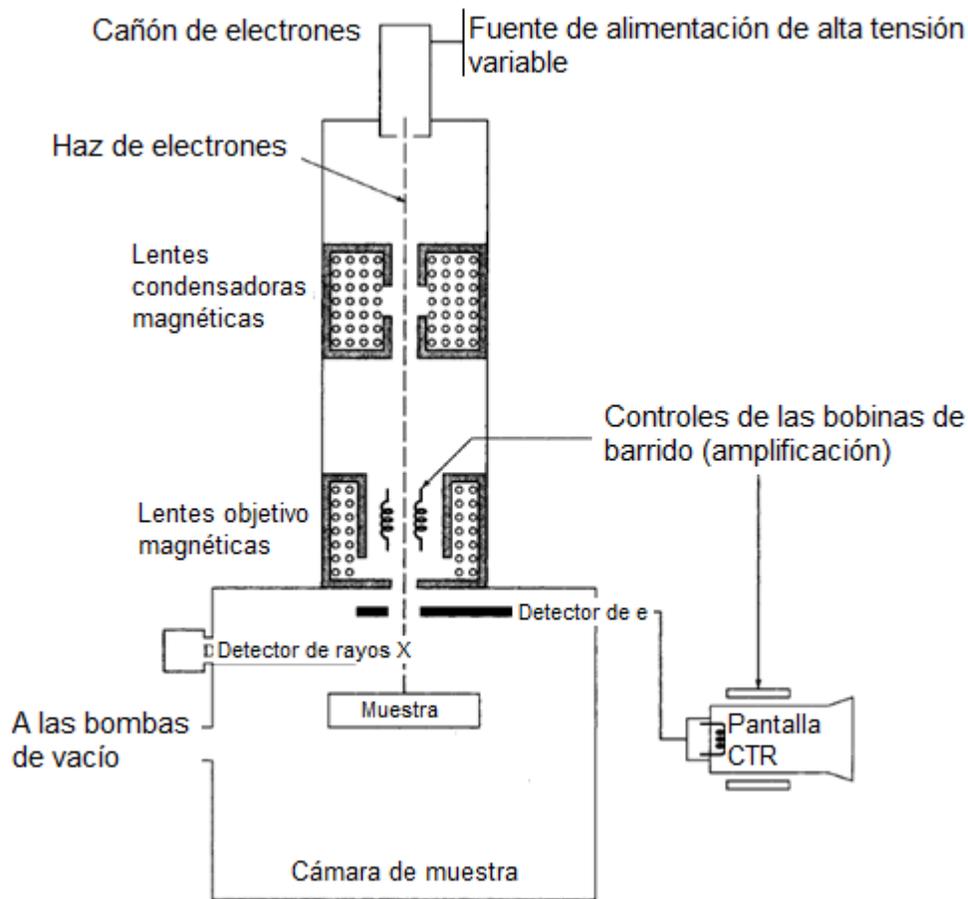


Figura 2-8 Esquema de un microscopio electrónico de barrido [62].

La interacción del electrón incidente con los electrones de las capas más internas del átomo dan lugar a diversas señales, que se emplean para la formación de imágenes y para la caracterización química y estructural del espécimen. Así, es posible disponer de diferentes modos de observación y/o microanálisis (puntual, área, lineal). Los modos más frecuentes en el MEB involucran la captura de electrones secundarios y retrodispersados, así como las técnicas microanalíticas más comúnmente utilizadas, basadas en la detección de rayos x, que son análisis de espectroscopía por dispersión de energía (EDS) y análisis por espectros con longitud de onda dispersiva (WDS).

2.7.5 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

La región del infrarrojo abarca la radiación con longitudes de onda comprendidos entre 12800 y 10 cm^{-1} . Según las técnicas experimentales y las aplicaciones, la región infrarroja total puede subdividirse en tres regiones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano; en la Tabla 2-5 se muestra los límites aproximados de cada una de ellas [62]. El principio de funcionamiento se basa en la excitación de los modos de vibración y rotación de los enlaces entre los átomos al ser irradiados con un haz de luz infrarroja. Cada molécula, según las características de sus enlaces absorberá radiación de una o varias longitudes de onda específicas por lo que podrá ser identificada. Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo, de especies moleculares, se puede explicar asumiendo que todos son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros.

Tabla 2-5 Límites aproximados de la espectroscopía de infrarrojo [62].

Región	Intervalo de longitud de onda (λ), μm	Intervalo de número de onda (ν), cm^{-1}	Intervalo de frecuencias (ν), Hz
Cercano	0.78 a 2.5	12,800 a 4,000	3.8×10^{14} a 1.2×10^{14}
Medio	2.5 a 50	4,000 a 200	1.2×10^{14} a 6.0×10^{12}
Lejano	50 a 1,000	200 a 10	6.0×10^{12} a 3.0×10^{11}
La más utilizada	2.5 a 15	4,000 a 670	1.2×10^{14} a 2.0×10^{13}

Para que ocurra interacción con la radiación infrarroja, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. Solo en estas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interaccionar con la molécula, y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos. Si la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la

frecuencia de los modos de vibración de la molécula, tiene lugar una transferencia neta de energía que origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular, las consecuencia es la absorción de radiación.

Los niveles de energía vibracionales están cuantizados, y para la mayoría de las moléculas las diferencias de energía entre los estados cuantizados corresponden a la región del infrarrojo medio. En el espectro infrarrojo de un sólido la rotación está muy restringida y las líneas discretas vibracionales/rotacionales desaparecen, quedando sólo los picos vibracionales ensanchados [62].

2.7.6 Resonancia magnética nuclear (RMN)

La resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica espectroscópica no destructiva, basada en las propiedades magnéticas de la materia y aplicada a cualquier sustancia química en estado líquido o sólido que contenga núcleos con espines nucleares magnéticamente activos, es decir aquellos con spin nuclear distinto de cero, o bien con número impar de protones o neutrones como ^1H , ^7Li , ^{11}B , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{23}Na , ^{27}Al , ^{29}Si , etc.

Durante el análisis, la muestra que se desea analizar se coloca bajo la influencia de un campo magnético inducido. Una mayor uniformidad de este campo, determinada por variaciones en intensidad del mismo, proporciona un resultado mejor. Una vez que la muestra ha llegado al equilibrio bajo el campo magnético uniforme, se excita con un pulso de radiofrecuencia. Inmediatamente después de la finalización de la transmisión del pulso, se recoge con bobinas detectoras la respuesta de la muestra a la excitación. Esta señal se expresa finalmente, como un desplazamiento químico δ (en ppm, hertz o puntos), el cual se define como la diferencia entre la frecuencia de resonancia de los núcleos de la muestra y la de un compuesto de referencia. En general, a partir de la forma y posición de las señales, es posible determinar las diferentes estructuras atómicas presentes en un espécimen que puede presentar estructura amorfa o cristalina.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Materiales

Las materias primas utilizadas para elaborar los geopolimeros fueron ceniza volante clase F (CV-F) y ceniza volante clase C (CV-C) [8]. La primera procede de la central termoeléctrica ubicada en Nava Coahuila, mientras que la CV-C es un material comercialmente disponible. Previas investigaciones [28, 63, 64] indican poca reactividad en la CV-F, por lo que una combinación con CV-C (más reactiva) podrá potencializar el uso de ambos subproductos.

La activación de las materias primas se realizó utilizando soluciones alcalinas de Na_2SO_4 grado industrial en forma de polvo con una pureza de 99%, NaOH grado industrial en forma de perlas con una pureza de 97% y agua potable. Para la elaboración de los morteros se utilizó arena caliza como agregado con tamaño de partícula $< 4\text{mm}$.

3.1.1 Caracterización de materia prima

Las materias primas se caracterizaron por diferentes técnicas instrumentales como; el método de permeabilidad al aire Blaine, FRX, ATG/ATD, DRX, MEB (EDS). Como se mencionó antes, algunos parámetros importantes que determinan la reactividad de las materias primas son tamaño de partícula, composición química y % de fase amorfa entre otras; por lo tanto, este tipo de caracterización se vuelve importante para el inicio de la investigación. A continuación se presentan los resultados de caracterización correspondientes a las materias primas utilizadas.

La Tabla 3-1 muestra resultados de la composición química correspondientes a las materias primas (CV-F y CV-C). Se puede observar que la CV-F presenta alto contenido de SiO_2 (66.54%) y Al_2O_3 (23.97%) seguido de Fe_2O_3 ; mientras que la CV-C presentó un mayor contenido de CaO (19.40 %) también con altos porcentaje de SiO_2 y Al_2O_3 ; dicha composición química es similar a lo establecido por la norma ASTM C 618-85 para CV- F y C [8]. Esas composiciones sugieren potencial para la activación

química por álcalis de estas cenizas para la manufactura de los cementos propuestos en esta investigación [28].

Tabla 3-1 Composición química de las materias primas por FRX.

Óxido	CV-F	CV-C
SiO₂	66.54	42.23
Al₂O₃	23.97	23.03
Fe₂O₃	3.76	4.42
CaO	1.80	19.40
K₂O	1.39	0.00
P₂O₅	0.00	2.49
TiO₂	0.00	1.24
MgO	0.00	3.47
SO₃	0.00	2.02
Otros óxidos	2.48	1.64
*PPI	0.06	0.06

*Pérdidas por ignición a 950°C por 1hr

Mediante difracción láser se determinó la distribución de tamaño de partícula de muestras representativas de polvo de CV-F y CV-C, los resultados se presentan en la Figura 3-1.

La Figura 3-1a, muestra que la CV-F presentó una distribución de tamaño de partículas en un rango de 0.58-344.20 μm con tamaño promedio de 63.13 μm , mientras que el tamaño promedio de la CV-C fue de 57.74 μm . De acuerdo a la norma ASTM-C618-85, materiales puzolanicos con más del 65% de sus partículas con tamaño cercano a 45 μm son favorables para la obtención de cementos alternativos.

Un análisis más detallado indica que la CV-F presenta (Figura 3-1b) una distribución bimodal de tamaño de partícula, mientras que la CV-C presenta una distribución más compleja con tres poblaciones de partículas en 2.5, 25 y 200 μm respectivamente.

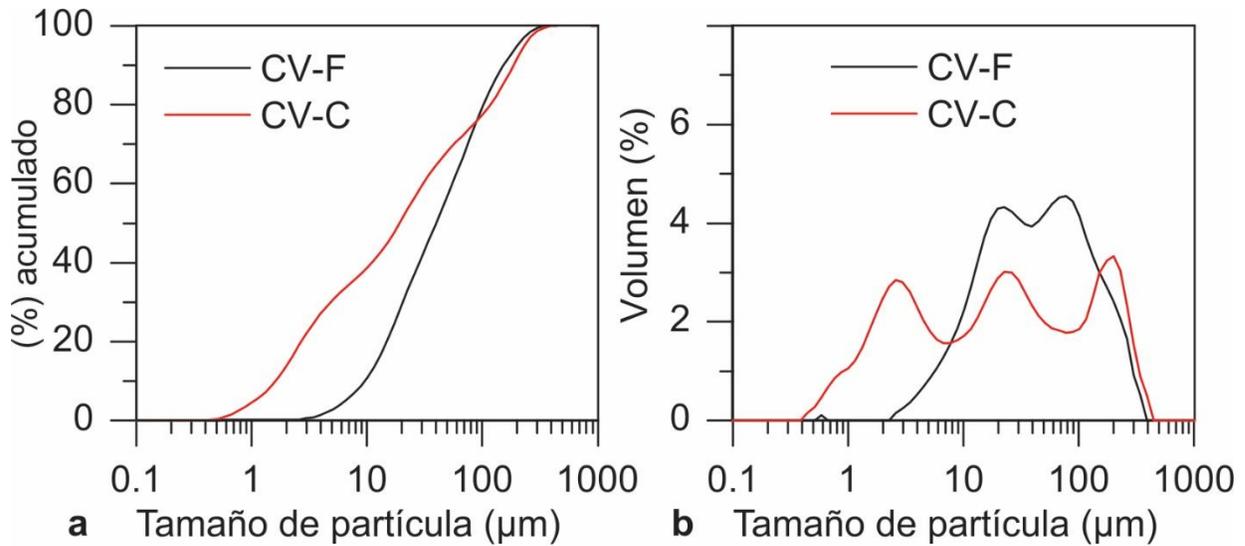


Figura 3-1 Distribución de tamaños de partícula de la ceniza volante clase F y C.

Mediante la técnica de permeabilidad al aire Blaine, se determinó una área superficial de 422 m²/kg y 525 m²/kg, para la CV-F y CV-C respectivamente, demostrando que esta última posee un tamaño de partícula menor, es decir mayor área superficial, lo cual puede beneficiar las reacciones de geopolimerización [28, 64]. Por otro lado, la densidad estimada para ambos materiales fue de 2.2-2.6 g/cm³, respectivamente.

La Figura 3-2 presenta el patrón de DRX para ambos materiales (CV-F y CV-C). Se notaron algunas fases cristalinas como el cuarzo PDF 033-1161 (SiO₂), mullita PDF 079-1457 (Al_{4.52}Si_{1.48}O_{9.74}); calcita PDF 005-0586 (CaCO₃) y termonatrita PDF 070-0845 (Na₂CO₃(H₂O)). Se observa además un halo amorfo ubicado entre 17 y 37° 2θ, sugiriendo la presencia de fases vítreas, que son favorables para que ocurran las reacciones de geopolimerización durante la activación alcalina.

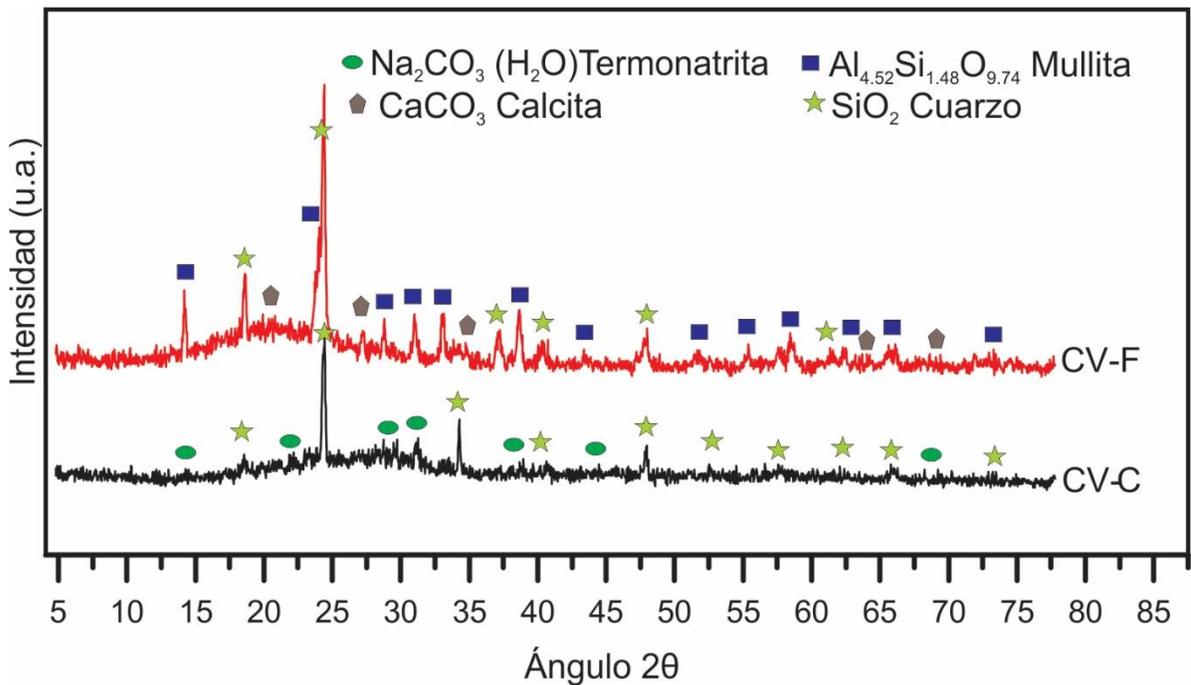


Figura 3-2 Patrón de DRX de la CV-F y CV-C .

La Figura 3-3 muestra los espectros de FTIR para CV-F y CV-C. Ambos materiales exhiben bandas características de vibraciones internas del tipo TO₄ con estructura tetraédrica donde T= Si o Al. Las bandas en 927 y 1051 cm⁻¹, corresponden a vibraciones asimétricas de tensión (Si-O) presentes en la estructura vítrea de los materiales [65]. Las diferencias en la posición de las bandas pueden atribuirse a diferencias composicionales. Por otro lado, las bandas entre 679 y 795 cm⁻¹, corresponden a enlaces de tensión simétrica del tipo Si-O-Si y se pueden asociar con la presencia de cuarzo [66]. Por último, las bandas ubicadas entre 596 y 594 cm⁻¹ corresponden a vibraciones de tensión simétrica de los enlaces Al-O-Si incorporados tanto en fases amorfas como en la estructura de la mullita [65-68].

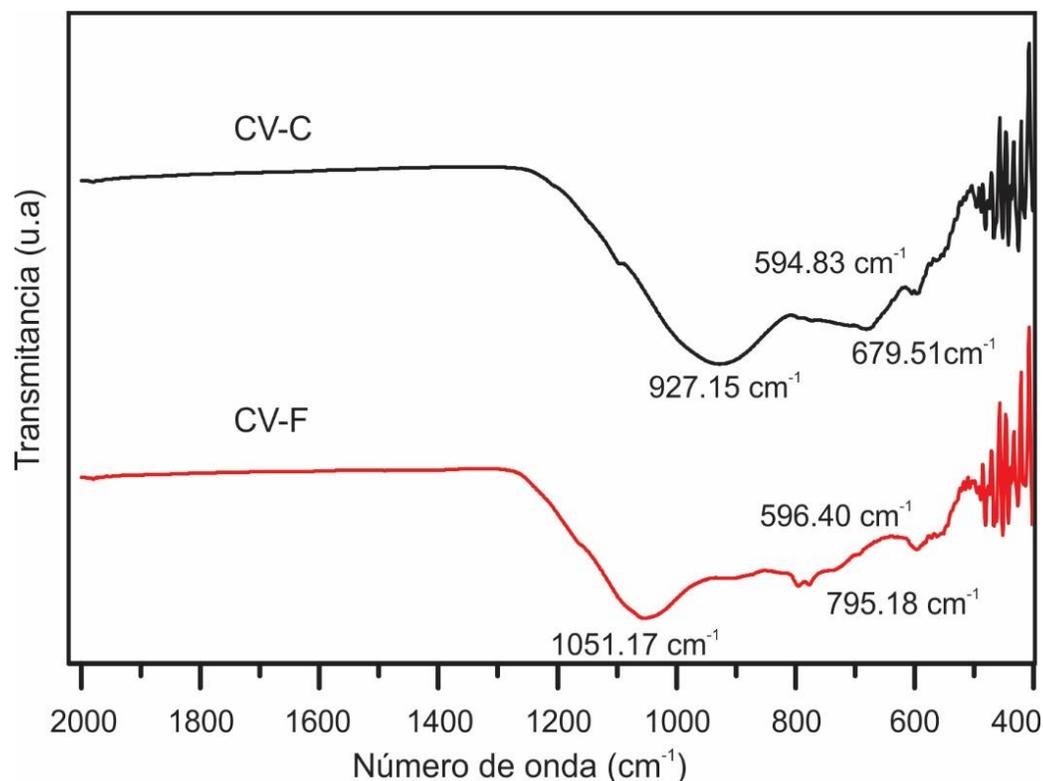


Figura 3-3 Espectros de FTIR de CV-F y CV-C.

La Figura 3-4 presenta resultados de análisis térmico ATD/ATG de CV-F y CV-C. Para ambos materiales, en el rango de 100° a 550 se observó una limitada pérdida en peso de ~1% que puede relacionarse con la evaporación de humedad y descomposición de algunas trazas de carbón remanente. Para la CV-C, se puede notar la presencia de un pico exotérmico en 430°C que resultó en una pérdida en masa de ~0.7% por efecto de la descomposición de termonatrita (Na_2CO_3).

Para la CV-F, la mayor pérdida de peso se registró en 700°C que puede relacionarse con el proceso de descomposición de la fase CaCO_3 observada previamente por DRX. Después de 700°C la pérdida en peso se estabilizó para ambos materiales.

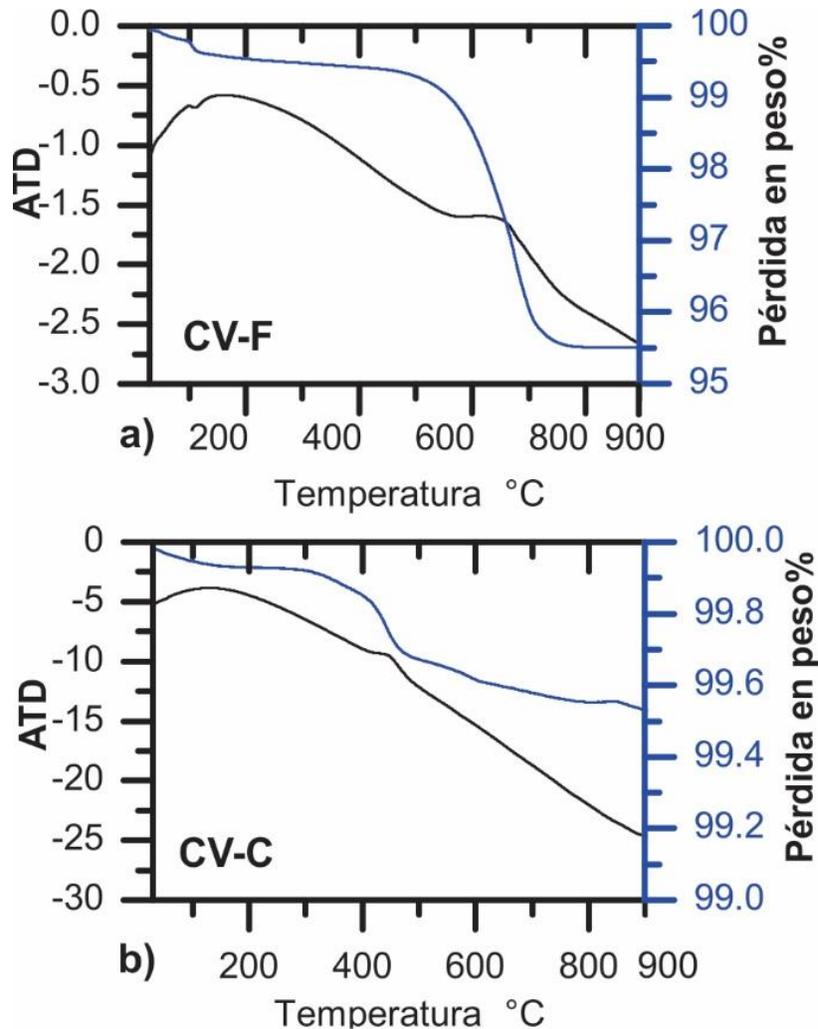


Figura 3-4 Termogramas ATD/ATG a) ceniza volante F y b) ceniza volante C.

Para analizar la morfología de las partículas la Figura 3-5 muestra partículas de CV-F y CV-C montadas en cinta de grafito analizadas por MEB a 1500 x. Ambos materiales consisten de partículas esféricas de tamaño variable en donde también se puede observar la presencia de algunos aglomerados de partículas más pequeñas con tamaño inferior a 3 μm . A través de análisis por EDS para la CV-F se determinaron altos contenidos de Si y Al, mientras que la CV-C presentó mayor concentración de Ca, lo cual es consistente con los resultados de composición química mostrados previamente [69].

De acuerdo con reportes previos [63, 64, 70] para este tipo de cenizas es común encontrar esferas huecas conocidas como cenosferas que a su vez están

empaquetadas con numerosas esferas de menor tamaño denominadas plerosferas; sin embargo, en las micrografías tomadas no se apreciaron estas características. La morfología de las cenizas depende de la naturaleza del carbón mineral que se utiliza en la combustión, del tratamiento que recibe, de la temperatura alcanzada en la central térmica y de la velocidad de enfriamiento [63, 64, 71].

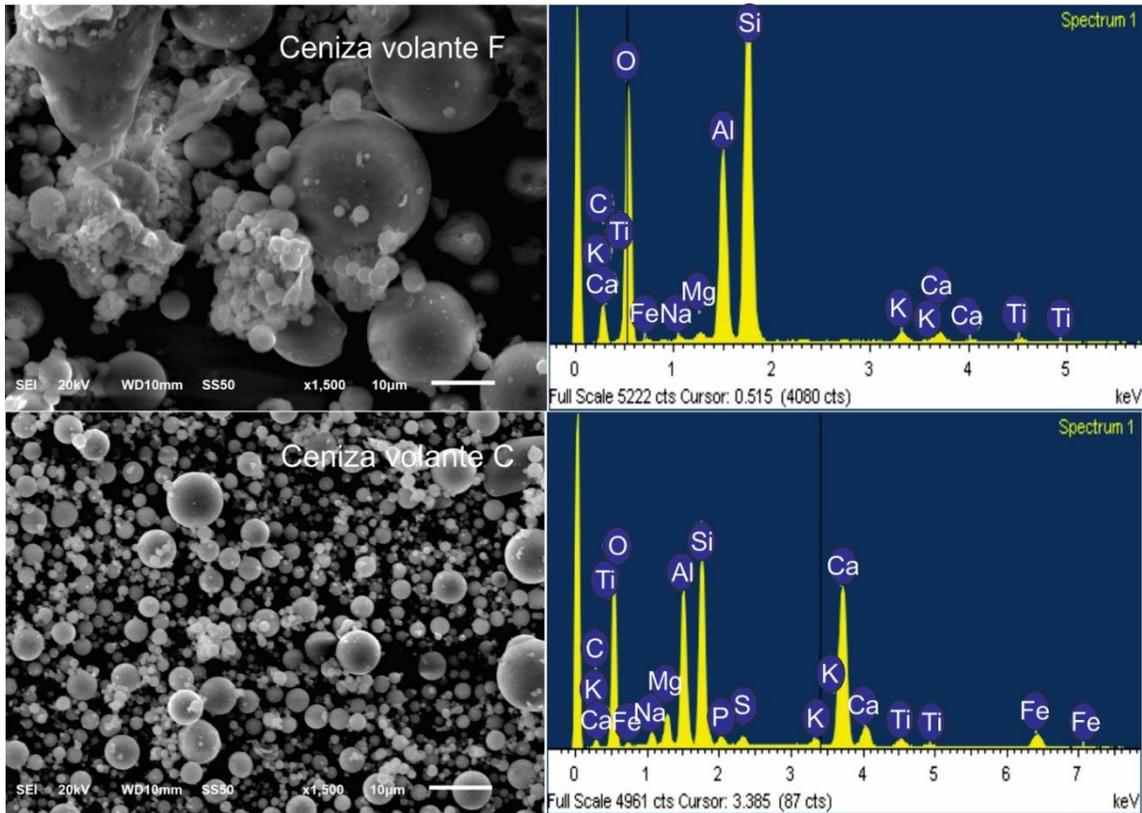


Figura 3-5 Micrografías de la ceniza a) CV-F y b) CV-C.

3.2 Procedimiento experimental

El trabajo experimental se dividió en 3 etapas como se muestra en el diagrama de la Figura 3-6. Los detalles de cada etapa se describen en los apartados siguientes.

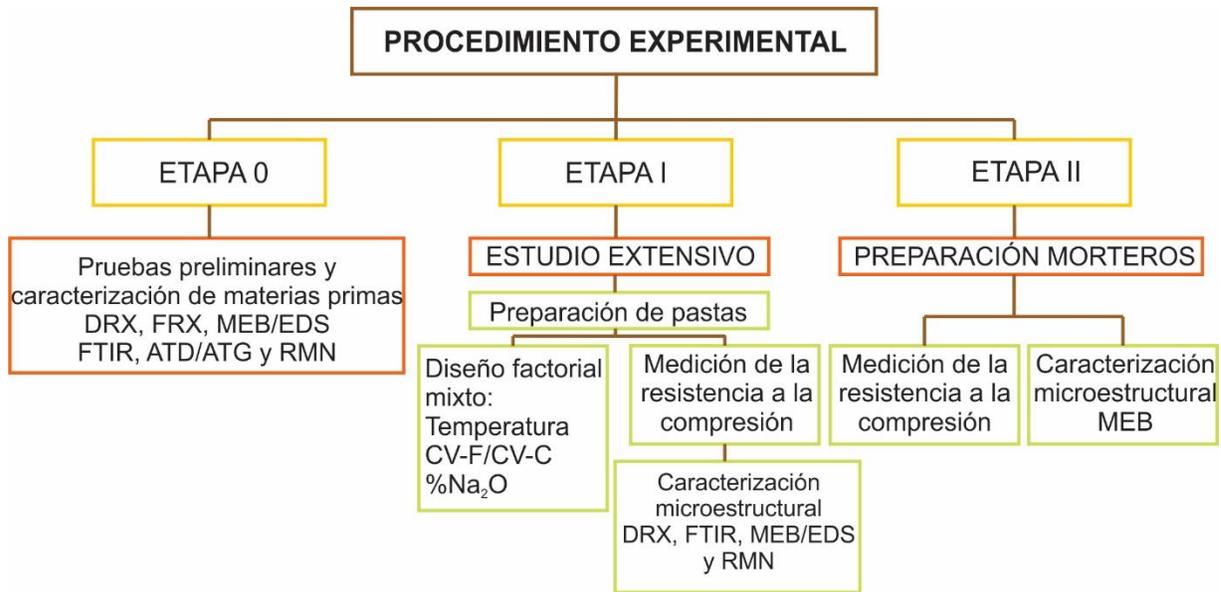


Figura 3-6 Diagrama de flujo del procedimiento experimental.

3.2.1 Etapa 0. Pruebas preliminares

Esta etapa corresponde al desarrollo de pruebas preliminares y también incluyó la caracterización de materias primas, cuyos resultados ya se explicaron en la sección anterior. Para el estudio inicial, se realizaron formulaciones de pastas con 50% CV-F/ 50% CV-C y se analizó el efecto del activante alcalino en proporciones de 6, 10, 14 y 16% en peso de Na_2O suministrado mediante la adición de $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaOH}$. Los detalles de las formulaciones así como las condiciones de curado se muestran en la Tabla 3-2.

Tabla 3-2 Formulaciones preliminares.

Sistema	Tipo de CV (% en peso)		Na ₂ SO ₄ -NaOH	%Na ₂ O	Agua/ligante	Temperatura de curado
	F	C				
B1	50	50	50/50	6	0.33	20°C
B2	50	50	50/50	6	0.33	40°C 24h-20°C
B3	50	50	50/50	10	0.33	20°C
B4	50	50	50/50	10	0.33	40°C 24h-20°C
B5	50	50	50/50	14	0.33	20°C
B6	50	50	50/50	14	0.33	40°C 24h-20°C
B7	50	50	50/50	16	0.33	20°C
B8	50	50	50/50	16	0.33	40°C 24h-20°C

3.2.2 Etapa I. Estudio extensivo en pastas

En la etapa I, se consideró el estudio del efecto de la proporción de las materias primas, la concentración del activante alcalino y de la temperatura de curado sobre la resistencia a la compresión de pastas. Se usó un diseño factorial mixto $3^2 \times 2^1$ [72] con los factores y niveles indicados en la Tabla 3-3 y los experimentos resultantes se muestran en la Tabla 3-4.

Tabla 3-3 Diseño experimental factorial mixto.

	Factores	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3
A	CV-F/CV-C	100/0	50/50	0/100
B	%Na ₂ O	10	12	
C	Temperatura	20	40	60

Las pastas se activaron con combinaciones de Na₂SO₄/NaOH en relación 1:1 adicionando 10 y 12% de Na₂O con respecto al peso del material ligante (CV-F + CV-C). Las muestras se curaron a 20°C, 40°C y 60°C por 24 h y después a 20°C hasta 180 días. Los valores de los niveles de las variables de estudio se determinaron con base en los resultados de las pruebas preliminares. Debido a las diferencias en el tamaño promedio de partícula de las materias primas, la relación agua/ligante para

cada grupo de mezclas se estableció en el rango de 0.43-0.33, lo cual produce una trabajabilidad adecuada para cada grupo de mezclas.

Adicionalmente, se elaboraron 6 pastas de referencia activadas solamente con 100% NaOH y 100% Na₂SO₄ a fin de comparar su desempeño con los activantes en combinación binaria (mezcla Na₂SO₄/NaOH). Los detalles de las composiciones se muestran en la Tabla 3-5.

La nomenclatura utilizada para describir las formulaciones de este estudio consiste de 4 numeros; el primero se refiere al % CV-F, el segundo al % CV-C, el tercero al % Na₂O y el último a la temperatura de curado. Por ejemplo, el sistema 100-0-10-20°C, indica que la formulación consiste de 100% CV-F, 0% CV-C, 10% Na₂O y fue curada a 20°C.

Tabla 3-4 Experimentos resultantes del diseño factorial mixto 3²x2.

No. Mezcla	%CV-F	%CV-C	%Na ₂ O	Temperatura de curado °C	a/c
F1	100	0	10	20	0.43
F2				40	
F3				60	
F4			12	20	
F5				40	
F6				60	
F7	50	50	10	20	0.38
F8				40	
F9				60	
F10			12	20	
F11				40	
F12				60	
F13	0	100	10	20	0.33
F14				40	
F15				60	
F16			12	20	
F17				40	
F18				60	

Tabla 3-5 Composiciones de referencia (diseño factorial 3x2).

No. Mezcla	%CV-F	%CV-C	Activante	a/c
FA	100	0	Na ₂ SO ₄	0.43
FB			NaOH	
FC	50	50	Na ₂ SO ₄	0.38
FD			NaOH	
FE	0	100	Na ₂ SO ₄	0.33
FF			NaOH	

3.2.3 Etapa II. Estudio de morteros

En la etapa II, se seleccionaron 4 formulaciones de pastas con buenas propiedades mecánicas y se elaboraron morteros para estudiar el efecto de la adición de agregado fino de caliza en relaciones agregado: ligante de 2:1 y 3:1. Los detalles de las composiciones analizadas y condiciones de curado se muestran en la Tabla 3-6.

Tabla 3-6 Formulaciones para morteros.

No. Mezcla	%CV-F	%CV-C	%Na ₂ O	Temperatura	Relación agregado:ligante
F7	50	50	10	20°C	2:1
F8*				40°C	
F13	0	100	10	20°C	2:1
F16			12		
F7	50	50	10	20°C	3:1
F8*				40°C	
F13	0	100	10	20°C	3:1
F16			12		

* Se estudió el desarrollo de RC en condiciones secas y bajo agua

3.2.4 Método de preparación de formulaciones

A continuación se describe la metodología utilizada para la preparación y caracterización de pastas y morteros.

- a) Previo a la preparación de los geopolímeros, se prepararon las soluciones activantes. Las cantidades apropiadas de NaOH, Na₂SO₄ y agua se mezclaron por 30 minutos usando un agitador magnético en un vaso de precipitados en condiciones herméticas para evitar su evaporación y carbonatación.
- b) Adicionalmente, se pesaron las cantidades de CV-F y CV-C correspondientes a cada formulación y se homogenizaron mediante mezclado manual por 5 min.
- c) La solución alcalina y los polvos se mezclaron por 5 minutos en un mezclador con movimiento planetario en lotes de 1800 g y 4 litros de capacidad. Para la fabricación de morteros, después del mezclado antes descrito, se incorporó la arena previamente saturada con agua y se mezcló por otros 3 minutos.
- d) Las mezclas se vaciaron en moldes cúbicos de polipropileno de 2.5 cm por lado, y se vibraron por 30 s para las pastas y 10 s para morteros.
- e) Los moldes se cubrieron con una película de plástico y franelas húmedas, y se introdujeron en bolsas de polietileno para evitar la pérdida de agua por evaporación.
- f) Posteriormente, los moldes se introdujeron en cámaras de curado isotérmicas a tres diferentes regímenes de curado (20°C, 40°C y 60°C). Después de 24 h, las muestras se desmoldaron y continuaron el curado a 20°C.
- g) Finalmente, se determinó la resistencia a la compresión de las muestras (pastas y morteros) a 1, 7, 14, 28, 90 y 180 días ensayando 4 muestras por cada formulación en cada una de las edades, reportando el promedio y la desviación estándar.
- h) Se recolectaron muestras representativas de cada formulación y se colocaron en metanol por 8 h. Después, el metanol se retiró y las muestras se secaron en una cámara de vacío a 40 °C por 48 h para extraer el agua y detener las reacciones de hidratación [73]; las muestras se almacenaron para su posterior caracterización.

3.2.5 Caracterización de materias primas y productos de reacción

Algunos fragmentos de las muestras ensayadas a compresión, se molieron en un mortero de agata y los polvos se tamizaron por la malla #140 para su caracterización por DRX, ATD/ATG, FTIR y RMN. Otros fragmentos se prepararon para analizarse por MEB(EDS). Los detalles para cada técnica de caracterización se describen a continuación:

La densidad de las materias primas se determinó considerando la norma ASTM C188-15; mientras que el área superficial se determinó por el método de permeabilidad al aire usando el aparato Blaine de acuerdo con la norma ASTM C204. Adicionalmente, se empleó la técnica de difracción láser para obtener la distribución de tamaño de partícula de las materias primas (CV-F y CV-C) con un analizador de partículas marca Horiba modelo LA-950V2 utilizando etanol como dispersante.

La composición química de las materias primas se determinó por FRX. Se utilizó un equipo Bruker modelo S4Pioneer provisto de una fuente de excitación de 4kW.

Se realizó un análisis térmico diferencial y termogravimétrico ATD/ATG para ambas cenizas con un analizador simultáneo (ATD/ATG, Linseis, STAPT1600) considerando una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta 900°C con el propósito de evaluar los cambios de peso asociados al calentamiento de los materiales.

La resistencia a la compresión de pastas y morteros se determinó con una maquina hidráulica automatizada (Controls, 50-C7024) usando una celda de carga de 250 KN y velocidad de carga de 200 N/s; la carga se aplicó en caras diferentes a la de vaciado de las muestras cúbicas.

Para determinar las fases minerales presentes en las materias primas y los productos de reacción en pastas de geopolímero se utilizó un DRX (Phillips, D-Expert 3040) con radiación $\text{Cu}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) y un voltaje de excitación de 40 kV e intensidad de corriente de 30mA. Las condiciones de operación fueron 7-80 (2θ), paso de 0.03° (2θ), y tiempo de incidencia de 2 s/paso.

Se usó un MEB JEOL JSM-6610 LV con accesorio de espectroscopía por energía dispersiva de rayos X (EDS). Para las materias primas las muestras en polvo se colocaron en un portamuestras adheridas sobre una cinta de grafito de doble cara que se recubrió con oro-paladio utilizando un evaporador SPI-MODULE Sputter Coater. Para pastas, los fragmentos secos se montaron en resina epóxica de lento fraguado; después del endurecimiento se desbastaron con lijas de carburo de silicio de granulometría 120, 250, 320, 500, 600, 800, 1000 y 1200. Posteriormente, se pulieron con pasta de diamante de 3, 1 $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$ μm usando metanol como lubricante. Luego se lavaron en un baño ultrasónico en metanol durante 180 s para después ser cubiertos por grafito. Se tomaron micrografías en zonas representativas de la muestra en el modo de electrones retrodispersados a 250, 500 y 1000 x con intensidad de corriente de 20 KeV. Se usó la técnica EDS para obtener la composición química mediante análisis puntuales en diferentes zonas de las microestructuras con tiempo de incidencia de 30 s, tomando 30 análisis puntuales de manera aleatoria. Con los datos obtenidos, se gráfico el % atómico mediante diagramas ternarios Si-Ca-Al y S-Ca-Al, normalizando los datos a 100% utilizando el software Origin 8.0.

Para los análisis de FT-IR se utilizó un espectrómetro Nicolet, ATR- FTIR en un rango de infrarrojo de 550-4000 cm^{-1} . Se analizaron muestras de polvo de geopolímero realizando 8 barridos con una resolución de 4 cm^{-1} .

La caracterización por RMN se realizó con espectrómetro Bruker Avance II 300 con frecuencia de resonancia para ^{29}Si y ^{27}Al de 59.59 y 78.15 MHz, respectivamente. Para estas muestras se emplearon muestras en polvo con tamaño de partícula menor a la malla #140. Durante el análisis, las muestras se colocaron en rotores de zirconia de 4 mm. Para el espectro de ^{29}Si la muestra se analizó a 5 kHz a un ángulo de $54^{\circ}44'$, mientras que para el ^{27}Al la muestra se analizó con una frecuencia de 10 kHz a un ángulo de $54^{\circ}44'$. El desplazamiento químico correspondiente a los espectros del ^{29}Si y ^{27}Al se colectó con respecto al tetrametilsilano $[\text{Si}(\text{CH}_3)_4]$ y a una solución de AlCl_3 (con $\text{pH}=2$), respectivamente.

Para la interpretación de los resultados, se utilizó la siguiente notación descrita previamente por Engelhardt [74].

$$Q^n(mAl) \quad \text{donde } 0 \leq m \leq n \leq 4 \quad 3.1$$

Donde;

n = Número de coordinación del Si central

m = Número de Al vecinos y define la conectividad de tetraedros de Si con átomos de Al a través de átomos de oxígeno.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Etapa 0. Estudio preliminar

4.1.1 Resistencia a la compresión (RC) de muestras preliminares

La Figura 4-1 presenta resultados de RC (promedio de 4 muestras) de pastas de geopolímero elaboradas y curadas a 20°C y 40°C, correspondiente a las pruebas preliminares. Para esta etapa se analizaron 8 formulaciones a base de 50% CV-F/ 50% CV-C analizando el efecto del activante alcalino en 6, 10, 14 y 16 % de Na₂O y de la temperatura de curado, sobre el desarrollo de la RC.

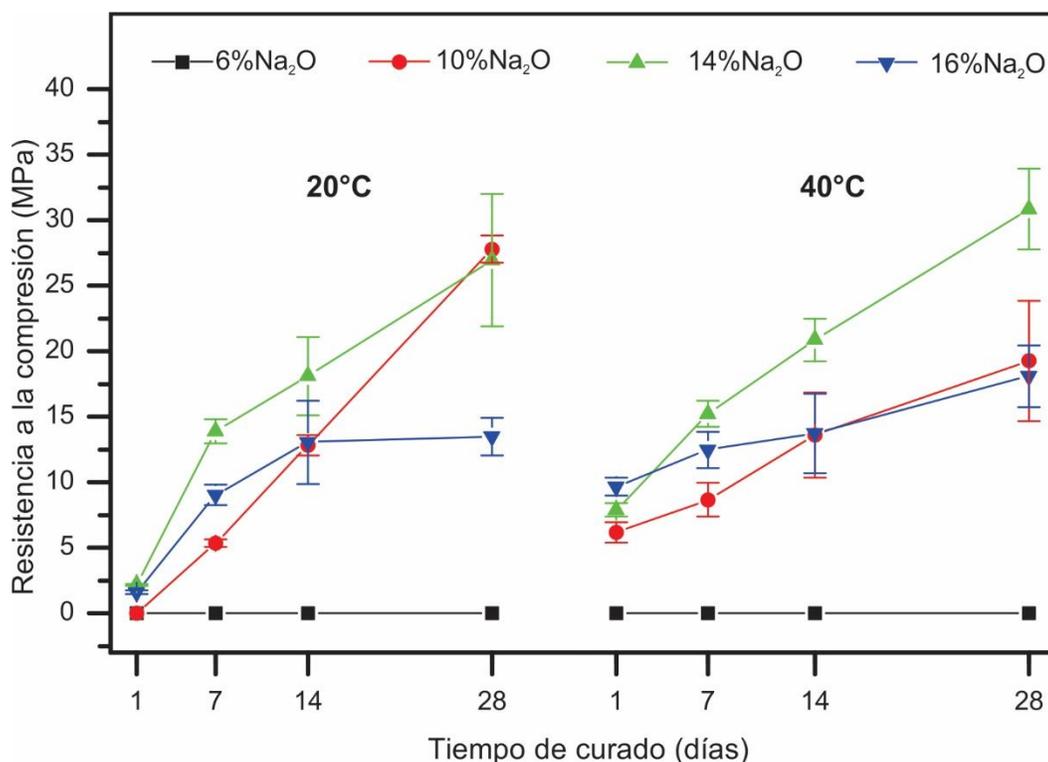


Figura 4-1 RC de pastas preliminares 50-50 activadas con 6%, 10%, 14% y 16% Na₂O.

Algunas conclusiones obtenidas de este estudio se describen a continuación:

- Se observó que la combinación de las materias primas en una relación CV-F/CV-C de 50/50 resultó favorable para desarrollo de la RC, cuando se activaron

con concentraciones de $\text{Na}_2\text{O} > 10\%$ en peso respecto a la masa del ligante (CV-F + CV-C).

- b) La concentración de $6\% \text{Na}_2\text{O}$ resultó insuficiente para la activación de las materias primas, debido a que en un periodo de 28 días las formulaciones no desarrollaron RC bajo las condiciones de curado evaluadas.
- c) Se encontró que concentraciones de $\text{Na}_2\text{O} > 14\%$ resultaban en soluciones sobre saturadas y provocaron la aparición de eflorescencia en las pastas elaboradas debida al exceso de álcalis, lo cual, afecta la durabilidad de los cementos. Para este nivel de concentración ($14\% \text{Na}_2\text{O}$) se observó dificultad para la preparación de las pastas debido a la limitada fluidez.
- d) Para muestras curadas a 20°C y $10\text{-}14\% \text{Na}_2\text{O}$, los valores máximos de resistencia fueron cercanos a 27 MPa a 28 días, mientras que formulaciones curadas a 40°C con $14\% \text{Na}_2\text{O}$ presentaron RC de $\sim 30 \text{ MPa}$.

4.2 Etapas I y II. Estudio extensivo en pastas y morteros

4.2.1 Desarrollo de resistencia a la compresión (RC)

4.2.1.1 Pastas curadas en seco

Los resultados de RC (promedio de 4 muestras) de los sistemas correspondientes al diseño factorial mixto $3^2 \times 2^1$ se muestran en la Tabla 4-1; los resultados se presentan gráficamente en la Figura 4-2. Las gráficas se agrupan en función de la concentración del activante alcalino (10 y $12\% \text{Na}_2\text{O}$) y de la temperatura de curado (20 , 40 y 60°C).

De manera general, para la Fig. 4-2 (a) que corresponde a formulaciones activadas con $10\% \text{Na}_2\text{O}$ suministrado por la combinación de $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaOH}$ en relación $1:1$. Se puede observar que las pastas $100\text{-}0$ ($100\% \text{CV-F}$; F1, F2 y F3) no desarrollaron RC con el tiempo de curado, independientemente de las temperaturas estudiadas y después de 90 días ocurrió un aumento poco significativo de su RC. También es notable, que a medida que se incorporó la CV-C en los cementos ($50\text{-}50$ y $0\text{-}100$), estos presentaron un desarrollo constante de RC con el tiempo, independientemente

de la temperatura de curado. A 180 días de curado, los sistemas 50-50 y 0-100 alcanzaron RC de hasta 42 y 34 MPa, respectivamente.

Se notó que a mayor temperatura de curado, la ganancia de RC fue mayor a edades tempranas, sin embargo en un largo plazo el curado a 20 y 40°C resultó más beneficioso que a 60°C. Es importante observar que la combinación de cenizas en proporciones 50/50 resultó en mayores propiedades mecánicas que su activación de manera individual lo que representa una ruta viable para utilizar subproductos industriales que por si mismos o de manera individual presentan un bajo valor cementante.

Tabla 4-1 Resistencia a la compresión diseño factorial mixto 3² x 2

No.	Resistencia a la compresión, MPa						Desviación estándar					
	1	7	14	28	90	180	1	7	14	28	90	180
F1	0.00	0.00	0.00	0.00	2.05	2.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.33	0.56
F2	0.00	0.00	0.00	0.00	2.72	3.90	0.00	0.00	0.00	0.00	0.51	0.25
F3	0.00	0.00	0.00	0.00	1.54	2.29	0.00	0.00	0.00	0.00	0.22	0.77
F4	0.00	0.00	0.00	0.00	8.51	12.79	0.00	0.00	0.00	0.00	0.97	0.65
F5	0.00	0.00	0.00	4.35	8.96	12.82	0.00	0.00	0.00	0.39	0.95	0.36
F6	0.00	0.00	0.00	3.13	4.72	4.67	0.00	0.00	0.00	0.32	0.70	0.89
F7	0.00	11.05	19.51	29.54	40.35	41.61	0.00	1.21	2.55	7.39	8.73	2.48
F8	10.00	19.53	32.89	36.33	40.36	42.04	0.22	1.82	3.25	2.85	2.51	4.10
F9	23.52	24.72	25.20	29.19	30.59	32.71	1.42	1.64	2.40	1.35	3.48	1.92
F10	0.00	11.52	16.60	26.37	34.59	41.16	0.00	0.69	2.16	4.07	4.27	1.13
F11	4.85	15.06	23.29	24.05	34.98	29.58	0.08	1.23	3.54	4.29	4.72	4.71
F12	22.57	23.43	26.24	22.30	30.24	27.54	2.52	1.00	2.77	4.90	3.74	2.11
F13	1.57	11.11	16.55	22.25	28.95	34.05	0.06	0.40	2.08	4.45	4.59	5.47
F14	5.15	12.55	14.54	16.40	22.38	29.06	0.09	1.49	3.13	4.84	9.61	7.76
F15	20.73	23.04	24.27	24.27	30.11	30.07	2.44	2.96	3.50	3.36	2.26	5.11
F16	1.89	18.63	26.61	23.59	36.74	48.21	0.14	1.75	2.34	7.62	6.21	2.72
F17	8.14	19.40	21.44	24.55	35.31	38.23	1.50	1.11	1.10	2.78	5.09	3.58
F18	20.15	24.36	22.86	16.21	20.18	25.53	2.38	4.52	238	6.16	5.84	7.24

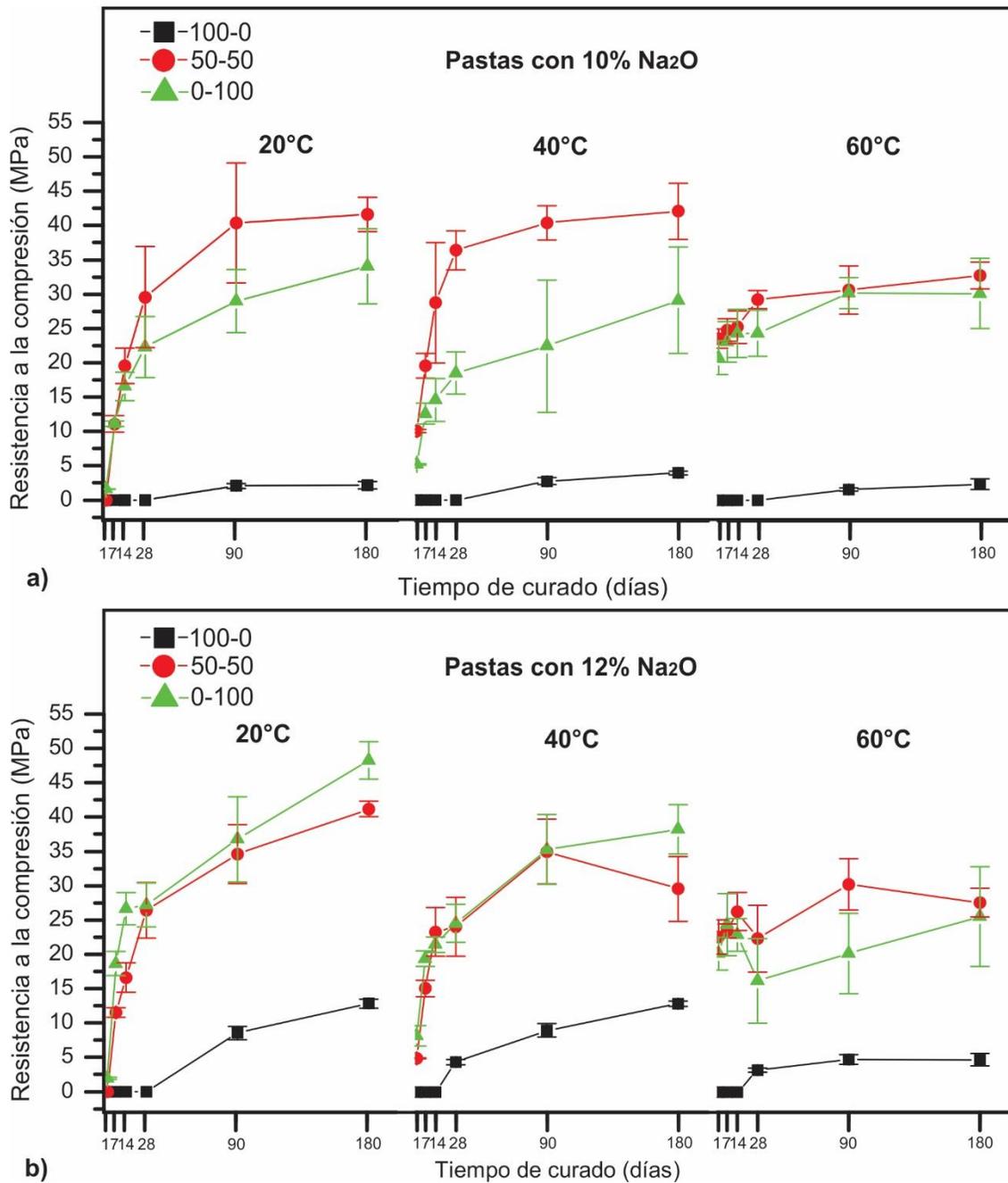


Figura 4-2 Resistencia a la compresión de pastas 100-0, 50-50 y 0-100 activadas con a) 10% Na₂O y b) 12% Na₂O.

Por otro lado, para la Figura 4-2 b) que corresponde a formulaciones con 12% Na₂O suministrado por la combinación de Na₂SO₄-NaOH en relación 1:1. Se muestra que la activación favoreció la evolución de la RC en todos los sistemas con el tiempo de

curado e independientemente de la temperatura. Las pastas con 100-0 (100% CV-F F4, F5 y F6) desarrollaron RC después de 28 días alcanzando hasta 12 MPa a 180 días. Los sistemas 50-50 y 0-100 presentaron un desarrollo de RC constante durante el tiempo evaluado, sin embargo el sistema 0-100 alcanzó valores mayores de RC de hasta 47 MPa; mientras que el sistema 50-50 alcanzó valores de RC de hasta 41 MPa. Similar a lo observado en los sistemas activados con 10% Na₂O en un largo plazo el curado a 20 y 40°C resultó más beneficioso que a 60°C.

Contrario a lo que pudiera esperarse, el incremento de la concentración del activante alcalino y de la temperatura de curado no mejoraron la RC, como otros estudios han reportado [51, 55]. En la presente investigación, el uso de 10% Na₂O y curado 20°C - 40°C fueron las condiciones de síntesis más favorables para el desarrollo de RC en sistemas 50-50 y 0-100. Esto es viable para utilizar subproductos industriales para elaborar cementos de bajo impacto, pues endurecen y desarrollan buenas propiedades mecánicas a temperatura ambiente.

4.2.1.2 Efecto del uso de activantes en forma individual o combinada

La Tabla 4-2 y Figura 4-3 presentan resultados de RC (promedio de 4 muestras) de pastas de referencia curadas a 20°C por 180 días. Para estas formulaciones se evaluó el efecto del activante alcalino sobre la RC de pastas con 10% Na₂O suministrado por la adición individual de Na₂SO₄ e NaOH; estas, se comparan con formulaciones activadas con la mezcla Na₂SO₄-NaOH con relación 1:1.

Se observa que las pastas activadas con 100% NaOH desarrollaron más RC que aquellas con Na₂SO₄. Esto sugiere que por si mismo el NaOH es más efectivo para disolver la fase vítrea de las materias primas y formar productos de reacción mecánicamente fuertes. Es notable que las formulaciones 0-100, 50-50 y 100-0 con NaOH desarrollaron 43.6, 34.2 y 9.4 MPa, respectivamente después de 180 días. La baja RC de la pasta 100-0 evidencia la pobre reactividad de la CV-F usada para formular este sistema.

En contraste, para los cementos activados con Na_2SO_4 , solamente la formulación 0-100 (con 100% CV-C) presentó algo de ganancia de resistencia a los 90 días (8 MPa) y la tendencia fue negativa hasta los 180 días, en que se registró una caída a 5 MPa. Esto coincide con lo reportado por Wang et.al [75] indicando que la activación de silicoaluminatos con Na_2SO_4 resulta en RC más baja que la activación con otros agentes alcalinos, entre ellos el NaOH.

Tabla 4-2 Resultados de RC y desviación estándar de muestras de referencia activadas con Na_2SO_4 y NaOH.

No.	Resistencia a la compresión, MPa						Desviación estándar					
	1	7	14	28	90	180	1	7	14	28	90	180
FA	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FB	0.00	0.00	0.00	0.00	6.12	9.49	0.00	0.00	0.00	0.00	1.18	1.97
FC	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FD	0.00	11.77	17.40	19.70	38.22	34.20	0.00	1.07	2.28	3.03	2.28	2.05
FE	0.00	3.11	2.87	4.82	8.86	4.59	0.00	0.56	1.27	0.96	1.06	2.00
FF	1.95	24.72	23.05	32.13	42.20	43.66	0.14	5.73	6.41	4.50	5.71	5.67

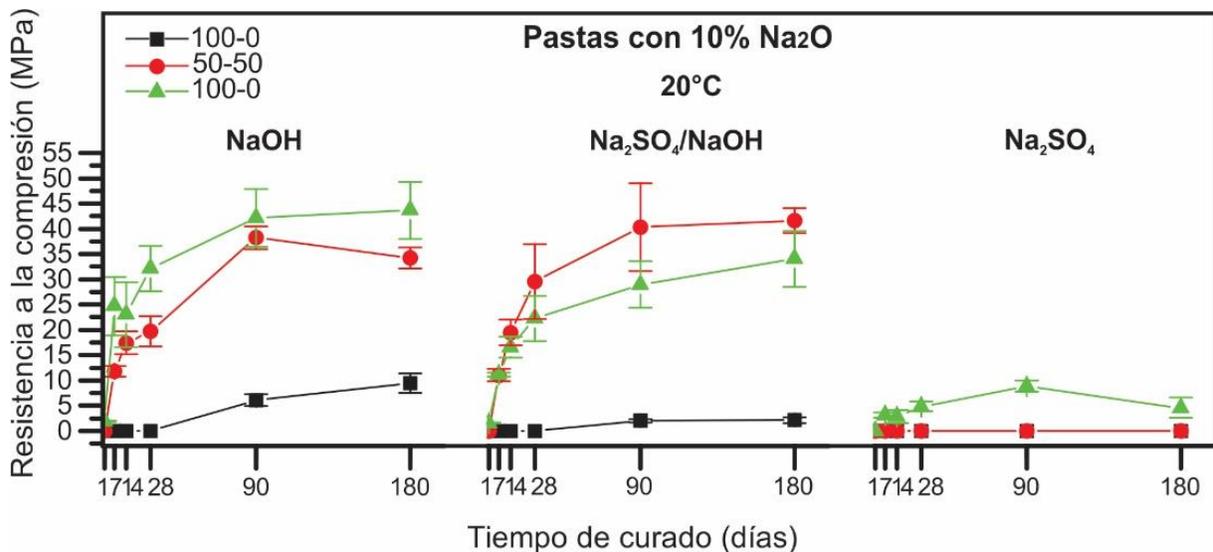


Figura 4-3 Efecto del tipo y combinación de activantes sobre la RC de pastas.

Una comparación directa entre el sistema FD de referencia (50-50) activado con NaOH y el F7 de composición similar (50-50) pero activado con la mezcla Na_2SO_4 -NaOH (con relación 1:1) permite elucidar el efecto benéfico de utilizar los activantes en forma

combinada, más que de manera separada. Respecto a esto, se observó que la formulación F7 registró 40 y 42 MPa a 90 y 180 días, respectivamente superando la RC del sistema FD en un 5 y 23% ya que registró 38 y 34 MPa en fechas de curado similares.

Por otro lado, el hecho mismo de que el Na_2SO_4 es un activante más barato que NaOH, se puede incorporar como sustituto parcial de NaOH para obtener soluciones binarias de Na_2SO_4 -NaOH reduciendo los costos asociados a la preparación de las soluciones activantes, sin que las propiedades de RC de los materiales obtenidos se vean perjudicadas.

Lo anterior, también evidencia que la preparación de compósitos mediante la combinación de ambas cenizas (F y C) resulta mejor para obtener cementos con alta RC cuando se utiliza la mezcla de activantes Na_2SO_4 -NaOH, que cuando se utilizan los aditivos por separado (Na_2SO_4 o NaOH). Esto demuestra que el uso de mezclas binarias de activantes y materias primas, representa una alternativa ventajosa para formular estos materiales.

4.2.1.3 Resistencia a la compresión de morteros vs Adición de agregado fino

En esta sección se presentan resultados de resistencia mecánica de 8 formulaciones de morteros con relación agregado:ligante de 2:1 y 3:1. La Tabla 4-3 muestra los valores de RC (promedio de 4 muestras). A excepción de la formulación F8 (curada a 40°C), las muestras se curaron a 20°C hasta 90 días por ser estas las condiciones que favorecen un mayor avance de las reacciones. Las muestras se prepararon utilizando los ligantes 50-50 y 0-100 y soluciones alcalinas a base de la mezcla Na_2SO_4 -NaOH para suministrar 10 y 12% de Na_2O .

Tabla 4-3 Resultados de RC de morteros con relación agregado:ligante de 2:1 y 3:1

No.	Resistencia a la compresión, MPa						Desviación estándar					
	1	3	7	14	28	90	1	3	7	14	28	90
F7 (2:1)	0.00	0.00	1.22	9.31	15.67	39.48	0.00	0.00	0.10	1.55	1.85	3.78
F8 (2:1)	7.14	8.91	9.32	14.10	20.92	37.32	0.41	1.25	1.38	0.70	1.79	4.55
F13 (2:1)	0.00	2.15	4.34	19.58	31.47	46.31	0.00	0.15	0.14	1.32	1.69	0.91
F16 (2:1)	0.00	5.59	9.91	28.09	34.81	51.09	0.00	0.38	1.58	2.76	1.01	6.76
F7 (3:1)	0.00	0.00	0.00	4.69	15.23	33.47	0.00	0.00	0.00	0.33	1.19	3.35
F8 (3:1)	5.18	6.45	6.82	12.51	18.77	33.54	0.19	0.13	0.60	0.43	0.73	0.85
F13 (3:1)	0.00	1.27	2.50	12.82	22.17	35.67	0.00	0.11	0.18	0.52	1.76	2.74
F16 (3:1)	0.00	2.20	4.22	17.99	23.43	38.85	0.00	0.13	0.26	0.50	3.55	6.03

La Figura 4-4 presenta los resultados graficos de RC para las diferentes formulaciones en función de la relación agregado:ligante y temperatura de curado. De manera general, se observa que independientemente de la temperatura de curado y la relación agregado:ligante, los sistemas incrementaron su RC con respecto al tiempo de curado y la tendencia parece continuar incluso después de los 90 días.

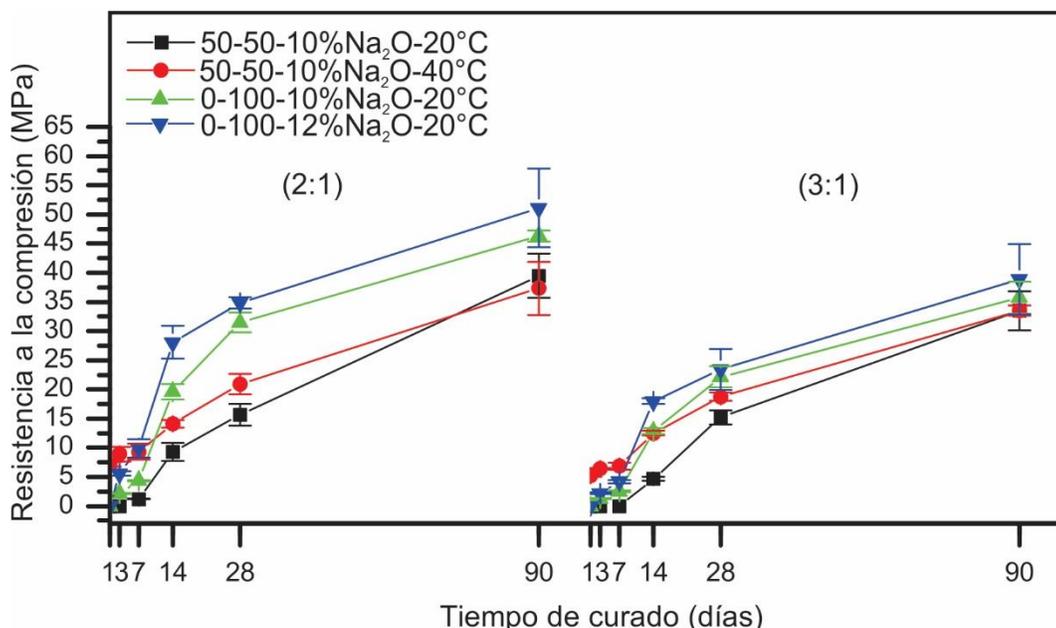


Figura 4-4 Resistencia a la compresión de morteros selectos del diseño factorial 3² x 2¹.

El aumento en la relación agregado:ligante de 2:1 a 3:1 promovió una menor ganancia de RC sin importar la concentración de Na₂O y temperatura de curado, no obstante los

niveles de RC desarrollados por las diferentes formulaciones son muy superiores a los morteros convencionales a base de CP (8 MPa a 28 días), lo cual resulta interesante para diversas aplicaciones.

Es importante mencionar que los sistemas 0-100 (con 100%CV-C) desarrollaron mayor RC que los morteros 50-50. En estos últimos, el curado a 40°C favoreció un rápido desarrollo de RC a edades tempranas; sin embargo, en un largo plazo, el curado a 20°C resultó más favorable para la RC similar a lo observado en pastas.

Resulta interesante observar que la activación con agentes alcalinos de bajo costo como la combinación Na_2SO_4 -NaOH resultó en morteros con RC en el rango de 25-50 MPa. Estas propiedades son aceptables para diferentes aplicaciones en la industria de la construcción, además de que los materiales, posiblemente presentan ventajas ambientales y económicas que los morteros de cemento Portland, por el hecho de estar fabricados con subproductos industriales y alcalís de bajo costo.

4.2.2 Resistencia a la compresión de pastas y morteros bajo agua

4.2.2.1 Propiedades de pastas sumergidas en agua

Otra propiedad importante que los materiales cementosos deben tener es su estabilidad mecánica y dimensional en condiciones de humedad. En la Figura 4-5 a, se presentan resultados de RC de pastas curadas bajo agua después de 28 días de haberse curado en seco. Se evaluó la estabilidad mecánica de las pastas activadas con 10% Na_2O mediante la mezcla de Na_2SO_4 -NaOH en una relación 1;1; al igual que las pastas activadas individualmente con Na_2SO_4 e NaOH.

En general, se observa que las pastas activadas mediante la combinación de Na_2SO_4 -NaOH mantuvieron sus propiedades mecánicas después de la inmersión en agua con excepción de las pastas 100-0 que no desarrollaron RC. La retención de la RC bajo agua que experimentaron los sistemas 50-50 y 0-100 sugieren que la activación mediante la mezcla de Na_2SO_4 -NaOH promovió la formación de productos de reacción del tipo N-A-S-H y/o C-A-S-H. Dichos productos de reacción son reportados en la literatura como resistentes mecánicamente, insolubles bajo agua y durables [15, 76-

78]. Después de los 90 días se notó un progreso limitado de la RC posiblemente debido a la lixiviación de algunos álcalis y aunque durante el estudio no se obtuvo evidencia de lo mencionado, la RC se mantuvo estable.

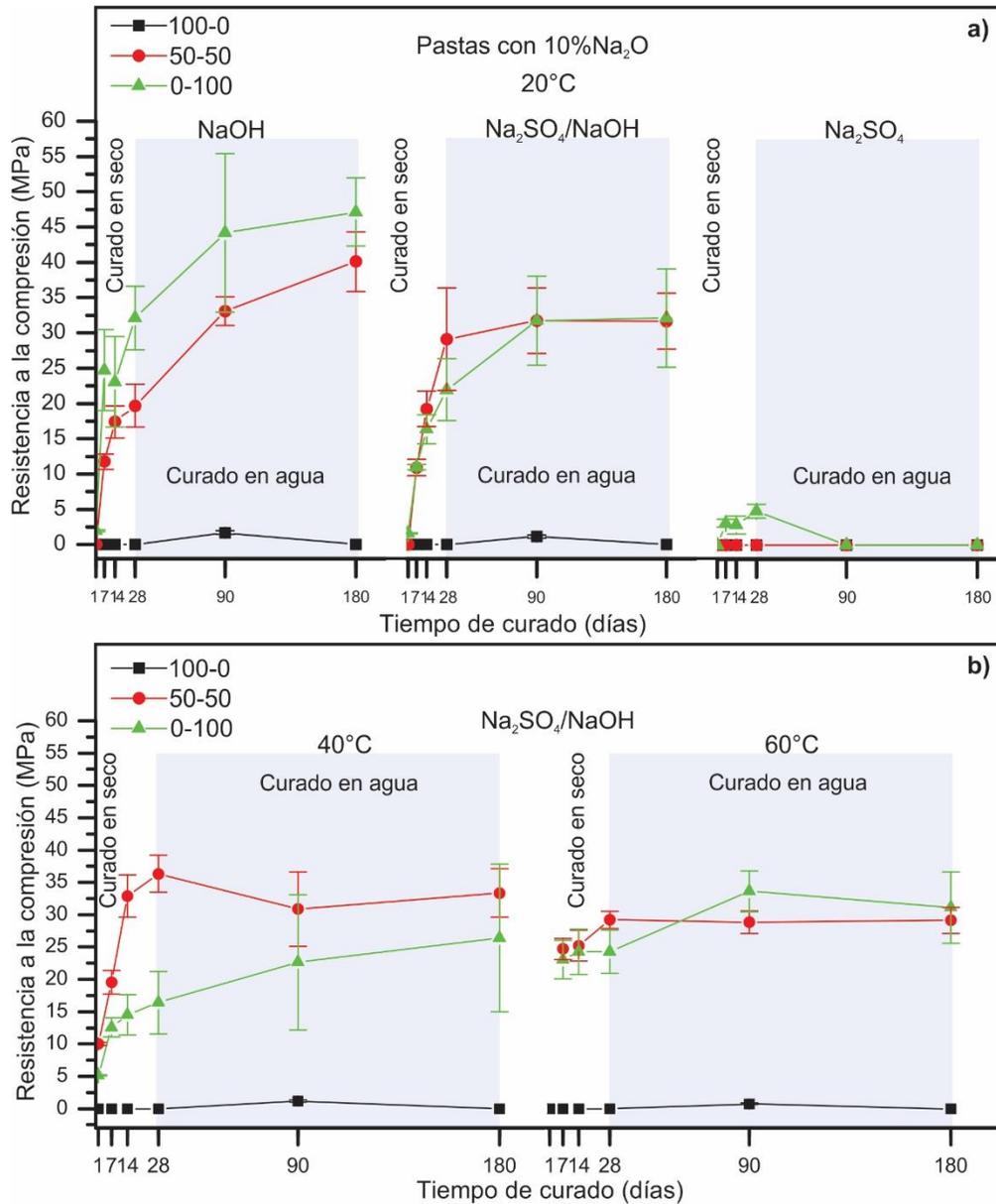


Figura 4-5 RC de pastas activadas con 50% Na₂SO₄/ 50% NaOH en concentraciones de 10% Na₂O inmersas en agua después de 28 días.

En contraste, para las pastas activadas de manera individual (con NaOH o Na₂SO₄) se observa que, las formulaciones con Na₂SO₄ no mantuvieron su RC después de la

inmersión en agua; sin embargo, en las activadas con NaOH, la RC de los sistemas 50-50 y 0-100 presentaron una evolución positiva aún después de la inmersión en agua, lo cual también resulta interesante. Estos resultados sugieren que el uso del Na_2SO_4 como activante alcalino es efectivo solo cuando se usa en combinación con otro activante como el NaOH. En cuanto al NaOH, su uso se ha reportado eficiente para la activación de las cenizas, la formación de fases estables y el desarrollo de propiedades mecánicas [6]; no obstante, como ya se mencionó antes, la obtención de NaOH demanda más costos energéticos y ambientales que la del Na_2SO_4 por lo que la combinación de estos activantes puede ser una alternativa prometedora en la fabricación de geopolímeros.

Adicionalmente, la información de la Figura 4-5 b, muestra que la temperatura de curado de 40 y 60°C no representó un efecto importante sobre la estabilidad de las formulaciones bajo agua, ya que al menos las muestras 50-50 y 0-100 mostraron RC constante durante el periodo de inmersión.

En la Figura 4-6 se presentan los resultados de RC de pastas activadas con 12% Na_2O mediante la mezcla de Na_2SO_4 -NaOH en una relación 1;1 curadas bajo agua después de 28 días curadas en seco a 20, 40 y 60°C. Las pastas 50-50 al igual que las activadas con 10% Na_2O no experimentaron cambios en la RC después de la inmersión en agua independientemente de la temperatura de curado; sin embargo las pastas 0-100 presentaron una caída abrupta de la RC entre 90 y 180 días.

Por último las pastas 100-0 no desarrollaron RC después de la inmersión en agua para ninguna de las temperaturas de curado. La caída abrupta experimentada en los sistemas 0-100 probablemente se deba a la formación e hidratación de carbonatos de sodio detectados previamente por DRX; tales fases pudieron expandirse al contacto con agua agrietando las muestras y afectando seriamente las propiedades mecánicas.

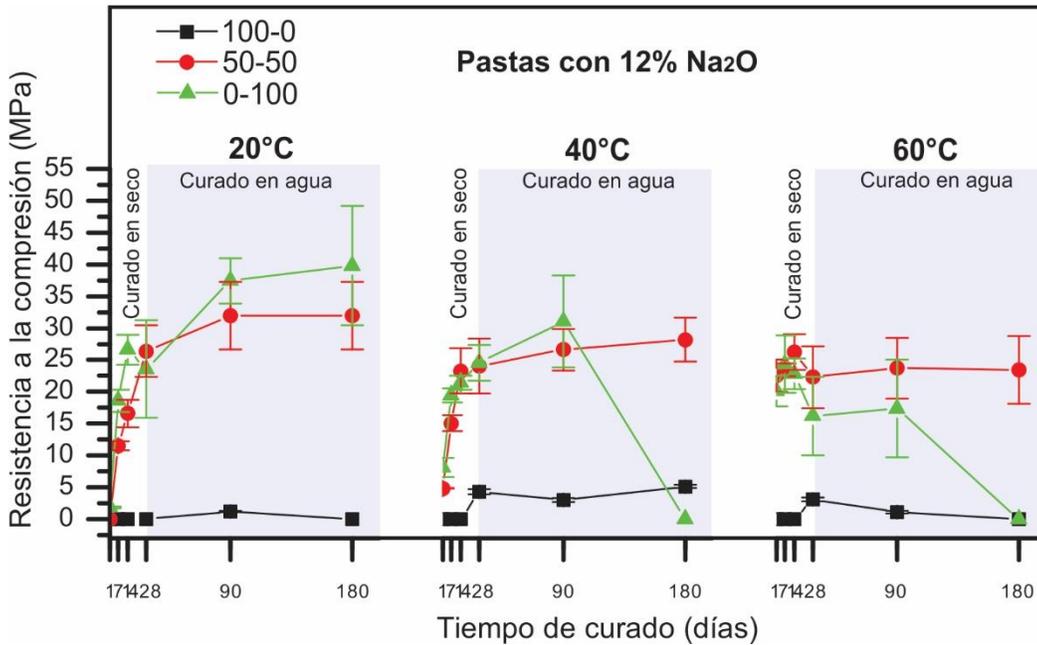


Figura 4-6 RC de pastas activadas con 50% Na₂SO₄/ 50% NaOH en concentración del 12% Na₂O inmersas en agua después de 28 días.

4.2.2.2 Propiedades de morteros sumergidos en agua

La Figura 4-7 muestra la RC de morteros 50-50 con 10% Na₂O y curados a 40°C en condiciones en seco e inmersos en agua. Las muestras analizadas tuvieron una relación agregado:ligante 2:1 y 3:1. Se puede observar que la inmersión en agua en comparación con el curado en seco, favoreció una menor ganancia de RC, sin embargo, la tendencia que tiene el desarrollo de RC es positiva y se mantiene constante después de la inmersión de agua para los morteros con ambas relaciones de agregado:cementante.

De manera similar que lo observado en las pastas de 50-50 activadas con la mezcla de Na₂SO₄-NaOH en relación 1:1, parece ser que la inmersión bajo agua lixivió los álcalis y limitó el progreso de las reacciones. Los resultados, aquí obtenidos evidencian como el curado en seco es más favorable y permite ganancias de RC de 33 y 37 MPa para morteros con relación agregado:ligante de 2:1 y 3:1, repectivamente, contrario a lo observado para las muestras sujetas a inmersión, que presentaron ganancias de RC por debajo de los 15 MPa a 90 días.

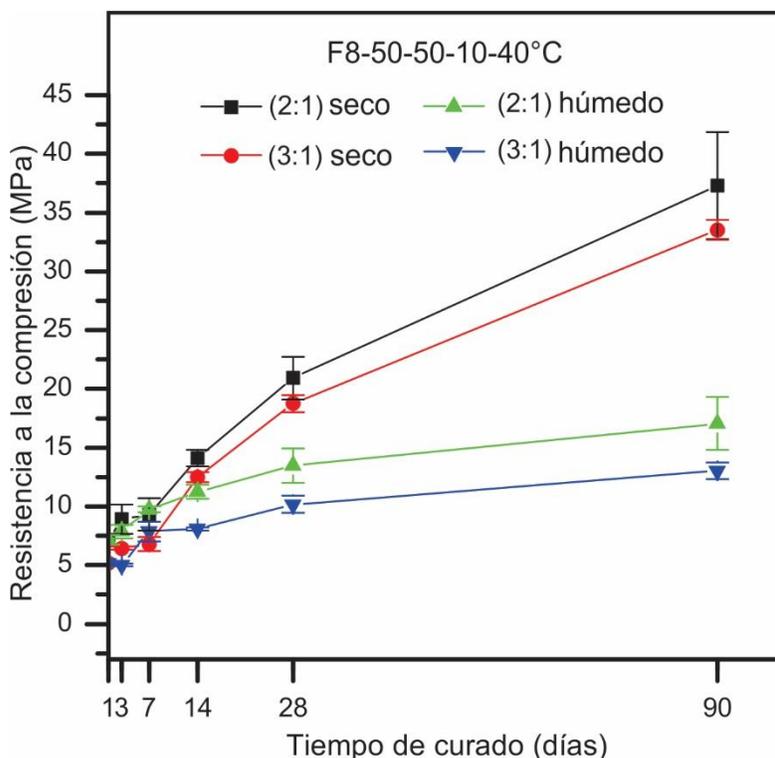


Figura 4-7 Resistencia mecánica en seco y bajo agua del sistema F8-50-50-10% Na₂O-40°C.

4.2.3 Análisis estadístico de datos

Para el análisis estadístico de la información, se utilizó el software comercial MINITAB®. Los datos de RC de pastas a 28 y 90 días se analizaron mediante un análisis de varianza (ANOVA) a fin de conocer los efectos de los factores y sus interacciones sobre la variable dependiente que fue la RC a 28 y 90 días. Para el ANOVA se consideró un nivel de significancia α de 0.05, y el estadístico de prueba fue el valor de p (valor- p); cuando el valor de p es menor que 0.05, el efecto individual o de interacción se considera estadísticamente significativa [79]. Para saber en que niveles los factores son estadísticamente diferentes, se realizó una comparación de medias con la prueba de Tukey, utilizando el mismo nivel de significancia ($\alpha = 0.05$) y el estadístico de prueba valor- p [79].

Los resultados del ANOVA para 28 y 90 días se presentan en la Tabla 4-4. El coeficiente de determinación R^2 fue de 92.30 y 92.63 para 28 y 90 días,

respectivamente; esto indica que los resultados son confiables ya que durante la experimentación se tomaron precauciones para minimizar fuentes de error externo. Se observa que algunos factores e interacciones tienen efecto significativo sobre la RC, y en algunos casos, los efectos cambian en las dos edades estudiadas.

Tabla 4-4 Análisis de varianza (ANOVA) a 28 y 90 días de curado.

Fuente de variación	de GL	Suma de cuadrados		Media cuadrática		Valor-P	
		28 días	90 días	28 días	90 días	28 días	90 días
Modelo	17	10137.10	13907.30	596.30	818.08	0.000	0.000
%CV-F	2	9262.30	12405.60	4631.13	6202.80	0.000	0.000
%Na₂O	1	40.00	51.20	40.04	51.24	0.116	0.120
T (°C)	2	38.10	429.20	19.06	214.61	0.304	0.000
%CV-	2	331.60	282.60	165.80	141.28	0.000	0.002
F*%Na₂O							
%CV-F*T(°C)	4	96.40	113.90	24.10	28.47	0.204	0.250
%Na₂O*T(°C)	2	55.20	156.80	27.59	78.41	0.182	0.028
%CV-	4	313.60	468.00	78.39	117.00	0.002	0.001
F*%Na₂O*T							
Error	54	845.70	1107.10	15.66	20.50		
Total	71	10982.90	15014.40				

4.2.3.1 Efectos individuales y de interacción

El ANOVA indica que el % CV-F tiene un efecto significativo sobre la RC a 28 y 90 días. La prueba Tukey de la Tabla 4-5, para ambas edades de curado presentó diferencias significativas entre cada % CV-F ya que en todos los casos el valor-*p* es inferior a 0.05.

Tabla 4-5 Prueba de Tukey para diferencias de medias.

Diferencia de medias	% CV-F			Temperatura de curado, °C		
	50-0	100-0	100-50	40-20	60-20	60-40
Valor-p RC 28 días	0.000	0.000	0.000	0.893	0.723	0.443
Valor-p RC 90 días	0.001	0.000	0.000	0.788	0.003	0.019

Los efectos se muestran en la Figura 4-8 donde se observa que la combinación 50-50 resultó más favorable para la RC en ambas fechas de curado, y contrario a esto, las formulaciones 100-0 y 0-100 registraron una menor RC. Los resultados sugieren que el uso combinado de cenizas es mejor para formular geopolimeros con alta RC [80]. Es posible que la mezcla de materias primas (CV-F con CV-C) una vez que interactúa con las soluciones alcalinas, genera condiciones adecuadas para el avance de las reacciones y formación de cementos con altas propiedades mecánicas.

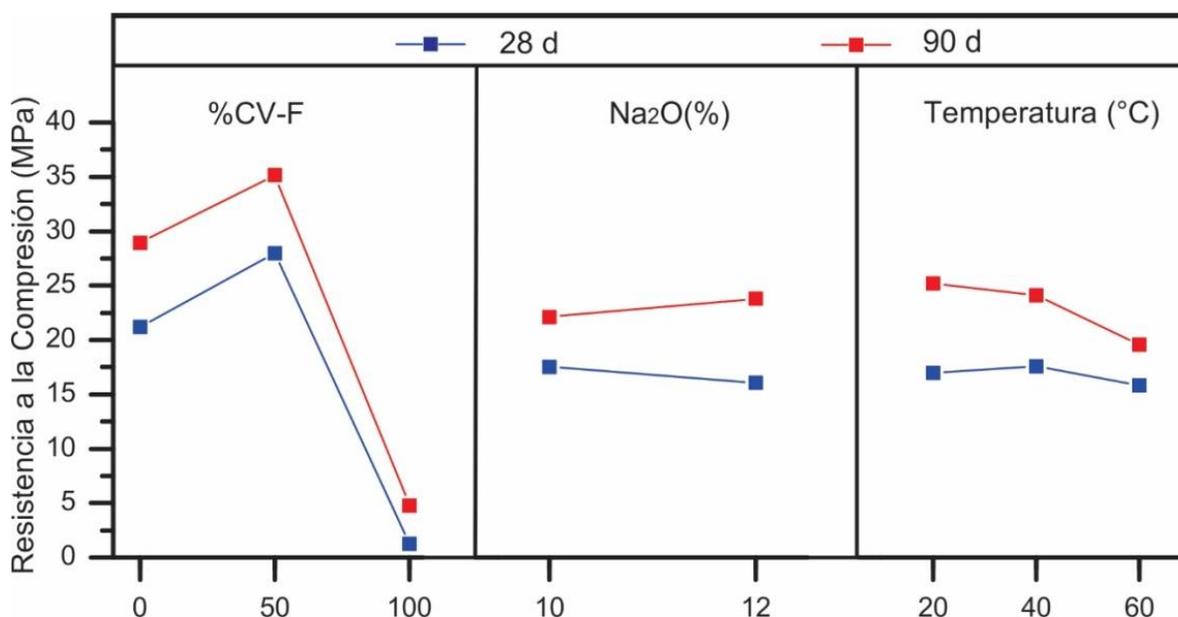


Figura 4-8 Efectos individuales de los factores en la RC.

Sobre el efecto del %Na₂O, el análisis sugiere que no hay diferencias significativas entre las concentraciones estudiadas a 28 días y a 90 días, el incremento de 10 a 12 %Na₂O no representó un aumento significativo de RC. Por lo tanto, adiciones de 10%

Na₂O son más apropiadas para obtener materiales con buena RC a menor costo y con ventajas ambientales [80, 81].

Se observa, también que la temperatura inicial de curado presentó un efecto significativo sobre la RC; a mayor temperatura, (60°C) la RC de pastas fue menor. Esto se debe a que una mayor temperatura de curado, aunque acelera las reacciones y condensación de productos de reacción a edades tempranas, también favorece la rápida evaporación de agua en las mezclas, lo que limita el avance futuro de las reacciones de hidratación, por lo tanto, el curado a 20°C y 40°C resulta ser más apropiado [80, 81].

Por otro lado, las interacciones %CV-F*%Na₂O (binaria) y %CV-F*%Na₂O*T (terciaria) también fueron significativas a 28 y 90 días. Estos resultados confirman que la combinación de cenizas resulta en mayores propiedades mecánicas y reduce la concentración de activante alcalino necesario, en consecuencia, las condiciones óptimas de activación para este estudio son; 50-50, 10% Na₂O y curado a 20°C.

Con base en los resultados de RC y ANOVA, se seleccionaron las formulaciones descritas en la *Tabla 4-6* para su posterior caracterización microestructural por DRX, FT-IR, MEB y RMN.

Tabla 4-6 Sistemas selectos y técnicas empleadas para su caracterización.

Sistema	DRX	FT-IR	MEB	RMN
F7 50-50-10-20°C	**	**	**	*
F8 50-50-10-40°C			*	
F10 50-50-12-20°C	*	*	*	
F13 0-100-10-20°C	**	**	**	*
FD 50-50-10-20°C	*	*	*	
F8M(2:1)50-50-10-40°C			*	
*28 días **28 y 90 días				

4.2.4 Difracción de rayos-X (DRX)

4.2.4.1 Influencia de los precursores

La Figura 4-9 presenta resultados de DRX a 28 y 90 días de curado de los sistemas 50-50-10-20°C (F7) y 0-100-10-20°C (F13). Como referencia se agregaron los espectros correspondientes a las materias primas (CV-F y CV-C).

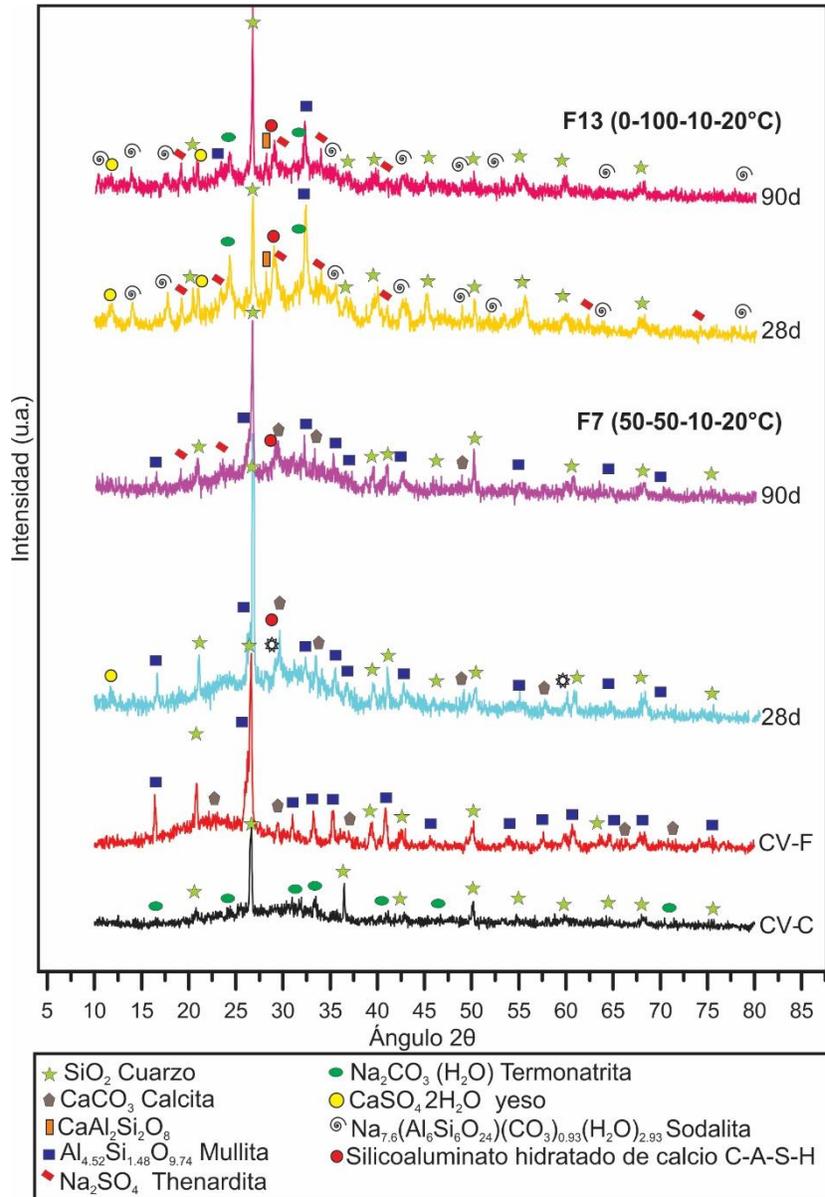


Figura 4-9 Patrones de DRX de pastas 0-100-10-20°C y 50-50-10-20°C.

Posterior a la activación alcalina se notó un efecto significativo de las materias primas sobre el tipo de productos formados. Comparando los patrones de DRX de los sistemas F7 y F13 con las materias primas, se observó que los patrones de 0-100-10-20°C y 50-50-10-20°C presentan la remanencia de reflexiones características de cuarzo (#PDF: 033-1161), mullita (#PDF: 079-1457) y calcita (#PDF: 005-0586). Esto sugiere que dichas fases no participaron en las reacciones de hidratación, y probablemente, solo actuaron como fases de relleno en las microestructuras formadas.

En contraste, los productos de reacción observados después de las reacciones de geopolimerización son de naturaleza amorfa, como se nota por el halo entre 15 y 40° (2 θ), la posición del halo amorfo indica que los productos son del tipo silicoaluminato [39, 82]. El desplazamiento del halo amorfo hacia ángulos superiores con respecto a las materias primas y el aumento en el área bajo la curva, sugieren la formación de nuevos productos de reacción de naturaleza distinta de aquellos presentes en las materias primas.

En ambos sistemas, se detectó la aparición del pico característico del C-(A)-S-H (silicoaluminato hidratado de calcio) en 29° 2 θ [83-85], de estequiometría no definida (similar a la Tobermorita #PDF: 00-029-0329). Esto podría estar asociado a los altos niveles de resistencia mecánica desarrollados por las formulaciones, ya que dicho gel es el responsable principal de la RC en cemento Portland y cementos activados alcalinamente [86-88]. Es importante mencionar que la presencia del CaCO₃ [29.07°(2 θ)] se sobrepone con el C-(A)-S-H [29.57°(2 θ)], ya que estos cementos son propensos a carbonatación. En los patrones de DRX es difícil distinguir el pico de reflexión correspondiente a cada fase, debido al espesor de la línea. Sin embargo el nivel de RC presentado por los sistemas, sugiere una mayor presencia de C-(A)-S-H [89]. Para formulaciones similares (cementos a base de CV-F), otros estudios han sugerido también la formación de N-A-S-H [86-88], sin embargo, por su naturaleza amorfa, su caracterización es difícil, por lo que no se descarta, que para la formulación

50-50-10-20°C, el principal producto de reacción pueda ser un gel complejo del tipo C,N-(A)-S-H [90].

La presencia de Na₂SO₄ en los patrones de DRX, sugiere que no todo el Na₂SO₄ suministrado como agente activante, participó en los procesos de reacción, es posible que alguna fracción precipitó intermezclado con los productos de reacción.

Para el sistema 0-100-10-20°C se observó la formación de dos tipos de zeolitas, un polisilicoaluminato de sodio CaAl₂Si₂O₆ y sodalita: otros estudios [40, 54] de geopolimeros de CV activada con NaOH y con Na₂SO₄ también han reportado la formación de estas fases.

Adicionalmente, se detectó la formación de yeso (CaSO₄.2H₂O) debido a que los sulfatos presentes en el activante reaccionaron con iones Ca²⁺ liberados por las materias primas durante su disolución. Se ha reportado que la formación de yeso, contribuye al aumento de la RC en sistemas de cemento Portland, por lo que no se descarta que en sistemas activados alcalinamente, como los de este estudio, también el efecto sea similar [40].

4.2.4.2 Influencia de la concentración del activante alcalino

Para determinar las diferencias en los productos de reacción debidas a la concentración del activante alcalino se compararon los sistemas 50-50-10-20°C (F7) y 50-50-12-20°C (F10) a 28 días de curado; los patrones de DRX se muestran en Figura 4-10.

De manera similar a lo discutido anteriormente, se observaron algunas fases cristalinas remanentes de cuarzo (#PDF: 033-1161), mullita (#PDF: 079-1457) y calcita (#PDF: 005-0586). También, se observó la presencia de un halo amorfo entre 15-40° (2θ) que corresponde a la formación de nuevos productos de reacción con estructura amorfa y del tipo N,C-A-S-H.

Es evidente que el aumento en la concentración de Na₂O de 10 a 12% propició mayor formación de sodalita (#PDF: 089-9099) que como se mencionó, es una fase zeolítica

cuya contribución a las propiedades mecánicas no ha sido bien definida. Por otro lado, una mayor concentración de Na_2O implica mayor presencia de sulfato de sodio en el sistema, lo que probablemente favoreció la precipitación de Na_2SO_4 sin reaccionar en la microestructura del geopolímero F10. La formación de estos productos, posiblemente retardó el desarrollo de la RC, de manera similar como otros estudios han reportado [54] [75].

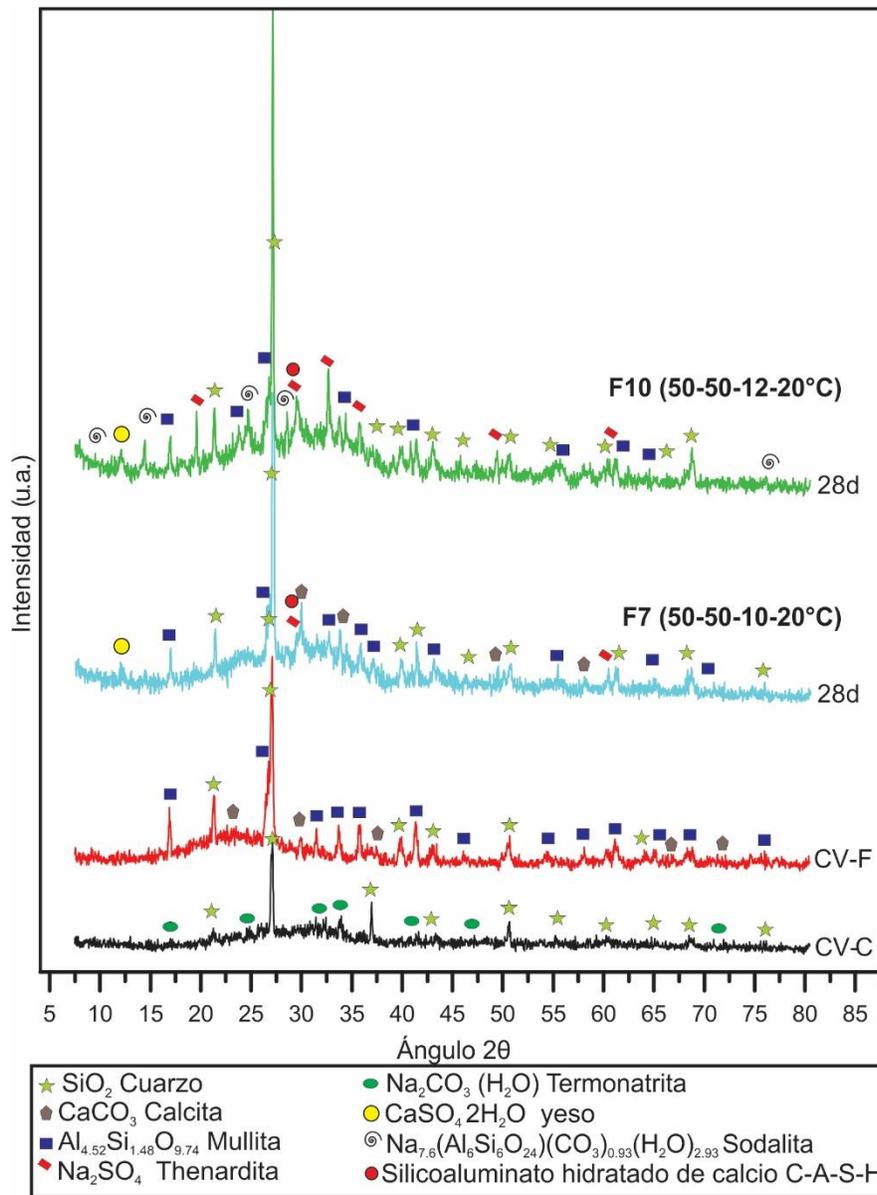


Figura 4-10 Resultados de DRX de pastas 50-50 con 10 y 12% Na_2O curadas a 20°C .

4.2.4.3 Influencia del tipo de activador alcalino

Las diferencias en los productos de reacción debidas al tipo de activante alcalino se analizaron comparando los sistemas 50-50-10-20°C (F7) y (FD) 50-50-10-20°C a 28 días de curado como se muestra en la Figura 4-11.

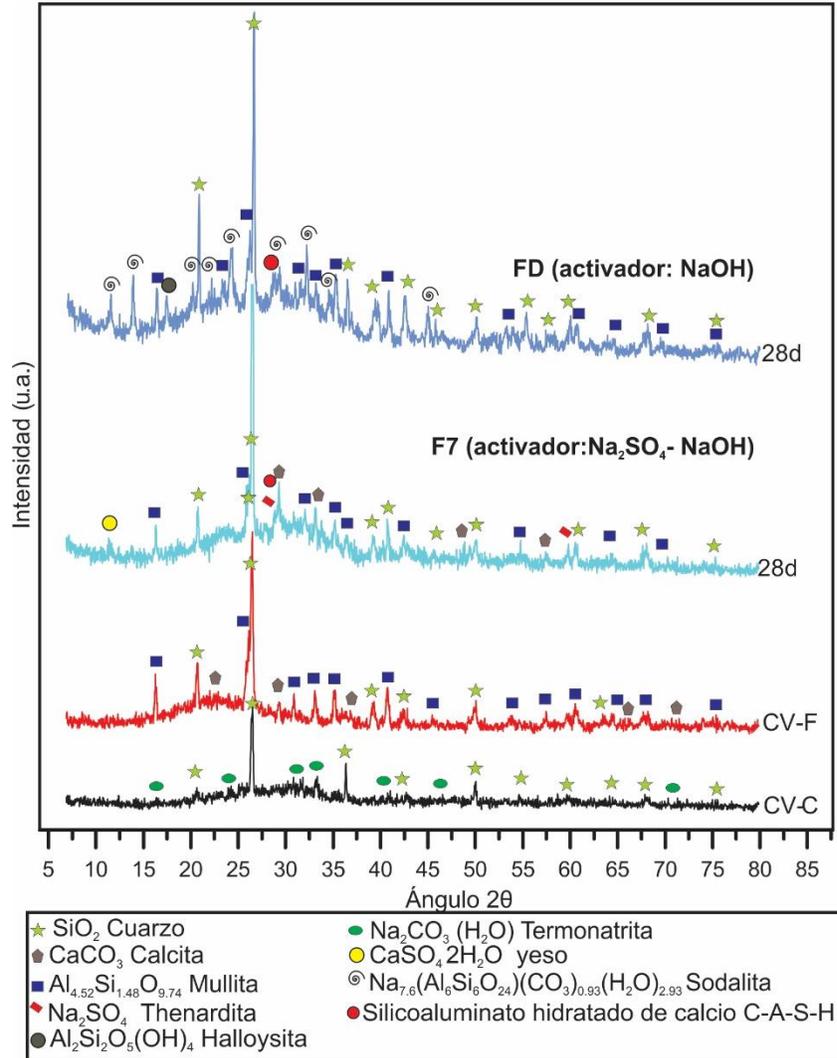


Figura 4-11 Resultados de DRX de pastas 50-50-10-20°C curadas activadas con NaOH y con la mezcla Na₂SO₄-NaOH.

La formulación F7 se activo con la mezcla Na₂SO₄ -NaOH con relación 1:1, mientras que en el sistema FD se utilizó solo NaOH. Ambas formulaciones presentan productos de reacción principalmente amorfos denotados por el halo entre 15 y 40° 2θ y algunas

fases remanentes de cuarzo, calcita y mullita. En $29^\circ 2\theta$ se observa la presencia de C-(A)-S-H y de otras fases como yeso y sulfato de sodio anhidro. Es interesante observar, que a diferencia de la activación con la combinación binaria $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaOH}$, el uso de NaOH de forma individual, promovió una intensa formación de sodalita y en menor grado de halloysita (#PDF:96-101-1247) limitando la formación de C-(A)-S-H y por consecuencia el desarrollo de RC. Por el contrario, en el sistema F7, probablemente el yeso interactuó con el gel C-A-S-H favoreciendo el rápido desarrollo de las reacciones y aumento de resistencia a la compresión.

4.2.5 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

La técnica se empleó para estudiar diferencias estructurales en los productos de formulaciones que presentaron alta RC. Se analizaron los sistemas F7, F10 y F13 para determinar las diferencias debidas a la proporción del tipo de CV, a la concentración del activante y al tipo de activante alcalino. Las muestras caracterizadas fueron aquellas con 28 y 90 días de curado. La interpretación de los espectros obtenidos se basó en los datos de la Tabla 4-7 donde se presentan las vibraciones principales que exhiben los materiales geopoliméricos.

Tabla 4-7 Vibraciones de enlace principales de FT-IR en materiales geopoliméricos.

Longitud de onda (cm-1)	Designación	Tipo de vibración	Referencia
3625-3166	I	Tensión -OH	[67, 91]
1687-1583	II	Enlace H-O-H	[67, 91, 92]
1466-1358	III	Tensión O-C-O	[68, 82, 91, 93]
1187-1125	IV	Tensión asimétrica O-S-O	[68]
1125-832	V	Tensión asimétrica Si-O-Si, Si-O-Al	[70, 82]
831-775	VI	Tensión simétrica Si-O-Si	[66, 70, 82]
775-625	VII	Tensión simétrica Si-O-Si	[66, 68, 70, 93]
625-568	VIII	Tensión simétrica Al-O-Si	[65-68]

4.2.5.1 Influencia de los precursores

La *Figura 4-12* muestra espectros de FT-IR de los sistemas 50-50-10-20°C (F7) y 0-100-10-20°C (F13) a 28 y 90 días de curado; los espectros correspondientes a la CV-F y CV-C se muestran con fines comparativos. Los rangos de las bandas se identifican con números I-VIII en base a la tabla anterior.

Se observan claras diferencias entre los espectros de los geopolímeros y las materias primas (CV-F y CV-C). En todas las muestras de geopolímeros aparecieron nuevas bandas como resultado de la activación alcalina.

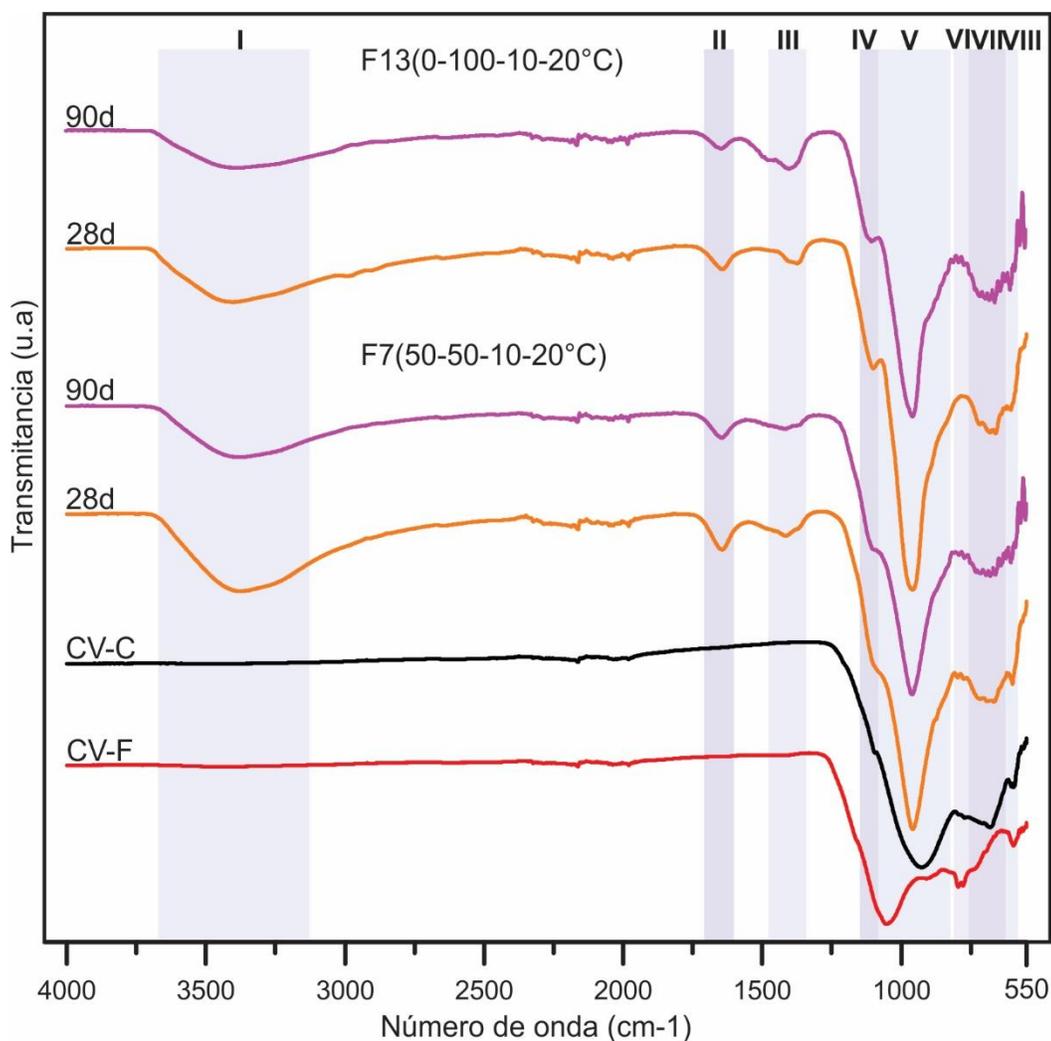


Figura 4-12 Espectros FT-IR de sistemas elaborados con 50-50 y 0-100, ambas activadas con 10% Na₂O (Na₂SO₄-NaOH) y curadas a 20°C.

Las bandas I y II, ubicadas entre $3625\text{-}3166\text{ cm}^{-1}$ y $1687\text{-}1583\text{ cm}^{-1}$ corresponden a vibraciones del tipo O-H [67, 91], y H-O-H [70, 82, 91], respectivamente. Ambas bandas representan la presencia de agua enlazada químicamente en los productos de reacción (N,C-A-S-H) y absorbida en los poros de la microestructura [68, 92]. Es importante mencionar que en el rango de $2250\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ se muestra una ligera discontinuidad en la línea de los espectros que no se pudo asociar a algún grupo funcional específico presente en los productos de reacción, sin embargo, es probable que las señales observadas se deban a una posible interferencia generada por humedad y CO_2 del ambiente ya que no se utilizaron condiciones especiales de atmósfera controlada para los análisis.

La banda III en $1466\text{-}1358\text{ cm}^{-1}$ corresponde a vibraciones de tensión asimétrica O-C-O de los grupos CO_3^{2-} [68] sugiriendo la presencia de CaCO_3 o Na_2CO_3 . Probablemente, algunos iones de Ca^{2+} y Na^+ que no se incorporaron en la estructura de los productos de reacción, reaccionaron con el CO_2 del ambiente para formar los carbonatos observados previamente por DRX [82, 91, 93]. Para F13 la intensidad de las bandas fue mayor que en F7, indicando una mayor carbonatación en F13; dicha carbonatación puede comprometer la durabilidad de los sistemas y justifica la menor RC de la formulación F13. Estos resultados, muestran ventajas, en términos de durabilidad del uso de composites 50-50 sobre los sistemas simples 100-0 y 0-100; al parecer los primeros son menos susceptibles a carbonatación.

La banda IV en $1187\text{-}1125\text{ cm}^{-1}$ corresponde a enlaces de tensión asimétrica O-S-O de los grupos sulfatos SO_4^{2-} [68] incorporados en la fracción de Na_2SO_4 que no reaccionó y en el yeso formado, lo que fue más notable para F13. Dichas fases son solubles en agua y no aportan favorablemente a la RC, lo que también puede explicar la mayor RC del sistema F7 sobre el F13.

La banda V en $1125\text{-}832\text{ cm}^{-1}$ representa enlaces Si-O-Si y Si-O-Al [70, 82]. En las pastas, los picos en la banda V se asocian con superposiciones de los geles N-A-S-H y C-A-S-H, así como del silicoaluminato residual de las materias primas que aún no han reaccionado. Se puede observar una diferencia entre la posición de los picos de

los sistemas con respecto a las materias primas. Esto sugiere cambios estructurales relacionados con la formación de nuevas estructuras tridimensionales amorfas del tipo N,C-A-S-H [66, 67].

Finalmente, las bandas VI, VII y VIII en $831\text{-}775\text{ cm}^{-1}$, $775\text{-}625\text{ cm}^{-1}$ y $625\text{-}568\text{ cm}^{-1}$, respectivamente, se asocian a los enlaces Si-O-Si de las fases cristalinas. Las dos primeras corresponden al cuarzo [70, 93], y la última, a tensiones simétricas Al-O-Si presentes en la mullita [67, 91, 93].

4.2.5.2 Influencia de la concentración del activante alcalino

La Figura 4-13 muestra los espectros de FT-IR de los sistemas F7 (50-50-10-20°C) y F10 (50-50-12-20°C) a 28 días de curado. La descripción detallada de cada una de las bandas se realizó en la sección anterior, por lo que en esta sección solo se discutirá sobre las principales diferencias debidas a la concentración del activador.

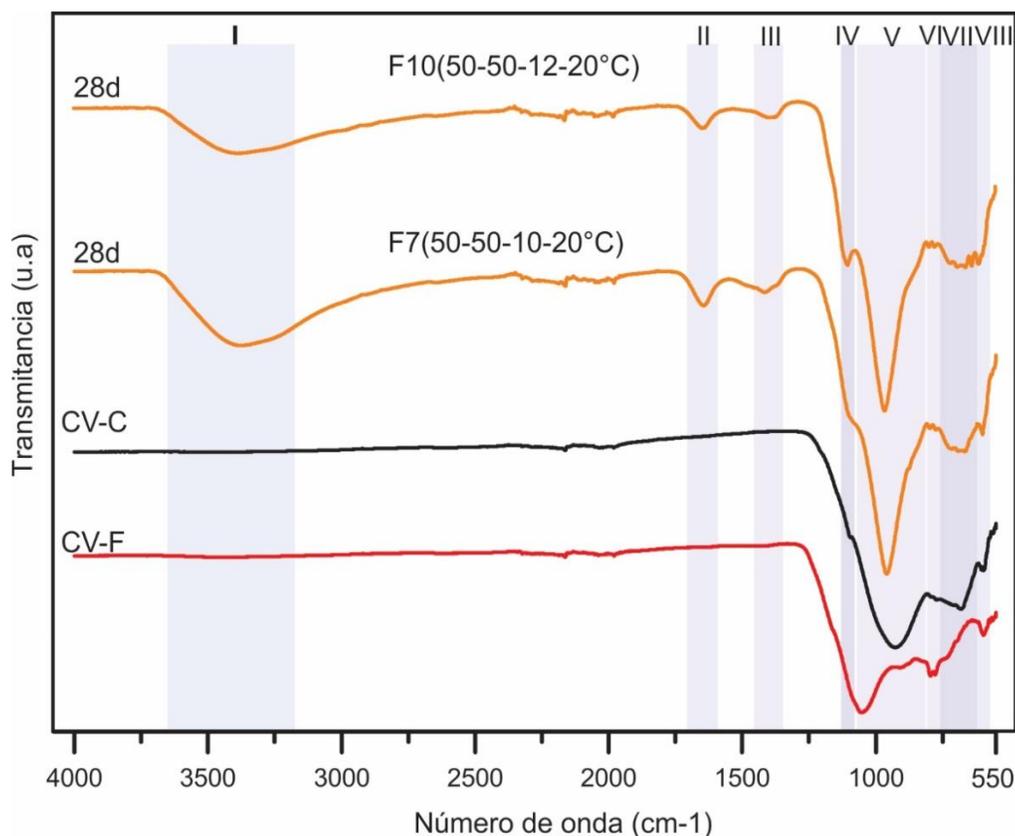


Figura 4-13 Espectros de FT-IR de sistemas 50-50 curados a 20°C con 10 y 12% Na_2O .

La intensidad y ubicación de los picos de las bandas I, II, III, V, VI, VII y VIII en el sistema F10 son iguales que en el sistema F7. Sin embargo, se observa una marcada diferencia en la intensidad de la banda IV en $1187-1125\text{ cm}^{-1}$. Como se mencionó, la banda corresponde a grupos SO_4^{2-} [68], por lo tanto, el sistema F10 con 12% Na_2O fue más susceptible a la condensación de Na_2SO_4 , y yeso. Estas fases son solubles en agua, y la primera no beneficia el desarrollo de la RC. En contraste, la activación con 10% Na_2O fue favorable para la formación de microestructuras con alta RC y estables bajo agua [6].

4.2.5.3 Influencia del tipo de activador alcalino

La Figura 4-14 presenta espectros de la muestra F7 (50-50-10-20°C) y de la pasta de referencia FD (50-50-10-20°C) activados con la combinación $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaOH}$ y NaOH respectivamente.

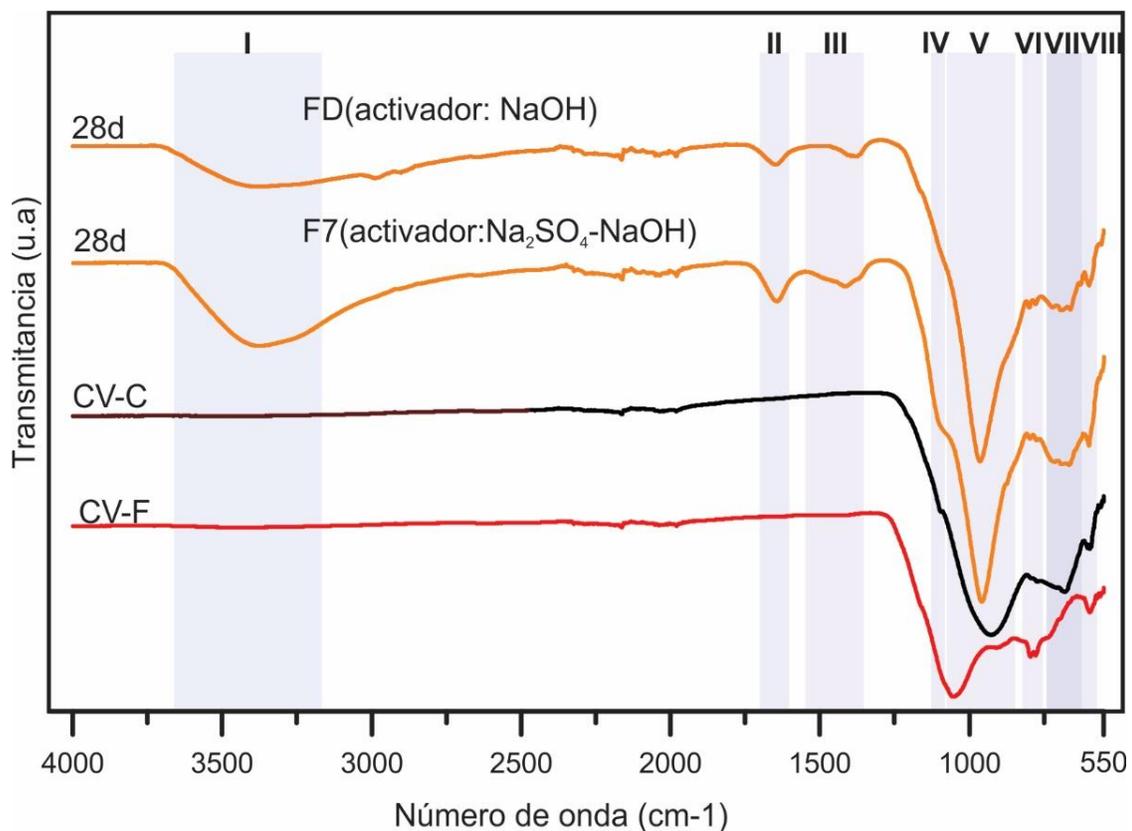


Figura 4-14 Espectros de FT-IR de las pastas 50-50 con 10% Na_2O activadas con $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaOH}$ e NaOH .

La intensidad y las características de las bandas fue muy similar entre los sistemas y la principal diferencia se observó nuevamente en la banda IV entre $1187-1125\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a los grupos SO_4^{2-} [68]. Para la formulación F7 se observa una ligera banda en la región señalada como IV, mientras que en el sistema FD no se observa debido a la ausencia de Na_2SO_4 en el sistema, lo que imposibilitó la formación de yeso tal como se observó previamente por DRX ya que en este sistema la activación se realizó solamente con NaOH. Mientras tanto, la mayor RC de F7 se atribuye al efecto benéfico ocasionado por la interacción del yeso formado con el N,C-A-S-H. Estos resultados muestran la ventaja, de usar los activantes en forma combinada Na_2SO_4 -NaOH más que individual.

4.2.6 Microscopia electrónica de barrido (MEB/EDS)

El análisis microestructural se realizó mediante imágenes por electrones retrodispersados obtenidas a 500 x. Adicionalmente, se realizaron 30 análisis puntuales por EDS para cada muestra.

A continuación se describe la nomenclatura utilizada para identificar las zonas en las microestructuras:

PPR= partículas parcialmente reaccionadas

PSR= partículas sin reaccionar

MC= matriz cementante

ADR= anillos de reacción

G= grietas

4.2.6.1 Influencia de los precursores

En la Figura 4-15 se muestran las micrografías a 500 x de sistemas selectos a 28 días de curado para analizar los cambios microestructurales debidos a la proporción de los precursores, para lo cual, se compararon los sistemas F7 (50-50-10-20°C) y F13 (0-100-10-20°C). En ambos sistemas, se observan partículas de CV sin reaccionar (PSR), otras parcialmente reaccionadas (PPR) con anillos de reacción (ADR) distribuidas en una matriz cementante (MC) densa y homogénea. En el sistema F7 se observa una matriz más densa con algunas grietas (G) ocasionadas posiblemente durante el

secado de las muestras en la columna del microscopio, mientras que en el sistema F13 se observan poros distribuidos en toda la matriz.

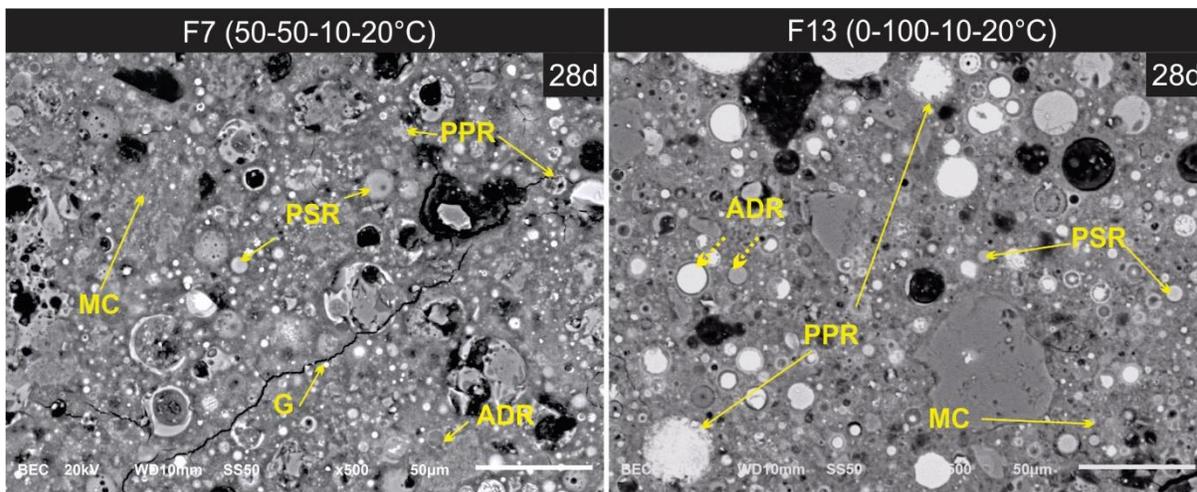


Figura 4-15 Micrografías de sistemas selectos para diferenciar cambios microestructurales debidos a la proporción de los precursores (F7-F13)

De acuerdo con los análisis de EDS, las PSR pueden corresponder a fases de cuarzo y mullita, así como a fases con alto contenido de hierro, que es denotado por su alto brillo [89]; aunque estas últimas no se encontraron por DRX debido a su bajo porcentaje. Las PPR sugieren que los procesos de disolución y formación de nuevos productos de reacción continúan lo que explica el continuo desarrollo de la RC con el tiempo de curado. Tales procesos de disolución se evidencian por la formación de anillos de reacción, que de acuerdo a algunos autores, ocurren por mecanismo de disolución en estado sólido [38]. La formación de la matriz de productos de reacción evidencia que la activación de las cenizas con la mezcla de $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaOH}$ promovió la disolución de sus fases amorfas y la formación de fases cementantes. La mayor densidad observada en la matriz de tonalidad gris de ligante F7 puede estar relacionada con las propiedades mecánicas más altas observadas en ese sistema.

La Figura 4-16 presenta los resultados de espectroscopía por energía dispersiva de rayos X (EDS) de los sistemas F7 y F13 a 28 y 90 días de curado. Por cada sistema, se tomaron 30 análisis puntuales de manera aleatoria en la matriz de productos de reacción. La composición de los productos de reacción se muestra en diagramas

ternarios en términos de % atómico porcentajes y considerando los elementos Si-Ca-Al y S-Ca-Al que se encuentran mayoritariamente presentes en los productos de reacción. En el diagrama Si-Ca-Al a 28 días, se observa que los productos de reacción en ambos sistemas tienen una composición similar de Al; sin embargo, el F7 es más rico en Si que el F13, mientras que este último es más rico en Ca. Las diferencias composicionales se hacen más evidentes a 90 días de curado ya que los puntos presentan mayor enriquecimiento de Ca, lo que sugiere un avance significativo de las reacciones de hidratación. Esto se comprueba también por el desplazamiento en la composición química de los productos de reacción con respecto a las materias primas. En lo que corresponde a los diagramas S-Ca-Al se observa que a 28 días el sistema F7 es más rico en S que el sistema F13; pero a 90 días tales diferencias son menos apreciables.

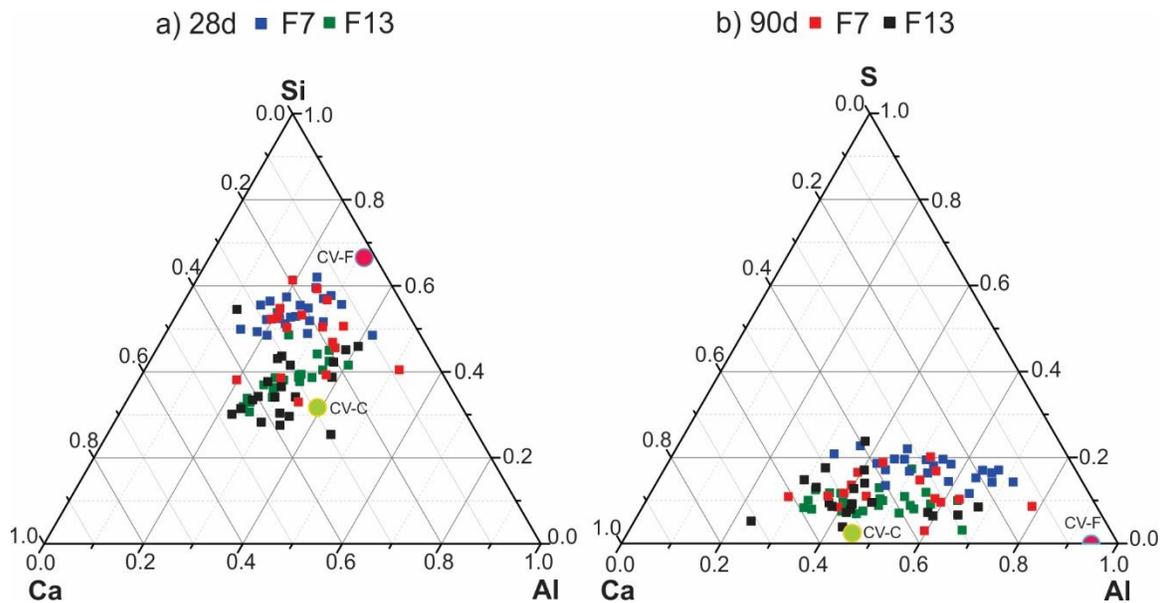
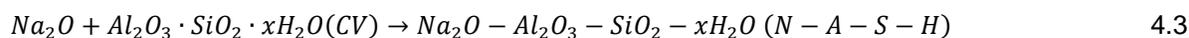
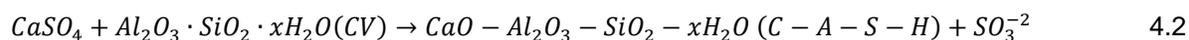


Figura 4-16 Composición química en % atómico de los productos de reacción de los sistemas F7 y F13 a 28 y 90 días de curado.

Con base en la composición química de los resultados por EDS, los productos de reacción pueden corresponder a geles del tipo N-A-S-H y C-A-S-H, las cuales, son las fases cementantes comúnmente reportadas en cementos a base de CV activada por alcalís [11, 70]. Dichos geles coexisten y están compuestos principalmente de Si, Al,

Ca y Na y son los responsables del desarrollo de propiedades mecánicas en esos sistemas. Las diferencias composicionales sugieren que a 28 días de curado, en el sistema F7 se formó una mayor cantidad de gel N-A-S-H, mientras que en el sistema F13, probablemente, se formó una mayor cantidad de gel C-A-S-H. No obstante, con el incremento del tiempo de curado, los procesos de disolución y la formación de nuevos productos de reacción continúan haciendo estas diferencias menos evidentes quizá debido a que ambos productos interactúan formando un producto más complejo del tipo N,C-A-S-H. Por otra parte, los cambios composicionales en la cantidad de azufre (S) en los productos de reacción que experimentó el sistema F7 entre 28 y 90 días pueden estar relacionado con las reacciones entre los sulfatos de sodio y calcio con los silicatos de calcio y silicoaluminatos de los precursores de acuerdo con las siguientes reacciones:



Las ecuaciones anteriores muestran que el yeso, inicialmente presente en la matriz cementante, puede promover la disolución de los silicoaluminatos en las partículas de las cenizas y la formación de gel C-A-S-H. Por esta razón, el contenido de azufre en la matriz disminuye a 90 días de curado; tales resultados son congruentes con lo analizado por DRX.

4.2.6.2 Influencia de la concentración del activante alcalino

En la Figura 4-17 se muestran las micrografías a 500 x de sistemas selectos a 28 días de curado para analizar los cambios microestructurales debidos la concentración del activante, para lo cual, se compararon los sistemas F7 (50-50-20°C) con 10% Na₂O, y F10 (50-50-20°C) con 12% Na₂O. Para la formulación F10, al igual que para F7, se observa la presencia de PSR, PPR, ADR y una MC de tonalidad gris más oscuro con la presencia de algunas grietas. La tonalidad más oscura de la MC en F10 sugiere una matriz con menor densidad, relacionada con una mayor porosidad debido a que

se reduce el número atómico promedio [89]. Una mayor porosidad explica la RC más baja del sistema F10 (26 MPa a 28 días) con respecto al ligante F7 (30MPa a 28 días). Probablemente, una mayor concentración de activante aceleró la disolución de especies de Si y Al de las materias primas a edades tempranas de curado, lo que pudo reducir el pH en el sistema. Esto quizás limitó la condensación futura de productos de reacción resultando en una microestructura porosa. Para aplicaciones tecnológicas, la porosidad asociada a los materiales cementantes, se puede asociar con una menor conductividad térmica de los elementos estructurales de una construcción, por lo que la aplicación de estos materiales puede presentar ventajas en el consumo energético de edificaciones en comparación con materiales de mayor densidad.

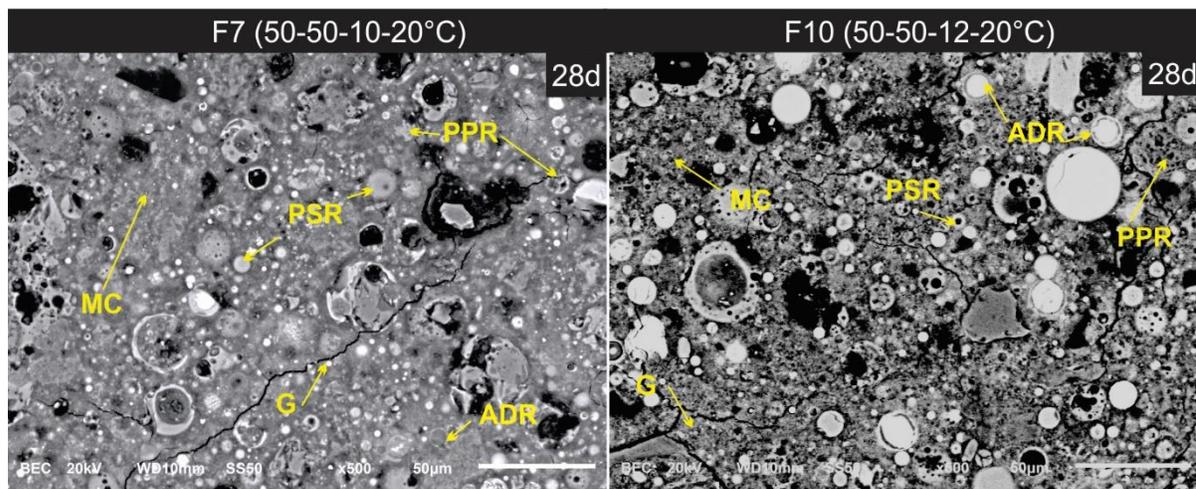


Figura 4-17 Micrográficas de sistemas selectos para diferenciar cambios microestructurales debidos a la concentración del activante (F7-F10)

La Figura 4-18 presenta los diagramas ternarios en términos de Si-Ca-Al y S-Ca-Al para las muestras F7 y F10 a 28 días de curado. En el diagrama Si-Ca-Al, se observa que ambos sistemas presentan productos de reacción con una composición de Si y Ca similares, sin embargo, el sistema F10 presenta productos de reacción más ricos en Al lo que se puede asociar a la formación de sulfoaluminatos de calcio (etringita) sin embargo tales fases no se detectaron por DRX. Considerando el diagrama S-Ca-Al, los sistemas no presentan cambios composicionales substanciales en relación al contenido de azufre, pero si presentan una amplia variabilidad en el contenido de Al.

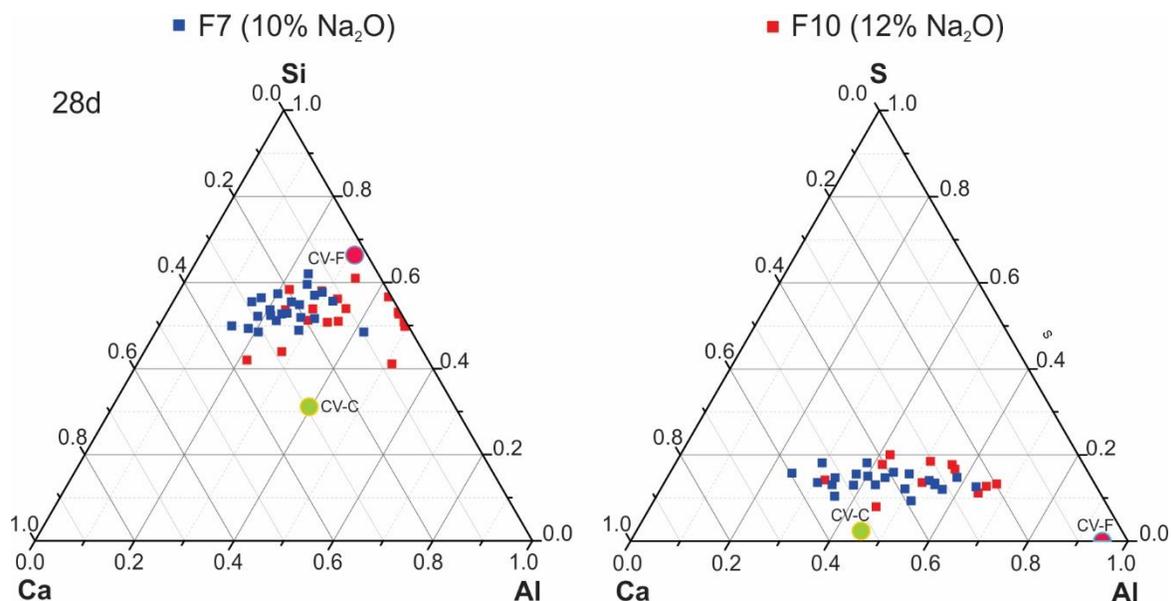


Figura 4-18 Composición química en % atómico de los productos de reacción de los sistemas F7 y F10 a 28 días de curado.

Los resultados observados sugieren la presencia de geles del tipo N,C-A-S-H intermezclado con otras fases ricas en Al y S. Esto se explica debido a que ambos sistemas fueron elaborados con la misma proporción de cenizas y de activantes. El análisis por EDS indicó que la relación Si/Al para los sistemas F7 y F10 fue de 1.60 y 1.10, respectivamente. De acuerdo con algunos estudios previos [94, 95], el incremento de la relación Si/Al en sistemas geopoliméricos incrementa las propiedades mecánicas debido al aumento de enlaces Si-O-Si. Probablemente por esta razón la formulación F7 desarrolló la mayor RC.

4.2.6.3 Influencia del tipo de activador alcalino

En la Figura 4-19 se muestran micrografías a 500 x de sistemas selectos a 28 días de curado para analizar las diferencias microestructurales debidas al tipo de activante alcalino. Para el análisis, se comparan la pasta F7, activada con la mezcla Na₂SO₄-NaOH y la pasta de referencia FD, activada con NaOH. Para ambas formulaciones, se observa la presencia de PSR, PPR, ADR y una MC de una tonalidad gris clara. Es

interesante observar que aunque el uso de ambos activantes resultó en la formación de microestructuras con alta RC, la formulación FD con NaOH muestra mayor porosidad y agrietamiento que F7, sugiriendo que la activación de las materias primas con la mezcla $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaOH}$ es más favorable. Esto se demuestra con el valor de RC a 28 días del sistema F7 que fue 50% mayor que lo observado para FD.

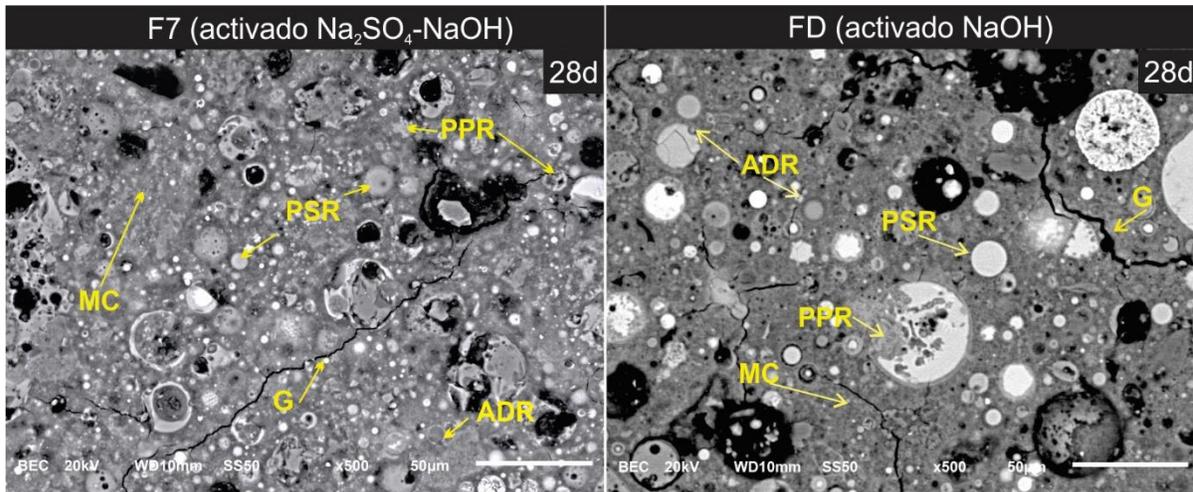


Figura 4-19 Micrografías de sistemas selectos para diferenciar cambios microestructurales debidos al tipo de activante (F7-FD).

En la Figura 4-20 se muestran los diagramas ternarios de Si-Ca-Al y S-Ca-Al para F7 y FD a 28 días. Considerando el diagrama ternario Si-Ca-Al, la composición química de los productos de reacción para ambas formulaciones es en promedio de 55% Si-20% Ca y 25% Al, sin embargo la formulación FD muestra mayor contenido de Al. Esto último sugiere que el NaOH usado como agente activante, es más efectivo para romper los enlaces Al-O-Al contenidos en las diferentes fases de las materias primas, sin embargo esto no necesariamente implica la formación de productos de reacción con RC superior a aquellos condensados en el ligante F7.

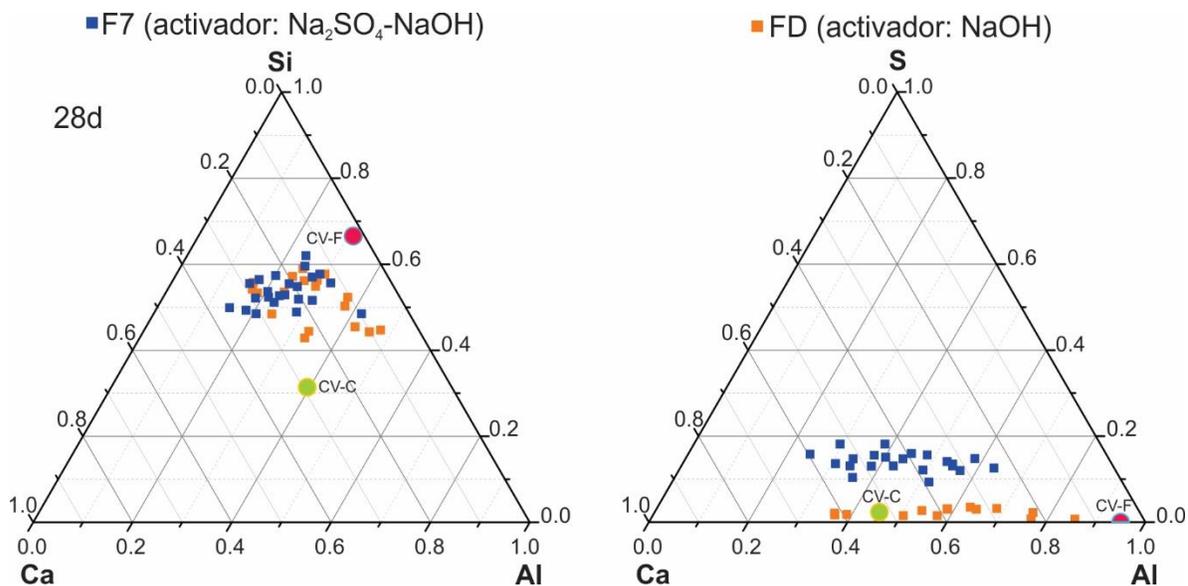


Figura 4-20 Composición química en % atómico de los productos de reacción de los sistemas F7 y FD a 28 días de curado.

Lo antes mencionado se confirma mejor en el diagrama S-Ca-Al en donde la composición química de FD, muestra mayor tendencia hacia el apice de Al y la de F7 presenta un mayor contenido de azúfre posiblemente debido a la condensación de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) que también contribuye a la RC. Como se discutió en las ecuaciones 4.1-4.3, el Na_2SO_4 del activante reacciona con el CaO de las materias primas y forma CaSO_4 y Na_2O ; estos luego reaccionan con el silicoaluminato de las materias primas y promueven la formación de C-A-S-H y N-A-S-H, respectivamente, posiblemente intermezclados. Estos productos de reacción son responsables de las propiedades mecánicas, razón por la cual, la RC del sistema F7 fue significativamente superior que la de FD; esto confirma nuevamente el beneficio de utilizar la mezcla Na_2SO_4 -NaOH para la activación de las materias primas (CV-F y CV-C).

4.2.6.4 Efecto de la adición de agregado en la microestructura de morteros 2:1

La Figura 4-21 presenta microestructuras de la pasta y mortero del sistema F8 (50-50-10-40°C) con relación agregado:ligante de 2:1. Se puede observar que los productos de reacción de la matriz cementante en el mortero son similares a los de la pasta; conformados de una matriz de tonalidad gris claro que alberga partículas de gran

tamaño de agregado, PSR, PPR, ADR y poros. Los productos de reacción corresponden principalmente a un gel del tipo N,C-A-S-H y la interfaz agregado-matriz cementante es homogénea y densa. No se observan defectos en la zona interfacial, lo que se refleja en la RC de este sistema. Tales resultados son prometedores para aplicaciones en la industria de la construcción.

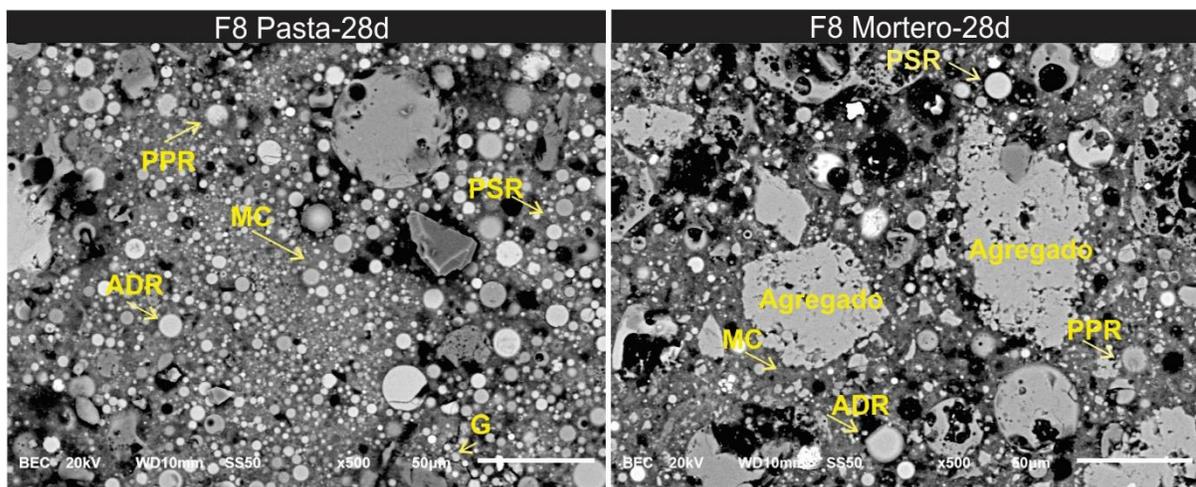


Figura 4-21 Micrografías de pasta y mortero del sistema F8 (50-50-10-40°C) con relación agregado:ligante de 2:1.

4.2.7 Resonancia magnética nuclear (RMN)

Algunos reportes previos han demostrado que la técnica de RMN permite elucidar las características estructurales de estos materiales a nivel atómico. Generalmente, la estructura de estos materiales se forma a partir de unidades tetraédricas de AlO_4 y SiO_4 enlazadas a través de puentes de oxígeno y en un largo alcance conforman estructuras amorfas de difícil caracterización por DRX. Por lo tanto esta sección se enfoca en la discusión de resultados de RMN de los núcleos de ^{27}Al y ^{29}Si .

La Figura 4-22 presenta espectros de ^{27}Al MAS RMN de los sistemas 50-50-10-20°C (F7) y 0-100-10-20°C (F13) a 28 días de curado. Estos sistemas se seleccionaron para analizar diferencias estructurales en los productos de reacción debidas a la proporción de CV-F y CV-C.

Para las materias primas, los espectros se conforman por una banda principal de mayor intensidad con un máximo en 51 ppm que corresponde a la presencia de AlO_4 [32, 96] presente en la estructura atómica de los materiales. Adicionalmente, se observa otra señal en el rango de -5 a -20 ppm que se atribuye a la presencia AlO_6 [76] en las fases vítreas y cristalinas de la CV [32, 76].

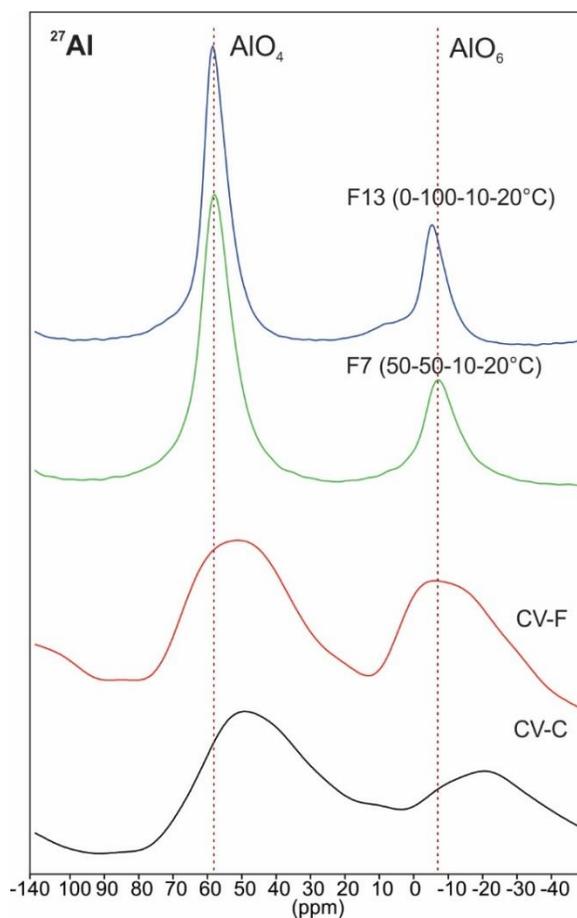


Figura 4-22 Espectros de RMN ^{27}Al de los sistemas F7 (50-50-10-20°C) y F13 (0-100-10-20°C).

Es interesante notar que después de la activación alcalina, la banda principal que corresponde a AlO_4 , se desplazó a 59 ppm y además se intensificó, lo que sugiere la formación de nuevas fases cementantes del tipo N,C-A-S-H [97] con una estructura basada en enlaces Si-O-Al [76], formadas a partir de la disolución de la fase vítrea de la CV [98]. Así mismo, para ambas formulaciones se observa otra señal en -5 ppm con

menor área bajo la curva en relación a la CV-F y CV-C que corresponde a AlO_6 y está relacionada con la disolución parcial de las materias primas [98].

Por otro lado, los espectros de ^{29}Si de la Figura 4-23 presentaron una mayor cantidad de bandas lo cual hace más compleja su interpretación. La Tabla 4-8 presenta las señales Q^n detectadas en función de la posición de las señales principales. Como referencia se incluyen los espectros de ^{29}Si correspondientes a las materias primas (CV-F y CV-C). La asimetría de los espectros indica la presencia de diferentes señales Q^n atribuidas a las fases cristalinas y amorfas presentes en las materias primas utilizadas, la resolución de los espectros es limitada, sin embargo se pueden hacer algunas conclusiones interesantes sobre las características estructurales de los productos de reacción.

Tabla 4-8 Rangos de desplazamientos químicos de ^{29}Si para $Q_n(mAl)$ en silicatos y aluminosilicatos [74, 76, 99, 100].

Q_n	$-\delta$ (ppm)	$Q_n(1Al)$	$-\delta$ (ppm)	$Q_n(2Al)$	$-\delta$ (ppm)	$Q_n(3Al)$	$-\delta$ (ppm)	$Q_n(4Al)$	$-\delta$ (ppm)
Q_1 	76 a 83								
Q_2 	84 a 92	$Q_2(1Al)$ 	85 a 87						
Q_3 	93 a 102			$Q_3(2Al)$ 	90 a 92				
Q_4 	103 a 120	$Q_4(1Al)$ 	97 a 107	$Q_4(2Al)$ 	92 a 100	$Q_4(3Al)$ 	85 a 94	$Q_4(4Al)$ 	81 a 91

Para las materias primas las señales entre -103 y -120 ppm corresponden a señales Q^4 que indican la presencia de estructuras muy polimerizadas en donde los nucleos de SiO_4 se encuentran enlazados a otros átomos de Si a través de todos sus vértices, dentro de fases cristalinas y amorfas presentes [32]. Adicionalmente, las bandas entre -87 y -90.5 ppm corresponden a estructuras $Q^2(1Al)$ y $Q^3(2Al)$ [76] que pueden estar asociadas con la presencia de mullita [32].

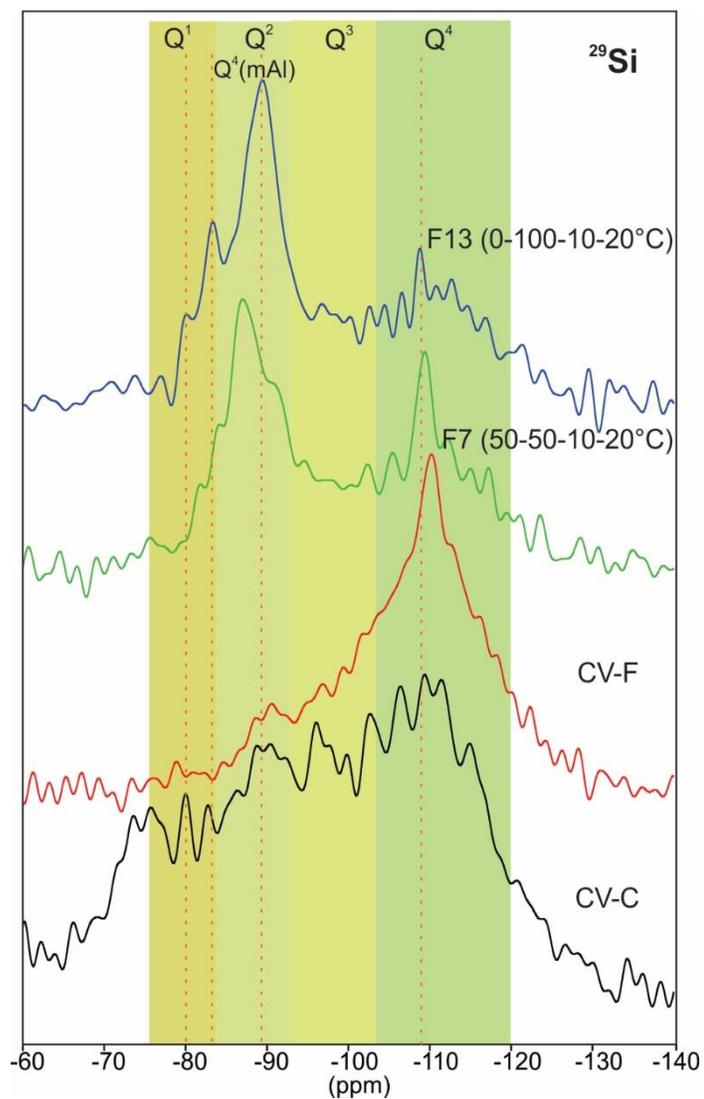


Figura 4-23 Espectros de RMN ^{29}Si de los sistemas F7 (50-50-10-20°C) y F13 (0-100-10-20°C)

Después de la activación alcalina, las bandas principales mostraron un desplazamiento hacia la izquierda del espectro resultando en la formación de nuevas bandas de diferente intensidad. Esto demuestra que la activación alcalina, ocasionó la disolución de las materias primas y la condensación de productos de reacción de diferente naturaleza química.

En relación a lo anterior, las bandas ubicadas en -80 y -84 ppm corresponden a núcleos Q^1 [74] y Q^2 , respectivamente. Adicionalmente, las señales entre -87 y 90.5 ppm corresponden a núcleos $Q^2(1Al)$ y $Q^4(3Al)$ [74, 76]. Los núcleos Q^1 , Q^2 y $Q^2(1Al)$ se relacionan con la formación de productos de reacción del tipo C-(A)-S-H [101], mientras que las estructuras $Q^4(3Al)$ corresponden a productos del tipo N-A-S-H [76, 87, 102-104], ambos productos posiblemente condensaron de forma intermezclada por lo que se puede confirmar la formación de un gel complejo del tipo N,C-A-S-H. De acuerdo a la literatura [105] por cada tetraedro de Al que se enlaza a un núcleo de Si, se incrementa el desplazamiento químico de -3 a -7 ppm; por esta razón las unidades Q^2 y $Q^4(3Al)$ se ubican en el mismo rango de desplazamiento químico.

Para la formulación F13 las señales Q^1 , Q^2 y $Q^4(3Al)$ presentaron mayor intensidad que las señales de la formulación F7, lo que sugiere una mayor condensación de gel C-(A)-S-H en F13. Mientras que en F7 posiblemente se favoreció la precipitación de más N,C-A-S-H. La remanencia de las señales Q^4 en -109 ppm después de la activación alcalina, indica que las materias primas no reaccionaron completamente y algunas partículas permanecieron dispersas en la matriz de productos tal como se observó por MEB.

Finalmente, las bandas laterales por encima de -120 ppm y de bajo de -70 ppm se deben a la modulación de la interacción estática debida a la rotación de la muestra durante el análisis de las muestras. Por lo tanto, estas señales no ofrecen información adicional sobre la estructura atómica de los materiales utilizados.

5. CONCLUSIONES

Con base en el análisis y discusión de los resultados de las diferentes etapas de la investigación se puede concluir lo siguiente:

- ✓ El activante alcalino de Na_2SO_4 en combinación con NaOH promovió la disolución de la CV, la precipitación de nuevos productos de reacción y el desarrollo de propiedades mecánicas.
- ✓ La combinación de CV-F y CV-C en proporción 1:1 favoreció significativamente el mayor desarrollo de RC sobre las formulaciones basadas en 100% CV-F y 100% CV-C.
- ✓ La activación de los compósitos 50-50 con Na_2SO_4 - NaOH fue más favorable en términos de resistencia mecánica que la activación individual con Na_2SO_4 o NaOH .
- ✓ La activación de los materiales con 10% Na_2O , resultó en valores de RC similares o superiores que cuando se utilizó el 12% Na_2O .
- ✓ El curado a 20 y 40°C favorecieron el desarrollo de una mayor RC en comparación al curado a 60°C.
- ✓ El diseño experimental y el análisis estadístico de los datos permitieron analizar los efectos de las variables involucradas y determinar las mejores condiciones para la manufactura de cementos que fueron 50-50 (CV-F-CV-C), 10% Na_2O y curado a 20°C.
- ✓ Los sistema de pastas 50-50-10 presentaron la mejor estabilidad bajo agua sin un retroceso de su RC.
- ✓ Los niveles de RC de los morteros de los sistemas 50-50 con relación agregado:ligante de 2:1 fueron superiores a los reportados para morteros de CP alcanzando hasta 37 MPa a 90 días de curado, lo que puede potencializar el uso de estos cementos para diversas aplicaciones en la construcción.
- ✓ Por medio de MEB, se observó que la matriz cementante de pastas y morteros de los sistemas 50-50 fueron densas y homogéneas con partículas sin

reaccionar, partículas parcialmente reaccionadas y otras en proceso de disolución.

- ✓ De acuerdo con los resultados de DRX, FT-IR, y MEB/EDS los principales productos de reacción responsables del desarrollo de propiedades mecánicas fueron geles del tipo N,C-(A)-S-H que incorporaron otras fases secundarias como yeso. Además, el aumento en la concentración de Na_2O de 10 a 12% favoreció la formación de thenardita y sodalita.
- ✓ Los resultados de ^{29}Si RMN indicaron que los productos de reacción consisten de unidades Q^1 , Q^2 , $\text{Q}^2(1\text{Al})$ y $\text{Q}^4(3\text{Al})$ que corresponden a la estructura del N,C-(A)-S-H. Además, se detectaron señales Q^4 presentes en la estructura atómica de las partículas de CV-F y CV-C que no reaccionaron.
- ✓ Finalmente, se demuestra que el uso de CV-F pobremente reactiva se puede potencializar si se combina con CV-C y mezclas binarias de agentes activantes del tipo $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaOH}$, lo cual le da relevancia a esta investigación.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. (CANACEM), C.N.d.C. *Production and consumption 2018* [cited 2018 08 de abril de 2018].
2. Ansari, N. and A. Seifi, *A system dynamics model for analyzing energy consumption and CO2 emission in Iranian cement industry under various production and export scenarios*. Energy Policy, 2013. **58**: p. 75-89.
3. Anand, S., P. Vrat, and R. Dahiya, *Application of a system dynamics approach for assessment and mitigation of CO2 emissions from the cement industry*. Journal of environmental management, 2006. **79**(4): p. 383-398.
4. Ali, M., R. Saidur, and M. Hossain, *A review on emission analysis in cement industries*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011. **15**(5): p. 2252-2261.
5. Provis, J.L., A. Palomo, and C. Shi, *Advances in understanding alkali-activated materials*. Cement and Concrete Research, 2015. **78**: p. 110-125.
6. Shi, C., D. Roy, and P. Krivenko, *Alkali-activated cements and concretes*. 2006: CRC press.
7. Malhotra, V., *High-performance high-volume fly ash concrete*. Concrete International, 2002. **24**(7): p. 30-34.
8. ASTM, C., *618-85. Specification for Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Portland Cement Concrete*. 1985, USA.
9. McColm, I.J., *Ceramic hardness*. 2013: Springer Science & Business Media.
10. Kurdowski, W., *Cement and concrete chemistry*. 2014: Springer Science & Business.
11. Burciaga-Díaz, O. and J.I. Escalante-García, *Structure, Mechanisms of Reaction, and Strength of an Alkali-Activated Blast-Furnace Slag*. Journal of the American Ceramic Society, 2013. **96**(12): p. 3939-3948.
12. Shi, C., D. Roy, and P. Krivenko, *Alkali-activated cements and concretes*. 2003: CRC press.
13. Davidovits, J., *Geopolymers: man-made rock geosynthesis and the resulting development of very early high strength cement*. Journal of Materials education, 1994. **16**: p. 91-91.
14. Palomo, A. and J.L. dela Fuente, *Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes: Part I. Stabilisation of boron*. Cement and Concrete Research, 2003. **33**(2): p. 281-288.
15. Provis, J.L. and J.S.J. Van Deventer, *Geopolymers: structures, processing, properties and industrial applications*. 2009: Elsevier.
16. Shi, C., A.F. Jiménez, and A. Palomo, *New cements for the 21st century: the pursuit of an alternative to Portland cement*. Cement and concrete research, 2011. **41**(7): p. 750-763.
17. Gartner, E., *Industrially interesting approaches to "low-CO2" cements*. Cement and Concrete research, 2004. **34**(9): p. 1489-1498.

18. Miranda, J., et al., *Corrosion resistance in activated fly ash mortars*. Cement and Concrete Research, 2005. **35**(6): p. 1210-1217.
19. Jiménez, A.F. and A. Palomo. *Activating Fly-Ashes: Enlarging the Concept of Cementitious Material*. in *Role of Cement Science in Sustainable Development: Proceedings of the International Symposium held at the University of Dundee, Scotland, UK on 3–4 September 2003*. 2003. Thomas Telford Publishing.
20. Glukhovskiy, V., *Soil silicates*. Gostroiizdat Publish. Kiev, USSR, 1959.
21. Palomo, A. and A. Fernández-Jiménez. *Alkaline activation, procedure for transforming fly ash into new materials. Part I: Applications*. in *World of Coal Ash (WOCA) Conference*. 2011.
22. Jang, J. and H. Lee, *Effect of fly ash characteristics on delayed high-strength development of geopolymers*. Construction and Building Materials, 2016. **102**: p. 260-269.
23. Yadollahi, M.M., A. Benli, and R. Demirboğa, *The effects of silica modulus and aging on compressive strength of pumice-based geopolymer composites*. Construction and Building Materials, 2015. **94**: p. 767-774.
24. Nikolić, V., et al., *The influence of fly ash characteristics and reaction conditions on strength and structure of geopolymers*. Construction and Building Materials, 2015. **94**: p. 361-370.
25. Davidovits, J., *Geopolymers: inorganic polymeric new materials*. Journal of Thermal Analysis and calorimetry, 1991. **37**(8): p. 1633-1656.
26. Davidovits, J., *Geopolymers and geopolymeric materials*. Journal of thermal analysis, 1989. **35**(2): p. 429-441.
27. Barbosa, V.F., K.J. MacKenzie, and C. Thaumaturgo, *Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers*. International Journal of Inorganic Materials, 2000. **2**(4): p. 309-317.
28. Fernández-Jiménez, A. and A. Palomo, *Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements*☆. Fuel, 2003. **82**(18): p. 2259-2265.
29. Provis, J.L., G.C. Lukey, and J.S. van Deventer, *Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of existing results*. Chemistry of Materials, 2005. **17**(12): p. 3075-3085.
30. Palomo, A., M. Grutzeck, and M. Blanco, *Alkali-activated fly ashes: a cement for the future*. Cement and concrete research, 1999. **29**(8): p. 1323-1329.
31. Burciaga-Díaz, O., et al., *Mortars of alkali-activated blast furnace slag with high aggregate: binder ratios*. Construction and Building Materials, 2013. **44**: p. 607-614.
32. Palomo, A., et al., *Alkaline activation of fly ashes: NMR study of the reaction products*. Journal of the American Ceramic Society, 2004. **87**(6): p. 1141-1145.
33. Burciaga-Díaz, O. and J.I. Escalante-García, *Strength and Durability in Acid Media of Alkali Silicate-Activated Metakaolin Geopolymers*. Journal of the American Ceramic Society, 2012. **95**(7): p. 2307-2313.
34. Ramezani-pour, A.A., *Fly ash*, in *Cement replacement materials*. 2014, Springer. p. 47-156.

35. Campos-Venegas, K., *Compositos de ceniza volante-escoria de alto horno activados por álcalis, efecto de la relación ceniza: escoria, módulo del agente activante y concentración de Na₂O.*, in *Ingeniería Cerámica*. 2005, Cinvestav Unidad Saltillo: Saltillo Coahuila, México.
36. Lee, S.H., et al., *Effect of particle size distribution of fly ash–cement system on the fluidity of cement pastes*. *Cement and Concrete Research*, 2003. **33**(5): p. 763-768.
37. Ramezani-pour, A.A., *Cement Replacement Materials : Properties, Durability, Sustainability*. 1;2014; ed. 2014, Berlin, Heidelberg: Springer.
38. Fernández-Jiménez, A., A. Palomo, and M. Criado, *Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model*. *Cement and concrete research*, 2005. **35**(6): p. 1204-1209.
39. Chindaprasirt, P., et al., *Effect of SiO₂ and Al₂O₃ on the setting and hardening of high calcium fly ash-based geopolymer systems*. *Journal of Materials Science*, 2012. **47**(12): p. 4876-4883.
40. Guo, X., et al., *Alkali-activated complex binders from class C fly ash and Ca-containing admixtures*. *Journal of Hazardous Materials*, 2010. **173**(1): p. 480-486.
41. Oh, J.E., et al., *The evolution of strength and crystalline phases for alkali-activated ground blast furnace slag and fly ash-based geopolymers*. *Cement and Concrete Research*, 2010. **40**(2): p. 189-196.
42. Xie, J. and O. Kayali, *Effect of superplasticiser on workability enhancement of Class F and Class C fly ash-based geopolymers*. *Construction and Building Materials*, 2016. **122**: p. 36-42.
43. Joshi, R. and R. Lohtia, *Types and Properties of Fly Ash*. *Mineral Admixtures in Cement and Concrete*, 1993. **4**: p. 118-157.
44. Diamond, S., *Particle morphologies in fly ash*. *Cement and Concrete Research*, 1986. **16**(4): p. 569-579.
45. NMX-C-056-ONNCCE-2009, *Norma Mexicana NMX-C-056-2009 ONNCCE, Industria de la Construcción-Determinación de la Finura de los Cementos Hidráulicos (Método de Permeabilidad al Aire)*. 2009.
46. Fernández-Jiménez, A. and A. Palomo, *Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator*. *Cement and concrete research*, 2005. **35**(10): p. 1984-1992.
47. Fernández-Jiménez, A., A. Palomo, and M. Criado, *Activación alcalina de cenizas volantes. Estudio comparativo entre activadores sódicos y potásicos*. *Materiales de construcción*, 2006. **56**(281): p. 51-65.
48. Fraay, A., J. Bijen, and Y. De Haan, *The reaction of fly ash in concrete a critical examination*. *Cement and concrete research*, 1989. **19**(2): p. 235-246.
49. Burciaga-Díaz, O., *Polímeros inorgánicos base metacaolin: Resistencia química y térmica en función de la composición química*, in *Ingeniería Cerámica*. 2007, Cinvestav Saltillo, Coahuila: Saltillo Coahuila, México.
50. Somna, K., et al., *NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature*. *Fuel*, 2011. **90**(6): p. 2118-2124.

51. Görhan, G. and G. Kürklü, *The influence of the NaOH solution on the properties of the fly ash-based geopolymer mortar cured at different temperatures*. Composites Part B: Engineering, 2014. **58**: p. 371-377.
52. Rattanasak, U. and P. Chindaprasirt, *Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer*. Minerals Engineering, 2009. **22**(12): p. 1073-1078.
53. Kovtun, M., E.P. Kearsley, and J. Shekhovtsova, *Chemical acceleration of a neutral granulated blast-furnace slag activated by sodium carbonate*. Cement and concrete Research, 2015. **72**: p. 1-9.
54. Criado, M., A.F. Jiménez, and A. Palomo, *Effect of sodium sulfate on the alkali activation of fly ash*. Cement and Concrete Composites, 2010. **32**(8): p. 589-594.
55. Rashad, A.M., et al., *Hydration and properties of sodium sulfate activated slag*. Cement and Concrete Composites, 2013. **37**: p. 20-29.
56. Mobasher, N., S.A. Bernal, and J.L. Provis, *Structural evolution of an alkali sulfate activated slag cement*. Journal of Nuclear Materials, 2016. **468**: p. 97-104.
57. Hardjito, D., et al., *On the development of fly ash-based geopolymer concrete*. Materials Journal, 2004. **101**(6): p. 467-472.
58. Hajimohammadi, A., J.L. Provis, and J.S. Van Deventer, *Effect of alumina release rate on the mechanism of geopolymer gel formation*. Chemistry of Materials, 2010. **22**(18): p. 5199-5208.
59. Chindaprasirt, P., T. Chareerat, and V. Sirivivatnanon, *Workability and strength of coarse high calcium fly ash geopolymer*. Cement and Concrete Composites, 2007. **29**(3): p. 224-229.
60. Swanepoel, J.C. and C.A. Strydom, *Utilisation of fly ash in a geopolymeric material*. Applied Geochemistry, 2002. **17**(8): p. 1143-1148.
61. Bakharev, T., *Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing*. Cement and Concrete Research, 2005. **35**(6): p. 1224-1232.
62. Skoog, D.A., F.J. Holler, and T.A. Nieman, *Principios de análisis instrumental*. 2001: McGraw-Hill Interamericana de España.
63. Kutchko, B.G. and A.G. Kim, *Fly ash characterization by SEM-EDS*. Fuel, 2006. **85**(17-18): p. 2537-2544.
64. Valencia, L.E.S., *Caracterización física, química y mineralógica de las cenizas volantes*. Ciencia e Ingeniería Neogranadina, 2001. **10**: p. 47-62.
65. Criado, M., W. Aperador, and I. Sobrados, *Microstructural and mechanical properties of alkali activated Colombian raw materials*. Materials, 2016. **9**(3): p. 158.
66. Fernández-Jiménez, A. and A. Palomo, *Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure*. Microporous and Mesoporous Materials, 2005. **86**(1-3): p. 207-214.
67. Lee, W. and J. Van Deventer, *Use of infrared spectroscopy to study geopolymerization of heterogeneous amorphous aluminosilicates*. Langmuir, 2003. **19**(21): p. 8726-8734.

68. Nypuist, R. and R. Kagel, *Infrared spectra of inorganic compounds*. 1971, Academic Press, New York.
69. Jackson, P.J., *Portland cement: classification and manufacture*. Lea's chemistry of cement and concrete, 1998. **4**: p. 25-94.
70. Guo, X., H. Shi, and W.A. Dick, *Compressive strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer*. Cement and Concrete Composites, 2010. **32**(2): p. 142-147.
71. Megalovasilis, P., G. Papastergios, and A. Filippidis, *Mineralogy, geochemistry and leachability of ashes produced after lignite combustion in Amyntaio Power Station, northern Greece*. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2016. **38**(10): p. 1385-1392.
72. Gutiérrez Pulido, H. and R. de la Vara Salazar, *Análisis y diseño de experimentos*. México: McGraw-Hill, 2008. **1111130671**: p. 9789701065266.
73. Burciaga-Díaz, O., L.Y. Gómez-Zamorano, and J.I. Escalante-García, *Influence of the long term curing temperature on the hydration of alkaline binders of blast furnace slag-metakaolin*. Construction and Building Materials, 2016. **113**: p. 917-926.
74. Engelhardt, G., *Multinuclear solid-state NMR in silicate and zeolite chemistry*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 1989. **8**(9): p. 343-347.
75. Wang, S.-D., K.L. Scrivener, and P. Pratt, *Factors affecting the strength of alkali-activated slag*. Cement and concrete research, 1994. **24**(6): p. 1033-1043.
76. Davidovits, J., *Geopolymer chemistry and applications*. 2008: Geopolymer Institute.
77. Duxson, P., et al., *Geopolymer technology: the current state of the art*. Journal of materials science, 2007. **42**(9): p. 2917-2933.
78. Pacheco-Torgal, F., et al., *Handbook of alkali-activated cements, mortars and concretes*. 2014: Elsevier.
79. Gutiérrez Pulido, H. and V. Salazar, *Análisis y diseño de experimentos*. 2008.
80. Habert, G., J.D.E. De Lacaillerie, and N. Roussel, *An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: reviewing current research trends*. Journal of cleaner production, 2011. **19**(11): p. 1229-1238.
81. McLellan, B.C., et al., *Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement*. Journal of cleaner production, 2011. **19**(9-10): p. 1080-1090.
82. Jang, J.G. and H.-K. Lee, *Effect of fly ash characteristics on delayed high-strength development of geopolymers*. Construction and Building Materials, 2016. **102**: p. 260-269.
83. Ismail, I., et al., *Microstructural changes in alkali activated fly ash/slag geopolymers with sulfate exposure*. Materials and structures, 2013. **46**(3): p. 361-373.
84. Wang, S., et al., *Influence of inorganic admixtures on the 11 Å-tobermorite formation prepared from steel slags: XRD and FTIR analysis*. Construction and Building Materials, 2014. **60**: p. 42-47.

85. Grangeon, S., et al., *On the nature of structural disorder in calcium silicate hydrates with a calcium/silicon ratio similar to tobermorite*. Cement and Concrete Research, 2013. **52**: p. 31-37.
86. Garcia-Lodeiro, I., et al., *Compatibility studies between NASH and CASH gels. Study in the ternary diagram Na₂O–CaO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O*. Cement and Concrete Research, 2011. **41**(9): p. 923-931.
87. Burciaga-Díaz, O., R. Magallanes-Rivera, and J. Escalante-García, *Alkali-activated slag-metakaolin pastes: strength, structural, and microstructural characterization*. Journal of Sustainable Cement-Based Materials, 2013. **2**(2): p. 111-127.
88. Yip, C.K., G. Lukey, and J.S. van Deventer, *The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation*. Cement and concrete research, 2005. **35**(9): p. 1688-1697.
89. Arellano-Aguilar, R., et al., *Geopolymer mortars based on a low grade metakaolin: Effects of the chemical composition, temperature and aggregate: binder ratio*. Construction and Building Materials, 2014. **50**: p. 642-648.
90. Provis, J.L. and S.A. Bernal, *Geopolymers and related alkali-activated materials*. Annual Review of Materials Research, 2014. **44**: p. 299-327.
91. Kumar, S., F. Kristály, and G. Mucsi, *Geopolymerisation behaviour of size fractionated fly ash*. Advanced Powder Technology, 2015. **26**(1): p. 24-30.
92. Yu, P., et al., *Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H): near-, mid-, and far-infrared spectroscopy*. Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82**(3): p. 742-748.
93. Swanepoel, J. and C. Strydom, *Utilisation of fly ash in a geopolymeric material*. Applied geochemistry, 2002. **17**(8): p. 1143-1148.
94. He, P., et al., *Effects of Si/Al ratio on the structure and properties of metakaolin based geopolymer*. Ceramics International, 2016. **42**(13): p. 14416-14422.
95. Duxson, P., et al., *The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007. **292**(1): p. 8-20.
96. Gharzouni, A., et al., *Alkali-activated materials from different aluminosilicate sources: Effect of aluminum and calcium availability*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2018. **484**: p. 14-25.
97. Puertas, F., et al., *A model for the CASH gel formed in alkali-activated slag cements*. Journal of the European Ceramic Society, 2011. **31**(12): p. 2043-2056.
98. Gao, X., Q. Yu, and H. Brouwers, *Apply ²⁹Si, ²⁷Al MAS NMR and selective dissolution in identifying the reaction degree of alkali activated slag-fly ash composites*. Ceramics International, 2017. **43**(15): p. 12408-12419.
99. Lippmaa, E., et al., *Structural studies of silicates by solid-state high-resolution silicon-29 NMR*. Journal of the American Chemical Society, 1980. **102**(15): p. 4889-4893.
100. Wieker, W., et al., *Solid-state high-resolution ²⁹Si NMR spectroscopy of synthetic 14 Å, 11 Å and 9 Å tobermorites*. Cement and Concrete Research, 1982. **12**(3): p. 333-339.

101. Schilling, P.J., et al., *²⁹Si and ²⁷Al MAS-NMR of NaOH-activated blast-furnace slag*. Journal of the American Ceramic Society, 1994. **77**(9): p. 2363-2368.
102. Burciaga-Díaz, O. and I. Betancourt-Castillo, *Characterization of novel blast-furnace slag cement pastes and mortars activated with a reactive mixture of MgO-NaOH*. Cement and Concrete Research, 2018. **105**: p. 54-63.
103. Duxson, P., et al., *²⁹Si NMR study of structural ordering in aluminosilicate geopolymer gels*. Langmuir, 2005. **21**(7): p. 3028-3036.
104. Bonk, F., et al., *Characterization by Multinuclear High-Resolution NMR of Hydration Products in Activated Blast-Furnace Slag Pastes*. Journal of the American Ceramic Society, 2003. **86**(10): p. 1712-1719.
105. Oestrike, R., et al., *High-resolution ²³Na, ²⁷Al and ²⁹Si NMR spectroscopy of framework aluminosilicate glasses*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1987. **51**(8): p. 2199-2209.

ANEXOS