



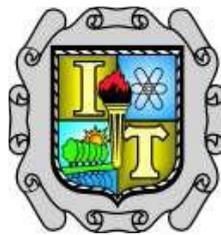
EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



Instituto Tecnológico de Saltillo

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE SALTILLO

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



“Caracterización de cerámicos cementantes de vidrio reciclado, caliza y escoria metalúrgica”

TESIS

QUE PRESENTA:

ING. ROSARIO ISABEL ARAGÓN GIJÓN

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRA EN CIENCIAS DE LOS
MATERIALES**

DIRIGIDA POR:

Dr. Oswaldo Burciaga Díaz
Director

Dr. José Alonso Díaz Guillen
Codirector

SALTILLO, COAHUILA, MÉXICO.

MARZO 2022

AGRADECIMIENTOS

Primeramente, agradezco y dedico este trabajo de investigación a mi familia mi esposo el **Ing. Jassan Rojas** y a mi hija **Diana Mariel** por todo el apoyo, cariño y comprensión recibido a lo largo de la realización de este proyecto, a mis padres el **Sr. Higinio Aragón** y la **Sra. Isabel Gijón** porque a pesar de la distancia siempre me motivan para alcanzar mis metas.

De igual forma, agradezco al **Dr. Oswaldo Burciaga Díaz** por haberme dado la oportunidad de trabajar en uno de sus proyectos y por el enorme apoyo durante la realización del mismo. También agradezco a los doctores **José Alonso Díaz Guillen, Mario Rodríguez y Perla Reséndiz** por fungir como revisores del proyecto, por su orientación, aportaciones y el tiempo dedicado, mismos que me ayudaron a concluir el presente trabajo.

Quiero agradecer también al **Dr. Dagoberto Vásquez Obregón** por su tiempo y paciencia para capacitarme en el uso del MEB, gracias a su disponibilidad se pudo avanzar en la obtención de resultados que nos permitieron concluir este proyecto.

Se agradece el apoyo a la **Dra. Claudia López** por facilitar el uso del equipo y capacitación técnica del Difractómetro de Rayos X de la Facultad de Ciencias Químicas, UADEC el cual es apoyado mediante el Proyecto N° 317104 de CONACYT dentro de la convocatoria Apoyos a la Ciencia de Frontera: Fortalecimiento y Mantenimiento de Infraestructuras de Investigación de uso Común y Capacitación Técnica 2021.

Agradezco al **Instituto Tecnológico de Saltillo** y a la **División de Estudios de Posgrado** por la oportunidad de estudiar con ellos un posgrado y facilitar el uso de sus instalaciones y al **CONACYT** por haber financiado mis estudios a través de la beca otorgada.

Saltillo, Coahuila, 10/Febrero/2022

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

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

“CARACTERIZACIÓN DE CERÁMICOS CEMENTANTES DE VIDRIO RECICLADO, CALIZA Y ESCORIA METALÚRGICA ”

Que presenta la candidata al Grado de MAESTRO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES:

“ROSARIO ISABEL ARAGÓN GIJÓN”

Reunidos para tal efecto, y después de intercambiar opiniones, manifestamos nuestra aceptación a dicho trabajo en virtud de que satisface los requerimientos técnicos, científicos y de redacción que requiere el nivel del grado a obtener, ya que se han realizado las correcciones que cada uno en particular consideró pertinentes.

Por tal motivo este Comité autoriza la presentación e impresión del manuscrito de tesis en mención.

ATENTAMENTE
“EL COMITÉ TUTORIAL DE TESIS”



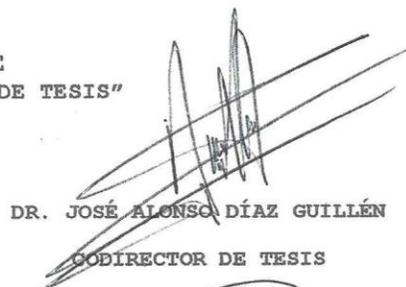
DR. OSWALDO BURCIAGA DÍAZ

DIRECTOR DE TESIS



DRA. PERLA JANET RESÉNDIZ HERNÁNDEZ

SINODAL



DR. JOSÉ ALONSO DÍAZ GUILLÉN

CODIRECTOR DE TESIS



DR. MARIO RODRÍGUEZ REYES

SINODAL





Instituto Tecnológico de Saltillo

Saltillo, Coahuila, **14/febrero/2022**

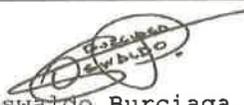
Asunto: Carta de cesión de derechos

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

Por medio de la presente, quienes suscriben, Ing. Rosario Isabel Aragón Gijón, Dr. José Alonso Díaz Guillén y Dr. Oswaldo Burciaga Díaz, nos permitimos informarle que declaramos nuestra conformidad para ceder los derechos del documento de tesis, titulado Caracterización de cerámicos cementantes de vidrio reciclado, caliza y escoria metalúrgica, el cual certificamos es trabajo original, al Instituto Tecnológico de Saltillo.

Lo anterior con el fin de que sea dispuesto de manera pública por el Instituto Tecnológico de Saltillo, para su libre consulta y, de ser el caso, su contenido sea citado y referenciado por terceros.

Estando de acuerdo y conformes en lo establecido en la cesión de derechos, firmamos el documento para constancia y efectos legales necesarios.

Cedentes	
 Ing. Rosario Isabel Aragón Gijón <hr/> Estudiante (Nombre y firma)	 Dr. Oswaldo Burciaga Díaz <hr/> Director(a) de tesis (Nombre y firma)
 Dr. José Alonso Díaz Guillén <hr/> Codirector(a) de tesis (Nombre y firma)	





Instituto Tecnológico de Saltillo

Saltillo, Coahuila, **01/marzo/2022**
Oficio DEPI 026/2022

ROSARIO ISABEL ARAGÓN GIJÓN
CANDIDATA AL GRADO DE MAESTRA EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES
PRESENTE.

Por este conducto tengo el agrado de comunicarle que el Comité Tutorial nombrado para dar seguimiento a su trabajo de tesis titulado "**Caracterización de cerámicos cementantes de vidrio reciclado, caliza y escoria metalúrgica**", ha informado a esta División de Estudios de Posgrado e Investigación, que su trabajo satisface los requerimientos necesarios para su presentación. Así mismo, se cuenta en esta División con las evidencias de que Usted cumple con los requisitos académicos necesarios para la presentación de este trabajo. Por lo anterior, **se le autoriza a que proceda con la Impresión Definitiva de su trabajo de tesis.**

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

A T E N T A M E N T E
Excelencia en Educación Tecnológica.

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

ccp. Archivo

JEPT/jept



ÍNDICE

RESUMEN	I
ABSTRACT	II
OBJETIVO GENERAL.....	III
OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	III
1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 JUSTIFICACIÓN	3
1.2 HIPÓTESIS	3
2 MARCO TEÓRICO.....	4
2.1 DESARROLLO HISTÓRICO DE MATERIALES CEMENTANTES	4
2.2 CEMENTO PORTLAND (CP).....	6
2.3 CEMENTOS ACTIVADOS ALCALINAMENTE (CAA)	8
2.3.1 Mecanismos de reacción.....	9
2.3.2 Productos de reacción	10
2.4 MATERIALES SUSCEPTIBLES A LA ACTIVACIÓN ALCALINA.....	12
2.4.1 Escoria de alto horno (EAH)	13
2.4.1.1 Composición vítrea	15
2.4.1.2 Área superficial	16
2.4.1.3 Composición química.....	16
2.4.2 Vidrio reciclado (VR).....	17
2.4.3 Caliza.....	18
2.5 FACTORES QUE AFECTAN LA ACTIVACIÓN ALCALINA.....	20
2.5.1 Tipo y concentración de activante alcalino	20
2.5.1.1 Hidróxidos de alcalinos (NaOH).....	21
2.5.1.2 Carbonatos alcalinos.....	21
2.5.1.3 Silicatos alcalinos	22
2.5.1.4 Sulfatos alcalinos.....	22
2.5.2 Temperatura de curado	22
2.6 DISEÑO FACTORIAL MIXTO.....	23
2.7 TECNICAS DE CARACTERIZACION.....	25
2.7.1 Resistencia a la compresión (RC).....	25
2.7.2 Análisis térmico diferencial y térmico gravimétrico (ATD/ATG).....	25
2.7.3 Difracción de rayos x (DRX).....	26
2.7.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	26
2.7.5 Fluorescencia de rayos X (FRX).....	28
3 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	29

3.1	MATERIALES.....	29
3.2	TECNICAS Y MÉTODOS.....	29
3.3	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	29
3.3.1	Etapa 0 acondicionamiento de materias primas.....	30
3.3.2	Etapa 1. Obtención del activante alcalino	31
3.3.3	Etapa 2. Estudio extensivo de pastas	32
3.3.4	Etapa 3. Estudio de morteros	35
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	37
4.1	CHARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS.....	37
4.2	RESULTADOS ETAPA II.....	44
4.2.1	Resistencia a la compresión (RC).....	44
4.2.2	Análisis de Varianza y efectos principales.....	47
4.2.3	Difracción de rayos X.....	49
4.2.4	Análisis Termogravimétrico (ATD-TGA)	52
4.2.5	Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	56
4.3	ETAPA 3	67
4.3.1	Resistencia a la compresión (RC) morteros	67
4.3.2	Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	68
5	CONCLUSIONES	71
6	BIBLIOGRAFIA	72

ABREVIATURAS

Materiales

VR	Vidrio reciclado
CP	Cemento Portland
CV	Ceniza volante
EAH	Escoria de alto horno
CaCO ₂	Caliza
NaOH	Hidróxido de sodio
Na ₂ SO ₄	Sulfato de sodio
Na ₂ O.nSiO ₂	Silicato de sodio
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

RESUMEN

Se fabricaron y caracterizaron cementos alternativos binarios utilizando como precursores escoria de alto horno (EAH) y caliza molida. La activación alcalina se realizó con SiO_2 (obtenido a base de vidrio reciclado) e NaOH . Los factores analizados fueron la relación EAH/caliza de 100/0, 75/25, 50/50 25/75 y 0/100 con módulo de activante alcalino $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1$ y 1.5 y concentración del activador alcalino de 6% y 8% Na_2O con respecto al peso total del ligante a temperatura ambiente, y se analizó su efecto sobre la resistencia a la compresión hasta 90 días de curado en pastas y morteros.

Para las pastas se observó que después de 1 día de curado todas las muestras fraguaron y desarrollaron resistencia a la compresión (RC) independientemente de la relación EAH/caliza misma que aumento con el paso del tiempo. Las formulaciones con 100% EAH desarrollaron la mayor resistencia a la compresión de 52 MPa, y a medida que el contenido de caliza aumentó en sustitución de la escoria, la resistencia fue menor, sin embargo, las pastas 75/25, 50/50 presentaron resistencia superior a 30 MPa después de 90 días.

El uso de módulo $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1.5$ favoreció la ganancia de resistencia sobre las formulaciones con módulo 1. Para formulaciones con $> 50\%$ EAH, la activación con 6% Na_2O resultó en mayor resistencia a la compresión comparado con 8% Na_2O . Sin embargo, para ligantes con mayor contenido de caliza ($>75\%$) fue mejor la activación con 8% Na_2O .

Los resultados de difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB-EDS) y análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/ATG) sugieren que los productos formados consisten de C-A-S-H, calcita, hidrotalcita y termonatrita.

Por otra parte, los morteros elaborados presentaron una disminución en los valores de RC al aumentar la relación agregado: ligante, los resultados obtenidos fueron entre 17-33MPa y 10-18 MPa para la relación agregado ligante 2:1 y 3:1 respectivamente; los valores son interesantes para diferentes aplicaciones en la industria de la construcción.

ABSTRACT

Alternative binary cements were manufactured and characterized using blast furnace slag (BFS) and limestone as precursors. The alkaline activation was carried out with SiO₂ (obtained from recycled glass) and NaOH. The factors analyzed were BFS / limestone ratio at 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 and 0/100 with modulus of alkaline activator SiO₂ / Na₂O = 1 and 1.5, and the concentration of the alkaline activator at 6% and 8% Na₂O with respect to the total weight of the precursors at room temperature, and their effect was analyzed on the development of compressive strength up to 90 days of curing in pastes and mortars.

For pastes, it was observed that after 1 day of curing, all the samples set and developed compressive strength (CS) regardless the BFS/ limestone ratio, which increased over time. The CS results showed that binders 100% BFS developed the highest CS of 52 MPa and as the limestone content increased to replace the slag, the strength was lower, however, the 75/25, 50 / 50 showed values higher than 30 MPa after 90 days.

The use of modulus SiO₂ / Na₂O = 1.5 favored the gain of strength than formulations with modulus 1. For pastes with > 50% BFS, the alkaline activation with 6% Na₂O resulted in the highest CS than samples with 8% Na₂O. However binders with >75 limestone the addition of 8% Na₂O resulted better.

The results of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM-EDS and thermogravimetric analysis (TDA/TGA) it was shown that the reaction products formed consist mainly of C-A-S-H, calcite, hydrotalcite and thermonatrite.

On the other hand, all the manufactured mortars showed a decrease in CS values when increasing the aggregate: binder ratio. The results obtained were among 17- 33 MPa and 10- 18 MPa for the binder: aggregate ratio 2:1 and 3:1, respectively. These values are useful for different applications in the construction industry.

OBJETIVO GENERAL

Determinar la viabilidad de uso de caliza mineral y vidrio reciclado combinados con escoria de alto horno, para sintetizar cementos alcalinos sustentables, estudiando el comportamiento mecánico, la microestructura y los productos de reacción desarrollados en función de la proporción de materias primas, concentración de activante y temperatura de curado en pastas y morteros.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

1. Adquirir, acondicionar y caracterizar las materias primas por medio de FRX, ATD/ATG, DRX y MEB.
2. Obtener silicato de sodio sólido de módulo $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1-1.5$ mediante la mezcla de vidrio reciclado e hidróxido de sodio.
3. Estudiar pastas de cementos compuestas de escoria de alto horno/Caliza (CaCO_3) finamente molida, activadas con silicato de sodio sólido e NaOH.
4. Investigar el efecto de la proporción de escoria/caliza y su activación con silicato de sodio sólido sobre la resistencia a la compresión y productos de reacción formados hasta 90 días de curado en pastas de cemento de “una sola parte” (obtenidas solo con la adición de agua a los polvos).
5. Identificar las mejores condiciones de activación y curado para obtener cementos de “una sola parte” activados alcalinamente con buenas propiedades mecánicas.
6. Caracterizar la microestructura de formulaciones selectas por DRX, MEB y ATD/ATG.

1 INTRODUCCIÓN

La concentración de CO₂ en el aire ha aumentado dramáticamente a partir del inicio de la era industrial, y se ha agravado aún más en las últimas décadas debido al crecimiento demográfico y patrones de consumo de diversos productos esenciales para mejorar la calidad de vida de la sociedad [1],[2]. Uno de tales productos es el cemento Portland (CP), y por lo tanto, las emisiones de CO₂ como consecuencia de la producción de CP se perfilan como uno de los problemas ambientales más graves a nivel mundial [3]. Algunas referencias en la literatura, sugieren que el CP es el segundo producto de mayor consumo en el mundo, tan solo después del agua [4],[5]. En México en el año 2019, la producción estimada fue de 40.1 millones de toneladas., que contribuyeron con una cantidad similar de CO₂ debido a la quema de combustibles fósiles y por la descomposición de carbonatos presentes en las materias primas durante el proceso de fabricación [6].

Lo anterior hace necesario desarrollar materiales alternativos de menor impacto ambiental que puedan obtenerse de materias primas accesibles o bien de materiales reciclados. Considerando esto, las investigaciones recientes están siendo enfocadas en el uso de materiales naturales o subproductos abundantes de la región para la producción de nuevos cementos alternativos que sean una opción de remplazo del CP ya sea de manera parcial o totalmente [7]. El aumento en el uso de estos materiales como son las cenizas volantes, escorias industriales, humo de sílice y metacaolín, principalmente en la producción de concreto de alta resistencia y de alto desempeño, se debe a su alto potencial para mejorarlas propiedades del concreto fresco y endurecido a través de su efecto como relleno y reactividad [8],[9],[10].

Otra opción, son los ligantes activados químicamente que se obtienen a través de la reacción química de uno o varios precursores de composición SiO₂, SiO₂-Al₂O₃ o CaO- SiO₂-Al₂O₃ con un activante alcalino. La activación alcalina puede ocurrir con varios tipos de álcalis, que pueden suministrarse en estado sólido y/o líquido en forma de hidróxidos (ROH, R(OH)₂), sulfatos (R₂SO₄, RSO₄ · xH₂O), carbonatos (R₂CO₃) y silicatos R₂O(n)SiO₂, donde R es un ion alcalino como Na, K, Li o alcalino térreo como el Ca [11].

De entre los materiales que son sujetos a activación química, la escoria de alto horno es uno de los más estudiados debido a sus propiedades hidráulicas latentes y por las propiedades que presentan los morteros y concretos elaborados [12],[13]. Anualmente se producen alrededor de 150-300 millones de toneladas de este residuo en todo el mundo (en Coahuila se producen ~1.4 millones ton/año), y aunque el material es efectivo y de fácil activación comparado con otros materiales como el metacaolín y la ceniza volante, su ubicación en zonas geográficas específicas ha limitado su aplicación [14],[15], por lo tanto, el uso de otros precursores disponibles y regionalmente abundantes se ha vuelto de interés. Tal es el caso de la piedra caliza (CaCO_3) como un precursor alternativo para preparar cementos. Recientemente y a diferencia de lo que se pensaba, tal parece que la caliza puede ser reactiva en presencia de precursores alcalinos, sin embargo por su baja reactividad, se vuelve relevante utilizarla en combinación con otras materias primas más reactivas (como escoria de alto horno) para obtener cementos con buenas propiedades físicas y químicas [5].

En este contexto, el presente trabajo propone estudiar el efecto de la caliza natural (CaCO_3) molida como cemento activado alcalinamente con adiciones de escoria de alto horno usando como agente activante silicato de sodio sólido obtenido a partir de la disolución de vidrio reciclado con soluciones de NaOH; esto permitirá también incorporar a las mezclas un residuo urbano que es abundante (con producción de 65 millones de ton/año en todo el mundo) y obtener nuevos materiales cerámicos con buenas propiedades mecánicas.

1.1 JUSTIFICACIÓN

El concreto es un material que representa un porcentaje significativo en la riqueza del mundo, y es el material más utilizado en la construcción e infraestructura. Sin embargo, la demanda del CP aumenta conforme incrementa la población, lo que trae como consecuencia una alta demanda de energéticos y fuertes emisiones contaminantes resultado de su proceso de obtención.

La generación de desechos urbanos e industriales como el vidrio y escoria de alto horno agravan también, los problemas ambientales en diversas ciudades en el mundo, pero son materiales que se pueden reutilizar para obtener cementos alternativos; esto representa una contribución importante para reducir el uso de CP. El desarrollo e innovación de estos materiales cementosos es de gran importancia a nivel mundial, pues con ello se contribuye a la generación de alternativas en productos que pueden ofrecer similares o mejores propiedades que el CP a un menor costo, considerando que estos materiales presentan menor demanda energética de fabricación y una reducción de 40-80% en las emisiones de CO₂, resultando a largo plazo en la mejora de la calidad de vida de la sociedad.

Por otro lado, la combinación de materiales propuestos (Caliza+ escoria+ silicato de sodio derivado de vidrio reciclado) para obtener cementos de “una sola parte (obtenidos a partir de la adición de agua a los precursores en polvo)” es novedosa y existen pocos reportes en la literatura, por lo que este trabajo contribuirá con la generación de conocimiento científico, orientado hacia la obtención de cementos alternativos que no requieren tratamiento térmico de calcinación, y que además puedan ser de fácil fabricación.

1.2 HIPÓTESIS

Por su naturaleza química la combinación de polvos de caliza y escoria de alto horno son susceptibles de disolución en presencia de un medio alcalino de silicato de sodio sólido y agua resultando en la formación de fases del tipo C-S-H y fases carbonatadas que favorecen la consolidación de un material cementoso rígido con alta resistencia a la compresión; el silicato de sodio sólido obtenido mediante la disolución de vidrio con NaOH y agua, es un activante alcalino favorable para obtener pastas de cemento alternativo y mezclas de morteros con resistencia a la compresión aceptables para uso en construcción.

2 MARCO TEÓRICO

2.1 DESARROLLO HISTÓRICO DE MATERIALES CEMENTANTES

Desde la antigüedad, los cementos han sido y serán por mucho tiempo más un material básico para la edificación en el mundo. Algunos autores, definen a los cementos como sustancias adhesivas capaces de unir fragmentos o masas de materia sólida para formar una pieza rígida con altas propiedades mecánicas [16],[17].

El yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) es considerado el primer ejemplo de cemento utilizado en una construcción como base de frescos decorativos en Turquía, aproximadamente hace 9000 años. Por otro parte, los egipcios realizaron construcciones como las pirámides, uniendo bloques de piedra con un mortero de arena y un material cementoso, principalmente 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, sin embargo es poco estable en presencia de humedad [12],[18],[19].

Desde los tiempos de la antigua Grecia y Roma y hasta mediados del siglo XVIII se empleaba la cal como aglutinante para las construcciones. En el año 800 a.c. los griegos utilizaron por primera vez los cementos basados en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (cal hidratada). Posteriormente, los romanos mejoraron su uso y fabricaron morteros de cal apagada (CaO) y arena. Ambas culturas observaron que la combinación de material de origen volcánico + $\text{Ca}(\text{OH})_2$, resultaba en morteros con alta resistencia mecánica y resistentes al agua. Desde ese momento, los materiales volcánicos fueron llamados puzolanas. Las puzolanas son materiales silíceos o silicoaluminosos que no presentan valor cementoso, pero reaccionan químicamente con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ al estar molidos y en presencia de agua para formar cerámicos con propiedades cementosas [18].

En el año 13 a.c., Vitruvius publicó lo que se considera la primera Norma industrial. Él se avocó a las puzolanas de Pozzuoli, los morteros fueron aplicados en la construcción del coliseo y el panteón Romano. Investigaciones actuales demuestran que los romanos hacían trabajos de gran calidad, utilizando calcinación adecuada y tamaños de partícula apropiados, de allí la durabilidad de su arquitectura [18].

La investigación de John Smeaton realizada en 1756, representa la fundamentación de lo que hoy se conoce como CP. En esta se analizaron varias fuentes de cal y de puzolana para encontrar la mejor combinación, reconociéndose las características hidráulicas del mortero [20].

En 1796 en Inglaterra James Parker patentó el cemento romano que se fabricaba calcinando calizas arcillosas. Durante el calentamiento se alteraba la estructura atómica de la arcilla y con la adición del agua ocurría la reacción puzolánica entre la arcilla y la cal hidratada [18].

En 1824, Joseph Aspdin obtuvo la patente del CP, que lleva ese nombre por su color grisáceo, similar al color de las rocas extraídas en la bahía de Portland, Inglaterra. Más tarde, a Isaac Johnson se le dio el nombre del padre moderno del CP al mejorar el proceso de fabricación al aumentar la temperatura de calcinación [21].

En 1908 Hans Kühn, patentó una nueva familia de ligantes llamados “cementos activados alcalinamente” que eran obtenidos combinando polvos de escoria vítrea con sulfatos o carbonatos alcalinos, el objetivo era lograr cementos con propiedades iguales o mejores que las del CP [22],[23].

En 1940, Purdon realizó el primer estudio extensivo de cementos alternativos libres de CP, utilizando NaOH como activador y escoria de alto horno; los cementos obtenidos presentaron propiedades mecánicas similares al CP [12].

En 1957, Glukhovsky descubrió la posibilidad de producir ligantes utilizando materias primas con bajo contenido de Ca o silicoaluminatos libres de Ca en combinación con soluciones alcalinas; el llamo a estos ligantes como geocementos [22],[24].

Entre 1970 -1982, Davidovits, desarrolló ligantes mediante la mezcla de álcalis combinados con caolinita calcinada, caliza y dolomita a los que llamó geopolímeros que han sido susceptibles de un gran número de investigaciones en la última década [25]. Es importante mencionar que, en la actualidad, los avances científicos relacionados con el CP y cementos alternativos continúan brindando información relevante para el diseño de nuevas formulaciones con mejores propiedades mecánicas y de durabilidad [13],[26],[27].

2.2 CEMENTO PORTLAND (CP)

El CP es definido por la norma ASTM-C-21919 como un material hidráulico producto de la molienda del clinker, compuesto por dos tercios en masa de silicatos de Calcio $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (alita) y $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (belita), el resto contiene óxido de aluminio (Al_2O_3) y óxido de hierro (Fe_2O_3), también puede contener diferentes formas mineralógicas de sulfato de calcio y algunos álcalis como constituyentes que no exceden el 1% del total del material [28].

La fabricación del CP involucra calcinación de una mezcla homogénea compuesta de materiales arcillosos y calcáreos adecuadamente proporcionados a una temperatura de 1400°C , a los que se agregan óxidos de aluminio y hierro con la finalidad de reducir la temperatura de clinkerización. En esta etapa se obtiene el clinker, al que se le agrega una cantidad de sulfato de calcio (yeso) 3- 5% que permite controlar el tiempo de fraguado y la velocidad de ganancia de resistencia mecánica. Por último, el producto es molido para obtener el CP [29].

Los óxidos principales del CP son CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 ; estos representan aproximadamente el 95% del total de la composición, además contienen una porción menor de Na_2O , K_2O , MgO , SO_3 . En la *Tabla 2-1* se muestra la composición química de óxidos de un CP ordinario [2],[29].

Tabla 2-1 Composición química de un CP ordinario [29].

Oxido	Contenido %
CaO	67
SiO₂	22
Al₂O₃	5
Fe₂O₃	3

El CP está constituido de 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* [29]. Las fases de alita (C_3S) y belita (C_2S) son termodinámicamente inestables y en presencia de agua se solubilizan y favorecen la precipitación de productos de reacción del tipo C-S-H ($\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) que es el principal producto de reacción del CP hidratado [29],[30].

Tabla 2-2 Rango de composición de un cemento portland [29].

Fase	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
%	50-70	15-30	5-10	5-15

El C-S-H es predominantemente amorfo, de estequiometría variable y de baja permeabilidad [29],[31]. Su morfología depende de la relación Ca/Si, de las condiciones de curado y de la relación agua/cemento. El C-S-H es importante en el fraguado y endurecimiento de la pasta de cemento, una vez endurecido es el responsable de las propiedades mecánicas [32]. Estructuralmente, el C-S-H está 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* [33]; algunos reportes indican que las cadenas son estructuras imperfectas que pueden presentar ausencia de SiO₄ en los sitios puente de la estructura, en los cuales también existe la posibilidad de incorporar AlO₄; cuando esto último sucede, el producto de reacción se denomina C-(A)-S-H y es más común en cementos activados alcalinamente (CAA), debido al mayor contenido de Al en las materias primas [34].

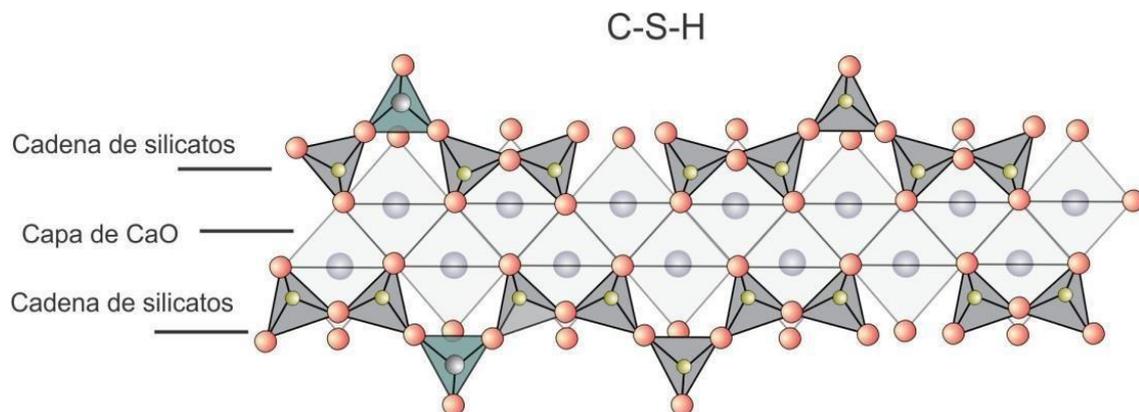


Figura 2-1 Modelo estructural propuesto para el C- S- H [33].

El CP es el material de construcción más utilizado en el mundo, lo que trae como consecuencia gran cantidad de emisiones contaminantes y alto consumo de combustibles. Afortunadamente existen materiales alternativos que pueden utilizarse como materiales cementosos de remplazo parcial o total del CP. Los CAA son un ejemplo de materiales tienen buenas propiedades mecánicas y de durabilidad, así como un impacto positivo y amigable con el medio ambiente.

2.3 CEMENTOS ACTIVADOS ALCALINAMENTE (CAA)

Los CAA son materiales cementantes elaborados a partir de la mezcla de un precursor de naturaleza amorfa en polvo obtenido usualmente de desechos de la industria siderúrgica basado en aluminosilicatos y un agente alcalino (llamado activador) que, al estar en contacto, inician una serie de reacciones que producen un material con propiedades cementantes. Las propiedades de los CAA dependen de la calidad de los materiales utilizados en el proceso de activación alcalina y de las diferentes variables de activación (temperatura, tipo y concentración de agente alcalino etc.,) [35]. El producto principal es un gel silicoaluminoso del tipo N-A-S-H o C-A-S-H con estructura tridimensional amorfa. En algunos casos las propiedades físicas y químicas son similares o superiores a las del CP [36]. La *Figura 2-2* muestra esquemáticamente la clasificación de los cementos, donde se observa que los CAA incorporan precursores con diferente contenido de Al y Ca que reaccionan con álcalis (sólido o disuelto) y silicatos. Los CAA se dividen en dos sistemas; el primero involucra el uso de materias primas ricas en $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ y el segundo usa materiales silicoaluminosos ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) y se conocen como geopolímeros; en esta investigación, se trabajará con el primer sistema [22].

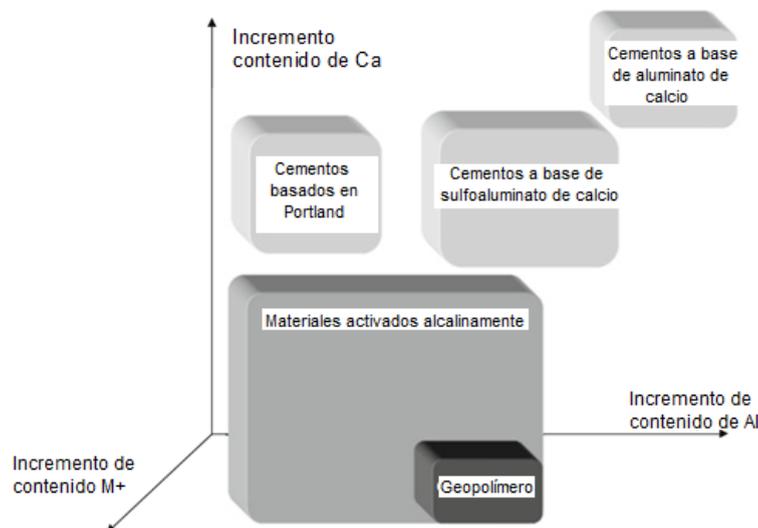


Figura 2-2 Clasificación de los CAA con base en su composición química [22].

2.3.1 Mecanismos de reacción

El proceso de la activación alcalina de los materiales ricos en calcio es complejo, en la primera etapa de reacción se forman los productos de reacción por medio de proceso de disolución y precipitación, estas reacciones pueden continuar si el pH del medio alcalino es suficientemente alto para generar la precipitación de nuevos productos por mecanismos en estado sólido, produciéndose reacciones de poli-condensación; los cementos con este esquema de reacción presentan la formación de anillos de reacción alrededor de partículas de material anhidro [37].

Debido a la complejidad del sistema no existe un modelo determinado que describa con precisión su mecanismo de reacción, sin embargo, la información bibliográfica disponible da una idea de lo que puede estar ocurriendo en la reacción. La *Figura 2-3* muestra el proceso de disolución de materiales con alto contenido de calcio, el proceso muestra el inicio de las reacciones con la rotura de los enlaces de los óxidos que lo componen, este proceso provoca la pérdida del equilibrio de carga y la destrucción gradual de la estructura liberando Al, Ca y Si hacia el medio acuoso circundante [38] para formar especies químicas más complejas que favorecen cambios de pH y una sobresaturación que resulta en la coagulación y endurecimiento del cerámico.

Considerando lo anterior, se logra comprender de manera más clara el proceso de reacción que puede ocurrir en materiales con alto contenido de calcio como es la EAH. Esto se puede explicar de la siguiente manera: el proceso de hidratación comienza cuando la EAH entra en contacto con los activantes alcalinos lo que provoca la liberación del calcio, el cual formara enlaces con el Si presente en el silicato de sodio y el agua resultando en la formación del gel C-S-H alrededor de las partículas anhidras. Posteriormente, cuando el Al se libera tiende a mezclarse con el C-S-H, generando productos de baja solubilidad como son los silicoaluminatos de cálcico hidratado (C-A-S-H). Para finalizar, las reacciones continuaran con el tiempo, favoreciendo la incorporación paulatina de Si en las microestructuras cuya relación atómica Si/Ca cambiará con el tiempo afectando las propiedades y durabilidad del CAA [39].

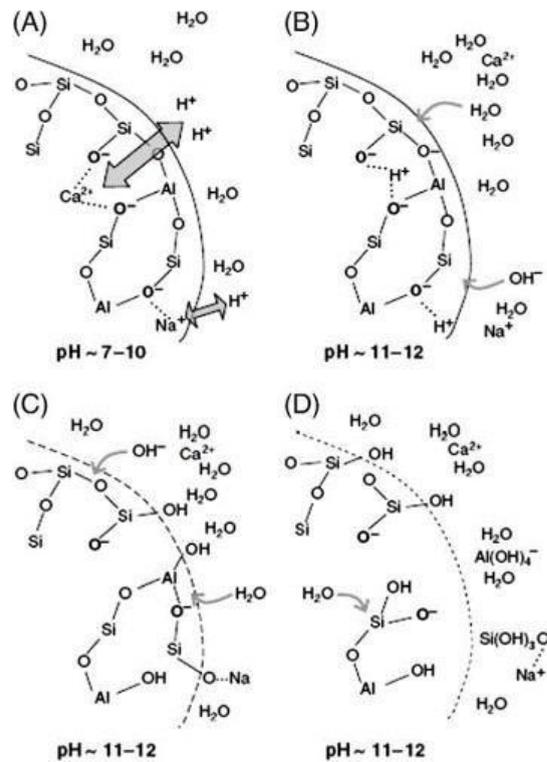


Figura 2-3 Disolución de materiales con alto contenido de calcio[39].

2.3.2 Productos de reacción

El gel C-(A)-S-H (aluminosilicato cálcico hidratado) es el principal producto de reacción de la activación alcalina de las escorias vítreas, independientemente del tipo de activador que se use, la fase se presenta después de un día de curado. El C-(A)-S-H es similar al C-S-H presente en pastas de CP. La Figura 2-4 muestra la representación del C-S-H basado en una estructura similar de tobermorita de 9-11 Å, formada por un gran número de cadenas de silicatos tetraédricamente unidos por el vértice siguiendo un modelo de Drierketten, que se repite en intervalos de tres tetraedros de longitud determinada por $(3n-1)$. De este grupo de tetraedros, los denominados pareados se encuentran unidos a una lámina central de Ca-O. En estas cadenas, como se mencionó anteriormente, el aluminio podría remplazar al silicio en los tetraedros puente, permitiendo la incorporación de cationes alcalinos entre las capas para completar el equilibrio de carga [40],[41].

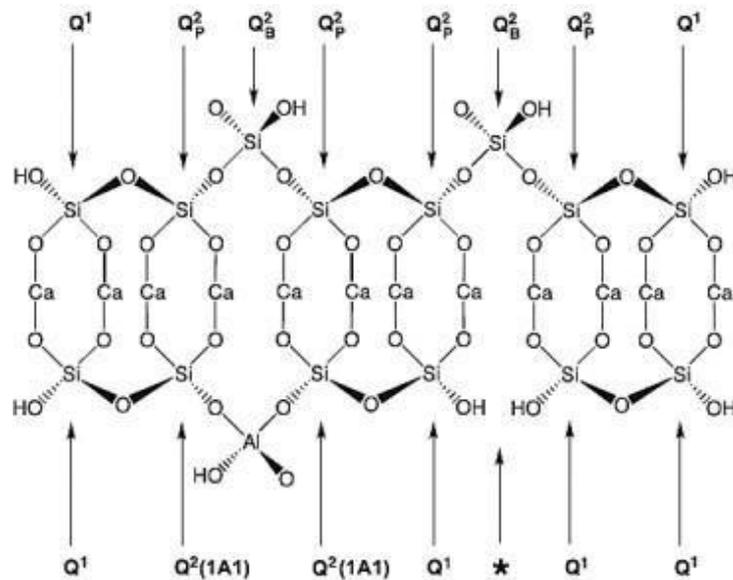


Figura 2-4 Representación estructural del gel C-S-H [40].

Existen diferencias significativas entre los geles C-S-H y C-A-S-H: la relación Ca/Si generada por la hidratación del CP presenta valores superiores a 1.7 frente a las relaciones Ca/Si del gel C-(A)-S-H de los CAA que están entre 0.8-1.2. También la longitud de sus cadenas estructurales presenta diferencia (13 tetraedros frente a 3 – 5 en el C-S-H). El gel C-(A)-S-H se forma de cadenas más largas a comparación del C-S-H y al mismo tiempo incorporan mayor cantidad de aluminio en sitios puente de la cadena de SiO₄, y cationes Na⁺ para compensar el balance de carga producido por la sustitución de Si por Al [42].

Investigaciones de varios autores concluyeron que la estructura y composición presente en el C-(A)-S-H depende directamente del activante utilizado para la activación de la EAH. En la Figura 2-5 se presenta el modelo estructural propuesto por Myers y cols., [43] que describe de manera global el comportamiento de los geles C-(A)-S-H característico de los cementos activados alcalinamente, en este se aprecia la presencia de cadenas de tobermorita entrecruzadas y no entrecruzadas. Por medio de este modelo es posible calcular las longitudes de cadena, relaciones atómicas Al/Si y el grado de entrecruzamiento de estas estructuras más complejas, debido a que no pueden ser explicadas completamente con el modelo convencional de geles C-S-H del tipo tobermorita no entrecruzadas determinados por Taylor y Richardson.

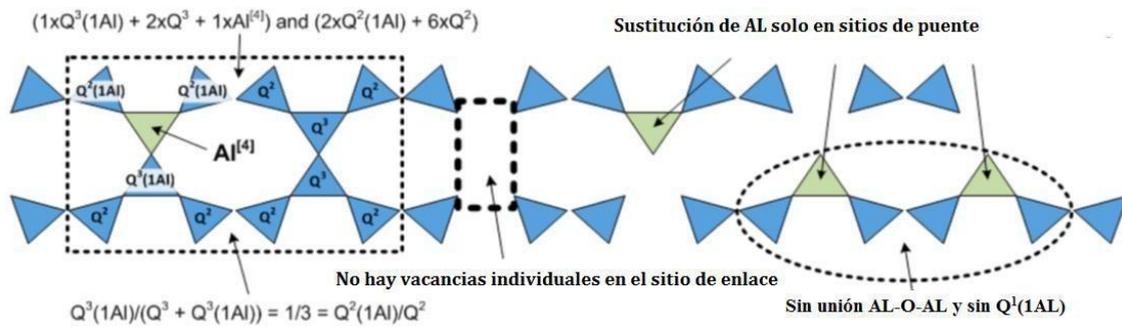


Figura 2-5. Modelo estructural de los geles C-A-S-H [43].

2.4 MATERIALES SUSCEPTIBLES A LA ACTIVACIÓN ALCALINA

Como se mencionó previamente, los CAA son el resultado de la combinación de uno o más materiales de naturaleza silicoaluminosa, en un medio alcalino durante un tiempo de curado. De acuerdo a la composición química de los precursores los CAA se dividen en dos modelos[36],[44].

- Materiales ricos en Ca y Si, pertenecientes al sistema (Na, K)₂O - CaO - Al₂O₃ - SiO₂ - H₂O
- Materiales pobres en Ca y con alto contenido de Si y Al pertenecientes al sistema (Na, K)₂O - Al₂O₃ - SiO₂ - H₂O

El primer modelo corresponde principalmente a la activación de la escoria de alto horno (EAH), donde las condiciones de alcalinidad son suaves y los mecanismos que controlan las reacciones son procesos complejos. En este sistema, como se mencionó anteriormente, el principal producto de reacción es un gel C-(A)-S-H con una relación Si/Ca mayor al que se forma en el CP, dado que en la composición de la escoria predominan el SiO₂ y CaO [45].

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 relación Si/Al > 2, y es representado por la activación alcalina de la ceniza volante (CV) y arcillas silicoaluminosas como el metacaolín; su producto de reacción es un gel del tipo N-A-S-H [34].

Además de la CV, la EAH y metacaolín, existen otros materiales susceptibles de activación química como el vidrio reciclado y recientemente la caliza mineral [46]. En esta investigación en particular se utiliza caliza (sin tratamiento térmico) molida combinada con EAH, activados con silicato de sodio elaborado a partir de vidrio sodo-cálcico reciclado e hidróxido de sodio (NaOH). 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 Escoria de alto horno (EAH)

El funcionamiento de un alto horno consiste en un proceso químico – metalúrgico cuyo objetivo principal es eliminar el oxígeno del mineral de hierro bajo el principio de reducción –oxidación para obtener hierro fundido. Las materias primas utilizadas en la producción del arrabio son minerales de hierro, coque como combustible y la caliza fundente, los cuales interactúan en un sistema a contracorriente dentro del horno formando como productos finales el arrabio y la escoria. En la *Figura 2-6* se observa lo antes descrito [12],[30].

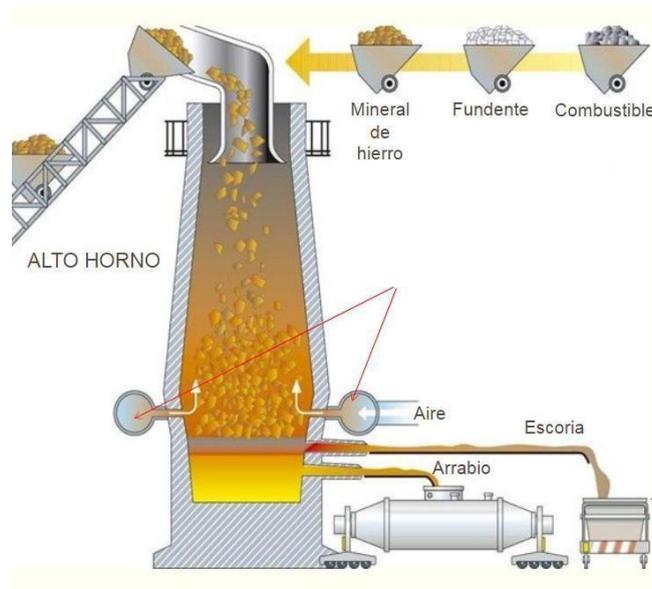


Figura 2-6 Diagrama de un alto horno [47].

El hierro fundido, es el producto principal de un alto horno y se forma a partir del mineral del hierro que se disuelve paso a paso, al mismo tiempo en la parte inferior del horno el carbono del fundente reduce los óxidos restantes a temperaturas 1350-1550 °C, y se produce una escoria líquida. En su trayecto hacia la parte inferior del horno, la escoria

líquida flota encima del hierro fundido debido a su menor densidad. Después de haber sido separada del hierro fundido y ser extraída del crisol, la escoria líquida se enfría rápidamente con aspersión de agua como se muestra en la *Figura 2-7* y se prepara para su uso posterior como material cementoso [48].

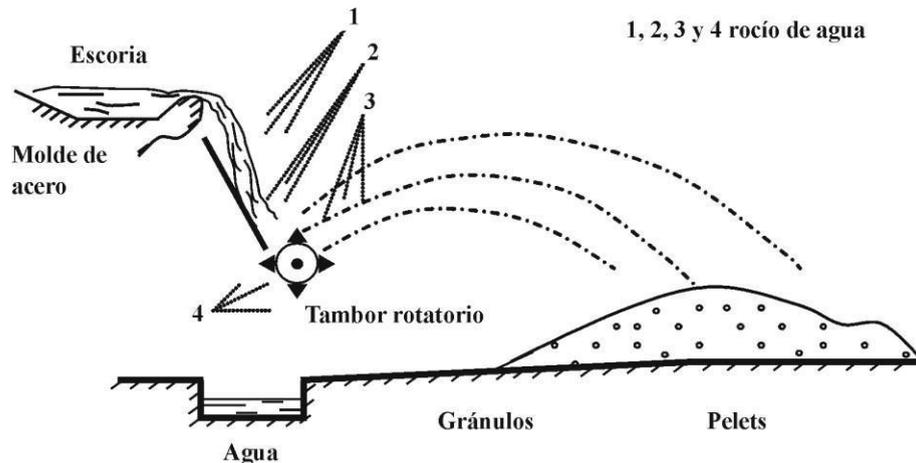


Figura 2-7 Proceso de enfriamiento de la EAH [48].

Durante el proceso, se generan alrededor de 220 -370 kg de escoria por tonelada de arrabio que se produce. En 2018 en México se generaron más de 1.8 millones de toneladas de escoria, por lo que es potencialmente utilizable en regiones donde se produce, por ejemplo, en el estado de Coahuila [15].

La *Tabla 2-3* la composición química de la escoria, que varía de acuerdo al hierro producido y las materias primas utilizadas. Las fases cristalinas presentes durante el proceso de obtención son melilita (disolución sólida de gelenita, C_2AS y akermanita C_2MS_2).

La capacidad hidráulica que tiene este tipo de escorias cuando están finamente molidas y en presencia de agua es muy lenta y atenuada, por eso se dice que es un “material hidráulico latente” [50]. Es por ello, que la incorporación de activantes alcalinos como cal, CP o soluciones alcalinas favorece una mayor cinética de reacción para formar un CAA [12].

Existen factores que son importantes y determinan la reactividad de la EAH y que son responsables del desarrollo de las propiedades mecánicas, estos factores son: la composición vítrea, área superficial del material y la composición química entre otros.

Tabla 2-3 Composición química de la escoria de alto horno [49].

Óxido	% en peso
CaO	30-50
SiO ₂	28-38
Al ₂ O ₃	8-24
Fe ₂ O ₃	<1-3
MgO	1-18
SO ₃	<2,5
Cr ₂ O ₃	0.003-0.26
Cl	0.19-0.26
TiO ₂	<4
F	0.09-0.23
MnO ₂	1-3
P ₂ O ₅	0.02-0.09
Na ₂ O+K ₂ O	<2

2.4.1.1 Composición vítrea

La reactividad del material se asocia con el contenido de la fase vítrea, generalmente, se requiere que el material se encuentre en un estado predominantemente amorfo. La EAH cristalizada, por ejemplo, se obtiene por enfriamiento de la escoria líquida en un proceso lento hasta formar compuestos estables y durables quedando solo una pequeña parte en estado vítreo. Estas condiciones hacen que la escoria sea poco reactiva y carente de propiedades cementosas en presencia de algún activante alcalino. Por otra parte, la EAH granulada posee propiedades hidráulicas más adecuadas para esta investigación, ya que la mayor parte de su estructura molecular se verifica en partículas pequeñas irregulares cuando se enfría con agua a presión y tiene una gran energía interna (aproximadamente 200 (J/g)). Esto hace que el material sea inestable y altamente reactivo [49].

Escalante-García y cols.,[51] estudiaron la reactividad de la EAH en presencia de CP. Para su investigación utilizaron dos escorias diferentes con contenidos de fase amorfa de 97 y 53%, con ellas se realizaron sistemas binarios con CP en sustituciones de 30 y 50% de escoria los cuales fueron curados a temperaturas de 10, 30 y 50°C. De los resultados obtenidos se concluyó que las condiciones que ayudaron a la reactividad de la escoria fueron: un porcentaje alto de fase vítrea, altas temperaturas de curado y bajos niveles de sustitución por CP.

2.4.1.2 Área superficial

El área superficial o finura, es un factor importante que determina la reactividad de la EAH, tomando en cuenta que, al incrementar la finura del material, la superficie expuesta aumenta y por lo tanto la reactividad se vuelve mayor. Sin embargo, la demanda de agua es proporcional al área superficial; a mayor área superficial mayor demanda de agua, lo que conduce a unas propiedades mecánicas deficientes [52]. Wang y cols.,[53] concluyeron que la EAH presenta una adecuada activación alcalina cuando presenta área superficial en el rango de los 450-650 m²/kg, y escorias molidas por debajo o encima de esos valores pueden resultar en CAA con menor resistencia a la compresión.

2.4.1.3 Composición química

Las condiciones de operación del alto horno y el mineral de hierro utilizado para la fabricación del arrabio determinan la composición química de la EAH. Esta composición es un factor relevante para determinar de manera parcial la reactividad del material, usualmente la reactividad aumenta con el incremento del índice de basicidad de la escoria, especialmente con el aumento del % CaO. Con la finalidad de evaluar la reactividad de la EAH en función de su composición química algunos autores han propuesto algunos índices hidráulicos obtenidos por medio de la fórmula 2-1 mostrada a continuación, por último en la *Tabla 2-4* se presenta la calidad de la EAH basado en su índice hidráulico [22],[54].

$$I_h = \frac{CaO + 14.5MgO + 0.56Al_2O_3}{SiO_2} \quad 2-1$$

Tabla 2-4 Calidad de la escoria en base al índice hidráulico [22].

Índice hidráulico (I _h)	Calidad esperada de la escoria
<1.65	Inaceptable
1.65 -1.85	Aceptable
1.85-2.10	superior

2.4.2 Vidrio reciclado (VR)

El vidrio se define como una sustancia inorgánica cuyas características principales son su gran dureza, fragilidad, transparencia y estructura amorfa, de fusión que se ha enfriado a una condición rígida sin cristalizarse. Es un material resistente al desgaste, a la corrosión y a la compresión [55]. El vidrio se puede obtener de manera natural o de forma artificial al fundir una mezcla compuesta esencialmente de silicatos, carbonato de sodio y calizándose el SiO_2 su componente principal, lo que lo vuelve adecuado como materia prima para la producción de cementos alternativos. Los vidrios se clasifican según su composición química de la siguiente manera [56]:

- Sílice vítrea
- Silicatos alcalinos
- Vidrios sódico-cálcico
- Vidrios borosilicatos
- Vidrios de plomo
- Vidrios de bario
- Vidrios aluminosilicatos

De los antes mencionados, el vidrio sódico-cálcico es uno de los más utilizados por su bajo costo. A menudo, se agregan pequeñas cantidades de aditivos durante el proceso de fabricación del vidrio para obtener vidrios de diferentes colores o ciertas propiedades específicas; los aditivos más comunes son iones alcalinos como Na^+ , K^+ y Ca^{2+} que actúan como fundentes, o bien cationes para dar coloración [56].

De acuerdo a la norma ASTM C 618 [57] el vidrio sódico-cálcico tiene una composición aproximada de 73% de SiO_2 , 13% Na_2O y 10% CaO y puede clasificarse como puzolana natural tipo N. El vidrio triturado hasta el tamaño de partículas de la arena actúa de forma similar a la CV en presencia de CP, y por lo tanto es interesante como materia prima para la producción de cementos alternativos, como los materiales de esta investigación [58],[59].

Mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX), se sabe que el vidrio presenta estructura atómica amorfa que carece de un arreglo de largo alcance, por lo tanto, es termodinámicamente inestable y susceptible a disolverse en medios alcalinos, por ejemplo

soluciones de NaOH, lo cual se aprovechará en esta investigación para obtener silicato de sodio sólido para la activación de las materias primas (caliza +escoria) [56],[60].

En las investigaciones de los últimos años, el vidrio de desecho se ha utilizado como material de relleno en elaboración de morteros y como precursor en la fabricación de cementos, buscando que su uso tenga como ventajas principales reducir el costo de producción del concreto, además de ayudar a reducir la existencia de este desecho urbano ya las regulaciones ambientales [62],[62]. Cuando el vidrio se utiliza con otros materiales aglutinantes complementarios como son la CV, EAH y metacaolín la expansión deletérea asociada a la reacción álcali-agregado disminuye; esta se presenta cuando el vidrio se incorpora con tamaño de partícula $> 1\text{mm}$, por lo que el tamaño de partícula también es un tema que requiere especial atención para evitar problemas de durabilidad futuros.

Considerando la composición química del vidrio reciclado se ha propuesto su uso como activador alcalino en CAA. Puertas y Torres-Carrasco demostraron que los residuos de vidrio a base de silicato de sodio pueden servir como un activante en la preparación de escoria activada con álcali o cementos de cenizas volantes [63]. En el caso de la activación alcalina de CV con esta disolución alternativa, se obtuvieron resistencias a compresión similares a las conseguidas con el empleo de un silicato sódico comercial [64].

Recientemente Vanai y cols., [65] reportaron la obtención de silicato de sodio sólido a través de la disolución de vidrio reciclado con soluciones de NaOH tratadas en un horno a 150-330°C. Demostraron que el activante es adecuado para obtener cementos de CV y CV-EAH con resistencia a la compresión de 50-70 MPa y más baratos que concretos tradicionales de CP. Es importante mencionar que no se encontraron reportes que involucren el uso de silicato de sodio sólido obtenido a partir de vidrio reciclado para la activación química de caliza mineral-EAH como se propone en esta investigación.

2.4.3 Caliza

La caliza es una roca sedimentaria que ocupa $\sim 15\%$ de la corteza terrestre. Su composición contiene por lo menos 50% de minerales de calcita (CaCO_3) y dolomita ($\text{Ca, Mg}(\text{CO}_3)$) ambos minerales con estructura cristalina hexagonal. Cuando en la composición predomina la dolomita se denomina dolomía. La piedra caliza se forma por la precipitación de carbonato de calcio en lechos de ríos o en lo que alguna vez fueron mares o cuerpos de

agua [66]. México cuenta con una gran extensión territorial donde la piedra caliza es abundante, ofreciendo una gran disponibilidad en este tipo de rocas [67].

La caliza se ha utilizado en diferentes industrias como aglomerante, neutralizante, escorificante, fundente y agregado inerte en morteros y concretos de CP [68], además, es la materia prima principal para la fabricación de CP, con una aportación aproximada del 80%, la cual se somete inicialmente a calcinación y posteriormente interactúa con SiO_2 a 1450°C para formar las fases cementantes (alita y belita) del clinker.

La caliza se ha utilizado también para reemplazar el CP hasta en 10% como relleno inerte de acuerdo con la norma EN-197-1 [69],[70] y como reemplazo parcial del CP por caliza molida hasta en 35% [71].

Existe poca información sobre el uso de la caliza en CAA en combinación con otras materias primas como CV y más recientemente con metacaolín. Pérez-Cortes y cols., [72] analizaron modelos de aglutinantes alcalinos con precursores de metacaolín con 80 % caliza, considerando factores como son; el costo, emisiones de CO_2 y demanda de energía. Del resultado de su investigación concluyeron que la formulación óptima fue una pasta con 32% de piedra caliza con resistencia a la compresión a 28 días de $70 \pm 3.9\text{MPa}$, corroborada experimentalmente a 69MPa . Los resultados muestran que la caliza mejora las propiedades mecánicas como resultado de las reacciones químicas que contribuyen con la disolución de iones Ca^{2+} para formar productos de reacción mecánicamente fuertes [68], sin embargo aún se desconoce mucha información sobre la reactividad del material con diferentes precursores y condiciones de activación en la preparación de CAA con buenas propiedades.

Esta investigación aportará conocimiento científico para determinar el potencial de uso de caliza en CAA en presencia de escoria de alto horno para preparar pastas “de una sola parte” es decir, a partir del mezclado de las materias primas en seco (caliza + escoria + silicato de sodio sólido) que reaccionarán al agregar agua, tal como ocurre con el CP, simplificando así su proceso de obtención.

2.5 FACTORES QUE AFECTAN LA ACTIVACIÓN ALCALINA

La preparación de CAA requiere la consideración de varios parámetros de activación que afectan las propiedades mecánicas y el desarrollo de productos de reacción, a continuación, se explican algunos de ellos.

2.5.1 Tipo y concentración de activante alcalino

Los activadores son parte fundamental de los CAA, y su función es acelerar la solubilidad de la fuente de aluminosilicato, y de ellos dependen las propiedades de los cementos, morteros y concretos que se fabriquen. Las funciones principales que debe cumplir el agente activante son las siguientes:

- Promover la solubilización de las materias primas
- Ayudar a la formación de hidratos o productos de reacción pocos solubles, principalmente en agua y otros medios agresivos
- Favorecer la formación de una estructura compacta con los productos de reacción formados

Usualmente, las sales alcalinas o hidróxidos alcalinos se utilizan como agentes químicos para elaborar cementos y morteros activados alcalinamente. Glukhovsky los clasificó en los siguientes seis grupos de acuerdo a su composición química, donde M representa un catión alcalino que puede ser Na, K, Ca etc.,[12]:

1. Hidróxidos alcalinos: MOH
2. Sales de ácidos débiles: M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , MF, etc.
3. Silicatos: $M_2O \cdot nH_2O$
4. Aluminatos: $M_2O \cdot nAl_2O_3$
5. Aluminosilicatos: $M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2-6) SiO_2$
6. Sales de ácidos fuertes: M_2SO_4

De todos estos activantes los más disponibles y utilizados son NaOH, Na_2CO_3 , Na_2SO_4 y $Na_2O \cdot nSiO_2$. El $Na_2O \cdot nSiO_2$ (silicato de sodio o vidrio soluble “waterglass”) ha demostrado la mayor efectividad con distintos materiales (CV, EAH y metacaolín) sin embargo a diferencia de los sulfatos, carbonatos e hidróxidos, es más costoso y de producción más contaminante [73]. El KOH también se ha utilizado en estudios de laboratorio como

activante ya que las propiedades que se obtienen con su uso son similares a los compuestos de sodio. Sin embargo, se opta por compuestos con Na por su mayor disponibilidad y menor costo [27].

2.5.1.1 Hidróxidos de alcalinos (NaOH)

El NaOH es un sólido cristalino disponible en escamas, granulada o micro perlas a temperatura ambiente, es un sólido cristalino blanco inodoro capaz de absorber la humedad del aire. El NaOH se disuelve en agua generando reacciones exotérmicas, el calor liberado aumenta la cantidad de NaOH hasta alcanzar aproximadamente el 15% o mayor, el calor disminuye.

El hidróxido de sodio es un álcali abundante, se caracteriza por tener el pH más alto entre los activadores. Por lo tanto, es altamente corrosivo, condición que puede generar problemas en el momento de la producción de concretos por los peligros de su manipulación. El hidróxido de sodio en la activación de escoria proporciona una resistencia relativamente baja y alta porosidad [73].

2.5.1.2 Carbonatos alcalinos

El carbonato de sodio es un material de morfología angular, anhidro de color blanco compuesto de 99% Na_2CO_3 . Se clasifica en ligero y denso, según sus propiedades físicas inherentes como son; densidad aparente, el tamaño y forma de las partículas [12]. En concretos de CP, el carbonato se utiliza como acelerador de hidratación cuando la dosis es baja y como retardante si la dosis es alta.

El Na_2CO_3 disuelto en agua es menos corrosivo que el NaOH, generando entornos de trabajo seguros, también proporciona alta resistencia, buena durabilidad, pero extiende el tiempo de fraguado. Sin embargo, una desventaja que presenta es el desarrollo de resistencia lenta en concretos que contienen escorias ácidas o neutras a temperatura ambiente [73].

2.5.1.3 *Silicatos alcalinos*

El uso de silicatos alcalinos hidratados para producir CAA habitualmente confiere mejores propiedades mecánicas en comparación con otros activantes. El silicato de sodio es el nombre genérico dado a un grupo de compuestos de fórmula $\text{Na}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2$. En teoría, la relación de n puede ser cualquier número, lo que da al compuesto propiedades diferentes [12]. La activación de escorias con este agente químico genera un curado rápido y buenas propiedades mecánicas [75]; también este activante es el más utilizado y efectivo con otros materiales silicoaluminosos como la CV y el metacaolín dando buenos resultados de RC. Su proceso de fabricación es el más costoso ya que utiliza temperaturas $>1000^\circ\text{C}$ para la fusión de Na_2CO_3 y arena de SiO_2 , por lapsos de 12 -16 horas; su producción también involucra altas emisiones de CO_2 por la descomposición del Na_2CO_3 [58]. Por esta razón es importante encontrar alternativas para fabricar silicatos con menor requerimiento de energía, que involucren menos contaminación y costo. Una alternativa es la obtención del activante a partir de vidrio reciclado y NaOH , como lo propone este trabajo y cuyo procesamiento se describe más adelante en la metodología experimental.

2.5.1.4 *Sulfatos alcalinos*

El sulfato de sodio es el más barato de los álcalis utilizados para activación de los concretos con EAH, pero proporciona la menor resistencia, especialmente en una edad temprana, además los cementos obtenidos presentan poca resistencia a ciclos de congelado-descongelado y son susceptibles de carbonatación [53]. Se ha confirmado que el sulfato de sodio puede ser un activador efectivo para el CP y materiales a base de cal. La introducción de sulfatos en los sistemas cementosos generalmente promueve la formación de ettringita a edades tempranas y posteriores afectando la durabilidad de los materiales [12].

2.5.2 **Temperatura de curado**

El tiempo, la temperatura y la humedad son factores que también influyen en la resistencia mecánica de los CAA [53],[76]. Kovalchuk [77] descubrió que las condiciones de curado determinan la disponibilidad del agua en el sistema y por lo tanto las propiedades microestructurales, macroestructurales, la cinética y la reactividad de las pastas de CAA.

La temperatura y tiempo de curado son condiciones muy variables en la fabricación de CAA, y pueden estar determinadas por la región geográfica donde estos materiales se fabrican y aplican. La mayoría de la literatura reporta estudios proponiendo temperaturas de curado de 10-80°C. El curado a alta temperatura acelera la cinética de las reacciones y la ganancia de resistencia mecánica en edades tempranas, favoreciendo la rápida evaporación de agua y la condensación de microestructuras porosas. Por el contrario, el curado a temperatura < 30°C, resulta en una ganancia lenta de resistencia, pero en un largo plazo, las microestructuras presentan mayor densificación y desarrolla favorablemente alta resistencia a la compresión y durabilidad en pastas, morteros y concretos [78].

Los CAA con 100% EAH presentan los mejores resultados de resistencia a 20°C por el desarrollo progresivo de las reacciones que favorecen la consolidación microestructural, mientras que a temperaturas > 60°C se alcanza alta resistencia a edades tempranas, pero después de 28 días no ocurre un avance progresivo en los valores de RC. Aunque la velocidad de la reacción de curado es más rápida a 60°C, a 20°C los productos de reacción tienden a consolidarse uniformemente en la microestructura [58],[79].

2.6 DISEÑO FACTORIAL MIXTO

El diseño de experimentos es un conjunto de técnicas útiles que nos permiten investigar si una o más variables independientes (factores) afectan el valor medio de las variables de respuesta. El diseño factorial mixto es aquel en el que se dispone de datos obtenidos por la combinación de los niveles de al menos dos variables independientes, con el objetivo de formar grupos [80]. Este diseño estudia el efecto simultáneo de dos o más variables sobre una o más variables independientes.

El diseño factorial mixto permite estudiar en un solo experimento lo siguiente: el efecto de cada factor por separado y el efecto de la combinación de los niveles diferente factores sobre la variable dependiente.

Los diseños factoriales son considerados complejos, pero al mismo tiempo generan experimentos más eficientes, porque cada observación realizada genera información sobre los otros factores, así mismo las respuestas de un factor en diferentes niveles de otro factor en un mismo experimento.

En este tipo de diseños factoriales existen tres efectos, que son los siguientes:

- Efecto simple: se describen como comparaciones entre los niveles de un factor a un solo nivel de otro factor.
- Efecto principal: son comparaciones en tres de los niveles de un factor promediados para todos los niveles del otro factor.
- Efecto de interacción: este mide la diferencia entre los efectos simples de un factor en varios niveles, la diferencia de respuesta es diferente en todos los niveles de los otros factores.

Una manera sencilla de encontrar el número de efectos e interacciones principales es usando el triángulo de Pascal; en la *Figura 2-8* se observa un experimento factorial de 5 factores. Las interacciones multifactoriales se consideran interacciones de orden superior, la cantidad de factores y niveles utilizados en el experimento son representados por la siguiente nomenclatura $m \times n \times o \times p$ donde las letras indican el número de factores [81].

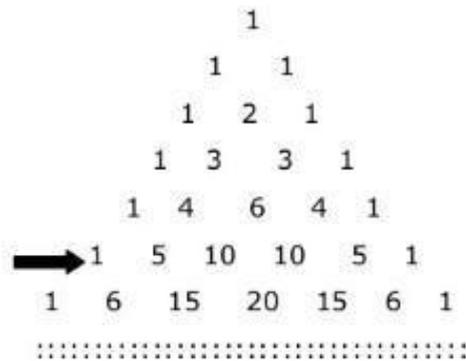


Figura 2-8 Triangulo de Pascal

Para este estudio se hará uso de la metodología para determinar las variables y su efecto sobre la resistencia a la compresión hasta 90 días de curado.

2.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZACION

Las diferentes técnicas de caracterización de los materiales proporcionan información sobre sus propiedades, útiles para determinar el potencial de su uso en diversas áreas de aplicación. La caracterización de materiales consiste en obtener información como composición química, estructura atómica, topografía, morfología y propiedades en general para el diseño de materiales específicos para aplicaciones específicas. A continuación, se describe la fundamentación y utilidad de algunas técnicas a utilizar en este proyecto.

2.7.1 Resistencia a la compresión (RC)

La RC está determinada por la capacidad máxima de un material para soportar tensiones de compresión axiales sin romperse. Suele expresarse en Kg/cm^2 y el método, es utilizado para determinar el potencial de funcionamiento de los materiales en base a su resistencia mecánica [82]. La RC se mide fracturando probetas cúbicas o cilíndricas de cementos en una máquina de ensayos de compresión (en este trabajo se usaron probetas cúbicas), el valor se calcula dividiendo la carga de rotura por la superficie de carga, y se reporta en unidades de megapascales (MPa) [28].

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

El análisis térmico-diferencial (ATD) es una técnica útil para determinar los cambios fisicoquímicos que ocurren en una sustancia determinada y las temperaturas a las que estos ocurren. Toda transformación, genera un intercambio de calor con su entorno [83]. La diferencia de temperatura de la muestra respecto a una referencia se debe a la generación (reacción exotérmica) o absorción (reacción endotérmica) de calor debido a transformaciones físicas o químicas por el aumento de temperatura.

El análisis termogravimétrico (ATG) estudia el cambio de peso que sufre una sustancia en función del tiempo como consecuencia de las transformaciones de fase vs. Temperatura [84]. Las transformaciones que pueden ocurrir son: deshidrataciones, deshidroxilaciones, oxidaciones, descomposiciones, cambios polimórficos, fusiones, etc. Ambas técnicas son complementarias y permiten identificar sustancias y sus procesos de transformación [83].

En este trabajo, la técnica se utilizó para caracterizar las materias primas y los productos de reacción de las pastas de CAA obtenidas.

2.7.3 Difracción de rayos x (DRX)

La caracterización de materiales basada en difracción de rayos X, (DRX) es ampliamente utilizada en el análisis de los materiales sólidos que, preferentemente, cuenten con una estructura cristalina. Cuando se hace incidir el haz de rayos X sobre el material cristalino, las difracciones resultantes (destruktivas y no destruktivas) se desvían y se dispersan con la misma longitud de onda que el rayo incidente en relaciones definidas por el posicionamiento de los átomos y por su centro de dispersión, a diferencia de la estructura amorfa. Las intensidades de la difracción son analizadas utilizando la ley de Bragg, como se observa en la *Figura 2-9* [84].

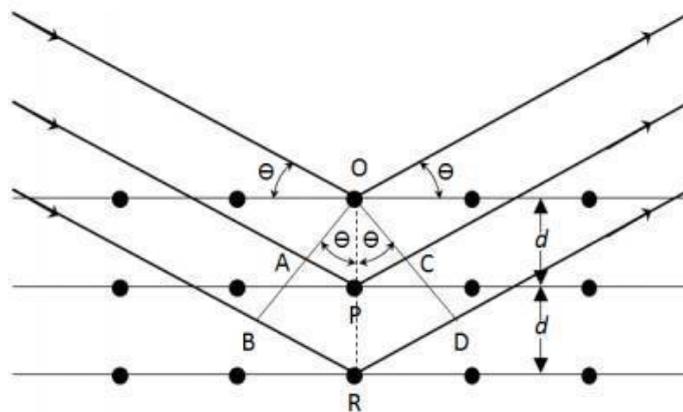


Figura 2-9 Interacción entre los rayos X y la muestra cristalina de un material [84].

Los resultados, cualitativos y cuantitativos, obtenidos de este estudio son comparados con cartas de difracción estandarizadas, con las cuales se pueden determinar las fases presentes en el material analizado.

2.7.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido (MEB) permite la caracterización microestructural de materiales sólidos. Su funcionamiento se basa en el uso de un haz de electrones para formar una imagen en 3D a partir de un plano 2D y su funcionamiento se explica en la *Figura 2-10*. El uso de partículas cargadas eléctricamente (electrones) requiere lentes magnéticas para orientar el haz de electrones hacia la zona de análisis, en un rango de diámetro

variable entre 4 y 100 nm, mientras que un generador de barrido produce el movimiento del haz. También se requiere la generación de un vacío, por lo general a 10^{-6} torr, para reducir la dispersión de los electrones que generan las aberraciones y las distorsiones en las imágenes generadas. Las muestras a analizar deben de ser metálicas para permitir la transición de los electrones y, para materiales no conductores, se requiere el uso de un recubrimiento de grafito u oro para lograr esta transición. [84].

La resolución del microscopio utilizado depende de la cantidad de electrones y tamaño del haz, y para cambiar la magnificación del análisis, es necesario cambiar el tamaño de barrido sobre la muestra. Cuando el haz de electrones choca con la muestra se generan 2 tipos de distorsiones: dispersiones elásticas (cambios de dirección) y dispersiones inelásticas (cambios de energía).

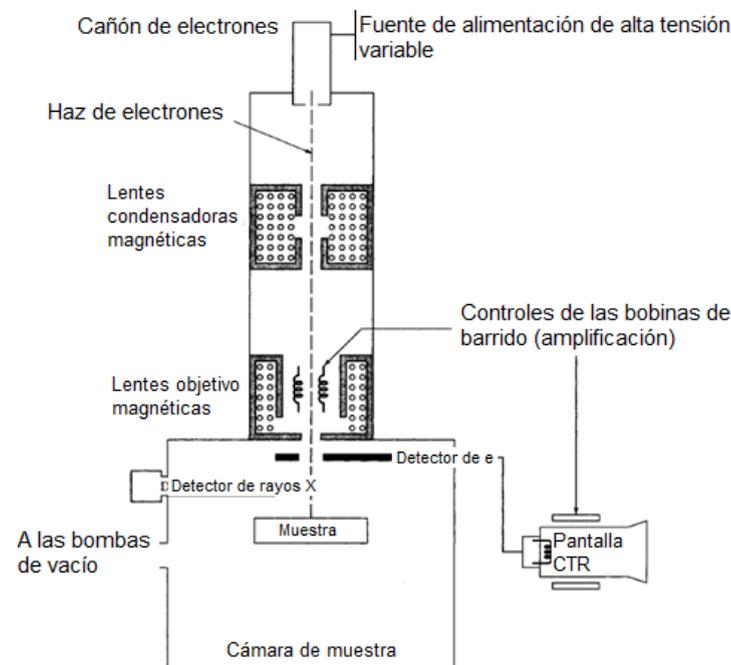


Figura 2-10 Esquema de un microscopio electrónico de barrido (MEB) donde se muestran los principales componentes [84].

El MEB utiliza la interacción de los electrones con los átomos de la muestra para generar las imágenes, eso se logra debido a la incidencia de los electrones con los átomos que se generan cerca de la superficie o en las capas internas, para obtener la estructura topográfica

con varios modos de observación puntual, de área y lineal. Las modalidades más utilizadas del MEB involucran la captura de electrones secundarios y retrodispersados, así como las técnicas microanalíticas 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 Fluorescencia de rayos X (FRX)

La espectrometría por fluorescencia de rayos X es un método analítico no destructivo usado para obtener el contenido y composición de un elemento, de una gran variedad de muestras: sólidos, líquidos, lodos y polvos. La técnica cuenta con dos tipos de análisis, cualitativo y cuantitativo, así mismo presenta gran utilidad para analizar espesor, composición de capas y recubrimientos.

La técnica de FRX se basa en la medición de la intensidad de líneas espectrales de rayos X emitidos por la excitación secundaria. Un haz primario de un tubo de rayos X ilumina la muestra y estimula a cada elemento químico a emitir una línea espectral secundaria con una longitud de onda característica de este elemento, cuya intensidad corresponde a la concentración de este elemento. La radiación secundaria se analiza mediante cristales en la superficie de radiación y su intensidad se mide con un detector. Los resultados obtenidos son comparados y determinados por medio de calibraciones anteriormente establecidas.

3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIALES

Los precursores utilizados en la elaboración de los CAA son escoria de alto horno (EAH) y caliza. El primero es un residuo industrial proveniente de la empresa Altos Hornos de México S. A. (AHMSA) y fue donado por Cinvestav. El segundo es arena caliza comercial local con un tamaño máximo de partículas de 4 mm y densidad aproximada de 2540 kg/m^3 con una apariencia física de color gris claro. Como activadores alcalinos se emplearon hidróxido de sodio (NaOH) y silicato de sodio (Na_2SiO_3); este último se elaboró en el laboratorio utilizando vidrio reciclado acondicionado con las características necesarias para cumplir la función como activador tal como se describe más adelante en la sección de desarrollo experimental. El vidrio fue del tipo sódico cálcico blanco transparente, obtenido de la recolección de envases de las zonas urbanas de Saltillo Coahuila.

3.2 TECNICAS Y MÉTODOS.

Los parámetros importantes que determinan la reactividad de las materias primas son; tamaño de partícula, composición química y % de fase amorfa, por lo tanto, para la investigación, se utilizaron los siguientes métodos y técnicas para caracterización de los materiales: permeabilidad al aire Blaine, FRX, ATG/ATD, DRX y MEB (EDS). El método Blaine de permeabilidad al aire permitió conocer el área superficial específica de las muestras molidas de materias primas (escoria, caliza y vidrio).

3.3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Con la finalidad de alcanzar los objetivos propuestos, la investigación se desarrolló en tres etapas de trabajo, como se muestra en la *Figura 3-1*.

La Etapa 0 consistió en la recolección, acondicionamiento y caracterización de materias primas y definición de variables experimentales. En la Etapa 1 se obtuvo silicato de sodio sólido de Módulo $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 1 y 1.5 mediante disolución de vidrio reciclado molido en soluciones de NaOH y expuesto a temperaturas de 150°C por un tiempo de 2 horas con el objetivo de acelerar la disolución del vidrio y promover el secado del material. Durante la Etapa 2, se realizó el estudio extensivo que consistió en la elaboración de pastas de CAA

a base escoria de alto horno/caliza. Finalmente, en la etapa III se elaboraron morteros con relación agregado: ligante de 2:1 y 3:1 según se presenta en el diagrama de flujo de la *Figura 3-1*.

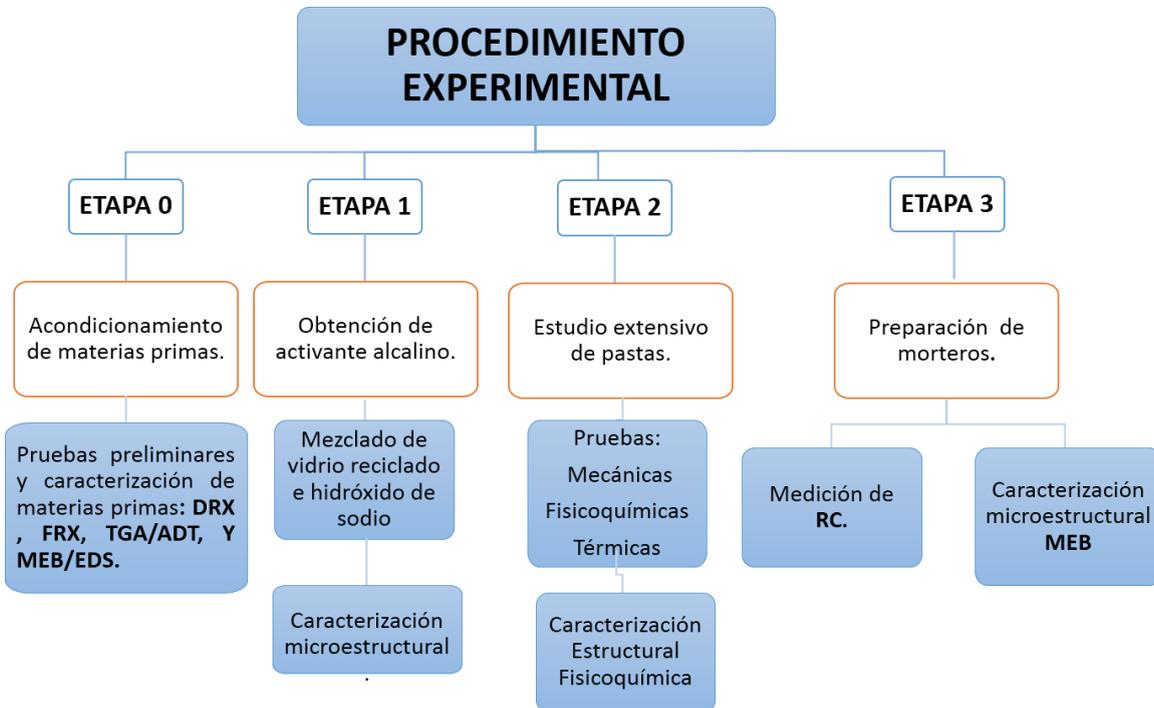


Figura 3-1 Representación esquemática del desarrollo experimental.

En las siguientes secciones, se describen detalles más específicos para cada uno de los procedimientos realizados en cada etapa de trabajo.

3.3.1 Etapa 0 acondicionamiento de materias primas

Inicialmente, se realizó el acondicionamiento y caracterización de las materias primas. Fue necesario la molienda de caliza y vidrio en niveles de área superficial de 400-650 m²/kg; para la molienda de ambas materias primas se utilizó un molino de bolas de 50 kg de capacidad con una relación en peso bolas de acero: material de 10:1 la cual es considerada adecuada para una molienda efectiva. El vidrio se lavó, seco y posteriormente se molió durante 2 horas y se obtuvieron muestras de 50 g de material para el análisis posterior de su área superficial; las muestras se recolectaron a los 20, 40, 60, 80, 100 y 120 minutos. Para la caliza, fue necesario secar el material en lotes de 10 kg a 50°C por 24 horas. Posteriormente, se sometió a un proceso de molienda en el molino antes referido durante

45 minutos en lotes de 15 kg. Finalmente, los materiales se almacenaron e identificaron en recipientes adecuados para evitar su contaminación.

Para la EAH, no fue necesario realizar un acondicionamiento de trituración o molienda ya que este material contaba con las características necesarias para el proyecto, con área superficial de 500 m²/kg.

Como último paso de esta etapa, se realizó la caracterización de las materias primas por las siguientes técnicas: DTA/TGA, DRX, FRX y MEB.

Así mismo se desarrolló un estudio preliminar con objetivo de determinar las condiciones y formulaciones adecuadas para la síntesis de los cementos EAH /caliza activados alcalinamente. El estudio de los sistemas está fundamentado en la variación de sus componentes precursores y activantes (tipo y proporción de mezcla), así como de las condiciones en las que son trabajables y presentan la fluidez necesaria para ser vaciados en moldes.

3.3.2 Etapa 1. Obtención del activante alcalino

Uno de los objetivos importantes de este estudio es el uso de silicato de sodio como activante. Con el propósito de prescindir de silicatos comerciales obtenidos a alta temperatura de procesamiento y de alto costo, esta etapa involucró la síntesis de silicato a partir de vidrio reciclado como se describe a continuación:

1. En un vaso de precipitado se preparó una solución alcalina agregando agua destilada y NaOH grado reactivo en hojuelas en la cantidad adecuada para obtener silicato con módulo $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1.0$ y 1.5; la cantidad de agua utilizada fue 20 gr por cada 100 g de vidrio disuelto. Para promover la solubilidad del NaOH, la solución se mantuvo en agitación constante a temperatura ambiente durante 5 min. Considerando que este tipo de solución es extremadamente exotérmica, fue necesario enfriarla hasta temperatura ambiente antes que se le agregara el vidrio molido.
2. Posteriormente, se agregó el vidrio en polvo y se agitó constantemente hasta obtener una suspensión homogénea. La mezcla se depositó en moldes de silicón y se trató térmicamente en una mufla de laboratorio (Marca Felisa) a 150 °C por 2

horas para promover la evaporación de agua y la disolución del vidrio para obtener silicato de sodio con relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 1 y 1.5.

- Se obtuvo el material consolidado y se sometió a molienda en molino de bolas de 50 kg de capacidad por un tiempo de 2 horas, posteriormente se tamizó por la malla # 100 para eliminar las partículas aglomeradas; finalmente se etiquetó y almacenó. La apariencia física del producto molido obtenido se muestra en la *Figura 3-2*.



Figura 3-2. Silicato de sodio obtenido a 150°C a partir de vidrio + NaOH.

3.3.3 Etapa 2. Estudio extensivo de pastas

Para el desarrollo de la etapa 2 se prepararon pastas ligantes basadas en diferentes porcentajes de materias primas y concentración de activante alcalino. Se usó un diseño factorial mixto $5^1 \times 2^2$ con los factores y niveles que se muestran en la *Tabla 3-1*.

Tabla 3-1 Factores y niveles a considerar para el estudio extensivo.

FACTORES	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Nivel 5
EAH/Caliza	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100
Módulo ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) de activante	1	1.5			
% Na_2O	6	8			

Los factores considerados para el estudio fueron: a) la relación EAH/caliza en niveles de 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 y 0/100, b) el módulo $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 1 y 1.5 y c) el % Na_2O en niveles de 6 y 8% respectivamente. El efecto de estas variables se analizó sobre la resistencia a la compresión desarrollada hasta 90 días de curado y sobre el tipo de productos de reacción formados. Es importante mencionar que los valores de los niveles de las variables de

estudio se determinaron con base a la revisión de literatura y mediante pruebas preliminares.

Considerando, la tabla anterior, mediante el diseño factorial y utilizando el software Minitab 19, se obtuvo un arreglo experimental que muestra el número de formulaciones que se realizaron para el estudio extensivo. En total se prepararon 20 pastas con composición química diferente curadas a temperatura ambiente (20°C) mostradas en la *Tabla 3-2*.

Tabla 3-2 Diseño factorial mixto 5¹x2²

SISTEMA	%EAH	%CALIZA	MODULO DE ACTIVANTE	% Na ₂ O	AGUA LIGANTE
F1	100	0	1	6%	0.3
F2				8%	
F3			1.5	6%	
F4				8%	
F5	75	25	1	6%	0.28
F6				8%	
F7			1.5	6%	
F8				8%	
F9	50	50	1	6%	0.28
F10				8%	
F11			1.5	6%	
F12				8%	
F13	25	75	1	6%	0.25
F14				8%	
F15			1.5	6%	
F16				8%	
F17	0	100	1	6%	0.25
F18				8%	
F19			1.5	6%	
F20				8%	

Las pastas se activaron químicamente con dos agentes alcalinos (Silicato de sodio) con módulos SiO₂/Na₂O de 1 y 1.5 adicionando 6 y 8 %Na₂O con respecto al peso del ligante (EHA + Caliza). Debido a las diferencias de demanda de agua de las materias primas y a la variación del % de las mismas en cada sistema, la relación agua /ligante se estableció en el

rango 0.30-0.25, lo que permitió obtener pastas con una trabajabilidad adecuada para cada sistema.

Para describir las formulaciones de este proyecto se utilizó una nomenclatura de 4 números como se muestra en el diagrama de la *Figura 3-3*. Por ejemplo, una formulación 50-50-1-6 indica que el material consiste de 50% EAH-50% caliza y se activó químicamente con silicato de sodio de módulo 1 incorporando 6% de Na_2O .

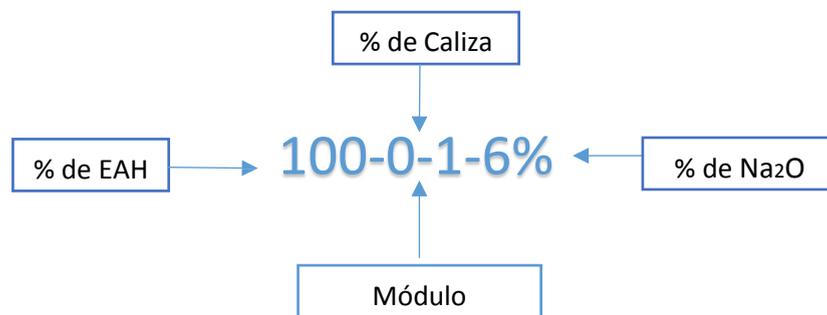


Figura 3-3 Nomenclatura utilizada para la identificación de formulaciones.

A continuación, se detalla la metodología utilizada para fabricar los CAA base EAH-caliza:

- Se pesaron las cantidades correspondientes de precursores EAH/caliza, activante y agua correspondiente a la formulación a realizar.
- Los polvos de EAH + caliza + silicato de sodio se homogenizaron en una mezcladora de 4 L de capacidad, durante 3 min a velocidad media.
- Una vez homogenizados los polvos, se adicionó agua potable (en las cantidades indicadas en la tabla anterior para cada formulación) y los constituyentes se mezclaron por 5 minutos a diferentes velocidades, haciendo pausas para desprender el material adherido en las paredes de la mezcladora.
- La pasta obtenida se vació a moldes cúbicos de polipropileno de 2.5 cm por lado, previamente impregnados con desmoldante.
- Los moldes se colocaron en una mesa vibratoria durante 30s para eliminar el aire ocluido y evitar la formación de poros durante el endurecimiento de las mezclas.

- Los moldes se cubrieron con una película de plástico y con franelas húmedas para reducir la pérdida de humedad por evaporación durante su proceso de curado a 20°C.
- Después de 24 h los cubos se desmoldaron y almacenaron en bolsas Ziploc para continuar con el proceso de curado.
- Las muestras se sometieron a ensayos de resistencia a compresión a 1, 7, 14, 28 y 90 días considerando el ensayo de 4 cubos de pastas por cada formulación.
- Se recolectaron fragmentos sólidos en botes plásticos de 110 g y se sumergieron en acetona por 24 h. Después el solvente se retiró y los contenedores con las muestras se colocaron en una estufa de secado a 40°C por 24 h para detener las reacciones de hidratación.
- Los fragmentos de pastas representativas con alta resistencia a la compresión, se caracterizaron posteriormente por DRX, MEB y ATD/ATG.

3.3.4 Etapa 3. Estudio de morteros

Para la Etapa 3, se seleccionaron 4 formulaciones de pastas que presentaron los valores de RC más altos. Para elaborar los morteros se incorporó arena de sílice estándar (SiO₂) como agregado. La *Tabla 3-3* muestra las formulaciones preparadas utilizando una relación agregado: ligante de 2:1 y 3:1 y agua/ligante de 0.33.

Tabla 3-3 Formulaciones selectas para para preparación de morteros.

SISTEMAS		
RA. 2:1	RA. 3:1	AGUA LIGANTE
F5:75-25-1-6%	F5:75-25-1-6%	0.33
F7:75-25-1.5-6%	F7:75-25-1.5-6%	
F9:50-50-1-6%	F9:50-50-1-6%	
F11:50-50-1.5-6%	F11:50-50-1.5-6%	
F11:50-50-1.5-6%	F11:50-50-1.5-6%	

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

1. Pesado de materiales y agua requeridos de acuerdo a cada sistema.
2. Homogenizado de los materiales secos (EAH + Caliza + Silicato de sodio+ Arena) por 5 min en mezcladora.
3. Incorporación del agua a los polvos mediante mezclado por 5 min más, haciendo cambios de velocidad y pausas para desprender el material adherido en las paredes del contenedor.
4. Vaciado de morteros a moldes cúbicos de polipropileno de 2.5 cm por lado, y vibrado durante 30s para eliminar el aire atrapado.
5. Curado de las muestras a temperatura ambiente hasta los 28 días.
6. Medición de la RC a 1, 3, 7, 14 y 28 días
7. Recolección y almacenamiento de muestras para caracterización por MEB (EDS).

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS

Inicialmente la caliza y el vidrio se sometieron a trituración y molienda para obtener polvos con área superficial de 400-650 m²/kg. La caliza se sometió a molienda por un tiempo de 45 minutos en lotes de 15 kg, parámetros ya establecidos por una investigación anterior realizada en el grupo de trabajo [85]. Por otra parte, la EAH ya contaba con las características necesarias por lo tanto no fue necesario un proceso de acondicionamiento previo.

Considerando las características del vidrio fue necesario un proceso de lavado, secado, trituración y molienda para obtener un área superficial adecuada, fue necesario realizar un conjunto de pruebas con la finalidad de determinar el tiempo de molienda para lograr el área superficial de 400-650 m²/kg que es considerada conveniente para la activación química. La medición del área superficial se hizo con un permeabilímetro al aire Blaine con muestras en polvo a diferentes tiempos. En la *Figura 4-1* se presentan los resultados obtenidos donde se puede observar que a mayor tiempo de molienda el área superficial del vidrio incrementa, de los resultados obtenidos se observó que con 120 minutos de molienda, el área superficial fue de 431 m²/kg y se utilizó para esta investigación.

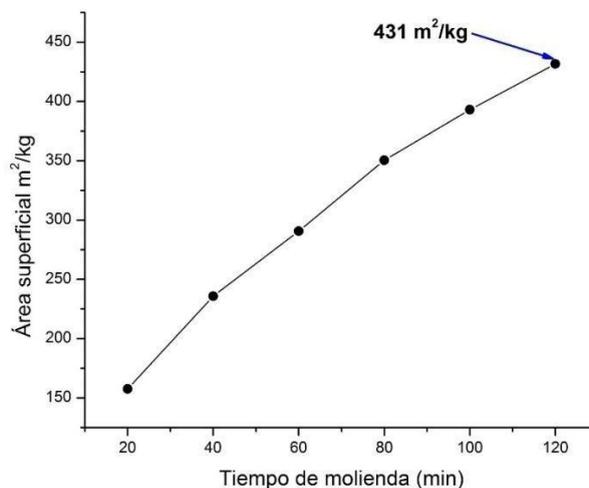


Figura 4-1 Gráfica de área superficial vs tiempo de molienda del vidrio reciclado.

La composición química tanto de la caliza y la EAH se determinó mediante FRX, en un equipo Bruker modelo S4Pioneer provisto de una fuente de excitación de 4kW. Por otra parte, la composición química del vidrio molido se determinó mediante análisis por espectroscopía por energía dispersiva EDS. Para el vidrio, se realizaron 15 análisis en diferentes áreas de la muestra en polvo seleccionados de forma aleatoria con la finalidad de obtener datos representativos y la composición final se reporta como el promedio de todas las mediciones.

Los resultados se presentan en la *Tabla 4-1* donde se observa que los óxidos mayoritarios encontrados en la EAH son CaO y SiO₂, y en menor proporción Al₂O₃ y MgO; esta composición es típica de escorias básicas de alto horno obtenidas de procesos de granulación. Por otra parte, la caliza presentó un alto contenido de CaO y menor concentración de MgO con pérdidas de ignición aproximadas al 41%. El vidrio presentó contenidos de SiO₂, CaO y Na₂O de 69.2%, 10.9% y 13.18% respectivamente.

Tabla 4-1 Composición química de materias primas (% óxidos)

OXIDO (%peso)	EAH	CALIZA	VIDRIO
CaO	42.02	49.2	10.92
SiO₂	32.48	---	69.27
Al₂O₃	9.71	2.73	6.04
MgO	7.94	6.72	0.13
SO₃	3.29	---	---
TiO₂	1.59	0.09	0.04
K₂O	0.99	0.24	0.27
Fe₂O₃	0.70	0.63	0.09
MnO	0.67	---	---
Na₂O	0.44	---	13.18
PPI*	---	41.5	---

*PPI=perdidas por ignición

Con el objetivo de conocer las características estructurales presentes en el vidrio molido, la EAH y la caliza, se realizó análisis por DRX de los materiales tamizados por la malla #100. El equipo utilizado fue un difractómetro modelo D-EXPERT3040 utilizando un voltaje de excitación de 40 kV, corriente de 30 mA, velocidad de barrido 0,03° (2θ / seg) y ángulo entre 10 y 80 ° (2θ).

La *Figura 4-2* muestra el patrón de DRX del vidrio molido que presenta una estructura amorfa, ya que no se observa la presencia de reflexiones características de fases cristalinas; solo se distingue un halo entre 15 y 35° (2θ). Esto se debe a que en un largo alcance, las interconexiones de las unidades tetraédricas de SiO_4 en la estructura, se enlazan a través de puentes de oxígeno dando lugar a la formación de una estructura irregular desordenada [56]. Es importante señalar que en el área de cementos es deseable el uso de materias primas amorfas debido a su alta reactividad en presencia de álcalis.

Por otro lado, se ha observado que la posición del halo de difracción se relaciona con el contenido de CaO y Na_2O presente en el vidrio. Diamond [60] observó que cuando la concentración de CaO es menor que el 20%, el halo presenta un máximo en un ángulo 2θ de 23°, lo cual es consistente con lo observado en esta investigación.

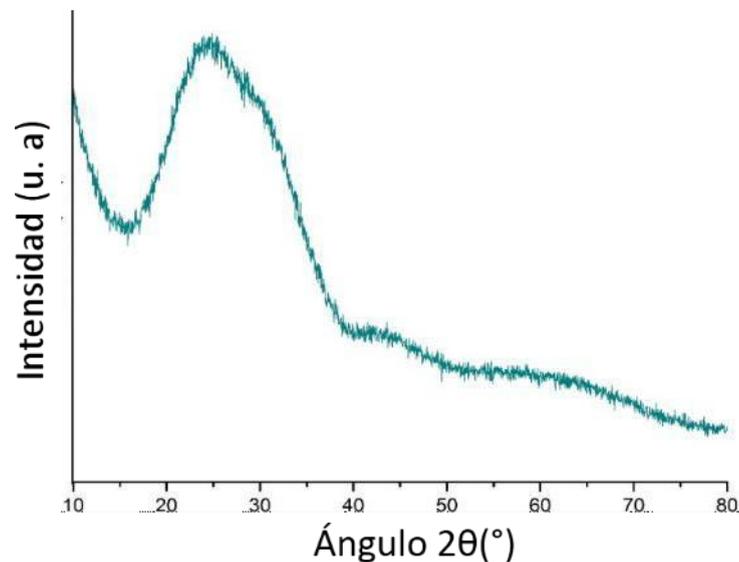


Figura 4-2 Patrón de DRX del vidrio molido.

La *Figura 4-3* muestra el patrón de DRX de la EAH, en el que se observa un halo amorfo entre 30-35° (2θ), lo que indica que el material presenta una estructura atómica desordenada debido a su rápido enfriamiento a la salida del alto horno en el proceso de obtención del arrabio. La posición del halo coincide con la región en la que aparecen algunas reflexiones de akermanita ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$; PDF# 074-0990), gehlenita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$; PDF# 079-2423) y merwinita ($\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$; PDF# 004-0728) que cristalizan durante el enfriamiento [64],[86].

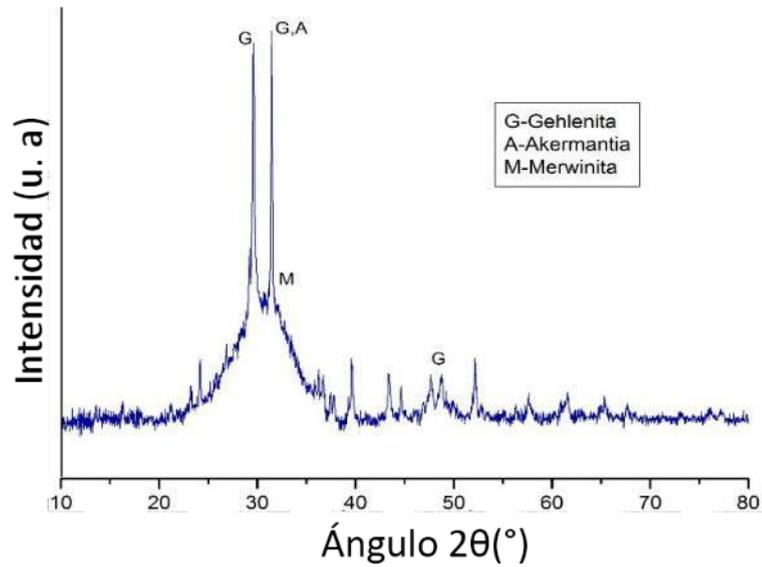


Figura 4-3 Patrón de DRX de la EAH.

Por último, en la *Figura 4-4* se observa el patrón de DRX de la caliza. A diferencia de las materias primas anteriores (EAH y Vidrio) el difractograma presenta reflexiones bien definidas que corresponden a la fase cristalina de la calcita (CaCO_3 ; PDF# 005-0586), por lo tanto es de esperarse que debido a la estabilidad de la estructura, está presente poca susceptibilidad al ataque químico que puedan ocasionar los álcalis durante la etapa de activación para obtener las pastas de cemento, sin embargo este estudio pretende demostrar que el material puede ser adecuado para su uso como precursor para obtener materiales ligantes con buena resistencia a la compresión [72].

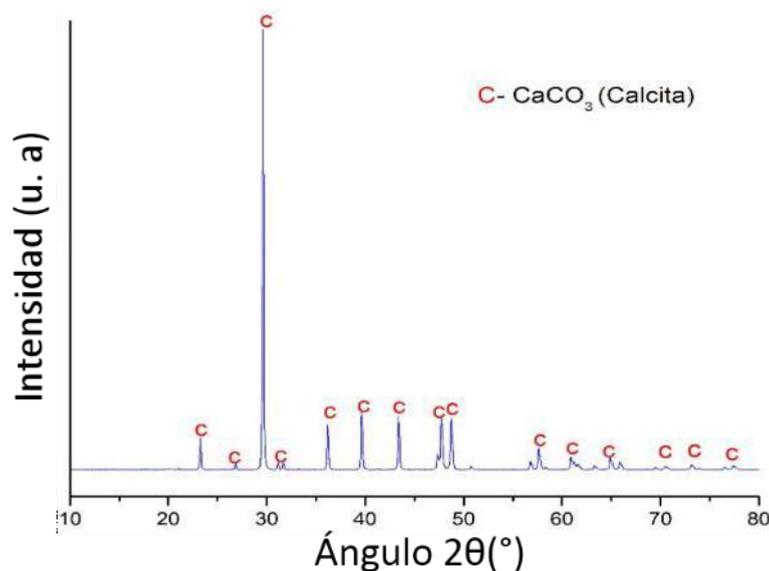


Figura 4-4 Patrón de DRX de la Caliza.

La caliza y EAH se analizaron por medio de un analizador térmico simultáneo ATG/ATD SDT Q-600 instrumentado con crisol de alúmina. Los análisis se realizaron a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta 900° C con el propósito de evaluar los cambios de masa y eventos exotérmicos y endotérmicos asociados con la descomposición y formación de los productos de reacción.

En la *Figura 4-5* se observa que la curva de la derivada de la pérdida en peso de la escoria presenta un solo pico endotérmico en 700°C posiblemente relacionado con la descomposición de CaCO_3 presente en el material, aunque por DRX no fue posible la detección de esta fase quizá porque pueda estar presente en el material en contenidos <3%. La curva que corresponde a la pérdida en peso, muestra una caída de pendiente que es gradual. Entre 105-600°C la escoria sufre una pérdida de masa del 1% por la evaporación de agua ligada físicamente o adsorbida sobre la superficie de las partículas. Entre 600°C a 700°C se observa otra pérdida en peso más significativa (1.5%) atribuida a la eliminación de CO_2 debido a la descomposición de pequeñas trazas de carbonatos presentes en el material. A temperaturas superiores a los 750°C se aprecia una ligera variación de masa debido a que en dicho intervalo pueden ocurrir fenómenos de oxidación de sulfuros a sulfatos provocando, en muchas ocasiones, una ganancia de peso [64],[84].

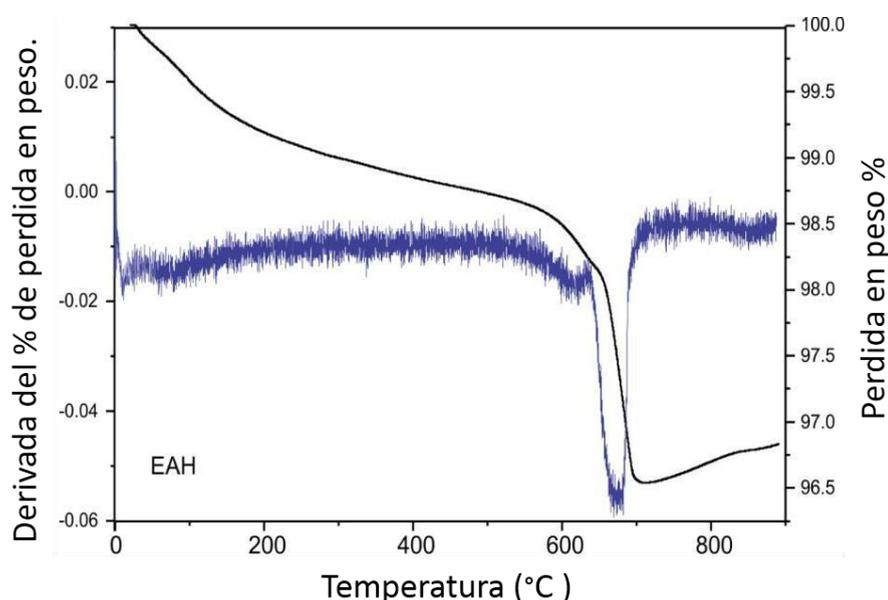


Figura 4-5 Termogramas ATD/ATG de la EAH.

La *Figura 4-6* presenta los resultados de análisis térmico de la caliza. La curva ATG presenta una ligera pérdida de agua superficial (0-200°C aprox.) y molecular (200- 500°C aprox.) además se observa el inicio de una intensa descomposición térmica que se produce alrededor de los 650 °C y finaliza en 800 °C. La pérdida de masa del material de caliza en este rango de temperatura, se interpreta como la descomposición de los carbonatos principalmente CaCO_3 para dar lugar a la formación de CaO y CO_2 que se libera del material [84],[87].

En la curva correspondiente a la derivada de la pérdida en peso, se observa como durante la calcinación (650-800 aprox.) ocurre una reacción endotérmica intensa, que representa una pérdida de alrededor del 41% de la masa del material [87].

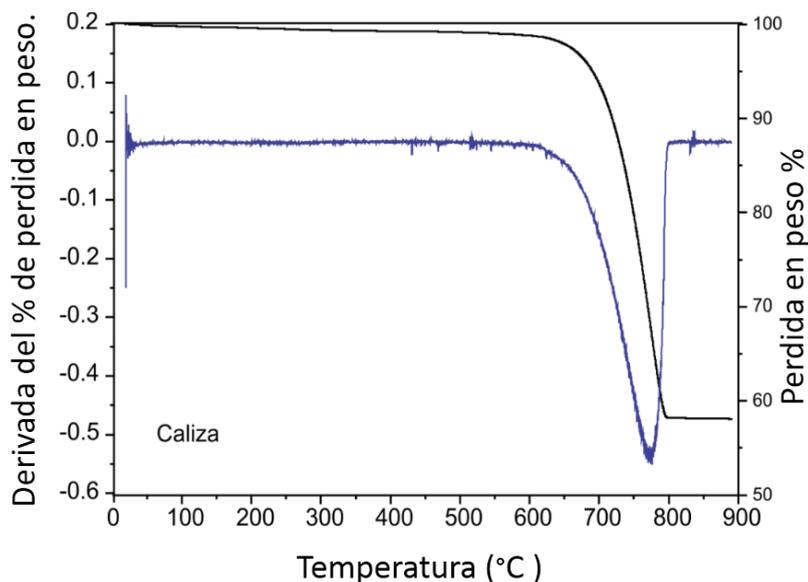


Figura 4-6 Termogramas ATD/ATG de la caliza.

Las materias primas EAH, caliza y vidrio molido se analizaron por MEB con el equipo MEB JEOL JSM-6610 LV con accesorio de espectroscopía por energía dispersiva (EDS). Para los análisis, muestras en polvo se colocaron en un portamuestra adheridas sobre una cinta de grafito. Las micrografías se tomaron en zonas representativas de la muestra en el modo de electrones retrodispersados a 3000X con intensidad de corriente de 20 KeV, trabajando en modo de bajo vacío. Para obtener la composición química, se realizaron análisis puntuales en diferentes zonas del material con tiempo de incidencia de 30 s, tomando 10 EDS por cada muestra.

La *Figura 4-7* presenta la micrografía correspondiente a la morfología de las partículas de vidrio molido irregulares y de apariencia angular. El análisis por EDS muestra la presencia de los elementos de mayor concentración como Si, Al, Ca, O y Na, corroborando lo reportado en la Tabla 4.1.

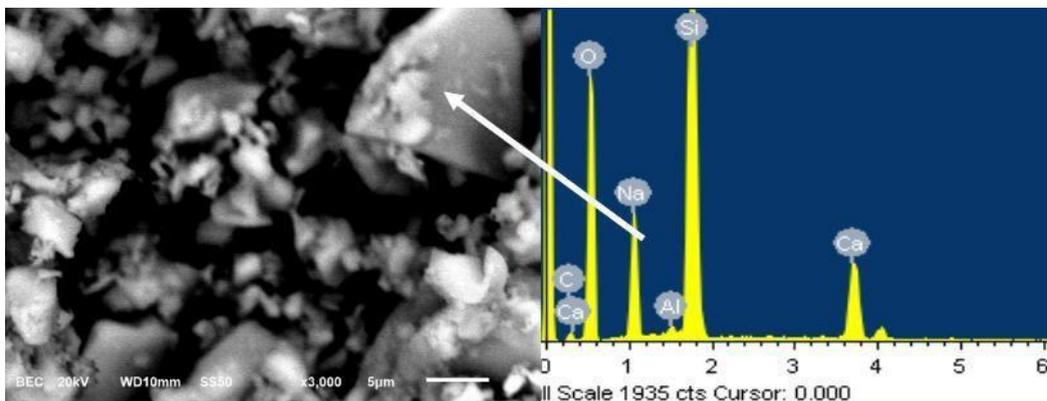


Figura 4-7 Micrografía del vidrio molido.

La EAH presentó morfología diferente según se observa en *Figura 4-8*. Las partículas son irregulares con superficie lisa y con un alto contenido de Si y, Ca y en menor proporción se observa la presencia de Mg y Al, lo cual concuerda con los resultados obtenidos por la técnica de FRX.

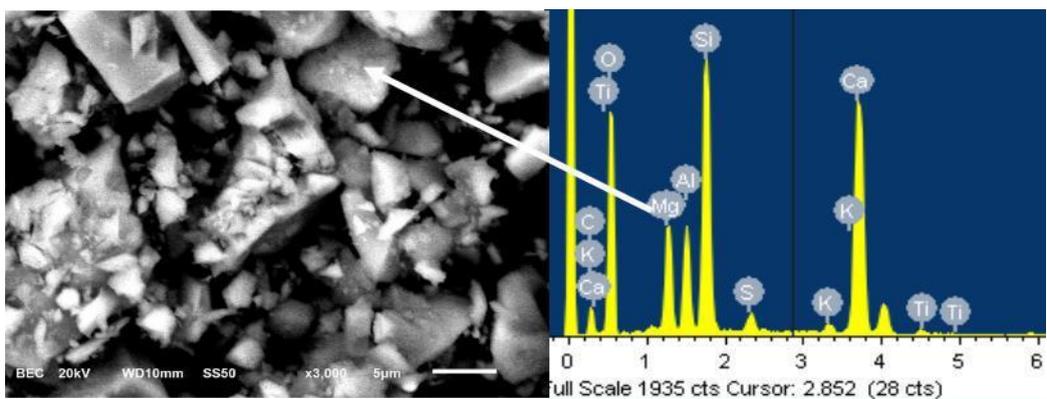


Figura 4-8 Micrografía de la EAH.

La *Figura 4-9* muestra las partículas de calcita (CaCO_3) con morfología semirredondeada y alto contenido de Ca, C y en menor proporción de Al y Mg.

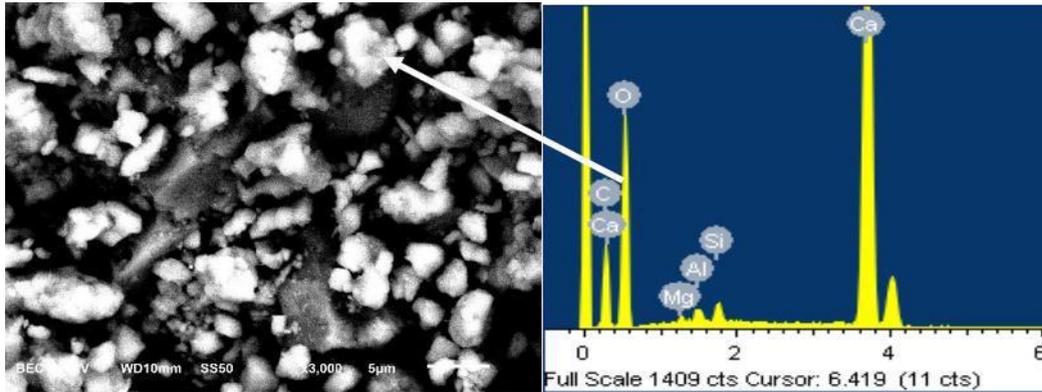


Figura 4-9 Micrografía de la caliza.

4.2 RESULTADOS ETAPA II

4.2.1 Resistencia a la compresión (RC)

La resistencia a la compresión de pastas se determinó con una maquina hidráulica automatizada SHIMADZU usando una celda de carga de 300 KN y velocidad de carga de 1mm/s; la carga se aplicó en caras diferentes a la de vaciado de las muestras cúbicas. La *Tabla 4-2* muestran los resultados de RC a 1, 7,14, 28 y 90 días de curado para las formulaciones indicadas curadas a temperatura ambiente con silicato de sodio módulo 1; se incluyen los valores de desviación estándar correspondiente. Los valores reportados representan el promedio de 4 cubos ensayados por formulación y por fecha.

Tabla 4-2 Valores de RC y desviación estándar de pastas módulo 1.

MODULO 1										
SISTEMA	Resistencia a la compresión, (MPa)					Desviación estándar				
	1d	7d	14d	28d	90d	1d	7d	14d	28d	90d
100-0-1-6	16.2	47.8	69.8	71.9	78.74	1.66	5.06	1.89	6.86	1.50
100-0-1-8	14.2	33.1	47.85	48.26	52.29	0.56	1.19	1.53	2.89	5.63
75-25-1-6	9.03	31.8	39.31	51.63	47.56	1.53	1.43	1.73	2.59	2.96
75-25-1-8	7.65	22.7	31.36	38.19	37.38	0.61	1.56	3.03	3.89	1.24
50-50-1-6	6.26	25.3	29.89	31.36	31.8	0.47	1.71	3.30	2.49	1.84
50-50-1-8	9.29	21.9	28.79	29.57	34.96	1.19	1.29	3.05	1.47	1.36
25-75-1-6	4.24	13	17.08	20.78	20.4	0.43	2.81	2.86	3.55	3.26
25-75-1-8	12.2	15.9	23.84	19.33	15.97	0.85	1.86	1.56	1.36	1.77
0-100-1-6	4.34	5.25	7.01	5.547	2.46	0.16	0.18	0.22	0.13	0.40
0-100-1-8	8.7	9.83	15.04	11.23	9.27	0.24	0.44	0.60	0.21	1.34

La Figura 4-10 presenta los resultados gráficos de RC a edades de curado de 1, 7, 14, 28 y 90 días de los sistemas EAH/caliza activados con silicato de sodio módulo 1 con adiciones del 6 y 8% Na₂O. Se puede observar que después de 1 día de curado las muestras fraguaron y desarrollaron niveles de resistencia entre 4 y 16 MPa, independientemente de la relación EAH/caliza utilizada. A medida que el tiempo avanzó hasta 90 días, también la resistencia aumentó en la mayoría de los sistemas, sugiriendo el avance en las reacciones químicas de disolución de materias primas y condensación de productos de reacción con buenas propiedades mecánicas. Con la incorporación de caliza en las formulaciones, la resistencia a la compresión fue menor, debido posiblemente a la poca susceptibilidad del material para reaccionar con el silicato de sodio, no obstante, los resultados para las formulaciones con 50% CaCO₃ son interesantes ya que después de 90 días desarrollaron más de 30 MPa con una tendencia a aumentar en fechas posteriores. Por otra parte, los sistemas con 75% y 100% CaCO₃ presentaron un comportamiento inestable; a 28 días su resistencia aumentó, pero después de esa fecha la tendencia es a la baja, posiblemente por la formación tardía de fases carbonatadas.

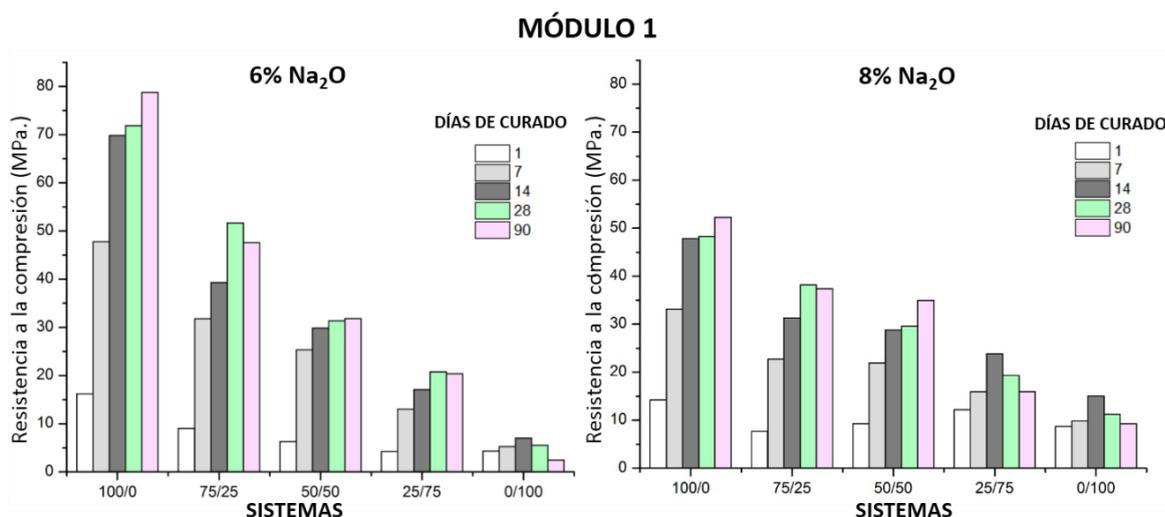


Figura 4-10 Resistencia a la compresión de pastas de cemento activadas con silicato de sodio módulo 1.

La Tabla 4-3 muestra los resultados de RC y de desviación estándar de 1 a 90 días de los sistemas formulados con activante módulo 1.5.

La *Figura 4-11* presenta resultados de resistencia a la compresión para muestras activadas con silicato de sodio de módulo 1.5. Se puede observar que el comportamiento de las formulaciones es similar a lo antes descrito; la resistencia aumenta con el tiempo, disminuye cuando la cantidad de caliza se incrementa en las formulaciones y con el tiempo la tendencia es positiva. Es notorio que el uso de módulo $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1.5$ favoreció la ganancia de resistencia sobre las formulaciones con módulo 1 para algunas formulaciones. Las pastas con 100%EAH activadas con 6% y 8% Na_2O (100-0) alcanzaron 58 y 55 MPa respectivamente, a 90 días mientras que los que incorporan caliza en 25, 50 y 75% (sistemas 75-25, 50-50 y 25-75) mostraron valores de 52, 47, 23 MPa para los sistemas con 6% Na_2O y 31, 37 y 10 MPa con 8% Na_2O a 90 días, respectivamente

Tabla 4-3 Valores de RC y desviación estándar de pastas módulo 1.5.

MODULO 1.5										
SISTEMA	Resistencia a la compresión, (MPa)					Desviación estándar				
	1d	7d	14d	28d	90d	1d	7d	14d	28d	90d
100-0-1.5-6	12.58	46.61	51.22	69.33	58.37	0.49	1.78	3.64	4.47	5.37
100-0-1.5-8	9.95	30.19	45.37	49.89	55.29	0.66	1.68	1.79	3.06	2.81
75-25-1.5-6	10.57	31.81	45.9	47.50	52.79	0.47	2.11	1.87	5.19	2.67
75-25-1.5-8	10.68	26.00	30.81	31.92	31.80	0.86	0.64	4.13	2.25	1.55
50-50-1.5-6	6.79	26.99	29.99	32.43	47.04	0.42	0.88	1.66	6.60	4.05
50-50-1.5-8	5.92	24.58	22.46	27.19	37.25	3.51	3.69	3.69	4.08	3.15
25-75-1.5-6	3.80	13.88	16.31	20.13	23.29	0.12	2.05	1.78	2.53	2.29
25-75-1.5-8	4.89	8.80	11.51	10.47	10.67	0.29	1.13	1.37	0.96	1.04
0-100-1.5-6	0.96	4.06	4.69	4.57	3.73	0.08	0.42	1.10	1.02	0.51
0-100-1.5-8	4.08	7.59	14.30	13.44	13.46	1.04	0.90	0.62	0.78	1.07

Se observa que el aumento en la concentración de Na_2O de 6% a 8% resultó en menor ganancia de resistencia en los sistemas que contienen más de 50% de EAH sugiriendo que un contenido bajo de Na_2O es más favorable para esas formulaciones. Esto puede representar la obtención de nuevos cementos activados alcalinamente con buenas propiedades mecánicas a un menor costo. Por otra parte, para los sistemas con mayor contenido de caliza (>75%) es favorable una concentración mayor de Na_2O y también podría representar la obtención de nuevos cementos activados alcalinamente con buenas propiedades mecánicas a un menor costo por la mayor cantidad de caliza en la mezcla. Para los ligantes con

100% caliza, bajo las condiciones de activación no se observó pérdida de resistencia a la compresión significativa después de los 28 días de curado, como lo sucedido en pastas con módulo 1.

De las observaciones anteriores, se puede concluir de manera preliminar que el uso de silicato de sodio obtenido de vidrio reciclado es favorable para la activación química de ligantes de EAH- caliza para obtener nuevos cementos.

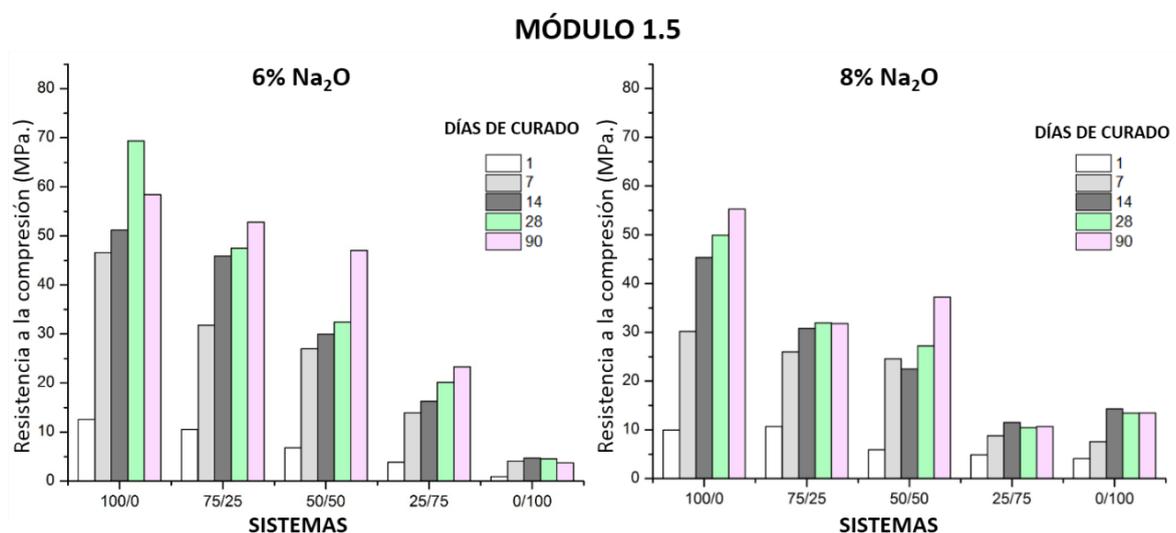


Figura 4-11 Resistencia a la compresión de pastas de cemento activadas con silicato de sodio módulo 1.5.

4.2.2 Análisis de Varianza y efectos principales

Una vez obtenidos los resultados de resistencia a la compresión a 90 días, se realizó el análisis de los mismos utilizando el software MINITAB 19 para obtener el análisis de varianza (ANOVA). Esto permite definir la importancia estadística de los factores y sus combinaciones sobre la variable de respuesta (RC). La *Tabla 4-4* presenta los resultados del ANOVA en los que se incluyen los grados de libertad (GL), la suma de cuadrados (SC), cuadrados medios (MC), el valor F y p. El nivel de confianza considerado fue del 95% y se establece que cuando el valor p es < 0.05 , la variable es estadísticamente importante. Se puede observar que después de los 90 días, la relación EAH/caliza es el factor que más afecta el desarrollo de la RC, mientras que el módulo del agente activante y el %Na₂O y sus interacciones, no tiene efecto significativo sobre la variable de respuesta.

Tabla 4-4 Análisis de Varianza (ANOVA) de la resistencia a la compresión a 90 días de curado.

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	15	7999.50	533.30	9.48	0.021
Lineal	6	7454.28	1242.38	22.09	0.005
Caliza/EAH	4	7223.76	1805.94	32.11	0.003
Módulo	1	0.41	0.41	0.01	0.936
%Na ₂ O	1	230.11	230.11	4.09	0.113
Interacciones de 2 términos	9	545.22	60.58	1.08	0.511
Caliza/EAH*Módulo	4	160.78	40.20	0.71	0.624
Caliza/EAH*%Na ₂ O	4	382.84	95.71	1.70	0.310
Módulo*%Na ₂ O	1	1.60	1.60	0.03	0.874
Error	4	224.98	56.24		
Total	19	8224.48			

La Figura 4-12, muestra el efecto de las variables utilizadas sobre la RC a 90 días de curado. Se puede observar que a medida que aumenta la relación EAH/caliza, la RC fue menor, debido a que la caliza al tener una estructura cristalina, su energía interna es menor y por lo tanto es menos susceptible a reaccionar con el medio alcalino para formar productos de reacción con alta RC, de tal manera que la presencia de EAH en las formulaciones es esencial para el desarrollo de la resistencia. Adicionalmente, se observó que el aumento en el módulo del agente alcalino de 1 a 1.5 no representa una mejora significativa en la RC y el uso de 6%Na₂O resulta más favorable que el 8%.

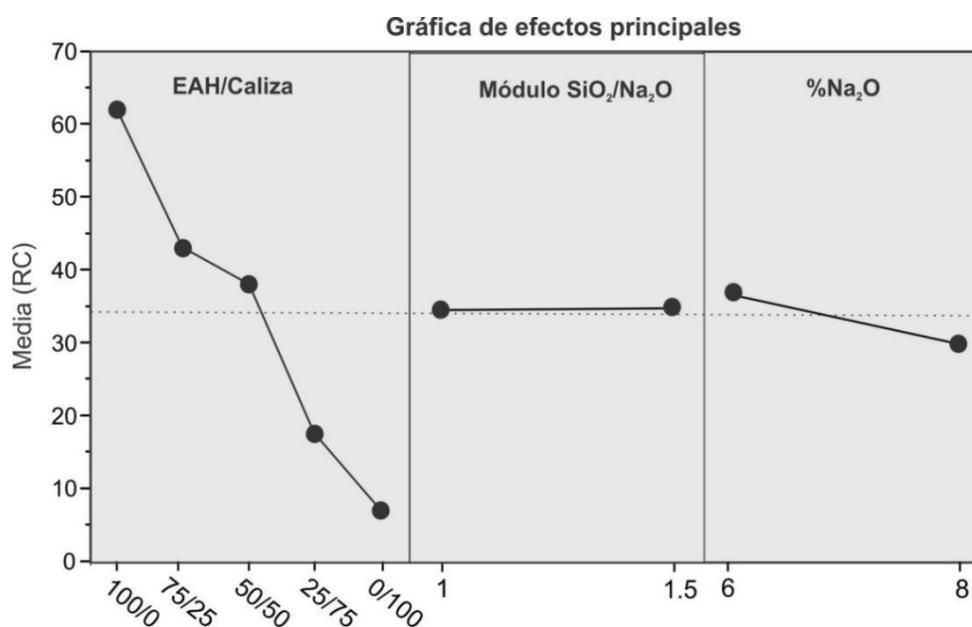


Figura 4-12 Gráfica de efectos principales de los factores sobre la RC.

4.2.3 Difracción de rayos X.

Sistemas con 100% EAH.

La Figura 4-13 presenta los patrones de DRX de los sistemas F1 y F3, con 100% EAH, módulo 1 y 1.5 y 6% Na₂O, a 1, 28 y 90 días de curado. En ambas imágenes se incluye el patrón de difracción de EAH como referencia. En general para ambos ligantes y después de 1 día se observó una reflexión intensa en 29° (2θ) que corresponde a la formación de un gel del tipo C-S-H (Ca₅Si₆O₁₆(OH)₂; PDF#029-0329) que es responsable del desarrollo de la RC en cementos de escoria activada y en cemento Portland ordinario. Es importante mencionar que la reflexión del C-S-H, se traslapa con la calcita (CaCO₃; PDF# 005-0586) sin embargo, por los altos valores de RC desarrollados por las formulaciones, se sugiere mayor presencia de C-S-H que CaCO₃, considerando que el ultimo no incrementa las propiedades mecánicas del material [88],[89].

Por otra parte, en ambos cementos se observa una fase tipo hidrotalcita [Mg₆Al₂(CO₃)(OH)₁₆.4H₂O; PDF#022-0700] en 11, 23 y 35° (2θ) respectivamente, y un halo amorfo entre 25-35° (2θ) derivado de la fase vítrea de la EAH y también debido a la condensación de C-S-H.

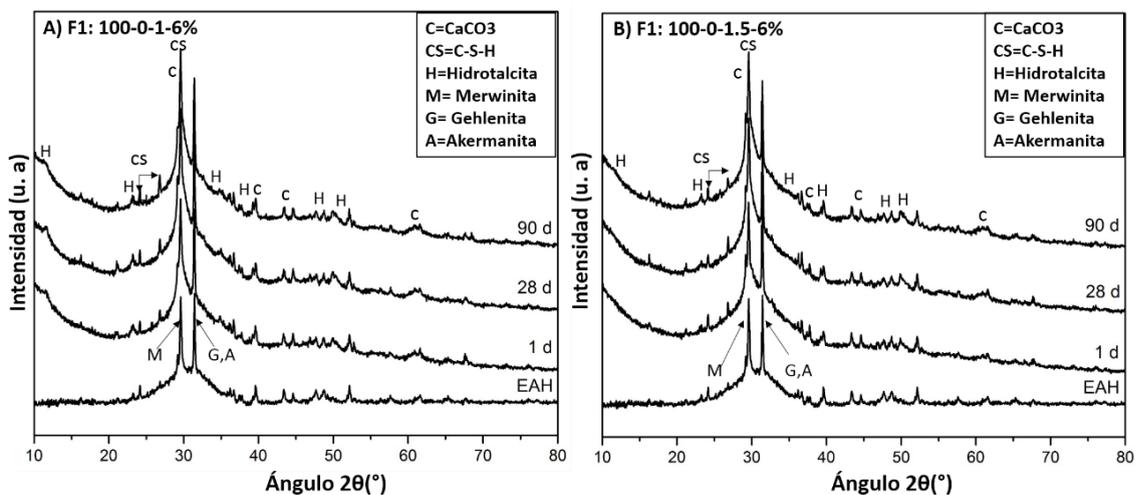


Figura 4-13 Patrones de DRX de sistemas 100-0 con módulo 1 y 1.5 y 6% Na₂O.

Sistemas con 75% EAH - 25% caliza.

La Figura 4-14 muestra resultados de DRX de los sistemas F5 (75-25-1-6%) y F7 (75-25-1.5-6%). Adicionalmente, se incluyen como referencia los resultados correspondientes a la

EAH y caliza. Después de la activación química, se aprecia que la posición del halo amorfo derivado de la activación de la EAH se modifica y se observa una disminución significativa en el área bajo la curva, como consecuencia de la adición de 25% caliza con alta cristalinidad. Igual que en las formulaciones anteriores, se detectó la presencia de calcita (CaCO_3 : PDF# 005-0586) y C-S-H ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$; PDF#029-0329) en 29° (2θ) desde el primer día, y la cantidad de C-S-H posiblemente aumentó con el paso del tiempo resultando en el aumento de la RC. Cabe mencionar que no se detectaron reflexiones adicionales que indiquen la formación de fases secundarias.

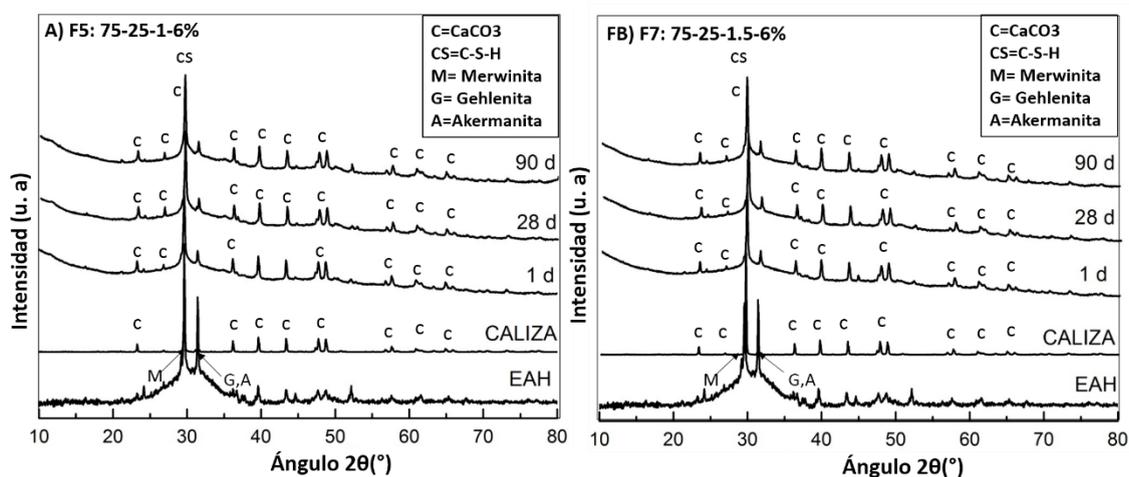


Figura 4-14 Patrones DRX de sistemas 75-25 con módulo 1 y 1.5 y 6% Na_2O .

Sistemas con 50% EAH y 50% caliza.

La Figura 4-15 muestra resultados de DRX de los sistemas F9 (50-50-1-6%) y F11 (50- 50- 1.5-6%). Los espectros presentaron características similares a las previamente descritas para los sistemas F3 y F5, con menor contenido de caliza. Posterior a la activación se observa reducción en el área bajo la curva del halo amorfo por la adición de caliza. Adicionalmente, se detectó la presencia de calcita (CaCO_3 : PDF# 005-0586) y C-S-H ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$; PDF#029-0329) en 29° (2θ) lo cual concuerda con los niveles de resistencia desarrollados por esta formulación. La reflexión correspondiente al C-S-H presentó una menor intensidad en comparación con las formulaciones 100-0 y 75-25, sugiriendo la condensación de una menor cantidad de C-S-H lo que resultó en el desarrollo de valores más bajos de RC con respecto a las formulaciones referidas.

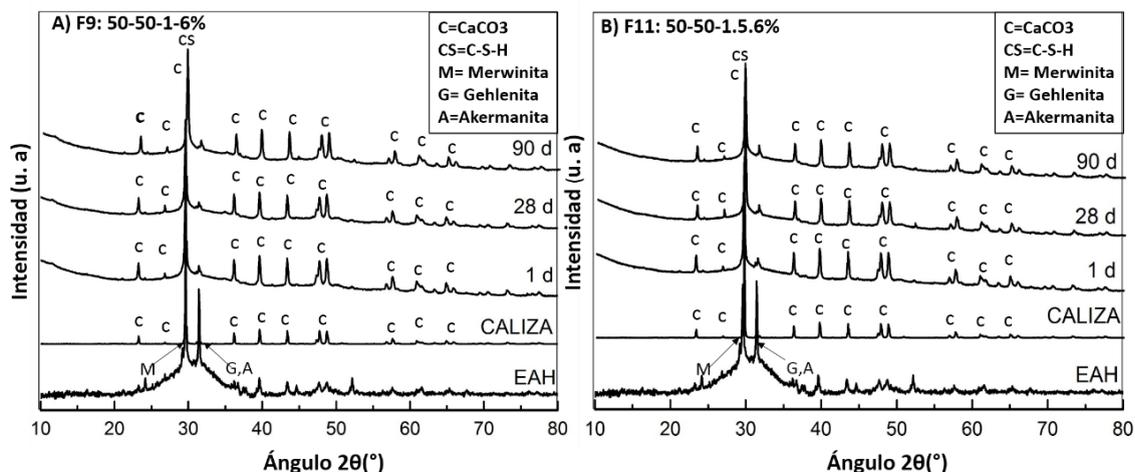


Figura 4-15 Patrones DRX de sistemas 50% EAH y 50% caliza con módulo 1 y 1.5 y 6% Na₂O.

Sistemas con 100% caliza.

La Figura 4-16 muestra los patrones de DRX de los sistemas F18 (0-100-1-8%) y F20 (0-100-1.5-8%) con 100% caliza a 1, 28 y 90 días de curado. La identificación de las reflexiones de la fase cementosa el gel C-S-H fue complicado debido principalmente a su baja cristalinidad y su traslape con las reflexiones de calcita, sin embargo, su presencia se puede inferir por los resultados de RC desarrollados por las formulaciones que fueron de 9 y 13 MPa para el ligante F18 y F20, respectivamente. Aunque los valores son relativamente bajos, es probable que el activante alcalino promovió la disolución parcial de la caliza, liberando iones Ca²⁺ que posteriormente reaccionaron con Si aportado por el silicato de sodio para formar C-S-H (Ca₅Si₆O₁₆(OH)₂; PDF#029-0329), aunque en menor cantidad con respecto a los sistemas con contenidos de EAH > 25%. Adicionalmente, los patrones para ambas muestras presentaron reflexiones de mononitrato (Na₂CO₃H₂O; PDF#001-1050) de baja intensidad en 16, 33, 37, 45 y 50° (2θ) sugiriendo la disolución parcial de CaCO₃ en el ambiente alcalino; esto es interesante porque los resultados obtenidos demuestran el potencial de la caliza para usarse como precursor para obtener cementos alternativos.

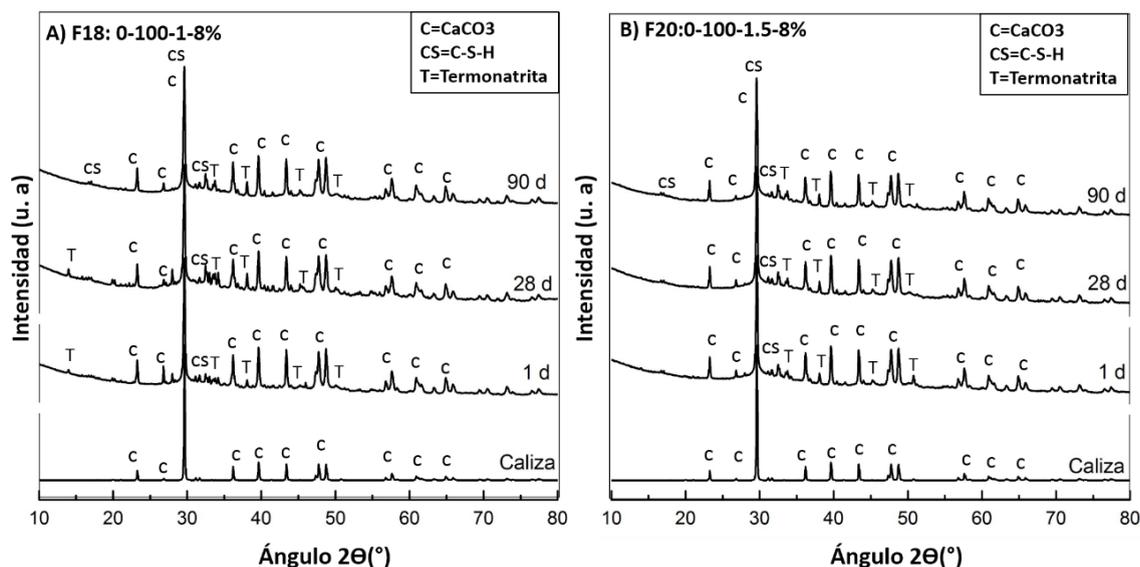


Figura 4-16 Patrones de DRX de sistemas con 100% caliza, módulo 1 y 1.5 y 8% Na₂O.

4.2.4 Análisis Termogravimétrico (ATD-TGA)

Mediante el uso de la técnica de análisis Termogravimétrico (ATG) se identificó la pérdida en peso de los productos de reacción de formulaciones selectas de acuerdo a lo resultados obtenidos en las pruebas de RC. A continuación, se describen los resultados obtenidos por esta técnica de caracterización:

Sistemas con 100% EAH.

La Figura 4-17 presenta los perfiles de descomposición térmica de los ligantes de la formulación de 100-0 con 6%Na₂O y módulo 1 y 1.5 respectivamente, en términos de pérdida en peso y de la derivada de la pérdida en peso a 1 y 90 días de curado.

En la Figura 4-17–(a) que corresponde a la formulación activada con silicato de sodio de módulo 1 se puede observar que la derivada de la pérdida en peso presenta solo un pico endotérmico alrededor de los 150°C relacionado con la deshidratación progresiva de gel de C-S-H y pérdida de agua ligada físicamente. La pérdida asociada a ambos fenómenos, se muestra como una pérdida en masa de 11 a 14% en 1 día y 90 días respectivamente, sugiriendo que a mayor tiempo de curado hubo mayor condensación de C-S-H y esto se relaciona con los niveles más altos de RC a 90 días. Alrededor de los 400°C, aunque poco perceptible, se observa un evento exotérmico ligero que corresponde a la descomposición de hidrotalcita detectada por DRX. Finalmente, la pérdida progresiva de masa después de los

650°C se debió esencialmente a la descarbonatación de pequeñas cantidades de CaCO_3 presentes en las materias primas o en los productos formados durante las reacciones de deshidratación [90][91].

Por otra parte, para la *Figura 4-17*– (b) que corresponde a la formulación activada con módulo 1.5 se observa un comportamiento similar al descrito anteriormente. Sin embargo, la curva que corresponde a la descomposición del C-S-H entre 90-150°C fue de mayor intensidad después de 90 días. Esto evidencia que con el paso del tiempo la condensación de C-S-H aumentó y por lo tanto también se observó el aumento de RC a tiempos tardíos de curado. Alrededor de los 400°C y 650°C ocurrió la descomposición de hidrotalcita y CaCO_3 , respectivamente.

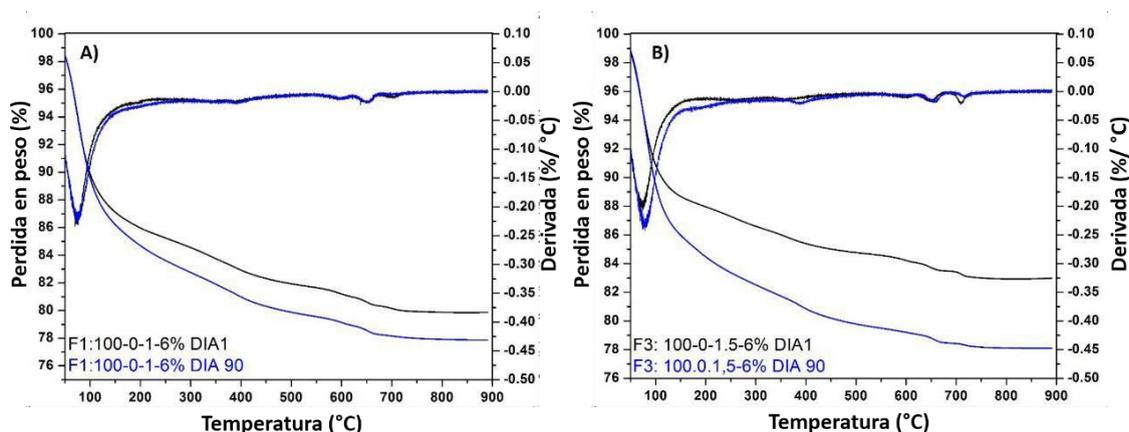


Figura 4-17 Curvas de análisis térmico gravimétrico y derivada. A) F1: 100-0-1-6% y B) F3: 100-0-1.5-6%.

Sistemas con 75% EAH -25% caliza.

La *Figura 4-18* presenta los perfiles de descomposición térmica de los ligantes de la formulación de 75-25 (con 75% EAH y 25% caliza) en términos de pérdida en peso y de la derivada de la pérdida en peso a 1 y 90 días de curado para los ligantes activados con módulo 1 y 1.5.

Para ambas formulaciones, la *Figura 4-18* a) y b) muestran que la curva de la derivada de la pérdida en peso presenta dos picos endotérmicos; el primero entre los 50-200°C relacionado con la deshidratación progresiva de gel de C-S-H y pérdida de agua ligada

físicamente, y el segundo de 600-750°C atribuido a la descomposición de la caliza a través de la siguiente reacción: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$.

La curva que corresponde a la pérdida en masa de 50 -150 °C del 11 a 14% para el módulo 1 y de 8 a 12% para la formulación con módulo 1.5 a 1 y 90 días respectivamente, sugiere que el uso de módulo 1 favoreció mayor condensación de C-S-H con respecto al módulo 1.5. Además, se aprecia el inicio de una descomposición térmica del CaCO_3 se produce alrededor de los 650°C y finaliza en 750 °C. Esto último sugiere que no toda la caliza reaccionó para formar productos del tipo C-S-H, sin embargo, los resultados de RC fueron superiores a los 55 MPa, indicando que la caliza puede estar actuando de la siguiente forma: como relleno de refuerzo y/o como formador de C-S-H, lo cual es interesante para diversas aplicaciones en la industria de la construcción.

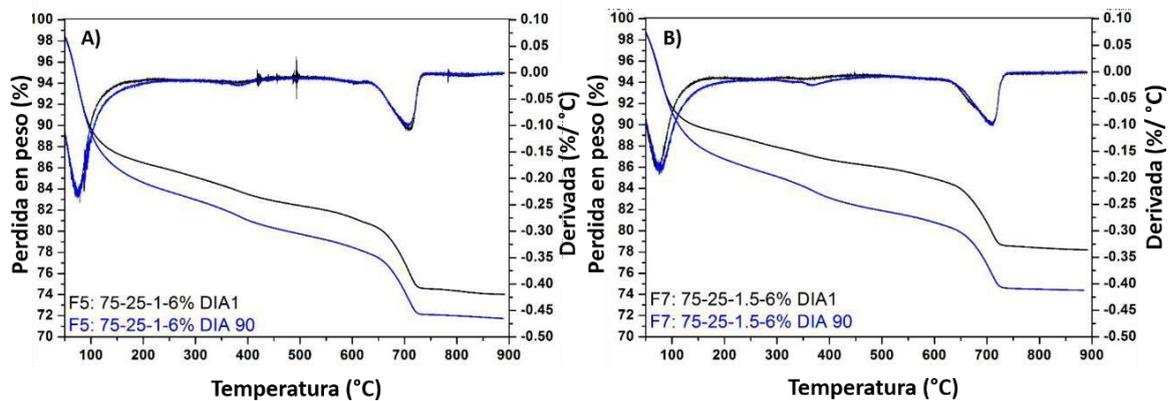


Figura 4-18 Curvas de análisis térmico gravimétrico y derivada. A) F5:75-25-1-6% y B) F7:75-25-1.5-6%

Sistemas 50% EAH -50% caliza.

La Figura 4-19 presenta la descomposición térmica de los ligantes 50-50 (con 50% EAH y 50% caliza) en términos de pérdida en peso y de la derivada de la pérdida en peso a 1 y 90 días de curado para ambos módulos. La curva de la derivada presenta dos picos endotérmicos el primero en 50- 200°C relacionado con la deshidratación progresiva de gel de C-S-H y pérdida de humedad y el segundo entre los 700- 800 °C que representa la descomposición de la caliza. A diferencia de los sistemas anteriores (100-0 y 75-25) la señal en 700 °C es más intensa debido a la mayor cantidad de caliza incorporada en el sistema. Para ambas formulaciones la pérdida en peso fue mayor a 90 días, indicando el avance de las reacciones y mayor condensación de C-S-H a mayor tiempo de curado.

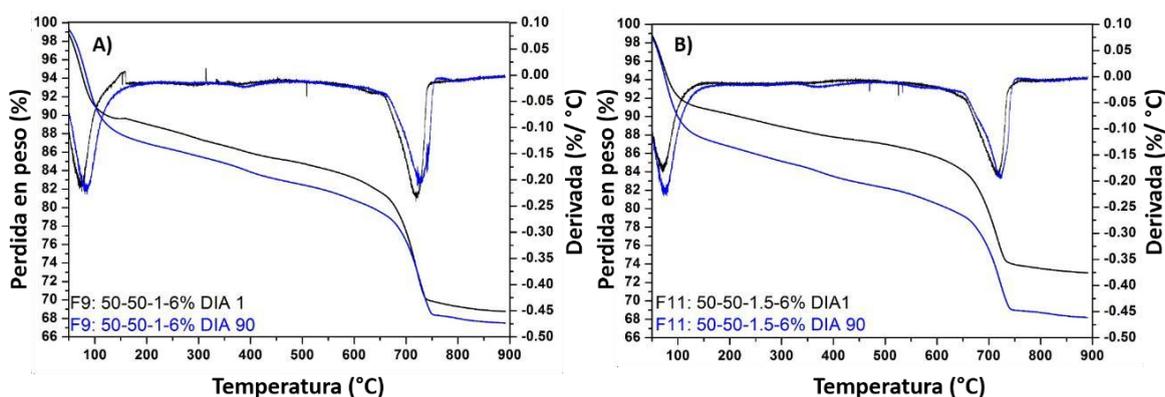


Figura 4-19 Curvas de análisis térmico gravimétrico y derivada. A) F9 50-50-1-6% y B) F11:50-50-1.5-6%.

Sistemas con 100% caliza.

La Figura 4-20 muestra resultados de análisis térmico para las formulaciones 100% caliza a 1 y 90 días de curado para ambos módulos. Para ambas formulaciones la curva de la derivada en el rango de 50-200°C presenta un comportamiento más complejo en el que se observan 2 picos adicionales a la descomposición gradual del C-S-H. La señal endotérmica más débil en ~100°C se puede atribuir a la gaylusita que es un carbonato doble de Ca y Na $[\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2]$ formado por la interacción de los iones Ca^{2+} disueltos de la caliza y Na del agente alcalino con el CO_2 atmosférico [92]. La baja intensidad de la señal es proporcional a la cantidad de fase en el material y esta es una razón de no haberla observado previamente por DRX. La señal endotérmica adicional más intensa en ~130°C se atribuye a la descomposición de termonatrita observada por DRX y que es un carbonato de sodio hidratado $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{H}_2\text{O}$.

A diferencia de los ligantes con contenido de EAH>25%, la intensidad de los picos endotérmicos de C-S-H fue más baja sugiriendo menor formación de esta fase en las pastas con 100% caliza; esto justifica los niveles de RC más bajos desarrollados por tales formulaciones.

Por otra parte, la señal endotérmica entre 650-750°C se debe a la descomposición de la calcita.

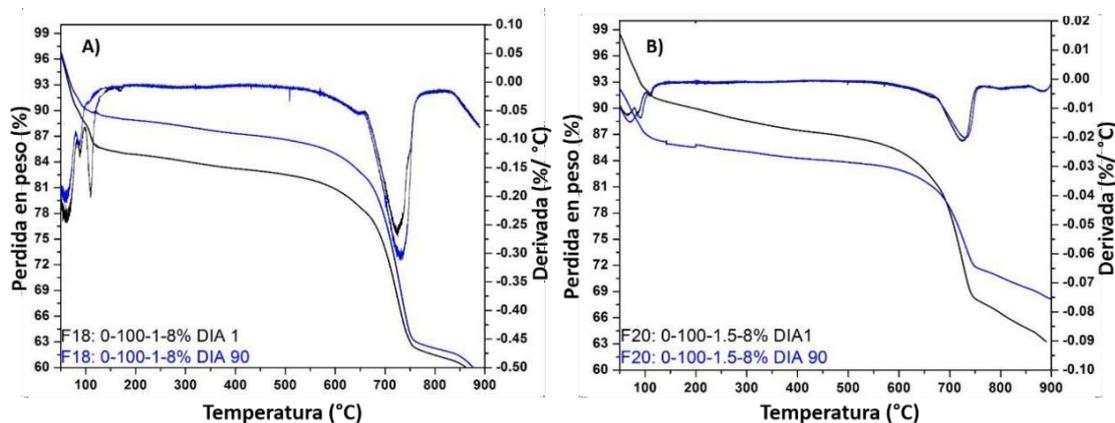


Figura 4-20 Curvas de análisis térmico gravimétrico y derivada. A) F18: 0-100-1-8% y B) F20: 0-100.1.5-8%.

4.2.5 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

A continuación, se presentan resultados de MEB sistemas selectos a 1 y 90 días. Las imágenes se obtuvieron por electrones retrodispersados a 500X y se realizaron análisis puntuales mediante espectroscopía por energía dispersiva (EDS). La nomenclatura utilizada en la identificación de las microestructuras es la siguiente:

EAH =	Escoria de alto horno	MPR=	Matriz de productos de reacción
C=	Caliza	ADR=	Anillos de reacción

Sistemas con 100% EAH.

La Figura 4-21 presenta micrográficas de las muestras F1 y F3 curadas a temperatura ambiente por 1 y 90 días. Después de 1 día de curado se pueden distinguir partículas de escoria anhidra de tonalidad más claro embebidas en una matriz de productos de reacción de tono más oscuro conformada por C-S-H. Este último, es el principal producto de reacción que confiere las propiedades mecánicas observadas para esta formulación. Se puede observar que la microestructura para el ligante activado con silicato de módulo 1 es compacta y continúa con poca porosidad, en acuerdo con los resultados de RC y sugiere que el activante alcalino utilizado fue efectivo para disolver las materias primas y formar productos de reacción con alta resistencia; se hace mención que las grietas que se aprecian en el ligante con módulo 1.5 pudieron producirse durante el secado de las muestras o bien por el vacío generado por el microscopio.

Después de 90 días, se observó un progreso en las reacciones de hidratación por la menor presencia de partículas de EAH anhidra dispersas en la matriz de reacción de tonalidad gris oscuro. Para la formulación con módulo 1.5 ocurrió formación de anillos de reacción de tonalidad oscura alrededor de las partículas anhidras. La disolución de las partículas está relacionada con el aumento de la RC que coincide con los resultados obtenidos de 78 y 58 MPa para los sistemas F1 y F3, respectivamente.

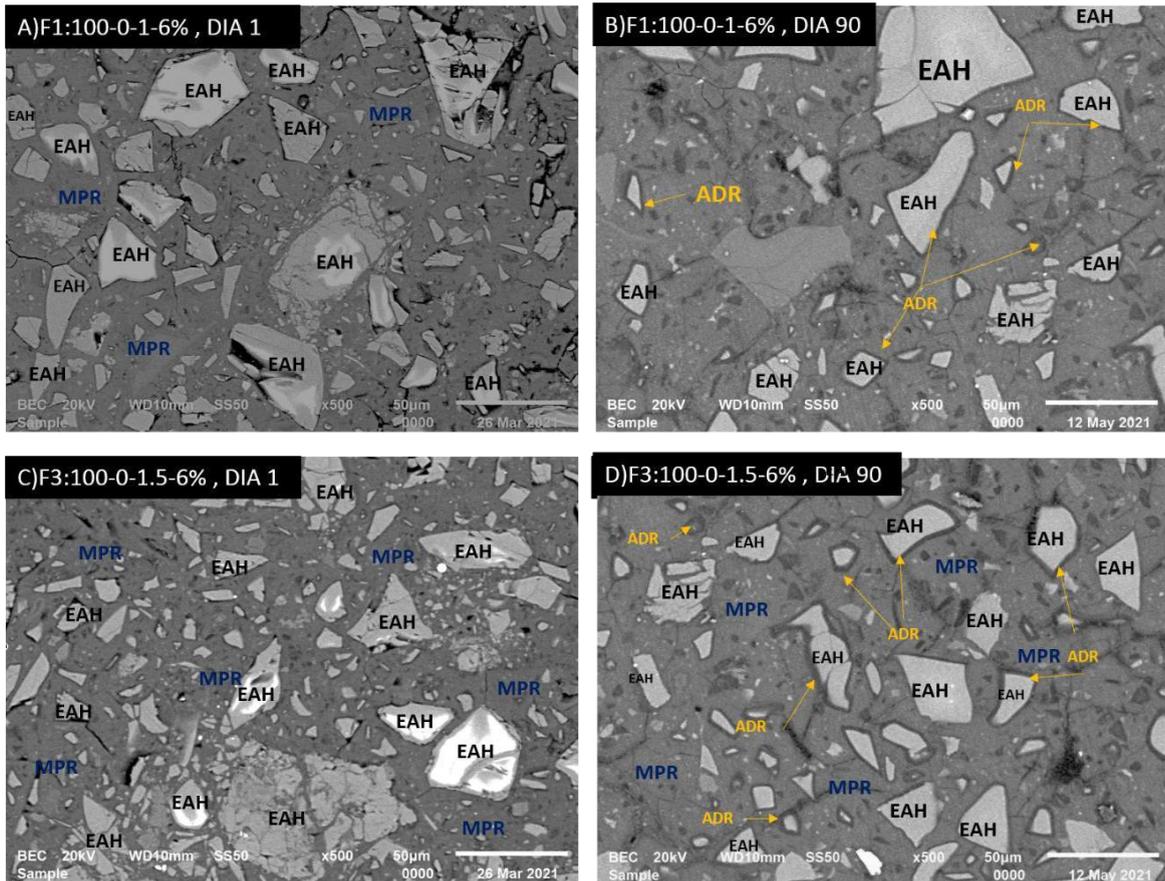


Figura 4-21 Micrografías de los sistemas 100% EAH con módulo 1 y 1.5 a 1 y 90 días de curado.

La Figura 4-22 presenta resultados de EDS de los sistemas F1 y F3 a 1 y 90 días de curado. Para cada formulación, se realizaron 15 análisis puntuales aleatorios en la matriz de productos de reacción. La composición de los productos de reacción se muestra en diagramas ternarios en términos de % atómico considerando los elementos Si-Ca-Al que se encuentran mayoritariamente presentes en los productos de reacción. A 1 día de curado los diagramas Si-Ca-Al de ambos sistemas presentan una composición similar de Si; sin embargo, con el paso del tiempo los productos se vuelven más ricos en Ca y la relación

Si/Ca se reduce de 1.8 a 1.3. Con el tiempo las partículas de EAH se disuelven y suministran iones Ca^{2+} que posteriormente se incorporan al C-S-H condensado.

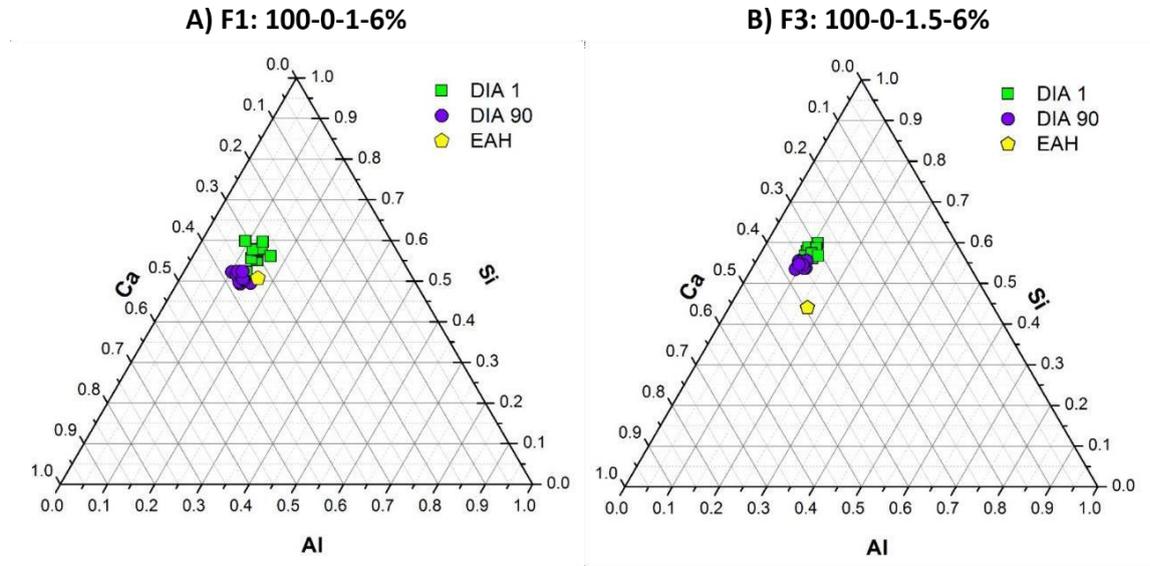


Figura 4-22 Diagramas ternarios Si-Ca-Al de los sistemas F1 y F 3 a 1 y 90 días de curado.

Los diagramas Ca-Mg-Al de la Figura 4-23, muestran la dispersión de puntos a lo largo de una línea recta en una zona rica en Ca y menor proporción de Mg y Al. En ambos diagramas se aprecian productos de reacción con una composición similar de Mg y Al, sin embargo, el sistema F3 muestra una pérdida significativa de Mg a los 90 días y una mayor ganancia de Ca.

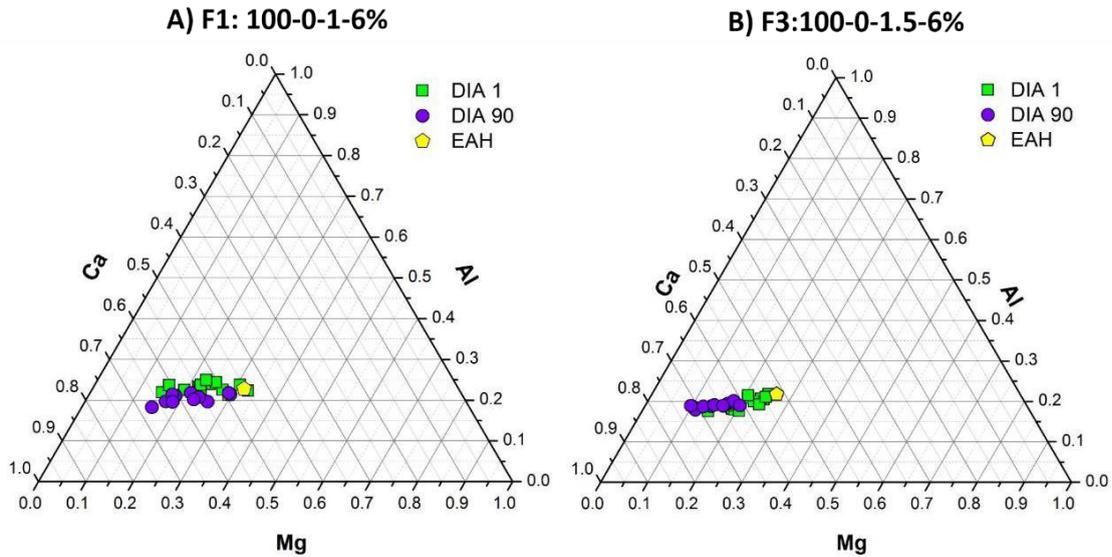


Figura 4-23 Diagramas ternarios Ca-Mg-Al de los sistemas F1 y F 3 a 1 y 90 días de curado.

La Tabla 4-5 muestra las relaciones atómicas promedio de productos de reacción de ambos sistemas, de acuerdo a los promedios de recolectados se observa una relación $Ca/Si = (0.50$ a $0.71)$ para el sistema F1 y de $(0.54$ a $0.64)$ para el F3 que sugiere que el principal producto de reacción fue el C-S-H, estos valores están dentro de los límites reportados por otros autores para pastas de cemento de EAH [33],[37], [93]. También se aprecia que la relación Ca/Si aumenta con el paso del tiempo para ambos sistemas debido principalmente al progreso en los procesos de reacción. Por otra parte, se observa una pequeña reducción en la relación Si/Al y Al/Ca en ambos sistemas con el paso del tiempo, lo cual demostró la incorporación del Al posiblemente en el gel N, C-(A)-S-H o en productos como la fase hidrotalcita detectada por DRX.

Tabla 4-5 Promedio de relaciones atómicas de productos de reacción por EDS de los sistemas 100% EAH.

SISTEMA	Si/Al	Ca/Si	Al/Ca	Mg/Al	Ca/Mg
F1:100-0-1-6%-1d	4.36	0.50	0.43	1.03	2.23
F1:100-0-1-6%-90d	3.92	0.71	0.35	1.06	2.67
F3:100-0-1.5-6%-1d	5.42	0.54	0.33	1.07	2.82
F3:100-0-1.5-6%-90d	5.41	0.64	0.28	0.77	4.59

Sistemas con 75% EAH- 25% caliza.

Por otro lado, la *Figura 4-24* muestra microestructuras de las pastas F5 y F7 (75%EAH - 25%caliza- 6%Na₂O y módulo 1 y 1.5) a 1 y 90 días de curado. Para ambos casos, se observa la presencia de granos de EAH y caliza que no reaccionaron embebidas en una matriz de productos de reacción. La microestructura de las pastas activadas con módulo 1.5 presentó mayor agrietamiento que las formulaciones activadas con módulo 1, lo que concuerda con la menor RC desarrollada por las formulaciones. La matriz de productos presentó alta concentración de Ca, Si, Na y Al, sugiriendo la formación de gel del tipo N, C-(A)-S-H.

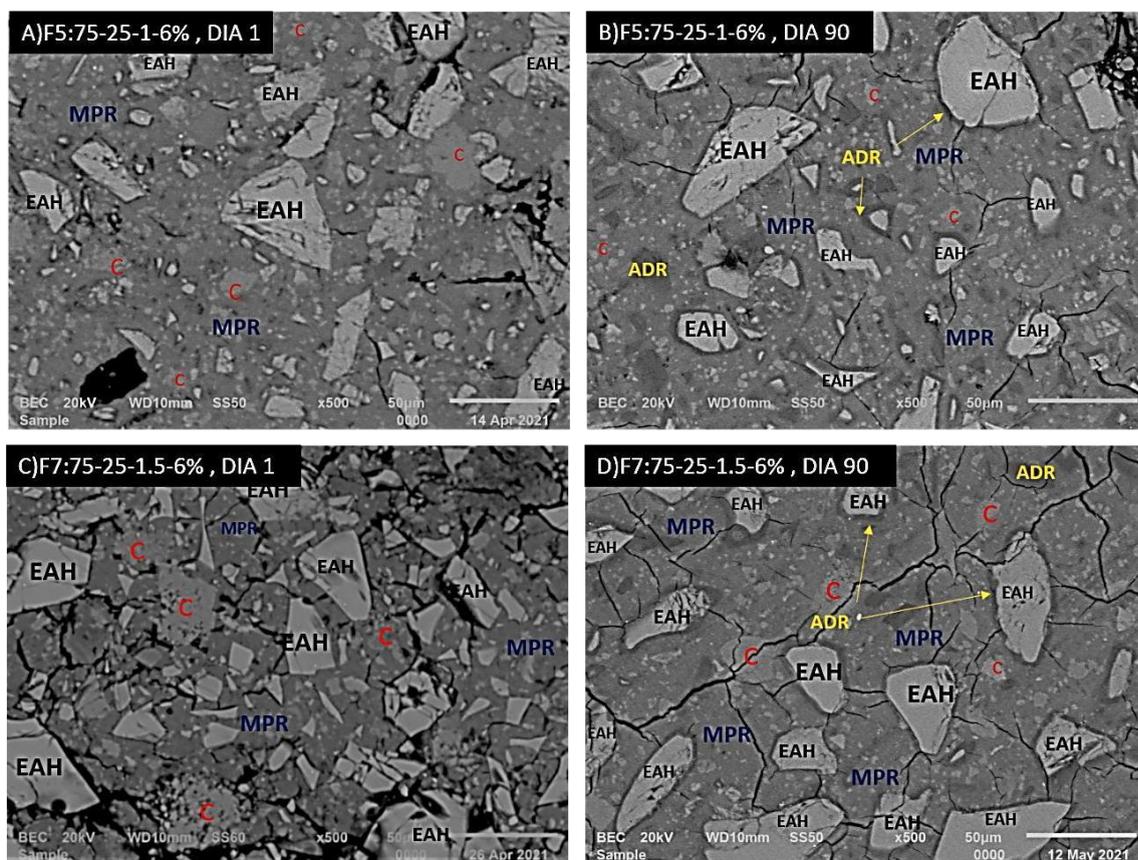


Figura 4-24 Micrografías de los sistemas 75% EAH - 25% caliza a 1 y 90 días de curado.

La *Figura 4-25* presenta los resultados de (EDS) de los sistemas F5 y F7 a 1 y 90 días de curado. Los porcentajes atómicos se representan en diagramas ternarios de Ca-Si-Na, a modo de referencia se incluye la composición de la caliza y EAH. Los promedios de las relaciones atómicas se muestran en la *Tabla 4-6*.

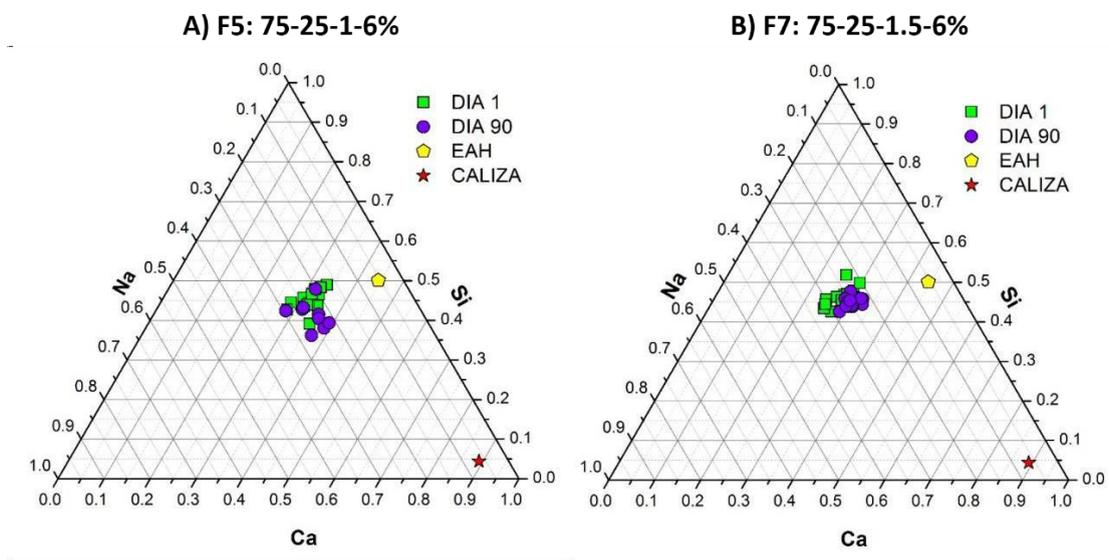


Figura 4-25 Diagramas ternarios Ca-Si-Na de los sistemas F5 y F7 a 1 y 90 días de curado.

En los diagramas ternarios Ca-Si-Na, se observa que el sistema F5 muestran un conjunto de datos ligeramente dispersos en comparación del sistema F7. Posterior a la activación química de las materias primas, se observa que los productos de reacción presentan composición química diferente a la EAH y caliza, indicando la formación de productos de naturaleza distinta. En ambos sistemas se aprecia una ligera ganancia de Ca y Na a los 90 días, lo que sugiere el avance de las reacciones de hidratación. Por otro lado, los resultados de relación de Ca/Si para el sistema F1 (0.72-0.82) y F3 (0.58-0.67) a 1 y 90 días de curado indican que el principal producto de reacción es un gel de tipo C-S-H de composición variable (no estequiométrico)

Tabla 4-6 Promedio de relaciones atómicas de productos de reacción por EDS de los sistemas 75% EAH 25% caliza.

SISTEMA	Ca/Si	Si/Na	Na/Ca
F5: 75-25-1-6%-1d	0.72	1.94	0.72
F5: 75-25-1-6%-90d	0.82	1.70	0.71
F7: 75-25-1.5-6%-90d	0.58	1.75	0.98
F7: 75-25-1.5-6%-90d	0.67	1.82	0.82

Sistemas con 50% EAH- 50 % caliza.

La Figura 4-26 presenta microestructuras de las pastas 50-50 con módulo 1 y 1.5. Después de 1 día, las formulaciones presentaron una matriz cementosa envolviendo partículas de caliza y EAH sin reaccionar. La formulación activada con módulo 1.5 presentó mayor cantidad de partículas sin reaccionar y porosidad. Después de 90 días de curado, las reacciones continuaron y aunque la resistencia a la compresión del sistema F11 fue mayor que F9, la microestructura presentó mayor agrietamiento. Adicionalmente, ocurrió la formación de anillos de reacción alrededor de las partículas de EAH, evidenciando el avance de las reacciones a través de un mecanismo en estado sólido, en el cual las partículas se consumen de afuera hacia adentro para formar nuevos productos de reacción.

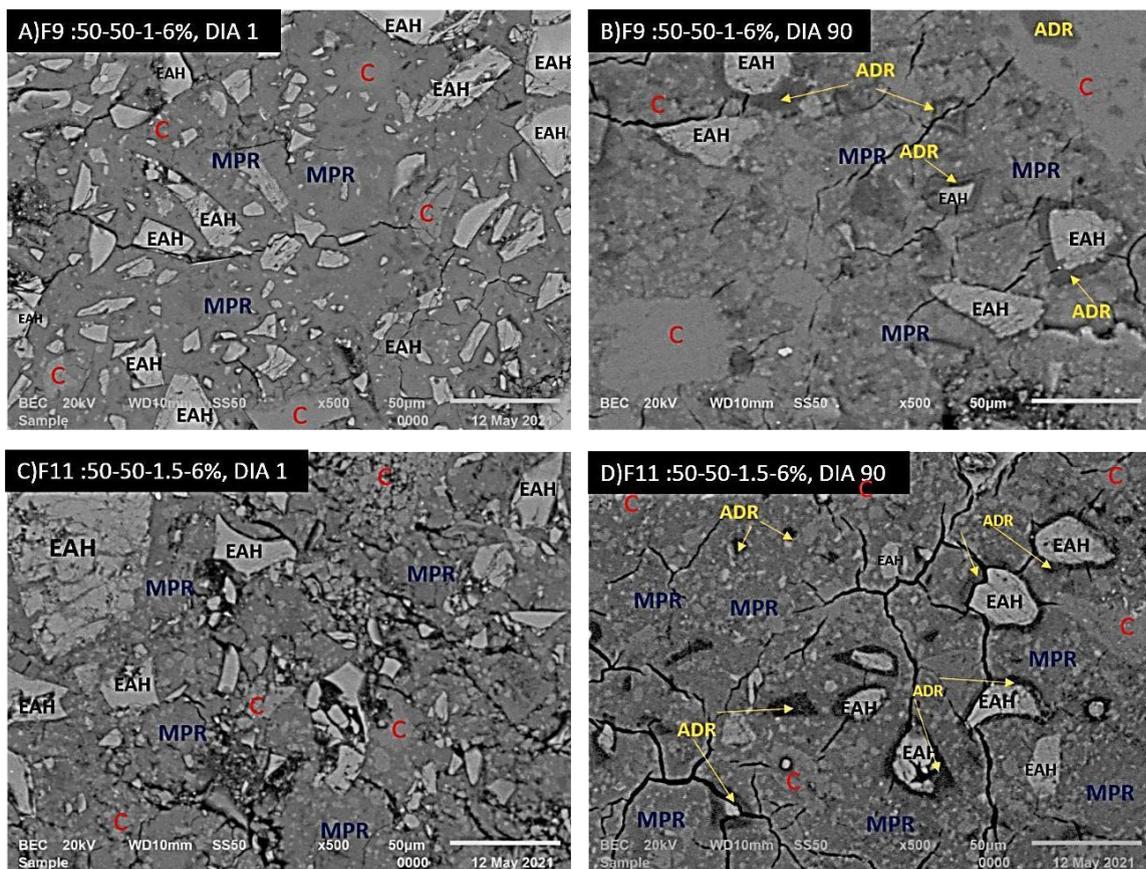


Figura 4-26 Micrografías de los sistemas 50% EAH- 50% caliza a 1 y 90 días de curado.

La *Figura 4-27* presentan los diagramas ternarios de Ca-Si-Na para los sistemas F9 y F11 a 1 y 90 días de curado, se agregaron como referencia la composición de la caliza y EAH. Para ambos sistemas se presentan productos de reacción con una composición similar de Na, sin embargo, el sistema F11 presenta menor concentración del elemento a los 90 días en comparación con el sistema F9. También se observó un desplazamiento de los puntos hacia zonas más enriquecidas en Ca con el tiempo por el avance en las reacciones de hidratación.

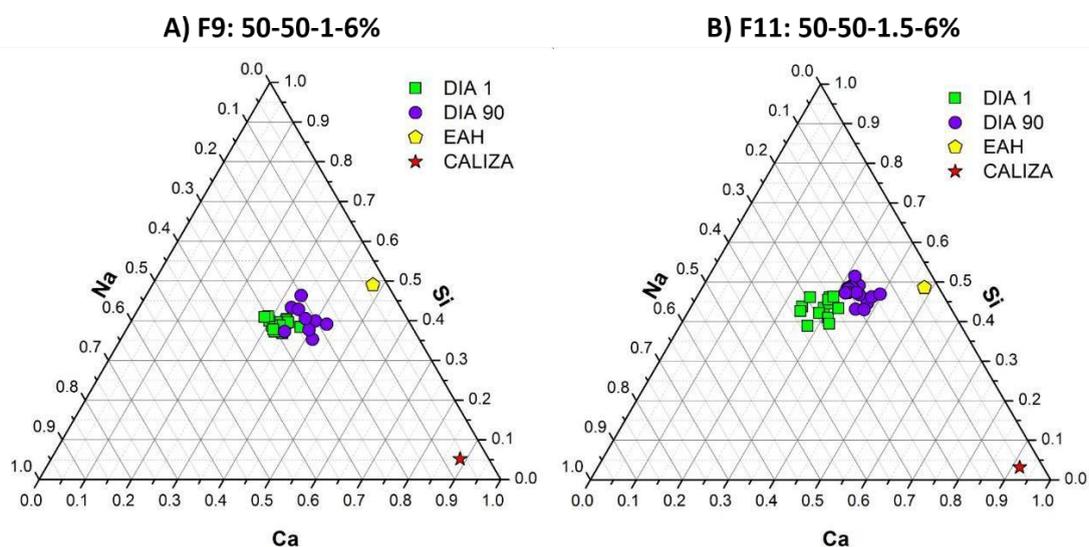


Figura 4-27 Diagramas ternarios Ca-Si-Na de los sistemas F9 y F 11 a 1 y 90 días de curado.

La *Tabla 4-7* muestra las relaciones atómicas promedio de productos de reacción de ambos sistemas. La relación Ca/Si promedio calculada fue 0.83 y 0.66 para los sistemas F9 y F11 respectivamente a 1 día, y con el tiempo aumentaron a 0.93 y 0.73, respectivamente, debido a la formación del C-S-H.

Tabla 4-7 Promedio de relaciones atómicas de productos de reacción por EDS de los sistemas 50% EAH y 50% caliza.

SISTEMA	Ca/Si	Si/Na	Na/Ca
F9:50-50-1-6%-1d	0.83	1.38	0.88
F9:50-50-1-6%-90d	0.93	1.81	0.59
F11:50-50-1.5-6%-1d	0.66	1.54	0.98
F11:50-50-1.5-6%-90d	0.73	2.56	0.53

Sistemas con 100% caliza.

La *Figura 4-28* muestra imágenes por electrones retrodispersados de las pastas F18 y F20 curados a 1 y 90 días. En ambas formulaciones, las microestructuras se componen de partículas de caliza sin reaccionar distribuidas en una matriz cementosa de productos de reacción de tonalidad gris oscura que se formó por la disolución parcial de partículas de caliza favoreciendo la posible condensación de C-S-H. En comparación con los sistemas anteriores que contienen EAH, las microestructuras presentan mayor cantidad de partículas anhidras que concuerdan con los bajos resultados de RC registrados, no obstante, la presencia de la fase ligante (matriz) sugiere que, aunque el material presenta alta cristalinidad es susceptible de disolverse en el medio alcalino y formar productos de reacción de baja RC.

Los resultados muestran que, la activación con silicato de sodio de módulo 1.5 y 8%Na₂O generó las mejores condiciones para la formación de microestructuras más densas y con menor porosidad para sistemas con 100%; las grietas observadas derivaron del secado de la muestra en la columna del MEB.

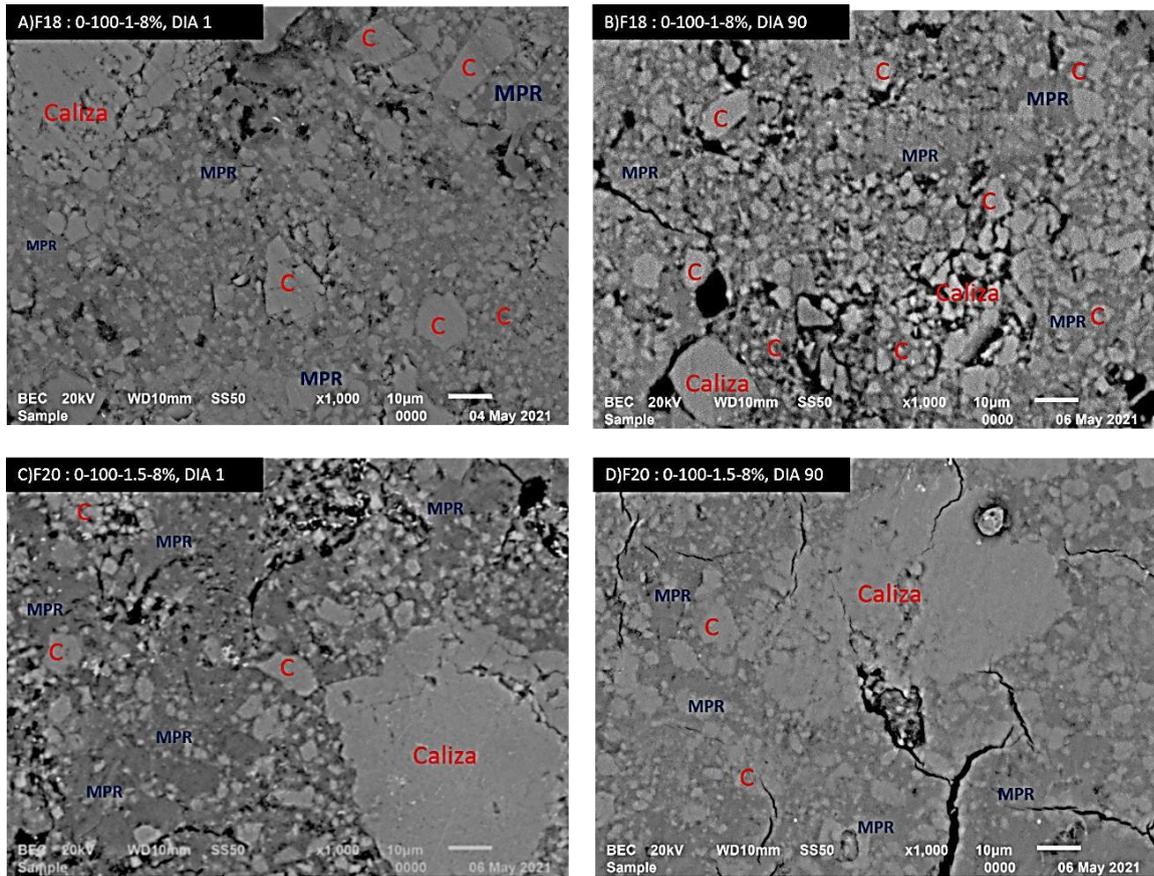


Figura 4-28 Micrografías de los sistemas 100% caliza a 1 y 90 días de curado.

La Figura 4-29 presenta los resultados de EDS para los sistemas F18 y F20 a 1 y 90 días de curado. Las composiciones de los productos de reacción se presentan en diagramas ternarios Ca-Si-Na al mismo tiempo se agregó como referencia la composición de la caliza, que se aprecia en el vértice de Ca.

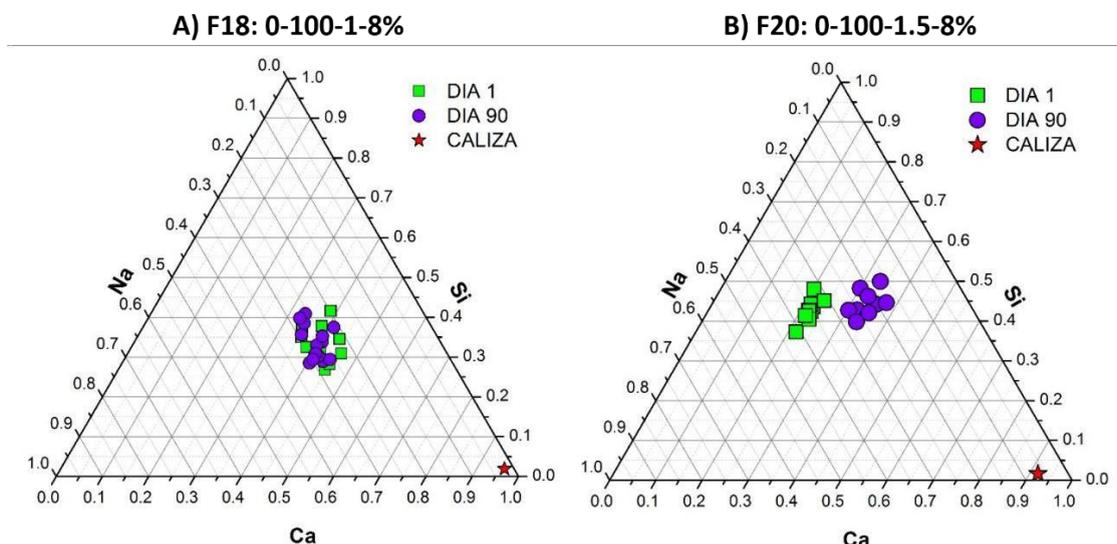


Figura 4-29 Diagramas ternarios Ca-Si-Na de los sistemas F18 y F20 a 1 y 90 días de curado.

En la Figura 4-29 –A que corresponde al sistema F18 a 1 y 90 días de curado, se aprecia que la composición los productos es similar independientemente del tiempo de curado. Por otro lado, en el sistema F20 que corresponde al módulo 1.5 (Figura 4-29-B) se observa un desplazamiento de los puntos hacia una región más rica en Ca con el avance en el tiempo. Esto concuerda con una mayor disolución de CaCO_3 que aporta Ca^{2+} para formar C-S-H. Las relaciones atómicas promedio se presentan en la Tabla 4-7 donde se aprecia que las formulaciones, mostraron las siguientes relaciones de Ca/Si: para el sistema F18 de 1.24 a 1.18 y para el sistema F20 de 0.51 a 0.75, estos valores que indican la formación de C-S-H de diferente composición química.

Tabla 4-8 Relaciones atómicas de productos de reacción de los sistemas 100% caliza.

SISTEMA	Ca	Si	Na	Ca/Si	Si/Na	Na/Ca
F18: 0-100-1-8%-1d	40.94	33.14	25.91	1.24	1.28	0.63
F18: 0-100-1-8%-90d	39.34	33.39	27.25	1.18	1.23	0.69
F20: 0-100-1.5-8%-1d	21.99	42.74	35.25	0.51	1.21	1.60
F20: 0-100-1.5-8%-90d	33.39	44.49	22.11	0.75	2.01	0.66

4.3 ETAPA 3

4.3.1 Resistencia a la compresión (RC) morteros.

La *Tabla 4-9* muestra resultados de RC morteros selectos activados alcalinamente a 28 días de curado. Las formulaciones se prepararon con relación agregado ligante de 2:1 y 3:1.

Tabla 4-9 Valores de RC y desviación estándar de los morteros.

MORTEROS									
		Resistencia a la compresión, MPa				Desviación estándar			
SISTEMA		1d	7d	14d	28d	1d	7d	14d	28d
RA. 2:1	F5:75-25-1-6%	4.0	17.6	28.9	33.7	0.29	4.20	2.09	4.95
	F7:75-25-1.5-6%	3.2	22.0	28.1	33.7	0.27	0.27	1.78	4.87
	F9:50-50-1-6%	2.6	16.7	18.9	25.1	0.14	1.76	3.75	1.38
	F11:50-50-1.5-6%	2.4	14.7	16.5	17.6	0.16	2.29	3.61	3.51
RA. 3:1	F5:75-25-1-6%	-	8.3	11.9	18.2	-	0.46	1.35	1.77
	F7:75-25-1.5-6%	-	8.4	11.3	14.1	-	1.14	0.58	0.99
	F9:50-50-1-6%	-	5.4	11.6	13.1	-	0.76	0.91	0.84
	F11:50-50-1.5-6%	-	5.4	7.8	10.8	-	0.76	0.79	1.10

La *Figura 4-30* presenta los resultados gráficos de RC de los morteros a 1,7,14 y 28 días. Puede notarse el incremento de la RC de todos los sistemas con el avance en el tiempo de curado con tendencia a seguir aumentando incluso después de los 28 días. Para los morteros con relación 2:1 las formulaciones 75-25 fueron las que desarrollaron la mayor RC (~33 MPa) a 28 días, mientras que el aumento en la concentración de caliza hasta 50%(ligantes 50-50) disminuyó la resistencia hasta niveles de 17-27 MPa.

Por otro lado, el aumento en la relación agregado: ligante a 3:1 afectó significativamente el desarrollo de la resistencia. Cabe destacar que para los sistemas con relación agregado 3:1 no fue posible hacer el registro a 1 día por la dificultad para desmoldar las muestras, sin embargo, después 7 y hasta 28 días mostraron un mejor desempeño alcanzando valores de 10 a 28 MPa. Aunque estos valores fueron más bajos que los desarrollados por los morteros con relación 2:1, su comportamiento es superior al de morteros comerciales (por norma deben desarrollar 8MPa a 28 días) utilizados como bloques de mampostería.

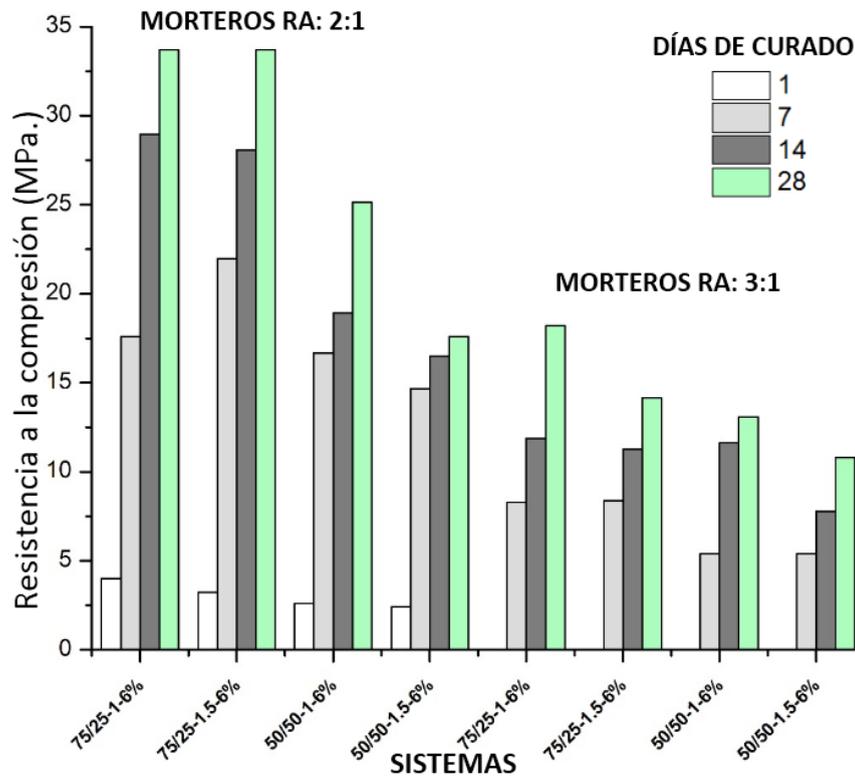


Figura 4-30 Representación gráfica de los resultados de RC de los morteros.

4.3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

En esta sección se presentan resultados de MEB obtenidos del análisis de los morteros F5:75-25-1-6% y F9:50-50-1-6% con relación agregado: ligante 2:1 y 3:1, respectivamente.

Morteros F5: 75-25-1-6%

La Figura 4-31 presenta microestructuras a 28 días para el mortero F5-75-25-1-6% con relación agregado 2:1 y 3:1 respectivamente, las imágenes se obtuvieron por electrones retrodispersados a 500x.

Es posible distinguir granos de escoria sin reaccionar, por su tonalidad más clara (y por su morfología angular irregular y superficie lisa). Las partículas con tonalidad ligeramente más oscura que los granos de EAH corresponden al agregado de arena de sílice, estas partículas muestran una apariencia irregular y con superficie porosa. Tanto las partículas de EAH y caliza (partículas de color gris) se encuentran homogéneamente distribuidas en

la matriz de productos de reacción. El mortero con relación 2:1, presentó mayor cantidad de grietas, sin embargo la resistencia desarrollada fue la mayor posiblemente por la mayor cantidad de material reaccionado (EAH y caliza) según se observa en la Figura 4-31 (a). Aparentemente, la microestructura del mortero con relación 3:1 (ver fig. b) fue más densa y con una mejor interfaz de unión entre la matriz y el agregado, pero la presencia de una mayor cantidad de agregado y de partículas anhidras de escoria y caliza es evidente además de que la microestructura se percibe más porosa; esto resultó en el desarrollo de una menor RC tal como se discutió previamente.

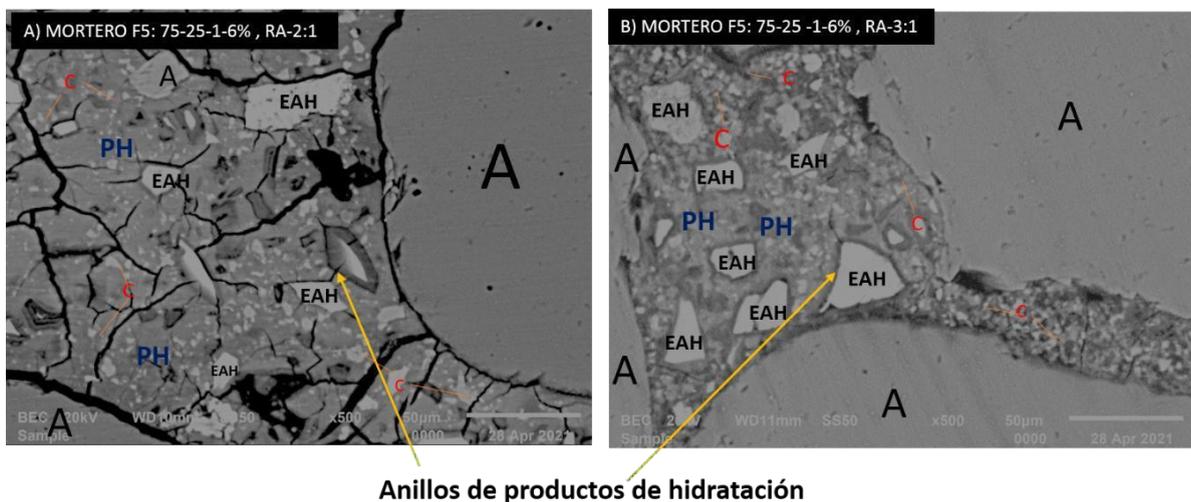
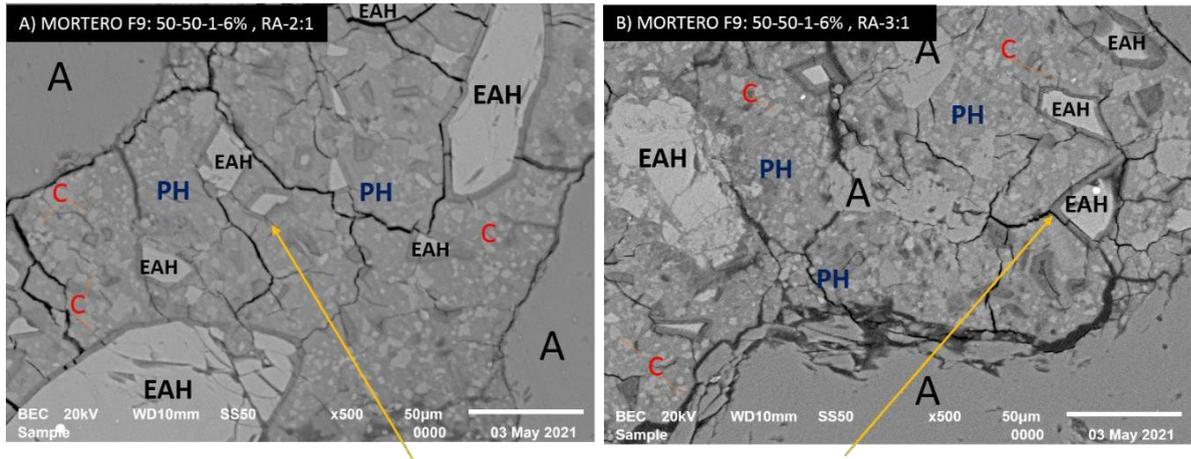


Figura 4-31 Micrografías de los morteros F5:75-25-1-6%.

Mortero F9: 50-50-1-6%

En la Figura 4-32 se presentan resultados de MEB a 28 días para el mortero F9-50-50-1-6% con relación agregado: ligante de 2:1 y 3:1, respectivamente. Es posible distinguir partículas de agregado, EAH y caliza sin reaccionar. Algunas, partículas de EAH presentan anillos de reacción evidenciando la eficacia del activador alcalino sintetizado para obtener CAA. La relación agregado: ligante de 2:1 favoreció mejor las propiedades mecánicas. Comparando ambas microestructuras la Fig. A presenta mayor cantidad de partículas de EAH y caliza reaccionadas una matriz más compacta a diferencia de la Fig. B que presenta mayor cantidad de partículas de caliza y un interfaz agregado: ligante aparentemente débil. Lo anterior sugiere que la matriz de productos de reacción es menos abundante con el aumento en la cantidad de agregado, resultando en valores de resistencia más bajos.

La RC desarrollada por los morteros con relación 2:1 y 3:1 fue de 25.1 y 13.1 MPa respectivamente, aunque son inferiores que la de los morteros anteriormente descritos, ambos superan los 8 MPa necesarios para la elaboración de bloques de mampostería solicitados por la norma Mexicana NMX-C010 [94].



Anillos de productos de hidratación

Figura 4-32 Micrografías de los morteros F9: 50-50-1-6%.

5 CONCLUSIONES

- Considerando los resultados de RC, se determina que el uso del activante formado por la combinación de silicato de sodio e hidróxido de sodio en polvo resulta eficaz para la activación de cementos binarios de EAH-Caliza.
- La adición de caliza en sustitución de la EAH disminuye la RC, pero los resultados desarrollados por las diferentes formulaciones sobrepasaron los 20 MPa a 90 días de curado. Estos valores son adecuados para diferentes aplicaciones en la industria de la construcción.
- Las mejores propiedades mecánicas fueron para los sistemas formulados con 100% EAH siendo superiores a las del CP mostrando una microestructura compacta.
- El uso de 8% Na_2O resultó en menor ganancia de resistencia, lo que permite concluir que usando menor contenido de Na_2O (6%) es más favorable para la obtención de pastas con alta RC.
- De acuerdo a los resultados de DRX, TGA/DTA y MEB se demostró que los productos de reacción formados consisten principalmente de N, C-(A)-S-H, calcita en todos los sistemas, hidrotalcita en los de 100% EAH y termonatrita y gaylusita en los de 100% caliza.
- Por medio del MEB se observó que las microestructuras presentan partículas anhidras de EAH y caliza que posiblemente actúan como partículas de relleno favoreciendo la consolidación de microestructuras.
- Para todos los morteros en general se presentó una disminución en los valores de RC al aumentar la relación agregado: ligante, sin embargo, los valores obtenidos $>8\text{MPa}$ son suficientes para la elaboración de bloques de mampostería.
- La relación agregado: ligante 2:1 favoreció las propiedades mecánicas de morteros que desarrollaron valores de 17 a 33 MPa después de los 28 días de curado.
- Los resultados demuestran que es posible utilizar caliza como precursor combinado con la EAH para producir aglutinantes por álcalis; pastas y morteros de una “sola parte” con buenas propiedades mecánicas.

6 BIBLIOGRAFIA

- [1] Biernacki JJ, Bullard JW, Sant G, “Cements in the 21st century: Challenges, perspectives, and opportunities”. *Journal of the American Ceramic Society*.100 (2017), 2746–2773.
- [2] Escalante García JI. “Materiales alternativos al cemento Pórtland. Avance y perspectiva”. 21 (2002),79-88.
- [3] Gartner E. “Industrially interesting approaches to “low-CO2” cements”.*Cement and Concrete Research*. 34(9) (2004),1489-1498.
- [4] Escalante-Garcia JI, Espinoza-Perez LJ, Gorokhovskiy A, Gomez-Zamorano LY. “Coarse blast furnace slag as a cementitious material, comparative study as a partial replacement of Portland cement and as an alkali activated cement”. *Construction and Building Materials*.23 (7) (2009), 2511-2517.
- [5] Shi C, Jiménez AF, Palomo A. “New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement”.*Cement and Concrete Research*. 41(7) (2011),750-763.
- [6] Cemnet. *The Global Cement Report™ - 13th Edition*. International Cement Review.2019.<https://www.cemnet.com/global-cementreport/statistics/countries>.
- [7] Khale D, Chaudhary R.” Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: A review”. *Journal of Materials Science*. 42(3) (2007),729-746.
- [8] K. MVM and MP. “Puzzolanic and Cementitious Materials.”, *Advances in concrete technology* (Publishers G and B, Ed.). (1996).
- [9] Massazza F. Pozzolana and Pozzolanic Cements. In: *Lea’s Chemistry of Cement and Concrete*. (2004), 471-635.
- [10] Garcia-Lodeiro I, Palomo A, Fernández-Jiménez A.” An overview of the chemistry of alkali-activated cement-based binders. In: *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*.” Woodhead Publishing Limited; (2015), 19-47.
- [11] Torres-Carrasco M, Rodríguez-Puertas C, Del Mar Alonso M, Puertas F. “Alkali activated slag cements using waste glass as alternative activators. Rheological behaviour”. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 54(2) (2015),45- 57.
- [12] Shi, C., D. Roy and PK. *Alkali-Activated Cements and Concretes*. (Press C, ed.); (2006).
- [13] Awoyera P, Adesina A. “A critical review on application of alkali activated slag as

- a sustainable composite binder”. *Case Studies in Construction Materials*. 11(2019), 1-13
- [14] SEMARNAT. Informe de la situación del medio ambiente en México 2015.2015;3(2):54-67. <http://repositorio.unan.edu.ni/2986/1/5624.pdf>.
- [15] CANACERO. Siderurgia y Desarrollo Sustentable. Cámara Nacional de la Industria del Hierro y del Acero.
- [16] Barbudo MÁ S, Yepes y SC. Introducción a la fabricación y normalización del cemento portland. Publicación.; (2004).
- [17] Blezard RG. The history of calcareous cements”. In: *Lea’s Chemistry of Cement and Concrete*. ;(1998):1-23.
- [18] Kurdowski W. *Cement and Concrete Chemistry*. Springer S.; (2014).
- [19] Taylor HFW. *Cement Chemistry*. (PRES A, ed.). London San Diego Nueva York; (2008).
- [20] Hewlett PC. *Chemistry of Cement and Concrete*. Butterworth-Heinemann, 2003.
- [21] Kosmatka SH, Kerkhoff W. *Diseño y Control de Mezclas de Concreto*.; Portland cement association 2014
- [22] John L. Provis JSJ van D. *Alkali Activated Materials*. (Springer, ed.). New York; 2014.
- [23] Kühl H. Slag cement and process of making the same. *US Pat.* (1908):900-939.
- [24] Pacheco-Torgal F, Castro-Gomes J, Jalali S. “Alkali-activated binders: A review. Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products”. *Constr Build Mater*. 22(7) (2008), 1305-1314.
- [25] Provis JL and JSJVD. *Geopolymers: structures, processing, properties and industrial applications*. Woodhead Publishing. (2009).
- [26] Newman J-BSC. *Advanced Concrete Technology*. Butterworth –Heinemann. 53 (2017).
- [27] Torres-Carrasco M, Puertas F. “La activación alcalina de diferentes aluminosilicatos como una alternativa al Cemento Portland: cementos activados alcalinamente o geopolímeros.” *Revista Ingeniería de Construcción*. 32 (2) (2017), 5-12.
- [28] ASTM C219 - 14^a. *Standard Terminology Relating to Hydraulic Cement*.
- [29] Taylor H.F.W, “*Cement Chemistry 2nd edition*,” Thomas Telford Publishing.

- (1997), 387–433.
- [30] Rodríguez DE. EL proceso de elaboración del “Metal”. proyecto. http://proyecto.blogspot.com/2013_10_01_archive.html.%0A%0A. Published 2013.
- [31] Nguyen-Tuan L, Etzold MA, Rößler C, Ludwig HM. “Growth and porosity of C-S-H phases using the sheet growth model”. *Cement and Concrete Research*. 129 (2020),105960.
- [32] Chen Q.Y, Hills C.D, Tyrer M, Slipper I, Shen HG, Brough A. “Characterisation of products of tricalcium silicate hydration in the presence of heavy metals”. *Journal Hazard Materials*. 147 (3) (200), 817-825.
- [33] Burciaga-Díaz O, Escalante-García JI. “Structure, mechanisms of reaction, and strength of an alkali-activated blast-furnace slag”.96(12) (2013), 3939-3948.
- [34] Fernandez-Jiménez A, Palomo A. “Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements”. *Fuel*. 82(18) (2003), 2259-2265.
- [35] Torres-rubio NV, Sarmiento-rojas JA. “Effect of activator type in a slag mortar mixed with alkali-activated limestone”.*Composites: Part B* .15(2) (2019), 1-10.
- [36] Palomo A, López de la Fuente JI. “Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes - Part I. Stabilisation of boron”. *Cement and Concrete Research*. 33(2) (2003), 281-288.
- [37] Wang SD, Scrivener KL. Hydration products of alkali activated slag cement. *Cement and Concrete Research*. 25(3) (1995), 561-571.
- [38] Duxson P, Provis JL. “Designing precursors for geopolymer cements”. *Journal of the American Ceramic Society*. 91 (12) (2008) ,3864-3869.
- [39] Li C, Sun H, Li L. A review: “The comparison between alkali-activated slag (Si + Ca) and metakaolin (Si + Al) cements”. *Cement and Concrete Research*. 40(9) (2010), 1341-1349.
- [40] Andersen MD, Jakobsen HJ, Skibsted J.” Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy”. *Cement and Concrete Research*. 34(5) (2004), 857-868.
- [41] Richardson IG, Brough AR, Brydson R, Groves GW, Dobson CM. “Location of aluminium in substituted calcium silicate hydrate (C-S-H) gels as determined by ^{29}Si and ^{27}Al NMR and EELS”.*Journal of the American Ceramic Society*. 76(9) (1993),

- 2285-2288.
- [42] Puertas F, Fernández-Jiménez A, Blanco-Varela MT. "Pore solution in alkali-activated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate". *Cement and Concrete Research*. 34(1) (2004) ,139-148.
- [43] Myers RJ, Bernal SA, San Nicolas R, Provis JL. "Generalized structural description of C-(N)-A-S-H gels: The crosslinked substituted tobermorite model". *Langmuir*. 29 (2013), 5494-5306.
- [44] Roy D M. "Alkali activated cements, opportunities and challenges". *Cement and Concrete Research*. 29(1999), 249-254.
- [45] Puertas AF-J-F-IS and JS. "Structure of Calcium Silicate Hydrates Formed in Alkaline-Activated Slag: Influence of the Type of Alkaline Activator". *Journal of the American Ceramic Society*. 94(8) (2003), 1389-1394.
- [46] Provis JL, Palomo A, Shi C. "Advances in understanding alkali-activated materials". *Cement and Concrete Research*. 78 (2015) ,110-125.
- [47] laminas y aceros. <https://blog.laminasyaceros.com/blog/cómo-se-fabrica-el-acero>.
- [48] Campos-Venegas K. Compósitos de ceniza volante - escoria de alto horno activados por álcalis, efecto de la relación ceniza: escoria, módulo del agente activante y concentración de Na₂O. 2015.
- [49] Puertas F. "Escorias de alto horno: composición y comportamiento hidráulico". *Materiales de construcción* .43 (1993), 36-48
- [50] G. RY. S-ZO y Q-Y. Structure and Hydraulic Activity of Slags in the System CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂. *Sil*. 1(1983), 1:3-6.
- [51] Escalante. J., Johal KK, Mendoza G, Mancha H, Me J." Reactivity of blast-furnace slag in Portland cement blends hydrated under different conditions". *Cement and Concrete Research*. 31(2001) 1, 403-1409.
- [52] Older I. Cements containing ground granulated blast furnace slag. In: *Special Inorganic Cements*. E and FN Spon; (2002), 114-130.
- [53] Wang SD, Scrivener KL, Pratt PL. "Factors affecting the strength of alkali- activated slag". *Cement and Concrete Research*. 24(6) (1994),1033-1043.
- [54] Harbison-Walker, "Harbison-Walker Handbook of Refractory Practice," 2005, [Online]. Available: www.hwr.com.
- [55] McLellan, G. W., Shand EB. *Glass Engineering Handbook*,. (McGraw-Hill, ;

- (1984).
- [56] Shi C, Zheng K. “A review on the use of waste glasses in the production of cement and concrete”. *Resources Conservation Recycling*. 52 (2007), 234-247.
- [57] Standards A. Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete1. ASTM Stand. 2005;1479(1),860-863.
- [58] Espinoza LJ, Escalante García I. “Morteros a base de vidrio de desecho/escoria de alto horno; activación mecano química del vidrio en soluciones alcalinas”. *Nexo Revista Científica*. 24(2) (1970) ,92-103.
- [59] Chen G, Lee H, Young KL, et al. “Glass recycling in cement production-an innovative approach”. *Waste Manag*. 22(7) (2002) ,747-753.
- [60] Diamond S. “On the glass present in low-calcium and in high-calcium flyashes”. *Resources Conservation Recycling* .13(1983), 459-464.
- [61] Liu Y, Shi C, Zhang Z, Li N. “An overview on the reuse of waste glasses in alkali-activated materials”. *Resources Conservation Recycling*. 144(2019), 297-309.
- [62] Terro MJ. “Properties of concrete made with recycled crushed glass at elevated temperatures”. *Building and Environment*. 2006;41(5) (2006) ,633-639.
- [63] Puertas F, Torres-Carrasco M, Alonso MM. “Reuse of Urban and Industrial Waste Glass as a Novel Activator for Alkali-Activated Slag Cement Pastes: A Case Study”. *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*; (2015). 74-106
- [64] Torres Carrasco M. Reutilización de residuos vítreos urbanos e industriales en la fabricación de cementos alcalinos, activación, comportamiento y durabilidad. (2015).
- [65] Vinai R, Soutsos M. “Production of sodium silicate powder from waste glass cullet for alkali activation of alternative binders”. *Cement and Concrete Research*. 116(2019) ,45-56.
- [66] Ingham JP. *Geomaterials under the microscope*. Manson Publishing Ltd., (2010).
- [67] Servicio Geológico Mexicano (SGM). Anuario Estadístico de la Minería Mexicana 2018. 2019:544. <https://www.gob.mx/sgm>.
- [68] Ortega-Zavala DE, Santana-Carrillo JL, Burciaga-Díaz O, Escalante-García JI. “An initial study on alkali activated limestone binders”. *Cement and Concrete Research*. 120(2019), 267-278.
- [69] “EN 197-1 Cement - Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements Cement,” Eur. Stand. NORME, no. 1, 2000,

- [70] Hawkins P, Tennis P, Detwiler R. “The Use of Limestone in Portland Cement: A State-of-the-Art Review”. Portland Cement Association.; (2019):41.
- [71] Tennis PD, Thomas MDA, Weiss WJ. “State-of-the-Art Report on Use of Limestone in Cements at Levels of up to 15 %”. Portland Cement Association. (2011) ,1-78.
- [72] Perez-Cortes P, Escalante-Garcia JI. “Alkali activated metakaolin with high limestone contents – Statistical modeling of strength and environmental and cost analyses”. Cement and Concrete Composites. 106(2019) ,103-450.
- [73] Torres-Carrasco M, Palomo JG, Puertas F. “Sodium silicate solutions from dissolution of glasswastes. Statistical analysis”. Materiales de Construcción. 64(2014), 301-314.
- [74] Kovtun M, Kearsley EP, Shekhovtsova J. “Chemical acceleration of a neutral granulated blast-furnace slag activated by sodium carbonate”. Cement and Concrete Resesearch. (2015), 72:1-9.
- [75] Brough AR, Atkinson A. “Sodium silicate-based, alkali-activated slag mortars - Part I. Strength, hydration and microstructure”. Cement and Concrete Research. 32 (6) (2002) ,865-879.
- [76] Criado M, Palomo A, Ferna A. “Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products”. Fuel.84 (2005) ,2048-2054.
- [77] Kovalchuk G, Fernández-Jiménez A, Palomo A.” Alkali-activated fly ash: Effect of thermal curing conditions on mechanical and microstructural development - Part II”. Fuel. 86(3) (2007), 315-322.
- [78] Burciaga-Diaz O, Escalante-Garcia JI, Gorokhovsky A. “Geopolymers based on a coarse low-purity kaolin mineral: Mechanical strength as a function of the chemical composition and temperature”.Cement and Concrete Composites. 34(1) (2012), 18-24.
- [79] Escalante-Garcia JI, Méndez-Nonell J, Gorokhovsky A, Fraire-Luna PE, Mancha-Molinar H, Mendoza-Suarez G.” Reactividad y propiedades mecánicas de escoria de alto horno activada por álcalis”. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.41(5) (2002) ,451-458.
- [80] D. Voss, A. Dean, and D. Draguljic, Design and Analysis of Experiments Springer Texts in Statistics. (2017).

- [81] Pulido HG-R. *Análisis y Diseño de Experimentos*. The McGraw. MEXICO: The McGraw-Hill Companies, 2008.
- [82] N·CMT·2·02·005/04. Calidad del concreto hidráulico. In: cmt. *Características de los materiales 2*. (2004):1-12
- [83] Blanco MT, Puertas F, Vázquez T, Fuente A De. “The most suitable techniques and methods to identify high alumina cement and based portland cement in concretes”. *Materiales de construcción* .42(1992), 51-64.
- [84] Skoog DA, Holler FJ, Crouch SR. *Principios de Análisis Instrumental*. 2008.
- [85] I.E. Betancourt, *Estudio de las propiedades mecánicas, mecanismos de reacción y durabilidad de cementos compósitos de CaCO₃ y ceniza volante químicamente activados*. avance seminario de investigación V. doctorado en ciencias de la ingeniería. instituto tecnologico de saltillo,2021.
- [86] Haha, M. Ben, Lothenbach, B., Le Saout, G., Winnefeld, F., 2012.” Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag — Part II: Effect of Al₂O₃”. *Cement and Concrete Research*. 42, 74–83.
- [87] Boynton, Robert. “Chemistry and technology of lime and limestone. 2^a edición. Estados Unidos: Editorial John Wiley & Sons, Inc., (1980). 578 pp.
- [88] A.R. Brough and A. Atkinson, “Sodium Silicate-Based, Alkali-Activated Slag Mortars. Part I. Strength, Hydration and Microstructure,” *Cement and Concrete Research*. 2002; 32.
- [89] Fernandez-Jimenez, F. Puertas, I. Sorbados, and J. Sanz, “Structure of Calcium Silicate Hydrates Formed in Alkaline Activated Slag: Influence of the Type of Alkaline Activator,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 2003; 86 [8], 1389–94.
- [90] M.Ben Haha. Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag- Part I: Effect of MgO.” *Cement and Concrete Research*, 41 (2011), 955-963.
- [91] Kai GU, Al-Tabbaa. (2014)” Activation of ground granulated blast furnace slag by using calcined dolomite.” *Construction and Building Materials*. 68 (2014), 252-258.
- [92] U. Avila-López, J.M. Almanza-Robles, J.I. Escalante-García. Investigation of novel waste glass and limestone binders using statistical methods. *Construction and Building Materials*, 82 (2015), 296-303.

- [93] Haha M. Ben, Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag — Part I: Effect of MgO. *Cement and Concrete Research*, 41(9) (2011), 955–963.
- [94] NMX-C010-1986. Mexican standard, industry of construction, bricks-blocks and pavement of concrete.



Saltillo, Coahuila a 21 de abril de 2021

Estimado(a) Autor(a):

El Comité Revisor de la edición especial de las Memorias del 40.5 Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales se complace notificar que el trabajo **“NUEVOS CEMENTOS BINARIOS DE ESCORIA DE ALTO HORNO-CALIZA ACTIVADOS POR ÁLCALIS”** ha sido **ACEPTADO** para publicarse.

Sin otro particular por el momento se agradece la participación activa en la presente edición.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica

DR. ESTEBAN SÁNCHEZ VALDÉS
ORGANIZADOR GENERAL

ccp. Archivo



ANEXOS

Nota Importante

La página actual ha sido eliminada intencionalmente debido a que presentaba facsímil de contenido derivado de artículos de investigación publicados en revistas cuyos derechos de uso no pertenecen a esta institución ni al autor de esta tesis.

Esta eliminación se realiza para cumplir con las normativas de derechos de autor de las revistas en cuestión y asegurar que la tesis pueda ser publicada en un repositorio público sin infringir ninguna restricción de uso.

La integridad y el valor académico de la presente tesis no se ven afectados por esta eliminación, ya que los elementos suprimidos corresponden únicamente a los artículos mencionados y no al trabajo de investigación original del estudiante.

Para acceder al contenido del artículo suprimido en esta página, se exhorta al lector buscarlo en el repositorio oficial de dicho artículo mediante esta información:

Bibliografía del artículo eliminado

- Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales 40.5

ISSN: 2007-9540 Saltillo, Coahuila., México

Nuevos cementos binarios de escoria de alto horno-caliza activados por álcalis

R.I. Aragón Gijón, C.M. López Badillo, J.A. Díaz Guillén, J.C. Díaz Guillén, O. Burciaga Díaz

¹ Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila

² Corporación Mexicana de Investigación en Materiales (COMIMSA)- Conacyt