

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUÍMICA
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

**SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN**

**ESTUDIO DE CEMENTOS COMPÓSITOS
PARCIALMENTE REEMPLAZADOS CON CENIZA
VOLANTE, ESCORIA DE ALTO HORNO Y DESECHO
GEOTÉRMICO**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN
CIENCIAS EN INGENIERÍA METALÚRGICA**

PRESENTA:

ING. JAVIER LOZANO VARGAS

**DIRECTORA DE TESIS: DRA. LAUREN Y. GÓMEZ
ZAMORANO**

**CO-DIRECTORA DE TESIS: DRA. MANUELA DÍAZ
CRUZ**

México. D.F.

Agosto de 2009.





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D.F. siendo las 12:00 horas del día 12 del mes de Mayo del 2009 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de E.S.I.Q.I.E. para examinar la tesis de titulada:

"ESTUDIO DE CEMENTOS COMPÓSITOS PARCIALMENTE REMPLAZADOS CON CENIZA VOLANTE, ESCORIA DE ALTOHORNO Y DESECHO GEOTERMICO"

Presentada por el alumno:

<u>LOZANO</u> Apellido paterno	<u>VARGAS</u> Apellido materno	<u>JAVIER</u> Nombre(s)
-----------------------------------	-----------------------------------	----------------------------

Con registro:

A	0	7	0	3	1	8
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALÚRGICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACIÓN DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

EL DIRECTOR DE TESIS

 DRA. LAUREN YOLANDA GÓMEZ ZAMORANO

DR. HEBERTO ANTONIO BALMORI RAMÍREZ

DR. CARLOS GÓMEZ YAÑEZ

EL DIRECTOR DE TESIS

DRA. MANUELA DÍAZ CRUZ

DRA. LUCÍA TÉLLEZ JURADO

DR. ENRIQUE ROCHA RANGEL

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO



Abstract

Analyzed pastes of composites cements base ordinary Portland cement replaced at 50% with ground granulated blast furnace slag (GGBFS), fly ash (FA) and geothermal waste (GW). The pastes were cured for 90 days in a saturated solution with calcium hydroxide to 20°C. The mixtures were activated with an alkaline activator with 4 and 7% of Na₂O equivalent to sodium hydroxide, sodium silicate (waterglass) and sodium sulfate. The ratio water/solid was of 0.4, used an additive reducer of water and superplasticizer for the optimization of the workability of mixtures

Realized a second stage of experiments with mixtures replaced at 30% without external alkaline activator for the evaluation of the effectiveness of portlandite phase produced for the Portland cement and its consumption in the pozzolanic reaction.

The composites cements were subject to compressive strength test for hydration time of 3 and 90 days with the purpose of observe the development of compressive strength compared with the ordinary Portland cement.

The hydration products were analyzed by means of X ray diffraction (XRD), thermogravimetric analyze (TGA), infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electronic microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS).

In base to the results of characterization found that the sodium hydroxide promotes the formation of alkali-silica reaction in the systems activated with 4 and 7% of NaOH the which impact directly in the detriment of the mechanical properties of the pastes; by the other side the systems activated with sodium silicate and sodium sulfate presented the best results in compressive strength. In the case of sodium silicate the best behavior was to late ages. Observed the presence of ettringite phase in the pastes activated with sodium sulfate however; do not presented negative changes in the compressive strength of the systems analyzed.

Demonstrated the consumption of the portlandite phase by mean of TGA in the most of systems with external activation, being much more evident in the experiments replaced at 30% without activation external. The observations by mean the SEM show reaction rings in the grains of OPC, GGBFS and GW however; the spheres of FA does not have this reaction zone, the which shows that there is not interaction with the alkaline activator.

Resumen

Se analizaron pastas de cementos compósitos a base de cemento Portland ordinario reemplazado parcialmente con escoria de alto horno (EGAH), ceniza volante (CV), y desecho geotérmico (DG). Las pastas fueron curadas por un periodo de tiempo de 90 días en una solución saturada de hidróxido de calcio a una temperatura de 20°C. Las mezclas fueron activadas alcalinamente con 4 y 7% de Na₂O equivalente a hidróxido de sodio, silicato de sodio (vidrio soluble) y sulfato de sodio. Se utilizó una relación agua/sólidos de 0.4 por lo cual se requirió el empleo de un aditivo reductor de agua y superplastificante de alto rango, que optimizó la trabajabilidad de las mezclas.

Así mismo se efectuó una segunda etapa de experimentación con mezclas reemplazadas al 30% sin activador alcalino externo para evaluar la efectividad de la portlandita producida por el cemento portland y su consumo en la reacción puzolánica.

Los cementos compósitos fueron sometidos a ensayos de resistencia a la compresión a tiempos de hidratación de 3 a 90 días con la finalidad de monitorear el desarrollo de resistencia a la compresión (RC) de los mismos, comparados con el cemento portland ordinario.

Los productos de hidratación fueron analizados mediante difracción de rayos X (DRX), análisis térmogravimétrico (ATG), espectroscopia de infrarrojo (FT-IR), microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía por dispersión de energía (EDS).

En base a los resultados de caracterización se encontró que el hidróxido de sodio promueve la formación de la reacción álcali sílice en los sistemas activados con 4 y 7% de NaOH lo cual incide directamente en el detrimento de las propiedades mecánicas de las pastas; por otro lado los sistemas activados con silicato de sodio y sulfato de sodio presentan buenos resultados de RC. En el caso del silicato de sodio se aprecia su mejor comportamiento a edades tardías. Se observó la presencia de etringita en las pastas activadas con sulfato de sodio sin embargo; no se presentaron cambios negativos en la resistencia a la compresión de los sistemas evaluados.

Se demostró el consumo de portlandita por medio de ATG en la mayoría de los sistemas activados externamente, siendo mucho más evidente en los experimentos reemplazados al 30% sin activación externa. Según las observaciones por medio de MEB se aprecian anillos de reacción en los granos de CPO, EGAH y DG sin embargo; en las esferas de CV no existe dicha zona de reacción, lo cual sugiere que no existió interacción con los activadores alcalinos utilizados.

Agradecimientos

- Al Instituto Politécnico Nacional y a la ESIQIE por ser las instituciones que me dieron la oportunidad de forjarme como profesionista.
- A CONACYT por la beca otorgada para la realización de la presente investigación.
- A la Dra. Lauren Y. Gómez Zamorano por todos y cada uno de sus consejos, sus opiniones y a las invaluable contribuciones para llevar a buen término el presente trabajo. Por su confianza, por creer en mí siendo un perfecto desconocido, por permitirme pertenecer al grupo de cementos de la UANL, por su paciencia y su amistad.
- A la Dra. Manuela Díaz Cruz por su apoyo comprensión paciencia y amistad.
- A la Dra. Lucía Téllez Jurado por sus atinados consejos y enseñanzas que fueron tan importantes para mí.
- Al Dr. Heberto Balmori Ramírez, al Dr. Carlos Gómez Yáñez y al Dr. Enrique Rocha por sus correcciones y comentarios hechos a este trabajo así como su amistad y apoyo.
- A la Universidad Autónoma de Nuevo León por las finas e inmensurables atenciones y apoyos que me permitieron efectuar este trabajo. A FIME-CIDET por permitirme hacer uso de sus instalaciones y equipos. A las facultades de Ciencias Químicas e Ingeniería Civil por las facilidades para la utilización de sus instalaciones.
- Al CINVESTAV-Unidad Saltillo, al Dr. J. Iván Escalante así como a sus alumnos por todo el apoyo brindado durante la etapa de experimentación.
- A los compañeros y amigos del Laboratorio de Modelos (IPN-ESIQIE) y a los compañeros y amigos del Grupo de Cementos (UANL-CIDET) quienes hicieron que mi estadía fuera muy amena, quienes compartieron algo más que su apoyo profesional y consejos, por su confianza. (Anita, Cyndy, Eliza, Ivonne, Josué, Karla, A. Lilián, Monse, Reyna...)

Dedico el presente trabajo a:

Mis padres quienes han puesto toda su confianza en mí, su amor y su vida.

*A mi queridísima Abrilita porque sin tu amor, paciencia, entereza, buenos deseos, tú inteligencia y actitud positiva no habría tenido el valor suficiente para enfrentar este gran reto
A mi familia...*

CONTENIDO

ABSTRACT	IV
RESUMEN	V
AGRADECIMIENTOS	VI
CONTENIDO	VIII
ÍNDICE DE FIGURAS	X
ÍNDICE DE TABLAS	XII
NOMENCLATURA	XIII
CAPÍTULO I	1
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	6
OBJETIVO GENERAL.....	6
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	6
JUSTIFICACIÓN	7
CAPÍTULO II	9
MARCO TEÓRICO	9
2.1 CEMENTO PORTLAND ORDINARIO.....	9
2.2. HIDRATACIÓN, FRAGUADO Y ENDURECIMIENTO DEL CEMENTO PORTLAND.....	11
2.2.1. <i>Introducción</i>	11
2.2.2. <i>Consideraciones experimentales</i>	12
2.3 HIDRATACIÓN DEL CEMENTO PORTLAND.....	13
2.3.1. <i>Mecanismo de hidratación</i>	15
2.3.2. <i>Cinética del proceso de hidratación</i>	17
2.3.3. <i>Fraguado del cemento portland</i>	18
2.4 CEMENTO PORTLAND HIDRATADO.....	22
2.4.1. <i>Constituyentes de la pasta</i>	22
2.5 EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA HIDRATACIÓN DEL CEMENTO.....	24
2.6 CEMENTOS COMPÓSITOS.....	26
2.6.1. <i>Introducción</i>	26
2.7 ESCORIA GRANULADA DE ALTO HORNO.....	28
2.7.1 <i>Composición de la escoria y reactividad</i>	29
2.7.2 <i>Características de los cementos con escoria de alto horno</i>	32
2.8 CENIZA VOLANTE.....	35
2.8.1 <i>Introducción</i>	35
2.8.2 <i>Formación de la CV</i>	35
2.8.3 <i>Características de la CV</i>	36
2.8.4 <i>Propiedades puzolánicas y cementantes de la ceniza volante</i>	37
2.8.5 <i>Factores que gobiernan la viabilidad para uso en cementos compuestos</i>	37
2.8.6 <i>Mecanismo de hidratación</i>	38
2.9 DESECHO GEOTÉRMICO.....	39
2.9.1 <i>Introducción</i>	39
2.10. ANTECEDENTES.....	41
2.10.1 <i>Materiales</i>	41
CAPÍTULO III	54
DESARROLLO EXPERIMENTAL	54
3.1 MATERIA PRIMA.....	54
3.1.1 <i>Cemento Portland</i>	54
3.1.2 <i>Escoria granulada de alto horno</i>	54

3.1.3 <i>Ceniza volante</i>	55
3.1.4 <i>Desecho geotérmico</i>	55
3.2 ACONDICIONAMIENTO	57
3.3 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES	59
3.3.1 <i>Medición de finura Blaine</i>	59
3.4 DESARROLLO EXPERIMENTAL	61
3.5. ELABORACIÓN DE MEZCLAS	62
3.5.1 <i>Procedimiento de mezclado</i>	65
3.6 ENSAYOS DE RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN	69
3.7 CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS DE HIDRATACIÓN	70
3.8 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	71
3.9 ANÁLISIS TÉRMICO-GRAVIMÉTRICO	73
3.10 ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	74
3.11 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	75
CAPÍTULO IV	77
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	77
4.1. INTRODUCCIÓN	77
4.2 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES	77
4.2.1. <i>Composición química</i>	77
4.2.2. <i>Difracción de rayos X</i>	79
4.2.2.1 <i>Determinación de porcentaje de fase vítrea</i>	83
4.2.3. <i>Microscopía electrónica de barrido y de transmisión</i>	85
4.2.4. <i>Medición de finura de los materiales</i>	88
4.3 RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN	89
4.3.1. <i>Estimación de la cantidad de activador</i>	89
4.3.2. <i>Pruebas preliminares</i>	91
4.4 RESULTADOS DE RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN EN MEZCLAS FINALES	92
4.5 CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS DE HIDRATACIÓN	100
4.5.1 <i>Difracción de rayos X (DRX)</i>	100
4.5.2 <i>Análisis térmogravimétrico</i>	108
4.5.3 <i>Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier</i>	112
4.5.4 <i>Microscopía electrónica de barrido</i>	115
CAPÍTULO V	125
DISCUSIÓN GENERAL	125
CAPÍTULO VI	130
CONCLUSIONES	130
BIBLIOGRAFÍA	132

Índice de figuras

Figura 1. Presa Itaipu Brazil. ¹	2
Figura 2. Construcción del acueducto de California diseñado para manejar 5.22 billones de m ³ de agua. ¹	2
Figura 3. Fraguado “normal” de cemento portland ordinario. Imagen de MEB de una superficie de fractura de una pasta al final del fraguado, ref ²	20
Figura 4. Fraguado falso de cemento portland, de alto C ₃ A y bajo yeso, debido a la formación de la fase AF _m . Imagen de MEB de una superficie de fractura al final del fraguado ²	21
Figura 5. Fraguado falso de un cemento con alto contenido de sulfato de potasio debido a la formación de singenita. ²	22
Figura 6. Micrografía de ceniza volante.....	36
Figura 7. Micrografía de escoria enfriada al aire hidratada por 28 días ⁶⁷	42
Figura 8. Micrografía de escoria enfriada con agua hidratada por 28 días ⁶⁷	43
Figura 9. Micrografía obtenida por MEB de una muestra sometida a molienda en molino de bolas ⁶⁸	44
Figura 10. Micrografía de una muestra de escoria sometida a molienda con flujo de aire ⁶⁸	44
Figura 11. Activación de la ceniza volante con una solución de silicato de sodio por 24 h a 85 °C ⁷⁵	48
Figura 12. Micrografías de escoria activada con NaOH a) Solo escoria, b) Escoria con 10% de sílice geotérmica ⁸¹	53
Figura 14. Carbo-eléctrica Nava Coahuila (Fuente CFE).....	55
Figura 15. Geotermoeléctrica de Cerro Prieto BC (Fuente CFE)	56
Figura 13 Diagrama experimental	57
Figura 16. Diagrama de aparato Blaine	61
Figura 17. Mezclado del DG.	66
Figura 18. Adición de CPO EGAH y CV.	66
Figura 19. Incorporación de mezcla adherida al recipiente.	67
Figura 20. Apariencia de una mezcla lista para ser vaciada.	67
Figura 21. Moldes llenados a la mitad antes de ser vibrados.....	68
Figura 22. Vibrado de mezclas de cemento.	68
Figura 23. Muestras selladas y listas para ingresar a la cámara de curado.....	69
Figura 24. Procedimiento de ensayo de Resistencia a la compresión	70
Figura 25. Muestra de productos de hidratación de cubos ensayados en compresión	71
Figura 26. Patrón de difracción de cemento Portland ordinario (A=alita, B=belita, a=aluminato, F=ferrita, Y=yeso)	79
Figura 27. Patrón de difracción de escoria de alto horno (Ak =Akermanita)	81
Figura 28. Patrón de difracción de ceniza volante (M=mullita, Q=cuarzo, C=calcita) ..	82
Figura 29. Patrón de difracción de DG a 5% y 0.02% de cloruros (N=NaCl, K=KCl) ...	83
Figura 30. Micrografía de ceniza volante a 250X	85
Figura 31. Micrografía de ceniza volante a 1500X	86
Figura 32. Micrografía de ceniza volante a 2500X	86
Figura 33. Micrografías de una muestra de desecho geotérmico mediante Microscopía electrónica de transmisión ⁸⁸	87
Figura 34. Micrografía de escoria de alto horno a 500X.....	87
Figura 35. Micrografía de escoria de alto horno a 1500X.....	88
Figura 36. Resistencia a la compresión vs. tiempo de curado en días de compósitos activados con 4% Na ₂ O equivalente a SS, HN y SN.....	94
Figura 37. Gráfica de resistencia a la compresión vs. tiempo de curado en días de compósitos activados con 7% Na ₂ O equivalente a HN y SS.....	97

Figura 38. Gráfica de resistencia a la compresión vs. tiempo de curado en días para compósitos reemplazados al 30% sin activación.	99
Figura 39. Patrón de difracción del CPO curado a 3 y 90 días (E=etringita, CH=portlandita, A=alita, B=belita, F=ferrita, Y=yeso y C=calcita)	101
Figura 40. Patrón de difracción del sistema 50CPO-30EGAH-10CV-10DG, 4% Na ₂ O equivalente de SS curado a 3 y 90 días	102
Figura 41. Patrón de difracción del sistema 50CPO-40EGAH-5CV-5DG, 4% Na ₂ O equivalente de SS curado a 3 y 90 días	102
Figura 42. Patrón de difracción del sistema 50CPO-40EGAH-5CV-5DG, 7% Na ₂ O equivalente de HN curado a 3 y 90 días (M=monosulfato)	103
Figura 43. Patrón de difracción del sistema 50CPO-40EGAH-5CV-5DG, 4% Na ₂ O equivalente de SN curado a 3 y 28 días	105
Figura 44. Patrón de difracción del sistema 70% CPO - 30%EGAH, sin activador curado a 3 y 28 días	106
Figura 45. Patrón de difracción de 70% CPO - 20% EG AH -10% DG, sin activador a 3 y 28 días	107
Figura 46. Curvas de ATG de los sistemas activados con 4% Na ₂ O equivalente a SS y HN* curados por 90 días.	109
Figura 47. Curvas de ATG de los sistemas activados con 4% Na ₂ O equivalente a SN curados por 28 días.....	110
Figura 48. Curvas de ATG de los sistemas no activados curados por 28 días.	111
Figura 49. Espectros de infrarrojo: a) 4% Na ₂ O eq. a silicato de sodio, b) 4% Na ₂ O equivalente a sulfato de sodio, c) 7% Na ₂ O equivalente a hidróxido de sodio, d) Sin activador externo	114
Figura 50. Micrografías de CPO. Tiempo de hidratación 90 días.....	116
Figura 51. Micrografías del sistema 50-30-10-10 activadas con 4% Na ₂ O equivalente a SS curado por 90 días	116
Figura 52. Micrografías del sistema 50-40-5-5 activadas con 4% Na ₂ O equivalente a SN hidratado por 28 días.....	117
Figura 53. Micrografías del sistema 50CPO-25EGAH-15CV-10DG activadas con 7% Na ₂ O equivalente a HN a 90 días de hidratación	118
Figura 54. Micrografías del sistema 70CPO-10EGAH-10CV-10DG sin activador a 28 días de hidratación	119
Figura 55. Micrografías del sistema 70OPC-30EGAH sin activador externo a 28 días de hidratación.	120
Figura 56. Micrografía del sistema 50-25-15-10, 7% Na ₂ O equivalente a HN curado a 90 días.	122
Figura 57. Micrografía del sistema 50-40-5-5, 4% Na ₂ O eq. a Na ₂ SO ₄ a 28 días.....	123
Figura 58. Micrografía del sistema 50CPO-30EGAH-10CV-10DG 4% Na ₂ O equivalente a SS a 90 días	124
Figura 59. Gráfica de resistencia a la compresión de los mejores sistemas.....	127
Figura 60. Micrografía del sistema A) 50CPO-30EGAH-10CV-10DG 4% Na ₂ O equivalente a SS a 90 días y B) 70CPO-10EGAH-10CV-10DG sin activación a 28 días	128

Índice de tablas

Tabla 1. Composición de las fases de cemento Portland ³	10
Tabla 2. Reacciones de hidratación de las fases del cemento.....	17
Tabla 3. Parámetros de módulo hidráulico	30
Tabla 4. Tiempos de curado de cementos con diferentes contenidos de escoria de alto horno, de acuerdo con Bensted ⁴	33
Tabla 5. Desarrollo de resistencias a la compresión de cementos de escoria en servicio, de acuerdo a Bensted ⁴	34
Tabla 6. Resumen de variables experimentales.....	62
Tabla 7. Matriz experimental con activación alcalina	63
Tabla 8. Matriz experimental sin activación alcalina.....	63
Tabla 9. Condiciones de barrido de DRX	72
Tabla 10. Condiciones de operación del ATG	73
Tabla 11. Asignación de bandas de absorción de espectros de IR de los materiales cementantes ^{61, 62, 63}	75
Tabla 12. Composición química de los materiales de reemplazo	78
Tabla 13. Índice de hidraulicidad de la EGAH	78
Tabla 14. Composición de fases del CPO (Mediante Rietveld).....	80
Tabla 15. Resultados de cálculo de porcentaje de fase cristalina presente en la escoria de alto horno.....	84
Tabla 16. Resultados de cálculo de porcentaje de fase cristalina presente en la ceniza volante	84
Tabla 17. Resultados del análisis de la finura mediante Blaine	88
Tabla 18. Consideraciones iniciales	90
Tabla 19. Resultados del balance de CH producido y requerido	90
Tabla 20. Resultados de experimento 4, sin activación, con activación alcalina y el efecto de aditivo reductor de agua	91
Tabla 21. Resultados de resistencia a la compresión sistemas activados con a) silicato de sodio, b) hidróxido de sodio y c) sulfato de sodio.....	93
Tabla 22. Resultados de resistencia a la compresión sistemas sin activación externa	98
Tabla 26. Sistemas analizados mediante la técnica de MEB	115

Nomenclatura

Materiales:

CPO	Cemento Portland Ordinario
DG	Desecho Geotérmico
EGAH	Escoria granulada de alto horno
CV	Ceniza volante
HS	Humo de sílice
SP	Superplastificante
a/s	Relación agua/sólidos
SS	Silicato de sodio
HN	Hidróxido de sodio
SN	Sulfato de sodio

Cemento:

C	CaO	Óxido de Calcio
S	SiO ₂	Óxido de Silicio
A	Al ₂ O ₃	Óxido de Aluminio
F	Fe ₂ O ₃	Óxido de Hierro
H	H ₂ O	Agua
M	MgO	Óxido de Magnesio
Ŝ	SO ₃ ²⁻	Ion Sulfato
Ĉ	CO ₂	Dióxido de Carbono

Fases del Cemento:

C ₃ S	Ca ₃ SiO ₅	Silicato Tricálcico (alita)
C ₂ S	Ca ₂ SiO ₄	Silicato Dicálcico (belita)
C ₃ A	Ca ₃ Al ₂ O ₆	Aluminato Triálcico (aluminato)
C ₄ AF	Ca ₂ (Al,Fe)O ₅	Alumino ferrita Tetracálcica (fase ferrita)

Productos de Hidratación:

C-S-H	Silicato de calcio hidratado sin estequiometría definida
CH	Hidróxido de Calcio
AF _t	Trisulfato (Etringita: 3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32 H ₂ O)
AF _m	Monosulfato (3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaSO ₄ ·12 H ₂ O)
RAS	Reacción Álcali Sílice

Experimentación:

RC	Resistencia a la Compresión
RX	Difracción de Rayos X
IR	Espectropía de Infrarrojo
ATG	Análisis Termogravimétrico
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
EDS	Espectroscopía de dispersión de energía

Capítulo I

Introducción

En un artículo publicado por *The Scientific American* en abril de 1964, S. Brunauer y L.E.Copeland¹, dos eminentes científicos en el área del cemento y concreto reportaron:

El material más ampliamente utilizado es el concreto, comúnmente fabricado por la mezcla de cemento portland con arena, agregados minerales y agua. En el último año en los Estados Unidos 63 millones de toneladas de cemento portland se convirtieron en 500 millones de toneladas de concreto, 5 veces el consumo en peso de acero. En muchos países la relación de consumo de concreto a relación de consumo de acero excede 10:1. El consumo mundial total de concreto en los últimos años se estima en 3 billones de toneladas, o una tonelada por cada ser humano. De esta manera se ha convertido en el material que más consume el hombre después del agua.

Hoy en día la velocidad a la cual se consume el concreto es mucho más alta que hace 45 años. Se estima que en el presente el consumo de concreto en el mundo es del orden de 11 billones de toneladas métricas cada año¹, sin embargo, ¿a que se debe que el sea el material de ingeniería más ampliamente utilizado? Existen tres razones principales:

- a) *El concreto posee excelente resistencia al agua*, la habilidad del concreto de repeler la acción del agua sin sufrir serio deterioro lo hace un material ideal para controlar, almacenar y transportar agua. Algunas de las más antiguas aplicaciones conocidas del material consisten de acueductos y represas de agua construidas por los Romanos. Hoy en día, en cualquier parte del mundo, es común encontrar obras de infraestructura de concreto de producción masiva que requieren de un

concreto con propiedades superiores de acuerdo a las necesidades (ver Figura 1 y Figura 2).



Figura 1. Presa Itaipu Brazil.¹



Figura 2. Construcción del acueducto de California diseñado para manejar 5.22 billones de m³ de agua. ¹

Elementos estructurales expuestos a humedad, como tubos, represas, columnas y paredes exteriores frecuentemente están contruidos de concreto pre-esforzado. El concreto reforzado es un concreto que

contiene barras de acero, las cuales están diseñadas asumiendo que los dos materiales actúan juntos en esfuerzos de tensión. El concreto preesforzado se conoce así por el tensionamiento de los tendones de acero, al cual se le introducen esfuerzos de compresión para contrarrestar los esfuerzos de tensión en servicio.

- b) La segunda razón del amplio uso de este material es la facilidad que representa fabricar elementos estructurales que pueden ser moldeados en una enorme variedad de tamaños y formas. Lo cual es debido a que el concreto en estado fresco posee una consistencia plástica que permite al material fluir para adoptar la forma del molde.

- c) La tercera razón que ha popularizado al concreto es que es el material más barato y fácilmente disponible para la industria de la construcción. Los principales componentes para fabricar el concreto, son los agregados, el agua y el cemento portland; que son recursos materiales relativamente económicos y se encuentran comúnmente disponibles en cualquier parte del mundo.

Como puede verse existe una gran importancia del concreto en la industria de la construcción, sin embargo no existe concreto sin cemento y es así que la industria del cemento por si misma ha cambiado a través de los años en el mundo y se han realizado mejoras en el proceso de manufactura y control de calidad que han culminado en un producto más uniforme y más eficiente. Con el crecimiento significativo del concreto premezclado por las industrias desde hace más de 40 años, la demanda del cliente ha cambiado (por ejemplo; más altas resistencias para componentes pre-fabricados). Finalmente en esta época de transición en un mundo cambiante, la actitud de los clientes finales de estructuras de cemento-concreto han sido condicionadas por la creciente preocupación de la durabilidad y el deterioro ambiental.

La demanda de concreto base cemento portland ha ido en aumento y de la mano con el progreso y la innovación de las grandes y pequeñas urbes, pues

hasta el momento no existe material que lo supere en propiedades, durabilidad, manejo y economía. Sin embargo; de la misma manera ha incrementado el deterioro ambiental, siendo la industria productora de cemento una de las principales protagonistas del efecto invernadero y a su vez del calentamiento global.

El uso de materiales alternativos como reemplazo parcial o total del cemento portland ha significado un avance importante en el área de los cementos ya que se han propuesto y con buenos resultados una variedad de materiales, subproductos de diversas industrias de altos volúmenes de producción, que vislumbran un futuro favorable para la industria de la construcción, no solamente como una alternativa ecológica, sino como una solución tecnológica debido a que se ven altamente mejoradas las propiedades de los compósitos cementantes.

En el presente trabajo se estudiaron compósitos cementantes reemplazados al 50% y 30% por materiales puzolánicos (ceniza volante y desecho geotérmico) e hidráulicos latentes (escoria de alto horno), con la finalidad de obtener la proporción más adecuada que igualara las propiedades del cemento portland.

Un punto importante a considerar es que los materiales de reemplazo empleados requieren de una activación alcalina ya que por si solos en presencia de agua no generan endurecimiento de la matriz. El CPO provee de un activador alcalino para estos materiales generado en sus reacciones de hidratación (CH), sin embargo; al ser reemplazado a niveles tan altos como 50%, dicho activador resulta insuficiente por lo que fue requerido efectuar la investigación de 4 activadores comerciales que se encuentran reportados en la literatura (silicato de sodio, hidróxido de sodio, carbonato de sodio y sulfato de sodio) así como sus dosificaciones óptimas que incrementen la resistencia de los compósitos. Encontrándose como el mejor activador alcalino el sulfato de sodio, ya que los compósitos activados con dicho compuesto presentaron las resistencias a la compresión más altas.

Por otro lado en los compósitos reemplazados al 30% no se utilizó activación alcalina externa para efectuar una comparación entre ambos sistemas; cuyos resultados fueron altamente favorables comprobando la eficacia de los materiales de reemplazo utilizados.

El presente trabajo de investigación consta de 6 capítulos, en el Capítulo II se expone la teoría básica correspondiente a la descripción de los materiales, su interacción química (hidratación y formación de productos de hidratación) y algunos aspectos fundamentales. Se trata así mismo el estado del arte de algunos casos de estudio que serán tomados como referencia al presente trabajo. En el Capítulo III, correspondiente al desarrollo experimental, se realiza una descripción detallada de los sistemas planteados, variables experimentales así como procedimientos de experimentación. En el capítulo IV se muestran y discuten los resultados obtenidos durante la etapa experimental de cada una de las técnicas utilizadas. En el capítulo V se realiza una discusión general que contempla todas las técnicas utilizadas y su interrelación para el análisis de los resultados y el capítulo VI presenta el planteamiento de las conclusiones.

Objetivos

Objetivo general

Desarrollar un estudio que permita conocer el comportamiento físico y químico de un material cementante base de cemento portland ordinario con adiciones de escoria de alto horno, ceniza volante y desecho geotérmico.

Objetivos específicos

- Determinar estequiométricamente si los sistemas cementantes requieren de un activador adicional al proporcionado por las reacciones de hidratación del cemento Portland.
- Analizar el efecto de diferentes materiales de reemplazo, activadores alcalinos y niveles de adición de los mismos, sobre las propiedades y microestructura de los cementos compósitos.
- Caracterizar la reactividad de la escoria de alto horno, ceniza volante y desecho geotérmico (comportamiento puzolánico e hidráulico) y evaluar la morfología y composición de los productos de hidratación formados.
- Encontrar la mejor relación de los diferentes materiales a emplear para obtener propiedades similares a las del cemento puro.

Justificación

Uno de los materiales de ingeniería más utilizados hoy en día alrededor del mundo es el concreto base cemento Portland, principalmente por sus propiedades de durabilidad, resistencia, estabilidad química, bajo costo de producción y facilidad para ser moldeado en las más diversas formas.

Las innovaciones a los procesos de producción de cemento Portland han ido evolucionando continuamente, con la finalidad de obtener mejores propiedades, disminuir el impacto ambiental de su producción y reducir los costos de los mismos. De entre las innovaciones que destacan en dicha industria se encuentra la implementación de cementos compósitos los cuales son empleados por varias razones. Una de ellas es debido a que se ha demostrado que dichos materiales poseen propiedades altamente deseables para propósitos particulares, tales como retardar o disminuir la evolución del calor de hidratación de estructuras masivas (presas, canales y puentes), durabilidad mejorada y en algunos casos alcanzar resistencias superiores al rango normal².

La producción de cemento Portland representa un alto impacto ambiental resultado de la calcinación de las materias primas a temperaturas superiores a 1450 °C; lo cual provoca la emisión de gases de efecto invernadero como CO₂, SO_x y NO_x. Se ha estimado que por cada kilogramo de cemento producido se genera la misma cantidad de bióxido de carbono, del cual el 25% corresponde al uso del combustible en el horno de calcinación y el 75% restante corresponde a la descarbonatación de la caliza durante la producción del mismo².

Con la finalidad de plantear una solución a este importante efecto ambiental causado por la producción de cemento Portland y la demanda creciente del mismo, en el presente trabajo se desarrolló una investigación en la cual se efectuaron sustituciones parciales de cemento portland ordinario con distintos

materiales con propiedades cementantes, todos residuos de diferentes industrias de producción masiva. Las formulaciones fueron preparadas utilizando distintos activadores alcalinos así como sin activación alcalina externa a fin de incrementar las propiedades mecánicas de los compósitos cementantes. Posteriormente se caracterizaron los productos de hidratación de los compósitos para evaluar la interacción y la cinética de hidratación de los materiales empleados a distintas edades.

Capítulo II

Marco teórico

2.1 Cemento portland ordinario

El cemento Portland es un ligante hidráulico, esto significa que es un material inorgánico finamente granulado, el cual al mezclarse con agua, forma una pasta que se endurece por medio de reacciones de hidratación. Después del endurecimiento, el cemento puede mantener su dureza y estabilidad aun bajo el agua.³

El cemento Portland se fabrica mediante el calentamiento de una mezcla de caliza y arcillas u otros materiales de composición similar, hasta temperaturas cercanas a los 1450 °C. Se obtiene por la fusión parcial de los materiales ingresados al horno para producir nódulos de clínker. El clínker se mezcla con bajas cantidades de sulfato de calcio pasando por un proceso de molienda hasta obtener el cemento. El sulfato de calcio controla el tiempo de fraguado que está relacionado directamente con la velocidad de resistencia desarrollada. El sulfato de calcio se conoce comúnmente como yeso, pero puede ser parcial o totalmente reemplazado por otras formas de sulfato de calcio. Algunas especificaciones permiten la adición de otros materiales durante la molienda. El clínker tiene típicamente una composición aproximada de 67% CaO, 22% SiO₂, 5% Al₂O₃, 3% Fe₂O₃ y 3% de otros componentes. Normalmente contiene cuatro fases principales llamadas alita, belita aluminato y ferrita. Otras fases tales como sulfatos alcalinos y óxido de calcio están generalmente presentes en cantidades menores. El endurecimiento del cemento es debido a las reacciones entre las fases principales y el agua.

Tabla 1. Composición de las fases de cemento Portland³

Fases	%
Alita (C ₃ S)	50-70
Belita (β-C ₂ S),	15-30
Aluminato de calcio (C ₃ A)	5-10
Aluminoferrita tetracalcica (C ₄ AF)	5-15

Alita (C₃S)

La alita es el constituyente más importante del cemento portland ordinario, la cual constituye de 50-70%. Se trata de un silicato de tricálcico (Ca₃SiO₅) modificado en composición y estructura cristalina por sustituciones iónicas. Reacciona relativamente rápido con el agua y en los cementos portland ordinarios es una de las fases más importantes en el desarrollo de resistencia a edades tempranas⁴.

Belita (C₂S)

La belita constituye 15-30% de un cemento portland ordinario. Es un silicato dicálcico (Ca₂SiO₄) modificado por sustituciones iónicas y normalmente presente como polimorfo β. Reacciona lentamente con agua, contribuyendo poco al desarrollo de resistencia durante los primeros 28 días, pero incrementa substancialmente la resistencia a edades tardías. Se ha reportado que a un año, las resistencias de alita y belita puras son aproximadamente las mismas bajo condiciones comparativas⁴.

Aluminato de calcio (C₃A)

El aluminato de calcio constituye 5-10% de la mayoría de los cementos ordinarios. Es aluminato tricálcico (Ca₃Al₂O₆), substancialmente modificado en composición y algunas veces también en estructura por sustituciones iónicas. Reacciona rápidamente con agua, y puede causar un fraguado rápido indeseable cuando no existe un agente de control, comúnmente yeso⁴.

Ferrita (C₄AF)

La ferrita está presente de 5-15% en cementos portland ordinarios. Es aluminoferrita tetracálcica ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_5\cdot\text{Fe}_2\text{O}_5$), modificada en composición por la variación en la relación Al/Fe y sustituciones iónicas. La velocidad a la cual reacciona con agua puede ser variable, quizá debido a la diferencia en composición u otras características⁴.

2.2. Hidratación, fraguado y endurecimiento del cemento Portland**2.2.1. Introducción**

En el estricto sentido químico, la hidratación es una reacción de un compuesto anhidro con agua, dando lugar a la formación de un nuevo compuesto, un hidrato. En la química de hidratación del cemento portland se entiende como la reacción de un cemento no hidratado o uno de sus componentes con agua, asociado con los cambios químicos y físicos del sistema, en particular con el fraguado y endurecimiento.²

Una hidratación parcial del cemento puede llevarse a cabo en aire húmedo, mientras que para una completa hidratación debe ser mezclado con cantidades suficientes de agua. La relación de agua y cemento en la mezcla, también llamada relación agua/sólidos (a/s), afecta la reología de la pasta, el progreso de hidratación y las propiedades del material hidratado. A una relación a/s alrededor de 0.3-0.6 la pasta exhibe una consistencia viscosa que es conocida como "pasta de cemento fresca". Dicha pasta fragua y endurece conforme progresa la hidratación y se convierte en una "pasta de cemento endurecida". El término fraguado significa la pérdida súbita de plasticidad de la pasta original y su conversión a un material sólido con baja resistencia mecánica. El término endurecimiento se refiere al desarrollo de dureza y resistencia que sigue después del fraguado de la pasta^{2,4}.

Como un cemento portland es un sistema multicomponente, su hidratación es un proceso complejo que consiste de una serie de reacciones individuales que se llevan a cabo en paralelo. El proceso es espontáneo al primer contacto del sólido con el agua y se asocia con una liberación de calor. El progreso de hidratación y su cinética están influenciados por una variedad de factores entre los que destacan:

- Composición de fases del cemento y la presencia de iones ajenos dentro de las redes cristalinas de las fases de clínker individuales.
- Finura del cemento, en particular su distribución de tamaño de partícula y superficie específica.
- Relación agua/sólidos usada.
- Temperatura de curado.
- Presencia de aditivos químicos, como sustancias adicionadas en pequeñas cantidades que modifican la velocidad de hidratación y las propiedades de las pastas de cemento.
- Presencia de adiciones, esto es, los materiales que se agregan durante la molienda en grandes cantidades, tales como escoria de alto horno y ceniza volante.

2.2.2. Consideraciones experimentales

La hidratación del cemento es comúnmente estudiada usando pastas de cemento las cuales se mantienen hidratadas a temperatura ambiente. Se deben tomar en cuenta precauciones para prevenir la pérdida de agua de mezclado por evaporación y una reacción de la pasta con el CO₂ de la atmósfera. Las condiciones de curado típicas incluyen un almacenamiento inicial en aire húmedo, seguido de sumergir las muestras en agua de curado después del fraguado, por un periodo establecido a 100% de humedad relativa, o almacenado en un recipiente sellado. El material de prueba puede ser un cemento industrial o uno producido en el laboratorio bajo condiciones controladas. El progreso de la hidratación puede ser estudiado midiendo simultáneamente y de manera continua uno o más parámetros (liberación de calor, viscosidad, conductividad eléctrica) en una simple muestra, o en una

serie de muestras en las cuales la hidratación es detenida después de diferentes periodos de tiempo². Para que la muestra se encuentre en condiciones apropiadas para ser analizada deberá eliminarse el agua libre y con esto se detendrán las reacciones de hidratación. Existen distintos procedimientos lo cuales pueden ser: ^{2,5}:

- Equilibrio de la muestra a peso constante en una atmósfera de baja humedad relativa a temperatura ambiente.
- Secado de la pasta de cemento a temperatura elevada, comúnmente a 105°C, en una atmósfera de humedad no controlada.
- Congelamiento-secado en el cual la muestra, es enfriada hasta una baja temperatura, expuesta a alto vacío.
- Reemplazo por solvente en el cual el agua libre presente en la pasta es reemplazada por un líquido orgánico y posteriormente removida por calentamiento.

2.3 Hidratación del cemento Portland

Químicamente, la hidratación del cemento Portland consiste de una serie de reacciones entre los minerales individuales del clínker, el sulfato de calcio y el agua, los cuales reaccionan simultánea y sucesivamente a diferentes velocidades y se influyen entre sí².

El progreso de este proceso depende de:

- La velocidad de disolución de las fases involucradas.
- La velocidad de nucleación y crecimiento de los cristales de los hidratos formados.
- La velocidad de difusión del agua y de los iones disueltos a través del material hidratado que acaba de ser formado.

Al comienzo, el proceso de hidratación tiende a ser controlado por la velocidad de disolución de la fase del clínker y del sulfato de calcio. Conforme el proceso progresa, la velocidad de reacción llega a ser controlada por la velocidad de

nucleación y crecimiento de las fases formadas y finalmente por la velocidad de difusión del agua y de los iones disueltos.

Los siguientes factores determinan la cinética de hidratación del proceso²:

- La composición de fases del clínker y la calidad y cantidad de los iones ajenos incorporados a la red cristalina de los minerales individuales de clínker
- El procesamiento del clínker, incluyendo la velocidad de calentamiento, la máxima temperatura de calcinación y la velocidad de enfriamiento
- La cantidad y forma del sulfato de calcio presente en el cemento
- La finura del cemento
- La tecnología empleada para la molienda de cemento
- La relación agua/cemento de la mezcla
- Las condiciones de curado (aire o agua)
- La temperatura de hidratación
- La presencia de aditivos en la mezcla

La estructura del material hidratado formado en escala nanométrica y micrométrica depende de los siguientes factores:

- La composición de la mezcla original
- La relación agua/cemento inicial
- La temperatura de hidratación
- La ausencia o presencia de aditivos químicos
- El tiempo de hidratación

2.3.1. Mecanismo de hidratación

La hidratación de la pasta de cemento Portland a temperatura ambiente se caracteriza por varias etapas:

El periodo de pre-inducción (primeros minutos)

Inmediatamente después del contacto del cemento con agua, se lleva a cabo una rápida disolución de las especies iónicas en la fase líquida y da lugar a la formación de las fases hidratadas. Los sulfatos alcalinos presentes en el cemento se disuelven completamente en pocos segundos, lo cual contribuye con los iones Ca^{2+} y SO_4^{2-} . El silicato tricálcico se disuelve congruentemente y una capa de gel C-S-H precipita en la superficie de las partículas de cemento. Como la relación CaO/SiO_2 del hidrato producido es más baja que la del silicato tricálcico, la hidratación de esta fase se asocia con un incremento en la concentración de Ca^{2+} y OH^- en la fase líquida ^{2,3,4}. Al mismo tiempo, los iones silicato entran también a la fase líquida, aunque su concentración es muy baja. La fracción de C_3S hidratado en el periodo de pre-inducción remanente está entre 2 y 10% ^{6,7}.

El aluminato tricálcico se disuelve y reacciona con los iones Ca^{2+} y SO_4^{2-} presentes en la fase líquida, produciendo etringita (AF_t) que también precipita en la superficie de la partícula de cemento, la fase ferrita reacciona de forma similar produciendo etringita. La cantidad de C_3A que se hidrata en el periodo de pre-inducción varía de acuerdo con el tipo de cemento entre 5 y 25% ^{6,7}.

Solo en una fracción de minuto el $\beta\text{-C}_2\text{S}$ reacciona en el periodo de pre-inducción, produciendo C-S-H y contribuyendo a la concentración de Ca^{2+} y OH^- en la fase líquida. La reacción de hidratación se vuelve lenta debido al depósito de una capa de productos de hidratación en la superficie de los granos de cemento. De esta forma se genera una barrera entre el material no hidratado y la solución, provocando un incremento en la concentración de los

iones disueltos en la fase líquida en contacto inmediato con el material no hidratado a valores aproximados a las solubilidades teóricas del compuesto anhidro.

Periodo de inducción (primeras horas)

La velocidad de hidratación disminuye significativamente por un periodo de unas cuantas horas debido al progreso lento de reacción de las fases restantes. La concentración del hidróxido de calcio (CH) en la fase líquida alcanza en esta etapa un máximo y luego disminuye. La concentración de SO_4^{2-} remanente permanece constante conforme la fracción consumida en la formación de la fase AF_t es reemplazada por la disolución de cantidades adicionales de sulfato de calcio. El final del periodo de inducción y el comienzo de la aceleración es probablemente causado por la nucleación de C-S-H de una segunda etapa ^{2,3,4}.

Etapa de aceleración (3-12h después del mezclado)

En este periodo el progreso de la hidratación se acelera y es controlado por la nucleación y crecimiento de los productos de hidratación resultantes. La velocidad de hidratación del C_3S se acelera y el C-S-H se forma nuevamente. El CH precipita de la fase líquida y la concentración de Ca^{2+} en la fase líquida disminuye gradualmente. El sulfato de calcio se disuelve completamente y la concentración de SO_4^{2-} en la fase líquida disminuye, debido a la formación de AF_t ^{2,3,4}.

Periodo de post-aceleración

En este periodo la velocidad de hidratación disminuye lenta y gradualmente, siendo controlada por el proceso de difusión ^{2,3,4}. El gel C-S-H continúa formándose mediante la hidratación del C_3S y el $\beta\text{-C}_2\text{S}$. La fase AF_t que se ha formado a edades tempranas de hidratación comienza a reaccionar con el C_3A y C_4AF , produciendo monosulfato (AF_m) ⁸.

En la Tabla 2 se presentan las reacciones de hidratación de las fases principales del cemento de acuerdo con Frohnsdorff y cols.⁹

Tabla 2. Reacciones de hidratación de las fases del cemento

Alita	$C_3S + 3.3H \rightarrow C_{1.7}SH_2 + 1.3CH$
Belita	$C_2S + 3.3H \rightarrow C_{1.7}SH_2 + 0.3CH$
Aluminato	$C_3A + 3C\hat{S}H_2 + 26H \rightarrow C_3A \cdot 3C\hat{S} \cdot 32H$ (Etringita AF_t)
Aluminato	$C_3A + C\hat{S}H_2 + 10H \rightarrow C_3A \cdot C\hat{S} \cdot 12H$ (Monosulfato AF_m)
Aluminato	$2C_3A + C_3A \cdot 3C\hat{S} \cdot 32H + 4H \rightarrow C_3A \cdot C\hat{S} \cdot 12H$ ($AF_t \rightarrow AF_m$)
Ferrita	$2C_4AF + 2C_3A \cdot (C\hat{S})_3 \cdot 32H + 4CH + 4H \rightarrow 2C_9A_2F \cdot 3C\hat{S} \cdot 36H$

2.3.2 Cinética del proceso de hidratación

La cinética de hidratación difiere en cada constituyente del cemento y cambia con el tiempo^{10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21}. La cinética de los componentes individuales puede ser resumida como sigue:

La hidratación de C_3S se inicia por una reacción rápida después de unos pocos minutos. La cantidad de C_3S hidratado dentro de este periodo varía en cada tipo de cemento entre 2 y 10%. Posterior al periodo latente (inducción), después de unas horas, la reacción disminuye considerablemente. Una vez que la velocidad de reacción incrementa de nuevo a temperatura ambiente una fracción significativa de C_3S llega a ser consumida en 28 días. La velocidad de hidratación exacta depende de la reactividad de la alita, relacionada con la cantidad y calidad de los iones incorporados a su red cristalina y con las condiciones de calcinación. La belita se hidrata mucho más lentamente que el C_3S . Una notable reacción se lleva a cabo después del periodo de inducción que dura varias horas e incluso días. La reactividad inicial del C_3A depende en gran manera de la calidad y cantidad de álcalis incorporados a la red cristalina.

Los iones K^+ tienden a incrementar la reactividad mientras que el Na^+ la reduce
6,22,23

La velocidad de hidratación está afectada por la velocidad de disolución de los sulfatos presentes. El más efectivo para reducir la reacción de hidratación del C_3A es el sulfato de calcio debido a la rápida velocidad a la cual el Ca^{2+} y SO_4^{2-} pasan a la fase líquida. Después del periodo latente se incrementa la velocidad de hidratación al cabo de varias horas. Una cantidad significativa de C_3A se hidrata en 28 días.

La reactividad del ferroaluminato de calcio varía dependiendo la relación A/F. Generalmente, en la hidratación del cemento portland se hidrata de la misma forma pero más lentamente que el aluminato tricálcico².

2.3.3. Fraguado del cemento portland

El fraguado es un proceso en el cual una pasta de cemento de consistencia plástica se convierte en un material que pierde su trabajabilidad y endurece. Dicho proceso es seguido por el endurecimiento de la pasta, en la cual la dureza, resistencia y módulo de elasticidad aumentan hasta que se alcanza un valor máximo de esos parámetros².

Después de mezclar un cemento Portland con cantidades adecuadas de agua (agua/sólidos de 0.3-0.7) los granos de cemento inicialmente se distribuyen en la fase líquida. Cuando se forma una pasta de cemento sus propiedades reológicas (consistencia) dependen de la relación a/s, la finura del cemento y su composición. Con el mezclado se lleva a cabo una floculación de las partículas de cemento,^{24,25} asociadas con un incremento en la viscosidad de la pasta. Se forman agregados discretos de las partículas de cemento las cuales atrapan una parte del agua de mezclado, lo que hace difícil el flujo de la pasta. La floculación inicial de las partículas de cemento es debido a sus potenciales zeta opuestos y por sus débiles fuerzas de van der Waals. Durante el periodo latente y al comienzo de la etapa aceleradora la floculación es reversible, es

decir si la mezcla se vuelve a mezclar se rompe la estructura inicial la cual puede renovarse.

La floculación y la viscosidad aparente de la pasta incrementan también debido a la hidratación progresiva del cemento que resulta en un incremento gradual de la relación sólido/líquido y un incremento en la rugosidad de la superficie debido a la precipitación de los hidratos formados ²⁶.

En el periodo de aceleración la cantidad de material hidratado incrementa rápidamente y el volumen de la fase líquida disminuye. Los enlaces químicos se desarrollan en los puntos de contacto entre las partículas de cemento individuales cubiertas con material hidratado. Los contactos posteriores son más fuertes que los primeros de Van der Waals y no son restaurados si se rompen por un mezclado intenso. Como la cantidad de material hidratado aumenta, el número de contactos entre partículas también aumenta y eventualmente continúa desarrollándose una red tridimensional entre los sólidos dentro de la pasta, asociada con la pérdida de trabajabilidad. Sin embargo, conforme la hidratación progresa y la cantidad de partículas hidratadas aumentan a expensas de los espacios de los poros que están llenos de agua, los enlaces entre las partículas generan rigidez, resultando en un gradual incremento de la resistencia de la pasta fraguada. El fraguado normal del cemento Portland parece que es consecuencia de la hidratación de C_3S y C_3A y la formación de C-S-H y AF_t . Las opiniones acerca de la formación de C-S-H y AF_t en el proceso de fraguado no son las mismas, aunque la mayoría de investigadores sugieren que el fraguado del cemento Portland ordinario es principalmente debido a la formación del C-S-H ^{27,28,29,30,31,32}. De acuerdo a otras hipótesis, el fraguado del cemento Portland es debido a la recristalización de la etringita microcristalina ^{33,34,35} en cristales bien desarrollados.

Las cantidades de C_3S y $C_3A + C_2(AF)$ hidratados varían en diferentes cementos y generalmente aumenta conforme aumenta la relación a/s. En pastas con $a/s=0.3$ ³², se encontraron valores de 1-5.5g/100g de cemento para C_3S y para $C_3A + C_2(AF)$ 1-2.5g/100g de cemento².

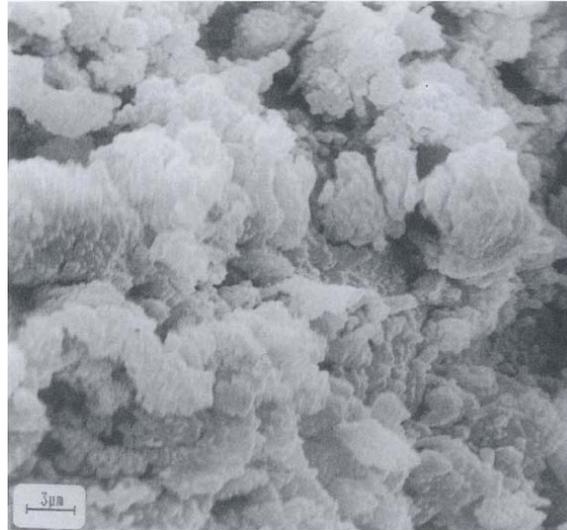


Figura 3. Fraguado “normal” de cemento portland ordinario. Imagen de MEB de una superficie de fractura de una pasta al final del fraguado, ref ².

La Figura 3 muestra una pasta de cemento portland ordinario al final del fraguado. Se puede observar una capa de material microcristalino que se encuentra precipitado en la superficie de los granos de cemento.

Para producir un cemento con características aceptables de fraguado, el sulfato de calcio deberá actuar como regulador y se agrega en la molienda de clínker en la mayoría de los casos. En presencia de cantidades suficientes de Ca^{2+} y SO_4^{2-} en la fase líquida, la cantidad de C_3A y C_4AF hidratados en el periodo inicial de pre-inducción se reduce y la fase AF_t precipita en la superficie de los granos de cemento en la forma de una capa microcristalina. Bajo esas condiciones, la fluidez y plasticidad de la pasta es preservada hasta la formación de más hidratos, en particular de C-S-H, originando un fraguado normal. Contrario a la situación anterior; en ausencia de sulfato de calcio, se forman cristales de AF_m y causan un fraguado falso de la pasta, asociado con una liberación intensiva de calor inmediatamente después del mezclado con el agua (Figura 4).



Figura 4. Fraguado falso de cemento portland, de alto C_3A y bajo yeso, debido a la formación de la fase AF_m . Imagen de MEB de una superficie de fractura al final del fraguado².

La resistencia posterior de la pasta se reduce, probablemente debido al debilitamiento de la microestructura por la formación de AF_m . Tal fenómeno no ocurre en cementos con bajo contenido de C_3A , en el cual el fraguado normal se puede observar aún en ausencia de sulfato de calcio.

Como la reactividad de C_3A en diferentes cementos puede variar, la disponibilidad de SO_4^{4-} puede ser ajustada a la velocidad a la cual los iones Al^{3+} pasan a la fase líquida. Esto se puede alcanzar con la combinación de $CaSO_4$ (anhidrita) que es lentamente soluble con $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (yeso) como fuentes de sulfato de calcio.

En cementos con C_3A de baja reactividad o aquellos con muy poco o sin C_3A , parte del hemihidrato puede precipitar para producir sulfato de calcio dihidratado causando fraguado falso (ver Figura 5).

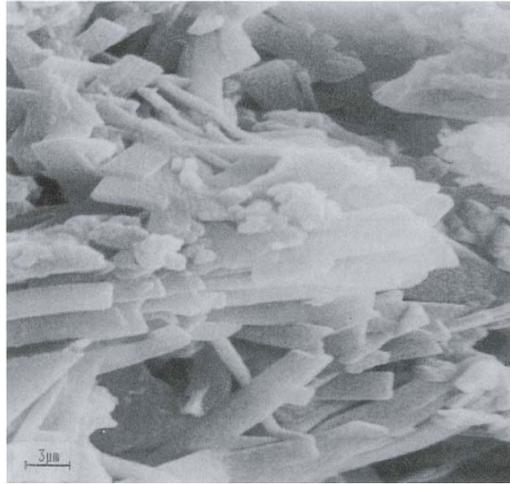


Figura 5. Fraguado falso de un cemento con alto contenido de sulfato de potasio debido a la formación de singenita.²

2.4 Cemento Portland hidratado

2.4.1. Constituyentes de la pasta

La fase C-S-H es el producto principal de hidratación del cemento Portland. Esta fase exhibe una baja cristalinidad y la relación molar CaO/SiO_2 puede variar dependiendo de la composición del cemento, la relación a/s y la temperatura de hidratación. Típicamente esta relación varía entre 1.2 y 2.3 si es determinada por microscopía electrónica de transmisión o por espectroscopia por dispersión de energía en microscopía electrónica de barrido^{34,35,36,37}. Adicionalmente, esta fase puede incorporar cantidades limitadas de iones ajenos en su estructura², tales como Mg^{2+} , Al^{3+} , K^+ , Na^+ o SO_4^{2-} .

La Portlandita o hidróxido de calcio (CH), es el segundo producto más abundante en pastas de cemento Portland, está presente en forma de agregados cristalinos y puede ser fácilmente distinguido del resto de la pasta por microscopía óptica y electrónica de barrido.

Las fases AF_t (etringita) y AF_m (monosulfato) están presentes en cantidades que dependen de los contenidos de aluminato tricálcico y ferroaluminato en el

cemento y del grado de hidratación. Después de alcanzar un máximo, la cantidad de AF_t en la pasta disminuye dando lugar a la formación de AF_m con el progreso de la hidratación. En pastas maduras la fase AF_t está casi completamente ausente.

Entre los constituyentes menores que pueden estar presentes en los cementos hidratados se encuentran el silicio cristalino, el hidrogranate que contiene una pequeña cantidad de hierro proveniente de la fase de ferrita, la hidrotalcita $[Mg_3Al(OH)_8](CO_3)_{0.5} \cdot H_2O$ y la brucita $[Mg(OH)_2]$ que se forma cuando el clínker contiene periclusa libre (MgO).

A escala nanométrica una pasta de cemento portland hidratado consiste de una matriz de gel C-S-H en la cual los demás constituyentes están embebidos. De acuerdo al modelo sugerido por Taylor³⁸ el C-S-H consiste de regiones estructuralmente relacionadas a 1.4nm tobermorita y jeninita. Los iones de Al^{3+} , Fe^{3+} y SO_4^{4-} están presentes en la pasta en forma de capas de AF_m entremezcladas con el C-S-H a una escala del rango de una simple película hasta películas de unos pocos micrómetros de espesor. La incorporación de iones de Al^{3+} , Fe^{3+} y SO_4^{4-} en las cadenas de tobermorita y jeninita es muy limitada; sin embargo, el SO_4^{4-} puede estar adsorbido en la superficie del C-S-H.

De los tres componentes de la pasta endurecida, el material hidratado, cemento residual sin hidratar y poros, el primer constituyente es el principal responsable de la resistencia alcanzada. El material no hidratado actúa como un rellador (filler) y también exhibe la capacidad de resistir esfuerzos externos. Sin embargo, a una porosidad constante de la pasta la resistencia incrementa con el aumento de los productos de hidratación formados².

Los poros de la pasta tienen un efecto adverso en la resistencia y a altas cantidades de porosidad la resistencia cae a valores cercanos a cero. Los poros de diferentes tamaños afectan la resistencia de forma distinta, generalmente los poros más grandes son más dañinos que los poros finos².

Los principales factores que tienen influencia sobre la resistencia de una pasta de cemento endurecida son ^{2,3,4}:

- *La naturaleza del ligante*, que afecta las propiedades intrínsecas del material hidratado.
- *La finura del cemento*, uno de los principales factores que determinan la cinética de hidratación y la velocidad de desarrollo de la resistencia.
- *La relación agua/sólidos*, que determina la porosidad de la pasta de cemento hidratada. A un mismo nivel de hidratación la resistencia alcanzada aumenta con la disminución de la relación agua/sólidos.
- *El tiempo de hidratación*, al aumentar también lo hace la cantidad de cemento hidratado y la resistencia.
- *La temperatura de hidratación*, la cual afecta la velocidad de hidratación y la estructura, así como las propiedades de enlace intrínsecas del cemento hidratado.

2.5 Efecto de la temperatura en la hidratación del cemento

La velocidad de hidratación del cemento aumenta con la temperatura, especialmente a tiempos cortos de hidratación, mientras su efecto se hace menos pronunciado conforme el tiempo de hidratación incrementa.^{39,40,41}

Los principales productos de hidratación formados por el C_3S y C_2S entre la temperatura de congelamiento y la ebullición del agua son CH y C-S-H; sin embargo la composición del C-S-H difiere con la temperatura, la relación CaO/SiO_2 aumenta moderadamente y la relación H_2O/SiO_2 disminuye. Al mismo tiempo el grado de polimerización de SiO_4^- aumenta ².

Con el aumento de la temperatura la cantidad de enlaces SO_4^{2-} dentro del C-S-H se acentúa y existe menor cantidad de sulfato de calcio remanente para la reacción con el C_3A y $C_2(AF)$. Al mismo tiempo la cantidad de AF_m formada a

expensas del AF_t se amplía. A temperaturas superiores a 70°C la concentración del SO_4^{2-} en la fase líquida disminuye a una concentración a la cual el AF_t no es estable y sólo se forma AF_m . Al mismo tiempo la fase AF_t que se formó a bajas temperaturas también se convierte a AF_m . Finalmente a temperaturas cercanas a 100°C , la cantidad de AF_m disminuye y puede desaparecer completamente, probablemente debido al incremento de las cantidades de SO_4^{2-} y Al^{3+} dentro del C-S-H ^{39,40,41,42}.

Con el curado posterior a temperatura ambiente, se podría formar nuevamente AF_t en la pasta de cemento endurecido y su formación podría estar asociada con la expansión y formación de grietas en las pastas. Este proceso es muy lento y podría tomar varios meses o años antes de que se observe daño en el material ^{42,43}.

Con el incremento de la temperatura un mismo grado de hidratación y relación a/s la porosidad de las pastas de cemento aumenta, debido a un engrosamiento de la estructura ^{44,45}. Se ha observado la formación de una estructura más gruesa y la presencia de una capa alrededor de los granos de cemento. ^{46,47}

A cortos tiempos de hidratación la resistencia de la pasta se amplía de manera significativa a una temperatura elevada, debido a una velocidad de hidratación más alta. En contraste, a periodos largos de hidratación y especialmente a temperaturas de curado altas, la resistencia alcanzada es menor que una pasta curada a más baja temperatura, principalmente debido a una alta porosidad y a la formación de una capa densa alrededor de los productos de hidratación ⁴⁸.

El curado a alta temperatura del concreto se efectúa para obtener un endurecimiento acelerado. Especialmente, a velocidades de calentamiento altas y cortos tiempos de pre-curado, pueden formarse macro grietas dentro del material, debidas principalmente a las diferencias en los coeficientes de expansión térmica de los constituyentes del concreto. Es importante señalar que el coeficiente de expansión del agua infiltrada en los poros es de alrededor

de un orden de magnitud más alto que el de las otras fases. Debido a esas diferencias la expansión térmica del agua podría causar esfuerzos y grietas en la pasta endurecida. Tales grietas pueden disminuir la resistencia del concreto endurecido. Después de un curado a temperatura ambiente, las grietas formadas, especialmente los espacios entre las partículas de agregado grueso y la pasta endurecida pueden llenarse con cristales de etringita secundaria. A bajas temperaturas la etringita que se forma puede ser entremezclada o reemplazada con taumasita $[\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}] (\text{SO}_3)$.²

2.6 Cementos compósitos

2.6.1. Introducción

Un cemento compósito es un cemento hidráulico que consta de cemento Portland y uno o más materiales inorgánicos que toman parte en las reacciones y por lo tanto hacen una contribución substancial a los productos de hidratación⁴⁹. Esta definición excluye adiciones tales como CaCl_2 , que influye en el proceso de hidratación pero no contribuye substancialmente a la formación de los productos de hidratación.

A estos materiales inorgánicos se les conoce como adiciones minerales o como materiales cementantes de reemplazo. Entre estos materiales destacan la ceniza volante (CV), la escoria granulada de alto horno (EGAH), las puzolanas naturales y el humo de sílice o microsílíce (HS). La adición mineral puede ser molida junto con el clínker de cemento y yeso, o mezclada con el cemento Portland al momento de ser utilizado.

Los cementos compósitos son utilizados por varias razones. La necesidad de utilizar materiales de desecho y disminuir el consumo de energía es lo que más ha determinado su utilización. La escoria de alto horno y la ceniza volante son materiales de desecho producidos en grandes cantidades. Los concretos hechos con ellos o con puzolanas naturales, pueden tener características similares a aquellos producidos únicamente con cemento. Los concretos que

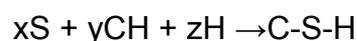
emplean cementos compósitos pueden tener propiedades que son deseables para propósitos particulares, tales como disminuir el calor total de hidratación en estructuras masivas, mejorar la durabilidad o la obtención de resistencias superiores al rango normal ⁴⁹.

Las adiciones minerales pueden ser divididas en materiales *puzolánicos* y materiales *hidráulicos latentes*.

Los materiales *puzolánicos* son ricos en SiO₂ y en algunas ocasiones en Al₂O₃. Al estar finamente molidos y en presencia de Ca(OH)₂ pueden producir C-S-H y por tanto actuar como cementos hidráulicos. Si contienen Al₂O₃, pueden formar también aluminato de calcio hidratado o aluminosilicatos hidratados. Debido a que son bajos en CaO, deben ser incorporados en cantidades estequiométricas. La ceniza volante baja en CaO, las puzolanas naturales, el humo de sílice y el desecho geotérmico son ejemplos de materiales puzolánicos.

Los materiales *hidráulicos latentes* requieren de una activación para reaccionar con agua. Tienen composiciones intermedias entre los materiales puzolánicos y el cemento portland. Estos materiales actúan como cementos hidráulicos si se mezclan con agua y una mínima cantidad de otras sustancias que sirven como catalizadores o activadores. La EGAH es ejemplo de un material hidráulico latente. Cuando se mezcla con cemento Portland, se activa por el CH que éste produce y los productos de hidratación del cemento se modifican. La proporción de un cemento hidráulico latente en un cemento compósito puede ser más alta que la de un material puzolánico ⁴⁹.

De acuerdo con Escalante⁵⁰, la reacción puzolánica (aplicable para CV y DG) puede ser propuesta de la siguiente forma:



De la misma forma, la reacción de materiales hidráulicos latentes (aplicable para EGAH) es:



2.7 Escoria granulada de alto horno

La escoria de alto horno se forma como un líquido a una temperatura entre 1350 a 1550°C en la fabricación de arrabio para producir acero. La caliza reacciona con los materiales ricos en SiO₂ y Al₂O₃ asociados con el mineral de hierro o presentes en las cenizas del coque. La manufactura y uso de la escoria de alto horno (EGAH), para una gran variedad de aplicaciones, ha jugado un papel muy importante a lo largo de la historia. Aunque existen descripciones muy antiguas del uso de escoria en la construcción, fue hasta el siglo XVIII que se utilizó de manera más recurrente. Hoy en día la industria de la construcción es la mayor consumidora de este material ⁵¹.

El inglés, John Payne obtuvo una patente en 1728 por un proceso que involucra el vaciado en moldes de EGAH para producir ladrillos basálticos de amplio uso. En 1737, Béildor recomendó el uso de la EGAH en morteros y concretos. En 1862, Emil Langen descubrió las propiedades hidráulicas latentes de la escoria granulada de alto horno (EGAH) ⁵¹.

La granulación de la escoria con agua inició en 1853 en una acería Alemana. Esta escoria fue activada con caliza y 6 años después Alemania introdujo un cemento escoria-caliza. Esta mezcla se usó mayormente para ladrillos, pero en 1862, Emil Langen anunció que su empleo como material de construcción era invaluable. Después de varios años de experimentación y prueba, la primera norma Alemana para cemento portland con escoria de alto horno (Eisen portland zement) con un contenido de escoria de 30% se introdujo en 1909 ⁵¹.

El uso de cementos con escoria de alto horno como una adición para el concreto y mortero fue bien conocido en todos los países que contaban con una industria productora de arrabio. Su campo se ha expandido con la optimización de la calidad de cementos con EGAH.

2.7.1 Composición de la escoria y reactividad

La composición de la escoria de alto horno varía ampliamente dependiendo de los materiales utilizados. La parte vítrea en la escoria granulada es la parte activa. Los procesos utilizados actualmente permiten enfriar la escoria desde 1500°C con agua a presión. Produciendo una escoria con un grado de vitrificación de más del 95% en masa. La energía libre de Gibb's en una escoria enfriada con agua es más grande que en una escoria enfriada con aire, siendo un material cristalino. La activación de la escoria vítrea en contacto con agua con una alta alcalinidad da lugar a un proceso de disolución. Al final de la interacción entre la escoria vítrea, agua, álcalis y partículas de cemento, se forman silicatos de calcio y aluminatos de calcio hidratados. Se ha reportado que un contenido de 100% de fase vítrea no da la más alta reactividad ya que los núcleos cristalinos promueven la disolución ⁵².

Desde hace muchos años los investigadores han tratado de encontrar índices para estimar la hidraulicidad o reactividad hidráulica de una EGAH. En algunos casos, tales índices están en los estándares actuales. Se ha demostrado que hay un método para separar las buenas y malas calidades, pero su selectividad no es exacta. Los índices en ocasiones son suficientes para describir la calidad de la escoria de un alto horno, pero son insuficientes para comparar escorias de diferentes plantas.

Algunos de los índices más importantes se presentan a continuación:

$$P_1 = \frac{CaO}{SiO_2}$$
$$P_2 = \frac{CaO + MgO}{SiO_2}$$

$$P_2 = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3}$$

La norma Europea EN-197 usa la relación p_2 , donde debe obtenerse un valor más grande de 1.0.

Los estándares de cemento utilizan:

$$\frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2} \geq 1$$

El valor de F (módulo hidráulico) de la siguiente ecuación es ampliamente usado. Los parámetros de la ecuación están basados solo en los componentes vítreos los cuales son solubles en ácido clorhídrico⁵³:

$$F = \frac{CaO + CaS + 0.5MgO + Al_2O_3}{SiO_2 + MnO}$$

Tabla 3. Parámetros de módulo hidráulico

F>1.9	Muy buena hidraulicidad
F=1.5-1.9	Buena hidraulicidad
F<1.5	Baja Hidraulicidad

Sopora⁵⁴ consideró en la siguiente ecuación las desventajas del efecto de FeO y MnO en un valor de F-expandido (F_{exp}) cuando el contenido de MnO es mayor del 1%.

$$F_{exp} = \frac{CaO + CaS + 0.5MgO + Al_2O_3}{SiO_2 + FeO + (MnO)^2}$$

Esta y otras ecuaciones de hidraulicidad son sólo una aproximación, debido a que algunos factores importantes no son considerados. Por ejemplo el tipo de activador, el método y duración del almacenamiento, la molturabilidad, la

calidad del clinker y la clase de retardante usado para la producción de cemento.

Los factores, reportados en numerosas investigaciones^{1,2}, que afectan la hidraulicidad de las escorias son:

- Finura de la escoria,
- Relación escoria/cemento,
- Composición de la escoria:
 - Si el contenido de CaO incrementa, hay un incremento relativo en la resistencia a todas las edades.
 - El contenido de MgO tiene una influencia similar al CaO, sin embargo, cantidades superiores al 10-12% no incrementan la hidraulicidad.
 - Un incremento del contenido de Al₂O₃ aumenta la resistencia temprana. Un contenido de alúmina superior al 14% incrementa la resistencia después de 28 ó 91 días.
 - Si se incrementa el contenido de MnO en la escoria se obtiene una resistencia más baja.
 - Contenidos de TiO₂ menores al 1% no influyen la resistencia a la compresión de cementos con escoria de alto horno. Contenidos mayores (>1.5%) reducen la resistencia y los tiempos de fraguado son más largos.
 - Cuando el contenido de álcalis incrementa también lo hace la resistencia, este aumento está fuertemente influenciado por el tipo de clinker utilizado.
- Tipo de clinker, que generalmente tiene una gran influencia en el desarrollo de resistencia de los cementos con escoria de alto horno.

En base a esto, no puede esperarse que la resistencia resultante pueda ser predeterminada por el uso de simples factores hidráulicos o el contenido de algunos parámetros químicos. Además, si las escorias vienen de un solo alto

horno, la correlación entre hidraulicidad y composición química puede ser más alta que para las escorias que vienen de diferentes plantas.

2.7.2 Características de los cementos con escoria de alto horno

2.7.2.1 Demanda de agua

La demanda de agua del concreto depende de los componentes y las proporciones de la mezcla ⁴. Normalmente los cementos con escoria de alto horno presentan una finura mayor al cemento Portland ⁴, por lo tanto, se espera una mayor demanda de agua debido a una mayor área superficial.

2.7.2.2 Tiempo de fraguado

Conforme el contenido de escoria aumenta, el tiempo de fraguado se prolonga. Esta es una ventaja especialmente para concretos premezclados, ya que permite un tiempo de transporte más largo o un mayor tiempo de espera. El cemento portland con un bajo contenido de escoria de alto horno (CEM II/A-S y CEM II/B-S) es un material excelente para carreteras ⁵¹.

La Tabla 4 muestra los tiempos de curado típicos de cementos con diferentes contenidos de escoria y el mismo tipo de clínker.

Un factor importante a considerar es que los retardantes, aceleradores y superplastificantes influyen en el tiempo de fraguado con cambios importantes en el calor de hidratación.

Tabla 4. Tiempos de curado de cementos con diferentes contenidos de escoria de alto horno, de acuerdo con E. Lang ⁴

Tipo de cemento	Contenido de escoria (%peso)	Tiempo de curado	
		Fraguado inicial (h:min)	Fraguado final (h:min)
CEM I 32.5	0	2:10	2:30
CEM III/A 42.5	45	3:15	3:50
CEM III/A 32.5	62	3:45	4:30
CEM III/B 32.5-NW/HS	73	4:30	5:20

2.7.2.3 Curado

El desarrollo de resistencia y durabilidad de los concretos depende en gran medida del grado de hidratación del cemento. Dependiendo del contenido de escoria, la hidratación inicial será más lenta que la del cemento portland. A más bajas temperaturas, esas diferencias resultan mayores, por lo que se requieren periodos de curado más prolongados. De esta manera, el requisito principal para obtener la mayor resistencia y durabilidad posibles es tener el suficiente tiempo de curado. Muchos problemas de durabilidad, por ejemplo carbonatación y una resistencia baja inaceptable debido al ataque químico, resultan de un curado inadecuado.

2.7.2.4 Desarrollo de resistencia

El desarrollo de resistencia de los cementos con escoria de alto horno procede de manera más lenta que en el cemento portland. Sin embargo, la resistencia a lo largo del tiempo que desarrolla el cemento con escoria es excelente. Un tratamiento térmico puede acelerar el desarrollo de resistencia en cementos con escoria más que con cemento portland ordinario. Cabe señalar que al someter a un cemento convencional a un tratamiento térmico se puede reducir de forma significativa la resistencia a tiempos prolongados, incrementando la porosidad y en algunas ocasiones se presenta la formación de etringita. Tales

efectos son menores en concretos que incorporan escoria de alto horno que en concretos con cemento portland ordinario⁴.

Se ha reportado mediante experimentos de laboratorio y pruebas llevadas a cabo con muestras de edificios antiguos, que la resistencia a la compresión de los concretos hechos con escoria de alto horno puede incrementar en un 100% en un periodo de 25 años, comparado con una resistencia obtenida a 28 días (ver Tabla 5).^{55,56}

Tabla 5. Desarrollo de resistencias a la compresión de cementos de escoria en servicio, de acuerdo a E. Lang⁴

Edificación	Edad en años	Resistencia a la compresión (MPa)	Edad en años	Resistencia a la compresión (MPa)	Incremento en resistencia (%)
Planta clarificadora de Sewage	28	41	18	59	44
Torre de enfriamiento	28	40	19	61	53
Weir	28	40	23	80	100
Lock	28	29	25	54	86

2.7.2.5 Calor de hidratación

Una diferencia importante entre los cementos de escoria de alto horno y los cementos portland es el desarrollo de calor de hidratación. Debido a que las reacciones se llevan a cabo más lentamente, los cementos con contenidos de escoria se han empleado como materiales para construcciones de elementos masivos, como presas o puentes. Bajo condiciones adiabáticas el cemento de escoria tiene un menor calor de hidratación que un cemento Portland de la misma clase de resistencia^{3,4}. Las temperaturas generadas en el centro de tales estructuras como resultado del calor de hidratación pueden ser minimizadas por el uso de escoria de alto horno. Por lo tanto, el riesgo de fracturas o agrietamiento es menor.

2.8 Ceniza volante

2.8.1 Introducción

La ceniza volante pulverizada (CVP), o ceniza volante (CV) ha sido usada como una adición de cemento por más de medio siglo. Algunos de los primeros estudios datan de 1930 y la primera aplicación mayor reportada fue en la construcción de la presa Hungry Horse, USA en 1948.⁵⁷ Actualmente, se estima que se generan alrededor de 500 millones de toneladas de ceniza de carbón, de las cuales 80% es CV y aproximadamente el 35% de su uso es principalmente en la producción de agregados ligeros y ladrillos, también como relleno en la construcción de caminos y en la manufactura de cemento y concreto ⁴.

2.8.2 Formación de la CV

La ceniza volante es un subproducto derivado del proceso de quemado de carbón pulverizado en plantas generadoras de electricidad. Durante el proceso de combustión, la materia volátil es pulverizada. Como las partículas entran a la zona de combustión, la temperatura aumenta rápidamente y alcanza valores de alrededor de 1000 - 1500°C. Los componentes minerales en la ganga de carbón, tales como arcillas y feldespatos se funden y forman gotas que rápidamente se enfrían y solidifican como partículas esféricas vítreas. La ceniza gruesa se colecta en la parte superior de quemador, y se conoce como ceniza superior. La ceniza fina es acarreada en el flujo de los gases de combustión, y es separada por precipitadores eléctricos, mecánicos o ciclones, es por lo anterior que se le conoce con el término de ceniza volante.

Tradicionalmente, se considera que la ceniza volante derivada de carbones bituminosos y antracíticos es baja en calcio y se considera como clase F de acuerdo a la norma ASTM C 618⁵⁸ ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > 70\%$). Aquellas cenizas de carbones ligníficos o subbituminosos tienden a ser consideradas altas en calcio y son equivalentes al grupo C según la misma norma ⁵⁸ ($70\% > \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > 50\%$). La clasificación de esta norma para las dos

categorías se basa en los porcentajes de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ y no en el contenido directo de CaO . Aunque la composición química proporciona alguna indicación de las propiedades de la ceniza volante, puede decirse que es un material heterogéneo y potencialmente variable a escala micrométrica y nanométrica. Las partículas de ceniza volante son típicamente esféricas con superficies suaves y carácter vítreo (ver Figura 6).⁴

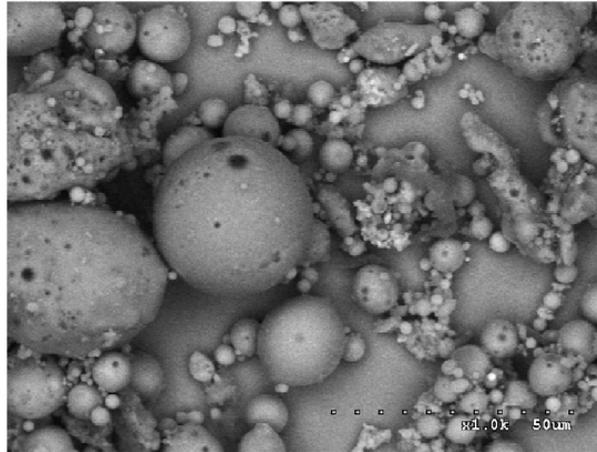


Figura 6. Micrografía de ceniza volante⁵⁹

2.8.3 Características de la CV

La fase más abundante de la ceniza volante posee carácter vítreo. Los compuestos cristalinos usualmente se encuentran en proporciones del 5 a 30% e incluyen cuarzo, mullita, hematita, espinela, magnetita, melilita, gehlenita, sulfato de calcio y sulfatos alcalinos. Las cenizas volantes con alto contenido de calcio pueden contener apreciables cantidades de CaO libre, C_3A , C_2S , CaSO_4 , MgO y $4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SO}_3$. La técnica de DRX es muy útil para identificar esas sustancias cristalinas presentes en las cenizas volantes. En los patrones de difracción de dichos materiales se aprecia un amplio halo el cual es atribuido a la fase vítrea. La posición de este halo de difracción está relacionada con el contenido de caliza en la ceniza volante. La densidad promedio de la ceniza sin moler varía entre 1900 a 2800 kg/m^3 . La densidad aparente varía de 540 a 860 kg/m^3 .

2.8.4 Propiedades puzolánicas y cementantes de la ceniza volante

La ceniza clase F tiene un bajo contenido de CaO y posee pocas o nulas propiedades cementantes. La reactividad puzolánica de la ceniza clase F está principalmente determinada por las características de los aluminosilicatos vítreos y tamaño de partícula del material. La ceniza volante clase C contiene además de la fase vítrea, cantidades apreciables de fases cristalinas tales como CaO libre, C_3A , C_2S , $CaSO_4$, MgO y $4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot SO_3$ y propiedades cementantes. El comportamiento de hidratación del C_3A y C_2S en la ceniza volante es similar al del cemento portland. Se han atribuido las propiedades cementantes de la ceniza volante clase C a la presencia de sus fases cristalinas. Actualmente, se sabe que la fase vítrea de la ceniza volante posee una alta reactividad y propiedades cementantes^{4,73}.

2.8.5 Factores que gobiernan la viabilidad para uso en cementos compuestos

Las propiedades que gobiernan la viabilidad de la ceniza volante para ser usada en cementos compósitos son el contenido de carbón no quemado, la habilidad para disminuir la demanda de agua del concreto y la actividad puzolánica.

Un excesivo contenido de carbón produce un concreto descolorido e interfiere con la acción de algunas adiciones del mismo, especialmente agentes inclusores de aire.

El efecto en la demanda de agua es importante debido a que la reacción puzolánica de la ceniza volante es lenta y para obtener una resistencia a la compresión especificada a 28 días, la relación a/s debe ser más baja que para otras mezclas similares que contengan cemento puro. Se ha encontrado que una ceniza volante de buena calidad incrementa la trabajabilidad. Dicha

característica se ha atribuido al hecho que el material está compuesto de partículas esféricas de superficie lisa.

2.8.6 Mecanismo de hidratación

Ceniza volante de bajo contenido de calcio

La reacción de las fases individuales del cemento portland con la ceniza volante puede proporcionar un indicio del mecanismo involucrado durante las reacciones de hidratación. Se ha reportado que la reacción inicial de hidratación en pastas de C_3S -CV, es lenta debido al retraso de la nucleación de $Ca(OH)_2$ como un resultado de la quimisorción de iones Ca^{2+} en las partículas de CV. Con la adición de NaOH, se incrementa la alcalinidad de la pasta causando la disolución del silicato soluble y aluminatos de la ceniza, las cuales son consideradas dañinas para la nucleación y crecimiento del $Ca(OH)_2$ y C-S-H. La hidratación del C_3S puede retardarse por la presencia de carbón no quemado. Este carbón también retarda la hidratación de pastas con C_3A y C_3A/C_4AF , debido a la formación de una película protectora consistente de una estructura hexagonal C_4AH_x estabilizada por la incorporación de sulfato de la ceniza. Se ha observado que la etringita aparece en los primeros minutos de hidratación.⁴

Ceniza volante de alto contenido de calcio

Se considera que la mayoría de las reacciones de hidratación temprana se deben a la hidratación de C_3A cristalino con los sulfatos alcalinos, en particular del sulfato de calcio para formar etringita. Las propiedades cementantes y el rápido fraguado en algunas cenizas altas en calcio se atribuye al puente que existe entre la etringita y las partículas de ceniza. Se ha encontrado que las reacciones ocurren alrededor de la partícula pero no involucran el centro de las mismas ⁴.

2.9 Desecho geotérmico

2.9.1 Introducción

La energía geotérmica es energía calorífica renovable producida en las profundidades del planeta. El calor generado a esas profundidades es llevado casi a la superficie por conducción térmica y por intrusión de la capa de magma originado a gran profundidad, lo cual ocurre en ciertas zonas volcánicas. Las manifestaciones geotérmicas se pueden observar en géiseres y en aguas termales.

El fenómeno se lleva a cabo debido al calentamiento de los mantos freáticos dando origen al recurso hidrotérmico natural y como resultado se genera agua caliente y vapor. Tal fenómeno se aprovecha realizando la conversión de energía calorífica para generar electricidad o producir agua caliente para uso directo.

La energía de la tierra es extraída de la reserva subterránea a la superficie por medio de pozos de producción perforados a 2000 m de profundidad con una temperatura en el fondo de 310°C.

La utilización de la energía geotérmica en nuestro país data desde 1956 con la construcción de la primera planta geotérmica en el estado de Hidalgo. Actualmente todos los desarrollos geotérmicos en México se encuentran bajo la responsabilidad de la Comisión Federal de Electricidad. Se cuenta con tres plantas geotérmicas con una capacidad de producción de 855 MW distribuidos en tres plantas: Cerro Prieto en Baja California, Los Azufres en Michoacán y Los Humeros en Puebla ocupando el tercer lugar mundial en generación de energía geotérmica, después de Filipinas (1909 MW) y Estados Unidos (2228 MW). La energía geotérmica representa el 4% aproximadamente del total de la producción en México, siendo en la región norte de Baja California (Cerro Prieto) donde se produce el 70%.

La energía geotérmica es un recurso de bajo costo, gran confiabilidad y ventajas ambientales que superan a las formas de producción de energía convencionales. Sin embargo, dicha forma de energía posee un serio inconveniente: la generación de excesivas cantidades de residuos que deben ser confinados en enormes extensiones de terreno.

Este residuo es conocido como desecho geotérmico, el cual se obtiene de la mezcla de salmuera geotérmica y vapor (naturalmente presurizado) que es transportado a través de una serie de etapas de extracción de calor. Conforme disminuye la temperatura desde aproximadamente 200°C, ocurre la precipitación de este residuo sólido, que posee una composición basada en SiO₂ amorfa y pequeñas cantidades de impurezas tales como NaCl y KCl. La planta de Cerro Prieto genera cantidades de desecho de alrededor de 50,000 toneladas por año.

El desecho geotérmico se considera como un material altamente contaminante de ínfimo valor y de nula aplicación, lo que ha generado a su vez una serie de propuestas legislativas en este rubro ⁶⁰. Sin embargo desde el punto de vista científico y tecnológico representa lo contrario. Y es que de acuerdo con trabajos reportados por algunos investigadores ^{61,62,63} el desecho geotérmico posee ventajas de alto potencial en el campo de la producción de cementos y concretos reemplazados debido a: a) el efecto de microrrellenador (reduciendo la porosidad), debido a su tamaño de partícula nanométrico, b) el comportamiento puzolánico (reacción con Ca(OH)₂ generado por la hidratación del cemento) y c) acción como sitios de nucleación para la precipitación de los productos de hidratación del cemento Portland.

La presente investigación tomó como referencia trabajos anteriores en los que se ha utilizado el desecho geotérmico como una alternativa de solución para los problemas que ocurren con el uso del cemento portland. Una de las áreas que se han tratado en el mismo grupo de investigación ha sido el efecto de los cloruros presentes en el DG y su efecto en la solución de los poros de la matriz cementante así como el nivel de reemplazo y la influencia de la temperatura.

Se han encontrado resultados favorables bajo ciertas condiciones, mismas que serán tomadas como referencia ^{62,63}.

2.10. Antecedentes

2.10.1 Materiales

2.10.1.1. Escoria de alto horno

Si se permite enfriar la escoria de alto horno lentamente cristaliza para dar un material que no posee propiedades cementantes. Si se enfría lo suficientemente rápido hasta unos 800 °C, se produce un material amorfo, que posee propiedades cementantes o hidráulicas latentes. El enfriamiento se efectúa generalmente mediante un chorro de agua. Esto genera un material arenoso que cuando se seca es conocido como escoria granulada de alto horno y contiene cerca de 95% de fase amorfa. La composición de la escoria debe ser controlada dentro de límites relativamente estrechos para asegurar una operación satisfactoria y económica del alto horno⁴.

a) Caracterización de la escoria

Douglas y Zerbino⁶⁴ realizaron la caracterización de escorias de diferentes fuentes, con distintos contenidos de fase vítrea, con la finalidad de establecer una relación entre algunas de sus propiedades. El nivel de reemplazo que utilizaron fue del 50%. Una conclusión importante a la que llegaron fue que el contenido de fase vítrea no está relacionado directamente con la reactividad de la escoria. Samet y Chaabouni⁸⁹ por su parte caracterizaron un tipo de escoria por varios métodos fisicoquímicos para evaluar su reactividad hidráulica, afirmando que el carácter vítreo de las escorias permite su utilización como reemplazo de cemento. Como resultado obtuvieron una formulación óptima que consistió de 61% clínker, 35% escoria, 3% yeso y 1% caliza. Al evaluar este sistema a 7 y 28 días, se obtuvieron resistencias a la compresión de 29.7 y 47 MPa respectivamente. Además encontraron que con el uso de escoria se obtiene una aceptable extensión del tiempo de fraguado, una mejora del comportamiento reológico y una muy buena estabilidad a la expansión.

Mostafa⁶⁵ y colaboradores caracterizaron química y mineralógicamente dos tipos de escorias de alto horno. El primer caso fue una escoria enfriada con agua y el segundo una escoria enfriada al aire (ver Figura 7 y Figura 8). El estudio comparativo de sus reactividades se realizó con 10 y 20% de caliza. Ambos tipos de escoria tuvieron la misma composición química, pero la escoria enfriada con agua tuvo una estructura totalmente vítrea mientras que la enfriada al aire presentó como principal fase la gehlenita. Reportaron que la velocidad de hidratación se incrementó rápidamente en los primeros 3 días con la primer escoria, pero subsecuentemente disminuyó debido a la formación de una capa densa de los productos de hidratación en los granos de escoria sin reaccionar. También observaron que los productos de hidratación formados dependen de los contenidos de caliza. A contenidos altos (20%) se formaron silicatos de calcio y otros compuestos hidratados. En ambos tipos de escoria se formó $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$ después de la hidratación por un día. A 28 días, se observó la presencia de katoita [$(\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{0.64}(\text{OH})_9$].

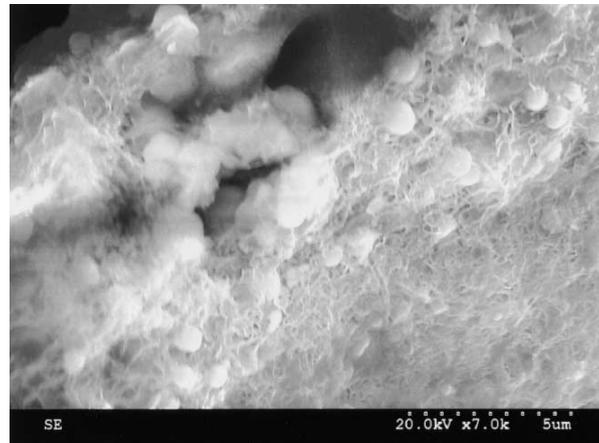


Figura 7. Micrografía de escoria enfriada al aire hidratada por 28 días⁶⁵

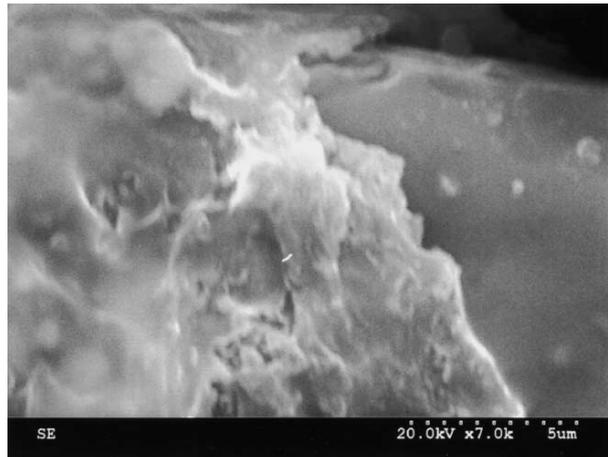


Figura 8. Micrografía de escoria enfriada con agua hidratada por 28 días ⁶⁵

Estos autores sugieren que la escoria que se enfría al aire puede ser utilizada en la construcción de edificaciones de baja resistencia o combinada con la escoria enfriada con agua para la producción de cemento con escoria, debido a que ambas escorias tuvieron un comportamiento hidráulicamente activo, sin embargo la escoria enfriada con agua presentó una actividad superior.⁶⁵

La forma y tamaño de partícula de la escoria representa un punto muy importante a considerar debido a la gran influencia en las propiedades del material cementante de acuerdo a Wan y colaboradores⁶⁶, quienes llevaron a cabo experimentos con muestras de escoria con diferentes tamaños de partícula, generados a partir de diferentes equipos de acondicionamiento (molino de bolas, molino de bolas con flujo de aire y vibromolino). La Figura 9 y Figura 10 presentan las morfologías obtenidas mediante los dos primeros equipos de procesamiento.

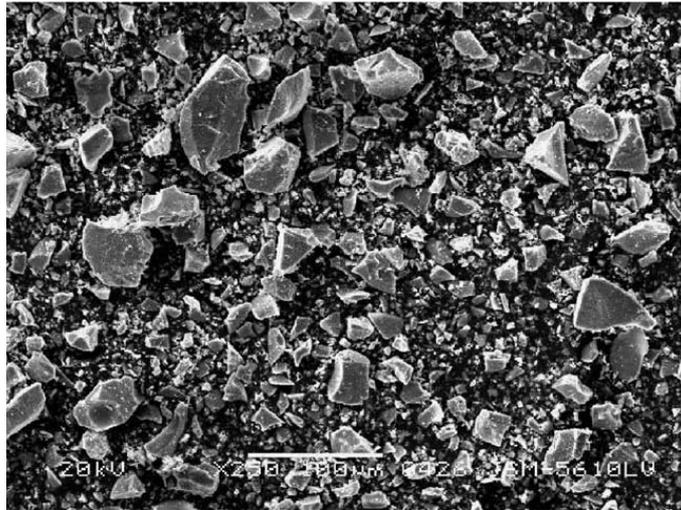


Figura 9. Micrografía obtenida por MEB de una muestra sometida a molienda en molino de bolas⁶⁶

Los resultados indicaron que la distribución de tamaño de partícula de la escoria procesada en molino con flujo de aire se concentra en un rango muy estrecho mientras que en el molino de bolas se distribuye en un rango más amplio.⁶⁶

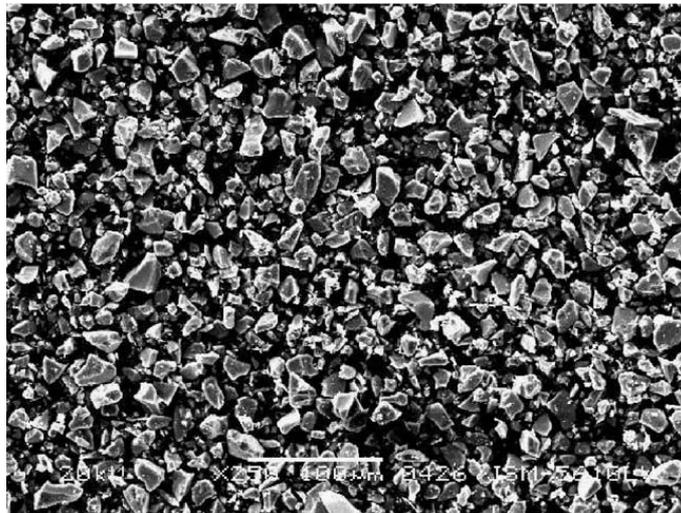


Figura 10. Micrografía de una muestra de escoria sometida a molienda con flujo de aire⁶⁶

La morfología de la escoria procesada en molino de bolas es mayoritariamente esférica y la superficie muy suave. Las resistencias tempranas de las muestras que contienen escoria procesada en el molino de bolas es más alta y su resistencia a edades mayores es más baja. Cuando se agrega 0.05% de aditivo orgánico para molienda, la fluidez del mortero se incrementa en un 18%.

b) Activación alcalina

Uno de los puntos críticos de la EGAH ha sido la identificación y utilización de un activador alcalino que exhiba su actividad hidráulica. Se han estudiado diversos activadores tales como NaOH, Na₂SO₄, sulfato de aluminio y potasio, y silicato de sodio. Tal es el caso reportado por Fernández⁶⁷ quien determinó el mecanismo de activación mediante el uso de datos calorimétricos. La escoria que utilizó presentó una superficie específica de 4450 cm²/g, los activadores alcalinos fueron NaOH una mezcla de silicato de sodio con NaOH, y Na₂CO₃. Las concentraciones de las soluciones fueron constantes (4% de Na₂O con respecto a la masa de escoria). La relación solución/escoria fue de 0.4. El grado de hidratación se determinó por medio del calor de hidratación después del periodo de inducción. Se encontró que una vez que termina el periodo de inducción la activación alcalina está gobernada por tres mecanismos: nucleación, interacción de las fronteras de las fases y difusión. De esos tres procesos, la difusión es el mecanismo predominante para un mayor grado de hidratación. Así mismo encontraron que para una concentración constante de activador, la naturaleza del mismo domina la duración de los diferentes procesos. De acuerdo a sus resultados encontraron que la mejor solución activadora fue la de NaOH + silicato de sodio.

Por otro lado Douglas y Brandstetr⁶⁸ afirmaron que el desarrollo de resistencia a la compresión de las escorias de alto horno se incrementa con el uso de activadores alcalinos, silicato e hidróxido de sodio, usando diferentes aditivos como cemento portland, caliza, humo de sílice, ceniza volante y sulfato de sodio. Los autores reportaron que en los morteros de escoria analizados a 7 y 28 días las resistencias fueron más altas que en morteros de cemento puro cuando la relación de Na₂O y de agua sólidos se encontraba en un rango adecuado. Tal es el caso de la adición de 1% de sulfato de sodio en morteros de escoria cuya resistencia a la compresión resultó equiparable a morteros de cemento. Una conclusión importante a la que llegaron fue que al adicionar lignosulfonato de sodio o naftaleno sulfonatado como superplastificantes no se mejoraba la trabajabilidad de los morteros de escoria estudiados. La activación

de escoria con soluciones muy diluidas de silicato de sodio y la incorporación de 2% de caliza y 15% de Na_2SO_4 produce morteros con resistencias comparables a morteros de cemento en base a la norma ASTM C 109⁶⁹. Recomendaron que subsecuentes investigaciones se orientaran a la optimización de las adiciones del silicato de sodio necesario, el efecto de la adición de sulfato de sodio y algunas otras sales modificadoras así como la adición de aditivos superplastificantes. Además, es importante establecer el efecto del ambiente, así como factores físicos y químicos en el comportamiento de los concretos de escoria de alto horno.

Muchos autores coinciden que la investigación de la EGAH no puede ser tomada como general ya que en la mayoría de los casos existen discrepancias en composición, porcentaje de vitrificación y granulometría, no solo de una industria productora de arrabio a otra, sino de un alto horno a otro dentro de la misma empresa. Por lo anterior, una de las investigaciones que marcan pauta en el presente trabajo han sido los trabajos desarrollados por Escalante y cols⁷⁰, tanto por la importancia de utilizar EGAH producida en México, como por los métodos de activación utilizados. Ellos fabricaron pastas de escoria de alto horno curadas por 90 días usando como activador alcalino silicato de sodio, NaOH y tres diferentes muestras de Na_2CO_3 - Na_2SO_4 - $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Se encontró que la mayor actividad fue para el NaOH y la menor para el silicato de sodio, aunque el agua no evaporable indicó cantidades similares de los productos de hidratación formados. El principal producto de hidratación encontrado mediante DRX fue el gel C-S-H. Realizaron microanálisis en las pastas usando 50% de Na_2CO_3 , 25% Na_2SO_4 , 25% $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH y silicato de sodio; la composición química del C-S-H en el silicato de sodio fue diferente relativa a los otros dos álcalis. En todos los casos se observó gel C-S-H intermezclado con hidrotalcita en una relación aproximada de $\text{Mg}/\text{Al}=1.82$.

2.10.1.2. Ceniza volante

La ceniza volante también ha sido objeto de estudio desde hace mucho tiempo obteniendo resultados muy favorables. Maltais y Marchand⁷¹ estudiaron la influencia de la temperatura de curado en la hidratación y resistencia a la compresión de morteros de ceniza volante (dos diferentes cenizas clase F), el nivel de reemplazo (10, 20 y 30%) y la temperatura de curado (20 y 40°C). Los resultados indicaron que la ceniza volante tiende a incrementar la velocidad de hidratación del cemento significativamente a edades tempranas. Los datos demostraron que al elevar la temperatura de curado se reduce la resistencia a la compresión a edades tardías del concreto de referencia. En contraste la temperatura de curado no tuvo efecto en la disminución en la resistencia tardía de las mezclas de ceniza volante. Los resultados sugieren que la ceniza volante no reacciona durante los primeros días de curado.

Por otro lado Thomas y cols⁷² reportaron los resultados obtenidos mediante el estudio de durabilidad de concreto con mezclas ternarias de cemento Portland, humo de sílice y un amplio rango de cenizas volantes. Se encontró que las cenizas volantes con alto contenido de CaO son generalmente menos efectivas en la inhibición de la reacción álcali sílice y del ataque por los sulfatos en comparación con la ceniza clase F. Además en este estudio se mostró que para niveles de reemplazo superiores al 60% se requiere controlar la expansión debido a la reacción álcali sílice. Sin embargo, combinaciones de cantidades relativamente pequeñas de humo de sílice (3 a 6%) y niveles moderados de CaO (20 a 30%) fueron menos efectivas en la reducción de la expansión debido a la reacción álcali sílice. Se demostró con este estudio que existe un efecto sinérgico entre la ceniza volante y el humo de sílice; la ceniza volante ayuda en los problemas de trabajabilidad asociados con altos contenidos de humo de sílice, mientras que el humo de sílice compensa la resistencia temprana relativamente baja de la ceniza volante. Los resultados indicaron que el concreto producido con mezclas ternarias cementantes tienen una muy alta resistencia a la penetración de los iones cloruro, característica especialmente

importante debido a las condiciones ambientales a las que los concretos son sometidos.

Palomo⁷³ investigó el mecanismo de activación de la ceniza volante con soluciones de alta alcalinidad. Esas soluciones hechas con NaOH, KOH y silicato de sodio tienen la característica común de poseer una muy alta concentración de OH⁻. El producto de la reacción es un gel silicoaluminoso amorfo que tiene una estructura similar a la de los precursores zeolíticos. La temperatura y tiempo de curado de los especímenes junto con la relación solución/ceniza volante fueron algunas de las variables estudiadas. Tales variables mostraron una influencia notable en el desarrollo de la resistencia mecánica del producto final. Se encontraron resistencias mecánicas con valores en el rango de 60 MPa después de someter la ceniza a un curado a 85 °C por 5 hrs (ver Figura 11).

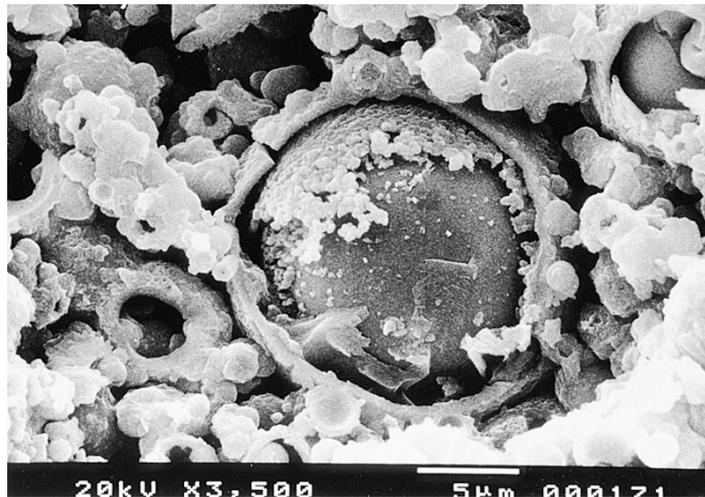


Figura 11. Activación de la ceniza volante con una solución de silicato de sodio por 24 h a 85 °C⁷³.

Posteriormente Fernández y Palomo⁷⁴ presentaron una investigación en la que analizaron la relación existente entre las características mineralógicas y microestructurales de morteros con CV activados alcalinamente (con NaOH, Na₂CO₃ y silicato de sodio) y evaluaron sus propiedades mecánicas. Los resultados mostraron que en todos los casos el producto de la reacción principal es un gel silicoaluminoso alcalino con estructura de corto alcance.

Este producto es el responsable de las excelentes propiedades mecánicas de la ceniza activada. Sin embargo, la microestructura así como la relación Si/Al y Na/Al del gel silicoaluminoso resultó ser función del tipo de activador utilizado en el sistema.

Kiattikomol⁷⁵ y colaboradores evaluaron las propiedades de cenizas volantes de grano grueso de cinco fuentes, las formas, tamaños y composiciones fueron totalmente diferentes. La ceniza volante se fraccionó por un clasificador de aire y se molió a tres finuras diferentes en el rango de partículas de tamaño mediano de 1.9-17.2 μm y se empleó en un 20% de reemplazo. Los resultados revelaron que el grado de la reacción puzolánica determinado por la resistencia a la compresión incrementó con el aumento de su finura, indicando que la finura de la ceniza volante y no la composición química, fue el factor de mayor importancia sobre la resistencia a la compresión en los morteros fabricados, ya que los morteros con cenizas más finas tuvieron mejores resistencias que los de grano grueso.

Escalante y Sharp⁷⁶ realizaron estudios del desarrollo de la microestructura y resistencia a la compresión de tres pastas de cemento hidratadas entre 10 a 60 °C. Los materiales de reemplazo que utilizaron fueron ceniza volante, ceniza volcánica y escoria granulada de alto horno. Se reportó que la mejor pasta del material cementante en cuanto a resistencia a la compresión con respecto al cemento solo fue el sistema de escoria de alto horno especialmente a 60 °C. Además observaron que las mezclas curadas a 60 °C tuvieron una porosidad mayor que las de 10 °C.

2.10.1.3. Desecho geotérmico

El desecho geotérmico es un material que no ha sido estudiado de manera tan amplia como material de reemplazo del cemento Portland tal como es el caso de la CV y la EGAH. Sin embargo algunas investigaciones realizadas han encontrado resultados favorables.

L. Y. Gómez y Escalante⁶¹ realizaron un estudio en que utilizaron cemento Portland ordinario adicionado con calcita y desecho geotérmico proveniente de la planta generadora de energía eléctrica de Cerro Prieto (CFE-México), con la finalidad de investigar el comportamiento puzolánico del desecho geotérmico así como su efecto en el cemento Portland. Realizaron reemplazos de 10, 15 y 20%, encontrando valores de resistencia a la compresión mayores que con cemento puro, especialmente a 10% de reemplazo. Analizaron también el contenido de Ca(OH)_2 producido por las reacciones de hidratación del cemento mediante análisis termogravimétrico, encontrando una disminución del mismo con el incremento en el contenido de desecho geotérmico, comprobando de esta manera el comportamiento puzolánico del material, el cual es similar al reportado para cementos con humo de sílice y otros materiales de reemplazo. Además afirmaron que la reacción de hidratación del cemento se aceleró, incrementando la reactividad de la alita y belita, y actuando como sitios de nucleación. Atribuyeron también al material un efecto de micro rellenedor (microfiller) que impactó de manera positiva la resistencia a la compresión debido al tamaño de partícula nanométrico.

De León Malacara⁶² realizó un estudio con reemplazo de cemento utilizando desecho geotérmico (Cerro Prieto, CFE-México) en morteros a diferentes niveles de reemplazo (10, 15 y 20%), dos temperaturas de curado (20 y 60°C) y tres concentraciones de cloruros (0.08, 10.3 y 16.8%). En dicho estudio se evaluaron las propiedades de resistencia a la compresión y estabilidad dimensional, encontrando que existe un incremento significativo en la resistencia a la compresión así como una importante mejora en la estabilidad dimensional de los especímenes con 10% de reemplazo a 20°C y sin cloruros. Sin embargo, se encontró que en las muestras obtenidas con concentraciones altas de cloruros se incorporaron cloruros y álcalis, en los productos de hidratación lo cual repercutió en un detrimento de la resistencia mecánica. Así mismo la temperatura permitió obtener resistencias elevadas a cortos tiempos de hidratación. Sin embargo, ocurrieron efectos expansivos a tiempos prolongados afectando la resistencia a la compresión de los morteros. Se concluyó que en los análisis de la solución de los poros aunado a

espectroscopía de dispersión de energía la presencia de DG a altas concentraciones de cloruros en morteros curados a 60°C resulta de manera determinante en la incorporación de álcalis, cloruros y sulfatos en los productos de hidratación lo cual afecta la composición y configuración microestructural disminuyendo la resistencia a la compresión y provocando expansión en las muestras.

Iñiguez Sánchez⁶³ utilizó el desecho geotérmico (Cerro Prieto, CFE-México) como reemplazo parcial de cemento en pastas a niveles de sustitución de 10 y 20% y concentraciones de cloruros en el desecho de 10 y 20% a diferentes temperaturas de hidratación (10, 20 y 60°C). Los resultados que obtuvo concuerdan con los reportados por León Malacara⁶², L. Y. Gómez y Escalante⁶¹ en el incremento de la resistencia a la compresión hasta en un 30% con respecto al material de referencia con los experimentos que no contenían cloruros así como en la evidencia del comportamiento puzolánico del DG. La presencia del DG con concentraciones altas de cloruros provocó la formación de fases dañinas tales como gel de reacción álcali-sílice, etringita y sal de Friedel. De acuerdo a sus observaciones se encontró que la composición química de la fase acuosa se ve fuertemente afectada por la temperatura, con el incremento del contenido de cloruros y azufre.

2.10.1.4. Ceniza volante y Escoria de alto horno

Hasta ahora se han tratado investigaciones en las que se estudió un solo material de reemplazo obteniendo propiedades superiores al cemento Portland ordinario, abriendo así un panorama muy amplio de posibilidades y combinaciones de materiales que permitirían resolver los problemas que aquejan a la industria del cemento. De esta forma han sido propuestos diversos materiales cementantes ecológicos utilizando subproductos que pueden emplearse como reemplazo del cemento Portland.

En un estudio realizado por Zhao y Wang⁷⁷ se reportó el uso de escoria granulada de alto horno y ceniza volante clase C para la formulación de un

material cementante. Utilizaron un diseño factorial para el desarrollo del cementante que consistió de 70% escoria, 18% ceniza volante, y 12% de activador. Sometieron los materiales a un proceso de molienda parcial superfina para mejorar el desempeño de los mismos, por ejemplo 85% de la muestra se molió a una finura Blaine de 3500 cm²/g, y 15% a 5000 cm²/g. La resistencia a la compresión a 28 días de los morteros fue de 49 MPa y a la flexión de 8.4 MPa. Como productos de hidratación fueron encontrados principalmente etringita y gel C-S-H. El uso combinado de yeso calcinado, caliza y burkeita (Na₆CO₃(SO₄)) propició la alcalinidad necesaria para la activación. La finura tiene una influencia significativa en la resistencia del material cementante. El proceso de molienda superfina mejoró la distribución de tamaño de partícula y por tanto la resistencia mecánica del material cementante. Finalmente concluyeron que la resistencia mecánica era dependiente de la relación ceniza/escoria.

Bijen⁷⁸ resalta el uso de la escoria de alto horno y la ceniza volante como reemplazo en el cemento o concreto, juntos o por separado. El autor reportó que la mezcla de subproductos presenta mejores propiedades que utilizando sólo cemento Portland; mejorando el desempeño con respecto a corrosión por cloruros, reacción álcali sílice y ataque por sulfatos en estructuras reforzadas y lo más importante es la enorme reducción de la velocidad de penetración de los iones cloruro en el concreto. Debido a estas importantes ventajas, las estructuras de concreto pueden tener una larga vida en servicio bajo los ambientes naturales más agresivos sin otra protección que la presentada por el concreto reforzado. Otros beneficios importantes son la resistencia al ataque por sulfatos y su comportamiento inocuo con respecto a la expansión por la reacción álcali sílice.

2.10.1.5. Escoria de alto horno y desecho geotérmico

Escalante y cols.⁷⁹ analizaron morteros de escoria de alto horno reemplazados con 10% de desecho geotérmico. Las muestras fueron activadas alcalinamente con 6% de Na₂O equivalente a NaOH y silicato de sodio y curadas hasta por 90

días. La presencia de la sílice geotérmica incrementó la formación de los productos de hidratación como lo demostraron los resultados de agua no evaporable. El análisis por microscopía electrónica de barrido utilizando electrones retrodispersados indicó que las microestructuras de las mezclas tuvieron menor porosidad que aquellas de solo escoria y la zona interfacial entre el agregado y los productos de hidratación fue densa y de composición homogénea similar a la matriz de los productos de hidratación (ver Figura 12). Los principales productos de hidratación fueron C-S-H y para el NaOH se encontró hidrotalcita intermezclada con el C-S-H.

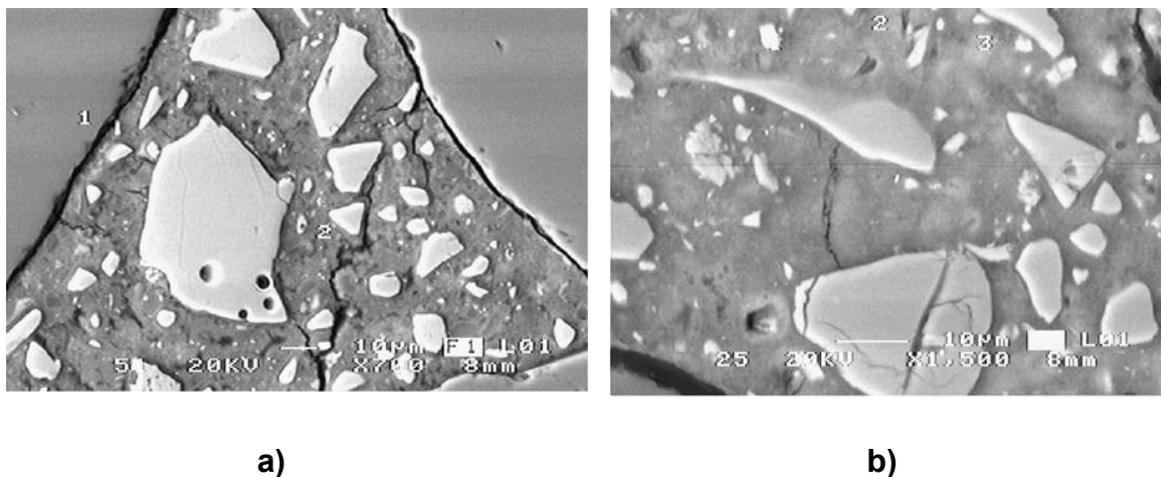


Figura 12. Micrografías de escoria activada con NaOH a) Solo escoria, b) Escoria con 10% de sílice geotérmica⁷⁹

Además concluyeron que aumenta la reactividad de los sistemas de escoria en presencia de sílice geotérmica y que las partículas de sílice actúan como centros de nucleación para la precipitación de los productos de hidratación después de la disolución de la escoria. Los sistemas activados con silicato de sodio disminuyeron la resistencia de los morteros debido a la presencia de burbujas de aire atrapadas durante el mezclado; esto puede deberse a un posible exceso de Si en la solución lo que probablemente causó la formación de H_2SiO_3 y provoca un rápido endurecimiento.

Capítulo III

Desarrollo experimental

En este capítulo se concentran los detalles de la experimentación realizada durante el proyecto de investigación. Inicialmente se realizaron pruebas preliminares, con la finalidad de determinar los parámetros que se emplearían en el desarrollo de este trabajo. Los materiales empleados fueron: Cemento Portland Ordinario (CPO), Escoria Granulada de Alto Horno (EGAH), Ceniza Volante (CV) y Desecho Geotérmico (DG) y se describen a continuación.

3.1 Materia prima

3.1.1 Cemento Portland

El cemento que se utilizó es un cemento portland compuesto (CPC 30R) con adiciones de caliza en planta que corresponde al Tipo I producido por CEMEX conforme a la clasificación general de los cementos ordinarios de la norma ASTM C – 150 ⁸⁰.

3.1.2 Escoria granulada de alto horno

La EGAH que se empleó en este trabajo proviene de la empresa siderúrgica Altos Hornos de México SA de CV (AHMSA), ubicada en la ciudad de Monclova, Coahuila. Dicho subproducto se sometió a un proceso de enfriamiento acelerado con aspersion de agua, resultando con esto un incremento en el contenido de fase amorfa del material, posteriormente se sometió a un proceso de molienda mecánica para reducir su tamaño de partícula a niveles similares a los del cemento portland ordinario, como se describe más adelante.

3.1.3 Ceniza volante

La ceniza volante utilizada en el presente trabajo proviene de la planta carbó-eléctrica Río Escondido de la Comisión Federal de Electricidad ubicada en la población de Nava, Coahuila (ver Figura 14).



Figura 13. Carbo-eléctrica Nava Coahuila (Fuente CFE)

La ceniza volante posee una distribución de tamaño de partícula muy fina ya que el 75% se encuentra debajo de la malla 200 (equivalente a un tamaño de partícula menor a $75 \mu\text{m}$); además como ya se ha mencionado la morfología esférica o globular confiere características muy importantes como reemplazo del cemento Portland, ayudando en la trabajabilidad de la pasta. Es por tales razones que dicho material no fue sujeto a un procesamiento de reducción de tamaño mediante molienda, únicamente fue tamizada como se detalla en la sección de acondicionamiento.

3.1.4 Desecho geotérmico

El residuo geotérmico utilizado para esta investigación se obtuvo de la planta geotermoeléctrica Cerro Prieto ubicada en Mexicali, Baja California, la cual genera aproximadamente 50,000 toneladas de este residuo por año⁷⁶ (ver Figura 15).



Figura 14. Geotermoeléctrica de Cerro Prieto BC (Fuente CFE)

Como se ha mencionado el desecho geotérmico es un material rico en sílice que contiene cloruros de sodio y potasio que pueden ser perjudiciales si se utiliza sin ningún tratamiento como reemplazo de CPO. De acuerdo a las investigaciones de León Malacara⁶² y de C. A. Iñiguez⁶³ altas concentraciones de cloruros provocan la formación de fases dañinas en pastas y morteros de cemento reemplazado con DG. Por tal motivo se sometió a un lavado para eliminar los cloruros presentes.

El desarrollo experimental del presente trabajo se resume en la Figura 13.

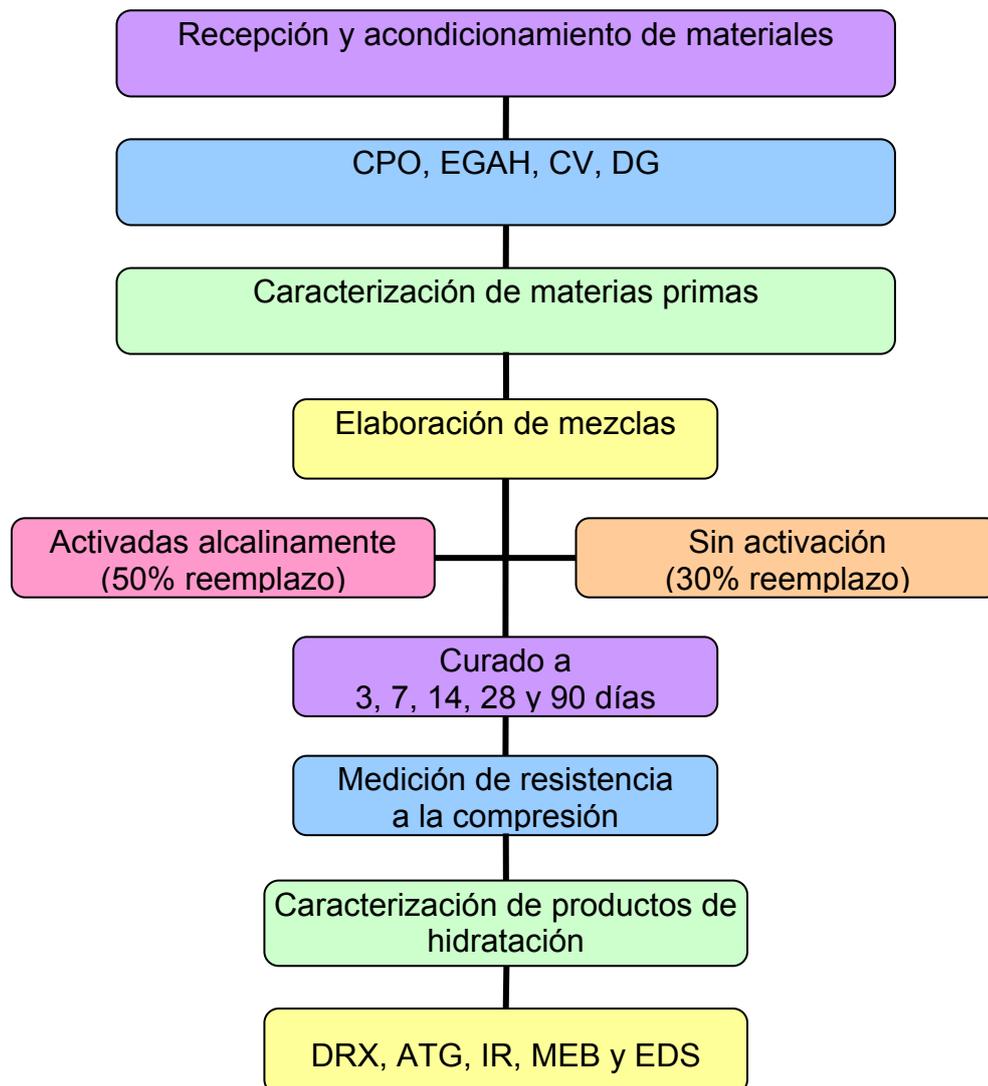


Figura 15 Diagrama experimental

3.2 Acondicionamiento

El acondicionamiento de los materiales se llevó a cabo con la finalidad de obtener un tamaño de partícula uniforme, adecuado y lo más cercano posible al del cemento Portland.

- **Escoria granulada de alto horno.** Este material presentó cierto grado de humedad el cual fue eliminado mediante secado a 80°C durante 24 horas. Inicialmente la EGAH presentó una distribución de tamaño de partícula muy amplia, con un 80% superior a las 1700 μm . En base a esto fue necesario realizar una molienda mecánica en molino de bolas para obtener un tamaño de partícula adecuado para ser utilizada como reemplazo de cemento portland, que para este estudio correspondió a un tamaño menor a 75 μm (malla -200#).
- **Ceniza volante.** Como se mencionó anteriormente, la CV presenta tamaños de partícula muy fino además de una morfología esférica lo que confiere a las pastas de cemento o concreto una trabajabilidad superior. En base a esto, únicamente se realizó un tamizado de este material en la malla 200 (75 μm), para separar cualquier partícula superior a dicha malla, que podrían no pertenecer a la CV y que se han incorporado al material por su confinamiento y traslado.
- **Desecho geotérmico.** El DG es un material que presenta cloruros de sodio y potasio que deben ser eliminados por medio de un lavado, ya que pueden tener un efecto adverso en el comportamiento de las pastas de cemento reemplazado. El tratamiento fue llevado a cabo con agua potable a 90°C, en un relación agua:DG 3:1; entre cada lavado se realizó un análisis de cloruros mediante titulación. Una vez que el contenido fue mínimo (0.02%) fue posible utilizar el material como reemplazo del cemento portland. Posteriormente se retiró toda el agua mediante un secado a una temperatura de 110 °C por 24 hr; tal acondicionamiento se basa en los experimentos realizados por L. Y. Gómez⁶¹, de León Malacara⁶² y C. A. Iñiguez⁶³. El DG es un material altamente higroscópico que al contacto con el medio ambiente por periodos prolongados tiende a formar grandes aglomerados por lo cual posterior a los procesos de lavado se ingresó a un vibromolino para romper los aglomerados formados.

Adicionalmente, todos los materiales fueron homogenizados (incluyendo al cemento portland) y una muestra representativa, para la caracterización de las materias primas, fue obtenida mediante el método de “cono cuarteo”.

3.3 Caracterización de materiales

El primer paso en la caracterización fue realizar análisis químico completo mediante espectroscopia por fluorescencia de rayos X y vía húmeda de cada uno de los materiales. En el caso de la EGAH, CV y DG fue un paso primordial ya que este resultado reveló parcialmente si se trata de un material con características químicas adecuadas para ser utilizado como reemplazo parcial.

La técnica de Difracción de rayos X (DRX) permitió evaluar de manera aproximada el contenido de fase cristalina y de manera indirecta de fase amorfa de los materiales utilizados.

La medición de finura Blaine de los materiales se realizó de acuerdo a la norma NMX C-056-1997, la cual se basa en la permeabilidad de materiales en polvo expresada como la relación entre la superficie de las partículas por unidad de masa. Dicha técnica es altamente utilizada en el área de caracterización de materiales cementantes ya que puede ser considerada un parámetro de la eficiencia de molienda.

Como parte de la caracterización fue necesario conocer la morfología final de los materiales empleados por lo que se evaluaron muestras representativas de dichos materiales mediante microscopía electrónica de barrido y para el desecho geotérmico mediante microscopía electrónica de transmisión.

3.3.1 Medición de finura Blaine

De acuerdo al método anteriormente descrito se midió la finura de los materiales en polvo en términos de la superficie específica del cemento, expresada como el área total de las partículas en relación con su masa en

cm²/g. Este valor se obtiene al hacer pasar una determinada cantidad de aire a través de una capa preparada de cemento o material cementante, con una porosidad o relación de volumen de poros en la capa entre su volumen total, definida en función del tamaño de las partículas, que determina la velocidad con que el aire fluye a través de la capa.

El procedimiento en términos generales se describe a continuación:

- Tomar una muestra representativa de los materiales a analizar
- Calibrar el equipo de acuerdo a la Norma NMX C-056-1997.
- Pesar el material de prueba y colocar dentro de la celda previamente sellada con un papel filtro.
- Compactar el material dentro de la celda y se colocar en la parte superior un nuevo papel filtro.
- Conectar el dispositivo de vacío en el extremo del aparato destinado para esta función.
- Montar la celda en el aparato Blaine y se efectuar la prueba.

En la Figura 16 se presenta un diagrama del aparato de medición de finura Blaine.

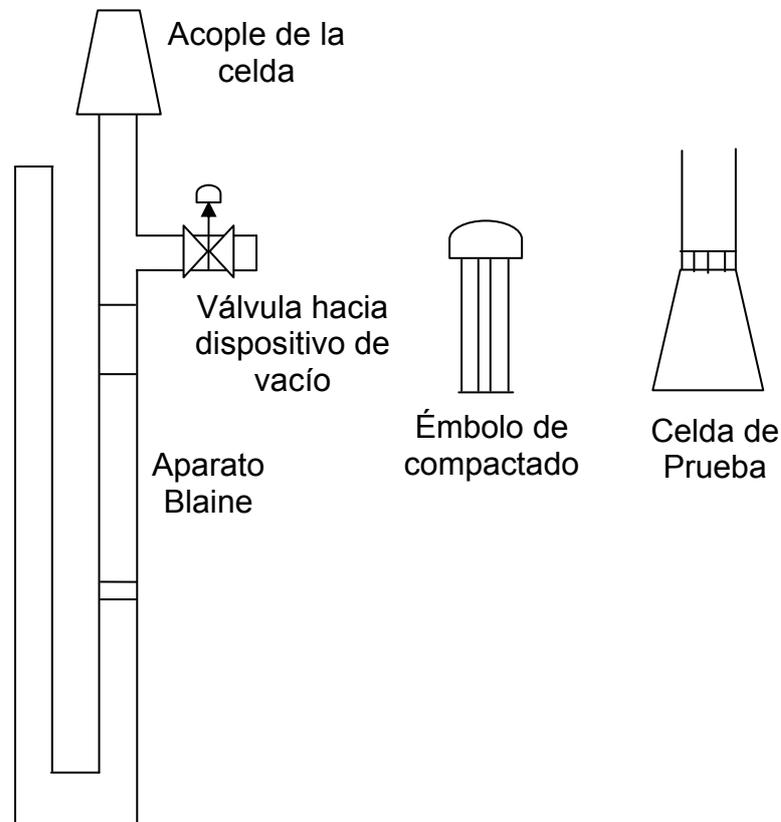


Figura 16. Diagrama de aparato Blaine

3.4 Desarrollo experimental

Las variables experimentales involucradas en esta investigación fueron las siguientes:

- *Niveles de reemplazo del cemento portland*
 - 50% en peso de reemplazo de EGAH, CV y DG efectuando distintas proporciones de cada uno, tomando en consideración que no se recomienda más de 10% de DG.
 - 30% en peso de reemplazo de EGAH, CV y DG.

- *Activación alcalina externa*
CaOH, Silicato de sodio, NaOH, Na₂SO₄ y Na₂CO₃
- *Proporción de activador alcalino*
4%, y 7% equivalente a Na₂O
- *Activación alcalina mediante reacciones de hidratación del CPO*
- *Periodos de hidratación*
3, 7, 14, 28 y 90 días

En la Tabla 6 se presenta el resumen de variables experimentales

Tabla 6. Resumen de variables experimentales

Nivel de reemplazo del CPO	50% (EGAH, CV y DG)	30% (EGAH, CV y DG)
Activación alcalina externa	CaOH, Silicato de sodio y NaOH Na ₂ SO ₄ y Na ₂ CO ₃	-
Proporción del activador	4 y 7%	-
Activación alcalina	-	Reacciones de hidratación del CPO
Periodos de hidratación	3, 7, 14, 28 y 90 días	3, 7, 14 y 28 días

3.5. Elaboración de mezclas

La preparación de las pastas del material cementante de la primera etapa experimental tomó como base 50% de reemplazo de cemento Portland ordinario. A partir de tal composición se variaron las composiciones de los distintos materiales de reemplazo como se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7. Matriz experimental con activación alcalina

Experimento	CPO	EGAH	CV	DG	Activación 4% equivalente Na ₂ O	Activación 7% equivalente Na ₂ O
1	50	50	0	0	Silicato de sodio, NaOH, Na ₂ SO ₄ y Na ₂ CO ₃	NaOH y Silicato de sodio
2	50	40	5	5		
3	50	35	10	5		
4	50	30	10	10		
5	50	25	15	10		
6	100	0	0	0		

La segunda etapa experimental corresponde a la elaboración de mezclas reemplazadas al 30% sin utilizar activador alcalino como se muestra en la Tabla 8.

Tabla 8. Matriz experimental sin activación alcalina

Experimento	CPO	EGAH	CV	DG
1	70	30	0	0
2	70	10	10	10
3	70	20	0	10

La relación agua/sólidos es un parámetro muy importante ya que es un factor determinante para las propiedades finales del ligante. Se ha reportado que el rango de relación agua/sólidos óptimo para CPO es de 0.35-0.6⁴⁹. El incremento de dicha relación modifica la trabajabilidad de las mezclas, sin embargo influye de manera inversamente proporcional en las propiedades mecánicas finales de los cementos. En el presente trabajo se utilizó una relación de 0.4; lo cual proporciona una buena resistencia mecánica, aunada a una trabajabilidad deficiente que se mejoró utilizando un aditivo reductor de agua de alto rango o superplastificante.

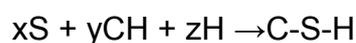
Algunos de los activadores alcalinos utilizados fueron adquiridos a empresas que se dedican a la comercialización de productos químicos grado técnico. Es

importante hacer mención de lo anterior ya que se pretende situar la investigación en un sentido científico con posibilidades prácticas:

- El *silicato de sodio* utilizado fue adquirido a la empresa Silicatos Solubles de Monterrey S.A. Actualmente dicho producto se comercializa de acuerdo a la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ que va desde 1.60 a 3.85, siendo los de relaciones más bajas los más efectivos. El silicato del presente trabajo tuvo una relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2.0$.
- El *NaOH* es producido por la empresa IKISCOM (Industria química del Istmo) cuya presentación es en escamas y de grado técnico.
- El Na_2SO_4 y el Na_2CO_3 fueron materiales de alta pureza (99.87 y 99.7% respectivamente), marca JalmeK.
- Existe una amplia variedad de aditivos *superplastificantes* para concretos. Para las mezclas propuestas se optó por el correspondiente a la familia de los carboxilatos cuyo nombre comercial es Viscocrete 20 HE producido y comercializado por SIKKA Mexicana S.A. de C.V. El aditivo se incorporó al agua de mezclado en una proporción de 1.0% en peso con respecto a los sólidos (el rango de utilización recomendado por el fabricante es de 0.5 – 1.5%).

Debido a que los materiales de reemplazo del CPO, para que actúen como cementantes, requieren de una activación alcalina, que en algunas ocasiones es proporcionada por el mismo CPO, pero que a veces resulta ser insuficiente. Se calculó la cantidad de portlandita producida estequiométricamente por la hidratación del CPO que debería cubrir la cantidad de activador requerida por los materiales de reemplazo. Como resultado de esto, se encontró que era necesaria una cantidad adicional de activador. Las reacciones que han sido propuestas en la literatura, que rigen el comportamiento químico de los materiales de reemplazo y se emplearon en esta investigación fueron las siguientes:

Reacción Puzolánica (CV y DG) ⁵⁰



Reacción de materiales hidráulicos latentes (EGAH):⁵⁰



3.5.1 Procedimiento de mezclado

Se tomó como base el procedimiento para la elaboración de las mezclas el indicado en la norma ASTM C-305⁸¹ el cual se describe a continuación:

- 1 Inicialmente se efectuó el pesaje y homogenización de los materiales en seco (OPC, CV y EGAH). El pesaje del DG se realizó al final para impedir lo más posible el contacto con el medio ambiente y la absorción de humedad.
- 2 Posterior a la medición del agua destilada requerida para el mezclado se agregó el aditivo superplastificante y se agitó durante algunos segundos para su completa incorporación. En el caso de las mezclas que requirieron activación alcalina externa con NaOH, Na₂SiO₃ y Na₂SO₄ se disolvió inicialmente el activador en el agua y segundos previos al mezclado se añadió el aditivo superplastificante para evitar la degradación del mismo por efecto del pH que presenta la solución.
- 3 Se mezcló el DG con el 50% del total del agua de mezclado en una batidora con movimiento planetario en velocidad lenta durante 1 minuto. Lo anterior se realizó con la finalidad de incorporar el material con el agua de mezclado y que comience a actuar el aditivo plastificante, para evitar que se presenten aglomeraciones cuando se agreguen los materiales restantes (ver Figura 17).



Figura 17. Mezclado del DG.

- 4 Se detiene la mezcladora y se adicionan el CPO, EGAH y CV previamente homogeneizados en seco (ver Figura 18).



Figura 18. Adición de CPO EGAH y CV.

- 5 Inmediatamente después se inició el mezclado en velocidad lenta, se agregó el agua restante lentamente en un lapso de 30 s y se continuó mezclando durante 1 minuto.
- 6 Se detuvo el equipo y se incorporó con la ayuda de una espátula el material que se adhirió a las paredes del recipiente así como el material que quedó sin mezclar en el fondo del mismo (15 s) como se muestra en la Figura 19.



Figura 19. Incorporación de mezcla adherida al recipiente.

- 7 Se encendió nuevamente la mezcladora en velocidad alta durante 1 minuto sin interrupciones (Figura 20).



Figura 20. Apariencia de una mezcla lista para ser vaciada.

- 8 Se efectuó el vaciado de la mezcla en los moldes previamente armados, sellados y lubricados. El llenado inicial se realizó hasta la mitad de cada cubo, como se muestra en la Figura 21.



Figura 21. Moldes llenados a la mitad antes de ser vibrados.

- 9 Con los moldes a la mitad se procedió a eliminar el aire atrapado de las muestras sobre una mesa vibradora durante 30 s (Figura 22).
- 10 Se llenaron los moldes y se vibraron nuevamente durante 30 s.



Figura 22. Vibrado de mezclas de cemento.

- 11 Finalmente se eliminó el exceso de mezcla de cada cubo con un “enrazado” de manera muy cuidadosa sin ejercer presión sobre las muestras vaciadas.
- 12 Las muestras se cubrieron con una película plástica y sobre la película se colocaron toallas húmedas para evitar evaporación del agua de

mezclado (ver Figura 23) y se ingresaron a la cámara de curado de humedad y temperatura controlada a 20°C.



Figura 23. Muestras selladas y listas para ingresar a la cámara de curado

- 13 Una vez transcurridas 24 horas de curado, se extrajeron los moldes de la cámara, se desmoldaron los cubos y se colocaron en recipientes de plástico herméticamente cerrados los cuales contenían una solución sobresaturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a la misma temperatura de la cámara de curado. Las muestras permanecieron en los recipientes a temperatura constante de 20°C durante los periodos de hidratación correspondientes. Los tiempos de curado establecidos fueron de 3, 7, 14, 28 y 90 días

3.6 Ensayos de resistencia a la compresión

Al cumplirse el tiempo de curado los cubos fueron ensayados en una máquina semiautomática de compresión Marca Controls de 200 toneladas de capacidad (ver Figura 24). El procedimiento seguido para llevar a cabo los ensayos fue el siguiente (ASTM C-109⁸²):

- Se extrajeron las probetas al tiempo de hidratación correspondiente. Cuatro probetas para cada condición experimental y periodo de hidratación.
- Se dejaron reposar 5 minutos para eliminar el agua de saturación.

- Se tomaron las dimensiones de las probetas.
- Se ingresaron las dimensiones y las condiciones del ensayo a la máquina de compresión.
- Se inició el ensayo de compresión
- Al terminar la prueba se registraron los valores obtenidos de carga y esfuerzo máximo de compresión y se calculó el promedio de las cuatro muestras y la desviación estándar.



Figura 24. Procedimiento de ensayo de Resistencia a la compresión

3.7 Caracterización de productos de hidratación

Después de los ensayos de compresión se seleccionaron pequeños trozos recolectados cuidadosamente del centro de la muestra. Estos trozos o corazones de las muestras ensayadas se colocaron en un recipiente de vidrio y se les agregó acetona hasta cubrirlos totalmente (ver Figura 25). Lo anterior con la finalidad de desplazar el agua presente en la muestra y así detener el avance de las reacciones de hidratación. Los trozos fueron secados en un horno de vacío a 55° C durante 24 horas y almacenados en recipientes herméticos para su análisis posterior.



Figura 25. Muestra de productos de hidratación de cubos ensayados en compresión

Las muestras secas fueron utilizadas en trozos para caracterización mediante microscopia electrónica de barrido. Adicionalmente los trozos se sometieron a un acondicionamiento mediante molienda mecánica en un molino de zirconia para llevar a cabo el análisis por DRX, IR y ATG.

3.8 Difracción de rayos X

Una de las herramientas más poderosas para la caracterización de materiales en el área de cementos es difracción de rayos X. Mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) se llevó a cabo la identificación cualitativa de las fases mineralógicas presentes en los cementos compuestos estudiados en este trabajo. Se utilizó un difractómetro Xpert MPD Phillips, en intervalo angular de (2θ) de 10 a 90°, con un tiempo de paso de 0.05 s y un tiempo de acumulación de 2 s.

Se realizó una caracterización cualitativa para el desecho geotérmico y los cementos compuestos y una cuantitativa para el cemento portland, la escoria de alto horno y la ceniza volante sin reaccionar con el fin de conocer las cantidades de las fases presentes y el porcentaje de fase amorfa.

Para el análisis cuantitativo se utilizó el software desarrollado por Guteridge⁸³ de la British Cement Association, llamado Quantitative X Ray Diffraction (QXRD). El uso del software permitió analizar las fases presentes en los materiales precursores y porcentaje de fase amorfa. El procedimiento de preparación de las muestras se describe a continuación.

- Se pesaron 5 g del material a analizar.
- Se pesó 1 gr de TiO₂ en la fase rutilo.
- Se midieron 5 ml de ciclohexano como medio de molienda
- Los materiales se agregaron a un molino de zirconia.
- Se sometieron a un ciclo de molienda mecánica por 6 minutos.
- Al finalizar la molienda se eliminó el ciclohexano excedente con la ayuda de una secadora en velocidad baja
- Se colectó el material homogeneizado

Los parámetros utilizados para la DRX cuantitativa se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9. Condiciones de barrido de DRX

Angulo de barrido	Tamaño de paso	Tiempo de medición	Número de datos
24-39°	0.05	20 seg/ paso	301

Los datos obtenidos fueron ingresados al software QXRD⁸³. Este método está basado en un programa computacional que emplea mínimos cuadrados para ajustar dos patrones de la siguiente manera:

1. Se corre un patrón de rayos X de la muestra problema con un estándar interno (TiO₂ en fase rutilo, que no interfiere con las reflexiones de las fases principales del cemento portland).
2. Se simula otro patrón que añada estándares precargados en el software hasta ajustar el patrón problema.

Los patrones estándares que se emplearon fueron obtenidos de compuestos que pueden existir en el cemento Portland y en ciertos materiales de reemplazo y fueron desarrollados en el laboratorio por Guttridge⁸³ y son llamados estándares primarios. La fracción de estas proporciones es resultado de ajustar las curvas 1 y 2 mencionadas arriba. Los resultados obtenidos mediante esta caracterización se presentan en la sección de resultados.

3.9 Análisis térmico-gravimétrico

Mediante análisis termogravimétrico (ATG) es posible evaluar la pérdida o ganancia en peso de una sustancia de peso inicial conocido, al ser expuesta a un ciclo de calentamiento o enfriamiento a una velocidad controlada bajo una atmósfera controlada. El equipo consiste de una balanza de precisión, un horno, una cámara de reacción y un sistema de registro. Las principales aplicaciones del ATG incluyen la medición de estabilidad térmica, descomposición de materiales, reactividad y tratamientos térmicos.

En dicha técnica pueden apreciarse algunas zonas de importancia tal es el caso de la pérdida en peso a 200°C que corresponde a la pérdida de agua libre y la descomposición de algunas fases de hidratación como AF_t, AF_m y C-S-H, otra zona aparece entre 400-550°C la cual se relaciona a la pérdida de peso del proceso de deshidroxilación del CH generado por el CPO durante las reacciones de hidratación, en la zona de 600-800°C ocurre la descarbonatación de la caliza la cual proviene del proceso de fabricación del CPO. Las condiciones de operación empleadas en esta investigación se resumen en la Tabla 10.

Tabla 10. Condiciones de operación del ATG

Temperatura de operación	Velocidad de calentamiento	Atmósfera	Portamuestra
T. Amb.-950°C	10°C/min	Nitrógeno (100 ml/min)	Pt

3.10 Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier

La técnica de Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR) fue empleada para identificar cualitativamente las moléculas presentes en los productos de hidratación resultado de la interacción de los materiales de reemplazo con los activadores alcalinos en los compósitos cementantes.

Las muestras que se analizaron mediante dicha técnica fueron preparadas de acuerdo al siguiente procedimiento.

- Las muestras previamente secadas se sometieron a molienda mecánica en un molino de zirconia durante lapsos de 3 minutos con la finalidad de que no incrementara la temperatura del material molido.
- El polvo obtenido se tamizó en una malla # 200 (75 μm); a diferentes intervalos hasta hacer pasar todo el material por la malla.
- El producto molido se mezcló con KBr en una relación aproximada de 10:1 cemento:KBr y se elaboraron pequeñas pastillas para ser analizadas.
- Las pastillas fueron ingresadas en un espectrómetro de infrarrojo (FT-IR) de Nicolet Avatar Mod. EZOMNIC833-D10900 del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV) unidad Saltillo.

Los resultados obtenidos fueron analizados y comparados de acuerdo a la posición de las bandas de absorción de los enlaces característicos de cada espectro indicadas en la Tabla 11.

Tabla 11. Asignación de bandas de absorción de espectros de IR de los materiales cementantes^{61, 62, 63}

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

3.11 Microscopía electrónica de barrido

Mediante el análisis con microscopía electrónica de barrido (MEB) se observó la morfología de los diferentes materiales cementantes empleados, así como los productos de hidratación obtenidos para algunos cementos compósitos representativos. El equipo utilizado fue el JEOL 6490 LV de bajo vacío del Instituto de Ingeniería Civil de la UANL.

El procedimiento para preparar las muestras de las materias primas utilizadas para analizarlas mediante MEB fue el siguiente:

- Se utilizaron portamuestras de aluminio de sección cilíndrica de 1 cm de radio. La superficie de los portamuestras se pulió y se mantuvo libre de cualquier sustancia ajena que pudiera provocar contaminación.

- Los portamuestras se recubrieron con una capa de cinta de grafito cubriendo toda la sección donde se montó la muestra.
- Sobre la cinta de grafito se depositó una muestra en polvo representativa del material a analizar.
- Posteriormente se depositó una película de grafito; puesto que el material a analizar no es conductor.

Para caracterizar los productos de hidratación de los cementos compuestos se requirió llevar a cabo la siguiente metodología:

- Montar muestras representativas de los especímenes a observar, preparando previamente la superficie de los mismos. Las muestras se embebieron en una resina epóxica de fraguado lento (para evitar una alta generación de calor al momento de polimerizar).
- Las muestras se desbastaron utilizando lijas de carburo de silicio.
- Posteriormente se pulieron empleando pasta de diamante de tamaños de 6, 3, 1, y $\frac{1}{2}$ μm (como lubricante se utilizó alcohol etílico).
- Se limpiaron con ultrasonido en alcohol etílico durante unos cuantos segundos de inmersión para evitar un ataque y desprendimiento de los granos y productos de hidratación.
- Finalmente se recubrieron con una capa de oro-paladio por el método convencional de recubrimiento de muestras para microscopía electrónica.

Para el caso del DG se realizó una técnica alternativa de caracterización microestructural debido a la dificultad para ser observada mediante microscopía electrónica de barrido por la tendencia a formar aglomerados. La muestra de DG se montó en una película de colodión sobre una rejilla de cobre. Se empleó un microscopio Jeol modelo JEM 2010 a 200 KV, con un filamento de hexaboruro de lantano (LaB_6), con una corriente del filamento de 16 mA

Capítulo IV

Resultados y discusión

4.1. Introducción

En esta sección se presentan, detallan y discuten los resultados obtenidos del desarrollo experimental planteado anteriormente, incluyendo:

- Caracterización de la materia prima
- Resistencia a la Compresión
- Análisis Termogravimétrico
- Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier
- Microscopía Electrónica de Barrido
- Espectroscopia por Dispersión de Energía

4.2 Caracterización de materiales

4.2.1. Composición química

Uno de los principales pasos para la caracterización de un material es conocer su composición química, ya que permite situarlo dentro de intervalos establecidos. Sin embargo; en los casos de los materiales utilizados (excepto CPO) no existe una composición reportada precisa que defina la composición óptima. En la Tabla 12 se muestran los resultados de los análisis químicos de los materiales de reemplazo.

La vía de análisis fue por espectrometría de rayos X y espectrometría de plasma acoplado inductivamente. Las pérdidas y ganancias en peso se realizaron a 950°C por un periodo de 2 horas.

Tabla 12. Composición química de los materiales de reemplazo

Compuesto químico	EGAH* % (w)	CV ** % (w)	DG*** % (w)
SiO ₂	42.87	52.63	92.61
Al ₂ O ₃	9.0	22.75	-
Fe ₂ O ₃	0.58	6.38	-
CaO	35.66	6.81	-
MgO	9.73	0.54	-
TiO ₂	0.92	0.97	-
Na ₂ O	0.48	0.49	0.42
K ₂ O	0.65	1.18	0.21
P ₂ O ₅	0.02	0.06	-
ZrO	0.02	0.05	-
SrO	0.019	0.027	-
TOTAL	99.95	99.99	93.24

*porcentaje de ganancia de peso EGAH 0.97%

**porcentaje de pérdida de peso CV 8.10%

***porcentaje de Cl presentes en DG lavado 0.02%

4.2.1.1. Índice hidráulico

Aunque no existe un estándar que especifique claramente el intervalo de composición de los materiales de reemplazo del cemento portland, se han propuesto parámetros o relaciones de composición denominados índices hidráulicos, únicamente para la EGAH. Sin embargo, el hecho de cumplir con tales índices no asegura que el material en cuestión sea el más apropiado para la aplicación que se pretende, es decir la efectividad de la EGAH para ser utilizado como material de reemplazo no depende totalmente de la composición química sino de otros factores que serán tratados posteriormente. En la Tabla 13 se presentan los resultados del índice hidráulico con los cuales se pudo confirmar que el material poseía características químicas importantes que permitirían utilizarlo como reemplazo.

Tabla 13. Índice de hidraulicidad de la EGAH

Relación	Resultado	Parámetro
CaO/SiO ₂	0.8318	≤ 1
CaO+MgO+Al ₂ O ₃ /SiO ₂	1.2687	≥ 1
CaO+MgO/SiO ₂	1.0587	≤ 1
CaO+MgO/SiO ₂ +Al ₂ O ₃	0.8750	≥ 1

En la Figura 26 se muestra el patrón de difracción del cemento Portland utilizado en la presente investigación, donde se observa la presencia de las fases características del mismo: alita, belita, aluminato, ferrita y yeso. La cantidad de cada una de ellas calculada mediante Rietveld se presenta en la Tabla 14.

Tabla 14. Composición de fases del CPO (Mediante Rietveld)

Fase	%
Alita	44.03
Belita	16.14
Ferrita	6.41
Alum. cub	4.56
Alum ort.	0.11
Periclasa	0.43
Arcanita	1.51
Portlandita	0.57
Calcita	24.63
Cuarzo	0.15
Yeso	0.45
Cal libre	0.0
TOTAL	98.99

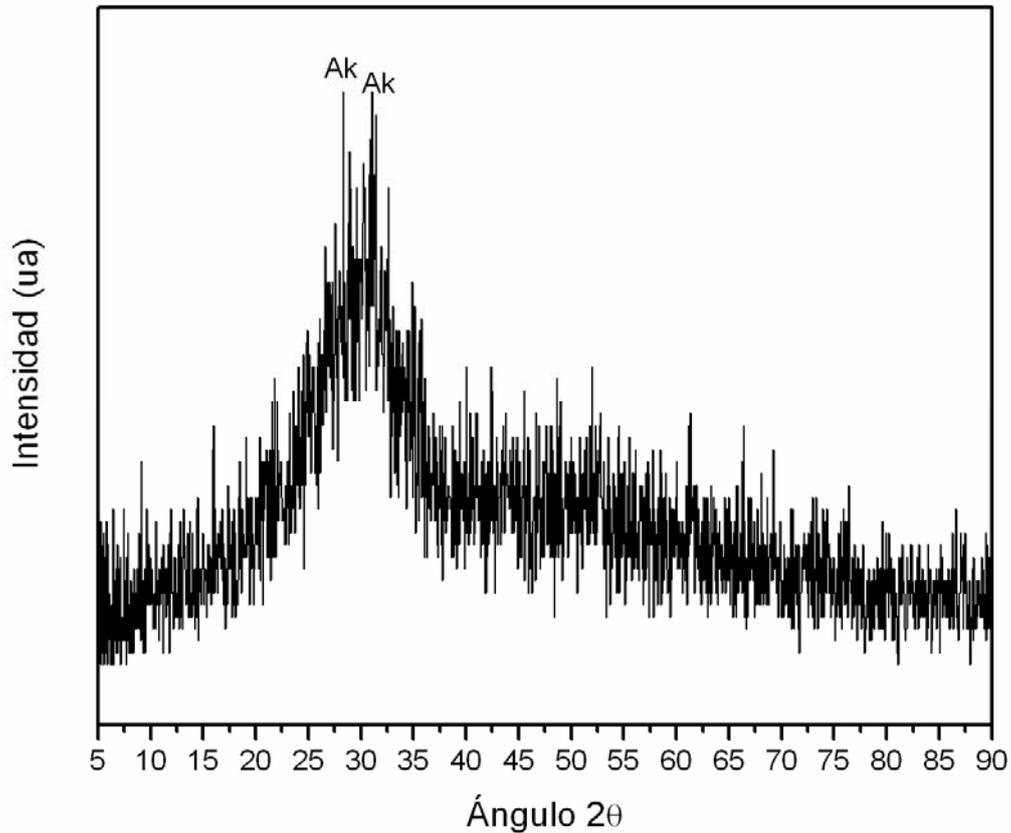


Figura 27. Patrón de difracción de escoria de alto horno (Ak =Akermanita)

La escoria de alto horno granulada es un material silicoaluminoso que debido a su procesamiento tiende a ser altamente vítreo, lo cual puede apreciarse en el patrón de difracción de la Figura 27. Una característica importante de estos materiales es la aparición de un halo amorfo o zona ensanchada en un rango de $20\text{-}40^\circ$ 2θ , presente en este patrón, se observan además algunas reflexiones débiles y corresponden a la akermanita, fase típica presente en la escoria granulada ⁸⁴.

La Figura 28 muestra el patrón de difracción de la ceniza volante cuyas características amorfas pueden observarse en el intervalo característico de 20 a 30° en 2θ del SiO_2 ; así como también las fases cristalinas cuarzo, mullita y calcita.

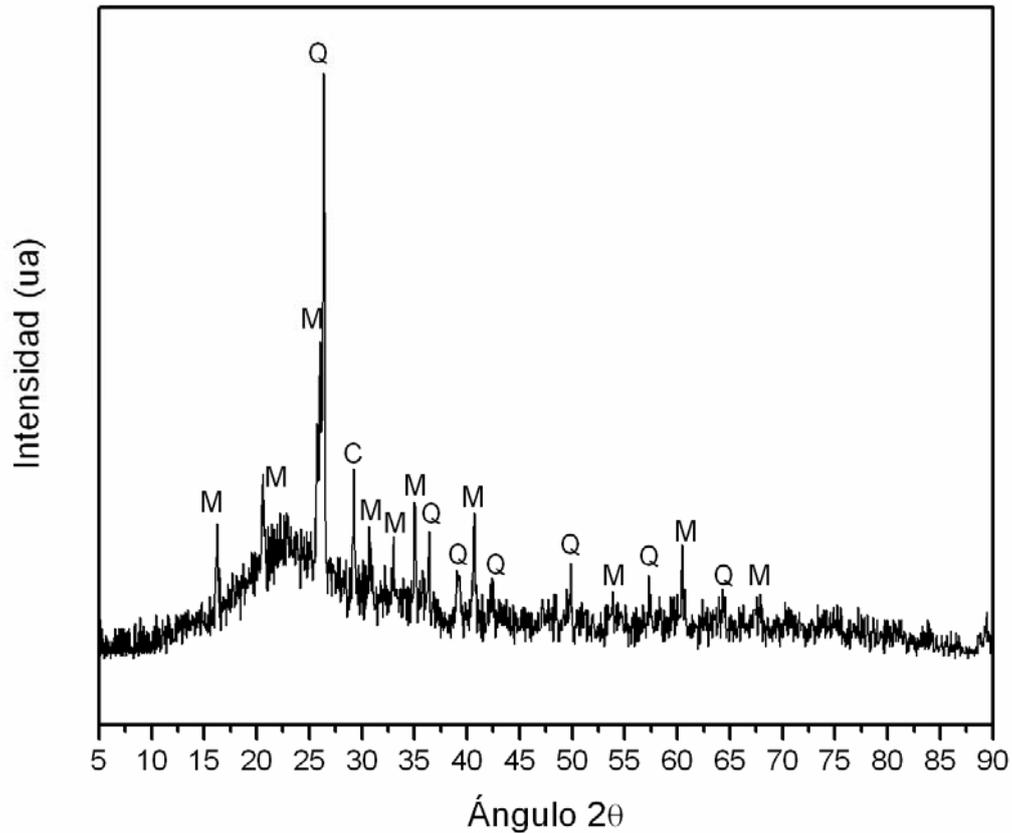


Figura 28. Patrón de difracción de ceniza volante (M=mullita, Q=cuarzo, C=calcita)

En la Figura 29 se observa que las diferentes muestras analizadas de DG mostraron un material predominantemente amorfo. La muestra original, que contenía aproximadamente 5% de cloruros, mostró la presencia de NaCl y KCl. Una vez que se realizó el procedimiento de acondicionamiento del desecho, reduciendo la cantidad de cloruros a un 0.02%, se observó únicamente un halo de sílice amorfa entre 20 y 30° 2θ, no encontrando reflexiones de cloruros o sílice en sus diferentes polimorfos.

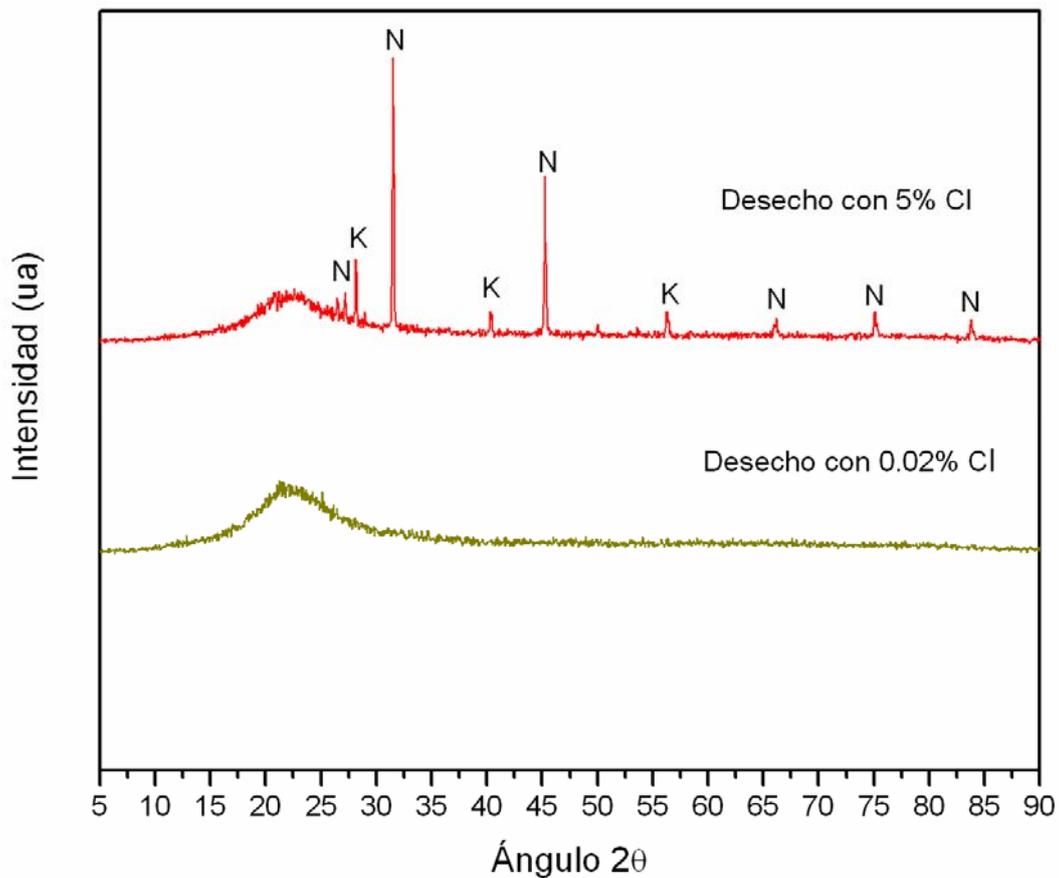


Figura 29. Patrón de difracción de DG a 5% y 0.02% de cloruros (N=NaCl, K=KCl)

4.2.2.1 Determinación de porcentaje de fase vítrea

Se ha mencionado anteriormente que la composición química de los materiales de reemplazo no es un factor que determine si un material es apto para ser utilizado como material cementante; sin embargo, la estructura o el arreglo atómico si es una característica fundamental que define las propiedades cementantes del material. Para los materiales de reemplazo del cemento Portland generalmente se requiere un estado estructural amorfo, esto es, con alta energía interna y por ende inestables termodinámicamente y muy reactivos químicamente ⁹².

De acuerdo con el método descrito en el procedimiento experimental desarrollado por Guttridge ⁸³ se analizó el porcentaje de fase cristalina presente en la escoria de alto horno y en la ceniza volante y por diferencia se calculó el

porcentaje de fase amorfa. Los resultados se presentan en la Tabla 15 y Tabla 16.

Tabla 15. Resultados de cálculo de porcentaje de fase cristalina presente en la escoria de alto horno

Fases analizadas	Fórmula Química	Porcentaje total de fase cristalina	Error std.
Akermanita	$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	1	0.26
Total		1	

Tabla 16. Resultados de cálculo de porcentaje de fase cristalina presente en la ceniza volante

Fases analizadas	Fórmula Química	Porcentaje total de fase cristalina	Error std.
Cuarzo	SiO_2	12.93	0.35
Mullita	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	14.35	1.14
Calcita	CaCO_3	12.82	0.54
Hematita	Fe_2O_3	0.45	0.39
Total		40.55	

Existen estudios en los cuales se han empleado materiales de reemplazo totalmente amorfos así como materiales con presencia de pequeñas cantidades de fase cristalina. Dichos estudios han demostrado que los mejores materiales de reemplazo no son los 100% amorfos sino que es necesario que exista una pequeña proporción de fases cristalinas ya que actúan como sitios de nucleación del gel C-S-H y por ende la resistencia a la compresión de estos materiales incrementa notablemente ⁸⁵. En base a esto, puede decirse que las características amorfas de los materiales empleados se encuentran en rangos aceptables y se puede esperar propiedades cementantes apropiadas.

4.2.3. Microscopía electrónica de barrido y de transmisión

Una técnica de caracterización de materiales ampliamente utilizada es la microscopía electrónica de barrido debido a que es posible obtener imágenes de alta calidad que permiten resolver tamaños de grano, relieves, morfología y contraste composicional. A continuación se presentan los resultados de las observaciones de las materias primas mediante dicha técnica.

Ceniza volante. La Figura 30 muestra una micrografía de ceniza volante en la cual se puede observar la morfología esférica o globular. La Figura 31 y Figura 32 muestran una mayor magnificación de la microestructura en la que se puede observar la presencia de cenoesferas (esferas huecas) y plerosferas (esferas que contienen esferas de menor tamaño en su interior). Dicha morfología ha sido reportada en numerosas ocasiones y está directamente relacionada con la efectividad como material de reemplazo debido a la presencia de partículas muy finas dentro de otras y al mejoramiento de la trabajabilidad de las mezclas ^{86,87}.

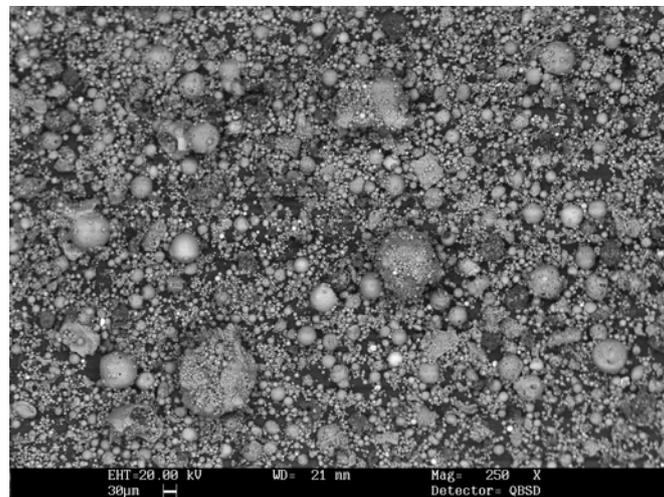


Figura 30. Micrografía de ceniza volante

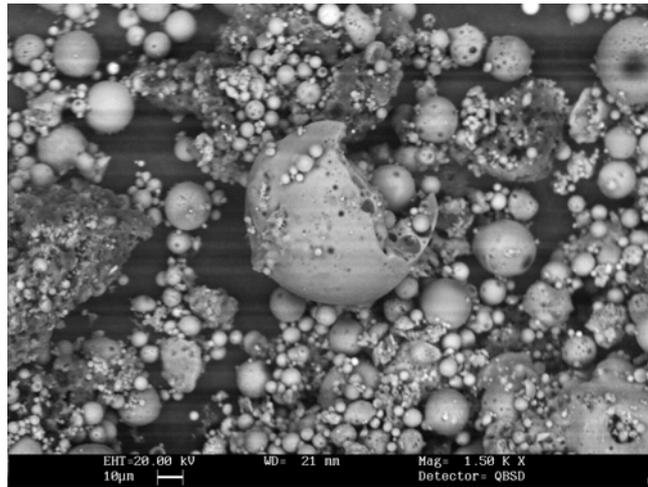


Figura 31. Micrografía de ceniza volante

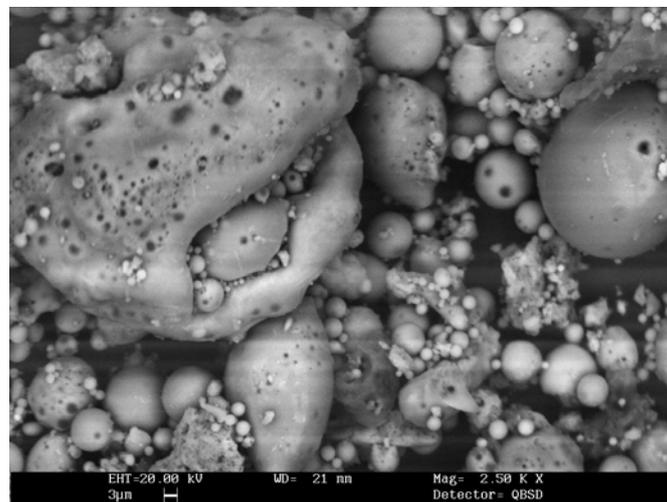


Figura 32. Micrografía de ceniza volante

Desecho geotérmico. El desecho geotérmico, como ya se mencionó, presenta un tamaño de partícula nanométrico y tiende a formar aglomerados ⁸⁸ lo cual dificulta su observación mediante microscopía electrónica de barrido. Para el caso específico del DG se requirió recurrir a la técnica de microscopía electrónica de transmisión. La Figura 33 muestra las micrografías obtenidas mediante esta técnica en las que se observan aglomerados de DG y partículas de tamaño nanométrico de hasta 20 nm ⁶².

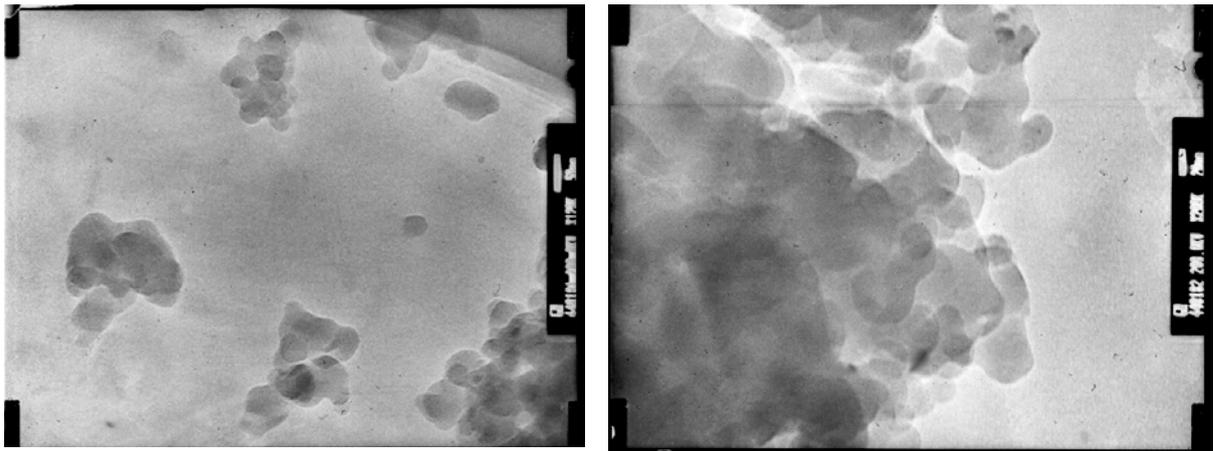


Figura 33. Micrografías de una muestra de desecho geotérmico mediante Microscopía electrónica de transmisión ⁸⁸

Escoria granulada de alto horno. La EGAH es un material muy heterogéneo en cuanto a tamaño de partícula se refiere, por lo que requirió ser sometido a un proceso de molienda mecánica para obtener un material más fino similar al del CPO. En la Figura 34 se presentan las micrografías de la EGAH después de ser molida lo cual evidencia la heterogeneidad del material, además se puede apreciar la morfología angular que es característica en estos materiales.

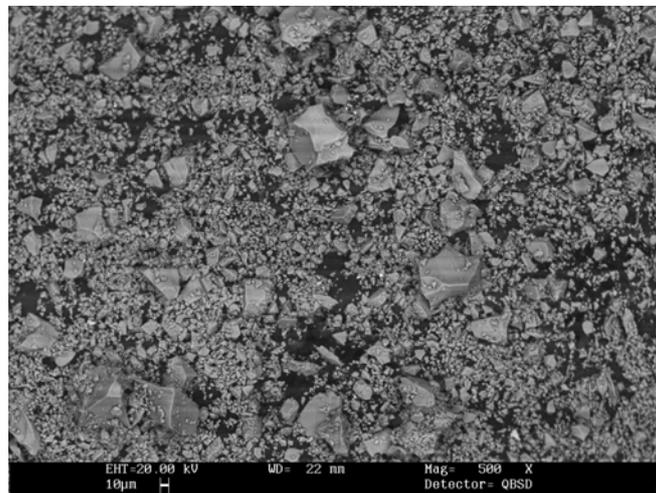


Figura 34. Micrografía de escoria de alto horno

La Figura 35 muestra una magnificación de la muestra de EGAH en la cual se puede definir con mayor claridad la distribución de tamaños de partícula del material.

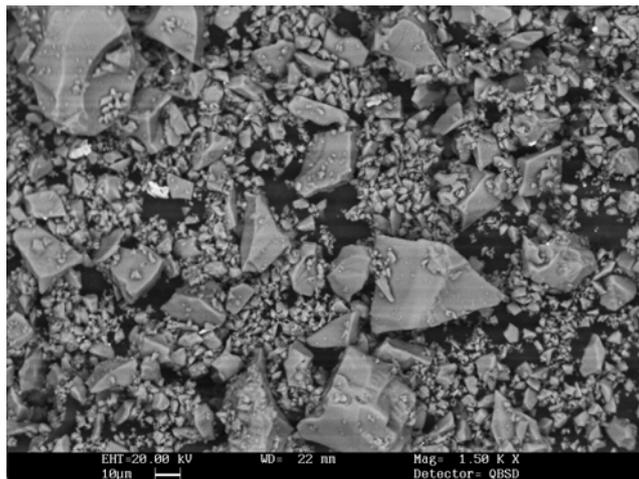


Figura 35. Micrografía de escoria de alto horno

4.2.4. Medición de finura de los materiales

Uno de los parámetros más significativos dentro de la caracterización de materiales es la determinación de la finura. Para determinar la finura de un material en polvo con tamaños de partícula muy pequeños como el cemento se utiliza la técnica de medición de finura Blaine. La Tabla 17 muestra los resultados obtenidos mediante esta técnica.

La densidad de los materiales fue medida mediante la utilización de la técnica del picnómetro.

Tabla 17. Resultados del análisis de la finura mediante Blaine

Material	Peso de la muestra (g)	Densidad (g/cm ³)	Blaine (cm ² /g)
CPO	3.12	3.22	5234
EGAH	3.12	3.13	4948
CV	3.12	2.19	4462
DG	3.12	2.18	6652

La finura del material es una variable de alta importancia ya que diversas investigaciones se han enfocado al análisis de cementos reemplazados considerando la finura de los materiales ⁸⁹. Se ha reportado que las finuras

más altas incrementan la reactividad de las especies involucradas, sin embargo, existe un compromiso entre las propiedades reológicas de las mezclas, (trabajabilidad – fluidez) y las propiedades mecánicas, debido a que a finuras mayores la trabajabilidad disminuye pero aumenta la resistencia a la compresión.

4.3 Resistencia a la compresión

4.3.1. Estimación de la cantidad de activador

Como se ha mencionado con anterioridad los materiales de reemplazo requieren de una activación alcalina para que puedan funcionar como ligantes. La EGAH tiene propiedades hidráulicas latentes y puede reaccionar con agua; sin embargo, pueden formarse capas densas ricas en sílice sobre los granos de escoria que impiden la reacción posterior con el agua⁹⁰, lo cual no ocurre con el DG y la CV ya que su comportamiento es diferente y requieren de un activador alcalino. Es importante considerar que debido a la variación química y mineralógica de cada material es difícil establecer condiciones de activación para cada aplicación específica.

Es por ello que primeramente se efectuó un balance de especies utilizando las reacciones de hidratación del cemento Portland, tomando en cuenta dos de las fases más importantes que generan portlandita (CH): alita y belita (ver Tabla 18). Se consideró como producto de hidratación a la tobermorita cuya composición es $C_5S_6H_9$ debido a que es una de las composiciones del gel C-S-H más aceptada.

Para alita:



Para belita:

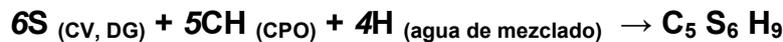


Tabla 18. Consideraciones iniciales

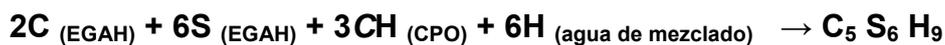
Masa total	Base 1500 g
Relacion a/s	0.5
Peso de H ₂ O	750 g
% C ₃ S	44.03%
% C ₂ S	16.14%
Composición de la EGAH (CaO)	35.66%
Composición de la CV (SiO ₂)	52.63%
Composición del DG (SiO ₂)	90%
Porcentaje de cemento	50%
Reemplazo EGAH	30%
Reemplazo CV	10%
Reemplazo DG	10%

Finalmente de acuerdo a las ecuaciones puzolánicas para la CV y DG, así como la ecuación de materiales hidráulicos latentes propuestas en la literatura fueron determinadas las cantidades de CH requerido para su activación.⁵⁰

CV y DG (reacción puzolánica)



EGAH (reacción de materiales hidráulicos latentes)



Posteriormente se efectuó la diferencia entre el CH producido por el cemento Portland y el requerido por las especies de reemplazo y se obtuvieron los resultados presentados en la Tabla 19

Tabla 19. Resultados del balance de CH producido y requerido

w CH producida (CPO) g	w CH requerido (CV,DG, EGAH) g
281.62	269

Teóricamente hasta este punto se puede afirmar que no es requerida una cantidad adicional de activador alcalino. En base a ello se efectuaron pruebas exploratorias que permitieron evaluar el comportamiento de los compósitos cementantes sin activadores alcalinos externos.

4.3.2. Pruebas preliminares

Las pruebas preliminares se realizaron tomando como base la composición 4 de la Tabla 7 (50% CPO, 30% EGAH, 10% CV y 10% DG) y fue evaluada la resistencia a la compresión a una edad de 7 días.

Tabla 20. Resultados de experimento 4, sin activación, con activación alcalina y el efecto de aditivo reductor de agua

Sin activador		Con activador		Con activador y superplastificante	
Prueba	Resistencia	Prueba	Resistencia	Prueba	Resistencia
Experimento 4	MPa	Experimento 4 Act. con (0.5 % CaOH)	MPa	Experimento 4 Act. con (0.5 % CaOH) 1% SP	MPa
1	20.36	1	24.37	1	18.75
2	19.49	2	19.26	2	18.61
Promedio	19.925	Promedio	21.81	Promedio	18.68

Como puede observarse en Tabla 20 sí existe diferencia cuando los compósitos fueron activados con los productos de hidratación del cemento y cuando se adicionó un activador externo. De acuerdo con los resultados preliminares obtenidos se pudo comprobar que los compósitos propuestos inicialmente requerían la utilización de un activador alcalino externo ya que el producido por el cemento Portland fue insuficiente debido a los altos niveles de reemplazo.

En gran número de investigaciones se menciona el uso de distintos activadores con resultados favorables, sin embargo los casos de estudio han sido con niveles de reemplazo menores al del presente trabajo y solo utilizando sistemas de hasta tres componentes: CPO, EGAH y CV ^{iError! Marcador no definido.,97}. Por lo que fue necesario explorar distintos activadores de los ya reportados y

proporciones tales que incrementen la resistencia mecánica del material. Se utilizaron 4 tipos de activadores NaOH, Na₂SiO₃, Na₂SO₄ y Na₂CO₃.

Para poder encontrar la combinación adecuada de activador alcalino de los compósitos propuestos se tomó como referencia las especies a activar de acuerdo al porcentaje de fase vítrea y posteriormente comenzar a variar las proporciones.

De acuerdo a los estudios realizados por Shi ^{¡Error! Marcador no definido.} y colaboradores así como un gran número de investigadores coinciden en que los mejores activadores alcalinos para compósitos cementantes son silicato de sodio e hidróxido de sodio siendo este último considerado de bajo desempeño en sistemas con escoria ^{¡Error! Marcador no definido.,⁹¹}; por lo que la investigación se centró en dichos activadores y es por ello que las muestras de estos casos fueron analizadas a edades más prolongadas. Se decidió efectuar algunos experimentos con sulfato de sodio el cual es un activador poco utilizado y que en algunas investigaciones se considera de buen desempeño. Los activadores alcalinos que son utilizados en la mayoría de las investigaciones no son materiales químicamente puros sino productos comerciales de nivel industrial, por lo cual se ha expresado el porcentaje de Na₂O equivalente al activador alcalino como se ha reportado en otras investigaciones ⁹², lo que además facilita la comparación entre el efecto de diferentes activadores, así como con otros trabajos experimentales.

4.4 Resultados de resistencia a la compresión en mezclas finales

La Tabla 21 a, b y c presentan los resultados de resistencia a la compresión (RC) obtenidos en pastas de cemento Portland puro y parcialmente reemplazado con CV, EGAH y DG, se indican además los tipos de activaciones realizadas. En estas tablas se muestran los resultados de la RC promedio de cuatro cubos ensayados a los periodos de hidratación de 3, 7, 14, 28 y 90 días. Adicionalmente las Figura 36, Figura 37 y Figura 38 presentan una comparación

de la resistencia a la compresión vs tiempo de curado de todos los sistemas evaluados.

Tabla 21. Resultados de resistencia a la compresión sistemas activados con a) silicato de sodio, b) hidróxido de sodio y c) sulfato de sodio

a)

Tiempo de hidratación	Sistemas 4 % Na ₂ O equivalente a silicato de sodio					
	CPO 100%	50CPO-50EGAH	50CPO-40EGAH-5CV-5DG	50CPO-35EGAH-10CV-5DG	50CPO-30EGAH-10CV-10DG	50CPO-25EGAH-15CV-10DG
3 Días	20.1	7.2	8.8	6.9	9.1	9.5
7 días	24.4	16.2	16.5	16.4	19.1	20.5
14 días	34.6	21.1	22.9	23	27.4	25.4
28 días	36.8	23.1	24.5	21.3	29.3	28.6
90 días	37.17	30.03	32.54	32.27	35.6	33.61

b)

Tiempo de hidratación	Sistemas 4 % Na ₂ O equivalente a hidróxido de sodio					
	CPO 100%	50CPO-50EGAH	50CPO-40EGAH-5CV-5DG	50CPO-35EGAH-10CV-5DG	50CPO-30EGAH-10CV-10DG	50CPO-25EGAH-15CV-10DG
3 Días	20.1	10.1	10.2	6.6	7.8	13
7 días	24.4	14.1	12.6	12.8	12	11.4
14 días	34.6	16.5	14.9	15.6	14.5	14.6
28 días	36.8	19.1	18.1	17.7	17.5	16.35
90 días	37.17	22.95	22.82	21.36	23.31	19.92

c)

Tiempo de hidratación	Sistemas 4 % Na ₂ O equivalente a sulfato de sodio			
	CPO 100%	50CPO-40EGAH-5CV-5DG	50CPO-30EGAH-10CV-10DG	50CPO-25EGAH-15CV-10DG
3 Días	20.1	16.1	13.1	12.3
7 días	24.4	27.2	23.6	22.1
14 días	34.6	32	29	27.1
28 días	36.8	39.25	35.19	34.31

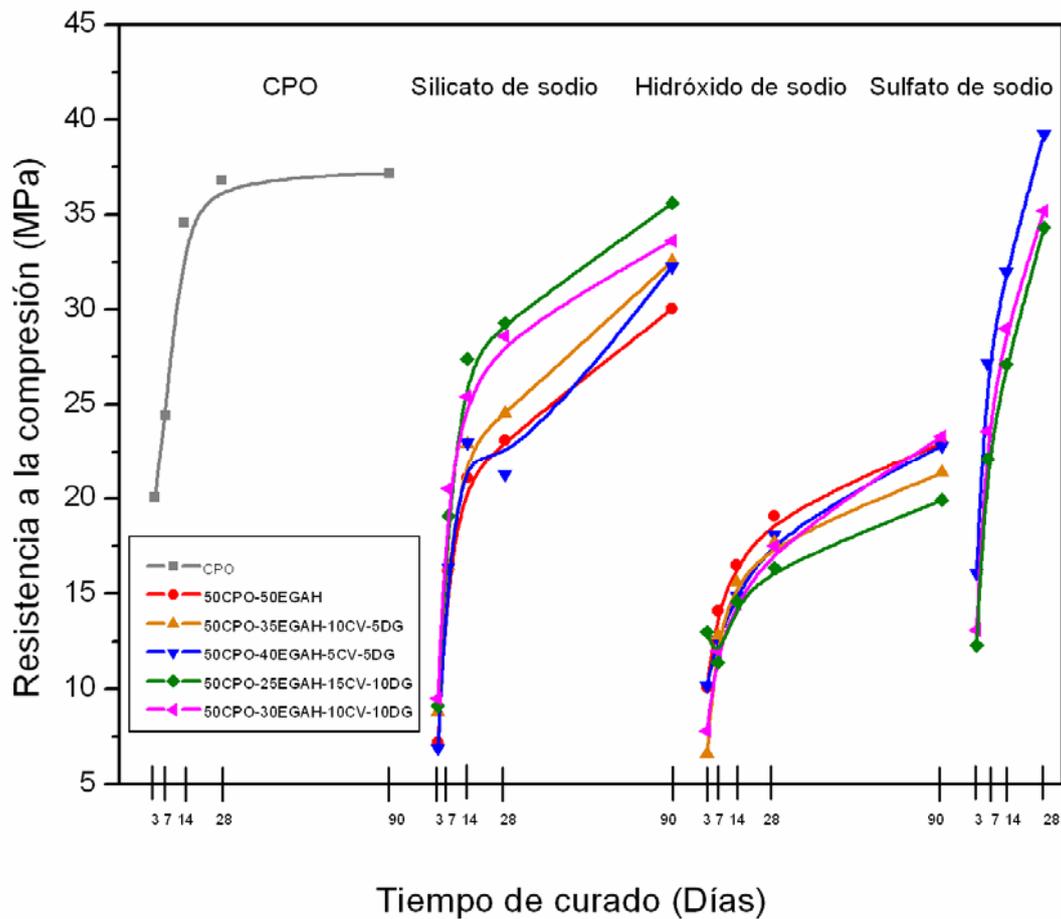


Figura 36. Resistencia a la compresión vs. tiempo de curado en días de compósitos activados con 4% Na₂O equivalente a SS, HN y SN.

La Figura 36 presenta los resultados de resistencia a la compresión de los compósitos cementantes activados con silicato de sodio (SS), hidróxido de sodio (HN) y sulfato de sodio (SN) comparados con el cemento Portland ordinario. Se puede observar que todos los cementos reemplazados poseen un incremento en la resistencia mucho más lento en las etapas iniciales (3-14 días) que el CPO lo cual es una característica de los cementos reemplazados con EGAH según afirma Barnett y colaboradores⁹³. Sin embargo los cementos activados con SS y SN cumplen con la especificación de resistencia para el tipo de cemento que se utilizó (30 MPa de resistencia a 28 días).

Al comparar estos resultados con los obtenidos para los compósitos activados con HN, se observa una clara diferencia. Se ha reportado que el HN actúa como retardante del CPO, además de que los activadores poseen una

característica de selectividad⁹⁴ la cual depende de la composición de los materiales utilizados y esto puede estar directamente relacionado con la disminución de la resistencia en dichos cementos. Shi y Day⁹⁴ indicaron que para cementos activados alcalinamente base EGAH existen importantes diferencias en la resistencia a la compresión entre la activación mediante HN y SS, así como con el tipo de EGAH, ya que para un tipo de escoria funcionó mejor el silicato y para la otra el NaOH confirmando la existencia de la selectividad de los activadores⁹⁴. En los casos de los cementos activados con HN ningún experimento alcanzó los 30 MPa de resistencia a la compresión.

De entre los experimentos realizados se observó que tres de ellos obtuvieron un comportamiento sobresaliente cuando fueron activados con 4% de Na₂O equivalente a SS (50CPO-40EGAH-5CV-5DG, 50CPO-30EGAH-10CV-10DG y 50CPO-25EGAH-15CV-10DG), por lo que se efectuó una nueva serie de mezclas utilizando otro activador alcalino reportado en la literatura, el sulfato de sodio (SN), del que se ha hecho menor mención debido a que puede presentar problemas inherentes a la naturaleza química del mismo^{Error! Marcador no definido.}. Uno de los mayores inconvenientes de utilizar SN es que al adicionar sulfatos a los sistemas cementantes puede promover la formación de fases dañinas en las pastas a edades tempranas y tardías (AF_t, AF_m y RAS). Es por lo anterior que los experimentos tratados con dicho activador fueron analizados hasta tiempos de hidratación de 28 días con la finalidad de observar si existían caídas de resistencia que indicaran la presencia de fases dañinas a corto plazo. En base a los resultados obtenidos, presentados en la Figura 36, se encontró una mejora muy significativa del comportamiento de los compósitos activados con SN ya que no solo cumplen con la resistencia mínima esperada a 28 días de un cemento ordinario sino que además superan al CPO probado en esta investigación ya que se encontraron incrementos de resistencia del orden del 7%, presentando mejores características que las activaciones con SS. Cabe decir que aunque los incrementos en resistencia con respecto al CPO probado no son muy grandes, si se compara con la resistencia esperada para el material de prueba según la especificación vigente⁸⁰ si hay un alto porcentaje de incremento. Los porcentajes de incremento en RC a 28 días para

los compósitos cementantes activados con SN con respecto a la resistencia de 30 MPa esperada para un tipo de cemento ordinario para el sistema 50CPO-40EGAH-5CV-5DG fueron de 30.8%, para 50CPO-30EGAH-10CV-10DG fue de 17.3 y finalmente para 50CPO-25EGAH-15CV-10DG se tuvo 14.4%.

Se encontró que al incrementar la proporción de CV en los sistemas activados con SS existe una disminución de la resistencia a la compresión de los compósitos resultado de una falta de interacción de dicho material con los activadores alcalinos. Altas proporciones de EGAH y DG provocaron también una disminución de la resistencia, sin embargo cuando se llegó a una proporción intermedia (50CPO-25EGAH-15CV-10DG) se obtuvieron las mejores propiedades mecánicas.

Por el contrario en los sistemas activados con NS existe una evidente mejora en las propiedades de los compósitos cuando se tienen proporciones de EGAH altas y CV y DG bajas, observándose un posible efecto rellenedor en el caso de la CV y de sitios de nucleación por su tamaño de partícula nanométrico para el DG logrando así una matriz de productos de hidratación más densos y resistentes.

Con la finalidad de maximizar la resistencia de los compósitos cementantes así como de evaluar el efecto de la cantidad de activador, se incrementó el porcentaje de Na₂O equivalente a 7% (ver Figura 37).

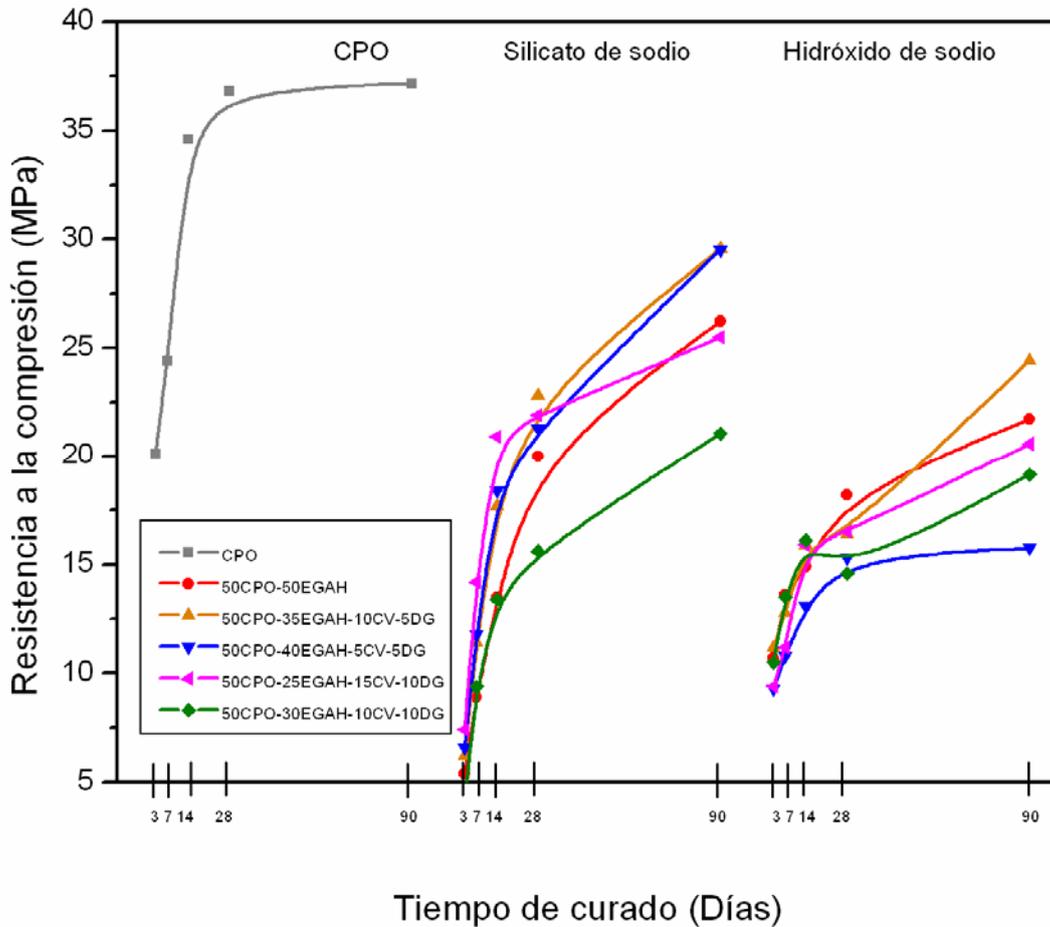


Figura 37. Gráfica de resistencia a la compresión vs. tiempo de curado en días de composites activados con 7% Na₂O equivalente a HN y SS.

Como ya se ha mencionado, para los materiales de reemplazo el HN y SS actúan como activadores sin embargo para el CPO funcionan como retardantes. Se sabe que los aditivos retardantes son efectivos a bajas concentraciones (max. 2% en peso con respecto al ligante) ya que de exceder los límites permisibles pueden provocar un fraguado indefinido y un detrimento significativo en la resistencia⁴⁹.

En la Figura 37 se aprecia un ligero incremento en la resistencia de algunos cementos parcialmente reemplazados con respecto al CPO puro, pero aún deficiente incluso a edades tardías lo que se sugiere que los activadores podrían estar atacando las partículas de CPO lo que repercute en los materiales de reemplazo que no cuentan con la cantidad de activador necesario. Se ha reportado que las activaciones con HN producen niveles de

resistencia superiores al CPO a tiempos de hidratación cortos⁹⁵; sin embargo en esta investigación no se encontró este fenómeno, ya que se presentó la formación de fases dañinas en presencia de los activadores, que se discutirá más adelante en la sección de microscopía electrónica de barrido. Los sistemas activados con SS presentan un comportamiento muy distinto al HN ya que las resistencias mejoran notablemente.

En este caso existe una mejor interacción de los sistemas activados con SS cuando se tienen proporciones más altas de EGAH; se aprecia además, que altos porcentajes de CV y DG disminuyen el desarrollo de la resistencia. El efecto del HN no resultó benéfico en los sistemas evaluados ya que no existió una mejora significativa de la resistencia aún a largos edades tardías, siendo mayormente afectados los sistemas que contenían altos porcentajes de CV y DG, debido a que en el caso de la CV no existe interacción aparente con el activador y el DG formó fases de diferente composición al C-S-H.

Como se ha visto, la proporción y el tipo de activador juegan un papel esencial en el desarrollo de resistencia a la compresión de los sistemas cementantes activados alcalinamente, sin embargo; se exploraron formulaciones con reemplazos del 30% sin activación alcalina externa con la finalidad de evaluar el comportamiento de los sistemas: 70CPO-30EGAH, 70CPO-10EGAH-10CV-10DG y 70CPO-20EGAH-10DG. Estos resultados se presentan en la Tabla 22 .

Tabla 22. Resultados de resistencia a la compresión sistemas sin activación externa

Tiempo de hidratación	Sistemas sin activador alcalino			
	CPO 100%	70CPO-20EGAH-0CV-10DG	70CPO-10EGAH-10CV-10DG	70CPO-30EGAH-0CV-0DG
3 Días	20.1	25.4	25.21	18.6
7 días	24.4	31.7	29.12	21.8
14 días	34.6	34.2	35	24.8
28 días	36.8	40.65	39.65	30.6

Los resultados de la resistencia a la compresión obtenidos del sistema 70%CPO-30%EGAH al menos hasta los 28 días de hidratación mostraron

valores relativamente bajos en comparación del cemento portland como se aprecia en la Figura 38, esto se debe a que la EGAH reacciona lentamente, como se ha reportado en otras investigaciones^{2,4,Error! Marcador no definido.}; una característica básica de la EGAH es que mejora significativamente la resistencia a la compresión de los compósitos a edades tardías lo cual también es evidente en la curva de dicho sistema, por lo que se espera que la resistencia se vea mejorada a mayores tiempos de hidratación. Aún cuando la velocidad de desarrollo de resistencia de estos sistemas es baja se logra alcanzar el mínimo de resistencia requerido a 28 días para el tipo de cemento empleado.

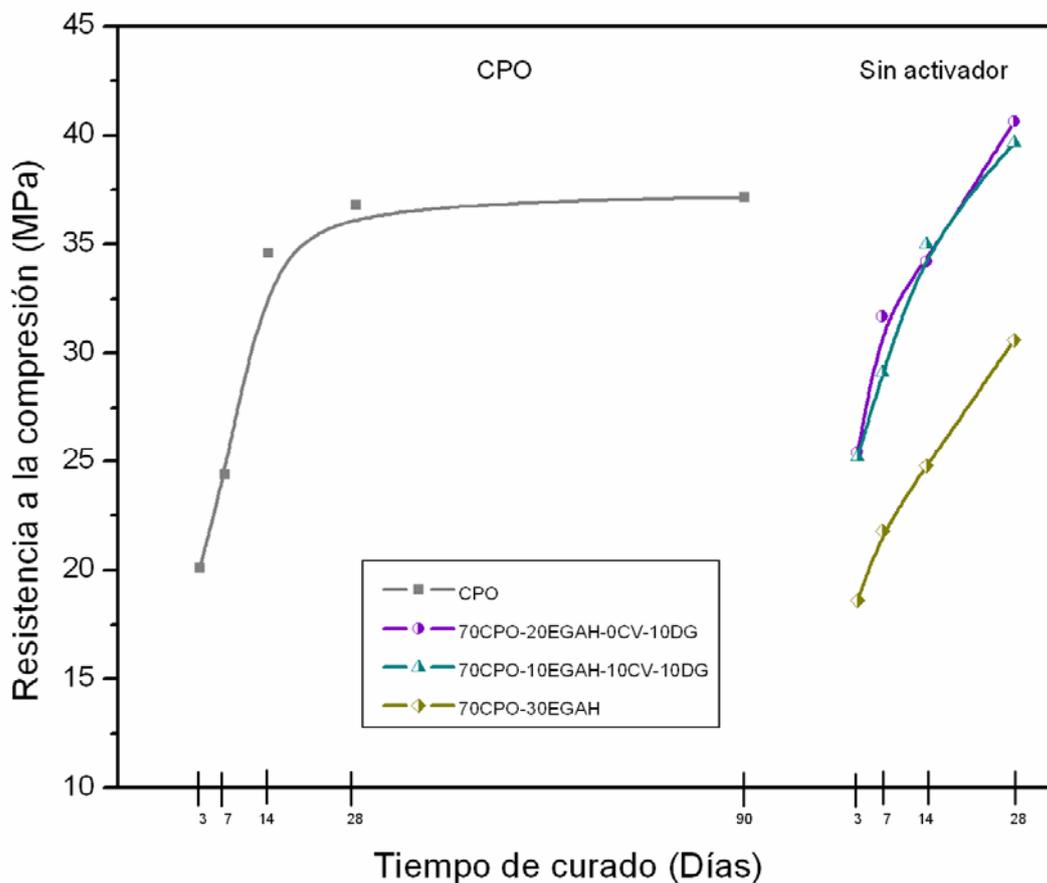


Figura 38. Gráfica de resistencia a la compresión vs. tiempo de curado en días para compósitos reemplazados al 30% sin activación.

Los dos sistemas restantes evaluados, 70CPO-10EGAH-10CV-10DG y 70CPO-20EGAH-10DG presentan una mejora significativa en la resistencia a la compresión de hasta un 7.75 % y 10% mayor respectivamente a 28 días, comparada con la obtenida en el material de referencia (CPO). Si se expresan

los resultados al igual que en el caso de los sistemas activados con SN comparados con la especificación a 28 días para un CPO se tiene que el sistema 70CPO-10EGAH-10CV-10DG incrementó la resistencia 32.16% y el sistema 70CPO-20EGAH-10DG 35.5%. Lo anterior se atribuye al comportamiento puzolánico tanto del DG y al hidráulico latente de la EGAH. Se ha reportado que las partículas puzolánicas pueden actuar como sitios de nucleación promoviendo la formación del gel C-S-H, así como densificación de la matriz cementante y reducción de la porosidad (efecto microrellenador), además de mejorar la fluidez mediante el efecto de la CV, lo que limita la porosidad^{78, 79}.

4.5 Caracterización de productos de hidratación

Los resultados que a continuación se presentan corresponden a análisis de los productos de hidratación de los sistemas evaluados anteriormente, donde se discutirán las reacciones que se llevaron a cabo durante la hidratación de los distintos materiales cementantes.

4.5.1 Difracción de rayos X (DRX)

En esta sección se presentan los resultados de difracción de rayos X (DRX) de las muestras de cemento portland puro y de los cementos compósitos que mostraron las mejores propiedades mecánicas y en los que se obtuvieron valores relativamente bajos. Los patrones para el cemento puro y los cementos compuestos corresponden a 3 y 90 días de hidratación, excepto para los cementos compuestos sin activación y los activados con Na_2SO_4 donde se presentan los resultados de 3 y 28 días.

En el patrón de difracción de la Figura 39 se observa el material de referencia (CPO) en el cual se aprecian las principales fases de un cemento compuesto alita, belita, ferrita, yeso, calcita, así como algunos de los productos de hidratación, que incluyeron portlandita (CH) y etringita. Cabe mencionar que es notable el incremento de la intensidad de las reflexiones del CH con el tiempo de curado (especialmente a 17° , su reflexión principal), así como la reducción de las fases principales del cemento alita y belita, lo que evidencia la hidratación del CPO.

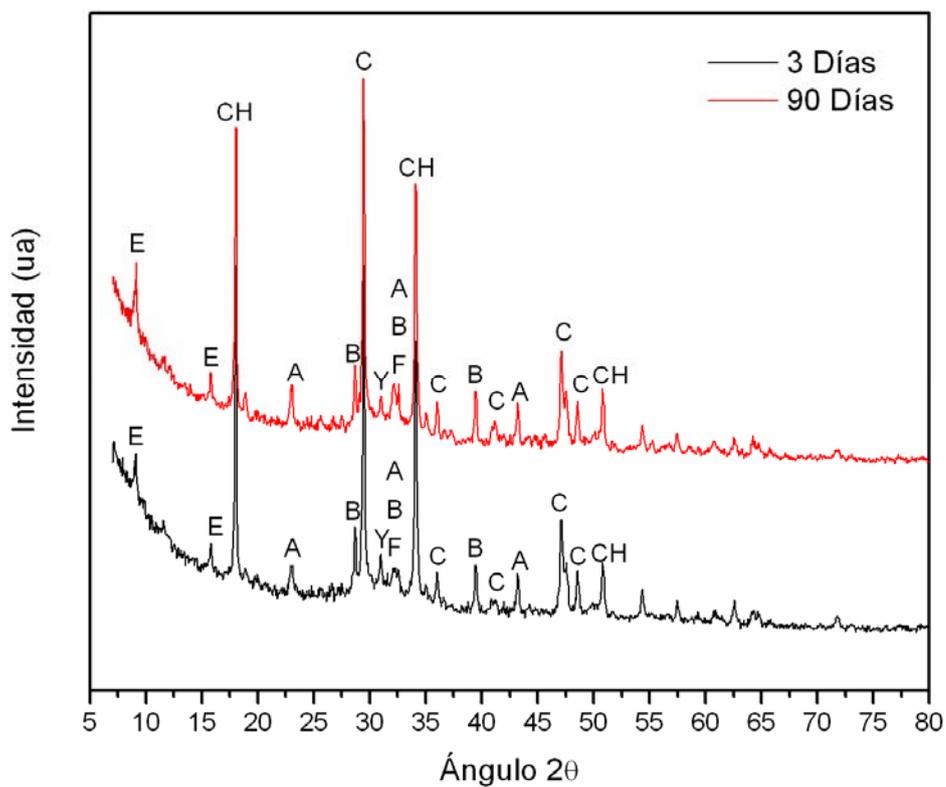


Figura 39. Patrón de difracción del CPO curado a 3 y 90 días (E=etringita, CH=portlandita, A=alita, B=belita, F=ferrita, Y=yeso y C=calcita)

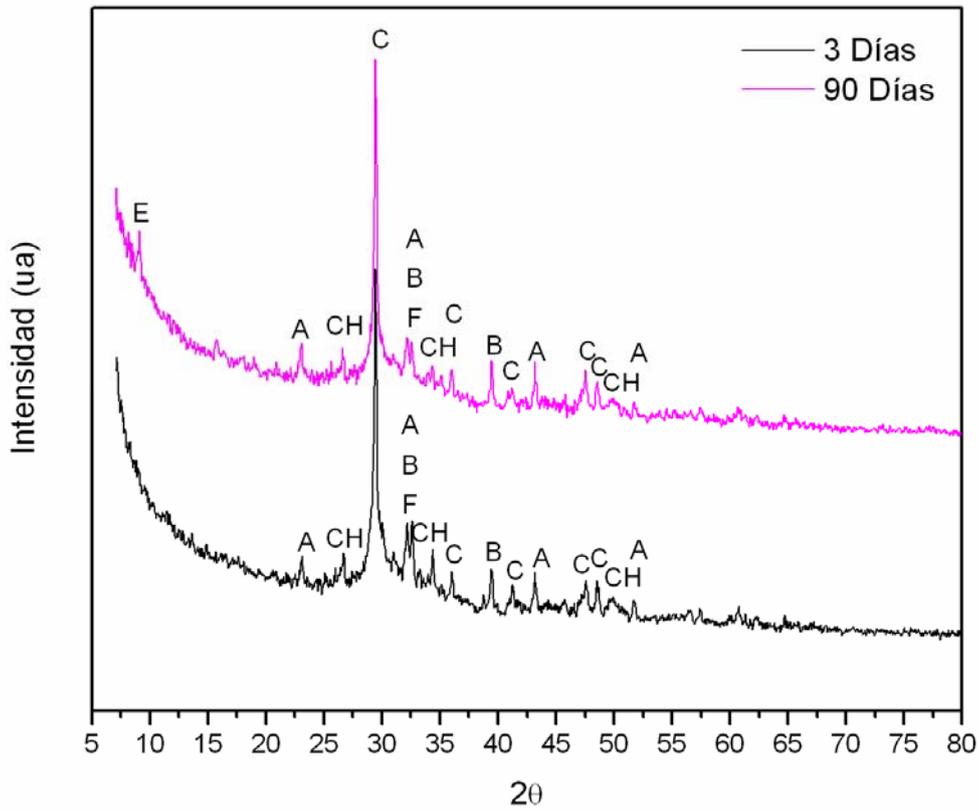


Figura 40. Patrón de difracción del sistema 50CPO-30EGAH-10CV-10DG, 4% Na₂O equivalente de SS curado a 3 y 90 días

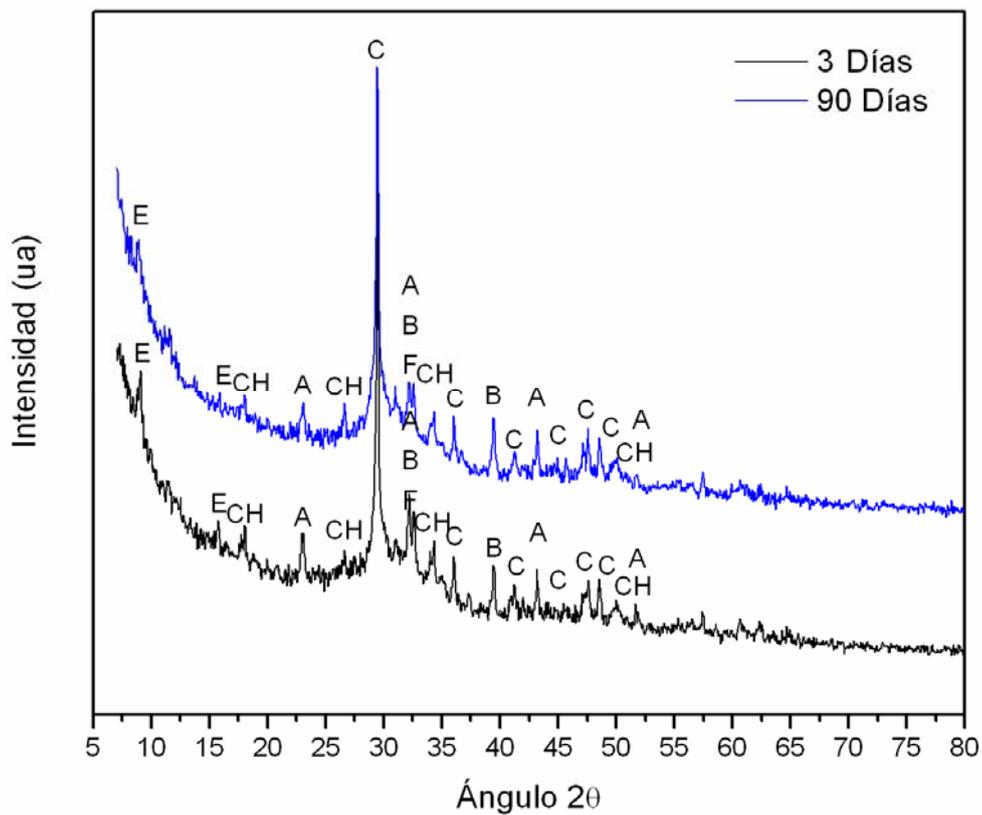


Figura 41. Patrón de difracción del sistema 50CPO-40EGAH-5CV-5DG, 4% Na₂O equivalente de SS curado a 3 y 90 días

Las Figuras 40 y 41 corresponden a los patrones de DRX de dos muestras activadas con SS con distintas proporciones de materiales cementantes, las cuales se seleccionaron debido a que muestran mayor resistencia a la compresión. Al comparar los resultados de ambas muestras pueden observarse ciertas diferencias, tal es el caso de la reflexión de la fase portlandita que en la Figura 40 se observa de menor intensidad respecto a la Figura 41 lo cual puede ser debido al comportamiento puzolánico del DG y de la CV que se ha reportado previamente^{61,62,63,77} ya que en el primer caso existe una mayor proporción de los mencionados materiales y una lenta reactividad de la EGAH que fue evidenciado en los resultados de RC menores para el caso del uso de únicamente escoria (Figura 44). En el segundo caso puede decirse que el comportamiento puzolánico se produjo en menor medida y además de acuerdo a Scrivener⁹⁶ y Fernandez-Jimenez⁹⁷ la EGAH posee una mayor afinidad por el activador de SS que por el CH producido por el CPO.

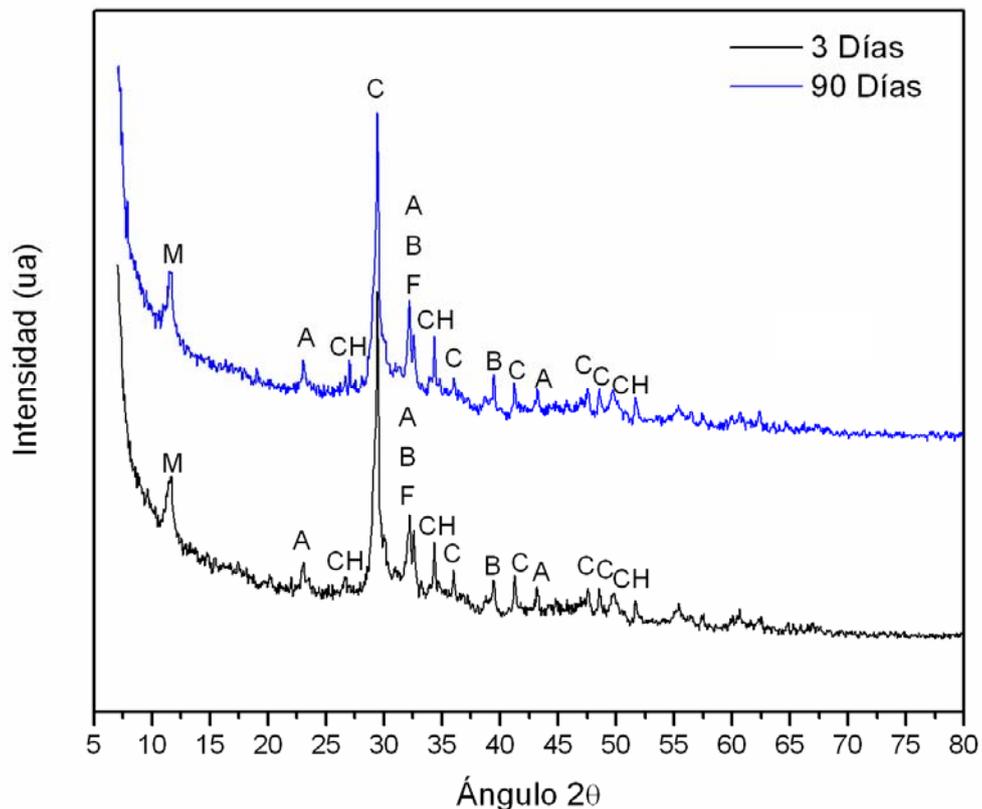


Figura 42. Patrón de difracción del sistema 50CPO-40EGAH-5CV-5DG, 7% Na₂O equivalente de HN curado a 3 y 90 días (M=monosulfato)

Algo a resaltar es que en ambos casos existe la fase etringita, encontrándose reflexiones de menor intensidad de la misma y puede ser debida a la

hidratación del cemento y a las reacciones de la escoria por los sulfatos y aluminatos presentes.

Como se mencionó anteriormente, uno de los objetivos del presente trabajo fue el de evaluar y analizar el efecto de distintos activadores alcalinos, por lo que a continuación se presentan los resultados de DRX de los experimentos activados con HN.

Las muestras que presentaron las propiedades mecánicas menos atractivas fueron las correspondientes a los sistemas activados con HN, por lo que es importante determinar el efecto de este activador y su interacción con los materiales empleados. La Figura 42 presenta los patrones de DRX para el sistema 50CPO, 40EGAH, 5DG y 5CV activada con 7% de Na₂O equivalente de HN. Según investigaciones de Scrivener⁹⁶ y Fernandez-Jimenez⁹⁷ entre otros, que han utilizado distintos activadores alcalinos en sistemas cementantes con altos contenidos de EGAH han encontrado que particularmente el activador menos efectivo en tales sistemas es el HN lo cual concuerda con los resultados obtenidos en el presente trabajo. Una de las razones aparentes que determinaron el efecto de dicho activador es que el HN actúa como aditivo retardante de la hidratación del cemento, además a niveles muy altos provoca un retraso indefinido. Lo anterior se puede corroborar considerando que las intensidades de las reflexiones de CH producidas por la hidratación del CPO disminuyen por lo que se interpreta que el CPO no se hidrató completamente aunado al efecto de dilución causado por los materiales de reemplazo. Al existir una interacción nociva entre el activador externo (HN) y el CPO se puede esperar que no exista ninguna relación del HN con los materiales de reemplazo.

Los sistemas en los que se utilizó como activador alcalino SN tuvieron las mejores resistencias, incluso fueron superiores a las del CPO. El SN es un excelente activador alcalino sin embargo, su principal desventaja es que al tener SO₄ puede provocar la formación de fases dañinas en el cemento. En la Figura 43 se observa el patrón de difracción de las muestras activadas con SN que presentaron las mejores propiedades mecánicas.

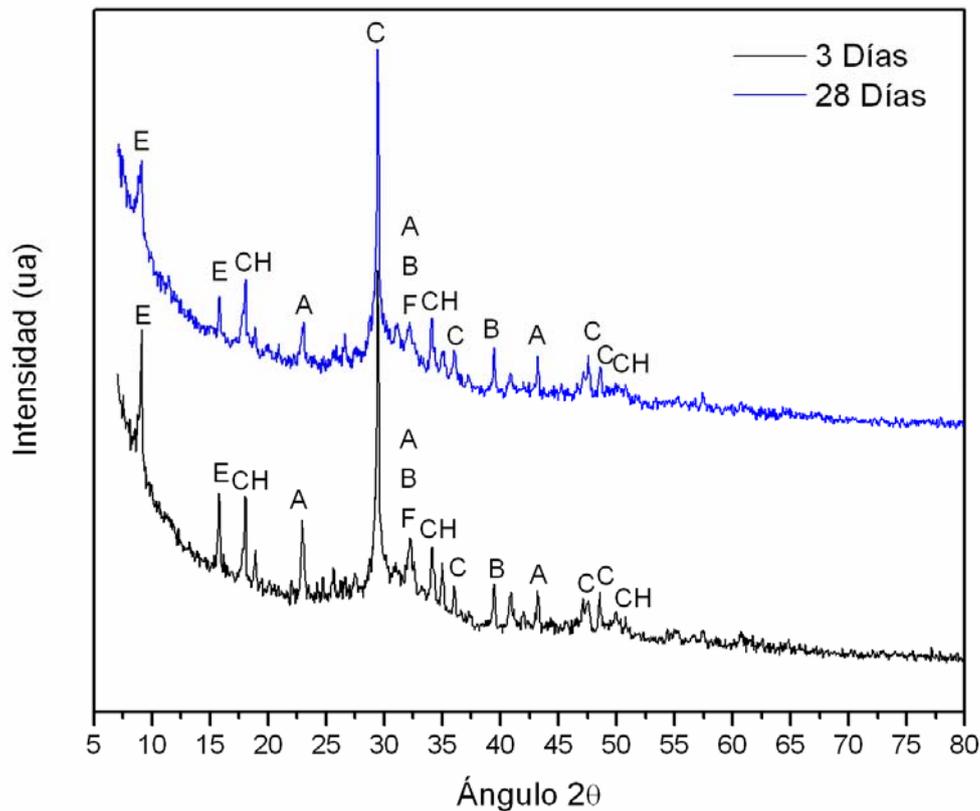


Figura 43. Patrón de difracción del sistema 50CPO-40EGAH-5CV-5DG, 4% Na₂O equivalente de SN curado a 3 y 28 días

Una característica importante que puede observarse es la presencia de etringita con una reflexión de mayor intensidad a la presentada por el CPO a 3 días, sin embargo, cuando esta fase actúa de forma dañina, incrementa su concentración con el tiempo de curado, lo cual no se observa en la Figura 43, ya que las reflexiones correspondientes a esta fase disminuyen su intensidad a 28 días de hidratación. Es un resultado congruente con los resultados de RC ya que es a edades tardías cuando las resistencias incrementan de forma muy importante. Se aprecia también una ligera disminución del CH lo que puede ser un indicativo de la actividad puzolánica de la CV o del DG.

Como se describió previamente, se realizó también una exploración con niveles de reemplazos menores y sin utilizar activador alcalino, para conocer su puzolanicidad y el efecto de cada uno de ellos en la hidratación del cemento.

La Figura 44 muestra el patrón de difracción del sistema 70CPO-30EGAH el cual mostró las propiedades más bajas de todos los sistemas sin activación. Se ha reportado que los sistemas con EGAH presentan una mejoría en las propiedades mecánicas a tiempos de hidratación largos, ya que necesitan que el cemento haya reaccionado para comenzar su hidratación⁹⁸.

Como se indicó anteriormente en presencia de escoria se observa la formación de etringita, que se presenta debido al azufre contenido en la escoria y en el CPO. Además en los patrones de DRX no existe un evidente consumo de CH lo que sugiere que al menos hasta los 28 días de curado la EGAH no presentó una reacción de hidratación como las descritas en la sección 2.7.2.4 (ver pag. 33).

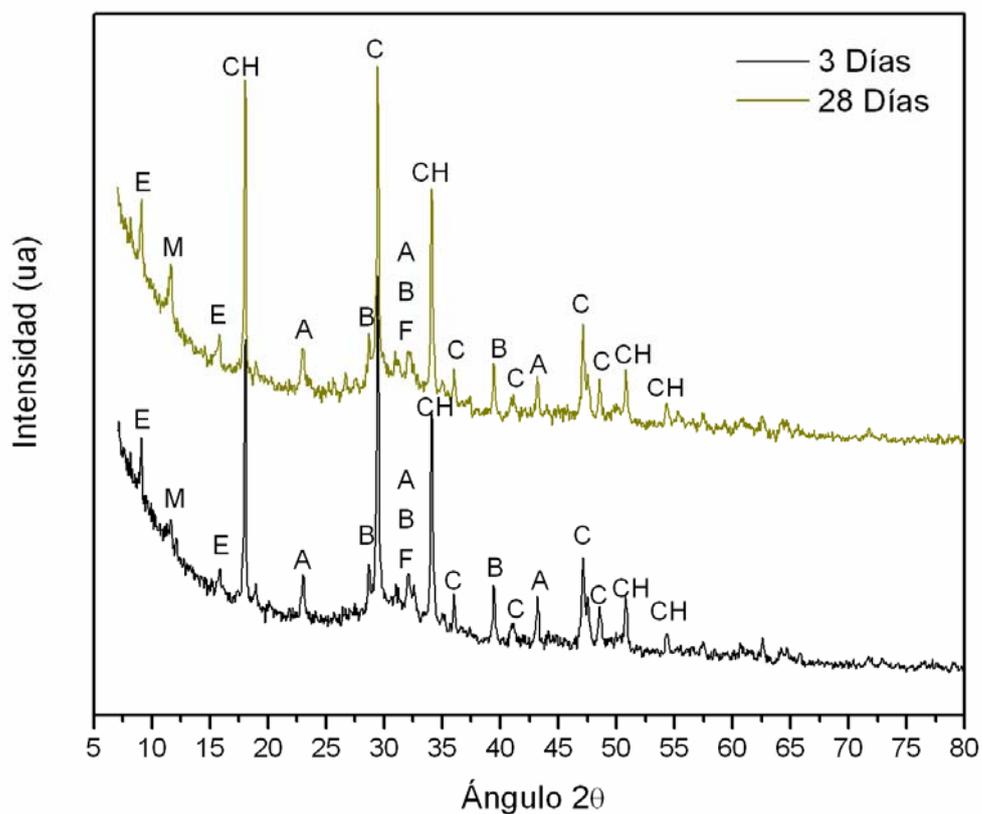


Figura 44. Patrón de difracción del sistema 70% CPO - 30%EGAH, sin activador curado a 3 y 28 días

El sistema 70CPO-20EGAH-10DG sin activador fue en el que se obtuvieron las mejores propiedades mecánicas de los cementos compuestos estudiados, sus

patrones de DRX se presentan en la Figura 45. En estos patrones se observa la presencia de AF_t a edades tempranas y su desaparición a edades tardías; Lee⁹⁹, Shi y Day¹⁰⁰ y Wu y Naik¹⁰¹ encontraron que debido a la capacidad de dicha fase de incrementar su volumen hasta un 160% ocurre un efecto benéfico, ya que densifica la matriz incrementando la RC de los sistemas, aunado al efecto microrellenador del DG y de la CV. Así mismo se comprueba el consumo de CH el cual actúa como activador para las especies de reemplazo. De acuerdo a las investigaciones de Escalante, L. Y. Gómez⁶¹, De León Malacara⁶² y C. A. Íñiguez⁶³ el DG tiene la característica de actuar como sitios de nucleación debido a su tamaño de partícula tan pequeño y a su actividad puzolánica promoviendo la formación de nuevo gel C-S-H lo que beneficia altamente el desempeño del sistema.

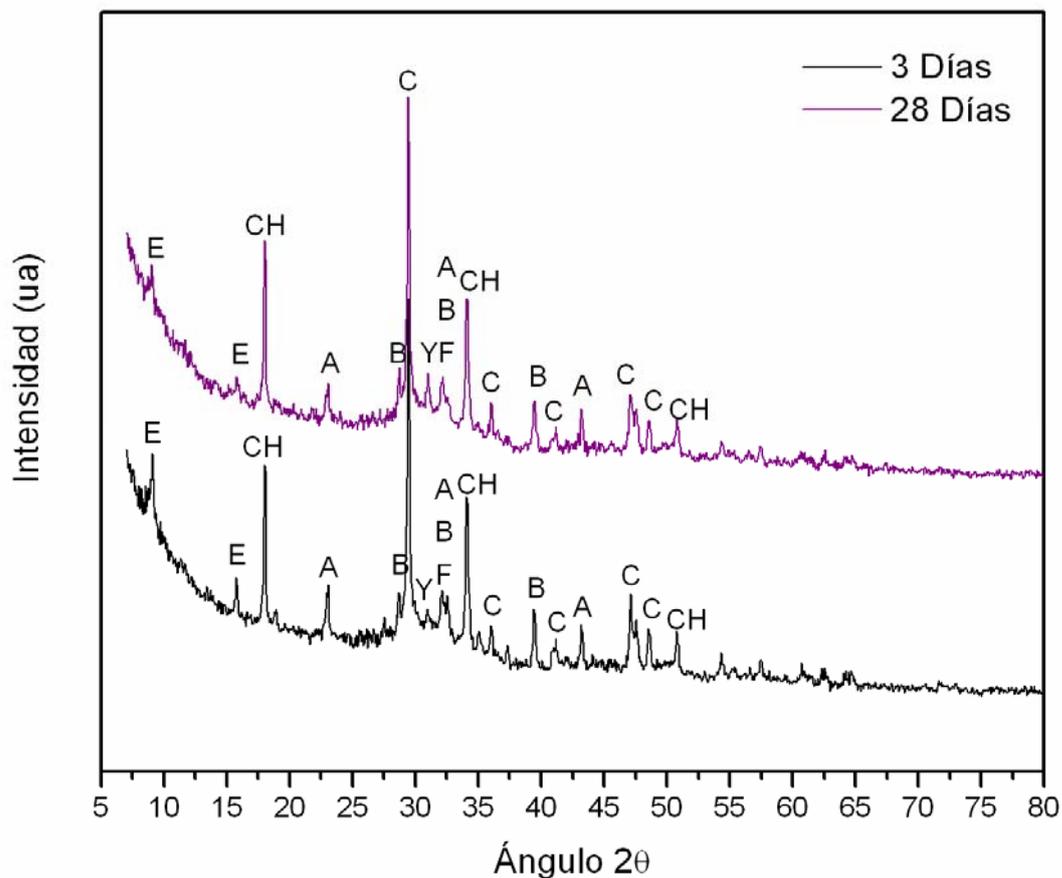


Figura 45. Patrón de difracción de 70% CPO - 20% EGAH -10% DG, sin activador a 3 y 28 días

4.5.2 Análisis térmogravimétrico

En esta sección se discuten las curvas obtenidas mediante Análisis Termogravimétrico (ATG) de las muestras de cemento puro y cementos compósitos sin activación y activados con SS, HN y SN, curados por 28 y 90 días. En las curvas de ATG (Figuras 46 a la48) de cemento portland puro y cementos compósitos se pueden observar tres zonas de gran importancia, aunque en algunos casos se presentan otras secciones. Existe una zona a 200°C donde se presenta la pérdida de agua libre y la descomposición de algunas fases de hidratación como AF_t , AF_m y C-S-H, Posteriormente se observa la pérdida de peso entre 400-550°C que corresponde al proceso de deshidroxilación del CH y finalmente la descarbonatación de la caliza del CPO a 600-800°C.

De esta forma, el análisis termogravimétrico permite conocer el efecto puzolánico del DG y la CV a través del consumo de CH (portlandita). La cantidad de CH presente en los diferentes sistemas puede ser interpretada como un indicador de la reacción puzolánica que generan los materiales de reemplazo utilizados lo cual fue corroborado mediante DRX, sin embargo, en la sección anterior se observó una disminución de las reacciones de hidratación del CPO, y por tanto una disminución en la cantidad de CH, en presencia de HN, lo que debe ser considerado al evaluar los resultados de ATG. En la Figura 46 se presentan las curvas de ATG de los sistemas activados con SS que mostraron las mejores resistencias a la compresión; se incluye también un sistema activado con NH que presentó los menores valores de resistencia, comparados con el cemento portland.

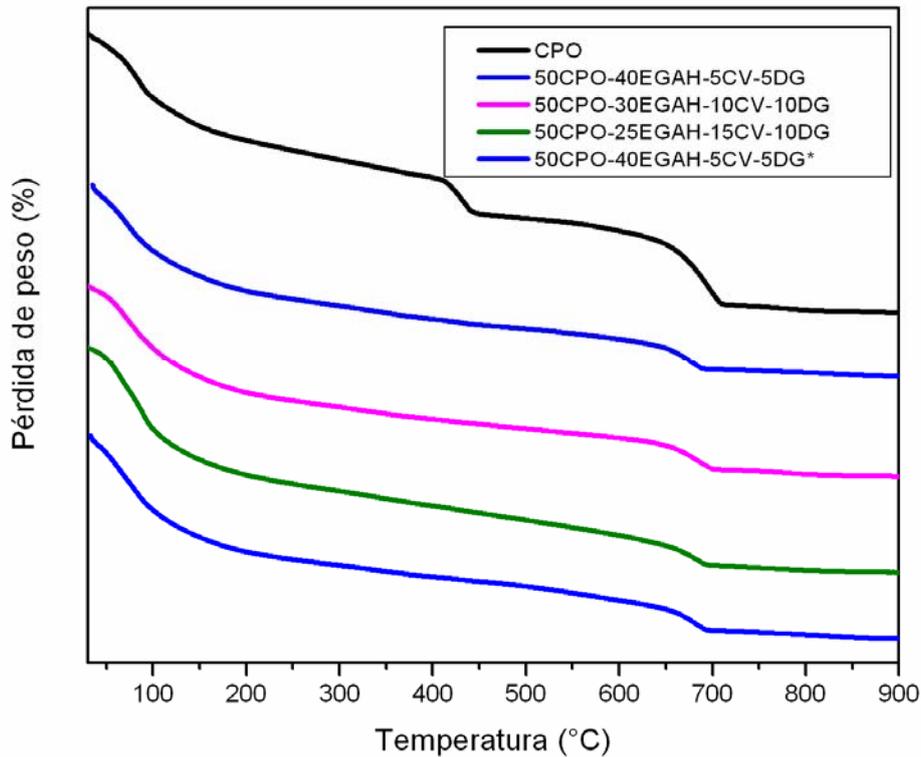


Figura 46. Curvas de ATG de los sistemas activados con 4% Na_2O equivalente a SS y HN* curados por 90 días.

En base a los resultados obtenidos se observa una gran diferencia entre la pérdida en peso en la región correspondiente a la deshidroxilación del CH entre el CPO y los cementos compósitos lo que evidencia el consumo del CH por los materiales de reemplazo.

La Figura 47 corresponde a las curvas de ATG para los sistemas activados con SN, donde al igual que en la figura anterior, puede apreciarse un evidente pérdida de peso debido a la deshidroxilación de CH especialmente en los sistemas 50CPO-40EGAH-5CV-5DG y 50CPO-30EGAH-10CV-10DG en comparación con el cemento puro.

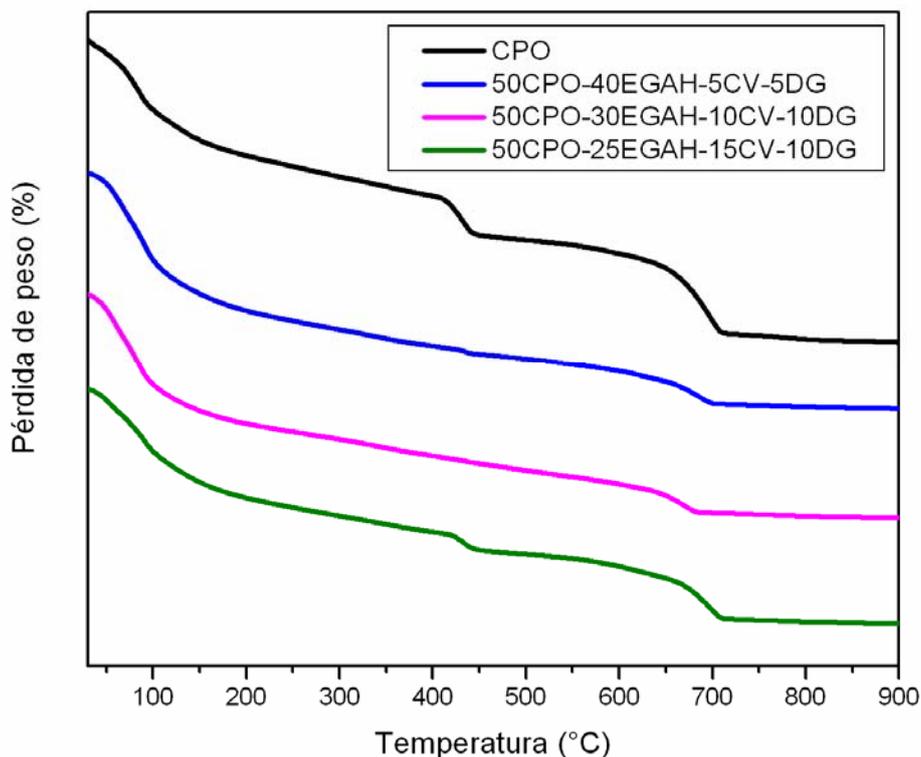


Figura 47. Curvas de ATG de los sistemas activados con 4% Na_2O equivalente a SN curados por 28 días.

En la Figura 47 también puede observarse que el sistema 50CPO-25EGAH-15CV-10DG exhibe un menor consumo de CH, esto puede ser debido al alto contenido de CV que presenta una menor actividad puzolánica a cortos periodos de hidratación. Este fenómeno se corroboró mediante microscopía electrónica de barrido (ver pag. 115). Para este último sistema también se presenta más pronunciada la zona de descarbonatación de la caliza proveniente del cemento y de la CV.

En el caso de los sistemas no activados (Figura 48) se puede observar que para el sistema 70CPO-30EGAH no se consumió el CH; que puede ser debido al efecto de dilución por la menor cantidad de CPO que lo produzca, ya que mediante DRX se encontró su presencia.

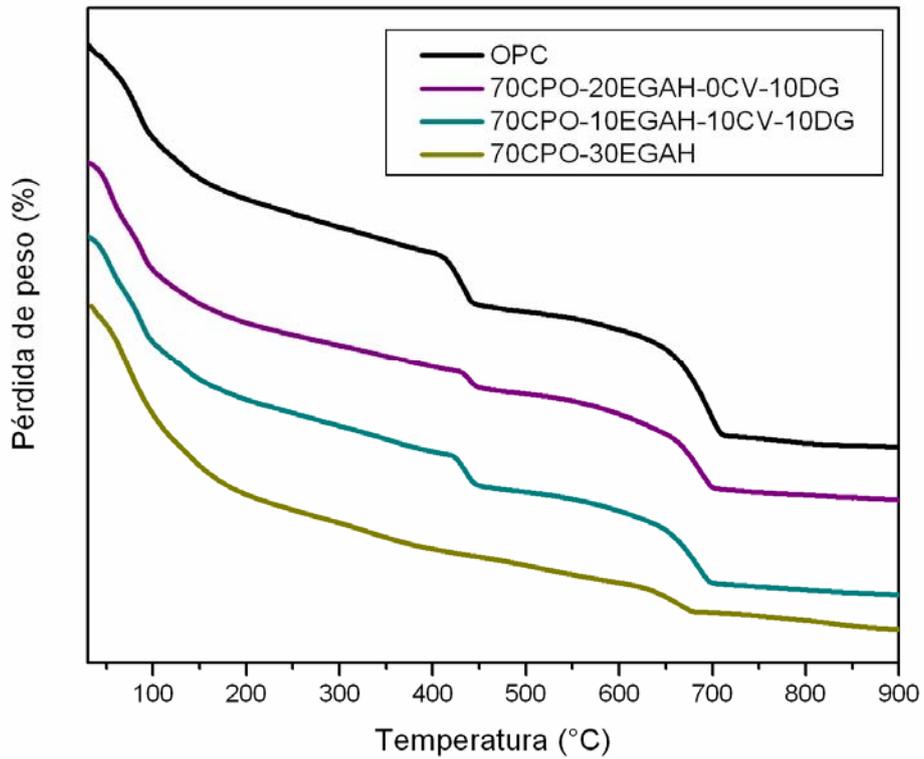


Figura 48. Curvas de ATG de los sistemas no activados curados por 28 días.

En los sistemas con y sin CV se observó también un notable consumo de CH que probablemente aumentará con el tiempo de curado, evidenciando el efecto puzolánico de los materiales de reemplazo.

4.5.3 Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier

Mediante espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier se efectuó la detección de enlaces químicos entre las especies involucradas en las mezclas de los compósitos cementantes.

Los sistemas analizados fueron seleccionados de acuerdo a su importancia con respecto a la RC que presentaron y corresponden a los activados con SS, NH, NS y sin activación alcalina externa (ver Figura 49).

En la Figura 49 se muestran los resultados obtenidos de la técnica de FT-IR para los compósitos estudiados en el presente trabajo activados alcalinamente así como los experimentos de bajo nivel de reemplazo (30%) los cuales no fueron activados externamente y comparados con el CPO.

Las bandas de absorción presentes en los espectros fueron identificados de acuerdo a la Tabla 11 presentada en la sección experimental.

1. Se identificaron los enlaces O-H ($3663-3200\text{ cm}^{-1}$) los cuales corresponden al agua de combinación agregada durante el mezclado que dio origen a la formación de los productos de hidratación de los compósitos cementantes.
2. Se encontró así mismo la presencia de CaCO_3 (1528 cm^{-1}) tanto en el CPO como en los compósitos cementantes, siendo esto un indicio de la presencia de álcalis durante el procesamiento del cemento. Así mismo este compuesto promueve la activación alcalina de los materiales de reemplazo como puede apreciarse en los espectros de los compósitos que tienen una menor intensidad.
3. Las bandas de absorción de los enlaces identificados que corresponden a los silicatos y aluminosilicatos ($1057-1158-731\text{ cm}^{-1}$) pertenecen a los materiales de reemplazo los cuales no experimentaron ninguna

interacción aparente con los activadores que fueron adicionados. Se observa una disminución en la intensidad de estas bandas en los experimentos que mostraron las mejores resistencias a la compresión lo cual indica la interacción de las materias primas para formar productos de hidratación.

4. Las bandas de absorción ubicadas en 882 cm^{-1} se pueden relacionar a los productos de reacción de los materiales hidratados específicamente el gel de reacción C-S-H responsable del desarrollo de la resistencia de los compósitos tratados.

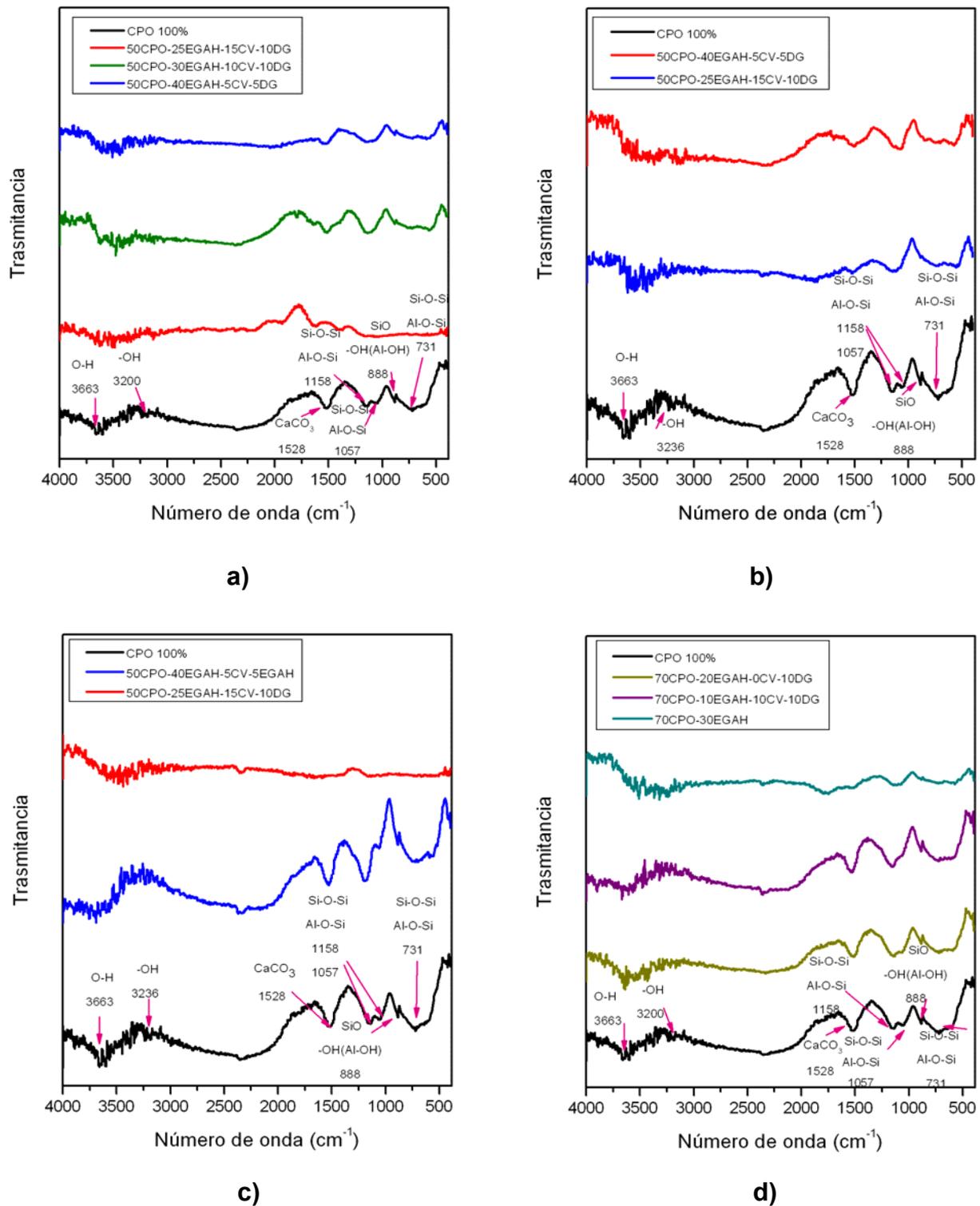


Figura 49. Espectros de infrarrojo: a) 4% Na₂O eq. a silicato de sodio, b) 4% Na₂O equivalente a sulfato de sodio, c) 7% Na₂O equivalente a hidróxido de sodio, d) Sin activador externo

4.5.4 Microscopía electrónica de barrido

Para realizar este análisis se utilizaron imágenes por electrones retrodispersados (IERD) que permiten evaluar el contraste composicional y facilitan la identificación de fases en materiales cementantes, de esta forma se pueden observar en orden ascendente de brillantez: poros (P), productos de hidratación internos (PI) y externos (PE), ceniza volante (CV), escoria de alto horno (EGAH), desecho geotérmico (DG), carbonato de calcio (CC), hidróxido de calcio (CH) y granos de cemento anhidro (CA). Se obtuvieron IERD a magnificaciones de 500 y 1000 X para la identificación de algunas de las fases más comunes en pastas de cemento Portland. Se identifican además los materiales de reemplazo en la Figura 50 y 51.

Las micrografías que se presentan corresponden a muestras de cemento puro y parcialmente reemplazado curados durante 28 y 90 días como se resume en la Tabla 26. Las muestras fueron cuidadosamente seleccionadas y obtenidas según se describe en la pag. 75 del desarrollo experimental. Se eligieron las muestras de los sistemas cementantes de acuerdo a su representatividad dependiendo del tipo y cantidad de activador alcalino y de los resultados de resistencia a la compresión.

Tabla 23. Sistemas analizados mediante la técnica de MEB

Sistema	Activador alcalino	Periodo de hidratación
CPO 100%	-	90 días
50CPO-30EGAH-10CV-10DG	4% Na ₂ O equivalente a SS	90 días
50CPO-40EGAH-5CV-5DG	4% Na ₂ O equivalente a SN	28 días
50CPO-25EGAH-15CV-10DG	7% Na ₂ O equivalente a NH	90 días
70CPO-10EGAH-10CV-10DG	Sin activador externo	28 días
70OPC-30EGAH	Sin activador externo	28 días

a) Cemento portland

En la Figura 50 se presenta la micrografía correspondiente al cemento portland sometida a hidratación durante un periodo de 90 días. De acuerdo con lo observado, en el cemento empleado en esta investigación se presentan las características más comunes de una pasta de cemento Portland hidratada, en

donde se puede destacar la porosidad, granos de cemento parcialmente hidratado (con anillos de productos de reacción, conocidos como productos internos) y totalmente hidratados y productos de reacción externos.

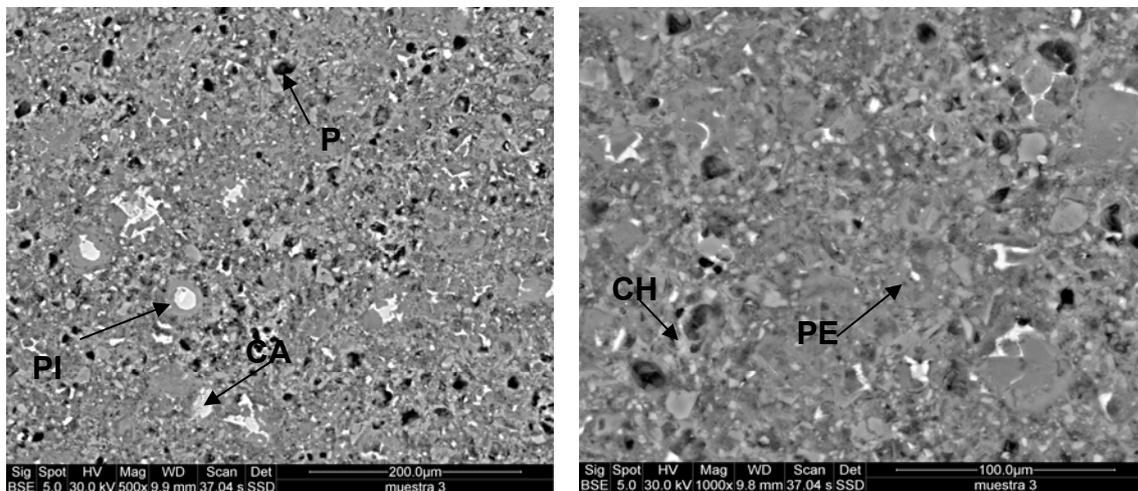


Figura 50. Micrografías de CPO. Tiempo de hidratación 90 días

b) Efecto del activador alcalino

Se ha reportado que uno de los mejores activadores alcalinos y por lo tanto más utilizado es el silicato de sodio^{Error! Marcador no definido.} sin embargo; los resultados de RC demuestran que para los materiales de reemplazo del presente trabajo no resultó ser el mejor activador. La Figura 51 presenta las micrografías del sistema 50CPO-30EGAH-10CV-10DG activado con 4% Na₂O equivalente a SS.

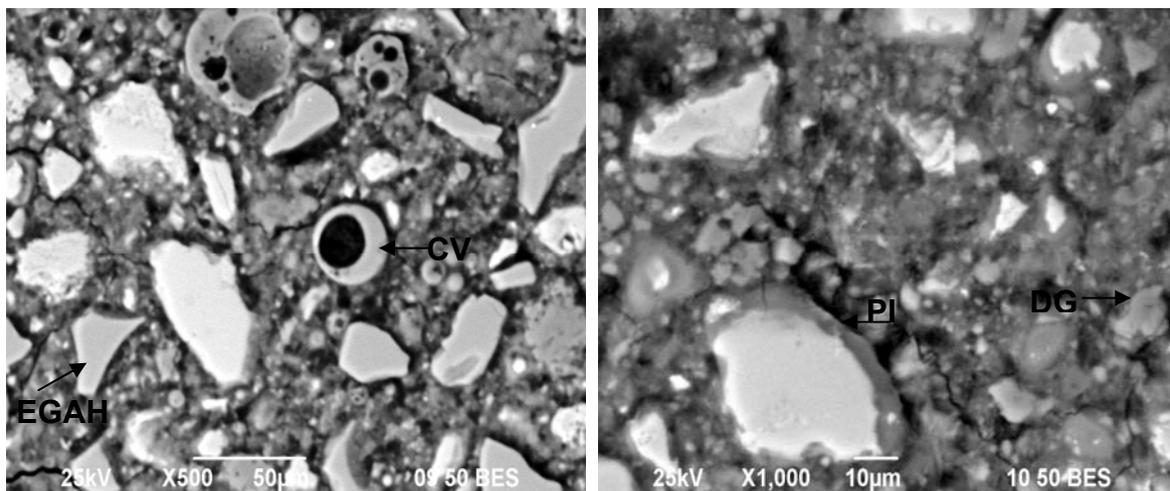


Figura 51. Micrografías del sistema 50-30-10-10 activadas con 4% Na₂O equivalente a SS curado por 90 días

En la Figura 51 es posible observar la activación de la EGAH y el DG debido a que exhiben los anillos de reacción con una diferente tonalidad de gris, que indica una composición hidratada. Sin embargo para el caso de la CV no se observó el anillo de reacción alrededor de las partículas que sugeriría que han reaccionado. Se analizaron distintas zonas de la muestra con la finalidad de encontrar partículas de CV que demostraran que tuvo interacción con el activador sin embargo no se encontraron. Se observan además, algunas zonas de agrietamiento lo cual puede ser debido a la presencia de fases dañinas como gel de reacción álcali sílice (RAS) lo cual se corroboró mediante espectroscopia por dispersión de energía (ver pag. 120).

La Figura 52 muestra las micrografías del sistema 50CPO-40EGAH-5CV-5DG activado con 4% Na₂O equivalente a SN curado por 28 días. Los resultados de RC de los sistemas activados con dicho compuesto demostraron un comportamiento muy favorable incluso a edades tardías. Las partículas de EGAH y DG así como las de CPO poseen anillos de reacción no así las de ceniza volante. Se encontró también la presencia de etringita en los sistemas que demuestra lo obtenido mediante DRX.

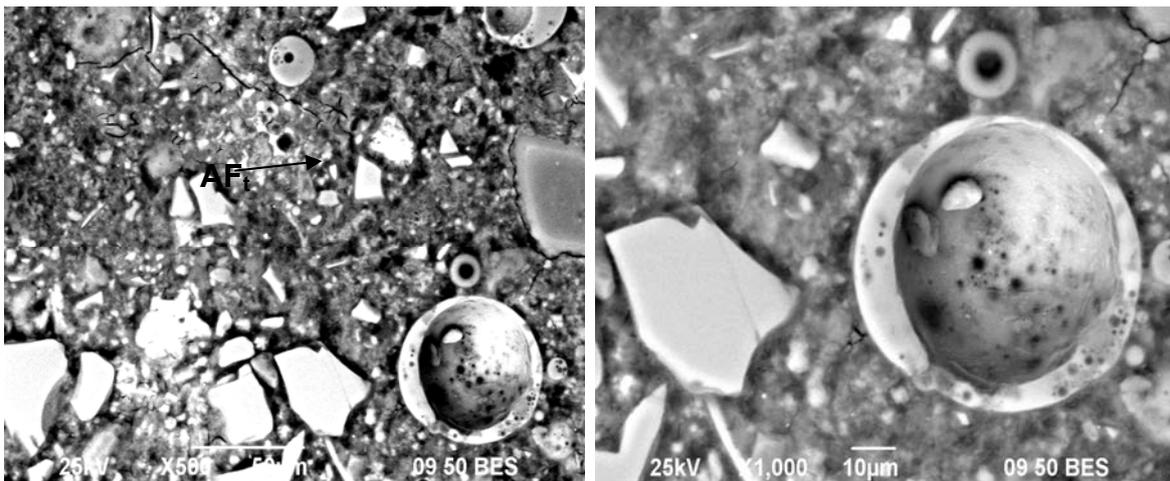


Figura 52. Micrografías del sistema 50-40-5-5 activadas con 4% Na₂O equivalente a SN hidratado por 28 días

c) Efecto de la cantidad y tipo de activador alcalino

Los sistemas que fueron activados con HN mostraron un importante detrimento en la propiedades mecánicas en comparación del cemento portland, por lo que se dio seguimiento al efecto de dicho activador en la matriz de los cementos compósitos.

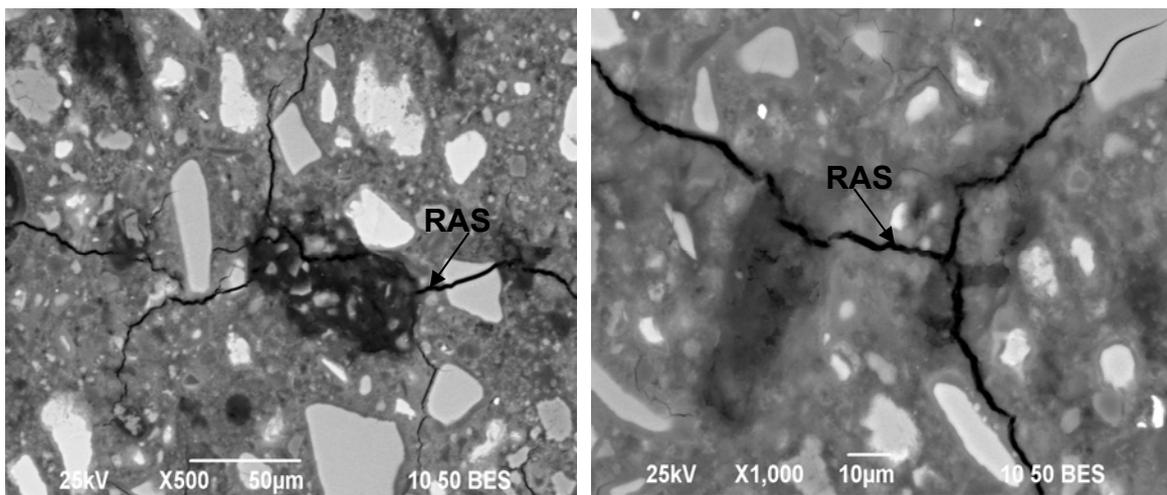


Figura 53. Micrografías del sistema 50CPO-25EGAH-15CV-10DG activadas con 7% Na₂O equivalente a HN a 90 días de hidratación

La Figura 53 muestra que en los sistemas activados con HN no existen zonas donde se aprecien anillos de reacción en las partículas de los materiales de reemplazo, sin embargo es muy notorio el ataque que sufrió la matriz de cemento. Puede confirmarse así el efecto selectivo del activador alcalino propuesto por Shi,⁹⁴ además se aprecia una gran cantidad de grietas de diversos tamaños dispersas por toda la muestra las cuales incluso presentan una propagación intergranular debido al efecto de expansión provocado por las fases dañinas formadas en el material (Etringita y RAS). Fueron analizados mediante MEB dos sistemas activados con NH (50CPO-25EGAH-15CV-10DG y 50CPO-40EGAH-5CV-5DG) con la finalidad de comparar ambas matrices y tratar de encontrar las causas que provocaron un deficiente desarrollo de resistencia a la compresión de dichos sistemas, concluyendo que ocurrió un ataque excesivo a los granos de cemento, una ausencia total de interacción del activador con los granos de material cementante de reemplazo, ya que todo el

NH se concentró en retardar las reacciones de hidratación del cemento y causar la formación de fases expansivas que promovieron el agrietamiento y deterioro de las propiedades mecánicas.

d) Ausencia de activador alcalino a bajos niveles de reemplazo

De acuerdo con los resultados de resistencia a la compresión presentados en la página 92, los sistemas más sobresalientes fueron los que contenían un nivel de reemplazo menor a los analizados anteriormente. En base a esto, es importante conocer las reacciones que prevalecieron en dichos sistemas ya que los resultados presentados previamente demuestran una interacción apropiada entre los materiales utilizados, lo cual fue comprobado mediante las observaciones microestructurales.

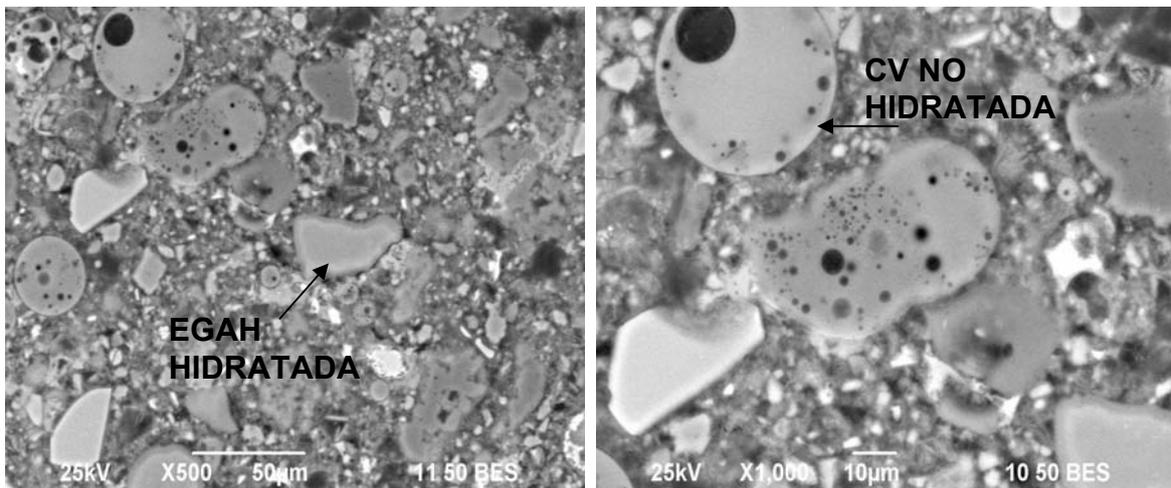


Figura 54. Micrografías del sistema 70CPO-10EGAH-10CV-10DG sin activador a 28 días de hidratación

En la Figura 54 se observa la morfología del sistema 70CPO-10EGAH-10CV-10DG sin activación alcalina externa, el cual presenta productos de hidratación característicos de una pasta de cemento portland, además de bordes de diferente tonalidad de gris alrededor de los granos de la EGAH y del DG lo que corresponde con lo obtenido en otras técnicas de caracterización, sin embargo nuevamente los granos de CV no presentan dichos halos circundantes que evidenciarían su interacción con el CH generado durante la hidratación del cemento.

La Figura 55 muestra las micrografías del sistema 70%OPC-30%EGAH sin activación externa donde se puede observar una matriz uniforme con poca porosidad y con la presencia de granos de escoria anhidros y parcialmente hidratados. Pueden percibirse pocos granos de escoria reaccionados lo que comprueba una reactividad menor de dicho material que la exhibida en presencia de DG y CV.

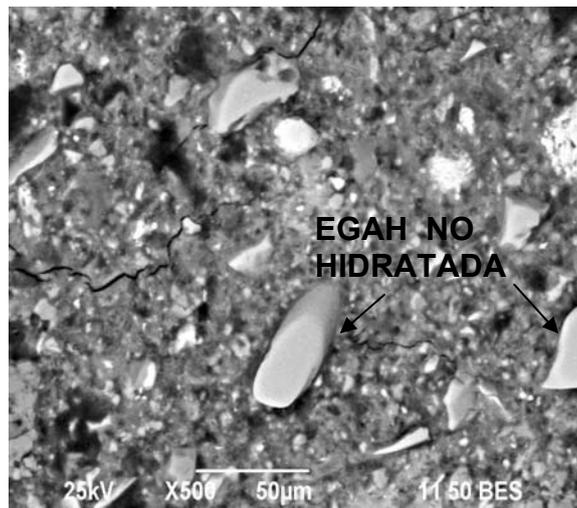


Figura 55. Micrografías del sistema 70OPC-30EGAH sin activador externo a 28 días de hidratación.

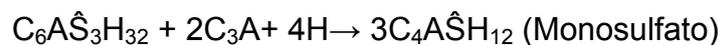
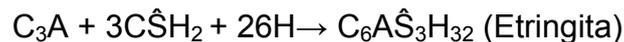
4.5.4.1 Microanálisis (EDS)

Para corroborar la presencia de las fases se efectuaron microanálisis por espectroscopía de dispersión de energía (EDS) de los sistemas más representativos en cuanto a resistencia a la compresión y presencia de fases dañinas debido al activador utilizado.

Existen fases que se producen durante la hidratación de los materiales cementantes que en ocasiones llegan a causar efectos no deseables en la matriz (etringita y la reacción álcali-silice). La presencia de dichas fases es inevitable, sin embargo su presencia no siempre resulta catastrófica debido a que en algunos casos puede proporcionar efectos benéficos.

La etringita es el primer producto de hidratación estable del C_3A y se forma en tales cantidades como iones sulfato estén disponibles para la reacción. Una

vez que el sulfato de la solución cae hasta un valor crítico cuando todo el yeso se ha consumido, la etringita se vuelve inestable y su consecuente hidratación permite la formación de monosulfoaluminato tetracálcico hidratado (monosulfato) como el producto de hidratación estable. Con el aumento de la temperatura de curado puede inhibirse la formación inicial de etringita y promover su formación tardía lo que puede ocasionar daños estructurales en la matriz de productos de hidratación.



La reacción álcali-sílice es una reacción química entre la sílice proveniente de diversas fuentes (agregados y materiales de reemplazo) y entre los álcalis contenidos en el cemento y en el caso de los compósitos activados del activador empleado (SS, HN y SN), se puede representar como: $CaO \cdot (Na_2O + K_2O) \cdot SiO_2 \cdot H_2O$, en donde este gel absorbe agua de forma indefinida.

Como resultado de dicha reacción se obtiene un gel que produce expansión, formación de grietas y posterior fractura de la matriz. Es importante recalcar que la manera de identificar la RAS es mediante observaciones en MEB.

Las fases etringita y monosulfato son identificables mediante DRX por lo que de acuerdo a los resultados de DRX (pag. 100) se comprobó la presencia de las fases mencionadas en todos los sistemas analizados, incluso en aquellos que presentaron las mejores propiedades de RC con lo cual se corrobora lo anteriormente dicho.

Uno de los principales inconvenientes de utilizar el activador NS es que promueve la formación de sulfoaluminato y RAS sin embargo de acuerdo a los estudios de DRX (ver la Figura 43) es posible observar que la presencia de la fase etringita disminuye a edades tardías lo cual concuerda con los resultados favorables obtenidos en RC. La formación de etringita incrementa su volumen en 164% y la formación del gel C-S-H lo hace en un 17%. Por lo tanto la

generación de AF_t densifica la matriz e incrementa la resistencia temprana de los cementantes muy significativamente¹⁰⁰. Así mismo en exámenes microestructurales Lee^{Error! Marcador no definido.} observó que disminuye la porosidad total e incrementa la proporción de poros pequeños cuando se forma en etapas iniciales, el caso contrario sucede cuando se forma a edades tardías como se mencionó anteriormente.

La Figura 56 muestra los resultados obtenidos del EDS de los sistemas activados con HN y en el cual los resultados de RC no fueron favorables.

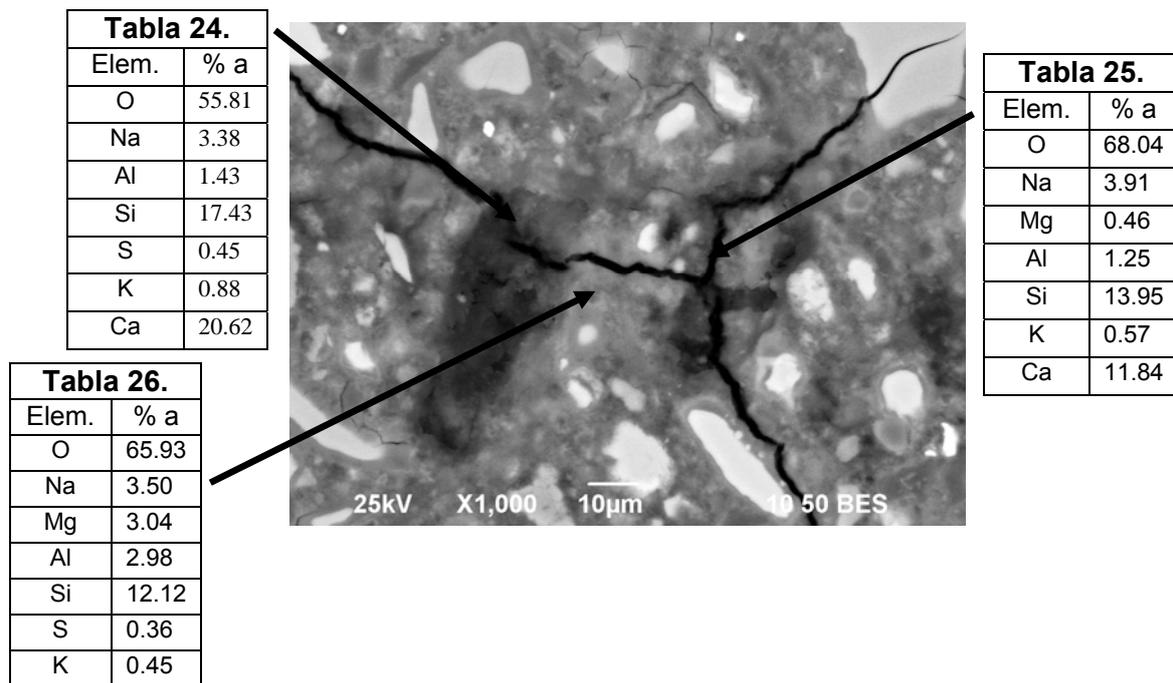
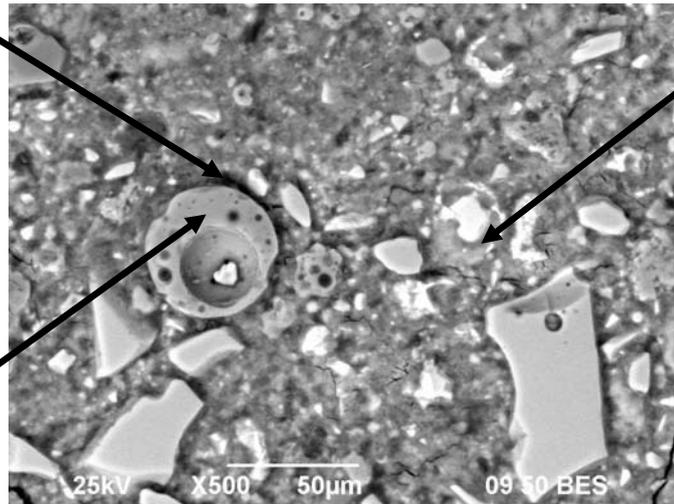


Figura 56. Micrografía del sistema 50-25-15-10, 7% Na₂O equivalente a HN curado a 90 días.

De acuerdo a los microanálisis de la Tabla 27, Tabla 28 y Tabla 29 se puede corroborar la presencia de los elementos que promueven la formación del gel de reacción álcali-sílice tal como Na, K y Ca así como la presencia de Si (CaO·(Na₂O+K₂O)·SiO₂·H₂O). Lo cual es evidente de acuerdo a las observaciones de la Figura 56.

Elem.	% a
O	65.50
Na	3.01
Mg	1.51
Al	1.80
Si	9.47
S	1.97
K	0.45
Ca	16.06
Fe	0.24



Elem.	% a
O	66.80
Na	1.45
Mg	0.38
Al	0.89
Si	8.50
S	1.98
Ca	19.55
Fe	0.46

Elem.	% a
O	62.97
Na	0.74
Mg	0.71
Al	10.30
Si	21.92
K	1.48
Ca	0.32
Fe	1.56

Figura 57. Micrografía del sistema 50-40-5-5, 4% Na₂O eq. a Na₂SO₄ a 28 días.

En la Figura 57 puede corroborarse la ausencia de esferas de CV reaccionadas y se reafirma su inactividad. Las partículas de DG y EGAH mostraron el anillo de reacción característico alrededor de cada grano.

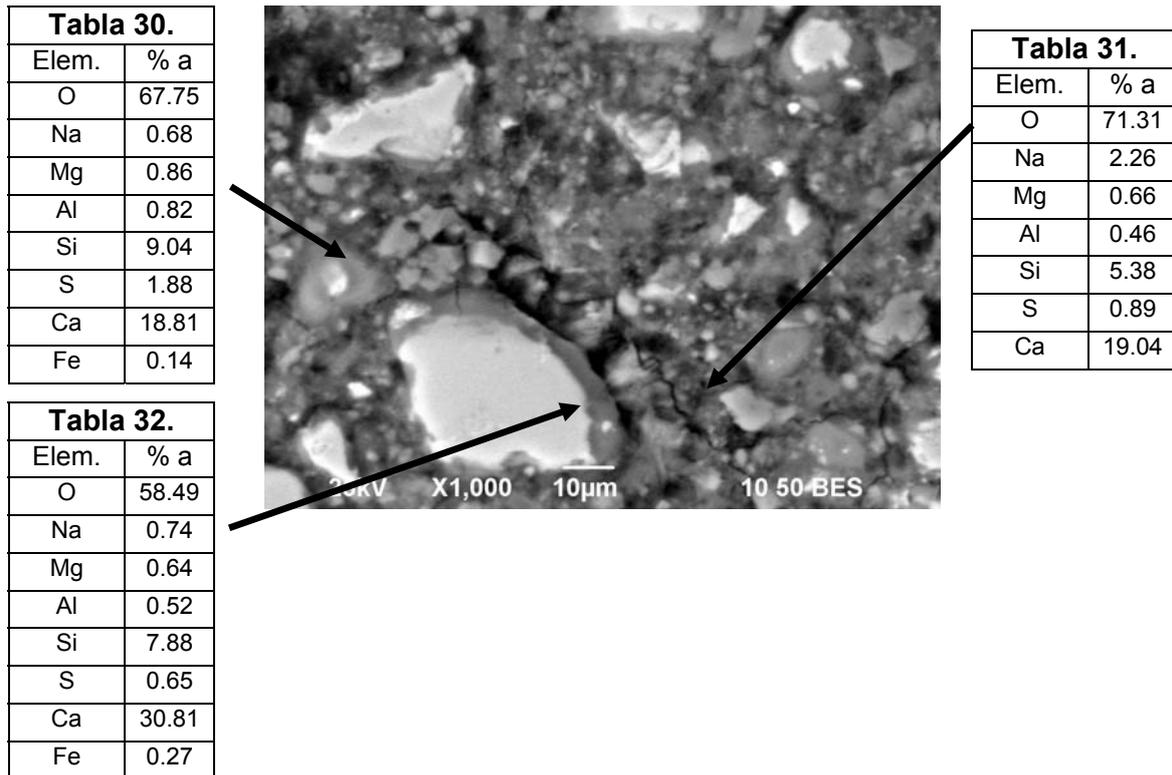


Figura 58 Micrografía del sistema 50CPO-30EGAH-10CV-10DG 4% Na₂O equivalente a SS a 90 días

En la Figura 58 se puede apreciar como los granos de escoria han reaccionado con el activador alcalino, sin embargo; tal reacción no ha sido completada a pesar de que los especímenes han cumplido 90 días de hidratación, dicho comportamiento se encuentra reportado y se atribuye a la lentitud de las reacciones de hidratación en escoria de alto horno por lo cual es considerado un excelente material de reemplazo a edades tardías ¹⁰². La Tabla 33 corresponde al microanálisis de un grano de escoria casi totalmente reaccionado el cual presenta una relación Ca/Si de 2.08 correspondiente a la formación de gel C-S-H.

Capítulo V

Discusión general

La finalidad de la presente investigación fue examinar los efectos de reemplazar parcialmente el CPO con sub-productos industriales de distintas fuentes que permitieran obtener un material compósito cementante de propiedades similares o superiores al ligante comercializado en la actualidad, de acuerdo a la normativa empleada en México.

Uno de los puntos más importantes fue determinar la proporción óptima de materiales que permitieran cumplir con las metas propuestas. Otro punto fundamental a discutir fue la necesidad de utilizar o no un activador alcalino que fuera capaz de hacer reaccionar los materiales involucrados, cosa nada sencilla considerando la complejidad de las especies así como la variedad de compuestos químicos existentes comercialmente con posibilidades de cumplir dicho objetivo.

Al término de la experimentación y del análisis del efecto de los activadores seleccionados se comprobó la eficacia del sulfato de sodio y el silicato de sodio en las especies tratadas. Encontrándose así la mejor proporción de dichos compuestos en 4% equivalente de Na_2O . La literatura especializada ha documentado la efectividad de ambos activadores colocando en primer lugar al silicato de sodio en sistemas que contienen altos contenidos de escoria de alto horno^{iError! Marcador no definido.}. Muy poco se ha reportado donde el Na_2SO_4 ha superado los resultados del silicato de sodio aunque si existen¹⁰². De acuerdo a los estudios de Shy y Day⁹⁹ quienes analizaron los efectos de activadores y materiales de reemplazo en los productos de hidratación y resistencia a la compresión de cementos compósitos activados alcalinamente se determinó que existe un efecto de selectividad de los activadores lo cual es atribuido al resultado de las diferencias en la composición química de los materiales de

reemplazo. Sin embargo de acuerdo a lo analizado la selectividad no estriba primordialmente en las composiciones químicas de los materiales de reemplazo sino básicamente en la reactividad de los constituyentes determinado por el contenido de fase vítrea de los mismos. Otra de las razones por la cual la efectividad del NS fue superior al SS depende de la capacidad de cada uno para liberar el ión Na^{2+} , que tiene la capacidad de actuar como modificador de red¹⁰³, lo cual es dependiente de la capacidad del activador de disolverse en el agua de mezclado y la posterior liberación del ión de interés.

Como ya se ha discutido anteriormente el NS puede promover la formación de etringita tardía que produce expansión y en algunos casos agrietamiento y fractura de los especímenes, sin embargo; a edades tempranas es posible que la expansión generada provoque la densificación de la matriz cementante reduciendo la presencia de poros muy grandes y dando lugar en el mejor de los casos a la eliminación de la porosidad o la presencia de poros más pequeños.

Un punto importante de discusión es el efecto de cada uno de los materiales de reemplazo en la matriz cementante de los sistemas analizados en el presente trabajo.

- **Escoria Granulada de Alto Horno.** Altos niveles de reemplazo de escoria disminuyeron la trabajabilidad de las pastas debido a su morfología angular. Se corroboró que extiende el tiempo de fraguado de las pastas y que las mejores resistencias se obtienen a edades tardías (a partir de 14 y 28 días). Requirió la presencia del DG para incrementar la RC de los sistemas. La escoria reaccionada promovió la generación de más gel C-S-H responsable del endurecimiento de las pastas. Se encontraron granos de escoria reaccionados parcialmente a 90 días lo cual indica que podría esperarse un incremento en la resistencia a edades más prolongadas.
- **Ceniza Volante.** Una de las principales ventajas de utilizar la CV es la capacidad de mejorar la fluidez de las pastas debido a sus características plastificantes resultado de su morfología esférica. Según las observaciones mediante MEB no existió aporte de gel C-S-H ya que

no existió interacción entre dicho material y los activadores alcalinos empleados. A pesar de que no reaccionó la ceniza como se esperaba su presencia no fue trivial ya que debido a su variedad de tamaños y formas esféricas promovió la reducción de la porosidad de las matrices cementantes (efecto microrellenador).

- Desecho Geotérmico.** Debido a su tamaño nanométrico existió una mejora significativa en la reducción de la porosidad. Se corroboró la existencia de una efectiva reacción puzolánica de acuerdo al consumo de CH encontrado en DRX y ATG y el efecto de actuar como sitios de nucleación promoviendo la reacción del CPO. El DG y la EGAH formaron un excelente dúo ya que se obtuvieron resultados muy favorables en los sistemas evaluados tanto en los activados externamente como en los de bajo nivel de reemplazo sin activación externa.

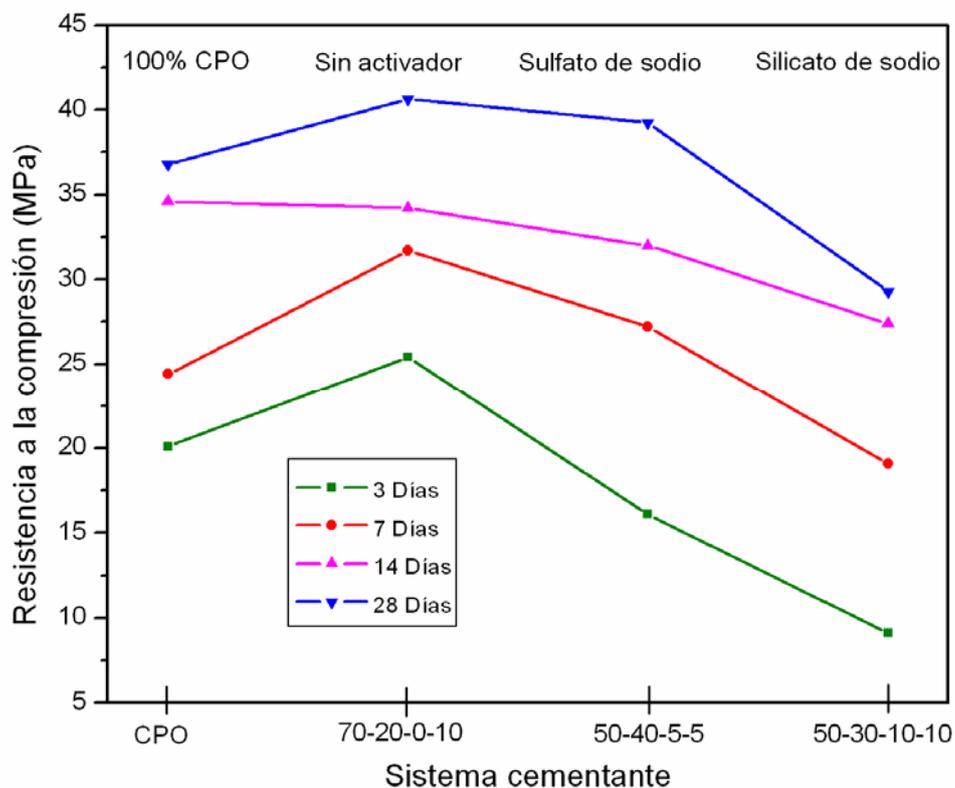


Figura 59 Gráfica de resistencia a la compresión de los mejores sistemas

De acuerdo a la Figura 59 se puede observar que la RC a edades tempranas de los sistemas que presentaron las mejores propiedades son muy bajas, hecho atribuible a la EGAH como ya se ha mencionado. El activador SS

provocó un desarrollo de RC a edades tempranas aún más lento siendo muy notoria la ventaja del CPO sobre dichos sistemas, sin embargo el comportamiento sugiere que la RC seguirá incrementando, esto puede ser corroborado mediante las observaciones en MEB ya que se tienen granos de escoria parcialmente reaccionados. La RC de los compósitos activados con NS se desarrolla de manera lenta en los primeros 3 días sin embargo se tiene un incremento significativo a edades tardías y de los cuales se espera que incremente más a tiempos de hidratación más largos (meses). Los sistemas con porcentaje de reemplazo de 30% tuvieron un desarrollo de resistencia superior al patrón de CPO debido a una buena interacción entre los materiales empleados que actuaron en conjunto para el mejoramiento de las propiedades del sistema.

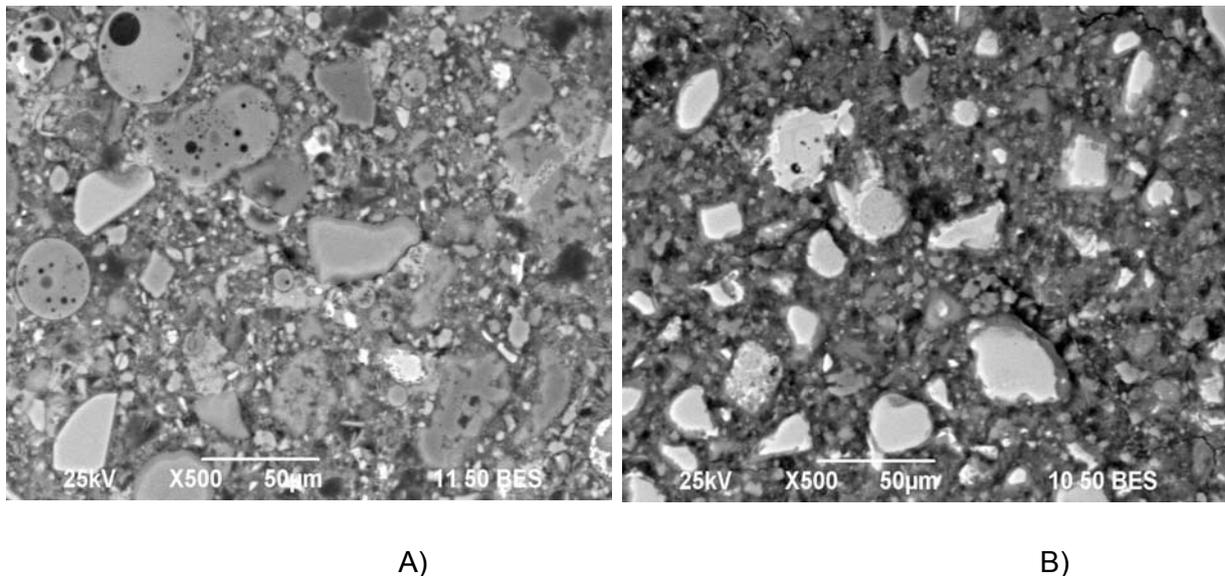


Figura 60 Micrografía del sistema A) 50CPO-30EGAH-10CV-10DG 4% Na₂O equivalente a SS a 90 días y B) 70CPO-10EGAH-10CV-10DG sin activación a 28 días

En la Figura 60 se presentan las micrografías de dos sistemas que mostraron las mejores propiedades de RC; efectuando una comparativa entre las dos micrografías se pueden observar que ambas matrices presentan una reducción significativa de porosidad en comparación al cemento portland. Esto puede ser posiblemente debido al efecto microrellenador de la CV y DG y a que no existe formación de fases dañinas lo cual está en línea con los resultados de RC, se observa además la presencia en ambos casos de anillos de reacción de los

materiales de reemplazo (excepto CV) con lo cual se puede corroborar la efectividad de los materiales de reemplazo.

Capítulo VI

Conclusiones

- Se analizaron 4 de los más comunes activadores alcalinos (Na_2SiO_3 , NaOH , Na_2CO_3 , y Na_2SO_4) siendo el Na_2SO_4 con el que se obtuvieron las mejores propiedades de resistencia a la compresión superando al cemento Portland.
- La Ceniza Volante Clase F no pudo ser activada alcalinamente, sin embargo; su presencia mejoró significativamente la trabajabilidad de las pastas además de actuar como microrellenador ayudando a reducir la porosidad de las matrices cementantes.
- Altos volúmenes de escoria redujeron significativamente la resistencia a edades tempranas de los compósitos, obteniéndose las mejores resistencias a edades tardías.
- Los sistemas activados con Sulfato de Sodio incrementaron significativamente la resistencia a la compresión debido a dos aspectos fundamentales: la promoción y aceleración de la reacción puzolánica y la formación de más etringita (AF_t) a edades tempranas que densificó la matriz.
- El activador NaOH al incrementar el pH de las pastas tratadas promovió la liberación de álcalis que favorecieron la presencia de la reacción álcali-sílice. Además de actuar como aditivo retardante del Cemento Portland Ordinario y corroborándose así su incapacidad de actuar como activador alcalino de sistemas parcialmente reemplazados evaluados en esta investigación.
- Así mismo se puede prescindir de utilizar activador alcalino en sistemas reemplazados al 30% obteniendo de la misma manera resultados

positivos utilizando una combinación de Escoria Granulada de Alto Horno y Desecho Geotérmico con bajas proporciones de Ceniza Volante.

- La Escoria Granulada de Alto Horno utilizada requiere de la presencia de materiales puzolánicos que actúen como sitios de nucleación para obtener las mejores propiedades.
- De acuerdo a los resultados de Difracción de Rayos X se observó una disminución de las intensidades de las reflexiones que corresponden a la fase portlandita lo cual se relaciona directamente al consumo de dicha fase mediante la reacción puzolánica de los materiales de reemplazo.
- Los resultados de Análisis Termogravimétricos corroboran lo anteriormente dicho ya que muestran el proceso de deshidroxilación de portlandita, atribuyéndolo a la reacción puzolánica.
- Los resultados de la técnica de Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier indicaron que existió una interacción entre los aluminosilicatos y silicatos los cuales provienen de los materiales de reemplazo que dieron lugar a la formación de nuevos productos de hidratación, en los sistemas que presentaron las resistencias a la compresión más altas.
- Las partículas de desecho geotérmico de tamaño nanométrico actuaron como sitios de nucleación para la formación de gel C-S-H. Además de ayudar a tener matrices más densas y compactas según las observaciones de Microscopía Electrónica de Barrido.
- Las características de los materiales de reemplazo, la naturaleza y nivel de activación alcalina tienen un efecto significativo en el efecto del mecanismo de hidratación, productos y microestructura de los compósitos cementantes y por lo tanto en las propiedades mecánicas.

Bibliografía

- ¹ Mehta P. K. and Monteiro P.J. "Concrete microstructure properties and materials". Mc Graw Hill. Third edition. USA (2006)
- ² Hewlett P. *Lea's chemistry of cement and concrete*. Elsevier science & technology books. 4th edition (2004)
- ³ Taylor H.F.W. "Cement chemistry". Academic Press. Tercera edición Londres (2000).
- ⁴ Bensted J. and Barnes P. "Structure and performance of cements". Spon Press. 2nd edition. London (2002)
- ⁵ Taylor H.F.W., Turner A.B. *Cement and concrete research*. Vol. 17 pp 163 (1987)
- ⁶ Locher F.W, Richartz W. and Sprung S. *Zement-Kalk-Gips*. Vol. 29 pp 435 (1976)
- ⁷ Chen Y, Odler I. In: *Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement* New Delhi. Vol. 4 pp 24 (1992)
- ⁸ Rassem B et al. In: *Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement* Rio de Janeiro. vol. 3. pp 234 (1986)
- ⁹ Frohnsdorff G. and Clifton J. R. "Portland Cement And Concrete", Engineered Materials Handbook, Ceramics and Glasses, Vol.4, ASTM International
- ¹⁰ Locher F.W, Richartz W, Sprung S. *Zement-Kalk-Gips*. Vol. 29 pp 435 (1976)
- ¹¹ Odler I, Wonnemann R. *Cement and Concrete Research* 13, 477-771 (1983)
- ¹² Odler I, Abdul-Maula S. *Zement-Kalk-Gips*. 37-311 (1984)
- ¹³ Gartner EM, Gaidis JM. In: Skalny JP, ed. *Materials science of concrete*. American Ceramic Society. Vol 2 pp 9 (1991)
- ¹⁴ Chen Y, Odler I. In: *Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement* New Delhi. Vol 4 pp 24 (1992)
- ¹⁵ Locher FW, Richartz W, Sprung S. *Zement-Kalk-Gips*. Vol.33 pp 271 (1980)
- ¹⁶ Bajzak A, Jelenic I, Mlakar V, Panavic A. In: *Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement* Paris. vol. 2 (1980)
- ¹⁷ Osbaeck B, Jones ES. In: *Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement* Paris. vol. 2, 11-135 (1980)
- ¹⁸ Abdul-Maula S, Odler I. *World Cement*. Vol. 13 pp 216 (1982)
- ¹⁹ Patel RG, Killoh DC, Parrott LJ, Gutteridge WA. *Materiaux et Construction* Paris. pp 21-192 (1988)
- ²⁰ Tang FJ, Gartner EM. *Advances in Cement Research*. 1-67 (1988)
- ²¹ Ash JE, Hall MG, Longford JI, Mellas M. *Cement and Concrete Research*. 23-399 (1993)
- ²² Regourd M. // *Cemento*. 75-323 (1978)
- ²³ Regourd M, Hornain H, Montureux B, *Proceedings of the 7 th International Congress on the Chemistry of Cement* Paris. vol. 4 pp 437 (1980)
- ²⁴ Uchikawa H, Uchida S, Hanehara S. *Cemento*. 8-43 (1987)
- ²⁵ Wang H, Tong M. // *Cemento*. 90-138 (1993)
- ²⁶ Pratt PL, Jensen HU. In: Nonat A, Mutin JC, eds. *Hydration and setting of cement*. London: E & FN Spon. 353 (1992)
- ²⁷ Benstedt J. *Silicates Industries*. 45-115 (1980)
- ²⁸ Benstedt J. *Silicates Industries*. 48-167 (1983)
- ²⁹ Jawed I, Skalny J, Young JF. In: Barnes P, ed. *Structure and performance of cements*. New York: Applied Science Publishers. 237 (1983)
- ³⁰ Uchikawa H, Ogawa K, Hanehara S, *Cement and Concrete Research*. 14-645 (1983)
- ³¹ Uchikawa H, Ogawa K, Uchida S, *Cement and Concrete Research*. 15-561 (1985)
- ³² Chen Y, Odler I. *Cement and Concrete Research*. 22-130 (1992)
- ³³ Richardson IG, Groves JW. *Journal of Materials Research*. Vol. 28 265-1037 (1993)
- ³⁴ Rayment DL, Majumdar A J. *Cement and Concrete Research*. 12-753 (1982)
- ³⁵ Rayment DL, Lachowski EE. *Cement and Concrete Research*. 14-43 (1984)
- ³⁶ Taylor HF, W. Newbury DE. *Cement and Concrete Research*. 14-565 (1984).
- ³⁷ Uchikawa H, Uchida S, Hanehara S. // *Cemento*. 84-117 (1987).
- ³⁸ H.F.W Taylor "chemistry of cements" Ed. Telford. 2nd edition. Academic Press, London (2004)
- ³⁹ Odler I, Abdul-Mauia S, Lu Z. *Materials Research Society Symposium Proceedings*. 85-139 (1987).
- ⁴⁰ Kjelsen KO, Detwiler RJ. *Cement and Concrete Research*. 12-112 (1992).
- ⁴¹ Asaga K, Ishizaki M, Takahashi S, Konishi K, Tsurumi T, Diamond M. In: *Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement* New Delhi. vol. 4, 181 (1992).
- ⁴² Ghorab HY, Ludwig U. *TIZ Fachberichte*. 105-634 (1981). Ghorab, H.Y., Ludwig, U. *TIZ Fachberichte*. 106-178 (1982).
- ⁴³ Siedel H, Hempel S, Hempel R. *Cement and Concrete Research*. 23-453 (1993).

-
- ⁴⁴ Odler I. *Tonindustriezeitung*. 100-29 (1965).
- ⁴⁵ Bentur A, Bcrger RL, King JH, Milestone NB, Young JF. *Journal of the American Ceramic Society*. 62-362 (1979).
- ⁴⁶ Sellevold E.J. *Cement and Concrete Research*. 4-399 (1974).
- ⁴⁷ Kjelsen KO, Detwiler RJ, Gjorv OE. *Cement and Concrete Research*. 21-179 (1991).
- ⁴⁸ Copeland L E, Kanro D L, "Hydration Of Portland Cement", Principal paper, 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, Vol. 2, (1968), 387-421
- ⁴⁹ H.F.W Taylor "chemistry of cements" Ed. Telford. 2nd edition. Academic Press, London (2004).
- ⁵⁰ Escalante J. I. "Materiales alternativos al cemento portland" Avance y perspectiva. Vol. 21 Pags.79-88 (2001)
- ⁵¹ Benstet J.and Barnes P. "Structure and performance of cements". Spon Press. 2nd edition. London (2002)
- ⁵² Klaveren, W. Van, Clinker slag/cement. Cementfabriek Ijmuiden [CEMIJ]
- ⁵³ Keil F., Hochofenschlacken Verlag Stahleisen m.b.H. Düsseldorf (1963)
- ⁵⁴ Sopora, H., Bewertung von Hochofenschlacken für die Zementherstellung im Betriebs-laboratorium. Silikattechnik 10 pags.361-363 (1959)
- ⁵⁵ Smolzczyck, H.G. "durability and pore structure on vey old concretes " Dahuerhaftigkeit und porestruktur von sehr alten betonen), Beton informationen, 26, pags.3-10 (1986)
- ⁵⁶ Geiseler J. and Lang E. "Long term durability of non air-entrained concrete structures exposed to marine environments and freezing and thawing cycles". 3rd CANMET/ACI Int. conf. durability of concr. Nice France, supplementary papers, pags 715-737 (1994)
- ⁵⁷ Meissner, H.S., ASTM, STP 99, pag. 16 (1949)
- ⁵⁸ Norma ASTM C-618 "Standard specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete" American society for testing materials. (2003)
- ⁵⁹ Zabielska, K. "Laboratory compaction of fly ash and fly ash with cement additions". Journal of hazardous materials. Vol. 151 pags. 481-489 (2008)
- ⁶⁰ www.senado.gob.mx (2009)
- ⁶¹ L. Y. Gómez, J. I. Escalante, G. Mendoza. "Geothermal waste: An alternative replacement material of portland cement". Journal of Material Science. Vol. 39 Pags. 4021-4025. (2004)
- ⁶² De Leon Malacara B. "Efecto de la adición del desecho geotérmico con diferentes concentraciones de cloruros en morteros de cemento portland". Tesis de maestría CINVESTAV Unidad Saltillo (2007)
- ⁶³ Iñiguez Sánchez C. A. "Análisis de la solución de los poros en pastas de cemento portland ordinario parcialmente reemplazado con desecho geotérmico". Tesis de maestría UANL-FIME (2008).
- ⁶⁴ Douglas E. and Zerbino R. "Characterization of granulates and pelletized blast furnace slag". Cement and concrete research. Vol. 16 pags. 662-670 (1986).
- ⁶⁵ Mostafa N.Y., El-Hemaly S.A.S., Al-WaKeel E.I., El-Korashy S.A. and Brown P.W. "Characterization and evaluation of the hydraulic activity of water-cooled slag and air-cooled slag". Cement and concrete research. Vol 31 pags 899-904 (2001).
- ⁶⁶ Wan H., Shui Z. Lin Z. "Analysis of geometric characteristics of GGBS particles and their influences on cement properties". Cement and concrete research. Vol. 34. pags. 133-137 (2004)
- ⁶⁷ Fernandez A. Puertas F. and Arteaga A. "Determination of kinetic ecuations of alkaline activation of blast furnace slag by means of calorimetric data". Journal of thermal analysis. Vol 52 945-955 (1998).
- ⁶⁸ Douglas E. and Brandstetr "A preliminary study on the alkali activation of ground granulated blast furnace slag". Cement and concrete research. Vol 20 pags. 746-756 (1990)
- ⁶⁹ Norma ASTM C-109 "Standard test method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens)" American society for testing materials. (2002)
- ⁷⁰ Escalante J.I., Fuentes A. F., Gorokhovskiy A., Fraire P.E.L. and Mendoza G. S. "Hydration products and reactivity of blast furnace slag activated by various alkalis" Journal of American Ceramic Society. Vol. 86 pags 2148-53. (2003)
- ⁷¹ Maltais Y. and Marchand J. "Influence of curing temperature on cement hydration and mechanical strength development of fly ash mortars". Cement and concrete research. Vol. 27 pags 1009-1020 (1997)
- ⁷² Thomas M.D.A., Shehata M.H., Shashiprakash S.G., Hopkins D.S. and Cali K., "use of ternary cementitious systems containing silica fume and fly ash concrete". Cement and concrete research. Vol 29 pags. 1207-1214 (1999)
- ⁷³ Palomo A., Grutzeck M.W. and Blanco M.T."Alkali-activated fly ashes a cement for the future". Cement and concrete research. Vol. 29 pags. 1323-1329 (1999)
- ⁷⁴ Fernandez A. and Palomo A."Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator" Cement and concrete research. Vol. 35 pags. 1984-1992 (2005)
- ⁷⁵ Kiattikomol K., Jaturapitakkul C., Songpiriyakij S. and Chutubtim S. "A study of ground coarse fly ashes with different finenesses from various sources as pozzolanic materials". Cement and concrete composites. Vol 23 pags. 335-343 (2001)
- ⁷⁶ Escalante J.I., Sharp J. H."The microstructure and mechanical properties of blended cements hydrated at various temperatures". Cement and concrete research. Vol 31 pags. 695-702. (2001)
- ⁷⁷ Zhao F. Q., Ni W. Wang H. J. and Liu H. J. "Activated fly ash/slag blended cement". Resources conservation and recycling. Vol 52 pag 303-313 (2007)
-

- ⁷⁸ Bijen J. "Benefits of slag and fly ash". Construction and building materials. Vol. 10 pags 309-314 (1996)
- ⁷⁹ Escalante J.I., Gorokhovskiy A.V., Mendoza G. and Fuentes A.F. "Effect of geothermal waste on strength and microstructure of alkali-activated slag cement mortars". Cement and concrete research vol. 33 pags. 1567-1574 (2003)
- ⁸⁰ Norma ASTM C-150 "Standard specification for portland cements" American society for testing materials. (2003)
- ⁸¹ Norma ASTM C-305 "Standard practice for mechanical mixing of hydraulic cement pastes and mortars of plastic consistency" American society for testing materials (1999)
- ⁸² Norma ASTM C-109 "Standard test method for compressive strength of hydraulic cement mortars (using 2-in or 50mm cube specimens)" American society for testing materials (2002)
- ⁸³ Gutteridge W. A., "Quantitative X-Ray Powder Diffraction In The Study Of Some Cementive Materials", British Ceramics Proceedings No 35, The Chemistry and Chemical Related Properties of Cement. Pags.11-23 (1984)
- ⁸⁴ Regoud, M., "Structure and behavior of slag Portland hydrates", Microstructure Department C.E.R.I.L.H., 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Vol. I, (1980)
- ⁸⁵ Douglas E. and Zerbino R. "Characterization of granulated and pelletized blast furnace slag". Cement and concrete research. Vol. 16 pags. 662-670 (1986)
- ⁸⁶ Bouzoubaa N., Zhang M. H., Bilodeau A., and Malhotra V. M. "The effect of grinding on the physical properties of fly ashes and a portland cemento clinker" Cement and concrete research. Vol. 27 pags. 1861- 1874 (1997)
- ⁸⁷ Fernández-Jimenez, A., Palomo A., Criado M. "Microstructure development of alkali-activated fly ash cement a descriptive model". Cement and concrete research. Vol. 35 pags. 1204-1209. (2004)
- ⁸⁸ De Leon Malacara B. "Efecto de los perfiles de concentración de cloro y azufre en la estabilidad mecánica y dimensional de morteros de cemento portland substituido con desecho geotérmico". Tesis de maestría. CINVESTAV-IPN Saltillo (2007)
- ⁸⁹ Samet B. and Chaabuoni M. "Characterization of the Tunisian blast furnace slag and its application in the formulation of a cement". Cement and concrete research. Vol 34 pags. 1153-1159 (2004)
- ⁹⁰ Kutti T. "Alkali activated slag mortar, mechanical strenghts, shrinkage and structure" Ph. D. Thesis. Chalmers University of Technology division of building materials, Goteborg Sweden (1990)
- ⁹¹ Fernandez-Jimenez A., Palomo J. G., and Puertas F. "Alkali-Activated Slag Mortars, Mechanical Strength Behaviour". Cement and concrete research. Vol 29, 1313–1321 (1999).
- ⁹² Escalante J. I., Palacios V. M., Gorokhovskiy A. V., Mendoza G. and Fuentes A. F. "Characteristics of a NaOH- activated blast furnace slag blended with a fine particle silica waste". Journal of American Ceram. Soc. Vol. 85 pags. 1788-1792 (2002)
- ⁹³ Barnet S. J., Soutsos M. N., Millard S. G. and Bungey J. H. "Strenght development of mortars containing ground granulated blast furnace slag: effect of curing temperature and determination of apparent activation energies". Cement and concrete research. Pags.434-440 (2006)
- ⁹⁴ Shi C and Day R. L. "Selectivity of alkaline activators for the activation of slags" cement concrete and aggregate Vol 18, Pags. 8–14. (1996)
- ⁹⁵ Zeghichi L., Mezghiche B. and Chebill R. "Study of the effect of alkalis on the slag cements systems". Canadian Journal of civil engineering. Vol 32 pags. 934-939 (2005)
- ⁹⁶ Wang S. D., Scrivener K. L., and Pratt P. L., "Factors Affecting the Strength of Alkali-Activated Slag," Cem. Concr. Res. Vol 24, 1033–1043 (1994)
- ⁹⁷ Fernandez-Jimenez A., Palomo J. G., and Puertas F., "Alkali-Activated Slag Mortars, Mechanical Strength Behaviour". Cement and Concrete Research. Vol 29, pags. 1313–1321 (1999).
- ⁹⁸ Fernandez A. Puertas F. and Arteaga A. "Determination of kinetic ecuations of alkaline activation of blast furnace slag by means of calorimetric data". Journal of thermal analysis. Vol 52 945-955 (1998).
- ⁹⁹ Shi C. and Day R. L.. "Pozzolanic reactions in the presence of chemical activators – Part II: Reaction mechanisms". Cement and Concrete Research, Vol. 30, pags.607–613. (2000)
- ¹⁰⁰ Lee C. Y., Lee H. K. and Lee K. M. "Strength and microstructural characteristics of chemically activated fly ash-cement systems". Cement and Concrete Research, Vol. 33, pags. 425–431. (2003)
- ¹⁰¹ Wu Z. and Naik T. "Chemically activated Blended Cements". ACI Materials, Vol. 100, pags. 434–440. (2003)
- ¹⁰² Singh N., Rai S. and Singh N. B. "Effect of sodium sulphate on the hydration of granulated blast furnace slag blended Portland cement". Indian Journal of Engineering and Materials Science, Vol. 8, Pags. 110–113. (2001)
- ¹⁰³ Zachariasen W. H. "The atomic arrangement in glass". Journal of the American Chemical Society. Vol 54, pags. 3841- 3851 (1932).