



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD SALTILLO

SUSTENTABILIDAD DE LOS RECURSOS NATURALES Y ENERGÍA

**Cemento sustentable de desechos de vidrio activados con Óxido
de calcio**

Tesis que presenta

Ing. Luis Edgar Menchaca Ballinas

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias

En la especialidad de:

Sustentabilidad de los recursos naturales y energía

Directores de Tesis: **Dr. José Iván Escalante García**

Dr. Antonio Fernández Fuentes

Ramos Arizpe, Coahuila

Febrero 2016

Dedicatoria

A mi esposa Laura, a quien amo y admiro pues ella me motiva día a día a seguir mis sueños y alcanzar mis metas, llenando de luz mis días.

A mis padres, que han brindado su amor y su apoyo en mi desarrollo profesional y me han heredado buenos sentimientos y valores que me hacen una mejor persona.

A mis abuelos, que han sido un segundo padre y madre, que con su sabiduría me formaron como hombre de bien.

Agradecimientos

Mi mayor agradecimiento al Dr. José Iván Escalante quien admiro y respeto mucho, por su apoyo total y contagiarme de su pasión por la investigación y los cementos, el me abrió las puertas a su distinguido equipo de trabajo.

Sus conocimientos, orientaciones, manera de trabajar, perseverancia, paciencia y motivación han sido fundamentales para mi formación como Maestro en Ciencias.

Al Cinvestav Unidad Saltillo, por prestar sus honorables instalaciones y servicios, indispensables para el desarrollo de este trabajo de tesis.

Al departamento de Sustentabilidad de recursos naturales y energía por la formación académica y científica.

Al Conacyt por el apoyo de la beca Menchaca-Ballinas

A mis compañeros y amigos Venustiano, Emanuel, Ricardo, Ulises y Daniel, por compartir sus conocimientos, su apoyo y una grata experiencia en el laboratorio.

Contenido

Resumen	1
Abstract.....	2
1 Introducción	3
2 Antecedentes	5
2.1 Cemento Pórtland	5
2.2 Vidrio	7
2.3 Cementos químicamente activados.....	10
2.4 Activadores alcalinos	11
2.5 Óxido de calcio	12
2.6 CaO en la síntesis de materiales cementosos.....	14
2.7 Productos de hidratación: C-S-H	17
2.8 Mecanismo de reacción puzolánica	20
2.9 Reacción álcali-sílice	21
2.10 Desperdicios de vidrio en el desarrollo de materiales de construcción	22
2.10.1 Desecho de vidrio como agregado.....	22
2.10.2 Desecho de vidrio como reemplazo parcial del cemento Pórtland.....	23
2.10.3 Desecho de vidrio como cementante principal.....	23
2.11 Método de Taguchi	24
3 Objetivo general	26
4 Objetivos específicos.....	26
5 Hipótesis.....	27
6 Metodología	28
6.1 Materia prima.....	28
6.1.1 Desecho de vidrio	28
6.1.2 Óxido de calcio.....	30
6.1.3 Agregados	31
6.2 Procedimiento experimental	31
6.2.1 Etapa preliminar	33
6.2.2 Etapas 1 y 2	35
6.3 Técnicas de caracterización	35
6.3.1 Resistencia a la compresión.....	35
6.3.2 Difracción de rayos-X	35

6.3.3	Microscopia electrónica de barrido	36
6.3.4	Resonancia magnética nuclear.....	36
7	Resultados y discusiones:.....	38
7.1	Etapa 1: Efecto del área superficial, % de Na ₂ O:NaOH, % de CaO y temperatura de curado.....	38
7.1.1	Comportamiento mecánico.....	40
7.1.2	Productos de hidratación	48
7.1.3	Microestructura.....	52
7.1.4	Resonancia Magnética Nuclear	66
7.2	Etapa 2: Efecto del % de Na ₂ O:Na ₂ CO ₃ , % de CaO y temperatura de curado.....	71
7.2.1	Comportamiento mecánico.....	72
7.2.2	Productos de hidratación	78
7.2.3	Microestructura.....	81
7.2.4	Resonancia Magnética Nuclear	87
8	Conclusiones	91
9	Bibliografía.....	93

Lista de abreviaturas

Compuestos y materias primas

CP: Cemento Pórtland

DV: Desecho de vidrio

Ca₃S: 3CaO·SiO₂

C₂S: 2 CaO • SiO₂

C₃A: 3 CaO • Al₂O₃

C₄AF: 4 CaO • Al₂O₃ • Fe₂O₃

H: Hidróxido de calcio - Portlandita

CQA: Cementos Químicamente Activados

NH: Hidróxido de sodio

NC: Carbonato de sodio

C-S-H: Silicatos de calcio hidratado

N-A-S-H: Aluminosilicatos de sodio hidratado

C-A-S-H: Aluminosilicatos de calcio hidratado

RAS: Reacción álcali-sílice

Técnicas de caracterización

RC: Resistencia a la Compresión en MPa

PPI: Pérdidas Por Ignición

FRX: Fluorescencia de Rayos X

DRX: Difracción de Rayos X

TGA: Análisis Termogravimétrico.

DSC: Calorimetría Diferencial de Barrido

RMN: Resonancia Magnética Nuclear

MEB: Microscopia Electrónica de Barrido

EDS: Espectroscopia de Energía Dispersiva

DTP: Distribución de Tamaño de Partícula

ANOVA: Análisis de varianza

SN: Señal ruido



Resumen

Esta investigación plantea el reúso de desechos de vidrio en la síntesis de un cementante hidráulico alternativo de bajo impacto ambiental por medio de la activación con cal y álcalis. Se emplearon métodos estadísticos para optimizar el trabajo experimental, usando arreglos ortogonales de Taguchi. Los estudios se realizaron en formulaciones en morteros y pastas en dos etapas estudiando diferentes factores y niveles. Se caracterizaron las propiedades mecánicas, estructura y composición química de los productos de hidratación formados, mecanismos de reacción y microestructuras de las formulaciones con mejor evolución de resistencia a la compresión en MPa.

El comportamiento hidráulico, las resistencias a la compresión en morteros mayores que 26 MPa a 180 días, los resultados de difracción de rayos X y los resultados de resonancia magnética nuclear, indicaron formaciones de silicatos de calcio hidratados (**C-S-H**) de cadenas de tetraedros de SiO_4^- relativamente largas. También es posible la formación de productos de reacción complejos como los silicatos de calcio y sodio hidratados (**N-C-S-H**) debido a cambios químicos en las cadenas Q_2 de tetraedros de SiO_4^- .

Las microestructuras analizadas mostraron matrices relativamente homogéneas compuestas principalmente por **C-S-H** y posiblemente gel de sílice finamente entre mezclado. Las microestructuras de las pastas o morteros mostraron flóculos de alto contenido de calcio con forma de “rosetas”, éstos influyen de manera importante la evolución de la resistencia mecánica de los cementos investigados. En la etapa 2, se presentó una sinergia entre el Ca(OH)_2 formado y el activador Na_2CO_3 que aceleró la formación de productos de reacción.

Los diagramas ternarios de composición química de Na-Si-Ca obtenida mediante espectroscopía por dispersión de energía indicaron que el agregado de caliza aporta Ca a la matriz y que las relaciones de Ca/Si de los cementos base vidrio y cal son relativamente bajas respecto a las del cemento Pórtland.



Abstract

This research proposes the reutilization of waste glass in the synthesis of an alternative hydraulic binder of low environmental impact by after chemical activation with lime and alkalis. Statistic methods and the Taguchi orthogonal arrays were used to optimize the experimental work. The studies were carried out in pastes and mortars in 2 stages using different factors and levels. The mechanical properties, structure and chemical composition of the hydration products formed, the reaction mechanism and microstructures of the formulations with the best compressive strength development (MPa) were characterized.

The hydraulic behavior, compressive strength of mortars greater than 26 MPa after 180 days, the X-ray diffraction results and the nuclear magnetic resonance results, indicates the formation of hydrated calcium silicates (**C-S-H**). The **C-S-H** formed has relatively long tetrahedral chains of SiO_4 . The formation of complex reaction products as the hydrated sodium and calcium silicates is possible due to chemical shifts in the Q_2 of tetrahedral chains of SiO_4 .

The microstructures analyzed showed relatively homogeneous matrixes composed mainly of **C-S-H** and possibly silica gel finely intermixed. The microstructure of the pastes and mortars showed clusters of high calcium content with rosette like morphology; those showed to have an important influence in the mechanical strength development of the investigated binders. In stage 2, a synergy between Ca(OH)_2 formed and the Na_2CO_3 activator, which accelerated the formation of reaction products, was noted.

The chemical compositional ternary diagrams of Na-Si-Ca, obtained by energy dispersive spectroscopy, indicated that calcium from the limestone aggregate used in the mortars, was incorporated into the matrix of C-S-H, and that the Ca/Si ratio of the C-S-H from the waste and lime based binders was lower than those reported for Portland cement based binders.



1 Introducción

El concreto es el material ingenieril más comercializado del mundo. Pocos materiales de construcción lo pueden reemplazar en términos de viabilidad, sustentabilidad y costo. Sin embargo, la producción del ligante más comúnmente usado, el cemento Pórtland (**CP**), tiene una alta emisión específica de CO₂; durante el 2007, las emisiones de éste fueron el 7% de las emisiones globales y se incrementaron al 10% en el 2013, y consumiendo con más del 12% de la energía industrial. La urgencia de reducir las emisiones de CO₂ resalta la necesidad de investigar y desarrollar nuevos materiales de construcción sustentables, durables y con buenas propiedades mecánicas.

Durante los últimos 20 años se han registrado muchas investigaciones y avances en los cementos y concretos químicamente activados, los cuales son de interés con respecto al cemento Pórtland dado que estos tienen menor requerimiento energético, alta resistencia mecánica, buena durabilidad y menor impacto ambiental. No obstante, para las varias familias de cementos químicamente activados, todavía existen muchos aspectos por dilucidar y las propiedades de las formulaciones dependen mucho de la variación de las características químicas y físicas de las materias primas. Adicionalmente, algunas materias primas tienen localización geográfica limitada tales como ceniza volante y escoria de alto horno, mientras otras son ampliamente disponibles, como las arcillas o el desecho de vidrio.

En la literatura hay publicaciones que reportan el uso de subproductos industriales en materiales de construcción, tales como la ceniza volante [1–3], la escoria de alto horno [4–7], el humo de sílice [8], desperdicio de vidrio entre otros. Sin embargo, debido a la enorme generación de subproductos industriales, grandes cantidades de desperdicios sólidos que podrían usarse en la elaboración de cementos, siguen confinados causando problemas ambientales y uso de suelos [9].

El desperdicio de vidrio representa un grave problema ambiental debido a su creciente generación y bajo índice de reciclaje, por lo que ha sido estudiado su uso en materiales de construcción como agregado [10–12] y como reemplazo parcial del cemento portland, en donde se ha demostrado que posee alta actividad puzolánica; para el caso de concretos, se han reportado resistencias a la compresión de 40-56 MPa [13]. En Cinvestav Saltillo se han



desarrollado investigaciones conducentes al uso de vidrio para producir cementos hidráulicos mediante activación por álcalis (Na_2O) [14–16]. Sin embargo no se han encontrado estudios sobre la activación de desechos de vidrio por medio de óxido de calcio, lo que presenta un área de oportunidad de gran interés, debido al bajo costo de la cal en comparación con los activadores de Na_2O , entre otras ventajas que se discutirán en las diversas secciones de este escrito de tesis.

Esta investigación explora el potencial de CaO como activador de desechos de vidrio, para desarrollar cementos sustentables, empleando materias primas abundantes, formando cementos durables a base de compuestos químicos de carácter hidráulico y reduciendo el riesgo de reacciones nocivas como las reacciones álcali-sílice.



2 Antecedentes

2.1 Cemento Pórtland

El cemento Pórtland (**CP**) es un ligante o cemento hidráulico que al ser mezclado con agua forma una masa plástica, fácil de moldear (pasta) que fragua con el tiempo y se endurece gradualmente con un incremento en su resistencia mecánica. Su principal componente es el Clínquer, que se describe como un material nodular gris oscuro que se produce al calentar en un horno rotatorio piedra caliza, arcilla y otras materias primas a temperaturas de 1400-1500°C; sus fases principales son C_3S , C_2S , C_3A y C_4AF (donde $C=CaO$, $S=SiO_2$, $A=Al_2O_3$ y $F=Fe_2O_3$). La resistencia mecánica del **CP** se debe principalmente a las reacciones de hidratación de silicatos de calcio con el agua, lo que conduce a la formación de productos de reacción como el **C-S-H** [17].

El cemento Pórtland es el ligante más usado para producir el concreto, que es el material ingenieril más comercializado del mundo, que es esencial para el desarrollo de infraestructura física. El **CP** es el ingrediente principal de una gran variedad de materiales de construcción tales como concretos, morteros, estucos entre otros. No obstante, los procesos de producción del **CP** consumen más del 12% de la energía industrial y son contaminantes ya que representan el 10% de las emisiones de CO_2 a nivel mundial, debido principalmente al uso de combustibles fósiles y la descomposición de la materia prima de $CaCO_3$ durante el procesamiento térmico [18–22]. En el 2014 se produjeron mundialmente 4180 millones de toneladas de **CP**, de los cuales 35 millones se produjeron en México [23], ver Tabla 1.

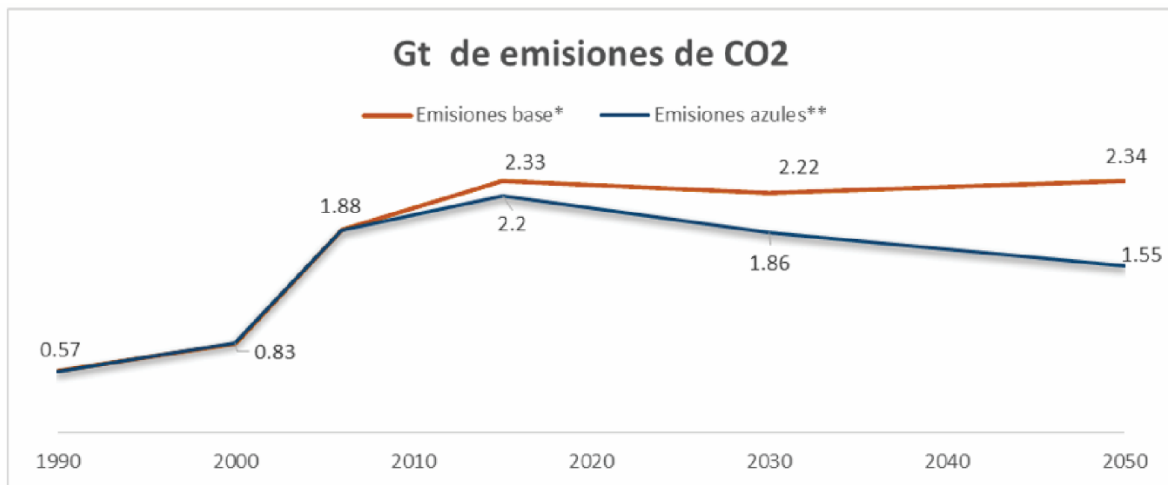
Tabla 1 Países con mayor producción y consumo de cemento Pórtland en el mundo (millones de toneladas)[23]

País	Producción de cemento	
	2013	2014
China	2,420	2500
India	280	280
Estados Unidos	77.4	83.3
Turquía	71.3	75
Irán	72	75
Rusia	66.4	69
México	34.6	35



Por 1 ton de **CP** se emite de 0.66 – 0.92 ton de CO₂, dependiendo de la tecnología de la planta de cemento; por 1 ton de Clínquer se generan de 0.9-1 ton de CO₂ y se consumen de 1.5-1.7 ton de recursos naturales (1.4-1.5 ton de piedra caliza y 0.2-0.3 de otros como arcilla, sílice y bauxita) y 0.11-0.15 toneladas de carbón[20][24].

Acorde con las tendencias globales, se espera que la industria del cemento supere la emisión de 2.34 mil millones de toneladas de CO₂ en el 2050. Sin embargo, organizaciones mundiales como la Agencia Internacional de Energía, han establecido diversas estrategias tales como eficiencia energética, uso de combustibles alternativos, sustitución del cemento portland por materiales cementantes alternativos, entre otras, con las que se puede reducir a 1.55 mil millones de ton de CO₂ para el 2050 (ver Figura 1)[25].



*Emisión base es definida como las emisiones esperadas sin aplicar ninguna acción de mitigación.

**Emisión azul es definida como las emisiones a futuro considerando la aplicación de tecnologías y políticas de mitigación de emisiones.

Figura 1 Tendencia de las emisiones globales de CO₂ de la industria del cemento del año 1990 al 2050[25].

Difícilmente se dispondrá de un cemento que reemplace al **CP** para satisfacer la demanda mundial de cemento para construcción de infraestructura; sin embargo, se puede reducir el impacto de la producción de cementos mediante el uso de cementos alternativos.



2.2 Vidrio

La manufactura del vidrio es una antigua tradición que data de alrededor de 3500 a.c. cuando se cree que el vidrio fue por primera vez producido artificialmente en Egipto y Mesopotamia para ser usado como joyería y posteriormente como envases. Los procesos han evolucionado desde la artesanía hasta los procesos industriales de alta tecnología y se han multiplicado la variedad de vidrio y sus aplicaciones[26].

El vidrio de sílice soda cal puede manufacturarse al fundir una mezcla de sílice (óxido de silicio), carbonato de sodio, dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) y piedra caliza a altas temperaturas, alrededor de 1600°C . La mezcla es entonces enfriada para solidificar sin llegar a la cristalización. El estado no líquido y no sólido hace que el vidrio sea un material sólido amorfo. Adicionalmente, se pueden agregar aditivos especiales para darle a los vidrios el color y propiedades específicas deseadas [27].

Basado en sus principales composiciones, los vidrios pueden clasificarse en las siguientes categorías: sílice vítrea, silicatos alcalinos, vidrios de soda-cal-sílice, vidrio de boro silicatos, vidrios de plomo, vidrios alumino-silicatos entre otros; en la Tabla 2 se muestran sus principales usos y composiciones químicas[28].

Los vidrios de soda-cal son los más usados para manufacturar contenedores, vidrio laminado y vidrio flotado. En los desechos de vidrio, los de soda-cal ocupan más que el 80% en peso. Con respecto al color, alrededor del 63% con claros, 25% son color ámbar, el 10% son color verde y el 2% son color azul u otros colores[29]. En la Tabla 3 se muestra la composición química por color del vidrio.



Tabla 2. Composición química de vidrios comerciales [28].

Vidrios y usos	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	NaO_2	K_2O	MgO	CaO	BaO	PbO	Otros
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Soda-cal										
Contenedores	66-75	0.7-7		12-16	0.1-3	0.1-5	6-12			
Vidrio flotado	73-74			13.5-15	0.2	3.6-3.8	8.7-8.9			
Vidrio laminado	71-73	.5-1.5	14			1.5-3.5	8.- 10			
Bulbos de luz	73	1		17		4	5			
Vajilla templada	75	1.5		14			9.5			
Boro silicato										
Aparatos químicos	81	2	13	4						
Farmacéutica	72	6	11	7	1					
Selladores de tungsteno	74	1	15	4						
Vidrio de plomo										
Embudo de TV a color	54	2		4	9					
Tubos de neón	63	1		8	6					
Partes electrónicas	56	2		4	9					
Vidrios de Bario										
Panel de TV a color	65	2		7	8	2	2	2		10% SrO
Corona óptica densa de bario	36	4	10						41	9% ZnO
Vidrios de aluminosilicatos										
Tubos de combustión	62	17	5	1		7	8			
Fibra de vidrio	64.5	34.5		0.5		10.5				



Tabla 3 Composición química del cemento y diferentes colores de vidrio

Composición química	Cemento (%)	Vidrio claro (%)	Vidrio ámbar (%)	Vidrio verde (%)	Vidrio molido (%)
%SiO ₂	20.2	72.42	72.21	72.38	72.61
%Al ₂ O ₃	4.7	1.44	1.37	1.49	1.38
CaO	61.9	11.5	11.57	11.26	11.7
Fe ₂ O ₃	3	0.07	0.26	0.29	0.48
MgO	2.6	0.32	0.46	0.54	0.46
Na ₂ O	0.19	13.64	13.75	13.52	13.12
K ₂ O	0.82	0.35	0.2	0.27	0.38
SO ₃	3.9	0.21	0.1	0.07	0.09
TiO ₂	--	0.035	0.041	0.04	--

Teóricamente el vidrio puede ser reciclado completamente e infinitamente sin perder sus propiedades químicas y físicas; no obstante, la mezcla de desperdicios de vidrio con diferente color, causan una variación en la composición química del vidrio reciclado; esto hace que el proceso de reciclaje sea impráctico y caro. Además, en muchos países el hábito de reciclaje no está arraigado, por lo cual más del 60% del desecho de vidrio se dispone en vertederos[27]. Por ejemplo, en Estados Unidos se generaron 11.6 millones de toneladas de desperdicio de vidrio en el 2012 y solamente se recicló el 28%; en México se generaron más 1.8 millones de toneladas de desperdicio de vidrio en 2011 y se recicló el 23.5%[30] (ver Tabla 4).

Tabla 4. Cantidad de desecho de vidrio y porcentaje de reciclaje en diferentes países [30][31].

País	Desperdicio de vidrio (toneladas)	% de reciclaje	Año
E.U.A.	11,500,000	27	2010
Canadá	116,000	68	2009
Singapur	72,800	29	2010
Suecia	195,000 separado	93	2010
	44,000 mezclado	0	2010
Portugal	493,000	25	2001
Turquía	120,000	66	2004
Alemania	3,200,000	94	2003
México	1,860,000	23.5	2011



En Europa se produjeron 31 millones de toneladas de vidrio en el 2013 [26] y en el 2007 mundialmente se produjeron 89.4 millones de toneladas. Se espera que la producción del vidrio aumente debido a la industrialización y la mejora de los estándares de vida de una creciente población mundial; en consecuencia, se espera que aumente la cantidad de desperdicios de vidrio [27].

La industria de la construcción es una opción viable para la reutilización de los desperdicios de vidrio y resolver los problemas ambientales que conlleva. Esto se debe a que dicha industria tiene la capacidad de consumir enormes cantidades de material, con relativamente bajos requerimientos de calidad y es una industria con una creciente demanda de materiales. Por estas razones, el objetivo de esta investigación es el uso de desechos de vidrio como material cementante alternativo por medio de la activación química.

2.3 Cementos químicamente activados

Los cementos químicamente activados (**CQA**) son cementos que se basan en la activación de una materia prima que puede ser del tipo silíceos o de aluminosilicatos, de origen natural o industrial, que mediante un proceso químico pueden ser transformados en estructuras cementosas cuando se les mezcla con una solución altamente alcalina. Los álcalis comúnmente usados son álcalis de hidróxidos, silicatos, carbonatos, sulfatos, aluminatos u óxidos. Cuando se formulan adecuadamente, estos materiales pueden tener alto rendimiento mecánico, excelente durabilidad y con beneficios ambientales [32].

En función de su composición química de los materiales iniciales, los **CQA** pueden clasificarse en 3 grupos:

- Ligantes a partir de materiales con composiciones de alto contenido de calcio, como la escoria de alto horno. Estos forman productos de reacción como gel tipo **C-S-H** ($\text{CaO-SiO-H}_2\text{O}$), o un gel tipo **C-A-S-H** ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO-H}_2\text{O}$) en el caso de alto contenido de alúmina [33,34].
- Ligantes sintetizados con materiales bajos en calcio y con alto contenido de SiO_2 ó de SiO_2 y Al_2O_3 , como las arcillas caolínicas. Estos forman un gel tipo **N-A-S-H** ($\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO-H}_2\text{O}$) en el caso de usar sodio como activador. El mecanismo de



reacción involucra la disolución de Al y Si en el medio alcalino, el transporte (orientación) de las especies disueltas seguido de una poli condensación, formando una red tridimensional de silicoaluminatos. Estas estructuras pueden ser poli (sialatos), poli (sialato-siloxo) y poli (sialato-disiloxo)[32,33,35,36].

Estas materias primas pueden usarse como sustitutos parciales de cemento Pórtland como materiales puzolánicos. El requisito es que éstas tengan una fase amorfa y reactiva capaz de reaccionar con hidróxido de calcio para formar compuestos cementosos. La actividad puzolánica refiere a la cantidad máxima de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que la puzolana puede combinar y la velocidad a la que dicha combinación ocurre. Los factores que influyen en la actividad puzolánica son: cantidad y naturaleza de las fases activas, contenido de SiO_2 y la relación $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -puzolana en la mezcla. Los principales productos de reacción son gel de tipo **C-S-H** y aluminatos hexagonales C_4AH_{13} . [37].

El vidrio, debido a su alto contenido de SiO_2 y Na_2O y relativamente bajo contenido de CaO , no se clasifica en ninguna de las categorías anteriores. Sin embargo, posee propiedades puzolánicas.

En los **CQA** es requisito que la materia prima tenga carácter amorfo, para ser propensa a la disolución por los activadores alcalinos. En la activación alcalina, diversos parámetros afectan las reacciones y consecuentemente la calidad del ligante. Estos parámetros incluyen la composición de la materia prima, contenido de fase amorfa reactiva, el tipo de activador alcalino y las condiciones de reacción. Controlando estos parámetros se pueden diseñar las condiciones para producir mayores cantidades de productos de reacción **C-S-H**, **N-A-S-H** o **C-A-S-H**, que permiten obtener las propiedades deseadas de resistencia mecánica y durabilidad [38].

2.4 Activadores alcalinos

La elección del tipo de catión alcalino usado para producir **CQA** depende del tipo de materias primas así como la aplicación de los materiales producidos. Su importancia radica en el papel catalítico, ya que controlan y afectan casi todas las etapas de polimerización de los productos cementosos. Se obtienen propiedades poliméricas óptimas cuando la concentración de Na es suficiente para promover un alto pH que facilite la disolución de la



red amorfa de la materia prima, y que a la vez, se pueda proveer suficiente Na para balancear las cargas por la incorporación del Al en coordinación tetraédrica con Oxígeno en la estructura de los productos de reacción cementosos. Sin embargo, cuando el Na se utiliza en exceso, este conduce a la formación de carbonato de sodio por medio de la carbonación atmosférica[35], lo cual tiene repercusiones negativas como eflorescencia y pérdida de propiedades mecánicas [39].

Los activadores alcalinos más usados actualmente son hidróxido de sodio y silicatos de sodio, sin embargo, a pesar de que resultan en un desarrollo de alta resistencia debido a su alta concentración iones hidróxido (OH^-), existen algunas desventajas prácticas como rápido fraguado, el alto pH y un costo relativamente alto[7].

2.5 Óxido de calcio

Comúnmente se conoce al óxido de calcio como cal, sin embargo este término se usa principalmente en 6 químicos producidos por la calcinación de piedra caliza calcítica o dolomítica de alta pureza seguido de una hidratación de ser necesaria. Hay 2 formas altas en calcio, la cal viva (óxido de calcio, CaO) y la cal hidratada (hidróxido de calcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$).

La cal puede producirse también a partir de una variedad de materiales de calcio como el aragonito, el coral, el mármol, la tiza y conchas; también se genera como subproducto en molinos de papel, plantas de carburos y plantas de tratamiento de agua.

La industria de cal es un importante productor de gases de efecto invernadero, en forma de dióxido de carbono generado por la calcinación de la piedra caliza y la quema de combustibles para alcanzar la temperatura de calcinación. En 2010 en EUA se comercializaron 18.4Mt de cal, una producción mucho mayor que el hidróxido de sodio que en ese mismo año fue de 7.48 Mt. La forma más producida y usada es la cal viva, cuya producción se incrementó en un 17% con 13.8 Mt y representa el 75% de la producción total de cal[40,41]. En México se produjeron más de 55.7 Mt de cal en el 2012 [42]. Los precios de la cal se han estabilizado después de incrementos moderados en años anteriores, la lista de precios promedio en E.U. se muestra en la Tabla 5, donde se observa el menor costo de la cal en comparación del hidróxido de sodio.



Tabla 5. Precios de cal en E.U [40].

Tipo	Año: 2010	
	Dólares por tonelada métrica	Dólares por tonelada corta
Cal viva	102.7	93.2
Cal hidratada	125	113.4
Promedio	113.85	103.3
Hidróxido de sodio	390-480*	

*Precio según Tianjin Crown Champion Industrial Co., Ltd

El hidróxido de calcio y el óxido de calcio son alternativas potenciales a los activadores alcalinos ya que son mucho menos costosos que el hidróxido o los silicatos de sodio (Tabla 5). En términos de impacto ambiental, el proceso de producción de la cal involucra emisiones de CO_2 ; se estima que por cada ton de cal se genera 1.2 ton de CO_2 , que lo hace ligeramente más contaminante [43] en comparación con otros activadores como el Na_2O . Para producir silicato de sodio, se funden Na_2CO_3 y SiO_2 (arena) at $1100 - 1200^\circ\text{C}$ para producir el cullet, el cual se disuelve en un reactor con vapor para formar el silicato de sodio. Por otra parte, se estima que por cada ton de Na_2O producido (como $2\text{NaOH} + \text{Cl}_2$ en el proceso cloro- y silicato de sodio) se generan aproximadamente 1 ton de CO_2 [44].

Aunque el CaO tenga mayores emisiones específicas de CO_2 , el uso del CaO tiene cuatro ventajas clave sobre los compuestos de sodio:

- 1) El Ca es más abundante en la naturaleza que el Na.
- 2) Los productos formados por activación de vidrio con CaO son **C-S-H**, los cuales son estables bajo agua, mientras que los que resultan de la activación de vidrio con NaOH son principalmente gel de sílice, el cual es soluble en agua.
- 3) Cualquier cantidad de Ca sin reaccionar se transforma naturalmente a CaCO_3 lo que favorece la estabilidad de los cementos, mientras que cualquier exceso de Na sin reaccionar se transforma en Na_2CO_3 pudiendo deteriorar las propiedades de los cementos[39].
- 4) Cualquier cantidad de Ca sin reaccionar se transforma naturalmente a CaCO_3 , recuperando parte del CO_2 emitido durante la calcinación.



2.6 CaO en la síntesis de materiales cementosos

A pesar que en la literatura, se ha -utilizado cal como activador de **CQA** en varias formas como $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con resultados prometedores, el uso en forma de cal viva (CaO) ha sido escasamente estudiado[45]. Shi [46] comparó el efecto de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y el CaO en sistemas de ceniza volante/cemento; concluyó que el uso de CaO mostró significativamente mayor resistencia a la compresión en todas los tiempos de hidratación. Una explicación a este fenómeno, es que el CaO y la subsecuente formación a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ resulta en una basicidad superior en la matriz cementosa. El aumento de pH ataca la densa capa de productos de reacción que se forma sobre las partículas de ceniza volante, dejando superficie expuesta para reaccionar y formar más productos de hidratación. Otra explicación adicional de la resistencia en etapas tempranas es la formación de flóculos en la matriz debido a la hidratación del CaO , lo cual densifica la microestructura [45,47].

Se debe considerar que el apagado industrial de CaO para obtener $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (**CH**) se realiza generalmente por medio de una hidratación en fase vapor con una cantidad estequiométrica de agua, produciendo un “hidrato seco”. Por el contrario, el apagado tradicional, usa un exceso de agua, que se lleva a cabo por hidratación en fase líquida; estos presentan una mayor trabajabilidad, reactividad y plasticidad. Esta mejora de reología puede explicarse en el trabajo de Ruiz y Navarro[48], en donde reportaron que la hidratación temprana de CaO por medio de una saturación de agua, originaba cristales de **CH** de tamaños micrométricos e inclusive nanométricos, incrementando notablemente el área superficial y por lo tanto la reactividad y la retención de agua. Navarro y Cols, reportaron que los cristales de **CH** eran más grandes en la cal comercial (tamaños micrométricos) que la cal apagada tradicionalmente (tamaños nanométricos) en pastas de cal añejado[49][50].

Por lo anteriormente mencionado, el uso de CaO tiene las siguientes ventajas con respecto al uso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ comercial:

1. La hidratación de CaO es una reacción exotérmica, que incrementa la temperatura de la mezcla, dicho calor puede aprovecharse para acelerar las reacciones de disolución de la materia prima y formación de productos de hidratación cementosos.
2. Durante la hidratación temprana del CaO , los cristales de **CH** son de tamaño nanométrico, lo cual incrementa significativamente su área superficial y por ende su



reactividad. En contraste, el **CH** comercial posee cristales más grandes debido a un mayor tiempo de hidratación (da más tiempo a que los cristales crezcan) por medio de agua en fase vapor.

3. Durante la hidratación de CaO, se forma una capa de **CH** alrededor de un núcleo de CaO. Debido al mayor volumen molar del **CH** comparado con el CaO, hay un agrietamiento y desprendimiento de la capa de productos hacia la pasta y/o matriz, incrementando el pH y liberando más CaO para la formación de cristales nanométricos en etapas posteriores de hidratación. Además esto propicia la formación de flóculos que densifican la matriz.

Chatterji [51] describió los mecanismos de expansión por volumen y difusión de CaO y MgO en pastas de cal viva y **CP**. El mecanismo se basa en el crecimiento y solubilidad de los cristales de **CH** y la difusión de Ca^{+2} y Mg^{+2} a través de la doble capa eléctrica que se forma alrededor de los productos de hidratación del **CP**. El mecanismo es el siguiente:

Durante la hidratación de CaO, independientemente de los ambientes de hidratación, inicialmente forman cristales muy finos de **CH** de tamaño nanométrico. Estos cristales subsecuentemente van creciendo y tienden a formar cristales de tamaños micrométricos [48–51]. Estos cristales finos iniciales tienen una mayor solubilidad que los cristales de tamaño micrométrico. Una solución en contacto con una mezcla de cristales finos y grandes de **CH** esta supersaturada. Esta supersaturación promueve el crecimiento de los cristales grandes de **CH** a costa de los finos, desarrollando un exceso de presión en los limitantes (en la matriz). Este exceso en la limitante se conoce como presión de crecimiento de cristal [51].

La hidratación de CaO se puede llevar a cabo con agua en fase líquida o en fase vapor debido al incremento de temperatura en la pasta, por lo cual la expansión y difusión de Ca^{+2} es diferente.

En la hidratación en fase líquida, los cristales finos de **CH** inicialmente formados, son dispersados entre los poros de la matriz. Debido a la mayor difusividad de iones Ca^{+2} y OH^- en la presencia de agua líquida, la supersaturación es igual en todas direcciones, por lo cual aquellos núcleos de cristales que no tienen ninguna limitante (aquellos adyacentes a o en los poros) crecerán más que los que están bajo limitación (en la matriz). Debido al crecimiento



preferencial en poros o espacios vacíos, los poros serán llenados por los cristales de **CH**, densificando la matriz y reduciendo la expansión [52].

En la hidratación en fase vapor, debido a la ausencia de agua líquida los cristales finos de **CH**, no se dispersan a través de la mezcla o de la matriz y permanecen en o cerca de los sitios de formación. Por lo cual, en este caso solo puede ocurrir una difusión de corto alcance de iones de Ca^{+2} y OH^- con crecimientos de cristales de **CH** localizado y no una difusión de largo alcance como en la hidratación en fase líquida, por lo cual se incrementa la presión del crecimiento de los cristales de **CH**, dando origen a grietas [52].

En el caso del cemento Pórtland, el CaO está incrustado en el arreglo de los silicatos de calcio, lo que retrasa la hidrólisis de Ca^{+2} y previene cualquier dispersión de las partículas de **CH** y fuerza a los cristales de **CH** a crecer localmente. La pasta de cemento que rodea al CaO está parcialmente o completamente saturada con una solución alcalina. Esta solución permite la difusión de iones de Ca^{+2} y OH^- afuera de las soluciones supersaturadas de **CH** que rodean a las partículas de CaO hidratándose. Entre más lenta sea la velocidad de hidratación mayor será la difusión de iones[51].

Hay un factor que limita la difusión de iones, esto se debe a que la difusión de iones positivos ocurre principalmente en la doble capa eléctrica del **CP**, la cual tiene una alta concentración de iones positivos divalentes, esto es Ca^{+2} [53]. Esta alta concentración de Ca^{2+} en la doble capa en la matriz de la pasta limita la difusión de iones Ca^{+2} más allá de los alrededores de las partículas hidratándose. Por el contrario los iones positivos como Mg^{+2} debido a que la doble capa de la matriz del **CP** hay una ausencia de iones de Mg^{+2} , su difusión es ilimitada [51].

La difusión de los elementos no solamente reduce la supersaturación de **CH** sino que también remueve iones Ca^{+2} y OH^- de los alrededores de las partículas de CaO hidratándose, reduciendo la fuente de CaO necesario para el crecimiento de cristales de **CH**. En consecuencia, se obtienen cristales de **CH** de menor tamaño, con mayor área superficial y con baja expansión por incremento de volumen[51].



2.7 Productos de hidratación: C-S-H

La formación de hidratos de silicato de calcio o de aluminosilicatos de calcio, es relevante en la ciencia de los cementos ya que estos son los responsables de las propiedades cohesivas y del endurecimiento. Sin embargo sus estructuras son extremadamente variables y pobremente ordenadas, dificultando su estudio y caracterización.

Estudios en estado sólido como la resonancia magnética nuclear (**RMN**) ²⁹ Si han revelado la existencia de longitudes variables de cadenas de silicatos, en donde Q1 representa un grupo de tetraedros de SiO₄ de fin de cadena, Q2 un grupo intermedio, Q3 un sitio de ramificación y Q4 un grupo totalmente enlazado en cruz. En la Tabla 6 se puede observar los rangos químicos (ppm) de los grupos Q; se muestra las 5 especies posibles de silicio Q_n(mAl) donde “n” representa el número de covalencia del silicio central y “m” el número de átomos de Al rodeando una unidad de SiO₄[54]. Estudios en la nanoestructura de **C-S-H** han provisto de información considerable de este material semi-amorfo, incluyendo un numero de analogías estructurales así como notables diferencias respecto a las arcillas naturales [55–58].

Tabla 6 Cambios de rangos químicos de ²⁹ Si para Q_n (mAl) en silicatos y aluminosilicatos[54].

Q _n	^{-δ} (ppm)	Q _n (1Al)	^{-δ} (ppm)	Q _n (2Al)	^{-δ} (ppm)	Q _n (3Al)	^{-δ} (ppm)	Q _n (4Al)	^{-δ} (ppm)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$	66 a 73								
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si} \\ \\ \text{O} \end{array}$	76 a 83	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Al} \\ \\ \text{O} \end{array}$	75						
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si} \\ \\ \text{O} \end{array}$	86 a 91	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Al} \\ \\ \text{O} \end{array}$	85	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Al} \\ \\ \text{O} \end{array}$	80				
$\begin{array}{c} \text{Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si} \\ \\ \text{O} \end{array}$	95 a 101	$\begin{array}{c} \text{Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Al} \\ \\ \text{O} \end{array}$	95	$\begin{array}{c} \text{Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Al} \\ \\ \text{O} \end{array}$	90	$\begin{array}{c} \text{Al} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Al} \\ \\ \text{O} \end{array}$	85		
$\begin{array}{c} \text{Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si} \end{array}$	103 a 120	$\begin{array}{c} \text{Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Al} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si} \end{array}$	97 a 105	$\begin{array}{c} \text{Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Al} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si} \end{array}$	92 a 99	$\begin{array}{c} \text{Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Al} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Al} \end{array}$	88 a 94	$\begin{array}{c} \text{Al} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Al} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Al} \end{array}$	83 a 87

Taylor [58] sugirió que minerales tales como la tobermorita y la jennita poseen estructuras análogas al del **C-S-H**. En base a esta similitud nombró 2 tipos de **C-S-H**; **C-S-H (1)** y **C-S-H (2)** con baja y alta relación Ca/Si respectivamente. La estructura de la tobermorita fue descrita primero por Megaw y Kelsey [59], la cual contiene cadenas de silicatos lineales de una forma “dreierketten” o “3 cadenas” en donde el tetraedro de silicato está coordinado con iones Ca^{+2} por medio de un enlace que, de cierta manera, se repite en un patrón retorcido cada 3 tetraedros. 2 de los 3 tetraedros comparten O-O en los bordes con un Ca-O central; estos están enlazados y son comúnmente referidos como tetraedros apareados. El tercer tetraedro, el cual comparte un átomo de oxígeno con el vértice del poliedro piramidal del Ca, conecta los 2 tetraedros apareados, por lo que se le llama “puente” (ver Figura 2).

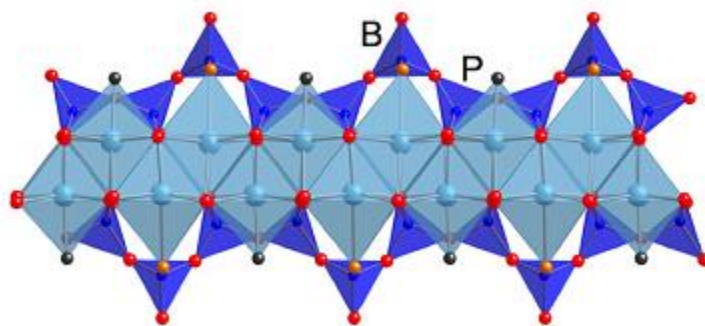


Figura 2. Diagrama esquemático que muestra las cadenas dreierketten presentes en la tobermorita (que en teoría son de longitud infinita). Las cadenas tienen un patrón retorcido en donde hay algunos silicatos tetraédricos que comparten los bordes de O-O con una capa central Ca-O (llamado tetraedro apareado (P)), y otros que no lo hacen (llamado tetraedro “puente (B)”) [56].

La mayoría de los modelos de la nano estructura de **C-S-H** en las pastas endurecidas de **CP** involucran elementos de estructura parecidas a la tobermorita. En muchos casos, estos están entremezclados con otras estructuras parecidas a la jennita o la jaffeita, los cuales se les llama tobermorita-jennita. Bonaccorsi y cols. [60] determinaron la estructura de la tobermorita de 1.4nm seguido de varios extensos estudios de otras formas de tobermorita, concluyeron que la composición química de la tobermorita es $[\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2/\text{H}_2\text{O}]_4^{2-}$ y su relación Ca/Si es de 0.83.

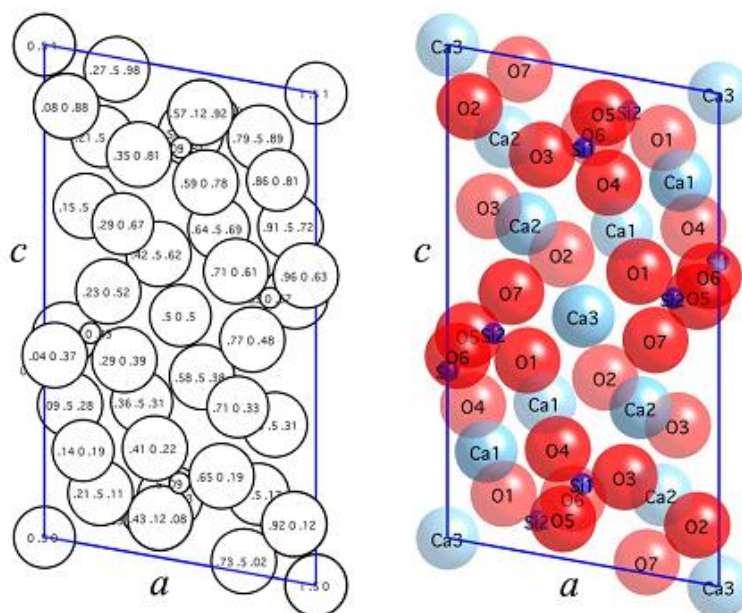


Figura 3. La estructura monoclinica de la metajennita de Taylor proyectada en su eje b mostrando las posiciones de los átomos en la celda unitaria. Las coordenadas (x y z) y las etiquetas de los átomos se muestran en las figuras de la izquierda y de la derecha respectivamente [56].

La jennita es otro hidrato de silicato de calcio que tiene cadenas de silicato dreierketten, pero tiene una relación Ca/Si mucho más alta que la tobermorita, ya que tiene una relación Ca/Si igual a 1.5. Taylor sugirió una estructura para la jennita en el 5to Simposio Internacional de la Química del Cemento, que incluía una hoja corrugada de Ca-O, sin embargo, una determinación completa fue difícil debido a la poca calidad de los cristales disponibles. Bonaccorsi y cols. [61] refinaron la estructura de la jennita; Taylor como coautor determinó una subestructura para metajennita ($\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Esta subestructura es monoclinica, Taylor localizó 9 átomos de Ca, 6 de Si y 26 de O en una subcelda como se observa en la Figura 3 y notó que O3, O4, O5 y O6, y en un 50% de los casos, O1 y O7 son partes de cadenas de silicatos; O2 esta probablemente siempre como OH unido solamente a Ca; cuando O1 no está en una cadena de silicato, podría estar en un OH; cuando O7 no está en una cadena de silicato puede estar en H_2O , en donde la composición de la subcelda de metajennita sería $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Taylor [62] también derivó un modelo para la subestructura de jennita, por medio de la inserción de una capa de moléculas de agua entre las capas de metajennita (ver Figura 4).

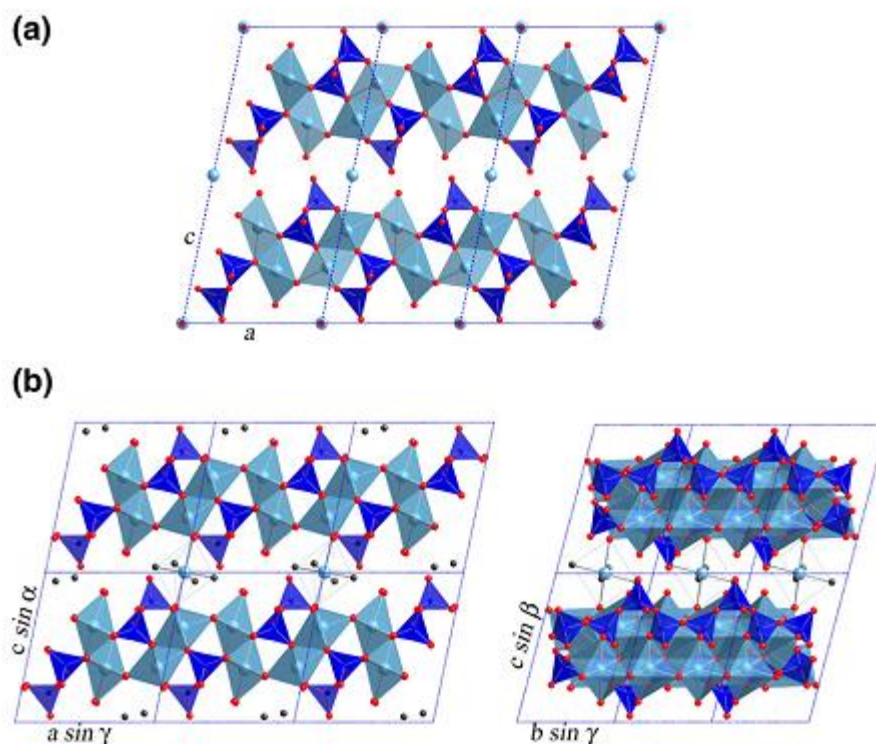
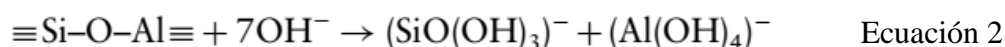
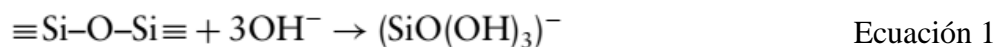


Figura 4 (a) Modelo de Taylor de la estructura de jennita (estructura promedio) vista desde [010]; (b) Estructura refinada de la jennita de Bonacorsi y cols. vista desde [010] (izquierda) y [100] (derecha) [56].

Aunque los modelos previamente descritos han contribuido en gran medida a entender la configuración estructural de C-S-H, poco se sabe acerca del efecto que produce la inclusión de iones externos como el Al^{3+} y Na^+ en las cadenas de C-S-H.

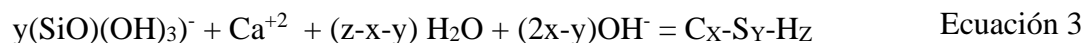
2.8 Mecanismo de reacción puzolánica

Cuando los materiales puzolánicos están bajo el ataque de iones OH^- en una solución de alto pH, los modificadores de red presentes en la puzolana tales como Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , etc. son disueltos en la solución muy rápidamente. Los formadores de red tales como silicatos o aluminosilicatos también son depolimerizados y disueltos en la solución. No obstante, una mayor fracción de modificadores de red que formadores de red son disueltos en la solución debido a la menor energía de enlace de los modificadores de red [63]. Las especies depolimerizadas de monosilicatos y aluminatos entran en la solución como:





Cuando los iones de Ca^{+2} entran en contacto con esas especies disueltas de monosilicatos y aluminatos, se forman los hidratos de silicato de calcio (**C-S-H**) y los hidratos de aluminato de calcio (C_4AH_{13}).



Debido a que las especies de monosilicatos se difunden más rápidamente que las especies de aluminatos disueltas y se necesita de una concentración más alta de Ca^{+2} para la formación de hidratos de aluminato de calcio que los hidratos de silicato de calcio, los hidratos de aluminatos de calcio se precipitan lejos de las partículas puzolánicas y los hidratos de silicatos de calcio se precipitan alrededor de las partículas puzolánicas[63].

Después de un periodo de tiempo, la superficie de las partículas puzolánicas es cubierta por una precipitación de productos de hidratación, las reacciones siguientes son controladas por la difusión de OH^- y Ca^{+2} a través de y en la parte interior de los productos precipitados. La precipitación en etapas posteriores ya no es una reacción de solución-precipitación si no que es una reacción topoquímica [63].

2.9 Reacción álcali-sílice

La posibilidad de que la reacción álcali-sílice (**RAS**) pueda ocurrir en los cementos químicamente activados es desconocida. En cuando los cementos a base de **CP**, la aparición de la **RAS** ha sido intensamente estudiado dado que existen muchos antecedentes con resultados catastróficos en estructuras de concretos. La **RAS** requiere de 3 elementos simultáneos para que se lleve a cabo: a) Suficiente sílice amorfa b) Iones alcalinos c) Agua. La **RAS** empieza cuando la sílice reactiva de los agregados es atacada por los iones alcalinos del cemento, formando un gel álcali-sílice, el cual absorbe agua y se expande indefinidamente causando agrietamiento y alcanzando presiones internas de 4 MPa, superando la resistencia a la tensión del concreto de **CP**. Se han reportado casos en los que la **RAS** ha ocurrido sin agregados y en los que el responsable del proceso de expansión es la sílice de los materiales de reemplazo del **CP**[64,65]. No se encontraron reportes que indiquen que en los **CQA** ocurra sistemáticamente la **RAS** a pesar de los altos contenidos de álcalis utilizados[66].



2.10 Desperdicios de vidrio en el desarrollo de materiales de construcción

Diferentes materiales de desperdicio han sido utilizados en la producción de cemento y concreto tales como: escoria de alto horno[4,5], ceniza volante[67,68] y desechos de vidrio [69]. Mientras los dos primeros se concentran geográficamente en lugares con alta actividad industrial, el desecho de vidrio es más disponible en cualquier zona urbana. Sin embargo grandes cantidades de desperdicio de vidrio que pudieran haber sido utilizados en la manufactura de cemento y concreto siguen siendo descartados en vertederos. Diversos estudios han estudiado el uso de los desechos de vidrio (**DV**) como agregado, reemplazo parcial del **CP** y cementante. A continuación se describen algunas de dichas aplicaciones.

2.10.1 Desecho de vidrio como agregado

El **DV** y la arena natural comparten algunas propiedades físicas, sin embargo el **DV** tiene una menor absorción de agua, lo cual lo hace un agregado interesante en la producción de concreto. No obstante, el uso del **DV** tiene algunos problemas. Johnston y Pike [70][71], reportaron problemas de expansión en morteros debido a reacciones de álcali-sílice (**RAS**) en el **CP** con **DV** como agregado, conforme se incrementaba el tamaño de partícula del agregado de **DV**. Esto se debe a que al reducir el tamaño de partícula se incrementa el área superficial y por lo tanto la actividad puzolánica del **DV**, disminuyendo la disponibilidad de sílice reactiva para que se lleve a cabo la **RAS**.

En cuanto al concreto, los resultados experimentales fueron similares a los morteros. El **DV** como agregado grueso, posee formas muy irregulares que afectan negativamente la resistencia mecánica del concreto. Por otra parte, concordando con los resultados en morteros, al disminuir el tamaño de partícula del **DV** se mejoró notablemente la resistencia mecánica del concreto, incrementando hasta 30-35 MPa la resistencia a la compresión (**RC**) de concretos de **CP** con agregados finos de **DV** con tamaños de partículas de 80 μ m[72]. Por otro lado Maraghechi y cols[73] reportaron formación de grietas por **RAS** en morteros con **DV** en etapas tan tempranas como 14 días, (ver Figura 5).

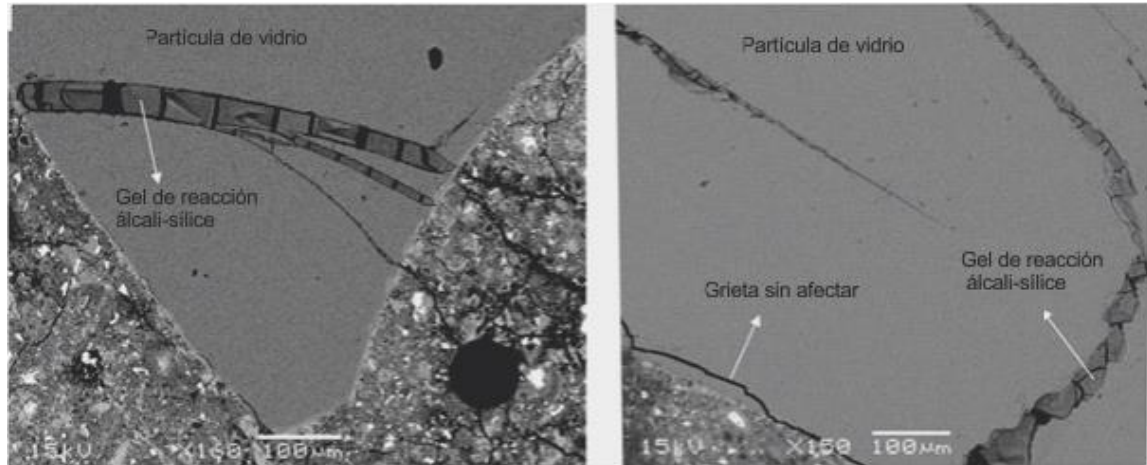


Figura 5 Formación de gel de **RAS** en las partículas de **DV** a 14 días de curado[73].

2.10.2 Desecho de vidrio como reemplazo parcial del cemento Pórtland

La actividad puzolánica del **DV**, ha llevado a la realización de investigaciones del uso de **DV** como reemplazo parcial del **CP**. Shi utilizó **DV** con áreas superficiales similares a las del **CP** (264, 467 y 582 m²/kg) y reemplazó parcialmente al **CP** en cementos curados a 23, 35 y 65 °C, reportó que el **DV** se hidrató significativamente después de 7 días, indicando una reactividad relativamente lenta; no obstante, el incremento de la temperatura de curado favoreció la actividad puzolánica y las propiedades mecánicas. Shi concluyó que los polvos de **DV** tienen una alta actividad puzolánica que es proporcional a su área superficial[74]. Kim y Shongku [75], compararon el uso de ceniza volante y **DV** como reemplazo parcial del **CP**; el uso de **DV** redujo la resistencia mecánica en edades tempranas comparado con el **CP** puro, pero las mejoró en edades avanzadas (posteriores a 28 días). Matos y Sousa [76] también reportaron el uso de **DV** como material puzolánico suplementario, mejorando la resistencia a **RAS**, la penetración de cloruros y la resistencia a los sulfatos, por lo cual este material puede exitosamente incrementar la durabilidad y la sustentabilidad de los materiales de construcción. Además atribuyen la reducción de la expansión de **RAS** al consumo de los álcalis en la formación de estructuras de **C-S-H** durante la reacción puzolánica, lo cual ocurre primero que la **RAS**, sin dejar suficientes álcalis para inducir la **RAS**[76].

2.10.3 Desecho de vidrio como cementante principal

Los reportes en la literatura sobre el uso de desecho de vidrio como cementante principal son escasos[72]. Sin embargo, en el grupo de investigación de Materiales Cementicios en



Cinvestav Unidad Saltillo, se están desarrollando diversas investigaciones sobre cementos base desecho vidrio y otros materiales cementosos alternativos tales como metacaolín, escoria de alto horno y caliza[14–16]. Ávila y cols [22]., reportaron resistencias mayores a 38 MPa a 28 días de curado en pastas de **DV** y caliza activados con Na_2O , estas presentaron un carácter hidráulico[22]; los autores han solicitado registro de patente de dicho cemento. Martínez-López [15] trabajó con **DV** y escoria de alto horno., concluyó que la composición química de los productos de reacción depende de las proporciones de los cementantes y el tipo de activante empleado, en aquellas pastas de **DV** y escoria de alto horno activadas con silicato de sodio fueron las que desarrollaron las **RC** más altas de 138 MPa a 1 año de curado[15]. En este trabajo de investigación se activó químicamente el **DV** con tamaños de partícula similares a las del **CP**, con CaO y pequeñas cantidades de Na_2O , para obtener productos de reacción estables en agua y con propiedades cohesivas como el **C-S-H**.

2.11 Método de Taguchi

Un diseño factorial de experimentos es una técnica para definir e investigar todas las condiciones posibles en un experimento abarcando múltiples factores, con la finalidad de obtener información para entender, mejorar, probar hipótesis y tomar decisiones relevantes en la investigación o problemas industriales. Un diseño factorial identificará todas las combinaciones posibles de un arreglo de factores determinado. Debido a que la mayoría de los experimentos industriales involucran un gran número de factores, un diseño completamente factorial resulta en una enorme cantidad de experimentos. Por ejemplo, en un experimento que involucra 7 factores, cada uno de 2 niveles, el número total de combinaciones será de 128 (2^7); usando el método de Taguchi, daría un total de 8 experimentos usando un arreglo L8.

Para reducir el número de experimentos a un nivel práctico, solamente se selecciona un pequeño arreglo de todas las posibilidades; así Taguchi desarrolló una serie de arreglos para experimentos con factores a distintos niveles, los cuales reducen significativamente el número de experimentos. El objetivo de un parámetro de diseño de experimentos es



identificar y diseñar el arreglo de los parámetros de proceso que optimizan la característica de calidad seleccionada, que puede ser: mayor es mejor, menor es mejor y nominal es mejor.

En el método de Taguchi los resultados de los experimentos son analizados para alcanzar los siguientes objetivos:

1. Establecer la mejor o la condición óptima
2. Estimar la contribución de los factores individuales
3. Estimar la respuesta bajo las condiciones óptimas.

Las condiciones indican la tendencia general de la influencia de los factores. El análisis de varianza (ANOVA) es la herramienta estadística más utilizada para determinar el porcentaje de contribución de cada factor óptimo.



3 Objetivo general

Estudiar el potencial de óxido de calcio como activador de los desechos de vidrio para obtener un cemento alternativo al cemento Pórtland de bajo impacto ambiental y de carácter hidráulico, con buenas propiedades mecánicas.

4 Objetivos específicos

- Emplear métodos estadísticos para determinar las condiciones óptimas para obtener las mejores propiedades mecánicas.
- Determinar el efecto de la temperatura de curado en la resistencia a la compresión de las mezclas.
- Determinar el efecto de la cantidad de hidróxido de sodio y carbonato de sodio como activadores de los desechos de vidrio por medio de la formación de productos de hidratación y resistencia mecánica.
- Determinar el efecto de la cantidad de óxido de calcio sobre los desechos de vidrio por medio de la formación de productos de hidratación y resistencia mecánica.
- Seguimiento de la resistencia a la compresión de morteros en periodos de 1, 3, 7, 14, 28, 90 y 180 días de curado.
- Caracterizar las microestructuras de las pastas de cementos con las mejores propiedades mecánicas en morteros.
- Caracterizar la composición y estructura de los productos de reacción formados.



5 Hipótesis

El vidrio sílice soda cal posee una amorficidad estructural en el cual los elementos formadores de red como el Silicio forman estructuras con orden de corto alcance. Dicho estado amorfo contiene alta energía interna, lo que hace al vidrio inestable ante el ataque de soluciones alcalinas, bajo las cuales sufre destrucción de la red y liberación de grupos funcionales SiO_4^- y de iones de Ca^{+2} y Na^+ . Por otra parte, el óxido de calcio es un compuesto que al hidratarse libera una gran cantidad de energía y forma una solución altamente alcalina. Se propone que la alcalinidad de una solución de CaO sea suficiente para promover la disolución de la estructura amorfa del vidrio y conducir a la formación de productos cementicios del tipo silicatos de calcio hidratados (**C-S-H**) como los formados durante la hidratación del cemento Pórtland (el cemento más comúnmente usado). Esto resultará en la formación de cementos estables aún bajo agua. Adicionalmente, se espera que el uso de otros activadores alcalinos empleados comúnmente en otros cementos alternativos, tales como el hidróxido de sodio o carbonato de sodio, coadyuven para incrementar el pH de la solución alcalina y promover la reactividad del vidrio en los cementos propuestos.



6 Metodología

A continuación se muestra una descripción detallada de la materia prima usada en esta investigación

6.1 Materia prima

Las materias primas empleadas en esta investigación fueron:

Cementante

- Desecho de vidrio

Activadores

- Cal viva (CaO)
- NaOH (NH)
- Na₂CO₃ (NC)

Agregados

- Arena caliza #4
- Arena de sílice 30-40

6.1.1 Desecho de vidrio

Se usó desecho de vidrio sílice soda cal de una empresa local; éste se recolectó a granel con tamaño máximo de 40 mm y se procesó para reducir el tamaño de partícula usando un molino de bolas de acero con capacidad de carga de 10 kg y con una relación de medio de molienda/material de 10 a 1, a 54 rpm durante 4 horas. Para determinar los tiempos de molienda adecuados para obtener superficies específicas de 400, 500 y 600 m²/kg, se realizó una curva de molienda de los desechos de vidrio. Se procesó un lote de vidrio, se tomaron muestras a tiempos de molienda de 90, 120, 150, 180, 210, 240 y 270 minutos y se midió la superficie específica. La curva de molienda y los tiempos determinados para las áreas de interés se muestran en la Figura 6.

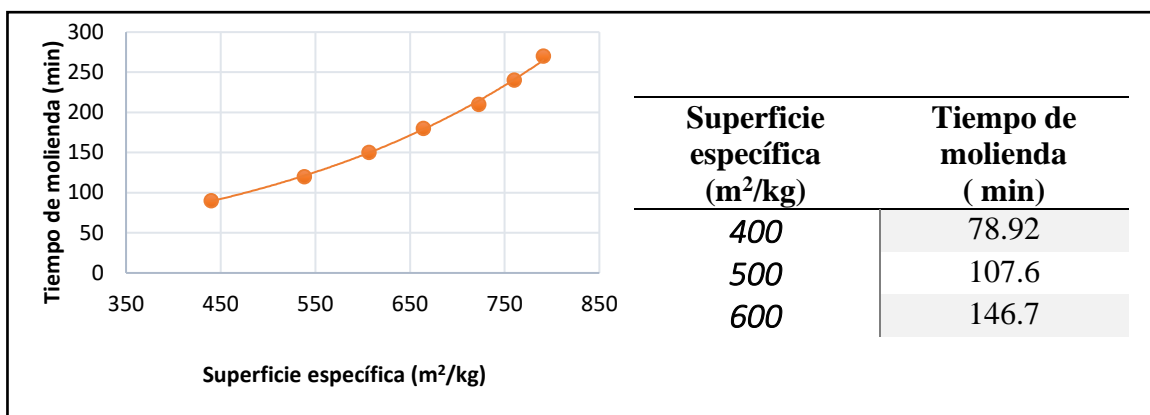


Figura 6 Curva de molienda de los desechos de vidrio y tiempos de molienda para las superficies específicas de interés.

La superficie específica se determinó con la norma NMX-C-056-ONNCCE-1997 [77] por el método de permeabilidad al aire en un aparato de Blaine; la densidad de los **DV** se determinó en un frasco volumétrico de Le Chatelier por medio de la norma ASTM C188 – 14 [78], donde $\rho_{\text{vidrio}} = 2.475 \text{ gr/cm}^3$. El método de Blaine permite conocer la finura del cemento, en términos de la superficie específica del cemento, expresada como el área total de las partículas en relación con su masa, en cm^2/g . Este valor se obtiene al hacer pasar una determinada cantidad de aire a través de una capa preparada de cemento, con una porosidad o relación del volumen de poros en la capa entre su volumen total, definida en función del tamaño de partículas, que determina la velocidad con el que fluye el aire a través de la capa.

La composición química del **DV** determinada por medio de Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (FRX) se muestra en la Tabla 7. La Figura 7 muestra los resultados de DRX mostrando un halo amorfo en $12\text{-}40^\circ 2\theta$ y ausencia de fases cristalinas.

Tabla 7 Composición química de los desechos de vidrio por FRX

	% en peso de óxidos					
	<i>SiO₂</i>	<i>Na₂O</i>	<i>CaO</i>	<i>MgO</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>Fe₂O₃</i>
<i>Composición</i>	67.37	14.26	11.16	3.71	1.11	0.848

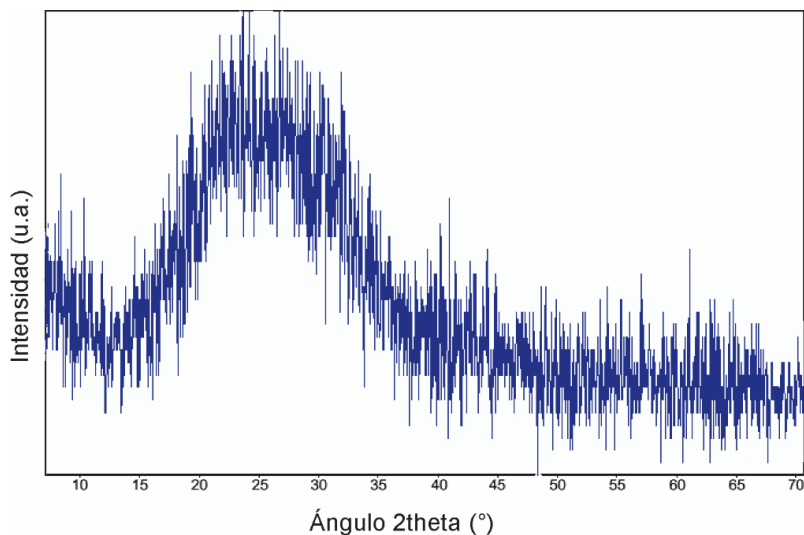


Figura 7 Patrón de difracción de desechos de vidrio

6.1.2 Óxido de calcio

La cal fue un producto comercial adquirido en sacos de 25 kg. Se determinó la distribución de tamaño de partícula (**DTP**) por difracción láser y su composición química por medio de fluorescencia de rayos X, los resultados se observan en la Figura 8 y Tabla 8 respectivamente. La cal está compuesta por un 85.4% de óxido de calcio, el 13.5% de pérdidas por ignición probablemente se deba a que parte del óxido de calcio se hidrató o carbonató durante el transporte o almacenamiento formando CaCO_3 o Ca(OH)_2 . Las partículas de óxido de calcio tiene un tamaño promedio de partícula de $16.35 \mu\text{m}$.

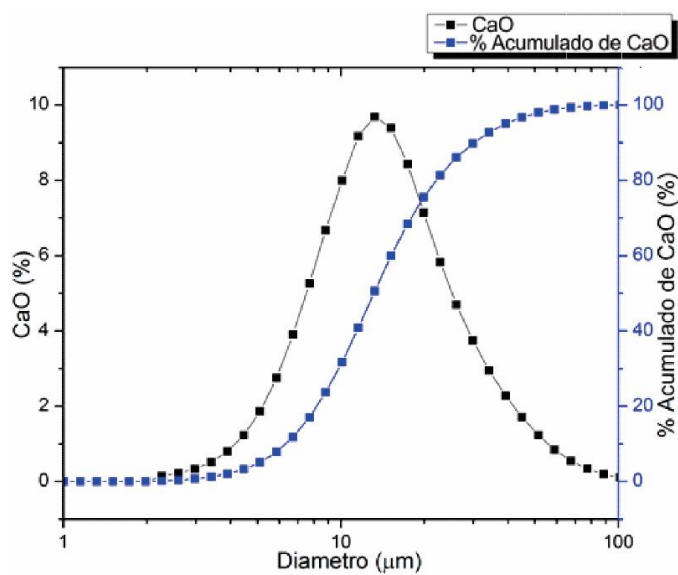


Figura 8 Distribución de tamaño de partícula del óxido de calcio.

Tabla 8 Composición química del óxido de calcio por FRX

	% en peso de óxidos					
	<i>CaO</i>	<i>PPI</i>	<i>SO₃</i>	<i>MgO</i>	<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>
Composición	85.42	13.5	0.331	0.309	0.24	0.081

El patrón de **DRX** de la cal se muestra en la Figura 9, en donde se observan reflexiones principalmente de óxido de calcio en 32.22, 37.37 y 53.9 °2θ [79], calcita en 29.42 °2θ [80] y tenues picos de hidróxido de calcio en 18.04 y 34.09 °2θ [81].

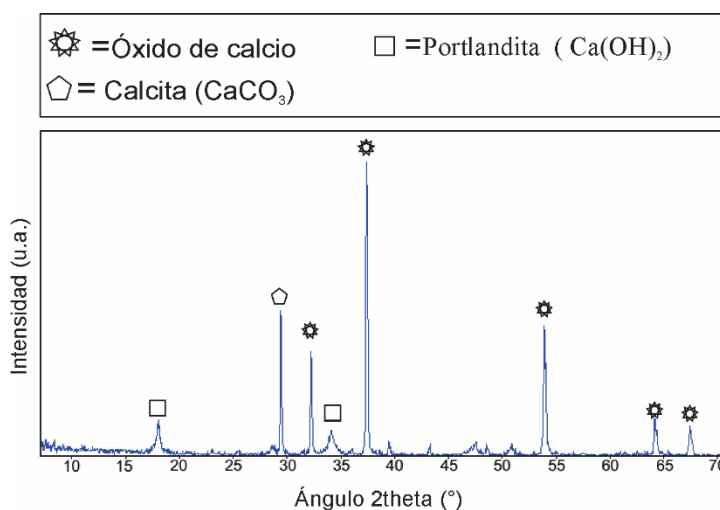


Figura 9 Patrón de DRX de óxido de calcio

6.1.3 Agregados

El porcentaje de absorción de agua de los agregados se determinó mediante la norma ASTM C 128-01 [82]; el grado de saturación de la arena caliza fue de 3%.

6.2 Procedimiento experimental

El desarrollo experimental de esta investigación se llevó a cabo en una etapa de pruebas preliminares y 2 etapas principales; estas se describen a continuación:

Etapla preliminar: Consistió en una serie de pruebas para caracterizar las materias primas y definir algunos parámetros de trabajo para las siguientes etapas.



Etapa 1: Se determinó el efecto del área superficial, del % Na_2O en forma de NaOH , la temperatura de curado y el % CaO en la evolución de la resistencia a la compresión en periodos de 1 a 180 días mediante el análisis estadístico de ANOVA.

Etapa 2: Se determinó el efecto del área superficial de $600 \text{ m}^2/\text{kg}$, del % Na_2O en forma de NaOH y Na_2CO_3 , la temperatura de curado y el % CaO en la evolución de la resistencia a la compresión en periodos de 1 a 180 días mediante el análisis estadístico de ANOVA.

Para la identificación de las formulaciones de las etapas principales se empleó la siguiente nomenclatura: F_x donde “x” es el número de formulación, E_y donde “y” es la etapa 1 o 2, zD donde z son los días de curado y S y H las condiciones de curado en seco o en húmedo respectivamente. Por ejemplo, $F1E2 28D S$ corresponde a la formulación 1 de la etapa 2 a 28 días de curado en condiciones en seco.

El proceso de preparación de las mezclas para pastas y morteros fue el siguiente:

1. Se preparó la solución alcalina (con el NaOH y/o Na_2CO_3) utilizando el agua del cementante y el agua de saturación del agregado, en el caso de los morteros.
2. Se homogeneizaron los polvos de vidrio y óxido de calcio en una mezcladora con movimiento planetario durante 2 min, luego se mezcló con una espátula por 1 min y nuevamente en la mezcladora por otros 2 min.
3. En el caso de los morteros, una vez mezclados los polvos, se añadió el agregado y se mezcló nuevamente con los polvos durante 5 min en la mezcladora con movimiento planetario.
4. La solución alcalina se agregó a la mezcla de polvos, y se mezcló durante 3 a 5 minutos hasta homogeneizar la mezcla.
5. Se colaron las pastas y morteros en cubos con medidas de $2.5 \times 2.5 \times 2.5 \text{ cm}$ en moldes especiales de Nylacero®, y se vibraron durante 20 segundos en una mesa vibratoria para eliminar el aire atrapado.
6. Se cubrió el molde con una película delgada de plástico y una franela húmeda para impedir la evaporación de agua. Los moldes se colocaron en una cámara térmica a temperaturas y tiempos determinados.



7. Después de 24 horas, se desmoldaron y ensayaron sus resistencias a la compresión en fechas determinadas.
8. Para fechas posteriores a 1 día de curado, se prepararon los cubos para curado en condiciones húmedas, en donde se sumergieron en 2 litros de agua en contenedores de plástico; para las condiciones en seco los cubos se almacenaron en bolsas de plástico. Una vez preparados los cubos en condiciones húmedas y secas se almacenaron en una cámara de 20°C con humedad relativa de 85%.

6.2.1 Etapa preliminar

El uso del vidrio como cementante principal ha sido escasamente reportado en la literatura, por lo que se identificaron diversas posibles rutas a seguir en la investigación y se realizó una serie de pruebas preliminares en morteros. El criterio de evaluación se rigió principalmente por la resistencia a la compresión y trabajabilidad de los morteros; esto con la finalidad de definir las materias primas, factores y niveles de las etapas posteriores.

En las pruebas preliminares inicialmente se buscó incorporar una fuente de Al_2O_3 para formar ligantes base desechos de vidrio con un área superficial de $500\text{ m}^2/\text{kg}$, buscando obtener altas resistencias mecánicas (mayores a 15 MPa a 7 días) y geles tipo **N-A-S-H** y/o **C-A-S-H** [32,35,36]. Se exploró el efecto de bauxita en la evolución de la **RC** de morteros de **CQA** a base de **DV**, se observó que la **RC** de los morteros de **CQA-DV**-bauxita disminuyó en comparación con los morteros de **CQA** de 100% de **DV** esto pudo deberse a una baja disolución de Al_2O_3 y posiblemente se requiera una mayor alcalinidad.

Se realizaron pruebas buscando la posibilidad de activación mecano-química de CaO con bauxita por medio de un molino planetario. Silva y cols [83] reportaron reacciones mecanoquímicas de CaO con bauxita, resultando en la formación de hidrosilicatos de aluminio y calcio, lo que se conoce como hidrogranate – $Ca_3Al_2(SiO_4)(OH)_8$. Ding y cols. [84] reportaron la formación de estratlingita – $2CaO.SiO_2.Al_2O_3.8H_2O$ en cementos con alto contenido de alúmina, a partir de hidrogranate. Se sugirió que la estratlingita es responsable de la alta resistencia mecánica en cementos y que los iones OH^- influyen de manera importante en su formación ya que favorecen la disolución de SiO_4^- . Por lo tanto, se consideró la posible formación de hidrogranate a partir de la molienda de mezclas de bauxita y CaO y



su subsecuente activación alcalina con iones OH^- para la promover la formación de estratlingita.

La molienda de mezclas de CaO y bauxita se realizó en un molino planetario (Retsch, PM400/2) a 300 rpm durante tiempos determinados para cada formulación; se obtuvieron bajas **RC** en sistemas de morteros, y poca trabajabilidad. Probablemente no hubo una activación mecanoquímica del CaO con bauxita debido a que se requiere mayor energía mecánica, la cual en un molino planetario es insuficiente, o bien se requiere de una mayor alcalinidad para activar la mezcla. Debido a las bajas **RC** y alto costo de la bauxita, se descartó su uso.

Por otra parte, se realizaron pruebas añadiendo **CP** a las mezclas de polvos de vidrio. Al añadir 20% y 5% de **CP** se mejoró la trabajabilidad y manejo de las mezclas, además se mejoró ligeramente la **RC**; sin embargo, la **RC** no superaba los 4 MPa, por lo que se descartó el uso de **CP** en **CQA** a base de vidrio.

Se realizaron pruebas para el estudio del efecto de molienda en mezclas de Vidrio-CaO en un molino atricionador de alta energía sobre la **RC** de los morteros. Al moler una mezcla de 80% vidrio y 20% CaO se mejoró notablemente la **RC**; alcanzando 8.44 MPa a 7 días de curado. Esto pudo deberse a una activación mecanoquímica del desecho de vidrio y el CaO, producto de la alta energía mecánica del molino atricionador. Además, la molienda promovió un mezclado más íntimo entre los polvos de vidrio y CaO.

Posteriormente, se comparó el efecto de agregados de arena de sílice y arena caliza. Los morteros **CQA** base vidrio-CaO con arena caliza como agregado mostraron una mayor trabajabilidad y **RC** en comparación con el agregado de arena de sílice. Con esto se definió usar caliza como agregado en los morteros.

Se determinó la relación agua/ligante requeridas para mezclas de **DV** y CaO activados con Na_2CO_3 , NaOH y KOH, las cuales fueron de 0.45, 0.43 y 0.41, respectivamente. Por lo que se definió la relación agua/ligante de 0.44 para las futuras formulaciones. Se descartó el KOH como activador ya que se obtuvieron **RC** menores a 5.2 MPa a 7 días de curado y requirieron de relaciones activador/ligante de 0.08 KOH, aumentando el costo del **CQA** a base de vidrio y CaO.



Las mezclas de prueba de vidrio activado con CaO presentaron un carácter hidráulico y **RC** mayores a 8 MPa a 7 días, lo cual resultó de gran interés; se definieron las materias primas, factores y niveles a utilizar en el diseño experimental de las etapas principales.

6.2.2 Etapas 1 y 2

Para las etapas 1 y 2 se usó el proceso de elaboración de mezclas mencionados anteriormente en pastas y morteros. La caracterización de la microestructura fue llevada a cabo en pastas y los ensayos de resistencia a la compresión en morteros. Para detener las reacciones de hidratación y prepararlos para su caracterización, los fragmentos de morteros de los cubos ensayados de la etapa 1 y 2 fueron almacenados en botes de 100 ml, junto con fragmentos triturados de los cubos de pastas. Posteriormente fueron rellenos con metanol durante 72 horas y después se secaron en un horno al vacío a 35°C durante 72 horas. Los fragmentos secos fueron procesados en un molino planetario para pasar la malla de 150 µm. Los polvos de las pastas fueron caracterizados por **DRX**, **RMN**, **MEB** y **EDS**.

6.3 Técnicas de caracterización

6.3.1 Resistencia a la compresión

Para las mediciones de resistencia a la compresión de la etapa preliminar se empleó en una maquina electromecánica universal (MTS, QTEST/100) con una velocidad de avance constante de 1.8mm/min en una celda de carga de capacidad de 100 kN.

Para las mediciones de resistencia a la compresión de la etapa 1 y 2 se empleó una máquina hidráulica (Controls modelo 50-C7024) con una celda de carga de 250 kN y una velocidad de carga constante de 400 N/s y una sensibilidad de 2 kN. Para los cubos de morteros la carga se aplicó en caras diferentes a la de vaciado.

6.3.2 Difracción de rayos-X

La técnica se empleó para la caracterización cualitativa de las fases presentes en los productos de reacción. Las muestras seleccionadas se caracterizaron en un aparato X'Pert



3040, Phillips usando radiación Cu K α a 40kV y 30 mA, el rango fue de 10-90° 2 Θ , con un paso de 0.03°2 Θ cada 3s.

6.3.3 Microscopia electrónica de barrido

Los fragmentos de formulaciones selectas a 28 días de curado fueron montadas en resina epóxica y fueron preparadas desbastando con carburo de silicio seguido de un pulido usando pastas de diamante de 3 a 0.25 μm . Después se cubrieron con grafito para su observación en el microscopio electrónico de barrido (**MEB**, Philips, XL-30ESEM). Las imágenes fueron obtenidas por medio de electrones retro dispersados a 500, 1000 y 2000x, un spot size de 4-6, 10-20 kV y una distancia de trabajo de 8-10mm. Para analizar la composición química de las microestructuras se utilizó la técnica de espectroscopia de energía dispersiva (**EDS**) en análisis puntuales en las zonas de interés con un tiempo de análisis de 40 s, en promedio se realizaron 30 análisis puntuales. La técnica de EDS se basa en la detección de los rayos-X emitidos por un espécimen, con base en que cada elemento posee una emisión característica.

6.3.4 Resonancia magnética nuclear

La **RMN** es un fenómeno físico en el cual un núcleo en un campo magnético absorbe y re-emite una radiación electromagnética, que está en una frecuencia de resonancia específica que depende de la fuerza del campo magnético y de las propiedades magnéticas del isótopo de los átomos. Esta técnica se puede utilizar sólo para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o neutrones (o de ambos). Los núcleos más comúnmente estudiados son ^1H y ^{13}C , así como núcleos de isótopos de otros elementos de interés en los cementos como ^{27}Al y ^{29}Si .

Cuando la muestra es irradiada brevemente por un pulso intenso de radiación electromagnética, los núcleos en el estado espín α (espín positivo orientado en la misma dirección del campo magnético) son promovidos al estado de espín β (espín negativo orientado en dirección opuesta al campo magnético). Esta radiación se encuentra en la región de las radiofrecuencias del espectro. Cuando los núcleos vuelven a su estado inicial emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía (ΔE) entre los estados de espín α y β . El espectrómetro de RMN detecta estas señales y las registra como una gráfica de frecuencias frente intensidad, que es el espectro de RMN. A partir de la forma y la posición



de las señales se puede determinar las diferentes estructuras atómicas presentes en un espécimen[85,86].

En este estudio se molieron 10 g de las materias primas sin reaccionar y muestras selectas en un molino con movimiento planetario con bolas de Ágata a 300 rpm durante 12 min para obtener polvos con tamaño de partícula menor a la malla #100. Los espectros de ^{29}Si Magic Angle Spinning RMN en estado sólido (MAS-HPDEC), fueron adquiridos en un espectrómetro marca BRUKER modelo AVANCE-II 300, a una frecuencia de 59.9MHz, empleando una sonda CP-MAS de 4mm (31P-15N), a una velocidad de rotación de 6.5 KHz. El desplazamiento químico de los espectros se referenció con tetramethylsilano [$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$] a 0.0ppm. La deconvolución de los espectros se realizó utilizando el software DMFIT con la curva de ajuste de Gauss-Lorentz, logrando el mejor ajuste para cada espectro analizado[87].



7 Resultados y discusiones:

7.1 Etapa 1: Efecto del área superficial, % de $\text{Na}_2\text{O}:\text{NaOH}$, % de CaO y temperatura de curado

El diseño de experimentos para la etapa 1 y 2 se llevó a cabo con arreglos ortogonales de Taguchi. La calidad característica fue la resistencia a la compresión y el criterio de evaluación mayor-mejor. En la etapa 1 se determinaron los efectos de los siguientes factores: área superficial del vidrio, % Na_2O en forma de **NH**, % CaO y temperatura inicial de curado; los niveles para cada factor se indican en la Tabla 9. La rampa de temperatura de 20-60-20 °C fue de 3-18-3 horas respectivamente. Las composiciones de las formulaciones que se prepararon siguiendo el diseño de experimentos de Taguchi L9 se listan en la Tabla 10.

Tabla 9 Factores y niveles para arreglo de Taguchi para la etapa 1

Etapa 1			
Factores	Niveles		
A % Na_2O - NaOH	3	6	1.5
B Área superficial (kg/m^2)	400	500	600
C Temperatura de curado ($^{\circ}\text{C}$)	40	60	20/60/20
D % CaO	10	15	20

Tabla 10 Diseño de experimentos L9 de Taguchi para la etapa 1

Etapa 1				
Formulación	% $\text{Na}_2\text{O}:\text{NaOH}$	Área superficial (m^2/kg)	Temperatura de curado ($^{\circ}\text{C}$)	% CaO
F1E1	3	400	40	10
F2E1	3	500	60	15
F3E1	3	600	20-60-20	20
F4E1	6	400	60	20
F5E1	6	500	20-60-20	10
F6E1	6	600	40	15
F7E1	1.5	400	20-60-20	15
F8E1	1.5	500	40	20
F9E1	1.5	600	60	10



Tabla 11 Resistencia a la compresión y desviación estándar de las formulaciones de la etapa 1

Área superficial (m ² /Kg)	Resistencia a la compresión (MPa) 1.5% Na ₂ O- NaOH										Resistencia a la compresión (MPa) 3% Na ₂ O- NaOH										Resistencia a la compresión (MPa) 6% Na ₂ O- NaOH																					
	Formulación 1 día		3 días		7 días		14 días		28 días		90 días		180 días		Formulación 1 día		3 días		7 días		14 días		28 días		90 días		180 días															
400	F7E1 S	4.52	4.36	4.63	5.35	7.40	10.88	12.72	F7E1 H	4.52	4.56	4.68	5.66	7.38	9.44	11.08	F7E1 S	3.21	3.22	4.06	5.33	6.77	12.19	13.35	FAE1 S	8.17	8.64	8.30	8.23	10.63	17.86	20.53										
	F7E1 H	4.52	4.56	4.68	5.66	7.38	9.44	11.08	F7E1 H	3.21	3.59	4.15	5.16	6.39	10.39	12.44	FAE1 H	8.17	8.91	8.04	9.20	11.49	16.74	22.98	FAE1 H	8.17	8.91	8.04	9.20	11.49	16.74	22.98										
	F8E1 S	3.23	4.19	4.97	5.66	7.83	12.55	16.07	F8E1 H	3.23	4.19	4.97	5.66	7.83	12.55	16.07	F8E1 S	11.11	12.31	11.73	12.43	13.33	16.86	19.96	F5E1 S	9.57	10.11	10.38	10.68	12.62	24.56	27.89										
	F8E1 H	3.23	4.29	4.89	5.93	7.29	12.44	13.35	F8E1 H	11.11	12.27	12.14	12.36	14.75	14.89	19.22	F5E1 H	9.57	9.77	10.34	10.65	12.50	21.27	26.21	F5E1 H	9.57	9.77	10.34	10.65	12.50	21.27	26.21										
	F9E1 S	7.92	7.59	8.96	9.79	11.92	15.38	19.68	F9E1 H	7.92	7.59	8.96	9.79	11.92	15.38	19.68	F9E1 S	16.26	13.68	13.66	14.72	15.39	18.51	23.48	F6E1 S	4.23	4.82	5.26	6.00	11.32	22.59	26.48										
F9E1 H	7.92	7.13	8.62	9.61	11.33	14.36	16.53	F9E1 H	16.26	13.37	14.06	14.14	15.67	17.98	22.50	F6E1 H	4.23	5.31	5.63	7.43	11.62	22.98	26.56	F6E1 H	4.23	5.31	5.63	7.43	11.62	22.98	26.56											
500	Desviación estándar										Desviación estándar										Desviación estándar																					
	Formulación 1 día		3 días		7 días		14 días		28 días		90 días		180 días		Formulación 1 día		3 días		7 días		14 días		28 días		90 días		180 días		Formulación 1 día		3 días		7 días		14 días		28 días		90 días		180 días	
	F7E1 S	0.18	0.21	0.17	0.25	0.61	0.44	0.12	F7E1 H	0.18	0.18	0.22	0.39	0.39	0.68	0.69	FAE1 S	1.45	0.94	0.99	0.78	1.04	0.31	1.96	FAE1 S	1.45	0.94	0.99	0.78	1.04	0.31	1.96										
	F7E1 H	0.18	0.18	0.22	0.39	0.39	0.68	0.69	F7E1 H	0.46	0.32	0.34	0.25	0.37	0.17	0.61	FAE1 H	1.45	0.45	1.40	0.70	1.03	1.11	1.11	FAE1 H	1.45	0.45	1.40	0.70	1.03	1.11	1.11										
	F8E1 S	0.15	0.19	0.27	0.45	0.55	0.78	0.62	F8E1 H	0.42	0.35	0.44	1.08	0.48	0.51	1.02	F5E1 S	0.70	0.26	0.55	0.58	0.22	0.83	1.07	F5E1 S	0.70	0.26	0.55	0.58	0.22	0.83	1.07										
F8E1 H	0.15	0.24	0.10	0.33	0.32	1.54	0.22	F8E1 H	0.42	0.93	0.62	0.97	0.61	1.49	0.67	F5E1 H	0.70	0.57	1.14	1.53	0.28	0.98	1.73	F5E1 H	0.70	0.57	1.14	1.53	0.28	0.98	1.73											
F9E1 S	0.82	0.88	0.74	0.50	0.54	0.75	0.84	F9E1 S	0.87	1.10	1.10	1.28	0.39	2.64	1.86	F6E1 S	0.65	0.21	0.18	0.28	0.24	2.22	1.89	F6E1 S	0.65	0.21	0.18	0.28	0.24	2.22	1.89											
F9E1 H	0.82	2.31	0.31	0.31	0.49	0.31	1.52	F9E1 H	0.87	1.55	1.10	1.36	1.06	0.83	0.97	F6E1 H	0.65	0.09	0.45	0.81	0.94	2.12	1.67	F6E1 H	0.65	0.09	0.45	0.81	0.94	2.12	1.67											
600	Desviación estándar										Desviación estándar										Desviación estándar																					
	Formulación 1 día		3 días		7 días		14 días		28 días		90 días		180 días		Formulación 1 día		3 días		7 días		14 días		28 días		90 días		180 días		Formulación 1 día		3 días		7 días		14 días		28 días		90 días		180 días	
	F7E1 S	0.18	0.21	0.17	0.25	0.61	0.44	0.12	F7E1 H	0.18	0.18	0.22	0.39	0.39	0.68	0.69	FAE1 S	1.45	0.94	0.99	0.78	1.04	0.31	1.96	FAE1 S	1.45	0.94	0.99	0.78	1.04	0.31	1.96										
	F7E1 H	0.18	0.18	0.22	0.39	0.39	0.68	0.69	F7E1 H	0.46	0.32	0.34	0.25	0.37	0.17	0.61	FAE1 H	1.45	0.45	1.40	0.70	1.03	1.11	1.11	FAE1 H	1.45	0.45	1.40	0.70	1.03	1.11	1.11										
	F8E1 S	0.15	0.19	0.27	0.45	0.55	0.78	0.62	F8E1 H	0.42	0.35	0.44	1.08	0.48	0.51	1.02	F5E1 S	0.70	0.26	0.55	0.58	0.22	0.83	1.07	F5E1 S	0.70	0.26	0.55	0.58	0.22	0.83	1.07										
F8E1 H	0.15	0.24	0.10	0.33	0.32	1.54	0.22	F8E1 H	0.42	0.93	0.62	0.97	0.61	1.49	0.67	F5E1 H	0.70	0.57	1.14	1.53	0.28	0.98	1.73	F5E1 H	0.70	0.57	1.14	1.53	0.28	0.98	1.73											
F9E1 S	0.82	0.88	0.74	0.50	0.54	0.75	0.84	F9E1 S	0.87	1.10	1.10	1.28	0.39	2.64	1.86	F6E1 S	0.65	0.21	0.18	0.28	0.24	2.22	1.89	F6E1 S	0.65	0.21	0.18	0.28	0.24	2.22	1.89											
F9E1 H	0.82	2.31	0.31	0.31	0.49	0.31	1.52	F9E1 H	0.87	1.55	1.10	1.36	1.06	0.83	0.97	F6E1 H	0.65	0.09	0.45	0.81	0.94	2.12	1.67	F6E1 H	0.65	0.09	0.45	0.81	0.94	2.12	1.67											



7.1.1 Comportamiento mecánico

La resistencia mecánica es una de las principales características en los materiales de construcción. El análisis estadístico se llevó a cabo con los datos de la Tabla 11 y se evaluó la **RC** usando la relación señal/ruido (**SN**) con la característica de mayor es mejor para determinar los niveles óptimos de cada factor; la formula estándar para esta característica se muestra en la ecuación 5 [88].

$$\frac{S}{N} = -10 \log_{10} \sum_{i=1}^n \frac{1}{Y_i^2} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde S/N es señal ruido (en unidades de dB), n es el número de repeticiones para una combinación experimental y Y_i es el resultado número “ i ” del experimento en MPa. La importancia estadística de los factores se calcula con Delta (Δ), que se define como la diferencia entre la respuesta **SN** mayor y la menor de cada factor. En la Tabla 12 se aprecia el orden de importancia de los factores considerados en la Tabla 9, en donde **A** influye de mayor manera en la **RC** conforme pasa el tiempo.

Tabla 12 Orden de importancia estadística de los factores de la etapa 1

Tiempo de curado (días)	Importancia estadística de los factores
28	B ($\Delta=3.94$)> C ($\Delta=3$)> A ($\Delta=2.28$)> D ($\Delta=0.66$)
90	A ($\Delta=4.51$)> B ($\Delta=2.88$)> C ($\Delta=1.05$)> D ($\Delta=0.32$)
180	A ($\Delta=3.85$)> B ($\Delta=3.64$)> C ($\Delta=1.11$)> D ($\Delta=0.41$)

El análisis estadístico de Taguchi calcula las condiciones óptimas específicamente para la fecha seleccionada sin tomar en cuenta la evolución de la **RC**. Las condiciones óptimas variaron con el tiempo de curado, como se muestra para las fechas de 28, 90 y 180 días de curado en la Figura 10, donde el nivel con mayor relación **SN** es la condición óptima del factor correspondiente.



Efectos principales de la relación S/N

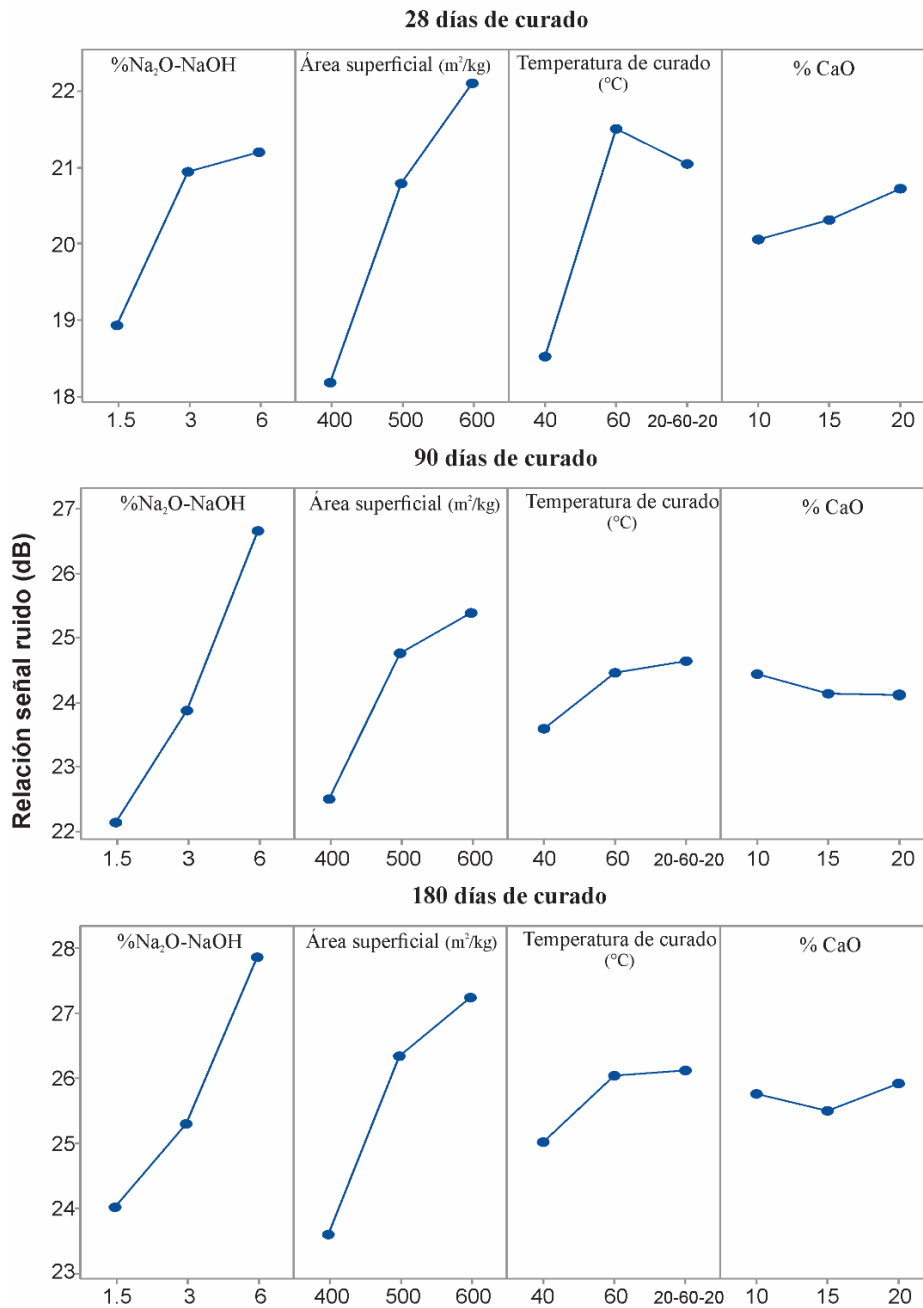


Figura 10 Efectos de factores y niveles en el promedio de la relación SN

El análisis de varianza (ANOVA) se usó para estudiar la importancia de cada factor. Se calcularon valores tales como grados de libertad, varianza, suma de cuadrados, suma de cuadrados puros y la contribución de cada factor con un 95% de confianza de la resistencia a la compresión a 28, 90 y 180 días de curado; los resultados de ANOVA se muestran en la Tabla 13 y la contribución de cada factor en la Figura 11.



Tabla 13 Análisis de ANOVA para la resistencia a la compresión de la etapa 1

Análisis de varianza (ANOVA) de la etapa 1					
28 días					
Factores	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Varianza	Suma de cuadrados pura	
%Na ₂ O-NaOH	2	13.94	6.97	13.94	
Área superficial	2	32.83	32.83	32.83	
Temperatura de curado	2	21.05	10.53	21.05	
%CaO	2	1.14	0.57	1.14	
90 días					
%Na ₂ O-NaOH	2	119.49	59.74	119.49	
Área superficial	2	46.17	46.17	46.17	
Temperatura de curado	2	7.53	3.76	7.53	
%CaO	2	1.82	0.91	1.82	
180 días					
%Na ₂ O-NaOH	2	121.80	60.90	121.80	
Área superficial	2	96.26	96.26	96.26	
Temperatura de curado	2	11.16	5.58	11.16	
%CaO	2	0.52	0.26	0.52	

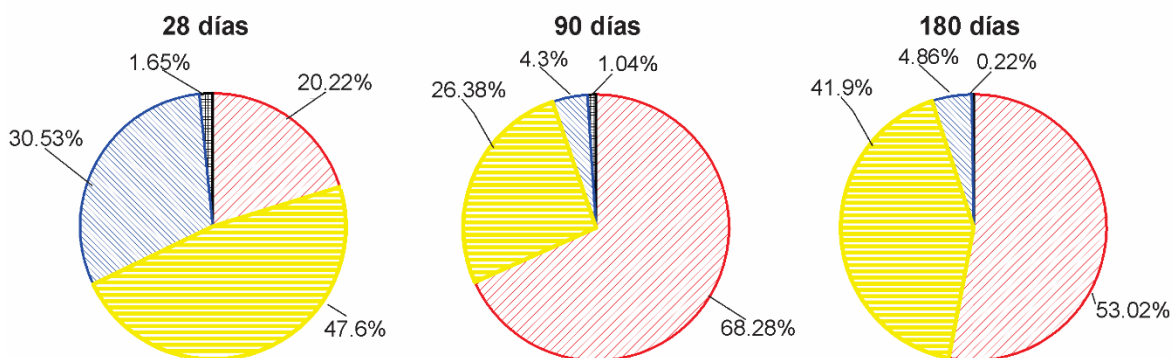
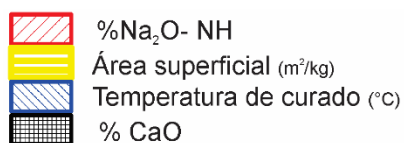


Figura 11 Contribución de los factores a la resistencia a la compresión a 28, 90 y 180 días de curado con ANOVA.

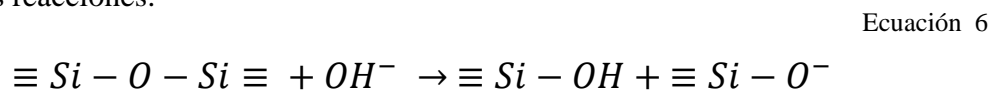


A continuación se discute la influencia de cada factor en la **RC** de los morteros:

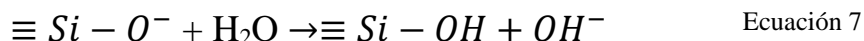
% de Na₂O- NH

Fue el factor con mayor influencia en la **RC** a 90 y 180 días de curado, según el análisis estadístico por **ANOVA** y **SN**. El valor óptimo fue 6% Na₂O-NH, con el que se promovió una mayor disolución del vidrio al incrementar el pH en la solución. Se observó que para concentraciones % Na₂O > 6% hubo problemas de trabajabilidad limitada debido al rápido fraguado.

La influencia de este factor radica en el alto pH y contenido de iones OH⁻ que disuelven la red amorfa de los desechos de vidrio, rompiendo los enlaces Si-O-Si liberando principalmente especies de SiO₄⁻ a la solución y/o matriz. Fernandez Navarro. [89] describió un mecanismo del ataque alcalino al vidrio, en el que los grupos OH⁻ predominan llevando a las siguientes reacciones:



Los grupos insaturados de $\equiv Si - O^-$ pueden reaccionar con las moléculas de agua para formar nuevos grupos silanol y más grupos OH⁻:



Las reacciones entre el vidrio y los grupos OH⁻ siempre hidrolizan los puentes de oxígeno, destruyendo parcialmente la red del vidrio. Por lo que se puede decir que el vidrio se depolimeriza, resultando en la destrucción total de su red y su solubilización gradual [89,90]. También se liberan en menor cantidad otros componentes del vidrio como CaO y Na₂O como se esquematiza en la Figura 12.

El comportamiento hidráulico y alta **RC** fue resultado de la formación de productos de reacción ya que las especies de SiO₄⁻ liberadas reaccionan con el Ca⁺² de las partículas de **DV** o de los cristales de **CH** formados durante la hidratación de CaO, formando silicatos de calcio hidratados.

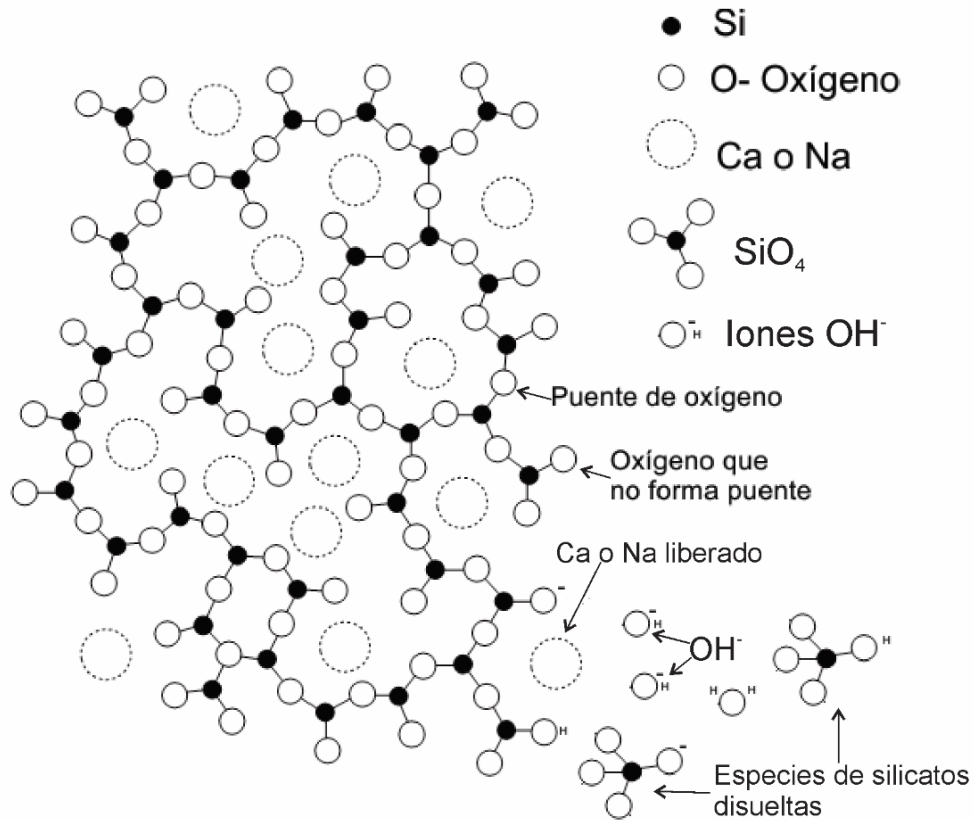
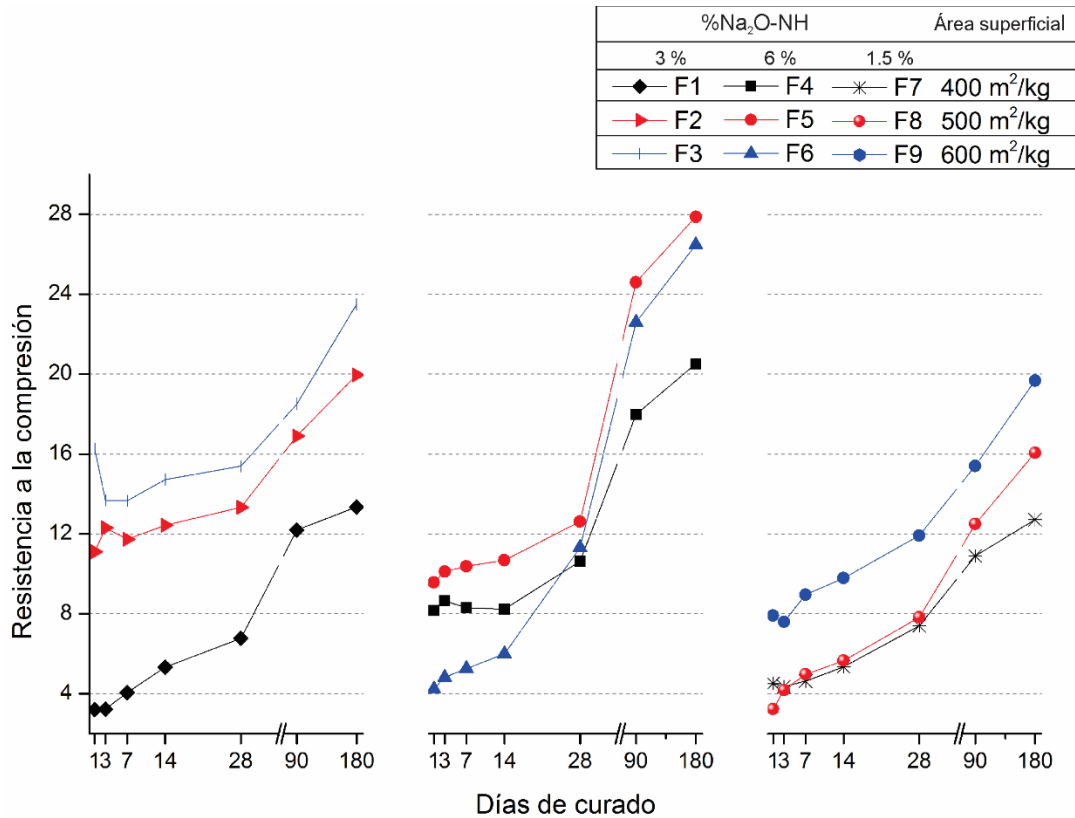


Figura 12 Estructura de vidrio soda-cal y su disolución por ataque alcalino (adaptado de Partyka y cols. [91])

El % de Na_2O influyó notablemente en la evolución de la **RC** de 1 a 180 días de curado, como se observa en la figura 12, en donde algunas formulaciones como las F5E1 y F6E1, que a pesar de tener resistencias relativamente bajas a 1 día de curado, tuvieron una excelente evolución de **RC** a 180 días con un 6% Na_2O y áreas superficiales de 500 y 600 m^2/kg respectivamente, alcanzando **RC** mayores a 27 MPa a 180 días de curado. Esta evolución favorable puede deberse al incremento de pH e iones OH^- en la matriz y el incremento de la actividad puzolánica del **DV**, no obstante este comportamiento se explicará más a detalle en las secciones posteriores.

Figura 13 Evolución de la **RC** de 1 a 180 días de curado de la etapa 1

Área superficial

Este factor tuvo mayor influencia en la **RC** a 28 días de curado y mantuvo su importancia a 90 y 180 días. Al incrementar el área superficial se mejoró la reactividad del vidrio y en consecuencia, la **RC** al formar mayor cantidad de productos de hidratación. Shi y cols. [74] reportaron que la actividad puzolánica del vidrio es proporcional a su área superficial. Al incrementar la superficie específica se incrementa el contacto entre las partículas de **DV** y la solución alcalina, resultando en una mayor disolución de especies de SiO_4^- del vidrio para reaccionar con otros elementos presentes en la solución y/o matriz como el CaO y Na_2O . Torres-Carrasco y cols [92], reportaron que el tamaño de partícula de los **DV** es un factor clave en la solubilidad de SiO_4^- , entre menor sea el tamaño de partícula mayor será la solubilidad de SiO_4^- . El área superficial óptima según el análisis de Taguhi fue de $600 \text{ m}^2/\text{kg}$, por lo que dicho valor se seleccionó para la etapa 2. La distribución de tamaño de partícula del **DV** con área superficial de $600 \text{ m}^2/\text{kg}$ y tamaño promedio de partícula de $15 \mu\text{m}$ es similar a la de la cal, como se muestra en la Figura 14. Esto podría favorecer un mejor



mezclado entre ambos polvos y podría disminuir las aglomeraciones de CaO, mejorando el contacto entre partículas CaO-DV.

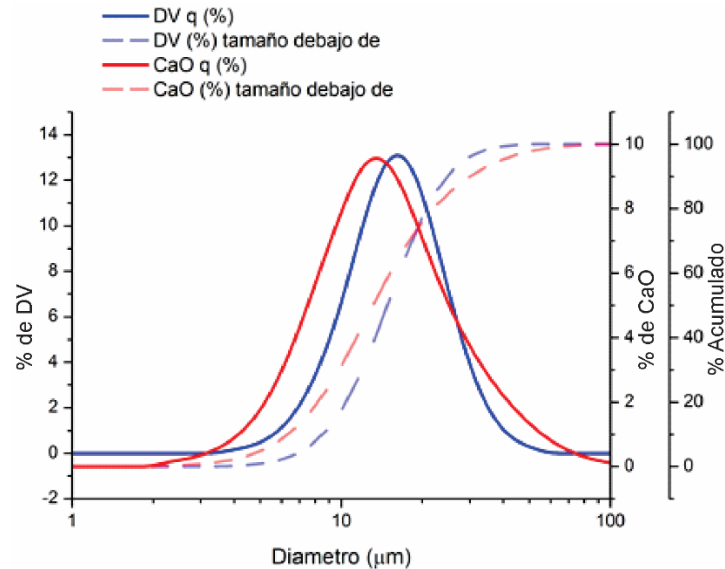


Figura 14 Distribución de tamaño de partícula de la cal y de los DV con área superficial de 600 m²/kg

Temperatura de curado

La temperatura de curado mostró un efecto favorable en la RC en fechas previas a 28 días de curado, para temperaturas de curado de 60°C se mejoró notablemente la RC, alcanzando hasta 16 MPa. Para fechas posteriores a 28 días, la RC de formulaciones curadas a 60°C con 3% de Na₂O (F2E1 y F3E1) fue menor que la de aquellas curadas a 40°C con 6% de Na₂O (F5E1 y F6E1) que alcanzaron RC > 26 MPa a 180 días (ver Figura 13 y Tabla 12). Este efecto de la temperatura podría estar asociado a fenómenos similares a los reportados para cemento portland, en los que el curado inicial a alta temperatura formaría productos de reacción densos alrededor de las partículas de DV, limitando el avance de las reacciones; sin embargo, es posible que el mayor 6% de Na₂O para el curado a 40°C haya favorecido la RC de dichas formulaciones. Los resultados de la RC concuerdan con estudios previos de Shi y cols [74], que concluyeron que las temperaturas elevadas (mayores a 60°C) mejoran la actividad puzolánica entre el DV y la cal, lo que resulta benéfico para la RC solamente en edades tempranas (menores a 28 días). Por otro lado, Torres-Carrasco y cols [92] demostraron que la solubilidad de SiO₄⁻ fue mayor conforme se incrementa la temperatura.



%CaO

Según el análisis estadístico de la señal ruido y **ANOVA**, el %CaO fue el factor de menor influencia en la **RC** de los morteros; sin embargo, el CaO influye en la formación de productos de reacción estables bajo agua. Uno de los principales productos de la activación del vidrio por medio soluciones alcalinas es el gel de sílice, el cual cuando tiene relaciones SiO_2/NaO menores a 4.4 es soluble en agua [90]. Por lo tanto es importante una fuente de Ca^{+2} adicional, como lo es la cal, para formar productos de hidratación estables en agua y con buenas propiedades cohesivas como el **C-S-H**. Todas las formulaciones de la etapa 1 presentaron carácter hidráulico. Sin embargo, algunas formulaciones presentaron **RC** ligeramente menores en condiciones húmedas, conforme se incrementa el % CaO en la formulación, la **RC** en condiciones secas y húmedas se iguala e inclusive mejora su **RC** en condiciones húmedas (ver Figura 15). Esta mejora en la **RC** en condiciones húmedas al incrementar el % CaO puede deberse a que las partículas de CaO parcialmente reaccionadas o sin reaccionar cuentan con suficiente agua para hidratarse lentamente y suficiente tiempo para la difusión de iones de Ca^{+2} y OH^- en la matriz por el medio acuoso[49,51]. Esto remueve iones de Ca^{+2} del vecindario de las partículas de cal, aporta Ca^{+2} a la matriz del cemento, limita el crecimiento de los cristales de **CH** y aumenta el área superficial del **CH** [51]. Los cristales de **CH** con mayor área superficial reaccionan mejor con el material puzolánico, en este caso el **DV**, para formar **C-S-H**.

Al incrementar el contenido de CaO, se incrementa la disponibilidad de iones Ca^{+2} y OH^- en la solución y/o matriz, los cuales son necesarios para promover la disolución del vidrio y formar **C-S-H**, por lo que la condición óptima de este factor fue el de mayor contenido de CaO.

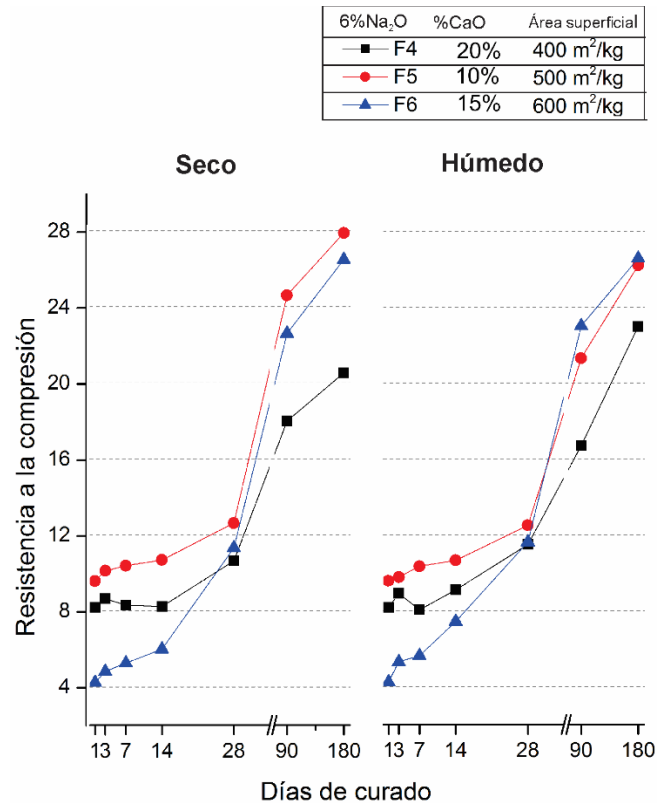


Figura 15 Comparación de la evolución de la **RC** de la etapa 1 de 1 a 180 días de curado en condiciones secas y húmedas.

7.1.2 Productos de hidratación

Los productos de reacción determinan las propiedades mecánicas y químicas de los materiales cementosos, por lo que es objetivo de esta investigación la caracterización de sus fases mediante **DRX**. En la literatura se ha reportado que los productos de reacción originados por la activación química del vidrio y otros componentes como la calcita o subproductos de bauxita presentan estructuras amorfas o semicristalinas. No obstante, la técnica por **DRX** permite elucidar el efecto de los factores y niveles sobre la formación de productos de hidratación y sus fases [22,93].

Para la caracterización por **DRX** se seleccionaron las formulaciones F3E1, F2E1 y F5E1, los resultados de **DRX** se muestran en la Figura 16. El **DV** presentó un halo amorfo en 15-40° 2 θ con un pico máximo alrededor de 26.7° 2 θ . La cal mostró reflexiones principalmente de CaO y picos de menor intensidad de **CH** y calcita; no se observaron picos de CaO en las formulaciones, por lo que se piensa que se hidrató la mayor parte del CaO formando **CH** y/o **CSH** al reaccionar con el **DV**. Los patrones de difracción de las formulaciones muestran un



cambio del halo amorfo a $20-40^{\circ} 2\theta$ con un pico máximo en $29.18-29.59^{\circ}$ que se atribuye que el **DV** reaccionó y se formaron productos de naturaleza estructural diferente. También observó que conforme se aumenta el %CaO el halo amorfo fue menos intenso, lo cual puede ser debido al mayor contenido de CaO y/o mayor formación de productos de hidratación.

La identificación de los patrones de **C-S-H** fue complicada debido al traslape con otras fases y su naturaleza semi amorfa. Sin embargo, se logró identificar en las formulaciones analizadas varios picos característicos de **C-S-H**. El pico más intenso de **C-S-H** en $29.43-29.59^{\circ} 2\theta$ [61,94,95] se traslapa con el pico de la calcita en $29.18-29.43^{\circ} 2\theta$ [96]. Otro pico de **C-S-H** que se presentó en las formulaciones F2E1, F3E1 y F5E1 a 28 días de curado fue en $49.68-50.32^{\circ} 2\theta$, éste pico puede corresponder a 3 tipos de **C-S-H**, al tener reflexiones de tobermorita en $49.95, 50.07$ y $50.32^{\circ} 2\theta$, jennita en $50.16, 50.26$ y 50.32 y rosenhahnita en 49.8 y 50.07 [61,94,95]. Sin embargo, debido a que no se presentaron con suficiente intensidad los picos principales de estos **C-S-H** en ninguna formulación, no se puede asegurar su formación mediante esta técnica, pero los resultados de resistencia mecánica y resistencia a la humedad indican su presencia.

La formulación F3E1 con 20% de CaO presentó reflexiones de **CH** en $18.06, 34.14$ y $34.26^{\circ} 2\theta$ en 1 a 28 días de curado[81]. En las formulaciones con menor % CaO se observaron reflexiones de **CH** solamente en fechas previas a 28 días de curado, como se observa en la Figura 17.

La formulación F3E1 en condiciones secas y húmedas no presentó diferencias significativas en su composición de fases; ambas condiciones de curado presentaron picos de **C-S-H** en $29.43-29.59$ y $50.07^{\circ} 2\theta$ [94] y picos de **CH** en $18.06, 34.14$ y $34.26^{\circ} 2\theta$ [81]. Los picos de **CH** disminuyeron su intensidad a partir de los 7 días de curado, esto puede deberse a la actividad puzolánica del **DV** con el **CH**, lo cual se reflejó en el incremento de **RC** por la formación de **C-S-H**. Por otra parte, en la formulación F3E1 hay una variación del pico de **C-S-H** en $47.59^{\circ} 2\theta$ de **C-S-H** en condiciones húmedas, lo que puede corresponder con los patrones de difracción de jennita o rosenhahnita y el pico $48.58^{\circ} 2\theta$ en condiciones secas que puede corresponder con los patrones de tobermorita [61,94,95]. Esta diferencia de picos de **C-S-H** podría explicarse debido que hubo una mayor disolución de iones de Ca^{+2} en condiciones húmedas, lo que llevó a la formación de **C-S-H** con mayores



relaciones de Ca/Si en la matriz como la rosenhanita o la jennita con relación Ca/Si=1. En cambio en condiciones secas, pudo prevalecer la formación de C-S-H, aparentemente formación de tobermorita con menores relaciones Ca/Si=0.67-0.83, debido a la menor disponibilidad de iones de Ca^{+2} en consecuencia de una menor disolución de Ca^{+2} en la matriz.

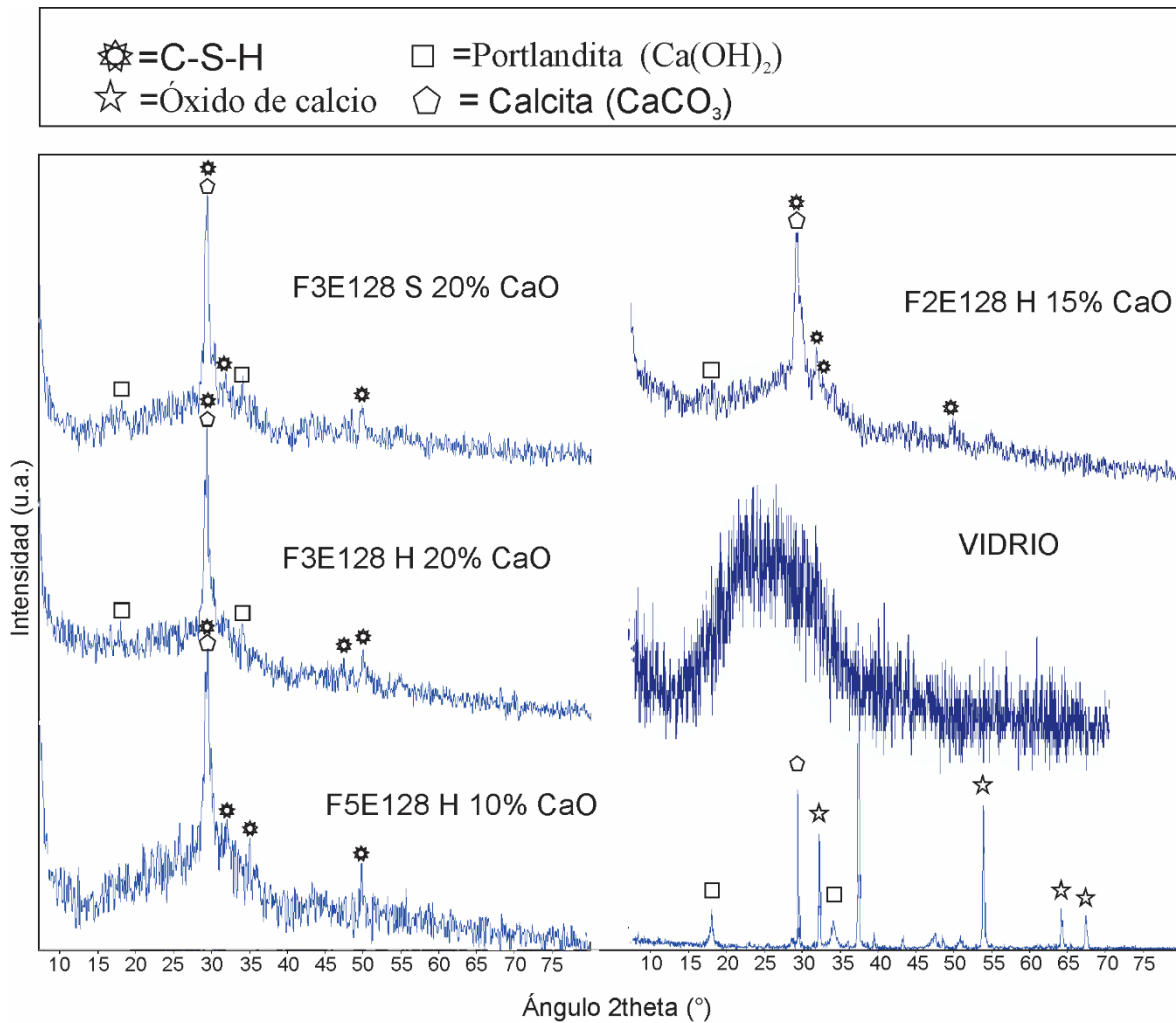


Figura 16 DRX de formulaciones seleccionadas de la etapa 1 a 28 días de curado

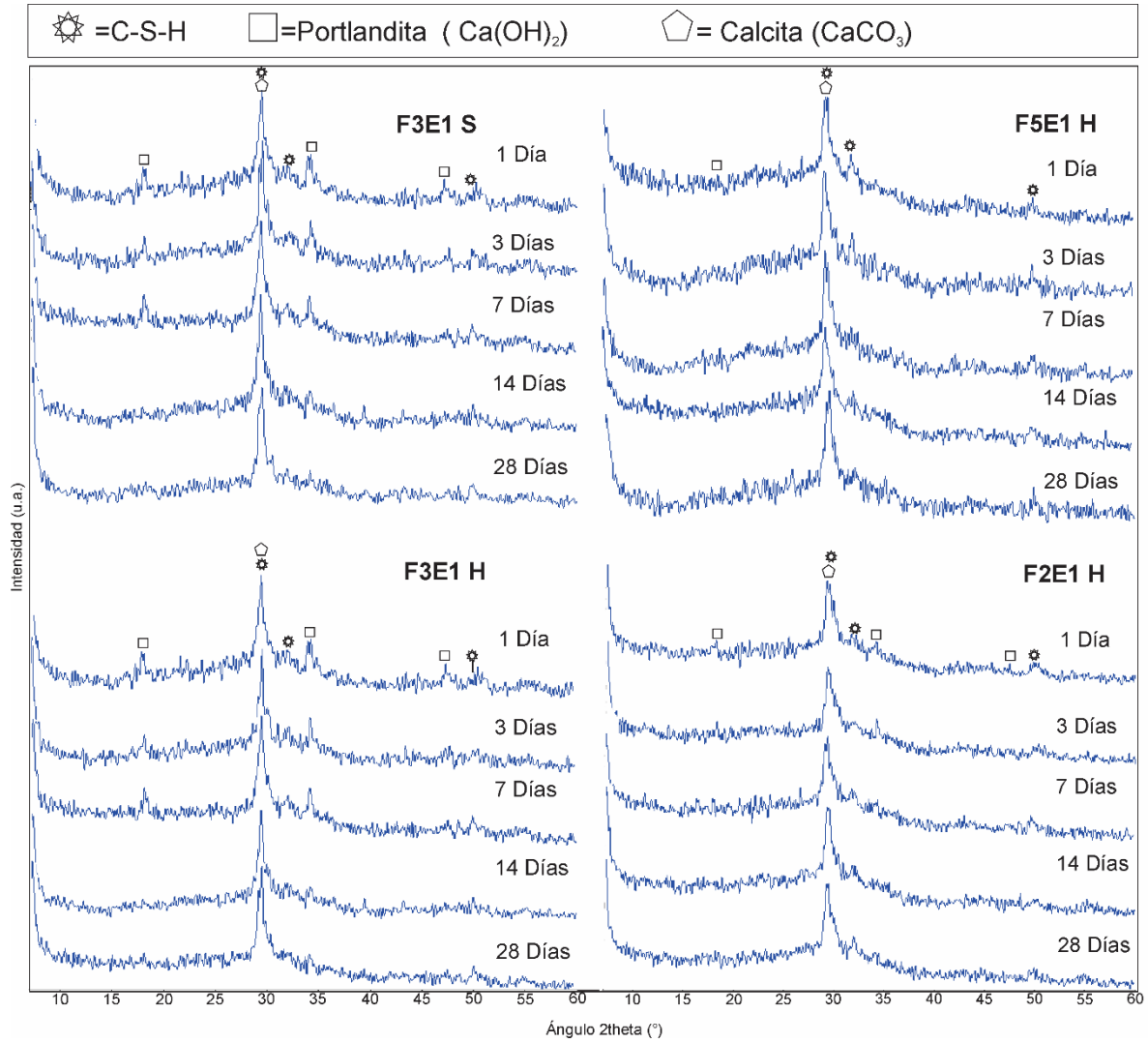


Figura 17 DRX de formulaciones seleccionadas de la etapa 1 de 1 a 28 días de curado

7.1.3 Microestructura

Se analizó la microestructura de las pastas seleccionadas a 28 días de curado mediante micrografías y **EDS** con la finalidad de identificar de las fases de interés lo siguiente: composición química, productos de hidratación, su influencia en el desarrollo de propiedades mecánicas y mecanismos de reacción. Las micrografías fueron tomadas a 500, 1000 y 2000 aumentos mediante electrones retrodispersados. Para el análisis por **EDS** se tomaron 30 análisis puntuales de la matriz y 15 en zonas de interés. La Figura 18 muestra las micrografías de la formulación F3E128D en condiciones secas y húmedas.

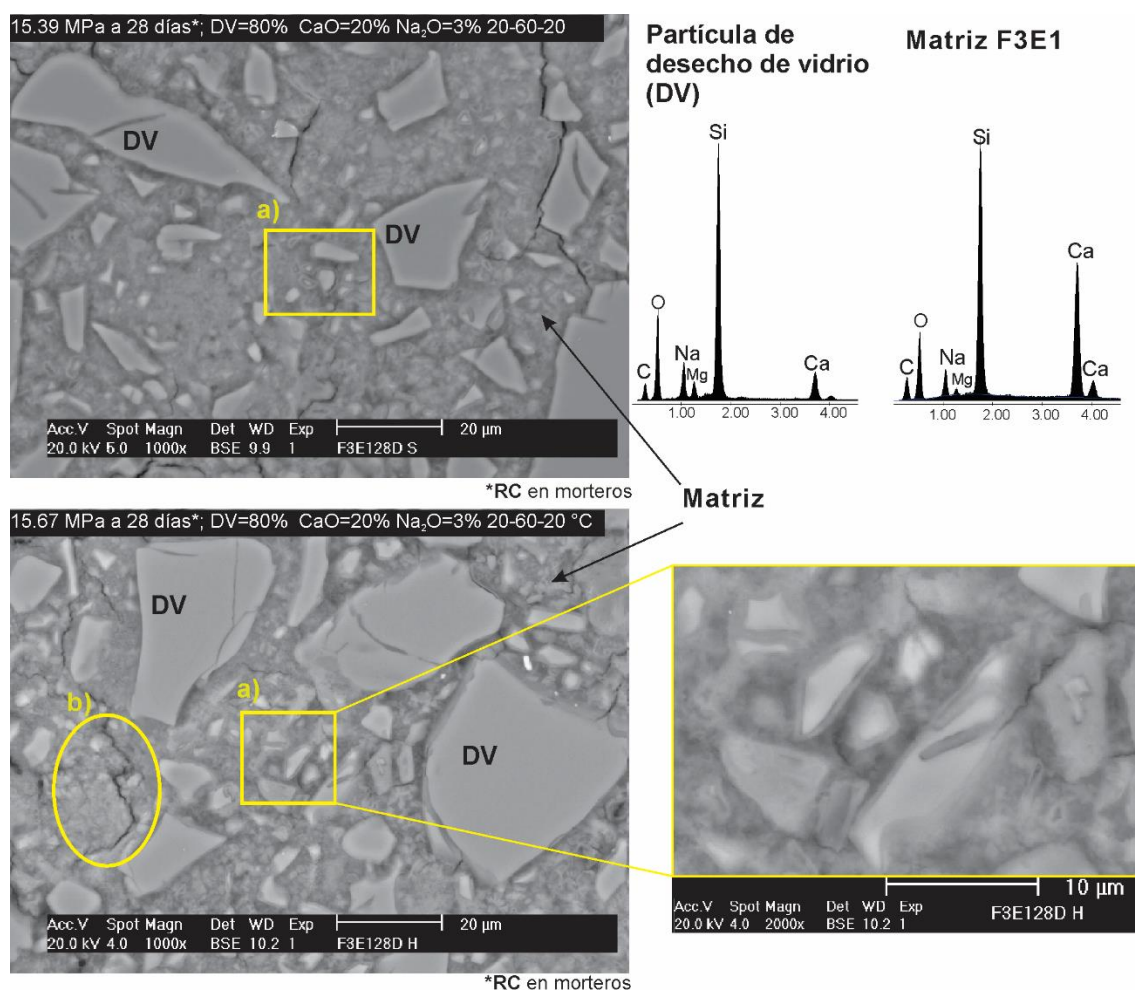


Figura 18 Micrografías de F3E128D en condiciones secas y húmedas. a) Partículas de vidrio de menor tamaño difuminándose en la matriz. b) Zona rica en calcio.

En la formulación F3E128D se notó una microestructura heterogénea con una distribución regular de partículas sin reaccionar de **DV**; estas pueden distinguirse por su tonalidad gris claro con morfología angular; las partículas con tamaños menores que 10 µm

presentaron anillos de productos de reacción cuya tonalidad de gris fue más oscura que el **DV** y de un tono similar al de la matriz de productos de reacción. El análisis químico de la matriz por **EDS** mostró una composición química relativamente homogénea con altos contenidos de Si y Ca con una relación Ca/Si de 0.73 en condiciones secas y de 0.75 en condiciones húmedas, lo cual junto los resultados de **DRX**, la **RC** de más de 15 MPa a 28 días y el comportamiento hidráulico, sugiere la formación de **C-S-H** como principal producto de reacción. También se observaron zonas ricas en calcio que presentaron porosidad y en algunos casos grietas. Es evidente que el vidrio ha reaccionado mediante dos mecanismos de reacción, por disolución-precipitación y por mecanismo topoquímico.

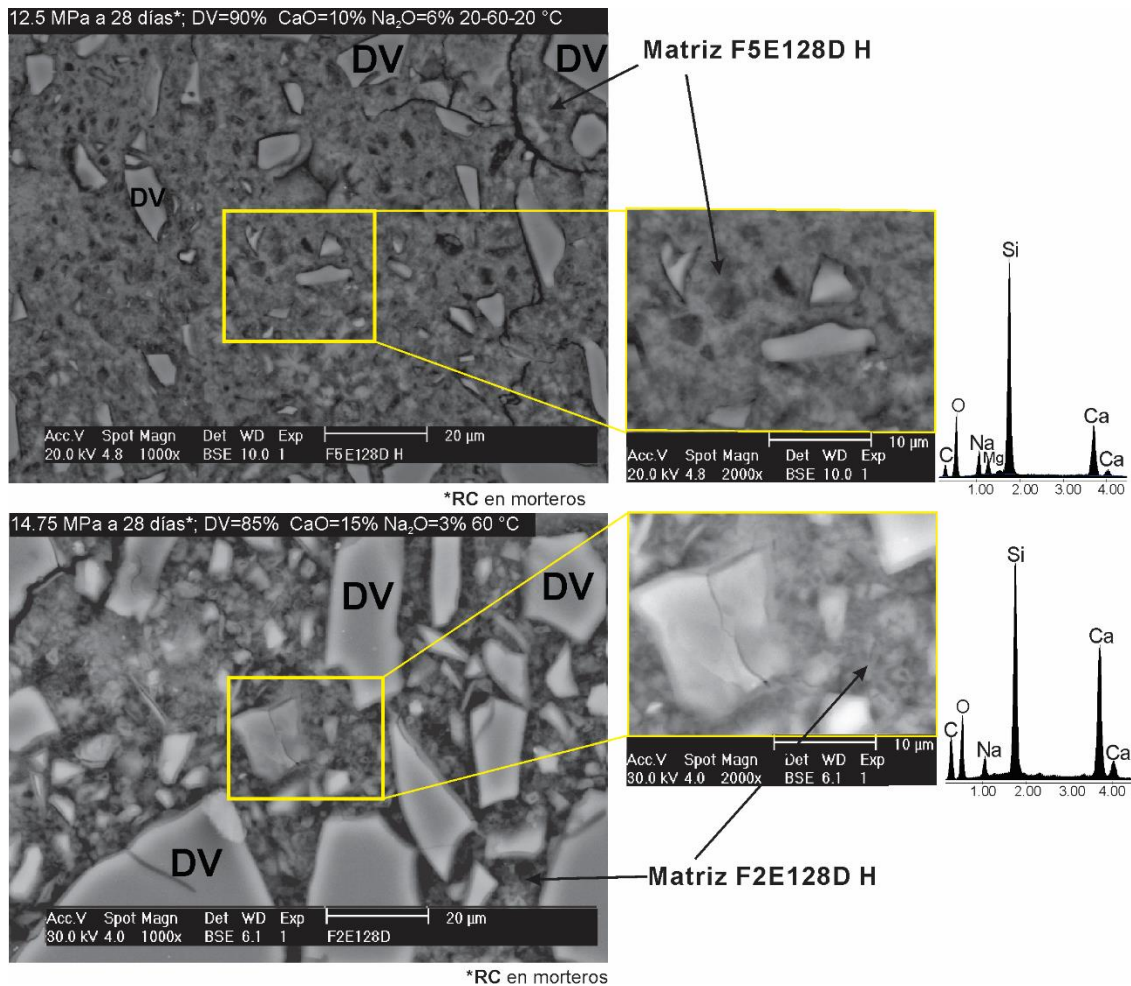


Figura 19 Micrografías de F2E128D H y F5E128D H.

En la Figura 19 se presentan las microestructuras de la formulación F5E128D H, para la que se observó una matriz densa de color gris y tonalidad más oscura que las demás

formulaciones; el análisis de **EDS** mostró picos intensos de Si con menor relación de Ca/Si de 0.35 con respecto a F2E128D H y la F3E128D. Esta variación en la composición química de la matriz respecto a la formulación F3E128D puede deberse al menor % CaO usado en la formulación. En la formulación F5E128D H no se observaron partículas de **DV** de tamaños menores a 10 μm con anillos de productos de reacción, se observó una menor cantidad de partículas de **DV** mayores de 10 μm sin reaccionar y una matriz más densa con escasa porosidad; esto sugiere una mayor disolución de las partículas de **DV** debido al mayor área superficial de 600 m^2/kg y el 6% Na_2O de esta formulación, en comparación con F3E128D H y F2E128D H. La mayor disolución del **DV** proveyó de más especies de SiO_4^- a la matriz, que pudieron condensar como gel de sílice o reaccionar con los iones de Ca^{+2} del **DV** y/o el CaO para formar **C-S-H**, que de acuerdo con el análisis de composición por **EDS**, es de baja relación de Ca/Si. El comportamiento hidráulico y **RC** de 12.5 y 26.2 MPa a 28 y 180 días de curado respectivamente, confirman la formación de **C-S-H**.

Por otra parte, en la formulación F5E128D H se observaron zonas oscuras con relación Ca/Si de 0.24, menor que la relación de Ca/Si de la matriz, que presuntamente pueden ser gel de sílice entremezclado con pequeñas cantidades de **C-S-H** [22]. En estas zonas ricas en Si puede notarse que una cantidad importante de partículas de **DV** se desprendieron, posiblemente durante la preparación de la muestra por pulido con pasta de diamante mediante movimientos circulares. Esto podría indicar que la cohesión entre el **DV** y el gel de sílice es menor en comparación con la cohesión entre la matriz de **C-S-H** y las partículas de **DV**, donde casi no se observó desprendimiento de partículas de **DV** (ver Figura 20).

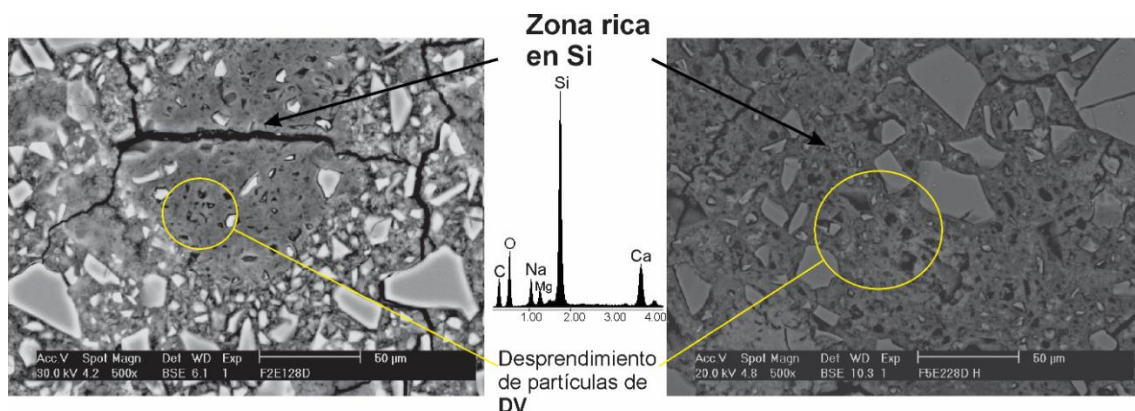


Figura 20 Micrografía de las zonas ricas en Si de las formulaciones F2E128D H y F5E128D H



La micrografía de la formulación F2E128D H mostró una microestructura heterogénea y una matriz densa de escasa porosidad. Se observó una mayor cantidad de partículas de **DV** con anillos de productos de reacción distribuidas en la matriz respecto a la F3E128D en seco y húmedo. El análisis por EDS mostró una matriz con relación Ca/Si de 0.54. Sin embargo, se observaron zonas oscuras ricas en Si y con baja relación Ca/Si de 0.24 similares a las de la formulación F5E128D H (Figura 20).

En todas las formulaciones analizadas se encontraron morfologías porosas de color gris claro con alto contenido de Ca como se observa en la Figura 23; estas varían de tamaño, forma y composición química en cada formulación. Como se muestra en la Figura 21, estos “flóculos” de calcio tienen una presencia importante en la microestructura de las muestras, que incrementa al incrementar el % CaO en la formulación. Estos flóculos de Ca parecen tener un rol en el desarrollo de **RC** ya que pueden actuar como una fuente de calcio para la formación de **C-S-H** mediante la reacción puzolánica y/o difusión de iones de calcio en condiciones de curado en húmedo a etapas avanzadas de curado. A continuación se discutirá la morfología, composición química y rol de los flóculos de calcio de cada formulación analizada.

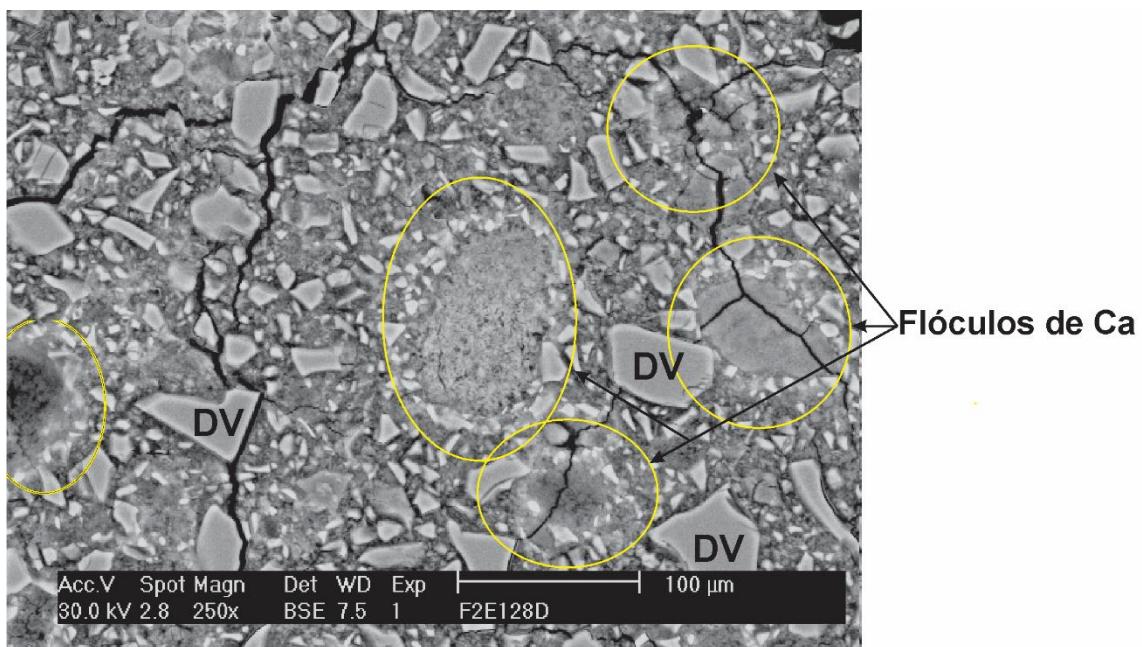
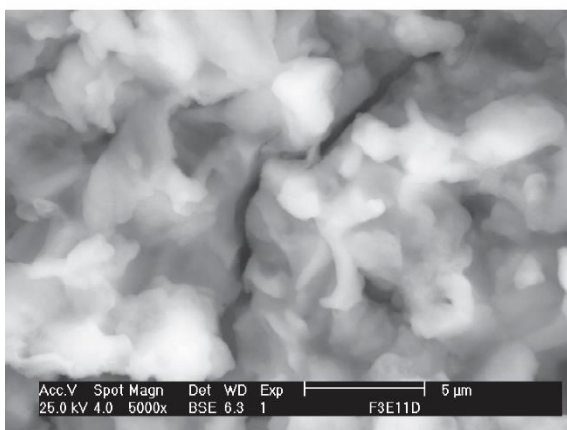


Figura 21 Micrografías de la distribución de los flóculos de Ca en la formulación F2E128D H

Los flóculos de Ca de las formulaciones F3E128D H y F2E128D H tienen un tamaño alrededor de 50 μm y una morfología de rosetas de color gris claro. Los flóculos están rodeados con partículas de **DV** de tamaños menores a 10 μm . El análisis por **EDS** mostró un alto contenido de calcio, lo que junto con los resultados de **DRX** apuntan a la formación de **CH**, que pudo reaccionar posteriormente con el **DV**. Con la finalidad de confirmar la presencia de cristales de **CH**, que pueden ser de tamaño micrométrico y/o nanométrico [48], se analizó la formulación F3E1 H por fractura a 1 y 28 días de curado. Sin embargo, a 5000 y 10000 aumentos no se pudieron observar cristales de **CH** mediante esta técnica, pero se pudo apreciar a mayor detalle la morfología alta en calcio en forma de roseta de los flóculos, que tiene un mayor desarrollo a 28 días de curado, (ver Figura 22).

Rosetas de calcio de F3E128D H

1 día de curado



28 días de curado

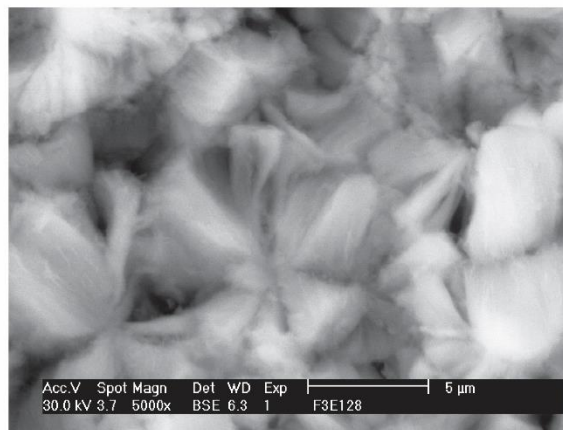


Figura 22 Micrografías de los flóculos de calcio de muestras por fractura de F3E1 H a 1 y 28 días de curado.

La morfología de los flóculos de **CH** en F3E128 en condiciones de curado húmedas y secas se describe en la Figura 23. Las rosetas de **CH** en condiciones de curado secas son de diámetros de 10-20 μm aproximadamente y las rosetas de **CH** en condiciones de curado en húmedo son menores a 10 μm . El análisis por **EDS** mostró picos ligeramente más intensos de Si en condiciones húmedas. La diferencia en tamaño y composición química de las rosetas en condiciones secas y húmedas puede deberse a que hay una mayor difusión de iones de Ca^{+2} en medios acuosos y a que la disolución del vidrio por la activación alcalina, proveyó de una gran cantidad de iones de SiO_4^- . La matriz rica en iones de SiO_4^- y carente de cationes pudo propiciar la difusión de los cationes de Ca^{+2} de los flóculos hacia la matriz por el medio

acuoso para alcanzar el equilibrio, por lo que los flóculos de calcio en condiciones húmedas aportaron de más iones Ca^{+2} a la matriz que en condiciones secas. Posiblemente esto también limitó el crecimiento de las rosetas de **CH**, ya que gran parte de los iones de Ca^{+2} pudieron difundir hacia la matriz, dejando una fuente limitada de Ca^{+2} necesaria para el crecimiento de los cristales de **CH**, por lo que se observan rosetas de menor tamaño en condiciones húmedas. Las rosetas de menor diámetro en formadas en húmedo, pudieran apuntar a un mayor área superficial favoreciendo la reacción puzolánica con el **DV** formando más **C-S-H** en las rosetas y en la matriz. Esto también podría explicar por qué algunas formulaciones presentaron mayor **RC** y **C-S-H** de mayor relación Ca/Si en condiciones húmedas que en condiciones secas, propuestas por **DRX**.

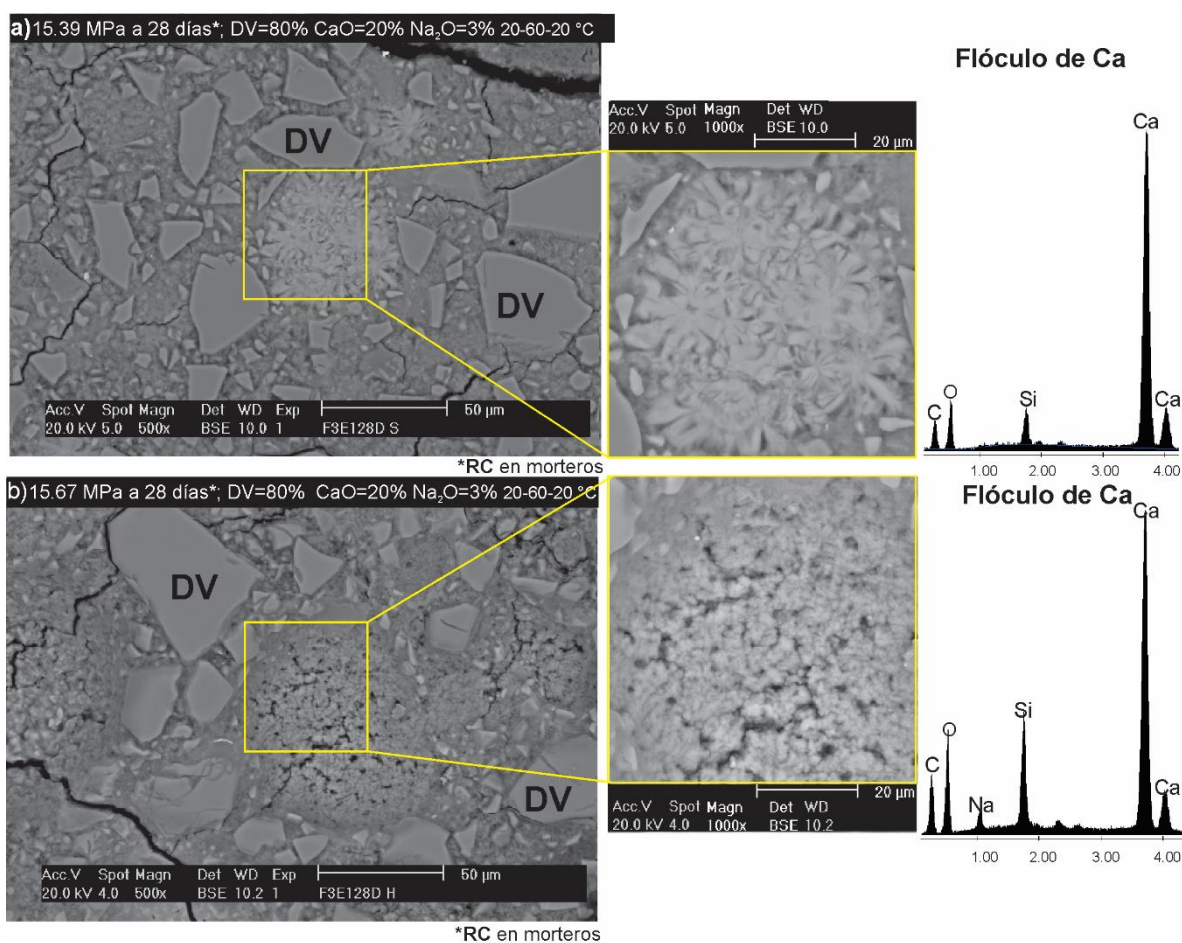


Figura 23 Micrografías de los flóculos de Ca de a) F3E128D S y b) F3E1 28D H

Los flóculos de **CH** de la formulación F2E128D H presentados en la Figura 24 muestran anillos relativamente saturados de partículas de **DV**, la mayoría con tamaños menores que 10

μm . Esto puede deberse al menor área superficial de 500 kg/m^2 usada en esta formulación. Sin embargo, se puede deducir que las partículas de **DV** están reaccionando con los flóculos de Ca, ya que éstas disminuyen su tamaño conforme se encuentran más cercanas al flóculo.

En la Figura 24 se observa que formulación F5E128D H mostró una diferencia notable en la morfología y composición química de los flóculos de calcio en comparación con la formulación F3E128D H y F2E128D H.

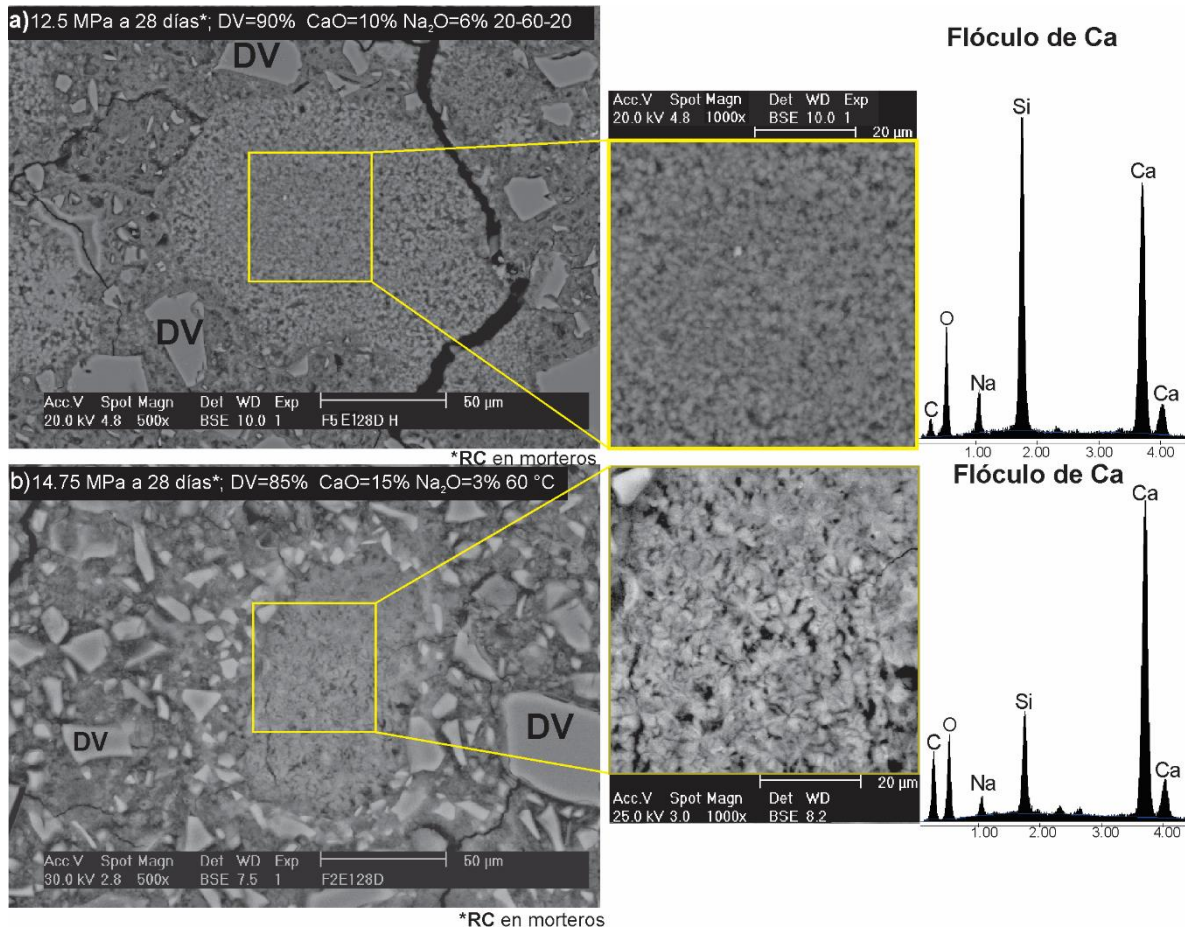


Figura 24 Micrografías de los flóculos de Ca de a) F5E128D H y b) F2E128D H.

En la formulación F5E128D H se observaron algunos flóculos de calcio con morfologías similares a los de la formulación F3E128D H; no obstante, para F5E128D H la mayoría de éstos mostraron un color gris de tonalidad oscura y con muy pocas partículas de **DV** alrededor y con tamaños mayores a $50 \mu\text{m}$; **EDS** reveló una relación Ca/Si de 0.7, lo cual sugiere lo siguiente:



1. Al incrementar el contenido de Na_2O a 6% se mejoró notablemente la disolución de las partículas de **DV** y la disponibilidad de iones de SiO_4^- para las reacciones.
2. Las especies SiO_4^- disueltas reaccionaron con el Ca^{+2} de los flóculos formando productos de hidratación in situ limitando el crecimiento de las rosetas de **CH**. En la formulación F5E128D H, debido a la mayor disolución y presencia de iones SiO_4^- , posiblemente ocurrió la formación de mayores cantidades de **C-S-H** en las rosetas de calcio (Ca/Si de 0.70). Esto pudo ocurrir a curados por menos de 3 días, como lo sugieren la alta **RC** de 1 día de curado y la reducción de las reflexiones de CH en **DRX** a partir de 1 día (ver Figura 17).
3. El crecimiento limitado de las rosetas de **CH** en F5E128D H pudo incrementar el área superficial de los flóculos y a su vez promover la actividad puzolánica y formación de **C-S-H** (Ca/Si de 0.7) en comparación con formulaciones como F3E128D S cuyas rosetas fueron de mayor tamaño (Figura 25) y con alta relación Ca/Si de 7.5. Luego de 3 días de curado la formación de productos de hidratación se pudo llevar a cabo principalmente por medio de reacciones topoquímicas. Los flóculos de calcio de F5E128D H presuntamente con mayor área superficial promovieron dichas reacciones, lo que junto la mayor disolución de vidrio al usar 6% de $\text{Na}_2\text{O:NH}$, puede explicar la mejor evolución de la **RC** a 180 días de curado en comparación con otras formulaciones como la F2E1 y F3E1.

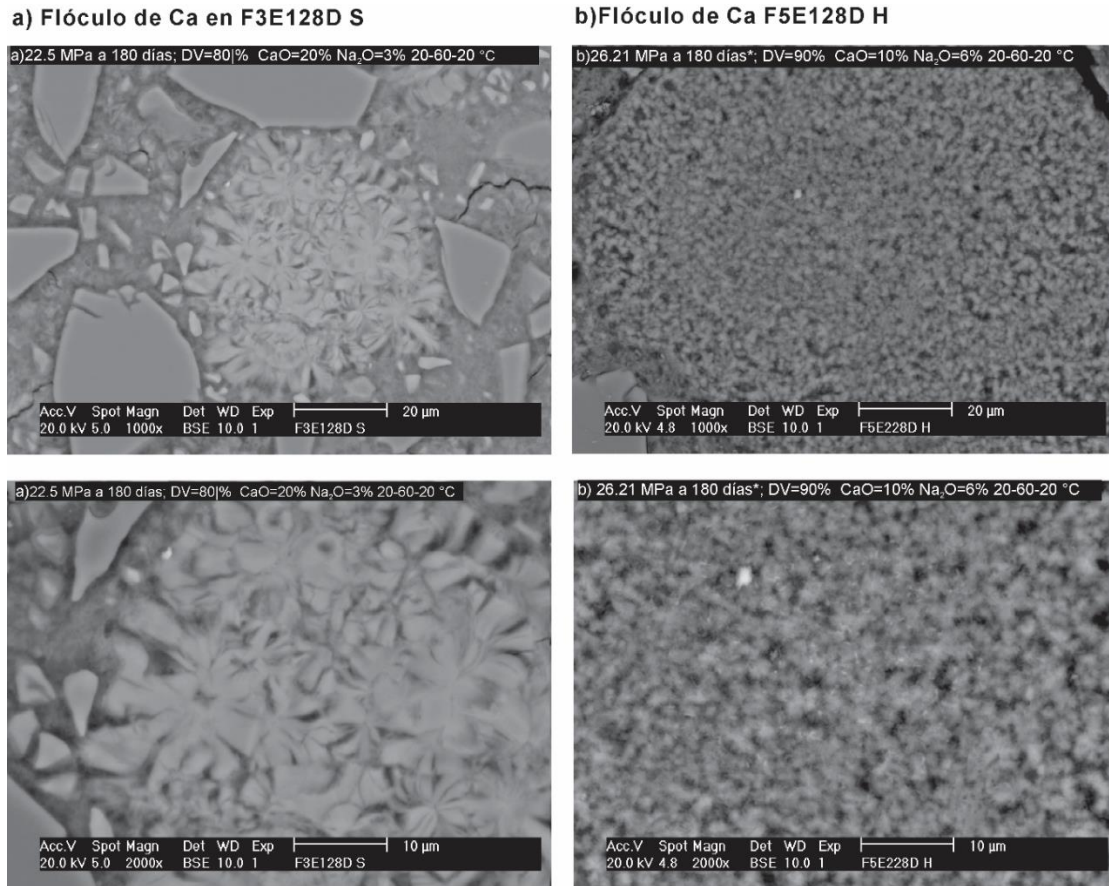


Figura 25 Comparativa de flóculos de calcio: a) Flóculo de Ca en F3E128D S con relación Ca/Si de 7.5 b) Flóculo de Ca en F5E128D S con relación Ca/Si de 0.7

La Figura 26 muestra los diagramas ternarios de Ca-Si-Na, contruidos a partir de los resultados normalizados a 100% de los análisis por **EDS** en las formulaciones analizadas. Para la formulación F3E128D S y F3E128D H se observó que las composiciones de las zonas de flóculos se concentraron hacia el ápice del Ca y con dispersión hacia el Si; la formulación F3E128D H mostró ligeramente mayor dispersión hacia el ápice del Ca. La presencia de Si sugiere que el volumen excitado por el haz de electrones incluyó **CH** y posiblemente algo de **C-S-H** como resultado de la actividad puzolánica del vidrio. La composición de los flóculos de la formulación F2E128D H mostró más dispersión y algunos de los puntos se ubicaron muy cerca de los resultados de la composición de la matriz, sugiriendo un mayor contenido de **C-S-H**. Por otra parte, la composición de los flóculos de la formulación F5E128D H se encontró con poca dispersión y cerca de la composición de la matriz, indicando una predominancia del **C-S-H** y menor contenido de **CH**. Adicionalmente, para F5E128D H (6 %Na₂O) la composición de los flóculos se desplazó hacia el ápice de Si (relativo a F2E128D



H y F3E128D H con 3% Na₂O); esto sugiere mayor disolución del DV y mayor aporte de SiO₄⁻. Los iones de SiO₄⁻ pudieron reaccionar con los iones Ca⁺ de los flóculos formando más productos de hidratación, que de acuerdo a su cercanía con la composición química de la matriz y relaciones Ca/Si de 0.7 pueden ser **C-S-H**.

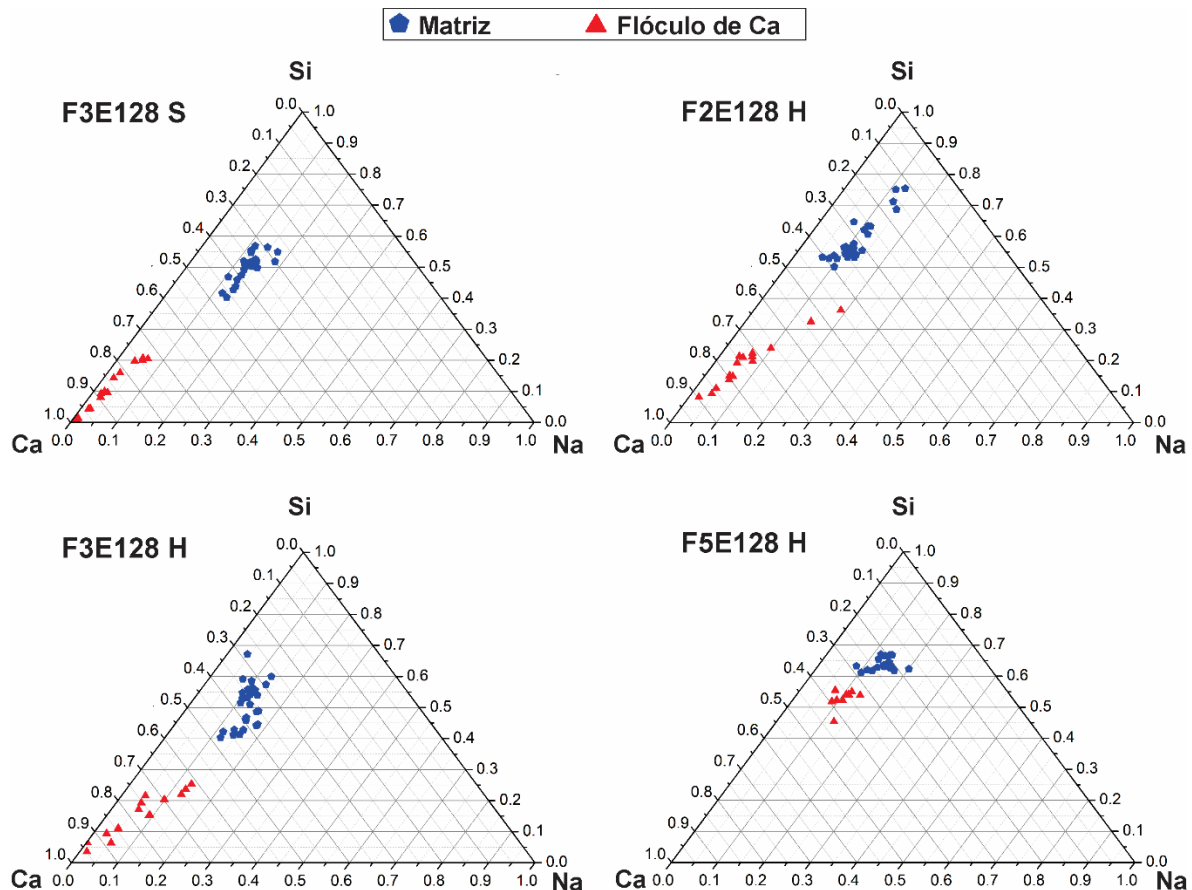


Figura 26 Composición química Ca-Si-Na en % atómico de la matriz y los flóculos de Ca de las formulaciones F2E128D H, F3E128D H, F3 E128D S y F5E128D H.

Por otra parte, la Tabla 14 presenta los cálculos de las relaciones Ca/Si de las formulaciones F3E128D S, F3E128D H, F2E28D H 1 y F5E128D H. Puede notarse que la relación Ca/Si de los cementos de esta investigación fue en general menor que la reportada para el **C-S-H** del cemento Pórtland puro o mezclado con escoria de alto horno. Cuando el cemento Pórtland se combina con puzolanas, la relación Ca/Si del **C-S-H** se reduce, esto es causado por una reducción en el contenido de Ca en el cemento Pórtland compuesto. Para los



cementos de vidrio con cal, la menor relación de Ca/Si es de esperarse dado que estos cementos no son calcáreos y predomina el vidrio en las formulaciones.

Tabla 14 Composición química promedio de las matrices de varios cementos y formulaciones de la etapa 1 (normalizados a 100 %)[97] .

	Na	Si	Ca	Ca/Si
CP*	--	0.31	0.66	2.12
CP-BFS**	--	0.34	0.6	1.73
F3E128D S	0.13	0.50	0.36	0.73
F3E128D H	0.13	0.51	0.37	0.75
F2E128D H	0.11	0.58	0.31	0.54
F5E128D H	0.14	0.64	0.22	0.35

*Cemento Portland a 1 año de curado

**Cemento Portland con reemplazo de 60% por escoria de alto horno a 1 año de curado

La activación del vidrio con medios alcalinos resulta también en la formación de gel de sílice[22,93], el cual podría haberse formado en los cementos de vidrio con cal y estar finamente entremezclado con el gel **C-S-H**, lo que dificultaría conocer la relación real de Ca/Si del **C-S-H** de las matrices. Sin embargo, dada la estabilidad hidrolítica de los cementos, se puede decir que efectivamente se formó gel **C-S-H**.

En la literatura se ha reportado que la arena caliza mejora la **RC** de los cementos puzolánicos. Esto puede deberse a que los agregados de arena caliza pueden actuar como rellenos en los poros del cemento, proveer de sitios de nucleación para el crecimiento de cristales de **CH** en etapas tempranas o a que la arena caliza participa químicamente y aporta Ca^{+2} a la matriz mediante la disolución de la arena caliza, que al reaccionar con los iones de SiO_4^- pueden formar **C-S-H** según algunos reportes de la literatura [22,98,99]. Se obtuvieron micrografías y se realizaron análisis puntuales para dilucidar el posible aporte de Ca^{+2} por parte del agregado de caliza.

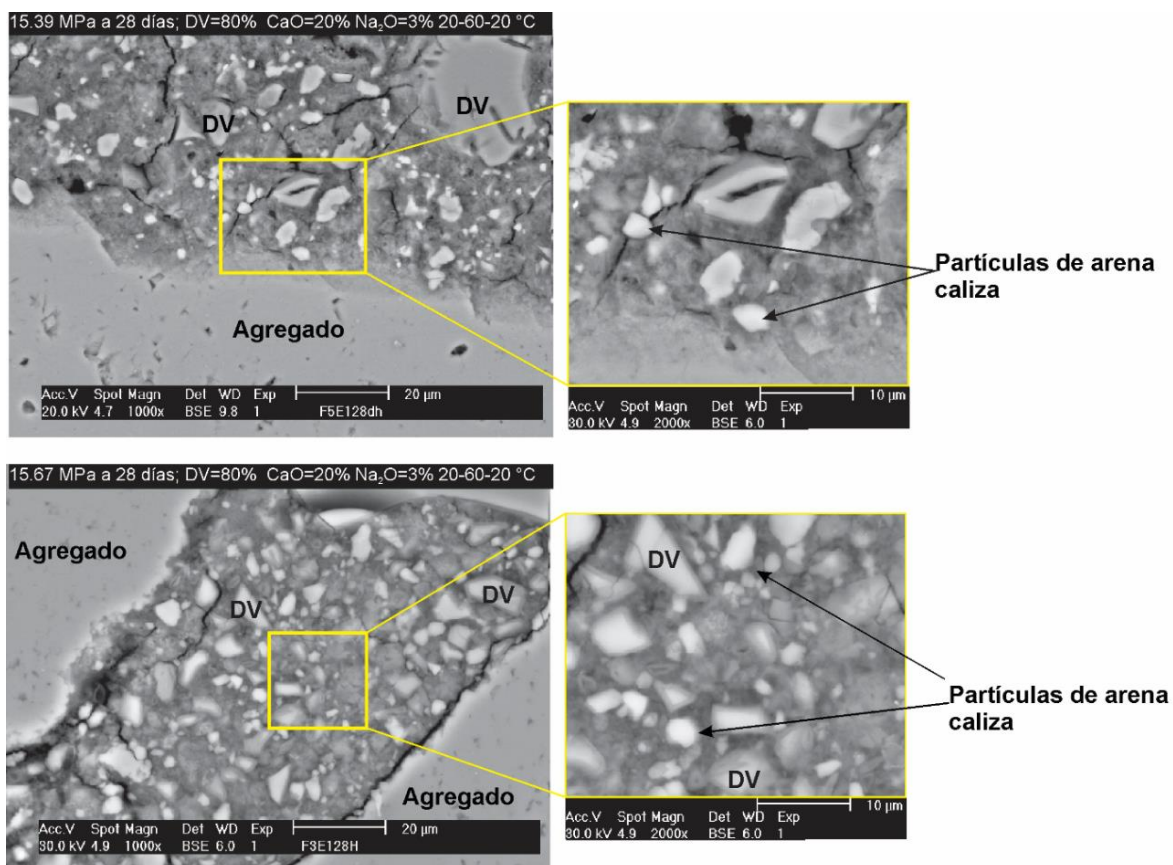


Figura 27 Micrografías de los morteros de la formulación F3E128D H 1 a 28 días de curado.

La Figura 27 muestra las micrografías de la formulación F3E128D H en morteros. Se puede apreciar que el agregado de arena caliza densificó la matriz. Se observaron partículas de **DV** sin reaccionar y partículas menores a 10 µm de **DV** con anillos de productos de reacción entremezcladas con pequeñas partículas de arena caliza (en el rango de 10µm de diámetro). Por otra parte, en los agregados de tamaños mayores a 50 µm puede verse una interfaz relativamente densa que favorecería la cohesión entre el agregado y los productos cementicios en beneficio de las propiedades mecánicas. Con respecto a los flóculos de calcio en los morteros estos se muestran en la Figura 28, donde se notó que éstos mostraron casi la misma morfología que en pastas a diferencia de que el anillo de pequeñas partículas está compuesta por partículas de **DV** y caliza entre mezcladas con una estela de color claro, lo que puede ser la difusión de iones de Ca^{+2} provenientes de la arena caliza o la difusión de productos de reacción.

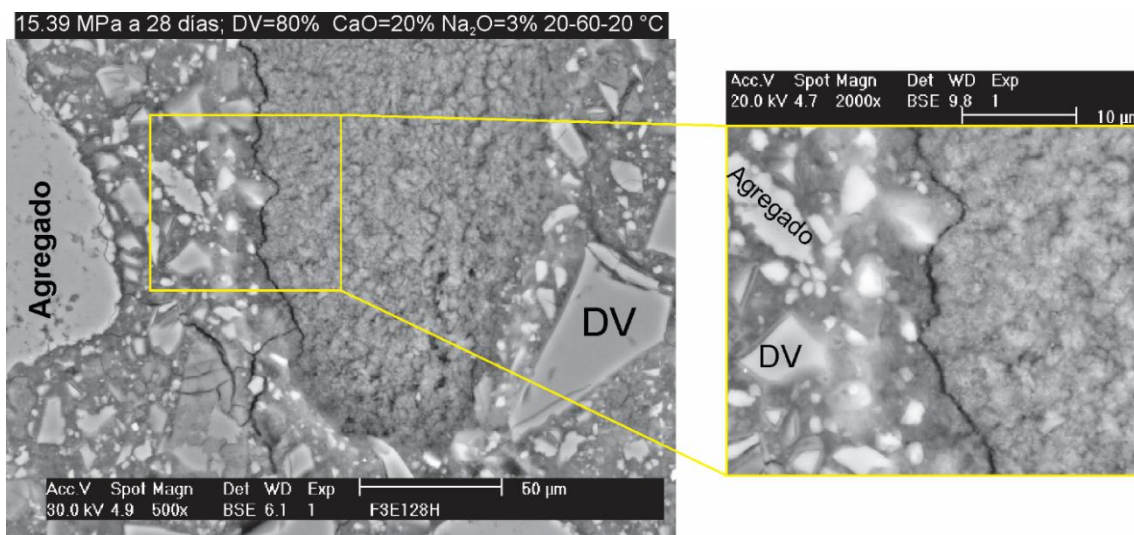


Figura 28 Micrografía del floculo de calcio de la formulación F3E128d H

Los diagramas ternarios de Ca-Si-Na que se muestra en la Figura 29 fueron elaborados con los **EDS** puntuales de las formulaciones F3E128D H y F5E128D H en morteros. La Tabla 15 muestra la comparación de las relaciones Ca/Si promedio, para fines comparativos se incluyeron los resultados de las pastas. Se observó que en las relaciones Ca/Si para los morteros fueron mayores que las de las pastas, lo que sugiere que la arena caliza aportó Ca^+ (quizá solamente las partículas más finas); esto concuerda con estudios previos que indicaron que la arena caliza participa física y químicamente aportando Ca^+ [22,99].

Tabla 15 Relaciones Ca/Si promedio de las formulaciones F3E128D H y F5E128D H en pastas y morteros.

	Pasta Ca/Si	Mortero Ca/Si
F3E128D S	0.73	0.97
F3E128D H	0.75	1.26
F5E128D H	0.35	0.44

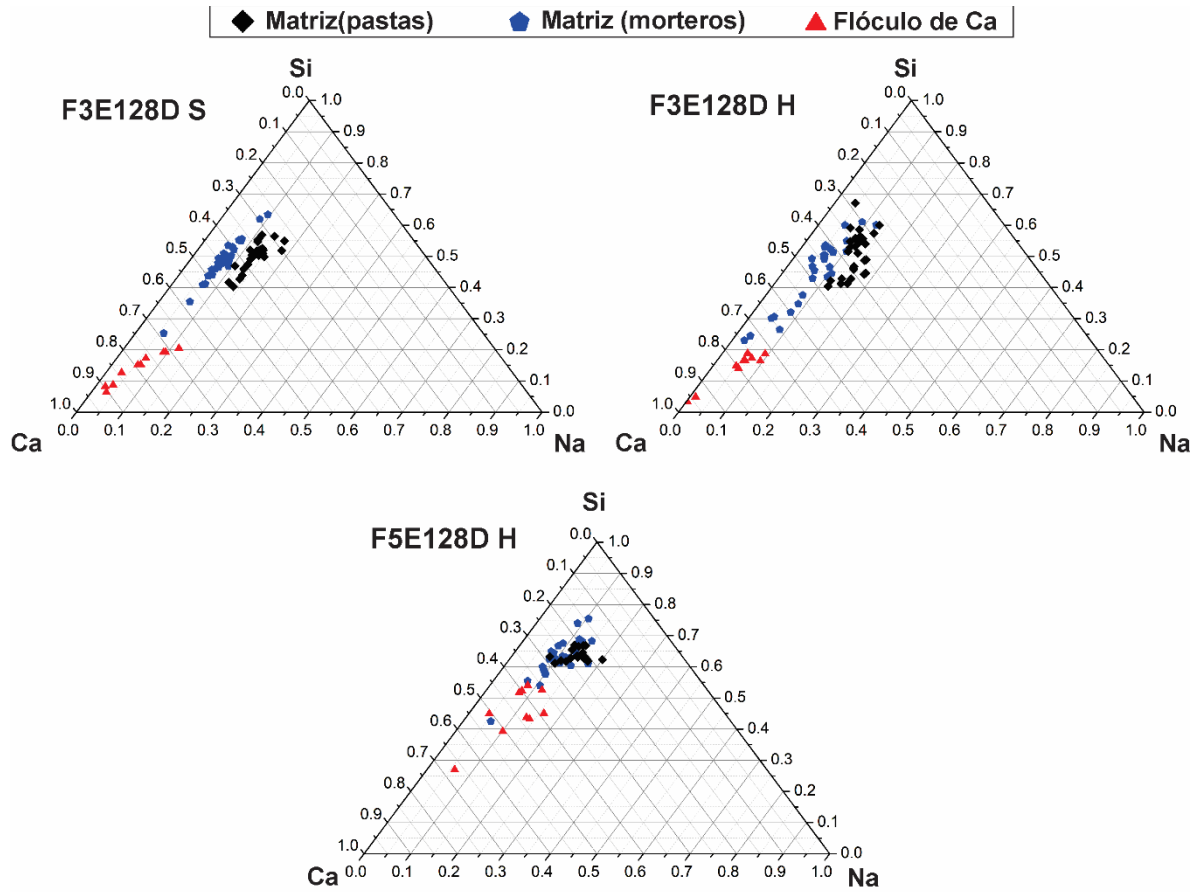


Figura 29 Composición química Ca-Si-Na en % atómico de la matriz de pastas y morteros y los flóculos de Ca en los morteros de las formulaciones F3E128D H, F3E128D S y F5E128D H.



7.1.4 Resonancia Magnética Nuclear

La caracterización de los productos de reacción, mediante estudios de la polimerización de los silicatos, se llevó a cabo mediante ^{29}Si RMN. A continuación se presentan los resultados con las gráficas de los espectros incluyendo la deconvolución de las mismas. Adicionalmente se presentan tablas con cuantificación de las señales.

En la Figura 30 se muestran las deconvoluciones de los espectros del DV y las formulaciones F2E128D H, F3E128D H y F5E128D H; la Tabla 16 presenta los datos específicos para la asignación de las señales. El espectro del vidrio mostró la presencia predominante de señales Q_3 con un pico ancho (y el más alto) en -95.65 ppm con otros picos de menor intensidad en -96.41 y -100.43 ppm. También se notaron señales Q_4 (-106.61 y -110.19 ppm), Q_2 (-87.02 y -90.12 ppm), Q_{poly} (-93.26 ppm) y $Q_{4(1A)}$ (-102.76). La presencia de la señal Q_{poly} es ambigua ya que se atribuye a combinaciones de señales Q_n y/o a errores de medición debido al gran desorden estructural de las especies polimerizadas [100–102]. El predominio de las señales de Q_3 y Q_4 indica una estructura amorfa del vidrio con alto entrecruzamiento de los tetraedros de SiO_4 [91].

De forma general se observó que en los espectros de las formulaciones de la etapa 1 la intensidad de las señales Q_3 y Q_4 se redujeron significativamente y se observó una intensificación de las señales de Q_2 y Q_1 . Esto evidencia que hubo descomposición de la estructura amorfa del vidrio y la formación de nuevos productos de hidratación. Las señales Q_2 y Q_1 son propias de productos de hidratación como los silicatos de calcio[55,103].

La formulación F3E128D H mostró el predominio de Q_2 con una señal de alta intensidad en -86.37 ppm y picos de menor intensidad en -89.52 y -91.55 ppm; por otro lado, se observaron señales Q_1 en -80.5 y -83.21 ppm. La presencia de Q_1 (tetraedros SiO_4 de fin de cadena) y Q_2 (tetraedros de SiO_4 de intermediación de cadena) sugieren la formación de **C-S-H** [55,103,104]. Los picos de Q_3 en -96.05,-98.55 y -101.4 ppm, Q_4 en -104.81 ppm y Q_{poly} en -93.65 pueden atribuirse a partículas de vidrio sin reaccionar o parcialmente reaccionadas (congruente con la caracterización por **MEB**) debido al entrecruzamiento indicado por Q_3 y Q_4 y grado de desorden indicado por Q_{poly} o a la formación de gel de sílice.

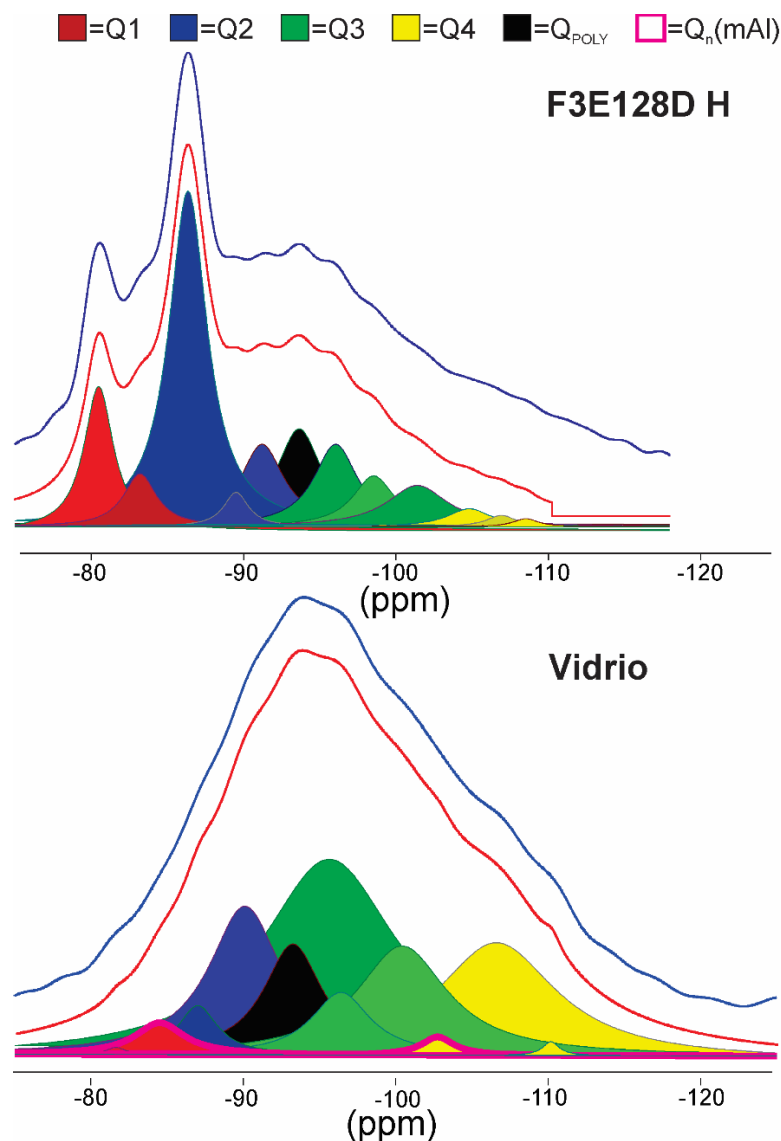


Figura 30 Deconvoluciones de espectros de RMN de ^{29}Si del vidrio y la formulación F3E128D H

En la Figura 31 se observa que la formulación F2E128D H mostró picos que pueden atribuirse principalmente al **C-S-H** en Q₂ (-85.99 y -89.79 ppm) y Q₁ (-76.77 a -82.84 ppm); por otra parte, las señales Q₃ (-95.05 y -98.47 ppm), Q₄ (-105.2 a -113.02 ppm), Q_{4(1Al)} (-102.11 ppm) y Q_{poly} (-92.18 ppm) se pueden adjudicar a la mayor presencia de partículas sin reaccionar de **DV** y/o formación de gel de sílice en esta formulación, como se observó en las micrografías de la formulación F2E128D H.

Con respecto a la formulación F5E128D H, en la Figura 31 se observan 2 picos intensos de Q₂ en -85.4 y -86.59 ppm y picos de Q₁ en -80.02 a -83.01 ppm. No obstante, el pico en -



85.4 ppm esta fuera del rango propuesto por Davidovits para Q_2 (de -86 a -91 ppm). Esto puede deberse al incremento de Na_2O en esta formulación, lo cual se sabe que los electrones de los átomos cercanos a los enlaces de $-O-Si-O$ (tales como en $-O-Si-O-Na$) pueden crear un escudo al núcleo de Si resultando en un cambio químico detectable por **RMN**. Este cambio químico puede ser muy variable ya que depende de la extensión y la fuerza de este escudo y a que se puede dar en los siguientes casos: $-O-Si-O-H$; $-O-Si-O-Na$; $-O-Si-O-Si-$, $-O-Si-O-$ [polímero]; adicionalmente, pueden traslaparse con otras señales similares a las de Q_n [55,101,103]. Similar a las formulaciones antes descritas, se observaron picos de Q_3 (-95.04 a -100.1 ppm), Q_4 (-102.58 a -111.98), $Q_{4(1A)}$ (-102.58) y Q_{poly} (-93.34) atribuidas a partículas de **DV** sin reaccionar y gel de sílice.

En la Tabla 16 se muestra la contribución de cada Q_n al espectro principal de ^{29}Si **RMN** y la longitud promedio de cadena SiO_4 que se calcula con la ecuación 6, donde μ es la longitud promedio de cadena [55,105].

$$\mu = (Q_2/Q_1 + 1) * 2$$

Ecuación 6

Si bien no es posible saber con exactitud la longitud de las cadenas debido a errores de deconvolución, traslape de picos, desorden de las especies polimerizadas y a que esta fórmula se usa comúnmente en las cadenas de SiO_4 en la estructura de **C-S-H** [55,103], este cálculo permite elucidar la influencia de los factores y niveles experimentales en la longitud de las cadenas de SiO_4 de las formulaciones analizadas y su grado de polimerización.

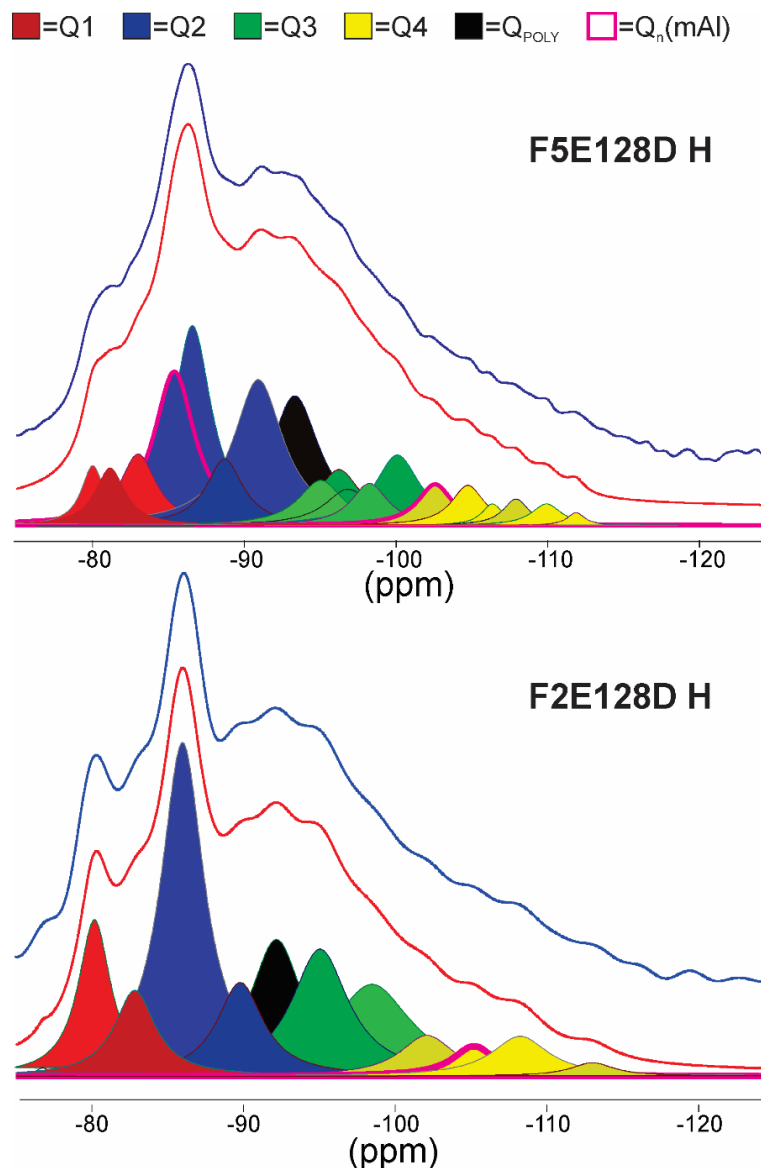


Figura 31 Deconvoluciones de espectros de RMN de ²⁹Si de las formulaciones F5E128D H y F2 E128D H

Tabla 16 Datos de la deconvolución de los espectros ²⁹Si de la etapa 1.

	Q ₀	Q ₁	Q ₂	Q ₃	Q ₄	Q _{poly}	Q ₂ /Q ₁	Longitud promedio de cadena
	integral(%)	integral(%)	integral(%)	integral(%)	integral(%)	integral(%)		
Vidrio	0	2.22	16.57	53.29	19.43	8.49	7.5	16.9
F3E128D H	0	16.11	46.33	22.14	3.53	11.89	2.9	7.8
F2E128D H	0	15.62	33.81	26.21	11.37	13.01	2.2	6.3
F5E228D H	0	11.09	45.77	21.04	9.5	12.6	4.1	10.3



Se notó que la formulación F5E128D H con mayor % Na_2O disolvió más intensamente el DV con mayor liberación de especies de SiO_4^- , que resultaron en cadenas más largas de SiO_4^- ; esto a su vez, podría conducir a la formación de más productos de hidratación. En la literatura se ha reportado que conforme la relación Ca/Si de la matriz disminuya mayor será la longitud de las cadenas de SiO_4^- , esto concuerda con la baja relación Ca/Si de 0.35 y cadenas de SiO_4^- de mayor longitud en esta formulación [106]. Para la formulación F2E128D H se notó una menor longitud de cadenas que la formulación F3E128D H, lo cual no corresponde con las relaciones de Ca/Si de 0.53 y 0.74 respectivamente; esto puede deberse a que en la formulación F2E128D H hay mayor presencia de partículas sin reaccionar de DV y por lo tanto, una menor formación productos de hidratación con cadenas de SiO_4^- de mayor longitud que la formulación F3E128D H.

Con base en lo anterior, se podría proponer que al aumentar el % de Na_2O se ataca más el vidrio y se libera mayor cantidad de especies de SiO_4^- , esto es fue indicado por la disminución de señales Q_3 y Q_4 . Cuando dichas especies entran en contacto con iones de Ca^+ (de la cal o del DV), formaron productos tipo **C-S-H**, como lo indican el predominio de señales Q_1 y Q_2 ; la baja relaciones Ca/Si <0.7 y altas relaciones $Q_2/Q_1 >2.2$ indican la formación de cadenas relativamente largas de SiO_4^- . El **C-S-H**, debido a su baja relación Ca/Si podría haberse formado simultáneamente y coexistir con gel de sílice posiblemente compuesto también por cadenas largas de SiO_4^- y con cierto nivel de entrecruzamiento indicado por las señales $Q_3, Q_4, Q_{4(1A)}$ y Q_{poly} . También cabe resaltar que el cambio químico que presentó la formulación F5E128D H en Q_2 (-85.4 ppm) indica que el Na pudiera estar interactuando con el **C-S-H**, formando un producto de reacción más complejo del tipo **N-C-S-H** en la microestructura. Los siguientes 3 casos pueden estar generando el escudo que produce el cambio químico detectado por RMN:

1. En sitios de vacancia de tetraedros SiO_4^- en el **C-S-H**, el Na^+ puede estar enlazado a un oxígeno en la vacancia de SiO_4^- resultando en una cadena de $-\text{O-Si-O-Na}$, en la estructura del **C-S-H**. [55].
2. El Na^+ puede estar absorbido en la superficie del **C-S-H** mediante el equilibrio de cargas entre el **C-S-H** cargado negativamente y cationes de Na^+ [101]
3. Combinación de las 2 anteriores.



7.2 Etapa 2: Efecto del % de $\text{Na}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{CO}_3$, % de CaO y temperatura de curado

Con los resultados de la Etapa 1 se seleccionó el área superficial de $600 \text{ m}^2/\text{kg}$ para la experimentación de la Etapa 2 en la que se determinaron los efectos de los siguientes factores: % Na_2O en forma de $\text{NaOH}:\text{Na}_2\text{CO}_3$, % CaO y temperatura de curado; los niveles para cada factor se indican en la Tabla 17. La rampa de temperatura de 20-60-20 °C fue de 3-18-3 horas respectivamente. Las composiciones de las formulaciones que se prepararon siguiendo el diseño de experimentos de Taguchi L9 se listan en la Tabla 18.

Tabla 17 Factores y niveles para arreglo de Taguchi para la etapa 2

Etapa 2			
Factores		Niveles	
A	%Na_2O- NaOH:Na_2CO_3	3	6
B	Temperatura de curado (°C)	40	60
C	%CaO	10	15
			20

Tabla 18 Diseño de experimentos L9 de Taguchi para la etapa 2

Etapa 2			
Formulación	% Na_2O - NaOH: Na_2CO_3	Temperatura de curado (°C)	%CaO
F1E2	3	40	10
F2E2	3	60	15
F3E2	3	20-60-20	20
F4E2	6	60	20
F5E2	6	20-60-20	10
F6E2	6	40	15
F7E2	1.5	20-60-20	15
F8E2	1.5	40	20
F9E2	1.5	60	10

Originalmente se consideró usar el Na_2O a partir de Na_2CO_3 , no obstante las pastas presentaron problemas de trabajabilidad limitada y rápido fraguado, por lo se decidió usar una mezcla de NaOH y Na_2CO_3 con relación 1:1, con lo que se mejoró la trabajabilidad aumentando el tiempo de fraguado en la mayoría de las formulaciones, más no se mejoró del todo.



7.2.1 Comportamiento mecánico

Tabla 19 Resistencia a la compresión y desviación estándar de las formulaciones de la etapa 2

Resistencia a la compresión (MPa)						Resistencia a la compresión (MPa)						Resistencia a la compresión (MPa)																			
1.5% Na ₂ O- NaOH:Na ₂ CO ₃						3% Na ₂ O- NaOH:Na ₂ CO ₃						6% Na ₂ O- NaOH:Na ₂ CO ₃																			
Formulación	1 día	3 días	7 días	14 días	28 días	3 días	7 días	14 días	28 días	90 días	180 días	Formulación	1 día	3 días	7 días	14 días	28 días	90 días	180 días	Formulación	1 día	3 días	7 días	14 días	28 días	90 días	180 días				
F7E1 S	7.35	7.61	8.29	8.01	10.85	14.41	18.25	F1E1 S	16.15	16.15	17.55	16.46	19.44	21.96	28.92	FAE1 S	16.25	15.06	15.23	14.87	17.21	22.35	27.55	FAE1 S	16.25	13.06	13.18	13.58	16.58	19.75	25.90
F7E1 H	7.35	8.12	8.34	9.61	10.17	15.47	18.04	F1E1 H	16.15	14.24	14.42	15.91	16.15	18.39	26.24	FAE1 H	16.25	13.06	13.18	13.58	16.58	19.75	25.90	FSE1 S	8.24	8.70	10.20	10.51	11.74	17.41	22.76
F8E1 S	5.32	6.78	8.55	9.88	11.95	17.21	23.34	F2E1 S	6.22	6.92	8.35	9.73	12.20	16.77	19.95	FSE1 S	8.24	8.70	10.20	10.51	11.74	17.41	22.76	FSE1 H	8.24	9.11	10.28	12.02	12.53	17.77	22.23
F8E1 H	5.32	6.54	7.68	9.20	11.33	14.22	17.06	F2E1 H	6.22	7.14	8.24	9.84	11.77	14.57	18.00	FSE1 H	8.24	9.11	10.28	12.02	12.53	17.77	22.23	F6E1 S	12.00	13.00	12.25	13.14	13.98	17.38	20.09
F9E1 S	5.75	6.65	7.20	8.33	10.04	14.18	18.25	F3E1 S	10.75	11.68	11.87	12.69	14.82	18.24	21.69	F6E1 H	12.00	11.53	12.56	13.20	13.99	16.81	20.66								
F9E1 H	5.75	6.73	7.43	8.70	9.81	13.00	14.01	F3E1 H	7.35	10.72	11.14	12.71	12.64	15.90	19.72																
Desviación estándar						Desviación estándar						Desviación estándar																			
Formulación	1 día	3 días	7 días	14 días	28 días	90 días	180 días	Formulación	1 día	3 días	7 días	14 días	28 días	90 días	180 días	Formulación	1 día	3 días	7 días	14 días	28 días	90 días	180 días	Formulación	1 día	3 días	7 días	14 días	28 días	90 días	180 días
F7E2 S	0.63	0.55	0.21	1.00	0.47	0.76	2.08	F1E2 S	0.70	0.44	0.88	1.65	0.87	3.15	1.99	FAE2 S	0.62	0.57	1.03	0.40	1.91	1.98	1.68	FAE2 S	0.62	0.57	1.03	0.40	1.91	1.98	1.68
F7E2 H	0.63	0.15	1.07	0.33	0.68	1.06	1.12	F1E2 H	0.70	1.98	0.91	0.75	1.89	2.04	1.69	FAE2 H	0.62	1.06	0.82	3.15	1.97	2.39	0.79	FAE2 H	0.62	1.06	0.82	3.15	1.97	2.39	0.79
F8E2 S	0.80	0.84	0.53	0.29	1.10	1.11	2.21	F2E2 S	0.46	0.42	0.86	0.57	0.66	1.01	1.17	FSE2 S	0.62	1.26	1.36	0.34	0.65	23.75	0.77	FSE2 S	0.62	1.26	1.36	0.34	0.65	23.75	0.77
F8E2 H	0.80	0.79	0.42	0.47	1.13	1.32	1.69	F2E2 H	0.46	0.50	0.74	0.84	0.59	1.32	1.19	FSE2 H	0.62	1.46	1.13	0.19	1.60	1.65	1.56	FSE2 H	0.62	1.46	1.13	0.19	1.60	1.65	1.56
F9E2 S	0.37	0.59	0.73	0.99	0.43	2.35	1.88	F3E2 S	1.62	0.79	0.72	0.62	0.77	0.30	1.32	F6E2 S	1.16	1.45	0.82	0.09	0.49	0.91	4.09	F6E2 S	1.16	1.45	0.82	0.09	0.49	0.91	4.09
F9E2 H	0.37	0.14	0.33	0.00	0.63	2.62	2.43	F3E2 H	1.62	0.54	0.99	0.73	0.56	0.50	1.50	F6E2 H	1.16	0.72	0.92	0.42	0.51	0.79	1.65	F6E2 H	1.16	0.72	0.92	0.42	0.51	0.79	1.65



La Tabla 19 concentra los resultados de resistencia a la compresión en función del tiempo para las formulaciones de la Etapa 2. El análisis estadístico se llevó a cabo con los datos de la Tabla 19 y se evaluó la **RC** usando la relación **SN** con la característica mayor es mejor para determinar los niveles óptimos de cada factor, siguiendo procedimiento descrito en la sección 7.1.1. El análisis de Taguchi computó el orden de importancia de los factores considerados y los resultados se presentan en Tabla 20. Similar a la Etapa 1, el %Na₂O tuvo mayor importancia en edades de 90 y 180 días de curado; por otra parte, el principal factor a 28 días de curado fue la temperatura inicial de curado.

Tabla 20 Orden de importancia estadística de los factores de la etapa 2

Tiempo de curado (días)	Importancia estadística de los factores
28	B($\Delta=2.88$)>C($\Delta=2.18$)>A($\Delta=1.57$)
90	A($\Delta=1.89$)>B($\Delta=1.31$)>C($\Delta=1.05$)
180	A($\Delta=1.4$)>B($\Delta=1.75$)>C($\Delta=1.18$)

Las condiciones óptimas computadas a 28, 90 y 190 días de curado se muestran en la Figura 32, donde el nivel de cada factor con mayor relación señal ruido (en dB) es la condición óptima de ese factor. Se puede apreciar que al incorporar **NC** en el activador alcalino, las condiciones óptimas fueron diferentes a las de la etapa 1, lo que indica que hubo diferentes mecanismos de reacción. Las mezclas presentaron problemas de trabajabilidad al presentar rápido fraguado. Estos problemas aumentaban conforme se aumentaba el %Na₂O y el %CaO en la formulación; no obstante, cuando más rápido fue el fraguado fue cuando se aumentó el %CaO a 20%, fraguando en tiempos menores de 10 segundos después de agregar la solución. Al parecer la presencia de **NC** incrementó la reactividad del vidrio, lo que resultó en la rápida formación de productos de reacción, que se incrementó conforme se incrementó el contenido de CaO. Sin embargo, esta rápida formación de productos de reacción también pudieron haber inhibido la reacción de las partículas de CaO al formar anillos de productos de reacción densos, limitando el avance de las reacciones topoquímicas con las partículas de **DV** y la matriz dejando partículas de **DV** sin reaccionar y una matriz deficiente en Ca⁺²; esto se discute en secciones posteriores.

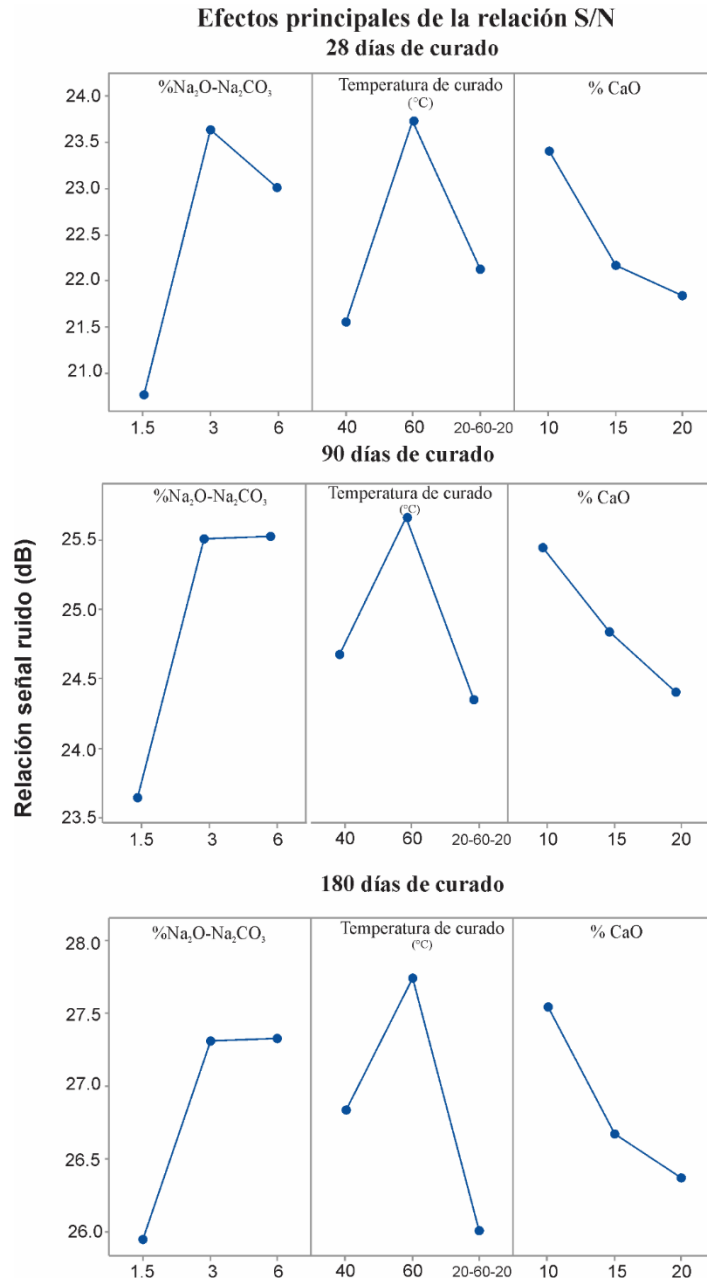


Figura 32 Efectos de factores y niveles en el promedio de la relación SN de la etapa 2

El ANOVA computado de la etapa 2, mostró un error del 11% en la contribución de los factores a la **RC** como se observa en la Tabla 21 y en la Figura 33. Esto quiere decir que un factor no considerado influyó en el desarrollo de la **RC** de los morteros. Este factor pudo ser el mezclado, el cual en algunas formulaciones no fue el adecuado, debido a que durante la preparación de las mezclas con contenidos de CaO del 15-20%, a los 10-15 segundos de agregar la solución alcalina a los polvos de **DV** y CaO se notó un rápido fraguado y formación



de aglomerados que dificultó enormemente la trabajabilidad y la homogeneización de la mezcla. Este factor no considerado incrementó el error de contribución de los factores conforme pasó el tiempo y resultó en un 33% de error a 180 días de curado.

Tabla 21 Análisis de ANOVA para la resistencia a la compresión de la etapa 2

Análisis de varianza (ANOVA) de la etapa 2					
28 días					
Factores	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Varianza	Suma de cuadrados pura	
%Na ₂ O-Na ₂ CO ₃	2	33.31	16.65	33.31	
Temperatura de curado	2	24.28	24.28	24.28	
%CaO	2	11.40	5.70	11.40	
Error	2	8.16	4.08	8.16	
90 días					
%Na ₂ O-Na ₂ CO ₃	2	28.15	14.08	28.15	
Temperatura de curado	2	15.09	15.09	15.09	
%CaO	2	7.02	3.51	7.02	
Error	2	14.26	7.13	14.26	
180 días					
%Na ₂ O-Na ₂ CO ₃	2	25.16	12.58	25.16	
Temperatura de curado	2	36.36	36.36	36.36	
%CaO	2	16.22	8.11	16.22	
Error	2	38.52	19.26	38.52	

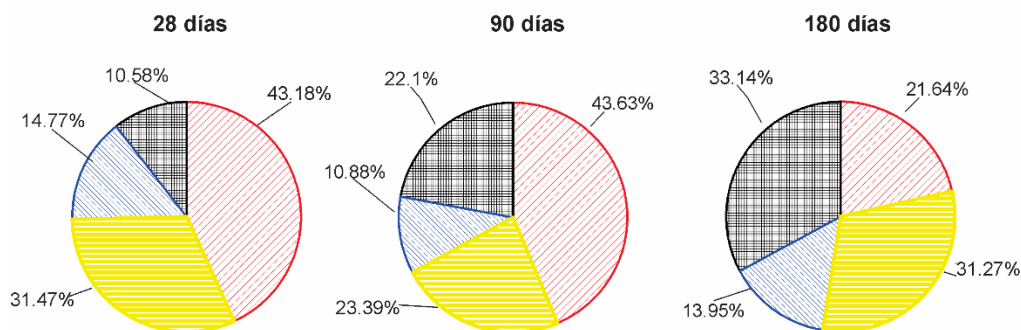
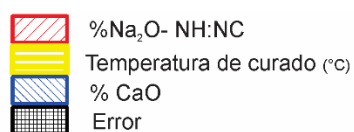


Figura 33 Contribución de los factores a la resistencia a la compresión de la etapa 2 a 28, 90 y 180 días de curado con ANOVA

A continuación se discute la influencia de cada factor en la **RC** de los morteros:

% Na₂O (NH:NC)

El análisis de Taguchi mostró que el uso de 1.5%Na₂O fue insuficiente y por otro lado que no hubo una diferencia significativa entre los niveles de 3 y 6% Na₂O; por tal motivo se



consideró el 3%Na₂O como la condición óptima, la cual tuvo una contribución del 43% en la evolución de la **RC** de los morteros a 28 y 90 días de curado.

Para dilucidar el origen de los aglomerados y rápido fraguado, se realizaron pruebas con formulaciones de 100% de vidrio y solución de **NH-NC**, pero no se observó tal fenómeno. Algunas de las formulaciones de la etapa 1 que usaron solamente **NH** como activador se presentaron leves problemas de rápido fraguado más no de formación de aglomerados. Esto sugiere que tal fenómeno puede deberse a reacciones entre las partículas de **DV**, los polvos hidratados de CaO y la solución de **NH:NC**.

En la literatura se ha discutido la disolución del vidrio por medio de soluciones de **NH:NC** y **NH**; la primera se ha reportado como más eficiente para la disolución del vidrio [22,104,105]. Ruiz-Santaquiteria [108] indicó que la concentración de OH⁻ disminuye al aumentar la cantidad de SiO₄⁻ solubilizado, ya que la ruptura de más enlaces O-Si conlleva un mayor consumo de iones OH⁻; también refirió que la solución de **NH:NC** mantuvo la concentración de iones OH⁻, lo que indicaría que la presencia de carbonatos contribuyen a disolver mayores cantidades de vidrio al mantener la concentración de OH⁻ elevada actuando como un buffer y manteniendo el pH de la disolución más o menos constante. Las observaciones de esta investigación indican, en concordancia con lo anterior, que la presencia del **NC** promovió la liberación de mayor cantidad de iones SiO₄⁻ que se involucraron en reacciones con Ca⁺² de la cal formando rápidamente geles de sílice y **C-S-H**; esto también podría asociarse a la formación de aglomeraciones y rápido fraguado [63,90].

Temperatura de curado

La condición óptima fue la temperatura de curado de 60°C por 24 horas y contribuyó con más del 30% de la **RC** a 28 y 180 días de curado, como se muestra en la figura 16. La temperatura inicial de curado influyó de mayor manera la **RC** a 1 día de curado como se observa en la Figura 34. Estos resultados concuerdan con el incremento de la **RC** en edades tempranas de la etapa 1 y el efecto de la temperatura de curado en la actividad puzolánica del vidrio en edades tempranas reportado por Shi [74]. Sin embargo, el incremento de la temperatura no solo beneficio la **RC** en edades tempranas, sino que también mejoró la evolución de la **RC** a 180 días de curado.

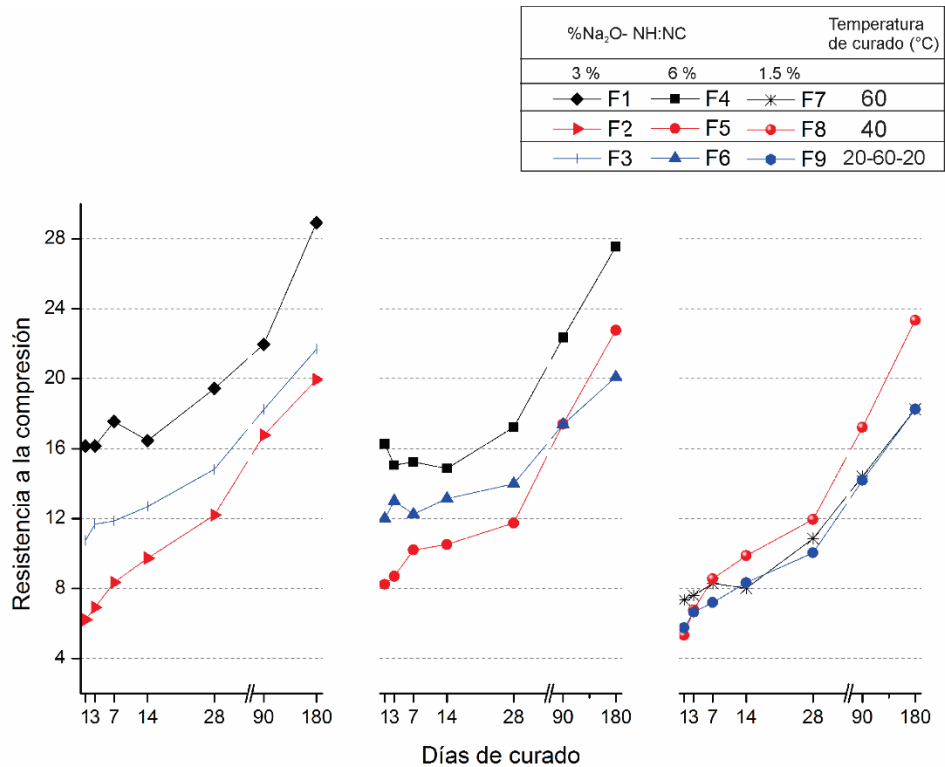


Figura 34 Evolución de la **RC** de 1 a 180 días de curado de la etapa 2

%CaO

La condición óptima fue aquella con menor contenido de CaO. Su mayor contribución a la **RC** fue a los 28 días de curado, no obstante influyó de manera importante en el error computado por **ANOVA** el cual se incrementó a 33% a 180 días de curado, lo que podría asociarse al fenómeno de trabajabilidad limitada y rápido fraguado. A menor contenido de CaO, mejor trabajabilidad y mayores tiempos de fraguado, por lo tanto, un mezclado más homogéneo de las pastas y morteros. En lo que respecta a la estabilidad hidrolítica, en contraste a los resultados de la etapa 1, no hubo una mejora de estabilidad al incrementar el contenido de CaO en las formulaciones, como se puede observar en la Figura 35.

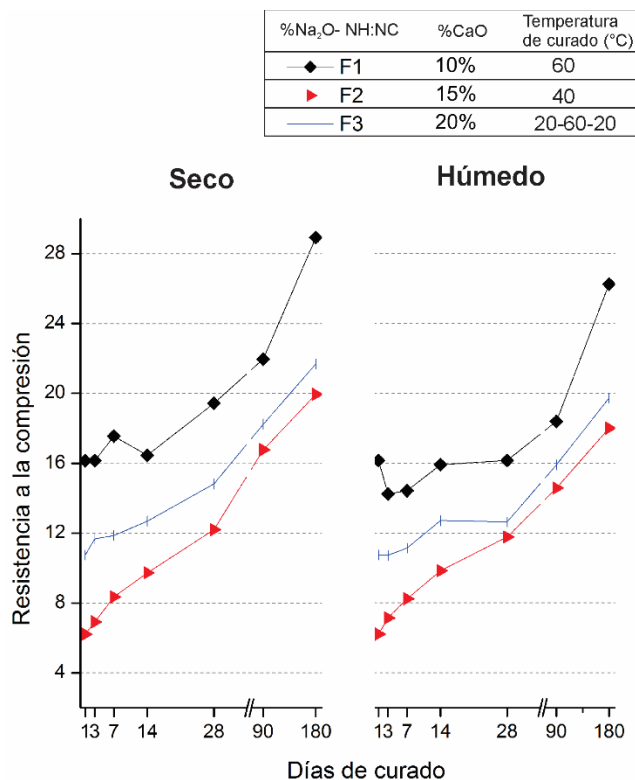


Figura 35 Comparación de la evolución de la **RC** de la etapa 2 de 1 a 180 días de curado en condiciones secas y húmedas.

7.2.2 Productos de hidratación

Para la caracterización por **DRX** de la Etapa 2 se seleccionaron las formulaciones F1E2, F6E2 y F8E2 de 1 a 28 días; los resultados de **DRX** se muestran en la Figura 36. El **DV** presentó un halo amorfo en 15-40° 2 θ con un pico máximo alrededor de 26.7° 2 θ . La cal mostró reflexiones principalmente de óxido de calcio y picos de menor intensidad de **CH** y calcita; no se observaron picos de CaO, por lo que se piensa que se hidrató la mayor parte del CaO formando **CH** y/o **C-S-H** al reaccionar con el **DV**. Las reflexiones de las formulaciones muestran un cambio del halo amorfo a 20-40° 2 θ con un pico máximo en 29.18-29.59° 2 θ , lo que indica que se formaron productos de reacción amorfos con características estructurales diferentes al **DV** de partida. A diferencia de los resultados de **DRX** de la Etapa 1, la intensidad del halo amorfo varió en función del %Na₂O, lo que sugiere



una mayor disolución del **DV** liberando SiO_4^- , dando lugar a la formación simultánea de **C-S-H** y gel de sílice.

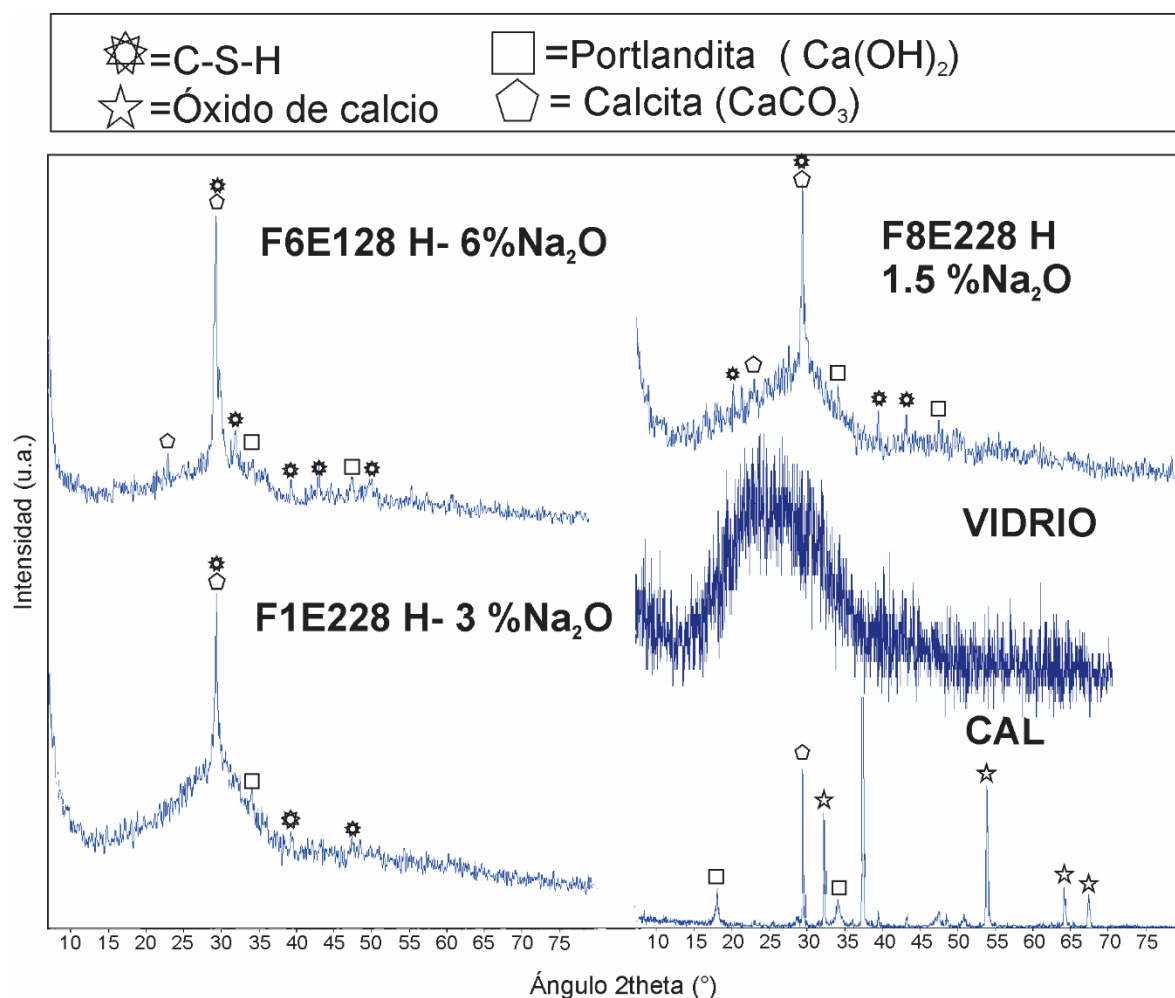


Figura 36 DRX de formulaciones seleccionadas de la etapa 2 a 28 días de curado

Las formulaciones de F1E2, F6E2 y F8E2 de 1 a 28 días presentaron picos característicos de **C-S-H**, calcita y **CH**. El pico más intenso de **C-S-H** se presentó en $29.43\text{-}29.59^\circ 2\theta$ y se traslapa con el pico de la calcita en $29.18\text{-}29.43^\circ 2\theta$ [96]. La calcita mostró otro pico en $23.01^\circ 2\theta$ en las formulaciones F6E2 y F8E2. Esto podría indicar mayor formación de CaCO_3 en estas formulaciones debido a la carbonatación de **CH** sin reaccionar.

Las formulaciones F6E2 y F8E2 presentaron picos de **C-S-H** en $39.3\text{-}39.47^\circ 2\theta$ y $43.08\text{-}43.2^\circ 2\theta$ que se intensificaron a partir de 7 días de curado; estos picos pudieran tener patrones de difracción de tobermorita y rosenhahnita [94,95]. Otro pico de **C-S-H** que se presentó en



F1E2 y F6E2 fue en $39.3^{\circ}2\theta$, que pudiera ser tobermorita y rosenhahnita debido a los patrones en $39.3^{\circ}2\theta$ y $39.28^{\circ}2\theta$ respectivamente. Sin embargo, en ninguna de las formulaciones de la etapa 2 se encontraron los picos principales de estos **C-S-H** por lo que solo se puede elucidar su formación.

En las 3 formulaciones analizadas se encontraron reflexiones de **CH** en $18.12^{\circ}2\theta$ y $34.2^{\circ}2\theta$ que disminuyeron a 28 días de curado (ver Figura 37). Esta disminución puede deberse a que el **CH** reaccionó con el **DV** formando **C-S-H**. Sin embargo, la mayor presencia de calcita y **CH** a los 28 días de curado en las formulaciones F6E2 y F8E2 en comparación con las formulaciones de la etapa 1, indican una menor actividad puzolánica; esto pudiera deberse a que los flóculos de **CH** reaccionan limitadamente dentro de anillos de productos de reacción.

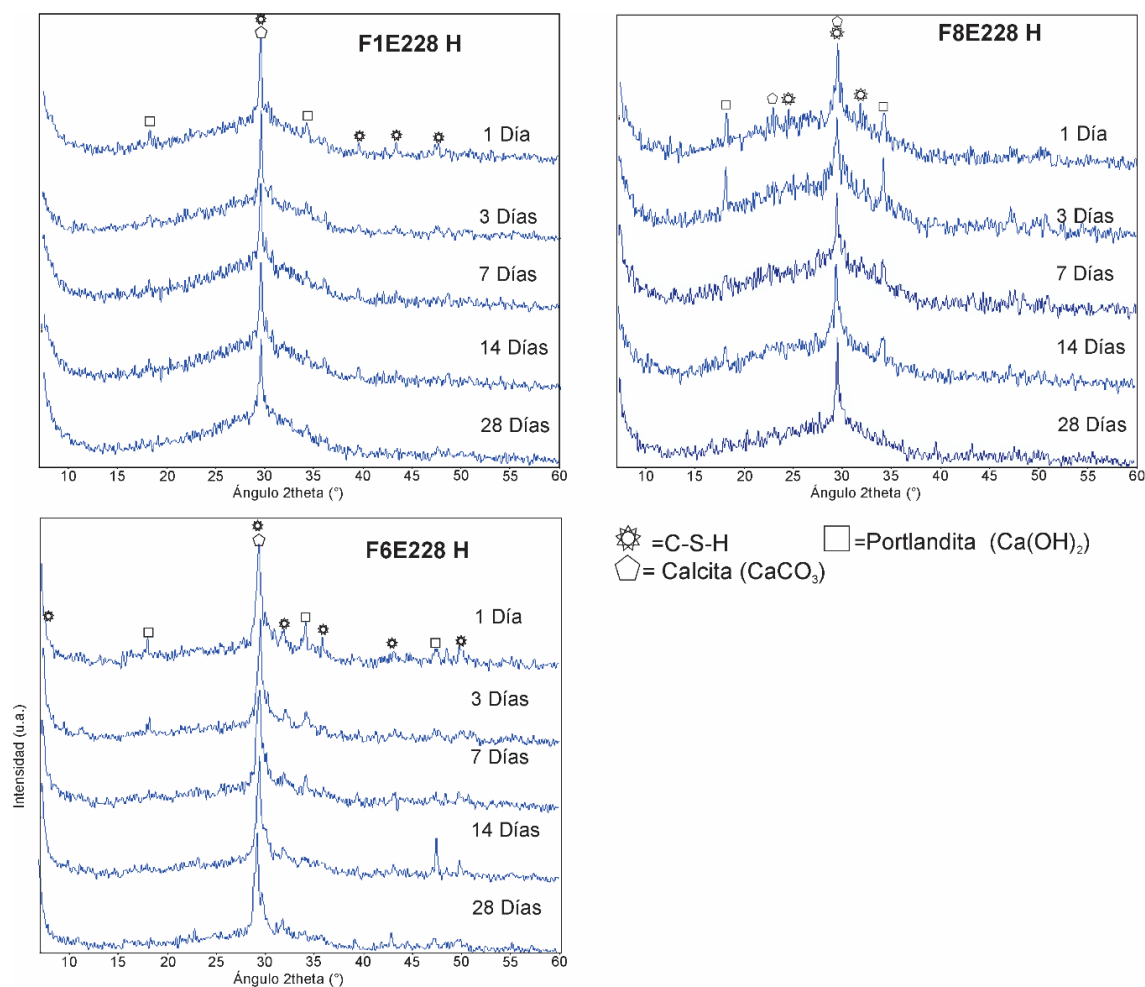


Figura 37 DRX de formulaciones seleccionadas de la etapa 2 de 1 a 28 días de curado.



7.2.3 Microestructura

Se analizó la microestructura de las formulaciones F6E228D H y F8 E228D H mediante micrografías y **EDS**, con la finalidad de identificar el efecto del activador alcalino de **NH:NC** en la formación de las fases identificadas en la sección 7.1.3. Las micrografías fueron tomadas a 500, 1000 y 2000 aumentos mediante electrones retrodispersados. Para la espectroscopia por dispersión de energía (**EDS**) se tomaron 30 análisis puntuales de la matriz y 15 en zonas de interés.

La Figura 38 muestra las micrografías de la formulación F6E228D H y F8E228D H. La formulación F6E228D H presentó una microestructura heterogénea con una matriz de color gris opaco. Adicionalmente, se observaron partículas de **DV** sin reaccionar de forma angular con coloración gris claro distribuidas en la matriz. Sin embargo, no se pudieron observar anillos de productos de reacción en ellas. Posiblemente se deba que el área superficial de 600 m²/kg y el 6% de Na₂O en forma de **NH:NC** incrementaron disolución de las partículas de **DV** con tamaños menores que 10 μm y formaron una matriz relativamente homogénea.

La formulación F8E228D H presentó una microestructura muy heterogénea. La matriz está formada por partículas de **DV** parcialmente reaccionadas y sin reaccionar entremezcladas con partículas ricas en calcio que se observaron como partículas redondeadas de color blanco (probablemente partículas de cal. A causa de lo anterior no se mostró un **EDS** representativo de la matriz, pero más adelante se muestra una distribución de las composiciones de la matriz mediante un diagrama ternario Ca-Si-Na. Dicha heterogeneidad de la matriz puede deberse al bajo %Na₂O (c.a. 1.5%) y a la temperatura inicial de curado de 40°C usadas en esta formulación. Por lo tanto, la limitada disolución del **DV** resultó en un aporte insuficiente de iones SiO₄⁻ necesarios para la formación de productos cementosos; esto contrasta con las observaciones para las demás formulaciones de la etapa 1 y 2, que mostraron microestructuras más homogéneas. Esto apunta a que las especies de SiO₄⁻ disueltas reaccionaron con las partículas de cal, por medio de reacciones de disolución-precipitación para formar productos de hidratación tales como el **C-S-H** y gel de sílice finamente entremezclados, densificando así la matriz.

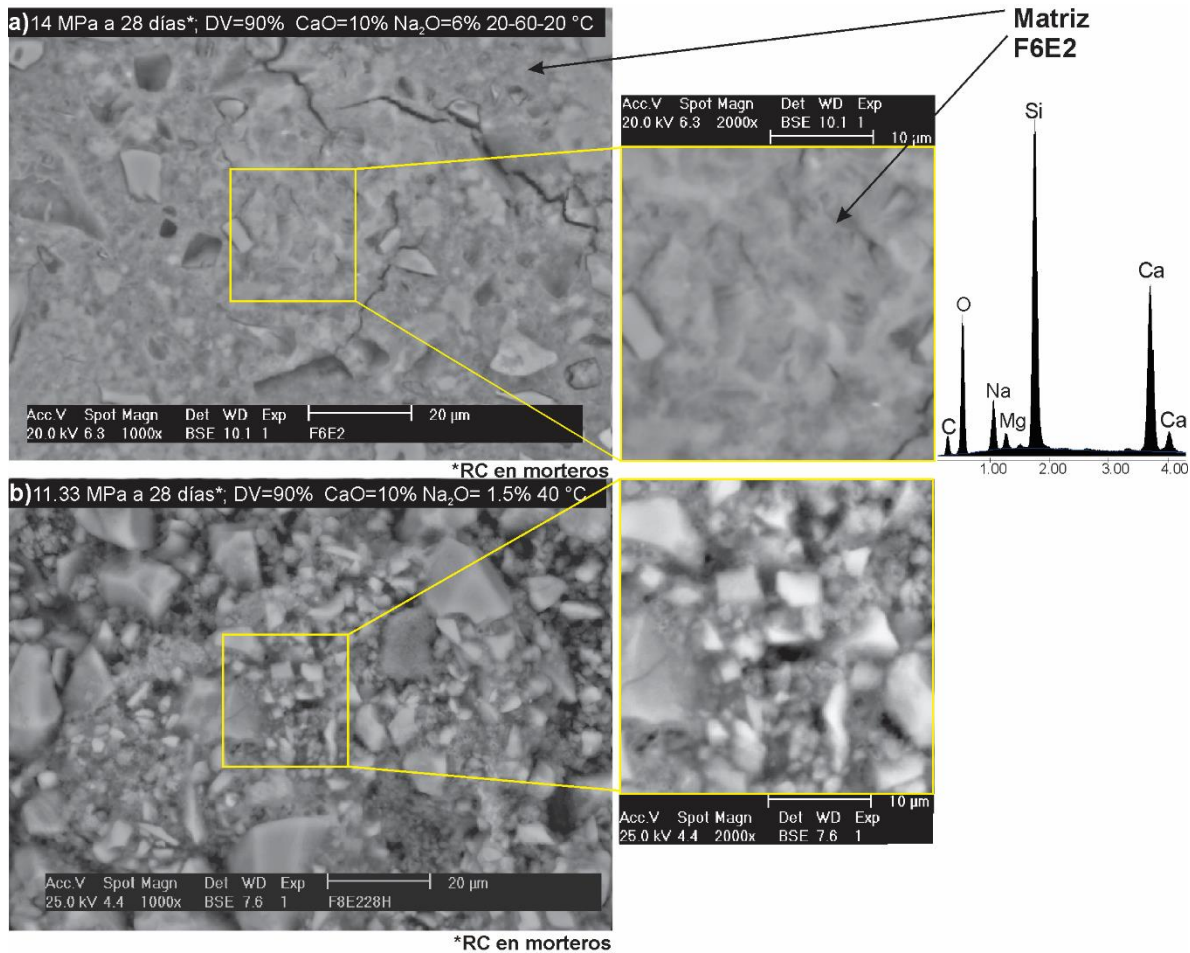


Figura 38 Micrográficas de a) F6E2 y b) F8E2 a 28 días de curado en condiciones húmedas.

Similar que en la etapa 1, las formulaciones F6E228D H y F8E228D H presentaron una cantidad importante flóculos de color gris claro con alto contenido de Ca y morfologías similares a las descritas en la sección 7.1.3 (ver Figura 39). Estos flóculos, como se discutió anteriormente, influyen de manera importante en el desarrollo de las resistencias mecánicas, la formación de productos de hidratación y las relaciones Ca/Si de la matriz en edades tempranas y avanzadas.

La Figura 40 muestra las micrográficas de los flóculos de calcio de la F6E228D H y F8E228D H. La morfología de los flóculos de cada formulación se describe a continuación.

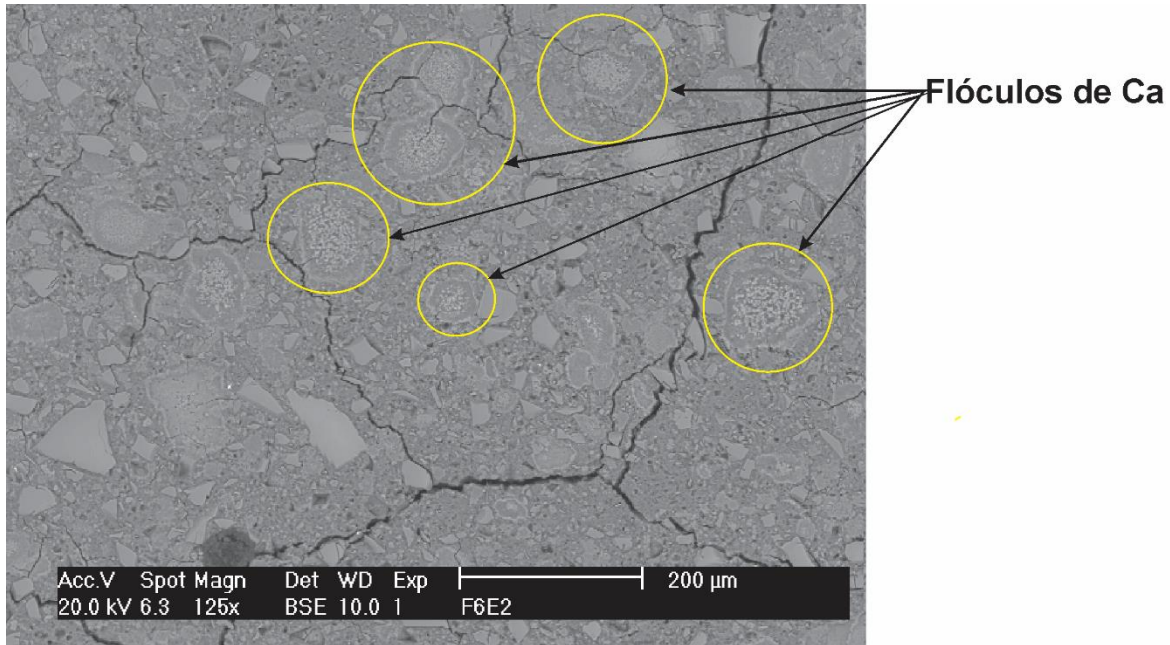


Figura 39 Micrografía de la distribución de los flóculos de Ca de la formulación F6E228D H.

Los flóculos de calcio de la formulación F6E228D H presentan anillos de productos de reacción escasa porosidad alrededor de los flóculos. Los microanálisis mostraron que estos anillos tienen alto contenido de Si con contenidos menores de Ca y que las rosetas tienen altos contenidos de Ca, como se observa en la Figura 40. Lo anterior puede apuntar a que la presencia del **NC** en la solución alcalina aceleró la formación de productos de reacción y formó anillos de productos de reacción alrededor de los flóculos inhibiéndolos para futuras reacciones con el **DV** o para la difusión de iones de Ca^{+2} . Acorde con EDS, los flóculos referidos son ricos en calcio, pudiendo ser **CH** o calcita, ambos detectados por **DRX**. Lo mencionado concuerda con la menor evolución de **RC** de la formulación F6E228D H con respecto a la formulación F5E129D H de la etapa 1, que no presentó estos anillos y duplicó su resistencia mecánica entre 28 y 90 días de curado. Por otra parte, la rápida formación de productos de reacción puede corresponder con los problemas de trabajabilidad limitada y rápido fraguado durante el colado de pastas y morteros.

La formulación F8E228D H no presentó estos anillos de productos de reacción en los flóculos. No obstante, se observaron una gran cantidad de partículas sin reaccionar y parcialmente reaccionadas alrededor, que son de menor tamaño conforme se encuentren más cercano al flóculo. También se observó que las rosetas de calcio están más definidas que la



formulación F6E228D H y tienen un alto contenido de Ca. Esto puede asociarse a que el crecimiento de las rosetas de calcio no se vio limitado por los productos de reacción, ya que no se formaron tan rápidamente como en la formulación F6E228D H. No obstante, el mayor tamaño de las rosetas puede indicar que el área superficial de los flóculos disminuyó y que junto con el menor % de Na_2O pudo reducir la disolución del **DV**.

Los análisis puntuales de las composiciones químicas por **EDS** se muestran en la Figura 41. Las formulaciones F6E228D H y F8E228D H mostraron que las composiciones de las zonas de flóculos se concentraron hacia el ápice del Ca y con dispersión hacia el Si, lo que indica una actividad puzolánica limitada por los anillos de productos de reacción, lo que limitó la formación de **C-S-H** (como en F5E128D H), resultando en la formación de **CH** y calcita. La composición de la matriz de la formulación F8E228D H mostró más dispersión que la formulación F6E228D H debido a la heterogeneidad de la matriz, producto de limitada disolución del **DV** y por ende menos formación de **C-S-H** para 1.5% Na_2O **NH:NC** y curado inicial a 40 °C. Por otra parte, la formulación F6E228D H presentó poca dispersión y como se ve en la Tabla 22, una relación Ca/Si relativamente baja en los productos de reacción, que es comparativamente baja que la del **C-S-H** del cemento Pórtland. Sin embargo, al igual que en la etapa 1, debido al comportamiento hidráulico, **RC** mayor de 28 MPa a 180 días se deduce que los principales productos de reacción son **C-S-H** y gel de sílice que probablemente estén finamente entremezclados

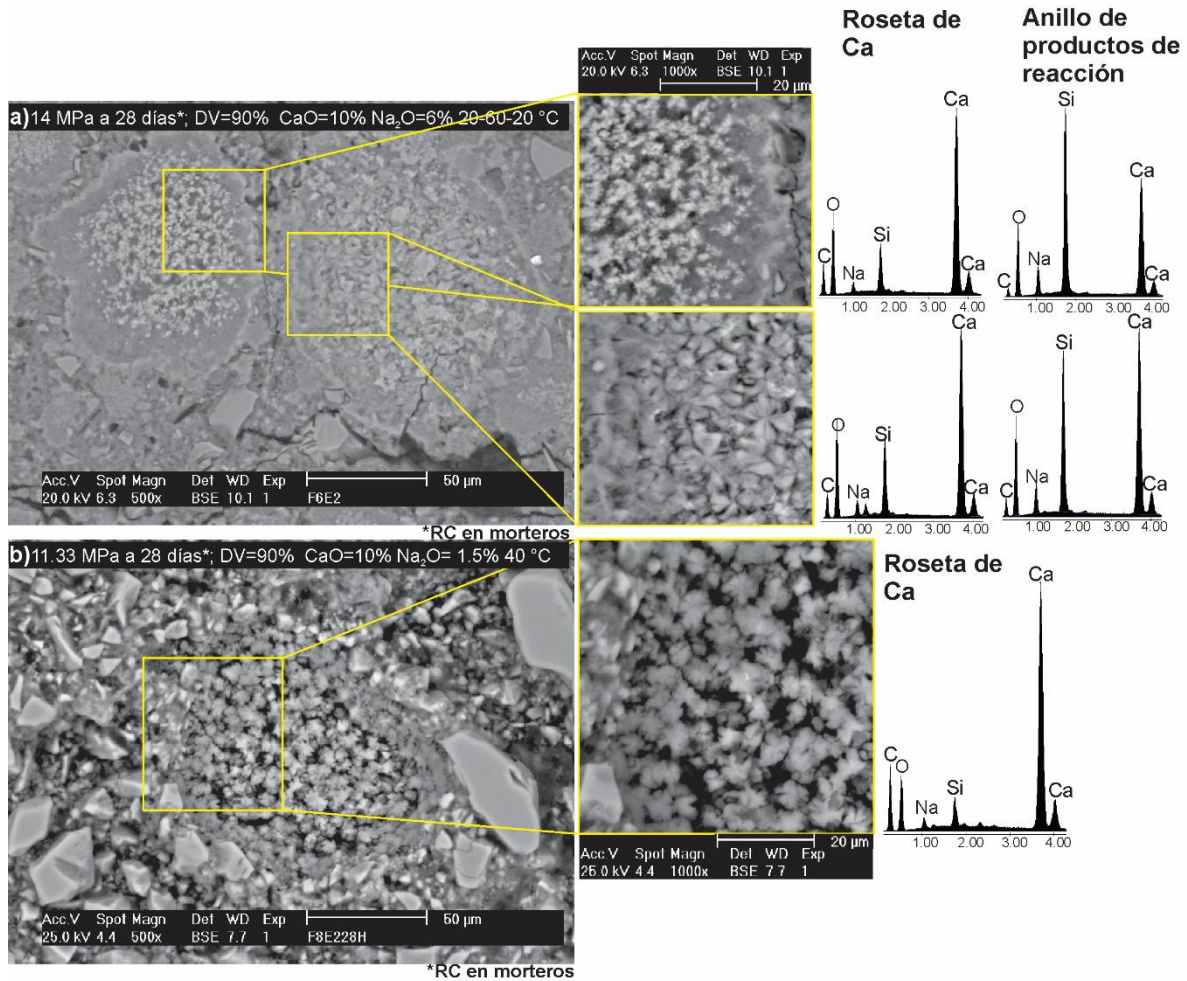


Figura 40 Micrografías de los flóculos de Ca de a) F6E228D H y b) F8E228D H

Tabla 22 Composición química promedio de las matrices de varios cementos y formulaciones de la etapa 2 (normalizados a 100)[97]

		Na	Si	Ca	Ca/Si
CP*	Pastas	--	0.31	0.66	2.12
CP-BFS**	Pastas	--	0.34	0.6	1.73
F6E228D H	Pastas	0.14	0.57	0.28	0.51
F6E228D H	Morteros	0.14	0.54	0.32	0.64
F8E228D H	Pastas	0.11	0.62	0.27	0.49
F8E228D H	Morteros	0.11	0.56	0.33	1.30

*Cemento Portland a 1 año de curado

**Cemento Portland con reemplazo de 60% por escoria de alto horno a 1 año de curado



Por otro lado, como se puede observar en la Figura 42 y la Tabla 22 el agregado de caliza aumentó el contenido de Ca y por ende su relación Ca/Si, corroborando lo comentado al respecto de la presencia de la cal con los resultados de la Etapa 1.

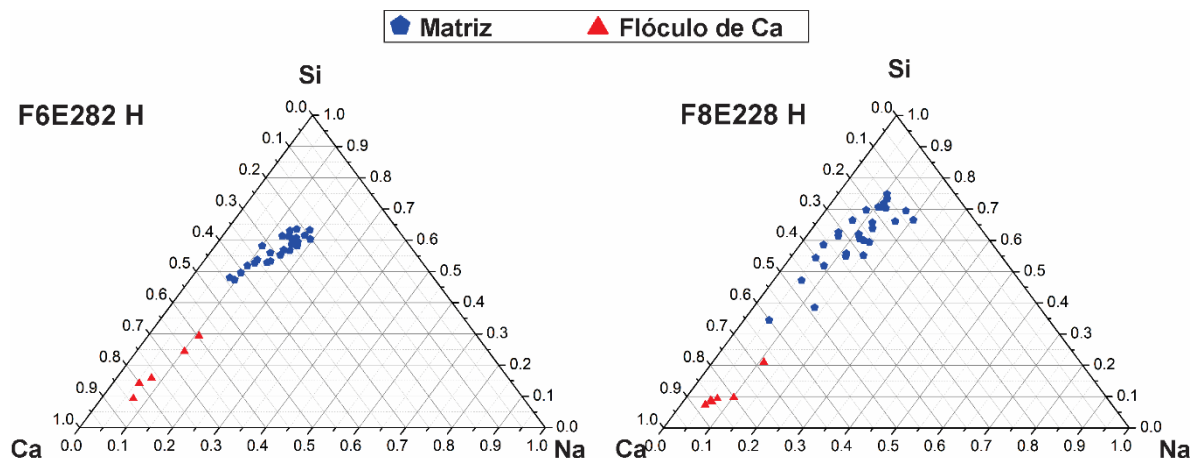


Figura 41 Composición química Ca-Si-Na en % atómico de la matriz y los flóculos de Ca de las formulaciones F6E228D H y F8E228D H en pastas.

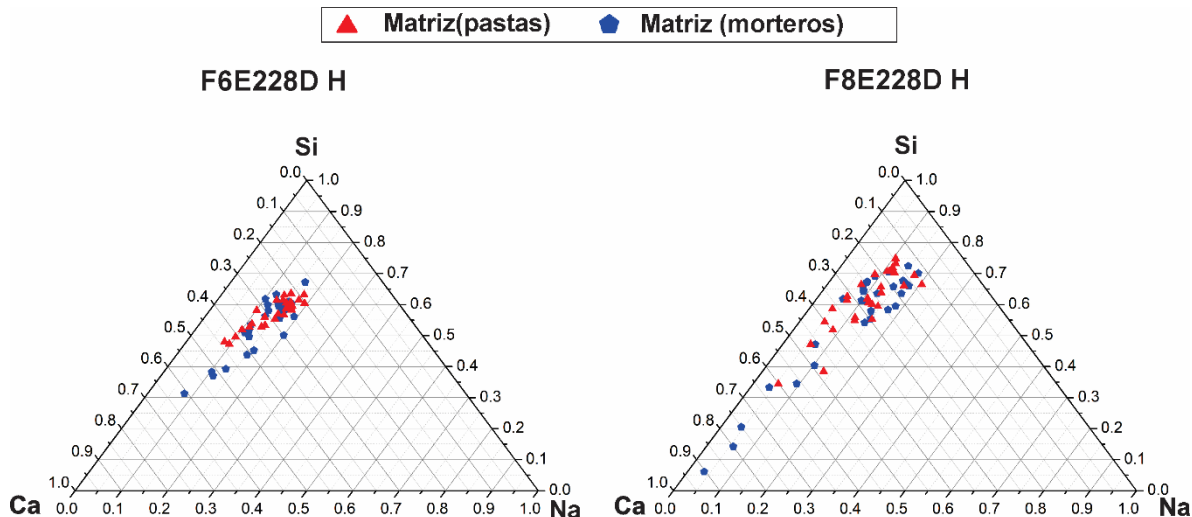


Figura 42 Composición química Ca-Si-Na en % atómico de la matriz en pastas y morteros de las formulaciones F6E228D H y F8E228D H.

7.2.4 Resonancia Magnética Nuclear

En la Figura 43 se muestran las deconvoluciones de los espectros de RMN de ^{29}Si para la formulación F6E2 H a 1 y 28 días de curado. Como se discutió en la sección 7.1.4, el predominio de las señales de Q_2 y Q_1 con respecto al del vidrio indica una descomposición de la estructura amorfa del vidrio y la formación de productos de hidratación.

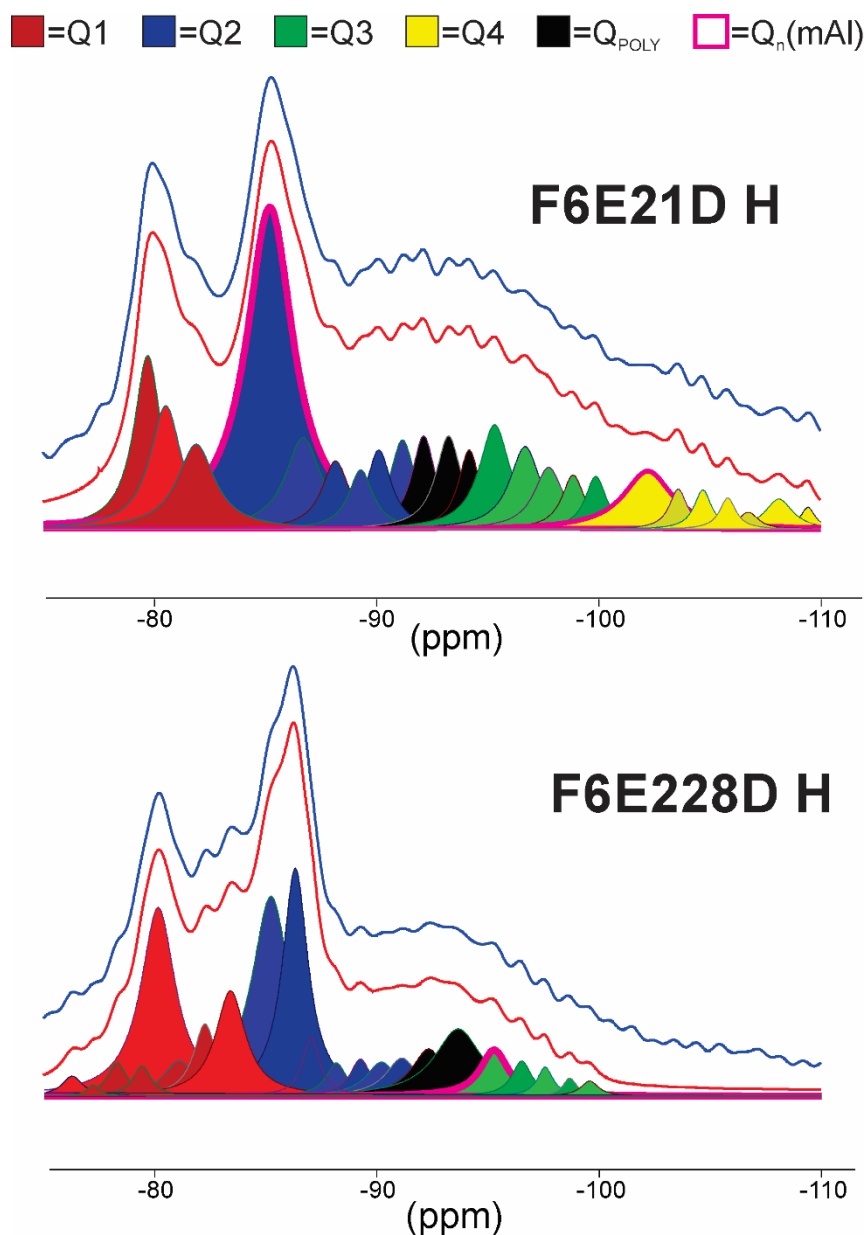


Figura 43 Deconvolución de espectros de RMN de ^{29}Si de la formulación F6E2 H a 1 y 28 días de curado

En la formulación F6E2 1D H se observaron señales de Q_2 (-85.21 a -91.18 ppm) y Q_1 (-76.29 a -83.41 ppm) que indican la formación de **C-S-H**[55,103,104] desde las etapas



tempranas. No obstante, al igual que en la formulación F5E128D H, hay un cambio químico en Q_2 (-85.21 ppm) diferente a lo propuesto por Davidovits, que se debió a la presencia de Na^+ cerca de las moléculas de SiO_4 como se explicó en la sección 7.1.4. Las señales de Q_3 (-95.33 a -100.9 ppm), Q_4 (-103.59 a -109.43 ppm), $Q_{4(1Al)}$ (-102.22 ppm) y Q_{poly} (-92.14 a -94.18 ppm) indican similarmente la presencia de partículas de vidrio y gel de sílice.

A 28 días de curado, el espectro de la formulación F6E228DH sugiere la descomposición de la mayor parte de las partículas de **DV** evidenciada por la menor intensidad de las señales de Q_3 (-95.21 a -99.58 ppm) y señales de Q_4 muy débiles. Por otro lado, el pico de Q_2 con el cambio químico en -85.22 ppm a 1 día de curado disminuyó su intensidad a 28 días y se presentó otro pico principal de Q_2 a -96.52 ppm; esta separación en 2 señales puede indicar un menor traslape de señales Q_n 28 días de curado.

En la Tabla 23 se muestra la contribución de cada Q_n al espectro principal de ^{29}Si RMN y la longitud promedio de cadena SiO_4^- que se calculó como en la sección 7.1.4. Se apreció que la longitud de la cadena de SiO_4^- disminuyó a 28 días de curado. La relación de Q_2/Q_1 de 1.3 indica que las cadenas de silicatos están compuestas principalmente de dímeros. Las vacancias que dejan estos dímeros en el arreglo de la estructura de **C-S-H**, generan la falta de tetraedros puentes de SiO_4^- que pueden considerarse como defectos estructurales y posibles sitios para la incorporación de injertos poliméricos y/o injertos de Na^+ , en donde el Na^+ puede estar enlazado con un oxígeno en la vacancia de SiO_4^- resultando en una cadena -O-Si-O-Na dentro de la estructura del **C-S-H**, lo cual podría explicar el cambio químico en Q_2 a -95.21 ppm debido a la presencia de -O-Si-O-Na[55].

Tabla 23 Datos de la deconvolución de los espectros ^{29}Si de la etapa 2

	Q_0	Q_1	Q_2	Q_3	Q_4	Q_{poly}	Q_2/Q_1	Longitud promedio de cadena
	integral(%)	integral(%)	integral(%)	integral(%)	integral(%)	integral(%)		
F6E2 1D H	0	19.65	42.31	17.36	10.27	10.41	2.2	6.3
F6E228D H	0	35.19	45.53	7.36	<1	11.93	1.3	4.6
F8E2 1D H	0	17.55	71.83	1.48	11.37	<1	4.1	10.2
F8E229D H	0	10.23	37.15	22.31	7.38	22.92	3.6	9.3



En la Figura 44 se muestran las deconvoluciones de la formulación F8E2 H a 1 y 28 días, que evidenció también la formación de **C-S-H** con las señales de Q_2 (-85.91 y -89.22 ppm) y Q_1 (-75.87 a -83.41 ppm). Sin embargo, hay un pico intenso en -91.88 ppm que no corresponde con el rango de Q_2 (-86 a -91 ppm) sugerido por Davidovits [54]. Esto podría asociarse a la heterogeneidad observada en la microestructura de esta formulación que resultó en un traslape de picos de diferentes Q_n y en un alto desorden estructural.

■ = Q_1 ■ = Q_2 ■ = Q_3 ■ = Q_4 ■ = Q_{POLY} □ = $Q_n(mAl)$

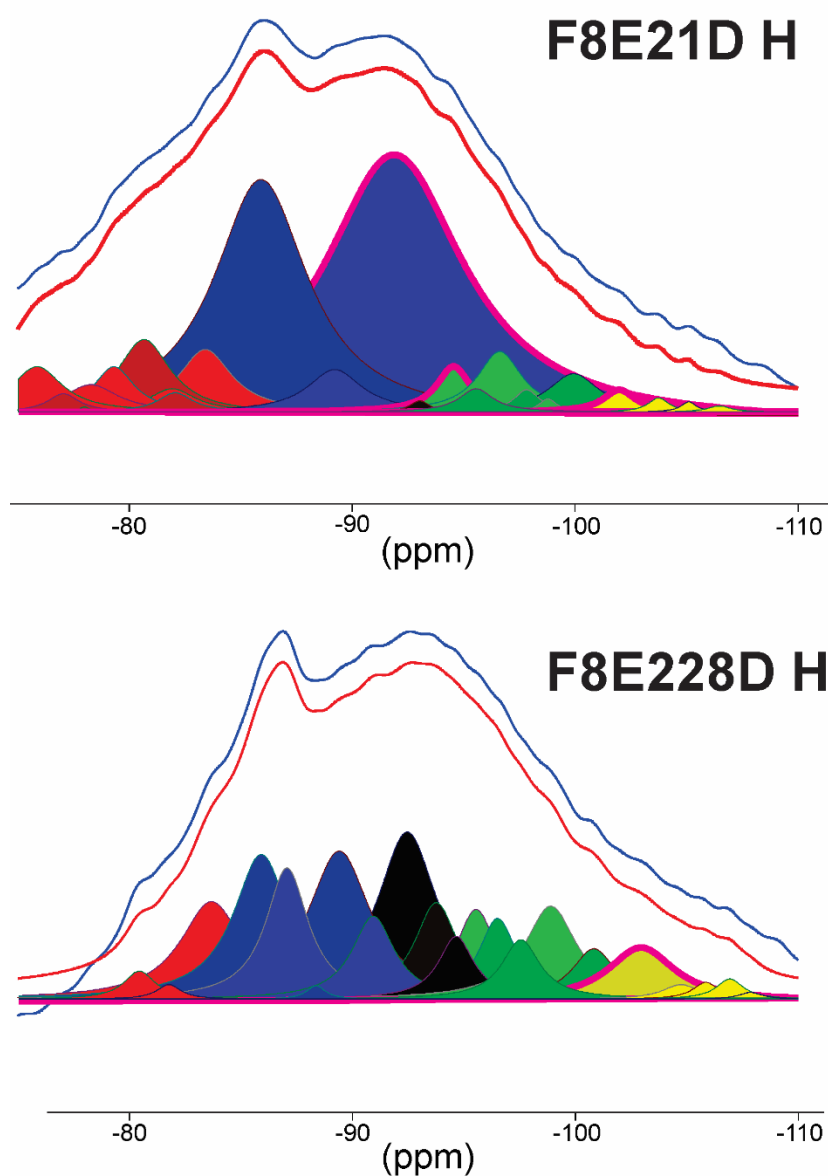


Figura 44 Deconvolución de espectros de RMN de ^{29}Si de la formulación F8E2 H a 1 y 28 días de curado



A 28 días de curado para la F8E228D H se notaron mejor los picos Q_{poly} (92.47-94.66) que pudieron traslaparse a 1 día de curado con Q_2 , lo cual indica que a 28 días de curado hay un menor desorden estructural. El menor ordenamiento de la microestructura de la formulación F8E2 28D H indicado por la presencia de Q_{poly} [100], en comparación con las demás formulaciones, puede deberse al bajo contenido de Na_2O , % de CaO y la temperatura de curado de 40°C de la formulación, lo que resultó en una disolución más lenta de las partículas de **DV** y menor velocidad de formación de productos de hidratación.



8 Conclusiones

- Se prepararon nuevos cementos hidráulicos y sustentables a base de desecho de vidrio activado con CaO, NaOH y Na₂CO₃.
- Los métodos estadísticos como el de diseño de experimentos de Taguchi y el análisis de varianza son herramientas adecuadas para optimizar el trabajo de investigación en nuevas formulaciones de cementos.
- El análisis estadístico de señal ruido y análisis de varianza indicaron que las condiciones óptimas a 28 días de la Etapa 1 fueron 6%Na₂O, área superficial de 600 m²/kg, 20% CaO y temperatura inicial de curado de 60°C. En la Etapa 2 las condiciones óptimas a 28 días fueron: 3%Na₂O, temperatura inicial de curado de 60 °C y 10% de %CaO
- El uso de Na₂O en forma de NaOH y Na₂CO₃ incrementa notoriamente la reactividad del vidrio y las propiedades mecánicas entre 1 y 180 días de curado.
- El Na₂CO₃ favorece la disolución del desecho de vidrio para la formación de C-S-H de manera relativamente rápida en comparación con NaOH.
- El incremento en el %CaO favoreció la estabilidad hidrolítica y las propiedades mecánicas.
- El incremento de la temperatura inicial de curado influencia las propiedades mecánicas solo en las etapas tempranas.
- El comportamiento hidráulico, la resistencia a la compresión mayor que 26 MPa a 180 días, los resultados de difracción de rayos X y la resonancia magnética nuclear, indicaron la formación de **C-S-H** como producto de reacción.
- Las relaciones Ca/Si del **C-S-H** de las formulaciones de la etapa 1 y 2 son de relaciones menores a 0.75 lo que es menor a la relación Ca/Si de 2 del cemento Pórtland.
- El contenido de Ca(OH)₂ incrementa con el contenido de cal viva pero disminuye su presencia a 28 días de curado por virtud de su reacción con el vidrio para formar **C-S-H**.
- Las microestructuras de la Etapa 1 y 2 indican que el desecho de vidrio reaccionó mediante mecanismos por disolución-precipitación en edades tempranas y reacciones topoquímicas en edades avanzadas.



- En las microestructuras se observaron morfologías como flocúlos de alto contenido de calcio, los cuales influenciaron la evolución de resistencia a la compresión, al propiciar la formación de **C-S-H** en etapas avanzadas mediante reacciones topoquímicas.
- Al aumentar el % de Na_2O a 6% mejora significativamente la actividad puzolánica del vidrio, como se observó en la formulación 5 a 28 días de curado en húmedo (90% desecho de vidrio, 10% CaO , 6% Na_2O y área superficial de $500 \text{ m}_2/\text{kg}$). Esto limita el crecimiento de las rosetas de calcio, incrementa su área superficial y deposita los productos de reacción in situ. Lo cual resulta en una menor relación de Ca/Si en los flóculos conforme se incrementa el % Na_2O , que de acuerdo con su cercanía en los diagramas ternarios Na-Si-Ca con la matriz, puede ser **C-S-H**.
- La microestructura de la formulación 6 a 28 días de curado en húmedo con 90% de desecho de vidrio, 10% CaO , 6% Na_2O (en forma de $\text{NaOH}:\text{Na}_2\text{CO}_3$) y $600 \text{ m}_2/\text{kg}$, mostró flóculos de alto contenido de calcio con densos anillos de productos de reacción que los inhibieron para su reacción con el desecho de vidrio.
- El **C-S-H** tiene estructura con cadenas relativamente largas de SiO_4^- , las cuales incrementa su longitud conforme se incrementa el % Na_2O .
- Los cambios estructurales debidos a la presencia de Na^+ , indican la formación de productos de reacción del tipo **N-C-S-H** en la microestructura. El Na^+ puede estar enlazado en sitios de vacancia en la estructura del **C-S-H** o bien alrededor del **C-S-H** cargado negativamente balanceando la carga.
- El **C-S-H** de la formulación F6E2, según resultados de resonancia magnética nuclear está compuesto principalmente por dímeros, que puede resultar en la formación productos de reacción como el **N-C-S-H**.



9 Bibliografía

- [1] J. Temuujin, R.P. Williams, a. van Riessen, Effect of mechanical activation of fly ash on the properties of geopolymer cured at ambient temperature, *J. Mater. Process. Technol.* 209 (2009) 5276–5280. doi:10.1016/j.jmatprotec.2009.03.016.
- [2] J. Zachar, D. Ph, M. Asce, Sustainable and Economical Precast and Prestressed Concrete Using Fly Ash as a Cement Replacement, (2011) 789–793. doi:10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000243.
- [3] S.-C. Kou, C.-S. Poon, A novel polymer concrete made with recycled glass aggregates, fly ash and metakaolin, *Constr. Build. Mater.* 41 (2013) 146–151. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.11.083.
- [4] B. Işıkdag, İ.B. Topçu, The effect of ground granulated blast-furnace slag on properties of Horasan mortar, *Constr. Build. Mater.* 40 (2013) 448–454. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.11.016.
- [5] C. Bilim, C.D. Atiş, Alkali activation of mortars containing different replacement levels of ground granulated blast furnace slag, *Constr. Build. Mater.* 28 (2012) 708–712. doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.10.018.
- [6] G.S. Ryu, Y.B. Lee, K.T. Koh, Y.S. Chung, The mechanical properties of fly ash-based geopolymer concrete with alkaline activators, *Constr. Build. Mater.* 47 (2013) 409–418. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.05.069.
- [7] M.S. Kim, Y. Jun, C. Lee, J.E. Oh, Use of CaO as an activator for producing a price-competitive non-cement structural binder using ground granulated blast furnace slag, *Cem. Concr. Res.* 54 (2013) 208–214. doi:10.1016/j.cemconres.2013.09.011.
- [8] T. Holland. Silica fume user's manual. Technical report No. FHWA-IF-05-016. Silica Fume Assosiation (SFA) 2005. Disponible en www.silicafume.org [Se accedió el 28-Ago-2014].).
- [9] T. Zhang, P. Gao, P. Gao, J. Wei, Q. Yu, Effectiveness of novel and traditional methods to incorporate industrial wastes in cementitious materials—An overview, *Resour. Conserv. Recycl.* 74 (2013) 134–143. doi:10.1016/j.resconrec.2013.03.003.
- [10] E.E. Ali, S.H. Al-Tersawy, Recycled glass as a partial replacement for fine aggregate in self compacting concrete, *Constr. Build. Mater.* 35 (2012) 785–791. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.04.117.
- [11] G. Lee, C.S. Poon, Y.L. Wong, T.C. Ling, Effects of recycled fine glass aggregates on the properties of dry-mixed concrete blocks, *Constr. Build. Mater.* 38 (2013) 638–643. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.09.017.



- [12] V. Loryuenyong, T. Panyachai, K. Kaewsimork, C. Siritai, Effects of recycled glass substitution on the physical and mechanical properties of clay bricks., *Waste Manag.* 29 (2009) 2717–21. doi:10.1016/j.wasman.2009.05.015.
- [13] A. Shayan, A. Xu, Performance of glass powder as a pozzolanic material in concrete: A field trial on concrete slabs, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 457–468. doi:10.1016/j.cemconres.2005.12.012.
- [14] D. Ortega-Zavala. Compósitos de desechos de vidrio-metacaolín activados por álcalis: efecto de la proporción vidrio:metacaolín, concentración Na₂O, composición del activante alcalino, temperatura de curado y área superficial del vidrio. Maestría en Ciencias en Ing. Cerámica, Cinvestav Saltillo, 2014.
- [15] R. Martínez-López., Cementos compósitos de vidrio de desecho y escoria metalúrgica químicamente activados: Estudio de los mecanismos de reacción, propiedades mecánicas y durabilidad. Tesis Doctoral en proceso, Doctorado. en Ing. Metal. y Cerámica. Cinvestav Unidad Saltillo, 2014.
- [16] U. Avila-López. Cementos Alternativos Caliza-Vidrio Activados Químicamente. Tesis Doctoral en proceso, Doctorado. en Ing. Metal. y Cerámica. Cinvestav Unidad Saltillo
- [17] W. Kurdowski, *Cement and Concrete Chemistry*, 1ra ed., Springer Berlin Heidelberg, New York, 2015. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [18] M. Fry, Cement, carbon dioxide, and the “necessity” narrative: A case study of Mexico, *Geoforum.* 49 (2013) 127–138. doi:10.1016/j.geoforum.2013.06.003.
- [19] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, S. Jalali, Alkali-activated binders: A review. Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products, *Constr. Build. Mater.* 22 (2008) 1305–1314. doi:10.1016/j.conbuildmat.2007.10.015.
- [20] M.B. Ali, R. Saidur, M.S. Hossain, A review on emission analysis in cement industries, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 2252–2261. doi:10.1016/j.rser.2011.02.014.
- [21] M. Pour-Ghaz, Sustainable Infrastructure Materials: Challenges and Opportunities, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 10 (2013) 584–592. doi:10.1111/ijac.12083.
- [22] U. Avila-López, J.M. Almanza-Robles, J.I. Escalante-García, Investigation of novel waste glass and limestone binders using statistical methods, *Constr. Build. Mater.* 82 (2015) 296–303. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.02.085.
- [23] Hendrik G. van Oss, *Cement - Mineral Commodity Summaries*, Geological Survey Minerals yearbook (2015) 38–39.
- [24] T. Zhang, P. Gao, P. Gao, J. Wei, Q. Yu, Effectiveness of novel and traditional methods to incorporate industrial wastes in cementitious materials - An overview, *Resour. Conserv. Recycl.* 74 (2013) 134–143. doi:10.1016/j.resconrec.2013.03.003.



- [25] E. Benhelal, G. Zahedi, E. Shamsaei, A. Bahadori, Global strategies and potentials to curb CO₂ emissions in cement industry, *J. Clean. Prod.* 51 (2013) 142–161. doi:10.1016/j.jclepro.2012.10.049.
- [26] Glass Industries - Glass Alliance Europe [Online]. Disponible: <http://www.glassallianceeurope.eu/en/industries>. [Se accedió: 28-Ago-2014].
- [27] Y. Jani, W. Hogland, Waste glass in the production of cement and concrete – A review, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 1767–1775. doi:10.1016/j.jece.2014.03.016.
- [28] J.E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*, Royal Society of Chemistry, 2005.
- [29] C. Shi, K. Zheng, A review on the use of waste glasses in the production of cement and concrete, *Resour. Conserv. Recycl.* 52 (2007) 234–247. doi:10.1016/j.resconrec.2007.01.013.
- [30] Glass, Common Wastes & Materials. US EPA, OSWER, Office of Resource Conservation and Recovery. Disponible en: <http://www.epa.gov/osw/conservation/materials/glass.html> [Se accedió el 28-Ago-2014]
- [31] SEMARNAT. Informe de la situación del medio ambiente en México 2012. Disponible en app1.semarnat.gob.mx/dgeia/informe_12 [Se accedió el 28-Ago-2014]
- [32] C. Ruiz-Santaquiteria, J. Skibsted, a. Fernández-Jiménez, a. Palomo, Alkaline solution/binder ratio as a determining factor in the alkaline activation of aluminosilicates, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 1242–1251. doi:10.1016/j.cemconres.2012.05.019.
- [33] S. Alonso, A. Palomo, Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio, *Mater. Lett.* 47(2001) 55-62.
- [34] J. Provis, J. Deventer. *Alkali Activated Materials*. 1ra. Ed. Springer, 2014.
- [35] K. Komnitsas, D. Zaharaki, Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry, *Miner. Eng.* 20 (2007) 1261–1277. doi:10.1016/j.mineng.2007.07.011.
- [36] P. De Silva, K. Sagoe-Crenstil, V. Sirivivatnanon, Kinetics of geopolymerization: Role of Al₂O₃ and SiO₂, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 512–518. doi:10.1016/j.cemconres.2007.01.003.
- [37] F. Massazza, Pozzolanic cements, *Cem. Concr. Compos.* 15 (1993) 185–214.
- [38] I. Garcia-Lodeiro, a. Fernández-Jimenez, P. Pena, a. Palomo, Alkaline activation of synthetic aluminosilicate glass, *Ceram. Int.* 40 (2014) 5547–5558. doi:10.1016/j.ceramint.2013.10.146.
- [39] O. Burciaga-Díaz, J.I. Escalante-García, R. Arellano-Aguilar, A. Gorokhovskiy, Statistical Analysis of Strength Development as a Function of Various Parameters on



Activated Metakaolin/Slag Cements, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 541–547. doi:10.1111/j.1551-2916.2009.03414.x.

[40] B. M. M. Miller. 2010 Minerals Yearbook Lime. U.S. Geological Survey Minerals yearbook—2010, 2011.

[41] B. D. S. Kostick. 2010 Minerals Yearbook Salt. U.S. Geological Survey Minerals yearbook—2010, 2011

[42] Secretaría de economía. Perfil de mercado de la caliza 2013. Disponible en: http://www.economia.gob.mx/files/comunidad_negocios/industria_comercio/informacionSectorial/minero/pm_caliza_1013.pdf [Se accedió el 28/Ago/2014].

[43] A. Sagastume Gutiérrez, J. Van Caneghem, J.B. Cogollos Martínez, C. Vandecasteele, Evaluation of the environmental performance of lime production in Cuba, *J. Clean. Prod.* 31 (2012) 126–136. doi:10.1016/j.jclepro.2012.02.035.

[44] P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer, The role of inorganic polymer technology in the development of “green concrete,” *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 1590–1597. doi:10.1016/j.cemconres.2007.08.018.

[45] S. Antiohos, a. Papageorgiou, S. Tsimas, Activation of fly ash cementitious systems in the presence of quicklime. Part II: Nature of hydration products, porosity and microstructure development, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 2123–2131. doi:10.1016/j.cemconres.2006.09.013.

[46] C. Shi, Studies on Several Factors Affecting Hydration and Properties of Lime-Pozzolan Cements, *J. Mater. Civ. Eng.* 13 (2001) 441–445. doi:10.1061/(ASCE)0899-1561(2001)13:6(441).

[47] S. Antiohos, S. Tsimas, Activation of fly ash cementitious systems in the presence of quicklime, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 769–779. doi:10.1016/j.cemconres.2003.08.008.

[48] E. Ruiz-Agudo, C. Rodriguez-Navarro, Microstructure and rheology of lime putty, *Langmuir.* 26 (2010) 3868–3877. doi:10.1021/la903430z.

[49] O. Cazalla, C. Rodriguez-Navarro, E. Sebastian, G. Cultrone, D.L.T. Jose Maria, Aging of Lime Putty : Effects on Traditional Lime Mortar Carbonation, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (2000) 1070–1076. doi:10.1111/j.1151-2916.2000.tb01332.x.

[50] C. Rodriguez-Navarro, E. Hansen, S. Ginell, William, Calcium Hydroxide Crystal Evolution upon Aging of Lime Putty, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 3032–3034. doi:10.1111/j.1151-2916.1998.tb02735.x.

[51] S. Chatterji, Mechanism of expansion of concrete due to the presence of dead-burnt CaO y MgO, *Cem. Concr. Res.* 25 (1995) 51–56.

[52] V.S. Ramachandran, P.J. Sereda, R.F. Feldman, Mechansim of hydration of calcium oxide, *Nature.* 201 (1964) 288–289.



- [53] S. Chatterji, Transportation of ions through cement based materials. Part 3 Experimental evidence for the basic equations some important deductions., *Cem. Concr. Res.* 24 (1994) 1229–1236.
- [54] J. Davidovits, *Geopolymer Chemistry and Applications*, 2da ed., Institut Géopolimère, Saint-Quentin, France, 2008.
- [55] J.J. Beaudoin, L. Raki, R. Alizadeh, A ^{29}Si MAS NMR study of modified C–S–H nanostructures, *Cem. Concr. Compos.* 31 (2009) 585–590. doi:10.1016/j.cemconcomp.2008.11.004.
- [56] I.G. Richardson, The calcium silicate hydrates, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 137–158. doi:10.1016/j.cemconres.2007.11.005.
- [57] J.L. Provis, J.S.J. Van Deventer, *Alkali Activated Materials*, 2014. doi:10.1007/978-94-007-7672-2.
- [58] H.F.W. Taylor, J.W. Howison, Relationships between calcium silicates and clay minerals, *Clay Miner. Bull.* 3 (1956) 98–111.
- [59] H.D. MEGAW, C.H. KELSEY, Crystal Structure of Tobermorite, *Nature.* 177 (1956) 390–391. doi:10.1038/177390a0.
- [60] E. Bonaccorsi, Modular Microporous Minerals: Cancrinite-Davyne Group and C-S-H Phases, *Rev. Mineral. Geochemistry.* 57 (2005) 241–290. doi:10.2138/rmg.2005.57.8.
- [61] E. Bonaccorsi, S. Merlino, H.F.W. Taylor, The crystal structure of jennite, $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 1481–1488. doi:10.1016/j.cemconres.2003.12.033.
- [62] H.F.W. Taylor, J.A. Gard, A re-examination of jennite, *Am. Miner.* 62 (1977) 365–368.
- [63] C. Shi, P. V. Krivenko, R. Della, *Alkali-Activated Cements and Concrete*, 1st ed., Taylor & Francis, New York, USA, 2006.
- [64] L. Y. Gómez-Zamorano, J. I. Escalante García. Efecto De La Adición De Desecho Geotérmico En La Formación De Gel De Reacción Álcali Sílice Y Etringita, VIII Congreso Latinoamericano de Patología de la Construcción, X Congreso de Control de Calidad en la Construcción, CONPAT 2005. Vol. I: Control de Calidad, Asunción, Paraguay. Editado por CONPAT 2005, Capítulo III: Materiales Alternativos, Trabajo MX 03, pp. III.9 - III.16, Sep 2005, ISBN 99925-884-5-6.
- [65] L. Gómez-Zamorano, J.I. Escalante-García, Delayed Ettringite Formation and Alkali Silica Reaction, an Unexpected Phenomenon in Pastes of Portland Cement with Nanometric Silica Waste, in: 12th Int. Congr. Chem. Cem. Montr. Canadá, 8-13 Julio 2007, Abstr. PST3.033.



- [66] F. Pacheco-Torgal, Z. Abdollahnejad, a. F. Camões, M. Jamshidi, Y. Ding, Durability of alkali-activated binders: A clear advantage over Portland cement or an unproven issue?, *Constr. Build. Mater.* 30 (2012) 400–405. doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.12.017.
- [67] A. Ferna, Characterisation of fly ashes . Potential reactivity as alkaline cements q, 82 (2003) 2259–2265. doi:10.1016/S0016-2361(03)00194-7.
- [68] C. Lima, A. Caggiano, C. Faella, E. Martinelli, M. Pepe, R. Realfonzo, Physical properties and mechanical behaviour of concrete made with recycled aggregates and fly ash, *Constr. Build. Mater.* 47 (2013) 547–559. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.04.051.
- [69] L.M. Federico, S.E. Chidiac, Waste glass as a supplementary cementitious material in concrete - Critical review of treatment methods, *Cem. Concr. Compos.* 31 (2009) 606–610. doi:10.1016/j.cemconcomp.2009.02.001.
- [70] C.D. Johnston, Waste Glass as Coarse Aggregate for Concrete, *J. Test. Eval.* 2 (1974) 344–350. doi:10.1520/JTE10117J.
- [71] R. Pike, D. Hubbard, Physicochemical Studies of the Destructive Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, *J. Res. Natl. Bur.* 59 (1957) 127-131.
- [72] Y. Jani, W. Hogland, Waste glass in the production of cement and concrete—A review, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 1767–1775.
- [73] H. Maraghechi, S.-M.-H. Shafaatian, G. Fisher, F. Rajabipour, The role of residual cracks on alkali silica reactivity of recycled glass aggregates, *Cem. Concr. Compos.* 34 (2012) 41–47.
- [74] C. Shi, Y. Wu, C. Riefler, H. Wang, Characteristics and pozzolanic reactivity of glass powders, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 987–993. doi:10.1016/j.cemconres.2004.05.015.
- [75] J. Kim, C. Yi, G. Zi, Waste glass sludge as a partial cement replacement in mortar, *Constr. Build. Mater.* 75 (2015) 242–246. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.11.007.
- [76] A.M. Matos, J. Sousa-Coutinho, Durability of mortar using waste glass powder as cement replacement, *Constr. Build. Mater.* 36 (2012) 205–215. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.04.027.
- [77] NMX-C-056-ONNCCE-1997, Industria de la construcción-Determinación de la finura de los cementantes hidráulicos (método de permeabilidad al aire), D.F., México, 1997.
- [78] ASTM C188–14, Standard Test Method for Density of Hydraulic Cement, (2014).
- [79] G. Fiquet, P. Richet, G. Montagnac, High-temperature thermal expansion of lime, periclase, corundum and spinel, *Phys. Chem. Miner.* 27 (1999) 103–111. doi:10.1007/s002690050246.



- [80] H. Sitepu, Texture and structural refinement using neutron diffraction data from molybdenite (MoO_3) and calcite (CaCO_3) powders and a Ni-rich $\text{Ni}_{50.7}\text{Ti}_{49.30}$ alloy, *Powder Diffr.* 24 (2012) 315–326. doi:10.1154/1.3257906.
- [81] L. Desgranges, D. Grebille, G. Calvarin, G. Chevrier, N. Floquet, J.-C. Niepce, Hydrogen thermal motion in calcium hydroxide: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 49 (1993) 812–817. doi:10.1107/S0108768193003556.
- [82] ASTM C128 - 01, Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), and Absorption of Fine Aggregate, (2001).
- [83] F. Silva, J. Sampaio, M. Medeiros, R. Santos, C. Barbato. Mechanochemical reaction of CaO with bauxite from Pará. XIV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry 2008. (2008).
- [84] J. Ding, Y. Fu, Strätlingite formation in high alumina cement-silica fume systems: significance of sodium ions, *Cem. Concr. Res.* 25 (1995) 1311–1319.
- [85] K. James, *Understanding NMR Spectroscopy*, University of California, Irvine, 2007.
- [86] J.W. Robinson, *Undergraduate instrumental analysis*, 2da ed., Marcel Dekker, New York, USA, 1979.
- [87] DMFIT, (software). Disponible en <http://nmr.cemhti.cnrs-orleans.fr/dmfit/>.
- [88] K.R. Ranjit, *A Primer on the Taguchi Method*, 2da ed., Society of Manufacturing Engineers, Dearborn, Michigan, 1990. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [89] J.M. Fernández Navarro, El vidrio, *Cons. Super. Investig. Científicas. Soc. Española Cerámica Y Vidr.* (2003) 62–63.
- [90] D. Dimas, I. Giannopoulou, D. Papias, Polymerization in sodium silicate solutions: a fundamental process in geopolymerization technology, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 3719–3730. doi:10.1007/s10853-009-3497-5.
- [91] J. Partyka, M. Gajek, K. Gasek, Effects of quartz grain size distribution on the structure of porcelain glaze, *Ceram. Int.* 40 (2014) 12045–12053. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.04.044>.
- [92] M. Torres-Carrasco, J.G. Palomo, F. Puertas, Disoluciones de silicato sódico procedentes del tratamiento de residuos vítreos. Estudio estadístico, *Mater. Construcción.* 64 (2014) 314. doi:10.3989/mc.2014.05213.
- [93] A.I. Bădănoiu, T.H. Abood Al-Saadi, G. Voicu, Synthesis and properties of new materials produced by alkaline activation of glass cullet and red mud, *Int. J. Miner. Process.* 135 (2015) 1–10. doi:10.1016/j.minpro.2014.12.002.



- [94] S. Merlino, E. Bonaccorsi, T. Armbruster, The real structures of clinotobermorite and tobermorite 9 Å OD character, polytypes, and structural relationships, *Eur. J. Mineral.* 12 (2000) 411–429. doi:10.1127/0935-1221/2000/0001-0411.
- [95] C. Wan, S. Ghose, G.V. Gibbs, Rosenhahnite, $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})_2$: crystal structure and the stereochemical configuration of the hydroxylated trisilicate group, $[\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})_2]$ Note: sample is from Mendocino County, California, *Am. Mineral.* 62 (1977) 503–512.
- [96] S.M. Antao, I. Hassan, TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE STRUCTURAL PARAMETERS IN THE TRANSFORMATION OF ARAGONITE TO CALCITE, AS DETERMINED FROM IN SITU SYNCHROTRON POWDER X-RAY-DIFFRACTION DATA, *Can. Mineral.* 48 (2010) 1225–1236. doi:10.3749/canmin.48.5.1225.
- [97] J.-I. Escalante-Garcia, J.H. Sharp, The chemical composition and microstructure of hydration products in blended cements, *Cem. Concr. Compos.* 26 (2004) 967–976. doi:10.1016/j.cemconcomp.2004.02.036.
- [98] J. Lanás, J.L.P. Bernal, M. a. Bello, J.I. a Galindo, Mechanical properties of natural hydraulic lime-based mortars, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 2191–2201. doi:10.1016/j.cemconres.2004.02.005.
- [99] M. Heikal, H. El-Didamony, M.S. Morsy, Limestone-filled pozzolanic cement, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 1827–1834. doi:10.1016/S0008-8846(00)00402-6.
- [100] a. A.R. Brough, Sodium silicate-based, alkali-activated slag mortars: Part I. Strength, hydration and microstructure, *Cem. Concr. Res.* 32 (2002) 865–879.
- [101] H. Viallis, P. Faucon, J.C. Petit, a Nonat, Interaction between salts (NaCl, CsCl) and calcium silicate hydrates (C-S-H), *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 5212–5219. doi:10.1021/jp983757+.
- [102] O. Burciaga-Díaz, Compósitos metacaolín-escoria de alto horno: mecanismos de reacción y propiedades mecánicas, térmicas y químicas en función de la proporción de los componentes y composición del activante alcalino, Tesis Doctoral, Doctorado. en Ing. Metal. y Cerámica. Cinvestav Unidad Saltillo, 2010.
- [103] S.D. Wang, K.L. Scrivener, ^{29}Si and ^{27}Al NMR study of alkali-activated slag, *Cem. Concr. Res.* 33 (2003) 769–774. doi:10.1016/S0008-8846(02)01044-X.
- [104] F. Puertas, M. Torres-Carrasco, Use of glass waste as an activator in the preparation of alkali-activated slag. Mechanical strength and paste characterisation, *Cem. Concr. Res.* 57 (2014) 95–104. doi:10.1016/j.cemconres.2013.12.005.
- [105] a. Ayuela, J.S. Dolado, I. Campillo, Y.R. De Miguel, E. Erkizia, D. Sánchez-Portal, et al., Silicate chain formation in the nanostructure of cement-based materials., *J. Chem. Phys.* 127 (2007) 164710. doi:10.1063/1.2796171.



- [106] H. Manzano, J.S. Dolado, M. Griebel, J. Hamaekers, A molecular dynamics study of the aluminosilicate chains structure in Al-rich calcium silicate hydrated (C-S-H) gels, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 205 (2008) 1324–1329. doi:10.1002/pssa.200778175.
- [107] F. Puertas, M. Torres-Carrasco, M.M. Alonso, Reuse of urban and industrial waste glass as novel activator for alkali-activated slag cement pastes: a case study, Woodhead Publishing Limited, 2014. doi:10.1533/9781782422884.1.75.
- [108] C. Ruiz-Santaquiteria, M. Torres-Carrasco, M.M. Alonso, F. Puertas, Valorización de residuos vítreos en la elaboración de morteros alcalinos, *Environ. Impact Build.* (2013) 11–19.