



CENTRO DE INVESTIGACION Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

UNIDAD SALTILLO

“Cementos sustentables híbridos a base de materia prima
volcánica”

TESIS

Que presenta

JESÚS LÓPEZ SALAS

Para obtener el Grado de

MAESTRO EN CIENCIAS

EN

SUSTENTABILIDAD DE LOS RECURSOS NATURALES Y
ENERGÍA

Director de la Tesis:

Dr. José Iván Escalante García

Ramos Arizpe, Coahuila

Enero 2019

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al *Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología* (CONACYT) por la beca y apoyo económico otorgado para realizar este proyecto.

Agradezco al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional Unidad Saltillo por la infraestructura disponible.

Especialmente al *Dr. José Iván Escalante García* por su gran paciencia y apoyo moral que siempre aportó, por la oportunidad de presentar parte de este proyecto en un congreso internacional, por sus conocimientos y experiencia para dirigir la tesis y transmitir pasión por la ciencia que motivó el desarrollo de este trabajo.

A los profesores del programa de Sustentabilidad de los Recursos Naturales y Energía, que durante estos años influyeron en el aprendizaje y formación necesaria para la elaboración del proyecto.

A mis amigos de generación por ese trabajo en equipo que reflejamos como grupo, y el apoyo que se encontró en cada uno de ellos, en especial a Carlos, Andrés, Ana, Omar y Gabriela. A mis compañeros de laboratorio que en ellos se encontró un gran apoyo durante el proyecto especial a *Claudia, Dulce, José Luis y José Carlos*.

A mi familia y mi novia Iris por ser la motivación para nunca desistir y siempre mostrar apoyo incondicional en el transcurso de la maestría. Gracias por formar parte de mí, por creer en mí y brindarme toda su confianza.

CONTENIDO

1	INTRODUCCIÓN	1
2	ANTECEDENTES	3
2.1	Cemento Pórtland (CP)	3
2.2	Cementos alternativos	5
2.2.1	Cementos de Aluminato de Calcio (CAC)	5
2.2.2	Cementos de Sulfoaluminato de Calcio (CSC).....	5
2.2.3	Cementos Activados por Álcalis (CAA)	6
2.2.4	Cementos Supersulfatados (CS)	9
2.2.5	Los Cementos Híbridos	10
2.2.6	Cemento Pórtland sustituido con materiales volcánicos.....	11
2.3	Materias primas para los CemHi de esta investigación	12
2.3.1	Pumicita como precursor	12
2.3.2	Sulfato de sodio	14
2.3.3	Hidróxido de Calcio.....	15
2.4	Metodología de Superficie de Respuesta (MSR).....	16
2.5	Cementos Híbridos a base de materias primas volcánicas.....	17
3	OBJETIVO	18
3.1	Objetivos específicos	18
4	METODOLOGÍA.....	19
4.1	Materias primas.....	19
4.2	Procedimiento Experimental.....	20
4.2.1	Etapa 1: Preparación de formulaciones de pastas	20
4.2.2	Etapa 2: Preparación de formulaciones de morteros.	22
4.2.3	Etapa 3: Preparación de concretos; densidad normal y densidad ligera	24

4.3	Técnicas de Caracterización.....	27
4.3.1	Resistencia a la compresión de Etapa 1	27
4.3.2	Resistencia a la compresión de Etapa 2	27
4.3.3	Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía por dispersión de energía	27
4.3.4	Espectroscopía por infrarrojo.....	28
4.3.5	Difracción de rayos X.....	28
5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	29
5.1	Resistencia a la compresión Etapa 1	29
5.1.1	Análisis Estadístico etapa 2. Metodología de Superficie de Respuesta	34
5.2	Microscopía electrónica de barrido (MEB)	38
5.3	Espectroscopía por IR	47
5.4	Difracción de Rayos X	51
5.5	Resistencia a la compresión Etapa 2	55
5.5.1	Análisis estadístico etapa 2	60
5.6	Resistencia a la compresión Etapa 3	65
6	DISCUSIÓN GENERAL	68
6.1	Composición química y productos de reacción	68
6.2	Microestructura y propiedades mecánicas	69
6.3	Sustentabilidad del Cemento Híbrido a base de materias primas volcánicas	70
7	CONCLUSIONES	74
8	BIBLIOGRAFÍA	76

ABREVIATURAS

Activación Alcalina en Dos Etapas	AADE
Activación Alcalina en Una Etapa	AAUE
Aluminosilicato Sódico Hidratado	N-A-S-H
American Concrete Institute	ACI
Análisis de Varianza	AV
Caliza	cal
Cemento Pórtland	CP
Cementos Activados por Alcalis	CAA
Cementos Híbridos	CemHi
Difracción de Rayos X	DRX
Espectroscopía por Dispersión de Energía	EDS
Espectroscopía por Infrarrojo	IR
Etringita	AFt
Hidróxido de Calcio	CH
Laboratorio de Cementos y Medio Ambiente	LaCyMA
Materiales Cementosos Suplementarios	MCS
Metodología de Superficie de Respuesta	MSR
Microscopía Electrónica de Barrido	MEB
Módulo de Finura	MF
Monosulfato Cálculo	AFm
Peso Volumétrico Seco Compacto	PVSC
Productos Externos	PE
Productos Internos	PI
Pumicita	Pum
Resistencia a la Compresión	RC
Resonancia Magnética Nuclear	RMN
Señal de Ruido	S/R
Silicato de Calcio Hidratado	C-S-H
Silicato de Calcio Hidratado Modificado con Aluminio	C-A-S-H
Sulfato de Sodio	NS

RESUMEN

Se realizó un estudio sobre el uso de Pumicita (**Pum**) como precursor en nuevos cementos híbridos (**CemHi**), formulados con cemento Pórtland (**CP**) y activantes de sulfato de sodio (**NS**) e hidróxido de calcio (**CH**); dichos cementos se estudiaron en formulaciones de morteros y concretos.

En la etapa 1 se caracterizaron las propiedades mecánicas, microestructura y composición química de las pastas de CemHi. A través un análisis de varianza (AV) de un diseño Metodología de Superficie de Respuesta (**MSR**), se evaluaron los efectos del %Pum en relación al % CP (0/25/50/75/100), activante %NS (4, 6, 8, 10 y 12) y relación molar de activante NS:CH (0, 0.5, 0.75, 1, 1.25 y 1.5) sobre el desarrollo de la resistencia a la compresión (RC) en muestras curadas durante 28 días. El % Pum resultó el factor más significativo y el activante mostró una ligera influencia sobre la RC en el gráfico de la superficie de respuesta. La naturaleza química de los productos de reacción, fueron silicatos de calcio y aluminio hidratados, de naturaleza predominantemente amorfa, en mezclas de geles C-S-H y C-A-S-H. Los activadores alcalinos promovieron la disolución de la red vítrea de aluminosilicatos de la Pum para después precipitar en geles cementosos, esto sucedió a la par de la reacción puzolánica. La microestructura se conformó por productos de reacción formando una matriz cementante densa que rodea a las partículas de Pum y CP.

En la etapa 2 se prepararon morteros ligeros usando un arreglo ortogonal Taguchi. El cementante se compuso de 50 % Pum y 50 % CP, variando la cantidad de activante %NS (4, 6, 8, y 10), relación molar NS:CH (0, 0.5, 1 y 1.5) y agregados de caliza:Pum (1:0, 1:2, 2:1 y 0:1). Se realizó un análisis de varianza para la RC en 28 días de curado. El factor 1:0 caliza:Pum resultó ser el único significativo, con mayor influencia sobre la RC. En la etapa 3 se estudiaron 4 concretos con CemHib de 50 % Pum y 50 % CP, variando la relación de agregados caliza:Pum (1:0, 2:1, 1:2 y 0:1), el % de NS (4 y 6) y relación NS:CH (0 y 0.5); se notó buena interacción de los agregados de Pum, obteniendo más de 10 MPa en 28 días de curado.

Los cementos híbridos estudiados son ventajosos en términos de un balance de costos económicos y reducción de emisiones de CO₂ comparados con el cemento Pórtland.

ABSTRACT

An investigation was carried out on the use of Pumice (**Pum**) as precursor on Hybrid cements (**CemHi**), formulated with Portland cement (**CP**) and sodium sulfate (**NS**) and calcium hydroxide (**CH**) as alkaline activators; the binders were also studied in formulations of mortars and concretes.

Pastes of CemHi were characterized in Stage 1, in terms of compressive strength (CS), microstructure and chemical composition of pastes in hybrid cements pastes. Through an analysis of Variance using a Response surface methodology (RSM) design was carried out analyzing the factors %Pum (0/25/50/75/100), %NS (4, 6, 8, 10 y 12) and molar ratio of activator NS:CH (0, 0.5, 0.75, 1, 1.25 y 1.5); the analysis for CS after 28 days indicated that %Pum was the only significant factor and the activator NS showed a slightly influence on RC in Response Surface graphics. The chemical nature of reaction products were hydrated aluminum and calcium silicates of mainly amorphous nature, on intermixes of C-S-H and C-A-S-H gels. The alkaline activators promoted the dissolution of amorphous aluminosilicates network of the pumice, with the condensation of cementitious gels, and the pozzolanic reaction. The microstructure was conformed by a dense matrix of reaction products, surrounding CP and Pumice particles.

In stage 2 lightweight mortars were prepared using a Taguchi orthogonal array. The binder consisted of 50 % Pum and 50 % CP, %NS (4, 6, 8, y 10) and molar ratio NS:CH (0, 0.5, 1 and 1.5) as well as aggregates of limestone:pumice (1:0, 1:2, 2:1 and 0:1). The analysis of variance for CS after 28 days indicated that the 1:0 limestone:Pum factor, was the only significant statistically factor. In the stage 3, four concretes were prepared included pumice as part of the aggregates with a CemHib made of 50 % Pum and 50 % CP, using aggregates limestone:Pum (1:0, 2:1,1:2 and 0:1), %NS (4 and 6) and molar ratio NS:CH (0 and 0.5); pumice aggregated interacted well with the binder, obtaining more than 10 MPa at 28 days of curing.

The investigated CemHi are advantageous compared to Portland cement in terms of CO₂ emissions and cost.

Comentado [O1]: Showed?

Comentado [O2]: Intermixed with?

Comentado [O3]: At the same time that the pozzolanic reaction occurred?

Comentado [O4]: Revisar redacción de esta sección y en general del abstract. El texto debe reflejar lo dicho en el resumen en español

Comentado [O5]: Revisar espaciado entre palabras

1 INTRODUCCIÓN

El concreto de Cemento Pórtland (CP) es la opción más sustentable para construcción entre los diversos materiales empleados actualmente como el acero, aluminio, plásticos, etc. [1], ya que tiene menores emisiones ambientales y menor costo de producción. Debido a esto, el concreto (Cemento, agua, agregados finos y gruesos) de CP es el material más usado y comercializado en el mundo por sus características ventajosas, disponibilidad, durabilidad y desempeño mecánico. Actualmente en el mundo el consumo de CP global está por encima de 4000 Mt al año de cemento y los modelos de consumo predicen un incremento mayor de 4200 Mt para el 2050 [2] [3].

Comentado [O6]: de producción y/o comercialización?

Comentado [.7R6]:

Se estima que la población del mundo alcanzará más de 9,000 millones de habitantes para el año 2050 [4], lo que incrementará la demanda de alimentos, energía, agua, urbanización, vivienda, etc.; esto representará una alta demanda de concreto. Este reto deberá enfrentarse con criterios de sustentabilidad con alternativas que reduzcan costos y emisiones de CO₂.

La producción de CP genera más del 8 % del CO₂ antropogénico, la producción mundial total es de 49 Gt de CO₂ al año de las cuales 4 Gt CO₂ por año pertenece a la industria cementera [5] originadas por combustión de fósiles y descarbonatación de la materia prima principal que es 80 % CaCO₃. La consecuencia del exceso del CO₂ en la atmósfera es contribuir mayormente al cambio climático con manifestando aumento del nivel de océanos, pérdida de especies de flora y fauna, sequías prolongadas, acidificación de océanos, lluvias torrenciales, eutrofización, etc. Por otro lado, el impacto ambiental sobre el agua, llamado huella hídrica, para el cemento es de 343 litros de agua para una tonelada de cemento producida, mientras que para una manzana es de 70 litros [6, 7]. Actualmente no existen alternativas de combustibles limpios que satisfagan la potencia de temperatura de CP (~1500 °C), y materias primas alternativas abundantes que sustituyan al CaCO₃ como fuente de calcio, por lo que la solución requiere de nuevas formulaciones de cementos alternativos, que puedan permitir el uso de energías alternativas, con mínimo o nulo uso de combustibles

Comentado [O8]: Te refieres a su producción?

fósiles en su producción, reducción de contaminación y con ventajas tecnológicas de propiedades cementantes; es evidente que el reto dista de ser trivial.

Durante la producción de CP se ha promovido la incorporación de 10 hasta 80 % de materiales cementosos suplementarios (**MCS**) que pueden seleccionarse de entre una variedad de residuos industriales o materias primas naturales que tienen propiedades cementicias; entre los que se incluyen cenizas volantes, microsílíce, escorias metalúrgicas, piedra caliza, metacaolín, vidrios, materiales volcánicos, etc. [8]. Lo que ayudará a reducir la producción de clínker, producto que se muele tras calcinar piedra caliza y arcillas en un horno rotatorio a ~ 1500 °C. El objetivo es reducir la cantidad de CP utilizando MCS, incrementar la cantidad de cemento producido para satisfacer la demanda, reducir la demanda energética y uso de materias primas.

Entre los diversos cementos alternativos están los Cementos Activados por Álcalis (**CAA**); estos se componen principalmente de precursores de aluminosilicatos y activadores alcalinos. Los CAA se han descrito en la literatura como de menores emisiones de CO₂ y con buenas propiedades cementantes. Por otra parte, la familia de los cementos supersulfatados (**CS**) es también una alternativa sustentable al CP, dado que sus materias primas son abundantes y de bajo costo; sin embargo, las propiedades cementosas son limitadas a ciertas aplicaciones. Los primeros cementos supersulfatados fueron los de escoria metalúrgica, elaborados con 80-85 % de escoria, 10-15 % de sulfato de calcio en forma anhidra o hemihidratada, con un contenido bajo 5 % o nulo de clínker [9].

Un material cementoso con potencial de coadyuvar a resolver de manera sustentable la problemática antes descrita son los cementos híbridos (**CemHi**); estos reducen el consumo del CP ordinario manteniendo excelentes propiedades mecánicas y durabilidad. La presente investigación se basa en la evaluación de pastas de sistemas cementosos híbridos base de pumicita, en los que esta se activa químicamente con compuestos alcalinos como Sulfato de Calcio e Hidróxido de Calcio. Se estudió el efecto de la composición química en la microestructura y RC. La investigación se abordó utilizando herramientas de caracterización fisicoquímica y estadísticas para establecer un patrón en los mecanismos de reacción sobre la microestructura.

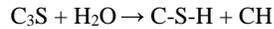
2 ANTECEDENTES

Los descubrimientos arqueológicos indican que los primeros cementos datan de hace más de 10,000 años, a partir de la calcinación de minerales de CaCO_3 . En la localidad de Göbekli Tepe (Turquía) está la evidencia más antigua del uso de cemento a base de caliza, seguida de las pirámides de Giza con una construcción aproximada en el año 3000 a.C. La evolución del cemento permitió la fabricación y uso de un mortero (cemento agua y agregado fino) en las edificaciones de una ciudad romana al norte del monte Vesubio en Italia en el siglo 9 a.C.; hasta el desarrollo del concreto romano en el año 200 d.C. [10]. Los romanos desarrollaron el uso de las puzolanas combinadas con cal para elaborar cementos y concretos cuya durabilidad se ha comprobado por más de 20 siglos.

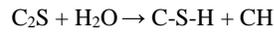
Las puzolanas son materias primas silicoaluminosas que por sí solas no tienen propiedades cementosas; sin embargo, al agregar agua tienen la habilidad de reaccionar con hidróxido de calcio (Portlandita, CH) y formar compuestos cementosos de silicato de calcio hidratado (C-S-H) [11]. Una puzolana es aceptable para cementos cuando la suma del contenido de sílice, alúmina y óxido férrico es mayor que 70 %. Estas se dividen en artificiales y naturales; las rocas volcánicas silicoaluminosas son del tipo natural, mientras que las cenizas volantes, arcilla calcinada, cenizas de residuos agrícolas, etc., son del tipo artificiales [12]. Dependiendo de las características de las puzolanas, los CP sustituidos pueden tener un mejor rendimiento a largo plazo que el CP puro [13].

2.1 Cemento Pórtland (CP)

El CP es el ligante más usado después de la segunda mitad del siglo XX [14]; se produce por la calcinación de 1.5 ton de piedra caliza, para producir 1 tonelada de clínker. La composición aproximada es de 67 % CaO , 22 % SiO_2 , 5 % Al_2O_3 , 3 % Fe_2O_3 y 3 % de otros componentes. Contiene cuatro fases principales: 50-70 % Alita ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, C_3S), 15-30 % Belita ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, C_2S), 5-10 % aluminato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, C_3A) 5-10 % y 5-15 % de ferroaluminato tetracálcico ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, C_4AF) 5-15 % [15]. Al mezclarse con agua, el CP forma una pasta y como resultado de las reacciones de hidratación ocurre el fraguado y endurecimiento del cemento, manteniendo resistencia y estabilidad, incluso bajo el agua. Los productos cementosos principales derivan de las reacciones de los silicatos de calcio, que forman C-S-H y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como se indica en la Ecuación 1.



Ecuación 1



Ecuación 2

El CP empezó a consumirse en México a inicios del siglo XX, importado de Inglaterra hasta que en 1909 inició operaciones la primera compañía de cementos Pórtland en Hidalgo [16]. La normatividad mexicana permite comercializar diferentes tipos de cemento, de acuerdo con componentes (Tabla 1), propiedades físicas (Tabla 2), químicas y características especiales (Tabla 3) [17].

Tabla 1.- Clasificación y nomenclatura de cementos por composición. NORMA NMX C-414-ONNCCE-2004

Tipo	Denominación	Componentes (% en masa)					
		Principales					
		Clínker + Yeso	Escoria Granulada de Alto Horno	Materiales Puzolánicos	Humo de Sílice	Caliza	Minoritarios
CPO	Cemento Pórtland Ordinario	95-100	--	--	--	--	0-5
CPP	Cemento Pórtland Puzolánico	50-94	--	6-50	--	--	0-5
CPEG	Cemento Pórtland con Escoria Granulada de Alto Horno	40-94	6-60	--	--	--	0-5
CPC	Cemento Pórtland Compuesto	50-94	6-35	6-35	1-10	6-35	0-5
CPS	Cemento Pórtland con Humo de Sílice	90-99	--	--	1-10	--	0-5
CEG	Cemento con Escoria Granulada de Alto Horno	20-39	61-80	--	--	--	0-5

Tabla 2.- Clasificación de cementos por resistencia a la compresión, NMX-C-061-ONNCCE

Clase Resistente	Resistencia a compresión (N/mm ²)		
	3 días mínimo	28 días mínimo	Máximo
20	---	20	40
30	---	30	50
30R	20	30	50
40	---	40	---
40R	30	40	---

Tiempo de fraguado (min): Inicial mínimo de 45 y final máximo de 600 [18]

Estabilidad de volumen en autoclave (%): Expansión mínimo de 0.80 y contracción máxima de 0.20 [19]

Comentado [O9]: Especificar las unidades de tiempo seg, min, hr?

Tabla 3. Clasificación por característica especial

Nomenclatura	Característica especial
RS	Resistente a los sulfatos
BRA	Baja Reactividad Álcali agregado
BCH	Bajo Calor de Hidratación
B	Blanco

RS= Expansión por ataque de sulfatos (max%) a un año 0.10

BRA= Expansión por álcali-agregado (max%) 14 días 0.020 y 56 días 0.060

BCH= Calor de hidratación (Max) kJ/kg (Kcal/kg) 7 días 260 (6) y 28 días 290 (70)

B= Blancura (max%) 70

2.2 Cementos alternativos

Existen MCS usados como sustituto parcial del CP, descritos anteriormente; sin embargo, la necesidad de reducir el impacto ambiental ha conducido al desarrollo de cementos, que reduzcan las emisiones de CO₂, el uso intensivo de energía y que utilicen subproductos o residuos industriales parcial o totalmente. Aquellos que presentan esas características, se consideran como cementos alternativos; a continuación, se describen algunos de ellos.

2.2.1 Cementos de Aluminato de Calcio (CAC)

Los CAC contienen principalmente aluminato monocálcico, es considerado alternativo por reducir las emisiones de CO₂ relativo al CP; desarrolla rápida Resistencia a la Compresión (**RC**) y tiene buenas propiedades de durabilidad. En concretos mejora la resistencia al ataque de sulfatos, reduce la aparición de la reacción de álcalis-sílice, tiene alta resistencia a la abrasión y rápida ganancia de RC. Su uso no es tan común debido a los altos costos de las fuentes de aluminio y sus deficiencias en aplicaciones estructurales debido a la ocurrencia de procesos expansivos deletéreos por la acción de la humedad y temperatura [20].

2.2.2 Cementos de Sulfoaluminato de Calcio (CSC)

Los CSC presentan una estructura cristalina de tetraedros de AlO₄ entrelazados con iones Ca⁺² y SO⁻⁴ [21], por lo tanto, para su producción se puede hacer uso de variedad de desechos industriales, como escorias, yesos y cenizas, que en su composición química presentan cantidades considerables de Al₂O₃, CaO, CaSO₄ [22]. Durante la fabricación pueden obtenerse dos tipos de clínker de acuerdo a las materias primas, con diferentes niveles

de sulfato de calcio para obtener características deseadas [9]. Los CSC tienen una emisión de CO₂ de 20-50 % menos que el CP dado que la temperatura de producción es 200 °C menor; adicionalmente requieren menos energía de molienda [23]. La estructura densa y baja porosidad formada por los productos de reacción como ettringita (**Aft**) y monosulfoaluminato (**AFm**), logran altas resistencias a la compresión en edades tempranas [24] y le confieren propiedades de encapsulamiento de metales pesados y residuos peligrosos [25], así como resistencia en ambientes químicamente agresivos [26]. Sin embargo, el alto costo de las fuentes de aluminio como es el caso de los cementos de sulfoaluminato de calcio, dirige la búsqueda de materiales de desecho y subproductos industriales para su manufactura [27].

2.2.3 Cementos Activados por Álcalis (CAA)

En los CAA el uso de clínker de CP es prácticamente nulo; en su lugar se usan materiales cementosos suplementarios como precursores, entre los cuales los más comunes son silicoaluminatos, que se someten a reacción con un activador alcalino. Las propiedades de los CAA son comparables o mejores que las de un CP tradicional [28]. La composición química del precursor y la del activador son factores que definen las propiedades de los CAA [29]. El primer CAA se sintetizó en 1930 por Khül, quien mezcló escoria metalúrgica en polvo y una solución de potasio; las investigaciones han continuado con diferentes precursores y activadores alcalinos; entre los diversos tipos de CAA están los llamados cementos geopolímeros [30]. Existe una gran variedad de precursores y de activadores alcalinos que conforman un CAA, de los cuales se obtienen cementos con diferentes propiedades y características.

En general los CAA se componen de un precursor con composición aluminosilicosa y un activante con un pH mayor que 7, que al mezclarse formarán productos cementosos. De acuerdo con Provis [31] para activar un precursor (aluminosilicatos) es necesario incrementar el pH mediante cationes alcalinos para promover disolución de los aluminosilicatos de la estructura del precursor.

Generalmente se utilizan dos procesos:

- *Activación Alcalina en Dos Etapas, (AADE)*, se prepara una solución alcalina y después es agregada a los precursores.
- *Activación Alcalina en Una Etapa (AAUE)*, en la que los activadores y los precursores se premezclan en estado sólido y solo se agrega agua.

La clasificación de activadores alcalinos propuesta en 1950 por Glukhovsky es actualmente vigente [30, 32], agrupándolos en seis grupos, donde M es un ion alcalino:

- (1) Álcalis, MOH.
- (2) Sales ácidas débiles, M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , MF.
- (3) Silicatos, $M_2O \cdot nSiO_3$
- (4) Aluminatos, $M_2O \cdot nAl_2O_3$
- (5) Aluminosilicatos, $M_2O \cdot nAl_2O_3 \cdot nSiO_2$
- (6) Sales ácidas fuertes, M_2SO_4

El mecanismo de reacción de la activación alcalina sigue siendo tema de discusión en la literatura científica, y no está comprendido del todo. Dada la diversidad de precursores y activadores alcalinos disponibles, cuyas características físicas, químicas y estructurales que modifican la química de la activación y los productos de reacción. Sin embargo, el concepto general utilizado de AADE se muestra en la Figura 1, siguiendo en general la siguiente secuencia [9, 33-36]:

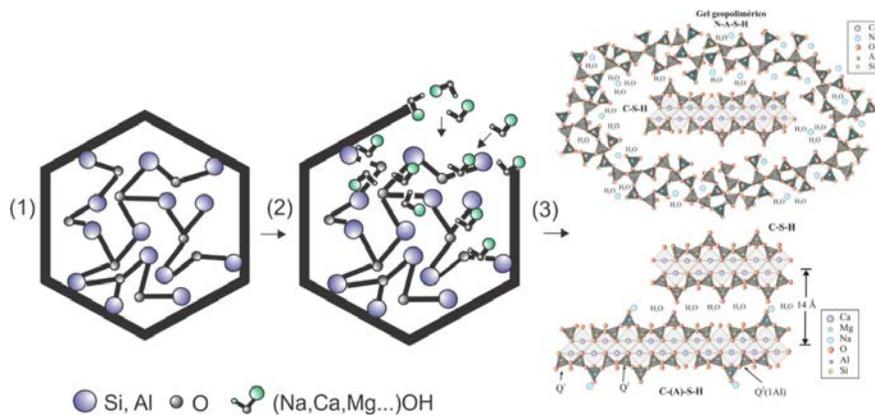


Figura 1.- Esquema general de Activación Alcalina en dos Etapas (AADE).

Disolución de los precursores de aluminosilicatos sólidos por ataque de álcalis de solución acuosa.

Intercambio iónico y rearrreglo entre las especies disueltas

Precipitación de productos de reacción, gel cementoso

Fraguado y endurecimiento

Evolución del gel en estado sólido

De acuerdo con Gjørsv [37], los activadores más comunes para la disolución de los precursores son mezclas de hidróxidos y silicatos alcalinos (Na y K). Algunos minerales alcalinos como calcita, dolomita y fosfatos de sodio han sido usados para mejorar la polimerización de cementantes. Yip *et al.* [38] reportaron que añadir calcita y dolomita en 20 % a un geopolímero de metacaolín, tuvo un efecto positivo en la RC. Concluyen que estos minerales liberan suficiente Ca^{2+} o Mg^{2+} en ambiente alcalino, con efecto significativo en la estructura del geopolímero.

El proceso de AAUE se propone en 4 pasos como se muestra en Figura 2; (1) Intercambio iónico, (2) hidrólisis, (3) rompimiento de enlaces (4) liberación de Si y Al [39]. Después de esos cuatro pasos se considera que ocurren las reacciones correspondientes a la propuesta para la activación AADE; condensación y precipitación de productos cementosos.

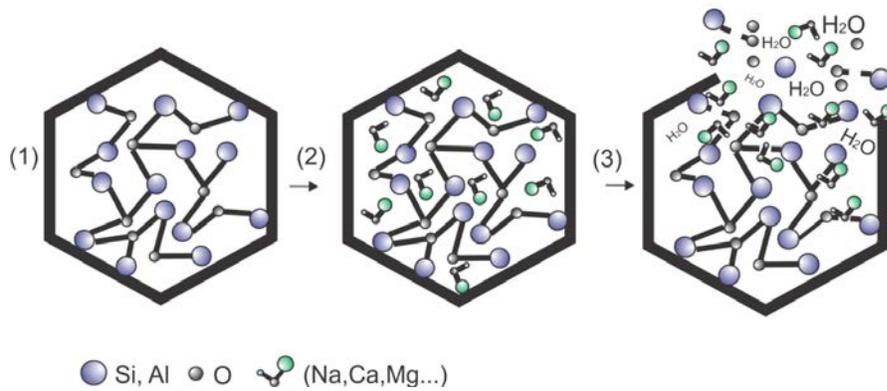


Figura 2.- Activación Alcalina en Una Etapa (ADUE)

Entre los activadores alcalinos sólidos empleados en AAUE, generalmente se encuentran NaOH, Na₂SiO₃, H₂O, Na₂CO₃, NaAlO₂, CaSO₄, Na₂SO₄, KOH, barro rojo (subproducto de la obtención de alúmina), cenizas de residuos de tallos de maíz y residuos de mazorca, con una variación del módulo 0.01- 4.99 de relación molar de Na₂O/SiO₂ [40]. Algunos de ellos tienen desventajas de seguridad y control, debido a que al exponerse al medio ambiente se pueden carbonatar, corroerse o hidratarse, y convertirse en compuestos estables. Los estudios de activadores alcalinos considerados estables como Na₂CO₃ obtenido del carbonato mineral trona y NaAlO₂, han comparado su efectividad, concluyendo que el NaCO₃ es más efectivo que el NaOH en la activación de un cemento de caolín [41], [42].

La activación de los precursores es en ocasiones necesaria, algunos precursores como las arcillas caoliníticas requieren de calcinación. Por otro lado, las condiciones posteriores a la activación, como el curado, son favorecidas con humedad relativa mayor que 90 % a temperatura ambiente, sin necesidad de agregar más agua durante su curado [43]. La RC a edades tempranas es desarrollada por la rapidez de las reacciones. Las reacciones de hidratación se favorecen por las temperaturas de 40-80 °C, dependiendo de precursor y activador.

Los productos de reacción en los CAA son variados; el tipo, cantidad y composición depende de los precursores y activadores empleados; Dependiendo de la composición química de los sistemas cementosos en las relaciones Si/Ca y Si/Al, se pueden formar geles C-S-H, C-A-S-H y N-A-S-H, hidrotalcita y fases zeolíticas [32].

2.2.4 Cementos Supersulfatados (CS)

Estos cementos pueden consistir normalmente de hasta 90 % de precursor como escorias metalúrgicas, 5-15 % de sulfato de calcio y 5-15 % de un activador alcalino, principalmente CP o clínker de CP. Estos tienen propiedades de bajo calor de hidratación y mayor durabilidad en ambientes agresivos como altas concentraciones de sulfatos. Se prefiere que las escorias contengan más del 13 % de Al₂O₃, aunque se han reportado morteros con contenidos menores que son resistentes en ambientes sulfáticos [44], y con una baja porosidad capilar [45]. El desarrollo de la RC a edades tempranas se debe a la formación de productos de reacción como la ettringita, C-S-H y en menor cantidad hidrotalcita, alcanzando su mayor resistencia a edades entre 28 y 90 días de curado [46].

Una de las desventajas de los cementos supersulfatados a base de escoria, es que el desecho se concentra en zonas con actividad industrial de carácter metalúrgico, lo que limita su disponibilidad y uso generalizado. En el Laboratorio de Cementos y Medio Ambiente (**LaCyMA**) de Cinvestav Saltillo se han desarrollado dos cementos supersulfatados a base de materiales volcánicos y de ceniza volante [47, 48], lo que permite disponer de cementos alternativos con facilidad, dado que son materias primas más abundantes y dispersas en el planeta.

2.2.5 Los Cementos Híbridos

Los CemHi son el centro de esta investigación dado que representa una alternativa prometedora para reemplazar sustentablemente al CP. Estos se constituyen de un precursor principal, una fracción de cemento CP y agentes activantes como el sulfato de sodio (**NS**) y el hidróxido de calcio (**CH**) [49]. Algunos estudios han indicado que añadir activador alcalino a los MCS mejora las propiedades de un sistema híbrido [50].

Los CemHi de Ceniza volante se han reportado con contenido de ceniza mayor que 70 % en peso; dichas cenizas son subproductos de la combustión de carbón, y se generan anualmente ~ 700 millones de toneladas a nivel global [51]. Lodeiro *et al* encontraron en un CemHi de ceniza volante que la rápida hidratación del silicato de calcio del clínker de CP, genera suficientes álcalis de Ca(OH)_2 que activa las fases vítreas en la ceniza volante. Por otra parte, en los CAA que usan activadores fuertes (NaOH), donde el gel N-A-S-H al prevalecer interfiere la hidratación normal de los silicatos de calcio del clínker, lo que a su vez interfiere la formación de gel C-S-H [52].

Donatello *et al.* [53] estudiaron un sistema con ceniza volante y con activador de sulfato de sodio; encontraron que la disolución de las fases vítreas del precursor reduce el pH del sistema, contribuyendo al aumento de RC; el sistema híbrido con 82 % ceniza volante y 18 % clínker y 4 % Na_2SO_4 mostró los mejores valores de resistencia mecánica comparado a otros sistemas, tales como el activado con 4 % de yeso, sistema sin activante y sistema con un contenido de 18 % clínker y 78 % arena.

García-Lodeiro *et al.* [54] investigaron dos sistemas de 70 % ceniza volante 30 % CP comparando el uso de agua y de solución alcalina; encontraron que el uso de solución

Comentado [O10]: Y se generan ...

favoreció las propiedades mecánicas a corto y largo plazo; concluyeron que el desarrollo del gel se realiza de la siguiente manera: N-A-S-H \rightarrow (N,C)-A-S-H \rightarrow C-A-S-H [21].

Abdollahnejad *et al.* [55] estudiaron un CemHi compuesto de precursores de caolín y ceniza volante, activadores de CP, NaOH y Ca(OH)₂, agua y plastificante; notaron que la RC evolucionó con el tiempo alcanzando desde 5MPa a un día de curado hasta 25 MPa para 28 días. En sistemas metacaolín con NaOH, se reemplazó el activante por KOH para aumentar la reactividad, pero no se observó relación lineal entre el contenido de NaOH y la resistencia de compresión. Rivera *et al.* investigaron CemHi con precursores de ceniza volante y escoria metalúrgica con hasta 30 % CP; se reportó RC de hasta 100 y 30 MPa a 28 días de curado respectivamente, con curado a 105°C. Rivera *et al.* [56] investigaron CemHi basados en la activación alcalina de ceniza volante y escoria metalúrgica con hasta 30 % CP y encontraron resistencia mecánica de hasta 100 MPa de RC en periodos cortos para sistemas híbridos basados en escorias con curado a 105 °C; al agregar CP se aumentó RC y permeabilidad de cloruros; [56].

2.2.6 Cemento Pórtland sustituido con materiales volcánicos

Los MCS volcánicos se han usado como sustitutos parciales del cemento Pórtland; sin embargo, es común encontrar reportes en los que el uso de bajos contenidos de pumicita (**Pum**) reducen sustancialmente las propiedades mecánicas. Hossain estudió el uso de Pum y ceniza volcánica de 0-50 % en peso como MCS , reportó que para 50 % de sustituto volcánico se redujo la RC hasta un 52 % a 28 días de curado y que solo contenidos menores que 20 % de ceniza volcánica cumplen los requerimientos de la norma australiana [57].

Habert *et al.* [58] mostraron que los materiales volcánicos presentan buenas propiedades puzolánicas, determinaron que un previo tratamiento térmico de precursores aumenta la RC de morteros en periodos cortos. Kilic *et al.* [59] estudiaron el efecto del tratamiento térmico en Pum como material cementante en morteros. Los resultados mostraron que los reemplazos 10-20 % de Pum sin tratamiento térmico reducían la resistencia comparado al mortero sin reemplazo, mientras que la Pum con tratamiento térmico presentó RC 10 % más alta que los morteros sin sustitución.

Hossain [60] investigó un cemento con 0-25 % de Pum como MCS, y encontró RC aceptable para ser usados como concretos ligeros, a su vez, el aumento de la permeabilidad fue proporcional al aumento de contenido de pumicita; sin embargo, se redujo el módulo de elasticidad comparado con un concreto de referencia. Kabay *et al.* [61] estudiaron el uso de ceniza volante y Pum molida como MCS (10 y 20 %) en concretos; encontraron que el reemplazo no superó la RC a edades tempranas, pero fue similar a la resistencia del concreto de CP sin reemplazo a edades posteriores de 28, 90 y 180 días. Los autores determinaron que el concreto reemplazado con la mezcla ceniza y pumicita como MCS; resultó en baja absorción, baja porosidad, y resistencia al ataque de sulfatos, así como valores de trabajabilidad constantes, al igual que el reemplazo únicamente de ceniza.

El uso de materiales volcánicos como MCS presentan algunas mejoras de durabilidad, en medida de que aumenta el contenido de pumicita aunque en perjuicio de las propiedades mecánicas, a su vez, la necesidad de un pretratamiento a los precursores involucra energía adicional, que se refleja en emisiones de CO₂.

2.3 Materias primas para los CemHi de esta investigación

2.3.1 Pumicita como precursor

La Pum es una piedra volcánica porosa, de baja densidad, relativamente inerte e inflamable. Proviene de depósitos piroclastos y se origina de la fragmentación del magma y de la roca encajante durante las erupciones explosivas en forma de lava desde la chimenea; luego de la erupción en estado líquido solidifica bruscamente durante su recorrido hasta la superficie del terreno. Las erupciones volcánicas se originan por el ascenso del magma debido a la diferencia de presiones en el interior del conducto volcánico, la velocidad de ascenso depende de la viscosidad del magma, que, a su vez, depende de su composición química, presión, temperatura, contenido de materiales y contenido de burbujas. Cuando el volumen del magma ocupado por las burbujas supera el 75 %, la presión diferencial de magma-atmosfera aumenta hasta producirse la erupción [62].

Los volcanes activos en el planeta se distribuyen mayormente en el cinturón de fuego, que es la zona entre los límites de la placa tectónica del pacífico y de las placas que forman la corteza terrestre. Al disminuir la presión se origina el ascenso del manto, compuesto por magmas que ascienden a la superficie por ser más ligeros y posteriormente ocurre la erupción

volcánica. México posee abundantes recursos volcánicos, concentrados en la Faja Volcánica Transmexicana (FVTM) [63]; existen más de 2000 volcanes, con tan solo 11 activos; esto representa amplia disponibilidad de tal recurso. Se han encontrado volúmenes estimados de depósitos de Pum de hasta 5.6 km³ como el caso de la Pómez de Tepic, originada por el volcán San Juan ubicado en la FVTM a 22 km de la zona costa del Pacífico y al suroeste de Tepic, capital de Nayarit [64].

La Pum es considerada una puzolana natural y generalmente cumple con los requerimientos de la norma ASTM C-618 [65] con contenidos mayores que 70 % en la suma de óxidos de Silicio, Aluminio y Hierro; se le considera reactiva hacia el CH y forma productos cementosos.

El uso de la Pum como puzolana tiene sus primeros registros en la arquitectura del imperio romano, con la producción de morteros con materiales procedentes de depósitos volcánicos combinados con cal; estos morteros muestran resistencia a la acción del agua dulce y salada, y han perdurado por siglos [10].

Yasar *et al.* [66] diseñaron concreto ligero estructural utilizando Pum como agregado grueso (AG) y fino (AF), de 0-16 mm, usaron CP como cementante sustituido con 20 % de ceniza volante, el concreto mostró RC de hasta 29 MPa a 28 días de curado, cumpliendo con el límite mínimo de 17 MPa. Hossain [60] estudió pastas de CP con 0-25 % de Pum molida como reemplazo en morteros, reportó reducción en el desarrollo del calor de hidratación, y una reducción en la resistencia de compresión de hasta 24.2 % en 28 días de curado.

En otros cementos, Almalkawi [67] estudió CAA constituidos de 20-85 % en peso de Pum como precursor y 15-40 % en peso de agente activante. Incluyó yeso, Na₂SO₄, Na₂CO₃ y Ca(OH)₂, sometidos a 700 °C y posterior reducción de tamaño en molino de bolas. Demostró que la Pum es propensa a activación alcalina y obtuvo 4.7 MPa de RC en morteros con 20 % de precursor, 20 % de cal apagada y 60 % de yeso, hasta 22 MPa con 65 % de precursor y 35 % de CH. Allahverdi *et al.* [63] estudiaron el uso de Pum como precursor en CAA activados con Na₂SiO₃ y NaOH, relación agua cementante 0.36-0.44, sumergidos en agua después de un día de curado. El sistema de mayor resistencia registró 47 MPa en 28 días de curado, 10 % Na₂O y relación agua cementante 0.36. Concluyeron que una mayor concentración de activante no se relaciona con alta RC, ni la aparición de eflorescencia con menor RC [68].

2.3.2 Sulfato de sodio

Este compuesto es también conocido como sal de Glauber; es la forma natural más común de las sales de sodio después del cloruro de sodio. Sus formas más estables son mirabilita y thenardita, la Tabla 4 presenta algunas de las fases. Puede obtenerse a través de procesamiento de minerales que contienen sodio y sulfato, en procesos químicos de otros materiales [69]. Se encuentra en la naturaleza como salmueras en lagos salinos, playas y suelos alcalinos, como depósitos de sales solubles [70].

Existen dos principales rutas de obtención de sulfato de sodio: el lixiviado natural del yeso natural y procesamiento industrial posterior a la extracción minera. La mayor parte del NS obtenido de procesos industriales comienza en la extracción minera de los minerales mostrados en la Tabla 4 y posteriormente tratamientos de purificación como separación, lavado, evaporación, disoluciones y cristalización.

Tabla 4. Formas minerales de Sulfato de sodio

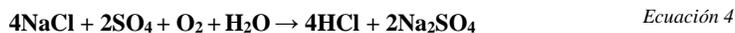
Nombre	Fórmula
Thenardita	Na ₂ SO ₄
Mirabilita	Na ₂ SO ₄ -10H ₂ O
Glauberita	Na ₂ SO ₄ -CaSO ₂
Astracanita	Na ₂ SO ₄ -MgSO ₄ -10H ₂ O
Burcaita	2Na ₂ SO ₄ -Na ₂ CO ₄

El Na₂SO₄ es materia prima para la obtención de otros compuestos como; sulfuro de sodio, bicarbonato de sodio, carbonato de sodio, sulfato de potasio, etc. [71], a continuación se describe brevemente los procesos de obtención:

Proceso Mannheim. A partir del cloruro de sodio y ácido sulfúrico, en un horno rotatorio a 840 °C, el cloruro de hidrógeno gaseoso se enfría y absorbe hasta formar una solución ácida másica y el subproducto es NS con trazas de ácido sulfúrico (Ecuación 3).



Proceso Hargreavers. A partir de cloruro de sodio y dióxido de azufre, a 538-621 °C en columnas donde el dióxido de azufre, aire y agua, ascienden a través de placas perforadas donde se encuentra el cloruro de sodio, formando ácido clorhídrico y NS (Ecuación 4) [72].



La neutralización del hidróxido de sodio acuoso con ácido sulfúrico forma como productos NS acuoso y agua (Ecuación 5).



Otros procesos. Subproducto en el procesamiento químico en el que se utilizan reactivos de sodio y ácido sulfúrico; baños de fibra viscosa y producción de dicromato de sodio (Ecuación 6 y Ecuación 7 respectivamente).



Cristalización reactiva. A partir de cloruro de sodio y ácido sulfúrico, usando un antisolvente, modificando la solubilidad del producto, se altera la polaridad reduciendo interacciones ion-dipolo e incrementando puentes de hidrógeno, posteriormente precipitación y separación del reactivo (Ecuación 8), proceso más sustentable [70].



El Na_2SO_4 es usado en la industria farmacéutica como laxante, para fabricar pulpa de madera, como agente clarificante en la fabricación del vidrio, como agente secador y como almacén de calor por su alto calor de cristalización. La solubilidad en agua a temperatura ambiente es de 13.9 g/100 mL, es insoluble en solventes orgánicos. No se considera tóxico y es resistente a la oxidación y reducción en temperatura ambiente.

México está considerado como uno de los principales depósitos de NS, al igual que China, Canadá, Estados Unidos, Rusia y España [30]. Acorde con el anuario del Sistema Geológico Mexicano, en 2016 se produjeron 750 021 toneladas de Na_2SO_4 , por lo cual se considera un recurso abundante y accesible como activador alcalino [73].

2.3.3 Hidróxido de Calcio

Es un compuesto iónico de un catión unido a dos aniones de hidróxido, en estado sólido posee una estructura polimérica. Se obtiene a partir de la hidratación del óxido de calcio

(Ecuación 9) y también se encuentra en bajas proporciones como Portlandita en algunas piedras volcánicas. Es también un subproducto de la reacción de hidratación de los silicatos de calcio del cemento Pórtland, por ejemplo la hidratación de la fase Alita produce aproximadamente 60 % de C-S-H y 30 % de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Ecuación 1).



Es un producto ampliamente comercializado para distintos usos y aplicaciones, es de baja toxicidad, aunque es corrosivo para los ojos y piel. Tiene varios usos industriales como en la fabricación de papel, floculante en el tratamiento de aguas, en la preparación de amoníaco y se utiliza como modificador de pH. Es un ingrediente muy importante en la preparación de cementos y morteros, por la capacidad de formar compuestos cementosos al combinarse con puzolanas. El hidróxido de calcio contenido en cualquier material expuesto al intemperismo, forma carbonato de Calcio acorde con la Ecuación 10



2.4 Metodología de Superficie de Respuesta (MSR).

La MSR es un conjunto de técnicas estadísticas y matemáticas basada en el ajuste de modelos empíricos de datos experimentales, obtenidos de un diseño de experimentos. Los modelos describen el comportamiento de dichos datos, con el objetivo de observar el comportamiento de un sistema estudiado y explorar condiciones experimentales. Por medio del modelamiento de la respuesta, es posible realizar predicciones estadísticas.

Para aplicar dicha metodología es necesario elegir un diseño experimental para iniciar el estudio de la región de la respuesta de interés. El diseño de experimentos se lleva a cabo para obtener las respuestas de dichas combinaciones de los factores y niveles.

Para llevar a cabo dicha metodología se siguen los siguientes pasos [74]:

(1) Elegir aquellos factores que influyan sobre la variable de respuesta, se pueden realizar pruebas preliminares para determinar aquellos factores que presenten mayor efecto.

- (2) Elegir un diseño de experimentos que permita obtener los datos experimentales de respuesta, de acuerdo con los valores que tome cada variable elegida para la experimentación.
- (3) Evaluar el ajuste del modelo, usando un modelo matemático del comportamiento del sistema; se recomienda un Análisis de Varianza (AV) y se determina si se describe correctamente la relación entre factores y variable de respuesta.
- (4) Determinar condiciones óptimas; para lo que se suele usar las gráficas de superficie de respuesta obtenidas a partir del modelo que describe la predicción de respuestas del sistema.

El método MRS, puede aplicarse cuando una respuesta o un conjunto de respuestas de interés son influenciadas por varios factores; se genera gran cantidad de información con un número reducido de experimentos y la posibilidad de evaluar la interacción de efectos entre las variables y la respuesta de una manera simultánea. El objetivo es optimizar simultáneamente los niveles de los factores para obtener el mejor desempeño. El MSR permite aproximarse o bien optimizar la respuesta de acuerdo con la combinación de los valores que toman los factores. Una vez obtenido el modelo de regresión adecuado, mediante predicciones estadísticas es posible manipular los valores de respuesta y los valores de los factores según se desee.

2.5 Cementos Híbridos a base de materias primas volcánicas

En la literatura existe información sobre el uso de materiales volcánicos como MCS en CP y como agregados en concretos ligeros; sin embargo, la sustitución de más de 50 % del CP resulta en una notable reducción de las propiedades mecánicas [57]. Por otra parte, los estudios de activación alcalinos [68] indican que la Pum es propensa a activación, pero involucrando energía extra y usando activadores peligrosos. Por otra parte, es importante considerar que las rocas volcánicas tendrían una mayor valorización como cementante que como agregado. Aparte de las investigaciones en curso en el Laboratorio de Cementos y Medio Ambiente del Cinvestav Saltillo, no se encontró información en literatura referente a los sistemas de CemHi a base de materiales volcánicos, por lo que se consideró oportuno realizar esta investigación usando precursores y activadores baratos y abundantes.

3 OBJETIVO

Sintetizar y caracterizar nuevos cementos híbridos a base de roca volcánica activada con cemento Pórtland, Ca(OH)_2 y Na_2SO_4 , investigando el efecto de la composición química de los cementos y condiciones de curado sobre las propiedades mecánicas e hidráulicas, mecanismos de reacción, y configuración microestructural, para evaluación de uso como cementante.

3.1 Objetivos específicos

En función de la composición química de varias formulaciones de cementos híbridos:

- Analizar el efecto de la relación Pumicita: CP sobre la RC.
- Analizar el efecto de la cantidad de Na_2SO_4 y Ca(OH)_2 sobre la RC y composición química.
- Determinar el tipo y estructura de los productos de reacción por espectroscopía por infrarrojo (**IR**) y difracción de rayos X (**DRX**).
- Evaluar la microestructura, distribución de productos de reacción y porosidad, así como la composición de los productos de reacción mediante microscopía electrónica de barrido (**MEB**) y espectroscopía por dispersión de energía (**EDS**).

Comentado [O11]: Acentuar palabra

4 METODOLOGÍA

4.1 Materias primas

Pumicita. Los detalles de su obtención y procesamiento fueron los siguientes:

- Adquisición de 1 tonelada de piedra volcánica de la región de Perote, Veracruz.
- Secado en estufa a 80 °C por 42 horas.
- Molienda en molino de bolas por 76 minutos a 56 rpm en lotes de 10 kg.
- Establecimiento de área superficial de 6,000 cm²/g medida mediante el método de permeabilidad de aire Blaine de acuerdo con la norma ASTM C-204.
- Caracterización de composición química (fluorescencia de rayos X, Tabla 5) Se determinó que la Pum cumple con los requisitos de la norma ASTM C-618 para ser considerada como puzolana. Sumando más de 70% de composición química de SiO₂ . Al₂O₃ y Fe₂O₃.
- Caracterización de mineralogía mediante Difracción de rayos X, (Figura 3), se observó que la Pum es predominantemente amorfa, con presencia de algunas fases cristalinas como cuarzo (SiO₂) y albita (NaAlSi₃O₈).

Comentado [O12]: Mencionar brevemente los requisitos

Tabla 5. Composición química en peso de óxidos de Pumicita.

Porcentaje de peso en óxidos														
SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	MnO	SrO	ZrO ₂	CrO ₃
64.67	15.75	4.24	3.9	3.78	3.46	0.55	0.49	0.15	0.12	0.09	0.07	0.05	0.04	0.01

Comentado [O13]: Parece que falta la Tabla de composición química?. Revisar...

Comentado [O14]: Tabla fuera de lugar, lo mismo el patrón de DRX revisar...Se puede anexas alguna micrografía de la Pum para visualizar su morfología y porosidad?

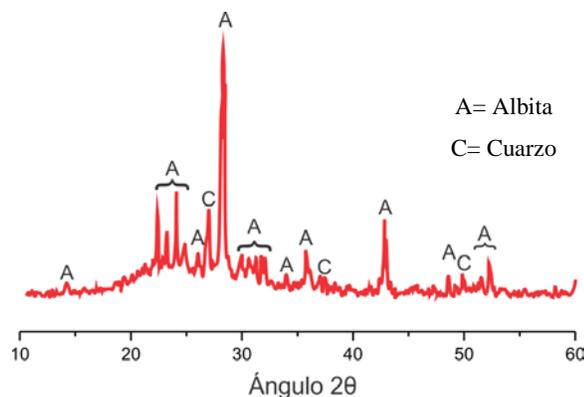


Figura 3. Patrón de difracción de pumicita anhidra.

Cemento Pórtland

- Producto comercial, Tipo CPC 30R (norma NMX C-414-ONNCCE 2004)

Sulfato de sodio

- Grado industrial.

Hidróxido de calcio

- Producto comercial marca local.

4.2 Procedimiento Experimental

El trabajo se dividió en tres etapas descritas a continuación.

4.2.1 Etapa 1: Preparación de formulaciones de pastas

Se prepararon sistemas cementosos en forma de pastas. Los parámetros experimentales utilizados fueron relación Pum:CP, el porcentaje en peso de Na_2SO_4 y la relación molar de $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Na}_2\text{SO}_4$. La definición de los parámetros fue hecha con base en experiencias previas en el grupo de trabajo del LaCyMA de Cinvestav Saltillo.

La Tabla 6 lista los factores y niveles de la experimentación. Se usó un diseño experimental central compuesto y de Metodología de Superficie de Respuesta (**MSR**) que resulta en 15 formulaciones, listadas en la Tabla 7. Los dígitos de la formulación indican % en peso de Pum, % e.p. de NS y relación molar NS:CH respectivamente. Una variante adicional para todas las formulaciones fue el curado en húmedo y en seco.

Tabla 6. Factores y niveles de Etapa 1

Variables	Niveles				
% Pumicita	0	25	50	75	100
% NS	4	6	8	10	12
NS: CH	0.5	0.75	1	1.25	1.5

Tabla 7.- Diseño de experimentos realizados para la Etapa I

Nomenclatura de Formulación	Formulación	Pumicita (%)	Cemento Pórtland (%)	Na ₂ SO ₄ (%)	NS:CH
S1	0-8-1	0	100	8	1
S2	25-10-1.25	25	75	10	1.25
S3	75-10-0.75*	75	25	10	0.75
S4	100-8-1*	100	0	8	1
S5	75-6-1.25*	75	25	6	1.25
S6	50-8-1	50	50	8	1
S7	50-12-1	50	50	12	1
S8	50-8-1.5	50	50	8	1.5
S9	75-10-1.25*	75	25	10	1.25
S10	25-6-0.75	25	75	6	0.75
S11	25-6-1.25	25	75	6	1.25
S12	50-4-1	50	50	4	1
S13	25-10-0.75	25	75	10	0.75
S14	50-8-0.5	50	50	8	0.5
S15	75-6-0.75*	75	25	6	0.75

* = Contiene 2 % en peso de superplastificante.

Comentado [O15]: Indicar que formulaciones fueron curadas adicionalmente en humedo

4.2.1.1 Procedimiento de preparación de muestras

Cálculo y pesaje de materias primas: mediante una hoja de cálculo se determinaron las cantidades de componentes para preparar las pastas.

Estandarización de fluidez en la pasta: Se realizaron pruebas de fluidez (norma ASTM C-1437), se fijó la relación de agua cementante; en algunos sistemas se agregó 0.2 % en peso de superplastificante relativo al peso del precursor para cumplir con la fluidez.

Preparación de la pasta: Mezclado mecánico en batidora con movimiento planetario (siguiendo principios de la norma ASTM C-305) durante 2 min.

Vaciado: Siguiendo las recomendaciones de la norma M-MMP-2-02-004-04, la pasta se vació en moldes cúbicos de polipropileno de 2.5 cm por lado; el molde lleno se sometió a vibración por 5 segundos para remover aire atrapado.

Fraguado y curado: Después de retirar las probetas del molde, 50 % de éstas fueron expuestas a curado en seco en una cámara isotérmica a 20 °C y 50 % en condiciones de inmersión de agua en la misma cámara.

4.2.2 Etapa 2: Preparación de formulaciones de morteros.

La selección de las formulaciones de CemHi como ligante para la preparación de morteros fue hecha con base en los resultados de las mejores formulaciones en términos de la RC de la etapa 1. En esta etapa se evaluó la interacción de los activantes en diferentes composiciones de caliza (**cal**) como agregado fino y comportamiento hidráulico. El cementante utilizado de 50 % Pum y 50 % CP, se mantuvo fijo y los parámetros experimentales fueron; % en peso de Na_2SO_4 , la relación molar $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Ca}(\text{OH})_2$ y relación Cal:Pum como agregado fino, la Tabla 8 lista las variables y niveles considerados.

Tabla 8.- Factores y niveles de experimentación

Variables	Niveles			
Relación agregado fino Caliza:Pumicita	1:0	2:1	1:2	0:1
% NS	4	6	8	10
Relación molar NS:CH	0	0.5	1	1.5

Se usó un diseño experimental Taguchi que resulta en 16 formulaciones listadas en la Tabla 9, cada uno con 3 réplicas. Una variante adicional fue el curado bajo agua y en seco.

Tabla 9.-Diseño de experimentos realizados para la Etapa 2

Nomenclatura de Formulación	Formulación	Relación agregado fino Caliza:Pumicita	Na_2SO_4 (%)	NS:CH
SM1	1:0-4-0	1:0	4	0
SM2	1:0-6-0.5	1:0	6	0.5
SM3	1:0-8-1	1:0	8	1
SM4	1:0-10-1.5	1:0	10	1.5
SM5	2:1-4-0	2:1	4	0
SM6	2:1-6-0.5	2:1	6	0.5
SM7	2:1-8-1	2:1	8	1
SM8	2:1-10-1.5	2:1	10	1.5
SM9	1:2-4-0	1:2	4	0
SM10	1:2-6-0.5	1:2	6	0.5
SM11	1:2-8-1	1:2	8	1
SM12	1:2-10-1.5	1:2	10	1.5
SM13	0:1-4-0	0:1	4	0
SM14	0:1-6-0.5	0:1	6	0.5
SM15	0:1-8-0.5	0:1	8	1
SM16	0:1-10-1.5	0:1	10	1.5

La preparación de los morteros se realizó siguiendo lineamientos de la norma ASTM C109/C109M. Considerando la baja densidad de la pumicita, se realizaron pruebas preliminares para un mortero elaborado con CemHi 50 % Pum y 50 % CP, 10 % NS y 1 NS:CH como activante y relación de cementante agregado fino de 1:3, con partículas de agregado de Pum con tamaños de 2 mm y 0.5 mm. Los resultados se presentan en la Tabla 10; con base en esto, se decidió usar el tamaño de partícula de 2 mm. Para obtener agregados de Pum de tamaño de partícula de 2 mm se utilizó un pulverizador de discos, moliendo en lotes de 1.5 litros, conservando las partículas retenidas entre las mallas #12 y #10.

Tabla 10.- *Tamaño de agregado para mortero de baja densidad*

Tamaño (mm)	Resistencia a la compresión (MPa)				Densidad (kg/m ³)
	1 día	3 días	3 días 60° C	7 días	
0.5	0.95	1.95	5.2	6	1.1
2	2.4	4.45	8.5	6.9	1.6

Los morteros se prepararon con una relación en volumen 2:1 arena:cementante, considerando como base la relación en peso. Para esto se pesaron 500 mL de cemento para determinar la relación en volumen, indicado en la Tabla 11.

Tabla 11.- *Dosificación de agregado fino en mortero*

	Relación 3:1 en peso		Relación de volumen resultante
	CP	Arena Caliza	
Volumen (mL)	500	1772	2.06
Peso (g)	574	1030	

La relación agua/cementante se fijó en 0.38, agregando agua adicional para la saturación del agregado fino (norma ASTM C128), la cual fue de 5.5 % en peso para el AF de caliza y 30 % para el AF de Pum. Se usó un 0.5 % e.p. del AF de Pum, de plastificante para mantener la fluidez de 110 (ASTM C109).

Comentado [O16]: Revisar palabra

4.2.3 Etapa 3: Preparación de concretos; densidad normal y densidad ligera

Se fabricaron concretos para evaluar la interacción de los ligantes con agregados comunes y se analizó la influencia física de los agregados de Pum. Las formulaciones cementosas de CemHi se eligieron según los mejores resultados en términos de RC del mortero de la etapa 2; la Tabla 12 lista las formulaciones seleccionadas. La dosificación de los concretos se hizo siguiendo los lineamientos del método de volúmenes absolutos de la American Concrete Institute [75], diseñado para CP; el método toma en cuenta resistencia inicial y la resistencia a 28 días para dosificación del agua de reacción, densidad, tamaños de partícula de los agregados y la trabajabilidad de las mezclas. La relación agua cementante se mantuvo en 0.38 y se agregó agua para compensar la necesaria para saturar los agregados de caliza y pumicita (ASTM C109).

Tabla 12.- Formulación de mortero para preparación de concreto

Nomenclatura	Agregado fino Caliza:Pumicita	NS	NS:CH
SM1	1:0	4	0
SM6	2:1	6	0.5
SM10	1:2	6	0.5
SM13	0:1	4	0

El método de la ACI considera el consumo de ligante como un factor de proporcionamiento, típicamente el consumo en mezclas de concreto es 400 kg/m³ de CP; para esta investigación se estableció un consumo de ligante de 500 kg/m³, compuesto por un CemHib de 50 % Pum y 50 % CP.

La dosificación típica de concreto con un solo tipo de agregado, como el caso del concreto en base al mortero SM1, establece que en un determinado volumen los materiales de menor tamaño ocuparán los espacios vacíos que generen los materiales de mayor tamaño en el siguiente orden: agregado grueso, agregado fino, ligante y agua.

Es posible calcular el volumen efectivo que cada material ocupará en la mezcla. El volumen se calcula dividiendo la masa contenida en un metro cúbico entre su densidad. La densidad (kg/m³) de pumicita (2530), CP (3000), NS (2660) y CH (2430) fue medida de

acuerdo con la norma ASTM C188 y la densidad de los agregados con la norma ASTM C29M.

El peso del agregado grueso se obtiene de la multiplicación del peso volumétrico varillado seco por el volumen aparente en un metro cúbico.

El peso varillado seco de agregado grueso es obtenido siguiendo los lineamientos del estándar ASTM C29/C29M-17a [76] y fue de 269.05 kg/m³ Pum y 1570 kg/m³ cal.

El volumen aparente del agregado grueso se determina por medio del manual de la ACI 211.1-91 [75], en función del Módulo de Finura (MF) y del tamaño máximo de agregado grueso. El módulo de finura del AF se obtiene de la suma del porcentaje en peso de acumulados en una serie de mallas (número 4 a número 100) entre 100, este índice adimensional para el AF de cal fue de 3 al igual que el AF de Pum.

El tamaño máximo del agregado grueso es el menor tamaño de malla por el cual todo el agregado debe pasar (40 mm caliza y 19 mm pumicita).

El volumen aparente fue 0.69 m³ para agregado grueso de cal y Pum.

El volumen del agregado fino se obtiene de restar: la suma de los volúmenes del material a un metro cúbico, como se muestra en Tabla 13. La masa del agregado fino se obtiene de multiplicar el volumen resultante de la resta anteriormente señalada, por la densidad obtenida de acuerdo con la norma ASTM C29/C29M, obteniendo una densidad de 2540 kg/m³ para caliza y 972 kg/m³ pumicita.

Tabla 13.- Proporción volumétrica de material para preparar concreto

Material	Consumo (m ³)	Kg Para (1 m ³)	Densidad (kg/m ³)
CP	0.0833	250	3000
Pumicita	0.0988	250	2530
Grava	0.4239	1084.7	2559
NS	0.0038	10	2660
CH	0.0000	0	2430
Agua	0.1900	190	1000
Aire	0.0001	0.0001	1
Total	0.8030		
Volumen de arena m ³			0.2001
Masa de arena kg			508.3

Para el proporcionamiento de concretos con agregados de cal y Pum se siguió la misma metodología ya descrita. Considerando la relación de agregados, se sustituyen los agregados de caliza por pumicita. Para la preparación de los concretos con formulación de mortero SM6 y SM10, relación de agregados 2:1 y 1:2, respectivamente, primero se calculó el proporcionamiento de agregados para caliza y después se sustituyó por agregados de pumicita.

Tabla 14.- Proporción volumétrica de material para preparar concreto con dos tipos de agregado

Material	Consumo (m ³)	Kg Para (1 m ³)	Densidad (kg/m ³)
CP	0.0833	250	3000
Pumicita	0.0988	250	2530
Grava	0.4239	1084.7	2559
NS	0.0056	15	2660
CH	0.0048	11.73	2430
Agua	0.1900	190	1000
Aire	0.0001	0.0001	1
Total	0.8030		
Volumen de arena (m ³)			0.2001
Masa de arena (kg)			508.3

Tabla 15.- Sustitución de agregado de caliza por pumicita de acuerdo con relación de agregado

Relación	Agregados		Agregado de caliza		Agregado de pumicita		Total (m ³)
	Volumen caliza (%)	Volumen pumicita (%)	Grueso (m ³)	Fino (m ³)	Grueso (m ³)	Fino (m ³)	
1:0	100	0	0.424	0.200	0.000	0.000	0.624
2:1	66	33	0.283	0.134	0.133	0.067	0.624

Para los concretos con relación agregado cal:pum 1:2, se siguió la misma metodología descrita anteriormente. El plastificante se utilizó en 1 a 3 % relativo al peso del agregado fino de pumicita monitoreando la fluidez y de 1 a 3 % en peso del agregado fino pumicita con el fin de solo agregar el agua de reacción para el ligante. El agua de saturación fue 5.5 % en peso para el agregado fino de caliza, 30 % para AF de pumicita. El agua de saturación fue 1.5 % en peso para el agregado grueso de caliza 50.9 % agregado grueso de pumicita [77]. El agregado grueso del concreto se dosificó en la misma relación que el AF de los morteros, de acuerdo con la relación de formulación correspondiente.

Comentado [O17]: Revisar esta parte, parece confusa. Se indica primeramente 5.5% para caliza y 30% para AF, luego se dice que es 1.5% para caliza y 50.9% para pumicita?

4.3 Técnicas de Caracterización

4.3.1 Resistencia a la compresión de Etapa 1

Se realizó una caracterización sistemática de la resistencia a la compresión de todas las formulaciones de la Etapa 1 para las fechas establecidas; 1, 3, 7, 14, 28, 90 y 180 días. Se aplicó una carga de compresión a las superficies planas de las muestras que estuvieron en contacto con el molde y se registró la carga máxima antes de su falla. Lo que permite establecer la resistencia de las pastas y evaluar su aplicación.

Para cada fecha de cada formulación se ensayaron 3 cubos y se reportó el promedio y desviación estándar. Se empleó una máquina hidráulica (Controls, modelo SERCOMP 7) con velocidad de carga de 250 N/s. Las dimensiones de los cubos se midieron con un vernier digital.

Después de los ensayos mecánicos, los residuos de pastas se sometieron a secado al vacío para evaporar el agua y detener las reacciones de hidratación. Estos residuos requirieron de adecuación para algunas técnicas de caracterización, se adecuó el tamaño de partícula mediante molienda manual en un mortero de acero y el polvo se tamizó para pasar la malla #100 y se almacenó en bolsas de plástico para su posterior caracterización.

Los resultados de resistencia mecánica fueron el factor determinante para la selección de formulaciones para las Etapas 2 y 3. Para algunas formulaciones selectas se usaron las técnicas de caracterización descritas a continuación.

4.3.2 Resistencia a la compresión de Etapa 2

Se realizó una caracterización sistemática de la RC de todas las formulaciones igual que en la etapa 1 hasta 90 días de curado. Para cada fecha se ensayaron 3 cubos para cada formulación y se reportó el promedio y desviación estándar de los 3 cubos ensayados. Se empleó la máquina hidráulica ya descrita, con las mismas condiciones de trabajo.

4.3.3 Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía por dispersión de energía

Con esta técnica se caracterizaron las microestructuras de pastas y la composición química de productos de reacción por EDS en un microscopio electrónico de barrido (Phillips, modelo XL-30 ESEM). La microestructura de las pastas permitió obtener

Comentado [O18]: Revisar acentuación de palabras

información sobre la composición en micro y macro escala, explicando comportamientos en la RC, composición química y mecanismos de reacción. Se usaron probetas cúbicas que no fueron sometidas a ensayos mecánicos; estas se secaron en una estufa de vacío y luego se montaron en resina epóxica. Posteriormente se desbastaron con lijas de SiC número de grano de 80 hasta 1200; luego se pulieron con pasta de diamante de 3 a 0.25 μm sobre un paño de terciopelo. Se utilizó metanol como lubricante para evitar la presencia de agua. Las muestras pulidas se limpiaron usando un baño de ultrasonido por 1 minuto sumergidas en metanol. Finalmente, las muestras se recubrieron con grafito para hacerlas conductoras en la columna del MEB. Las muestras preparadas se almacenaron en un desecador de tipo gabinete para evitar absorción de humedad.

4.3.4 Espectroscopía por infrarrojo

Comentado [O19]: Acentuar palabra

La técnica se empleó para identificar los grupos funcionales presentes en la estructura de los productos de reacción, obteniendo información de las vibraciones de los diferentes enlaces químicos. Las muestras fueron polvos de pastas de cemento, las cuales se molieron manualmente en un mortero de acero hasta pasar por la malla #100; se prepararon pastillas comprimidas, con relación 1:3 de muestra: KBr. Se empleó un espectrómetro NICOLET Avatar 320, con frecuencias desde 4000 a 400 cm^{-1} , 200 barridos y resolución espectral de 4 cm^{-1} .

4.3.5 Difracción de rayos X

Se analizaron muestras selectas curadas por 28 días después de los ensayos de compresión y secado para la determinación cualitativa de las fases resultantes, que permitió complementar la información de la microestructura y el proceso de activación del precursor Pum. Las condiciones de operación del difractor Philips, modelo X'Pert 3040 fueron: barrido de 7-80° 2 θ a una velocidad de 0.01°/s

La preparación de las muestras luego del secado involucró la molienda manualmente con un mortero de acero, hasta pasar por la malla #200.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan los resultados de la etapa 1. En Tabla 16 (curado en seco) y Tabla 17 (curado en húmedo) se presentan el promedio (3 probetas) y desviación estándar de los resultados de ensayos de resistencia a la compresión para curado en seco y sumergido en agua, respectivamente.

Comentado [O20]: Revisar posición de tablas; parecen fuera de su lugar.

Comentado [O21]: Algunos sistemas muestran desviación estándar > 7 hay alguna explicación para eso?

Comentado [O22]: Tabla se traslapa con el texto

Tabla 16. Resultados de resistencia a la compresión y desviación estándar de los sistemas de pastas curados en seco.

Sistema	Relación Molar CH:NS	Activante (%) NS	Resistencia a la compresión (MPa)								Desviación estándar										
			Tiempo en (días)								Tiempo en (días)										
			1	3	7	14	28	90	180	1	3	7	14	28	90	180					
100% CP											100% CP										
1	1	8	27.7	37.6	39.7	43.8	48.1	48.9	53.5	1.3	2.5	0.7	12.4	7.8	11.8	6.9					
75% CP											75% CP										
10	0.75	6	19.8	25.8	30.9	36.5	36.4	51.2	57.8	1.5	5.7	3.3	3.0	7.5	2.8	4.3					
11	1.25	6	20.2	24.1	27.2	29.7	31.6	44.3	58.0	0.5	2.4	1.3	2.5	3.2	5.3	2.0					
13	0.75	10	22.6	27.5	31.3	36.1	35.4	53.9	64.1	1.4	2.7	0.9	1.8	5.5	7.8	4.3					
2	1.25	10	27.7	27.2	42.0	36.2	43.6	47.2	59.9	1.3	1.5	3.4	0.2	4.1	15.7	10.0					
50% CP											50% CP										
12	1	4	13.2	17.1	21.8	27.3	32.8	42.5	45.5	0.8	1.8	1.9	4.2	3.5	6.6	6.4					
14	0.5	8	15.8	16.9	24.1	28.2	35.1	43.2	47.2	1.0	2.9	2.5	2.6	0.8	0.0	0.0					
6	1	8	14.8	16.5	27.1	32.1	38.5	47.7	26.6	0.7	1.6	0.5	1.5	2.2	9.8	6.0					
8	1.5	8	9.1	15.9	17.3	23.0	30.9	40.1	50.0	0.3	1.3	4.0	1.7	5.4	9.5	6.1					
7	1	12	21.1	23.4	34.5	43.7	38.8	66.6	64.2	0.8	5.1	1.6	1.4	1.7	6.1	6.4					
25% CP											25% CP										
15	0.75	6	2.4	7.9	12.2	17.5	21.1	24.7	24.5	0.1	0.8	0.9	1.3	0.9	2.0	6.7					
5	1.25	6	4.3	9.1	13.0	18.6	23.8	24.5	32.7	0.6	1.0	0.8	2.5	1.6	1.2	1.6					
3	0.75	10	3.7	7.5	12.7	16.6	18.7	26.2	21.8	0.3	0.4	0.7	2.0	1.1	1.4	4.7					
9	1.25	10	3.8	7.7	13.4	18.8	22.2	25.7	26.4	0.1	1.3	1.0	0.4	2.4	2.2	4.8					
0% CP											0% CP										
4	1	8	2.5	2.4	2.6	2.5	2.4	2.2	2.4	0.1	0.0	0.4	0.2	0.0	0.3	0.3					

5.1 Resistencia a la compresión Etapa 1

La Figura 4 presenta el desarrollo de la RC en función del tiempo de las formulaciones elaboradas en la Etapa 1 curadas en seco. Para una mejor visualización, los resultados se agrupan de acuerdo con el %Pum. Las gráficas incluyen resultados de un cemento de referencia 100 %CP y referencias de compósitos de CP-Pum sin activadores.

Tabla 17.-Resultados de resistencia a la compresión y desviación estándar de los sistemas de pastas curado sumergido en agua.

Sistema	Relación Molar NS:CH	Activante (%) NS	Resistencia a la compresión						Desviación estándar					
			Tiempo (días)						Tiempo (días)					
			3	7	14	28	90	180	3	7	14	28	90	180
			100% CP						100% CP					
1	1	8	31.4	35.8	43.7	40.4	46.6	46.9	8.2	2.8	1.0	8.4	8.5	6.2
			75% CP						75% CP					
10	0.75	6	25.1	29.5	33.7	33.6	47.2	42.1	1.4	0.9	2.0	4.7	0.5	2.3
11	1.25	6	26.9	28.1	33.8	36.3	43.0	47.8	1.8	1.5	2.0	3.4	3.7	2.8
13	0.75	10	23.5	26.7	28.5	29.5	32.7	45.0	4.2	6.2	7.4	5.8	3.6	5.4
2	1.25	10	26.0	31.0	34.2	30.0	40.6	43.7	0.2	0.8	5.0	2.7	1.2	9.0
			50% CP						50% CP					
12	1	4	16.5	22.5	24.2	32.8	37.2	41.8	2.0	2.2	1.7	4.0	3.4	0.9
14	0.5	8	18.1	19.8	25.7	30.9	35.8	43.2	0.5	3.4	0.8	2.3	5.5	5.2
6	1	8	17.7	23.6	29.6	37.7	38.6	46.9	4.2	4.6	4.1	6.7	3.2	8.1
8	1.5	8	16.3	21.3	23.4	30.6	36.1	34.4	1.4	1.5	4.8	4.4	4.2	5.4
7	1	12	25.4	29.2	35.8	41.3	48.3	52.4	2.0	0.8	3.5	2.0	11.0	10.9
			25% CP						25% CP					
15	0.75	6	7.2	11.7	18.4	17.7	22.4	23.2	1.6	0.4	4.7	1.3	1.7	2.4
5	1.25	6	9.4	13.7	17.9	20.7	23.9	28.5	1.2	0.7	1.8	1.8	1.4	2.8
3	0.75	10	6.8	12.4	17.1	19.8	22.7	53.4	1.0	1.3	1.9	0.9	0.6	3.1
9	1.25	10	8.4	12.6	17.1	20.9	24.4	27.1	0.4	0.8	0.5	2.4	1.4	2.1
			0% CP						0% CP					
4	1	8	2.2	2.2	2.4	2.5	2.8	2.6	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.3

La Figura 4 a) agrupa los resultados de las formulaciones con 25 % Pum, se incluye la resistencia del cemento de referencia 100 % CP. Este grupo presentó mayor resistencia a la compresión relativa a los demás grupos; a su vez, para la mayoría de las fechas, las formulaciones mostraron resistencias menores que la de referencia. Sin embargo, al comparar los Cem-Hi con el cemento de referencia CP-Pum sin activar, los CemHi registraron mejor resistencia mecánica que el CP-Pum en los primeros 14 días y después de 28 días; esto indicó un efecto favorable del ambiente de activación alcalina del Na_2SO_4 y $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Todas las formulaciones con 25 % Pum mostraron una tendencia hacia mayores valores de resistencia mecánica para tiempos posteriores, indicando que las reacciones de hidratación y formación de productos cementosos continua.

El aumento a 50 % Pum Figura 4 b) resultó en la reducción de la RC; sin embargo, se observó que la resistencia incrementó de manera general con el tiempo. Se notó que la mezcla 50-12-1 alcanzó una resistencia mecánica, mayor que 65 MPa, superior al cemento de

Comentado [O23]: En la figura la nomenclatura se expresa como CP-Pum no PC-Pum; homogenizar.

referencia 100 % CP después de 90 días; la misma formulación 50-12-1 alcanzó resistencias mayores que las pastas con 25 % Pum. En general, los CemHi presentaron un mejor desarrollo de resistencia mecánica comparada con los cementos compósitos CP-Pum sin Na_2SO_4 y $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Comentado [O24]: Incluir en la figura 4 (a) rotulo referente al sistema CP-Pum!

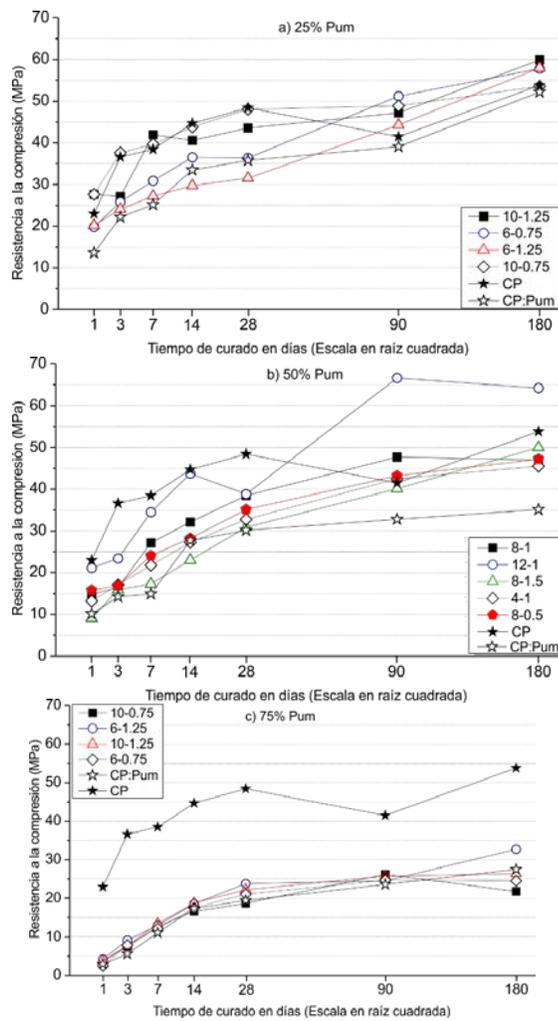


Figura 4.- Desarrollo de resistencia a la compresión en el tiempo curado en seco.

Finalmente, las pastas con 75 % Pum curadas en seco, Figura 4 c) mostraron los menores valores de resistencia mecánica relativo a los demás sistemas. Adicionalmente, entre las diferentes formulaciones se registraron valores similares en función del tiempo. Durante los primeros 28 días, los sistemas S11 (25-6-1.25), S2 (25-10-1.25) y S10 (25-6-0.75) presentaron resistencia mayor que 20 MPa similar a la reportada para el CP clase 20. Entre 28 y 180 días los sistemas incrementaron hasta en un 30 % la RC, indicando un efecto lento de los activantes en el desarrollo de la resistencia.

La Figura 5 presenta el desarrollo de la resistencia vs tiempo para las pastas de la Etapa 1 curadas bajo agua. En general, todos los sistemas mostraron menor RC que el cemento de referencia en fechas menores que 28 días, lo cual puede estar influenciado por la lenta reacción puzolánica del sistema, al observarse incremento de RC después de dicha fecha.

El conjunto de sistemas con 25 % Pum, Figura 5 a), mostró valores cercanos entre los CemHi durante los primeros 28 días; luego de 90 días, los CemHi alcanzaron valores de resistencia mecánica similares al de referencia 100 % CP, con la pasta 25-6-1.25 llegando a 35 y 48 MPa a 28 y 180 días. En general los CemHi alcanzaron mejores valores de resistencia mecánica que los cementos CP-Pum sin activar. La ganancia de resistencia en función del tiempo indicó hasta 180 días que la Pum y el CP continúan reaccionando y formando productos de reacción cementosos.

Las tendencias de resistencia mecánica del conjunto de sistemas con 50 % Pum, Figura 5 b), mostraron un patrón similar, con ganancia de resistencia en función del tiempo y una clara tendencia hacia mayores valores para tiempos más allá de 180 días. El sistema 50-12-1 nuevamente fue el que mostró las mejores propiedades mecánicas de entre todas las pastas de la Etapa 1, alcanzando 40 y 53 MPa después de 28 y 180 días. Finalmente, el conjunto de cementos con 75 %Pum, Figura 5 c), mostró un comportamiento similar al descrito para el curado en seco.

En general los CemHi estudiados mostraron buena reactividad, excelente desarrollo de resistencia mecánica y resistencia a la humedad (comportamiento hidráulico). Los resultados indican que el uso de 50 % de Pum es prometedor y en contraste con los reportes de la literatura [57, 58, 61], no se observó una reducción drástica de las propiedades mecánicas en comparación con el cemento puro, lo cual indicó un efecto favorable de los activadores Na_2SO_4 y $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Comentado [O25]: Se puede incluir alguna explicación del porque se lograron menores valores de RC?

Comentado [O26]: La figura lo refiere como CP-Pum; homogenizar

Comentado [O27]: Incluir referencias

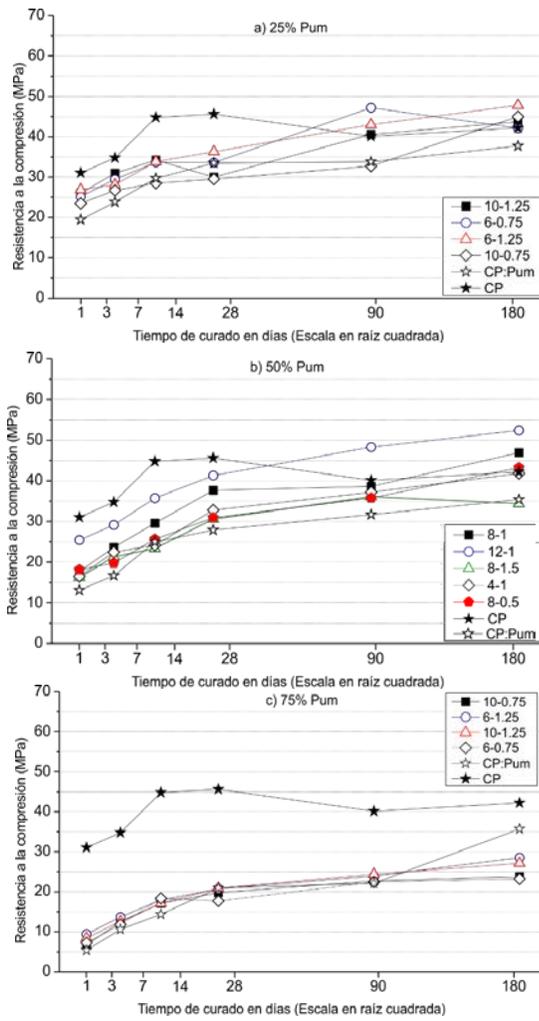


Figura 5.-Desarrollo de resistencia a la compresión en el tiempo curado sumergido en agua

5.1.1 Análisis Estadístico etapa 2. Metodología de Superficie de Respuesta

Para evaluar el ajuste del modelo de comportamiento del sistema, se usó el software STATISTICA® para identificar los efectos significativos y la influencia de los factores en la variable de respuesta de la experimentación, se analizó el diseño de superficie de respuesta por medio de un análisis de varianza (AV), utilizando los valores de RC registrados a 28 días de curado.

Para las pastas de la etapa 1 curadas en seco, los resultados de la Tabla 18 indican que solo el %Pum mostró una influencia significativa, con valor p de significancia menor que 0.05. Se observó que no hay efecto significativo cuadrático, ni interacción entre factores, obteniendo valor p mayores que 0.05.

Tabla 18.- Análisis de Varianza de resultados RC 28d de curado seco. Valor p

Factores y efectos	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrática	Prueba F	Valor p
1) Pum (L)	1450.66	1	1450.66	46.47	0.0001
Pum (Q)	90.71	1	90.71	2.906	0.1490
2) Activante (L)	22.92	1	22.92	0.734	0.4307
Activante (Q)	0.53	1	0.53	0.018	0.8984
3) Relación NS:CH(L)	0.09	1	0.09	0.003	0.9596
Relación NS:CH(Q)	9.36	1	9.36	0.210	0.6076
1L por 2L	28.01	1	28.01	0.873	0.3870
1L por 3L	1.04	1	1.04	0.033	0.8621
2L por 3L	23.98	1	23.98	0.768	0.4209
Error	156.1	5	31.22		
Total SS	1827.1	14			
R ² =0.91	Ra=0.76	L=Efecto lineal	Q=Efecto cuadrático		

Al observarse lo anterior, se determinó que un modelo de regresión lineal explica el comportamiento de la resistencia mecánica con base en los niveles que toman los factores; % Pum, Activante NS y Relación molar NS:CH.

En la Tabla 19 se muestran los términos del coeficiente, el valor de R² y Ra (Coeficiente de determinación), es la proporción de varianza total de las variables que se ajustan al modelo, se acercan más al valor recomendado R0.95. Se observó un efecto significativo del %Pum con p<0.05. El activador alcalino mostró un valor cercano a 0.05, lo cual indica

Comentado [O28]: Indicar si para este procedimiento se utilizó algún software?

Comentado [O29]: Que significado tiene la nomenclatura L y Q; referir en el pie de tabla

Comentado [O30]: Definir estos términos

posible efecto, pero no lo suficiente para tener influencia estadística. La relación NS:CH mostró $p > 0.05$ que demuestra nula significancia observada.

Tabla 19.- Coeficientes de modelo de regresión ajustado de pastas curado en seco.

	Coefficiente	Error Std	t(5)	p
Pum (L)	-0.32	0.033643	9.39221	0.000001
Activante (L)	0.84	0.420535	1.99092	0.071914
Relación NS:CH (L)	-1.50	3.364279	0.44497	0.664971

R²=0.89 Ra=0.86 L=Efecto lineal Q=Efecto cuadrático

La Figura 6 muestra la superficie de respuesta RC a 28 días curado en seco; de acuerdo con los valores que toman las variables activante NS y relación molar NS:CH, los datos se agruparon en términos de %Pum para la superficie de respuesta en tres gráficas.

Comentado [O31]: Procurar que la figura a la que se hace referencia este cercana al texto que la describe. Parece que la Fig. 6 está afuera de posición

La Figura 6 muestra en general los efectos del AV, a mayores %Pum, la RC disminuye, siendo el efecto significativo lineal. La tendencia del modelo de la superficie de respuesta aumenta ligeramente, a mayores contenidos de % de activante NS, así como una ligera influencia de la relación molar NS:CH hacia valores superiores, sin interacción entre factores, ni efectos cuadráticos al no mostrar curvaturas, acorde con el AV.

Para 25 %Pum (Figura 6 a) se observó que la RC presenta tendencia a aumentar hacia valores mayores de %NS y relación molar NS:CH. Se notaron valores mayores que 40 MPa a partir de 8 % de NS y cualquier valor mayor que 0.25 relación molar NS:CH, aumentando ligeramente la RC para valores mayores a 1 NS:CH.

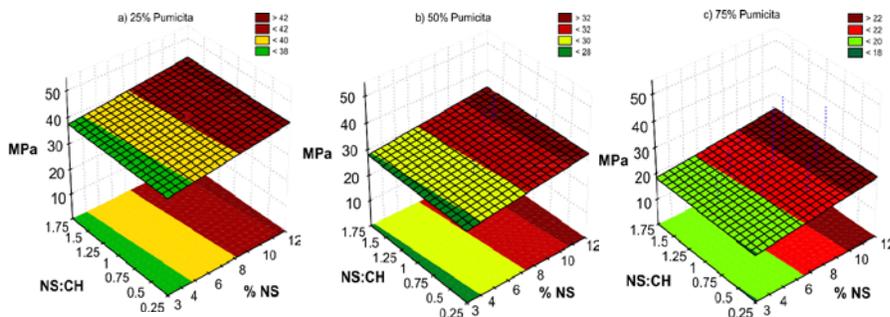


Figura 6.- Superficie de Respuesta en MPa 28d curado en seco de factores %NS y NS:CH

Para 50 %Pum (Figura 6 b), la resistencia mecánica mostró tendencia a aumentar hasta valores mayores que 30 MPa para NS > 7 % y valores relación molar NS:CH mayores que 0.25; la relación molar NS:CH no mostró gran influencia acorde con el análisis estadístico.

Para 75 %Pum (La Figura 6 c) se notó una resistencia mecánica mayor que 20 MPa para %NS > 6 %, con una influencia despreciable de la relación molar NS:CH.

El modelamiento de la superficie de respuesta es acorde con los resultados del AV y sus coeficientes del modelo de regresión lineal, sugiriendo explorar hacia valores mayores de activante NS y que la influencia de la relación molar NS:CH es despreciable. El análisis estadístico sugiere que para obtener mayor valor de RC, la disminución del %Pum tendrá efecto significativo, el aumento del %NS tiende a mejorar la resistencia mecánica, sin la necesidad de agregar grandes cantidades de CH a las formulaciones.

El análisis estadístico AV para las pastas curadas bajo agua por 28 días se muestra en la Tabla 20. Los resultados indicaron que hay un efecto lineal que influye significativamente, el %Pum con valor p de significancia observada < 0.05. Se observó que no hubo efecto significativo cuadrático, ni interacción entre factores, obteniendo valor p mayores que 0.05. Por otro lado, el % Pum como único efecto significativo es lineal, a su vez, el valor de Ra no se ajusta a los valores recomendados, por lo cual se encontró que un modelo cuadrático explica estadísticamente mejor el comportamiento de la superficie de respuesta.

Tabla 20.- Análisis de Varianza de resultados RC 28 d de curado sumergido. Valor p

Factores y efectos	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrática	Prueba F	Valor p
1) Pum (L)	993.90	1	993.90	25.17	0.004
Pum (Q)	130.70	1	130.70	3.31	0.128
2) Activante (L)	4.95	1	4.95	0.13	0.737
Activante (Q)	2.50	1	2.50	0.06	0.8111
3) Relación NS:CH(L)	2.84	1	2.84	0.07	0.799
Relación NS:CH(Q)	13.40	1	13.40	0.34	0.585
1L por 2L	20.03	1	20.03	0.51	0.508
1L por 3L	0.10	1	0.10	0.00	0.961
2L por 3L	2.10	1	2.10	0.05	0.827
Error	197.47	5	39.49		
Total SS	1495.50	14			

R²=0.87 Ra=0.63 L=Efecto lineal Q=Efecto cuadrático

Comentado [O32]: con

Comentado [.33R32]:

Comentado [O34]: físicamente eso qué significado tiene?

Comentado [O35]: Porque si no hay efecto significativo cuadrático, un modelo cuadrático explica mejor el comportamiento de la superficie de respuesta?

Comentado [O36]: La fig 6 se traslapa con la tabla 20. Favor de corregir.

En la Tabla 21 se muestran los términos de los coeficientes de regresión, el valor de $R_a=76$ indicó que el 76 % de la variabilidad de los datos, se explica y se aproxima al valor recomendado $R_a=0.70$. Se ignoran los efectos cuadráticos de %NS y relación molar NS:CH, al no presentar influencia sobre la variable de respuesta en el AV. El %Pum presentó efecto cuadrático estadísticamente significativo con valor p menor a 0.05.

Tabla 21.- Coeficientes de modelo de regresión ajustado de pastas curad bajo agua

Factores y efectos	Coefficiente	Error Std	t(5)	p
Pum (L)	0.20	0.18	1.09	0.2995
Pum (Q)	-0.01	0.002	-2.99	0.0136
Activante (L)	0.28	0.64	0.44	0.6723
Relación NS:CH (L)	1.69	5.11	0.33	0.7482

$R^2=0.83$ $R_a=0.76$ L=Efecto lineal Q=Efecto cuadrático

Comentado [O37]: Parece que la tabla esta fuera de su lugar.

Comentado [O38]: Definir nomenclatura (L y Q)

La Figura 7 muestra la superficie de respuesta (resistencia a la compresión) de 28 días de curado bajo agua; los resultados son similares a los reportados para el curado en seco. Sin embargo, para ilustrar el efecto cuadrático del %Pum, se graficó la superficie de respuesta de acuerdo con los valores que toman las variables %Pum y %NS para una relación molar NS:CH de 1.

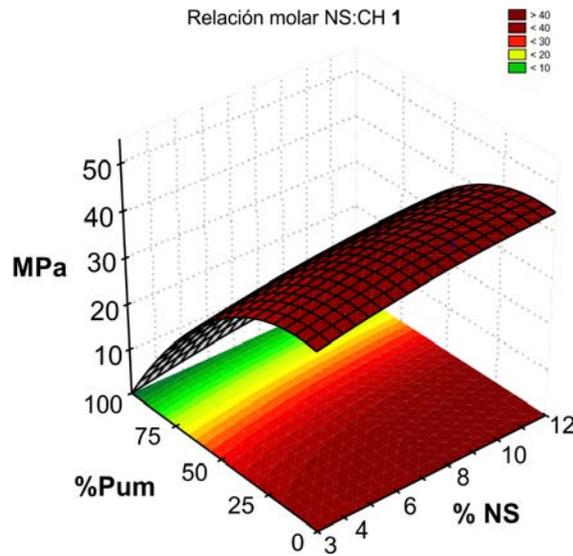


Figura 7.- Superficie de Respuesta en MPa 28d curado sumergido de factores %NS y NS:CH

En la Figura 7 se observó que la resistencia mecánica tendió a incrementar al reducir el %Pum, con poca interacción del factor %NS; la resistencia mecánica aumentó muy ligeramente hacia valores mayores %NS. La Superficie de Respuesta mostró que el punto máximo de resistencia es para %Pum entre 0 y 25 % (el análisis para 180 días podría dar respuesta diferente, al continuar la reacción puzolánica). El usar solo CP y activantes redujo la resistencia mecánica según el efecto cuadrático de %Pum observado como la curvatura de los resultados de la gráfica (esto se comprobó experimentalmente, ver Tabla 16y Tabla 17). La explicación de dicha reducción de las propiedades mecánicas no se tiene clara; sin embargo, podría asociarse a retraso en los procesos de hidratación de las fases anhidras del CP o modificación en la morfología y/o volumen de los sulfoaluminatos de calcio formados; dicha explicación rebasa los alcances de esta investigación.

Comentado [O39]: Discutir brevemente la razón de esta reducción

De acuerdo con lo observado, para aumentar las propiedades mecánicas a 28 días, el %Pum tiene un gran efecto estadístico y es necesario usar activantes a pesar de no aparecer como un efecto significativo; la relación molar estadísticamente no mostró gran influencia, por lo que se podría prescindir de agregar CH en relación con el NS; sin embargo, sería necesario realizar la experimentación correspondiente.

Comentado [O40]: Hasta 28 días el efecto de los activantes parece poco significativo, pero se evaluó el efecto a 180 días?

Comentado [O41]: Corregir

Las observaciones anteriores indican que para formulaciones curadas en húmedo, con % Pum < 65 %, 3-12 NS y relación molar NS:CS 1, permitirían obtener valores de resistencia mecánica mayores que 30 MPa a 28 días. El curado en seco mostró un patrón de manera lineal similar, para formulaciones con %Pum desde 50 % de Pum, activante %NS 4-12 % y relación molar de 0-2 NS:CH. El uso de la MSR permitió aproximarse a los valores óptimos de RC, resultando la mayor influencia con mayor porcentaje de contenido de CP, similar al estudio realizado por Sneff *et al.* [78] donde un cemento elaborado con 30 % de arcilla calcinada y 70 % CP, registró hasta ~ 50 MPa a 28 días de curado en seco. Existen pocos estudios que utilizan la MSR, y su uso en este proyecto aporta los valores de precursor y activantes que optimizan la RC que no se encuentran en la literatura.

Comentado [O42]: Revisar redacción

5.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Micrografías

En el análisis microestructural se caracterizaron muestras selectas curadas por 28 días de los sistemas S6 (50-8-1) y S12 (50-4-1). Las imágenes se obtuvieron mediante electrones retrodispersados, que permiten observar un contraste químico, en el que las zonas de bajo

número atómico promedio tienden a verse más oscuras y las de alto número atómico promedio se ven más brillantes. Adicionalmente se presentan el espectro de dispersión de energía que evidencia la naturaleza química de los componentes microestructurales.

La Figura 8 presenta las micrografías del sistema S6 (50-8-1). Se observó una matriz cementosa densa formada de productos de reacción, en la que se notaron partículas de Pum y CP parcial y totalmente reaccionadas. En las micrografías a) y b) se notó baja macro

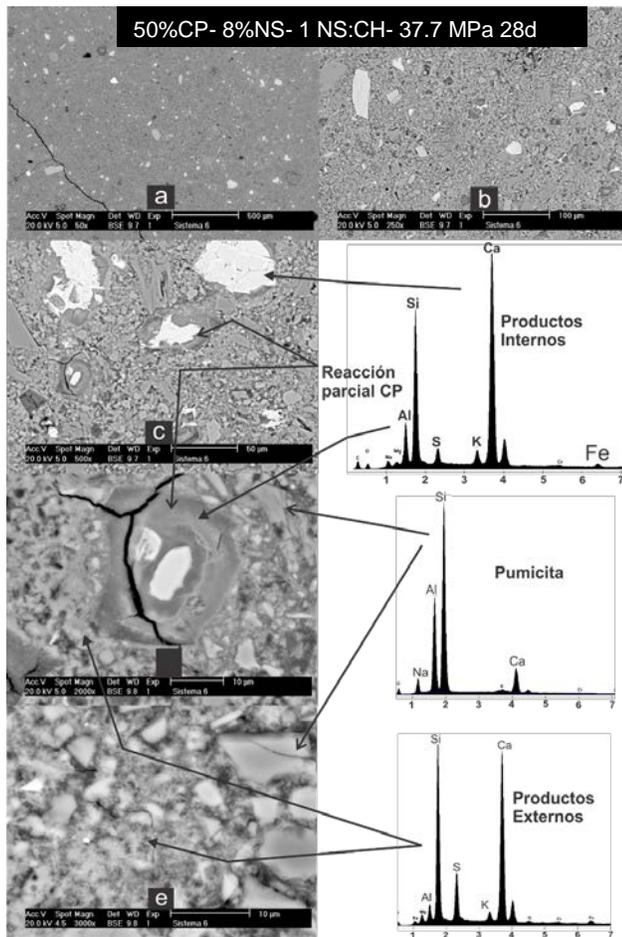


Figura 8.- Micrografías de sistema S6 a 28 días de curado húmedo

porosidad dispersa (zonas negras), esto es congruente con la resistencia a la compresión registrada de 37.7 MPa a 28 días de curado.

Las partículas de CP sin reaccionar se notaron distribuidas homogéneamente en la matriz y pueden identificarse por la tonalidad más brillante debido al contenido de Fe (alto número atómico) y la ausencia de H₂ (bajo número atómico).

La matriz de productos de reacción se observa de tonalidad gris menos brillante que el CP sin reaccionar, dado que incorpora H₂O en la estructura, lo cual reduce el número atómico promedio y por ende la brillantez. En las Figura 8 c), d) y e) se observó que existe microporosidad homogéneamente distribuida en la matriz de productos de reacción. Las partículas de CP mostraron anillos de reacción con distintas tonalidades (Productos internos), lo que sugiere, por un lado, que las reacciones del CP han continuado por un proceso en estado sólido y, por otro lado, que durante el proceso de reacción se forman productos de diferente composición química o quizá de diferente porosidad. Figura 8e) muestra una magnificación de los productos de reacción formados en los espacios inicialmente ocupados por el agua (Productos externos); pudo notarse la distribución de éstos y la porosidad muy fina. Las partículas de Pum no mostraron anillos de reacción, indicando que estas han reaccionado por un mecanismo de disolución y precipitación de productos de reacción cementosos.

La Figura 9 presenta las micrografías del sistema S12 (50-4-1). Las características generales fueron similares a las descritas para la Figura 8. Se observó en la muestra S12 una mayor cantidad de porosidad relativo a la muestra S6, lo que fue la posible causa de la menor resistencia a la compresión de 32.8 MPa. El anillo de productos de reacción en la partícula de CP en la Figura 9 d) mostró estar rodeado de una matriz cementosa relativamente densa respecto al anillo de reacción de la Figura 8 d). A mayor magnificación, en la Figura 9 e) se observa que la matriz cementosa es densa y formada por productos de reacción con poros pequeños y distribuidos.

Comentado [O43]: Revisar información de la etiqueta en la micrografía, la resistencia a la compresión fue similar que para el sistema S6 (37.7 MPa)? Identificar zonas dentro de las microestructuras y preferentemente incluir espectros de EDS.

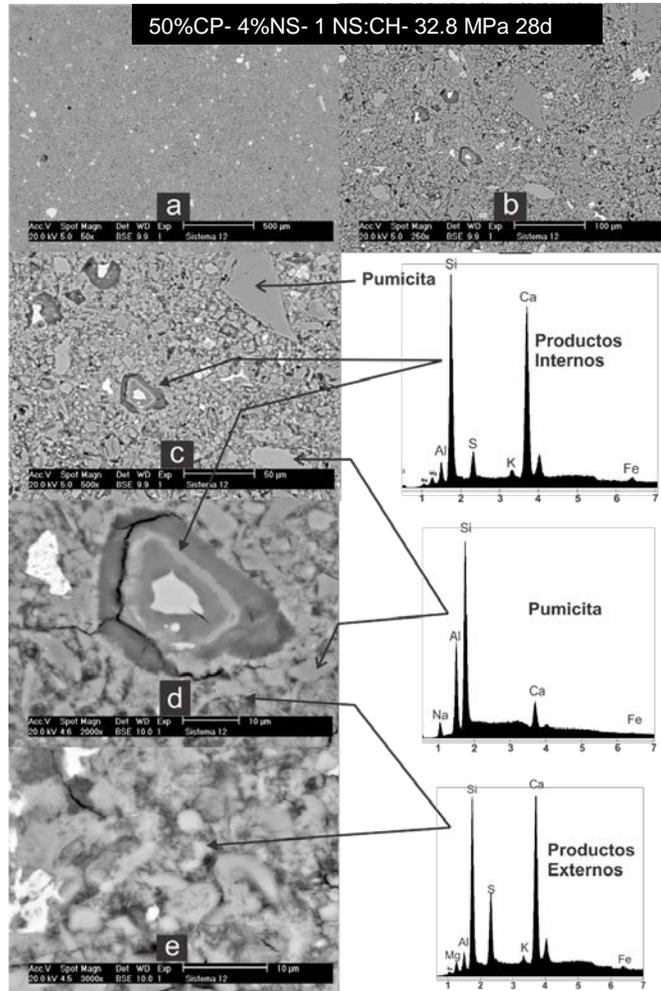


Figura 9.- Micrografías de sistema S12 a 28 días de curado húmedo

Composición química de los productos de reacción

El análisis de la composición química de los productos de reacción se realizó mediante EDS. Para cada muestra se tomaron 63 análisis puntuales, el tiempo de adquisición fue de 50 s.

Las muestras analizadas fueron los sistemas S5 (75-6-1.25), S6 (50-8-1), S9 (75-10-1.25) y S12 (50-4-1) curadas por 28 días, por presentar mayor RC. Los análisis se clasificaron en 3 grupos:

- Productos internos (**PI**), observados como anillos de CP total y parcialmente reaccionados por el mecanismo en estado sólido, con diferentes tonalidades de grises.
- Los productos externos (**PE**), que conforman la matriz cementosa y rodean las partículas de CP (PE-CP) y Pum (PE-Pum); estos se formaron en los espacios que inicialmente fueron ocupados por el agua de mezcla.

La selección de las zonas para realizar el análisis puntual se hizo con precaución de seleccionar anillos de reacción lo suficientemente anchos (mayores que 4 micrones) para no incluir información del volumen de excitación a partir de otras zonas distintas a las de interés.

Cabe destacar que el microscopio con el que se realizó el análisis químico puntual es de baja resolución, por lo que el volumen de excitación es grande y al recolectar datos se pueden incluir productos de reacción que no se ven en la imagen, al momento de incidir el haz de electrones. Se espera heterogeneidad química de los productos de reacción, por factores como volumen de excitación de haz de electrones, proporción, composición de activante y composición de materias primas.

Los resultados de composición química se presentan en diagramas ternarios de composición Ca-Si-Al o Ca-S-Al, empleando los porcentajes atómicos normalizados a 100 %. Adicionalmente la Tabla 22 y Tabla 23 muestran las relaciones atómicas promedio calculadas del análisis de PE y PI. En los triángulos de composición se incluyó la composición química obtenida para partículas de pumicita, que se ubicó en una región cercana al vértice del Si y con bajos contenidos de Ca y Al, en concordancia con la composición química determinada por FRX (Tabla 5).

Adicionalmente, es posible agregar artificialmente las composiciones de otras fases; por ejemplo, las composiciones del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaSO_4 se pueden ubicar en el vértice del Ca, dado que no contiene Al ni Si. Similarmente, en los triángulos de composición Ca-S-Al se pueden ubicar las composiciones teóricas de la etringita (AFm) o el monosulfato (AFt).

La Figura 10 presenta resultados para las pastas S9 (75-10-1.25) y S12 (50-4-1). Los datos de PE-Pum, PE-PC y PI mostraron dispersión a lo largo de una línea que une los vértices de Ca y Si en general con muy bajos contenidos de Al menores que 40 %.

La dispersión de los datos entre la zona de la composición de la Pum y el vértice del Ca sugieren que los productos de reacción formados son una mezcla de Pum y compuestos de Ca. En esa misma zona se puede ubicar la composición química de los productos de reacción tipo C-S-H [79] formados por el cemento Pórtland. Así, la dispersión indica que la matriz de productos cementosos es de composición variable, formada por una mezcla de C-S-H, silicoaluminatos y compuestos de Ca (Ca(OH)_2 o CaSO_4).

En Figura 10 a) el sistema S9 los PE-Pum con relación $\text{Al/Ca}=0.65$ y $\text{Si/Ca}=2.73$ aparecieron con sesgo hacia la composición de la Pum, mientras que los PE-CP aparecieron más sesgados hacia el vértice del Ca con relación $\text{Al/Ca}=0.34$ y $\text{Si/Ca}=1.29$; estos últimos mostraron composición química similar a los PI con $\text{Al/Ca}=0.22$ y $\text{Si/Ca}=1.05$. Esto indica que los productos formados con altos contenidos de Pum (75 %Pum) tienen altos contenidos de Si, por la abundancia de la pumicita.

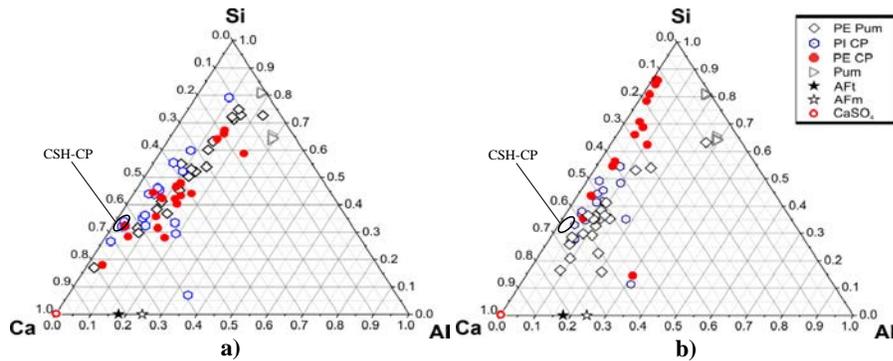


Figura 10.-Composición química de productos de reacción de a) S9 (75-10-1.25) y b) S12 (50-4-1)

Tabla 22. Valores promedio normalizados de relaciones atómicas por EDS curado a 28 días.

Sistema	Si/Ca			Al/Ca			S/Ca		
	PI-CP	PE-Pum	PE-CP	PI-CP	PE-Pum	PE-CP	PI-CP	PE-Pum	PE-CP
S9	1.05	2.73	1.29	0.22	0.65	0.34	0.22	0.20	0.27
75-10-1.25 σ	1.43	3.29	1.05	0.21	0.93	0.31	0.31	0.31	0.15
S12	0.72	0.92	0.72	0.17	0.32	0.17	0.13	0.09	0.16
50-4-1 σ	0.35	1.72	2.27	0.14	0.54	0.14	0.10	0.07	0.14

σ = Desviación estándar

Para el sistema S12 (50-4-1) los productos PE-Pum mostraron en la Figura 10 b) un desplazamiento relativo a los del sistema S9, con Al/Ca=0.32 y Si/Ca=0.92; esto sugiere que al disminuir el contenido de Pum se redujo el contenido de Si en los productos de reacción. Al reducir el %Pum se observó que los productos de reacción tuvieron menor contenido de Al. En general los resultados indican la formación de productos que podrían incluir C-S-H y C-A-S-H, pero de naturaleza primordialmente amorfa, dado que no se detectaron por DRX.

La Figura 11 a) y b) presenta los resultados de EDS de las pastas cementantes S9 (75-10-1.25) y S12 (50-4-1), respectivamente en triángulo de composición Ca-S-Al. Se incluyen también las composiciones de AFm $C_3A \cdot C\hat{S} \cdot 1H$ ($3CaO[(Al,Fe)_2 O_3] \cdot 3CaSO_4$) y AFt $C_3A \cdot 3C\hat{S} \cdot 32H$ ($3CaO[(Al,Fe)_2 O_3] \cdot CaSO_4$).

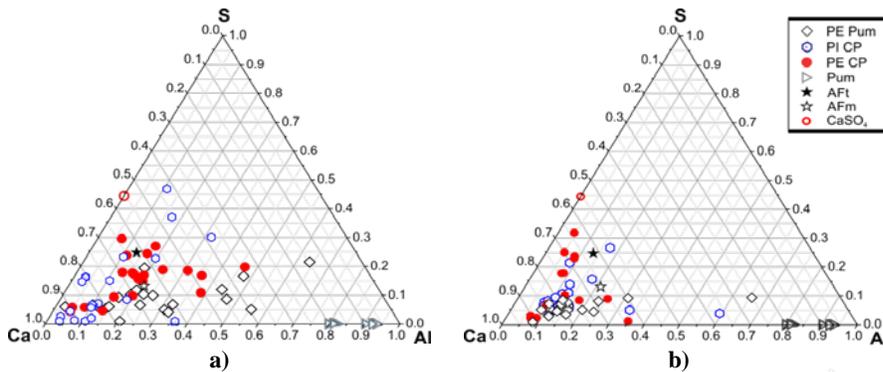


Figura 11.- Composición química de productos de reacción de a) S9 (75-10-1.25) y b) S12 (50-4-1)

La mayoría de los análisis, se ubican dispersos pero cercanos al vértice del Ca, similar a lo reportado para cementos Portland [79], se observó un sesgo hacia los valores de composición de AFt o AFm en ambos sistemas. Lo anterior sugiere que los productos de la

Comentado [O44]: Revisar que la figura 11 este colocada en seguida del texto que la describe. En ningún lado se observan las figuras 11 c) y d)

Comentado [O45]: Especificar en el texto la fórmula general de las fases AFm y AFt para saber la naturaleza de los compuestos a los que se hace referencia.

AA tienen composición que incluye C-S-H y sulfoaluminatos de calcio, en este caso etringita, de acuerdo con los resultados de DRX. Se observaron algunos PE de Pum ubicados hacia la zona del Al, donde se encontraron los análisis de la Pum sin reaccionar, se atribuyeron a la detección de pumicita en el volumen de excitación de electrones.

La Figura 12 presenta resultados de EDS de las pastas cementantes S5 (75-6-1.25) S6 (50-8-1) en el diagrama Ca-Si-Al los datos de PE-Pum, PE-PC y PI mostraron dispersión a lo largo de una línea que une los vértices de Ca y Si en general mostraron patrones similares de composición química, como se describió para los sistemas S9 y S12 de la Figura 10. Solo el sistema 6 mostró en la Figura 12 b) una ligera diferencia respecto de S12, se observó que la mayoría de los PE-CP aparecieron más agrupados hacia el vértice del Ca, cercanos a la zona típica del C-S-H, se observó de manera similar para lo PI-CP a excepción de un análisis cercano a la composición de la Pum. Esta diferencia y mayor agrupamiento se le puede atribuir al mayor contenido de activante en la formulación.

Comentado [O46]: Se puede explicar el efecto ocasionado por el activante a nivel estructural que ocasionó ese agrupamiento?

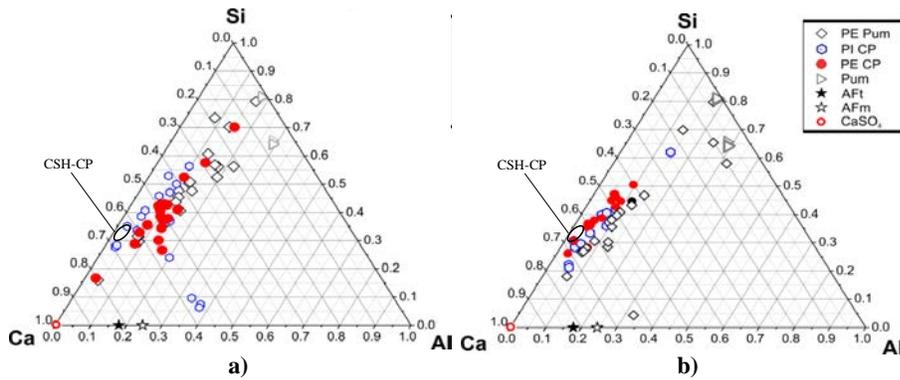


Figura 12.- Composición química de productos de reacción de a) S5 (75-6-1.25) y b) s6 (50-8-1)

Tabla 23.- Valores promedio normalizados de relaciones atómicas por EDS curado a 28 días.

Sistema	Si/Ca			Al/Ca			S/Ca		
	PI-CP	PE-Pum	PE-CP	PI-CP	PE-Pum	PE-CP	PI-CP	PE-Pum	PE-CP
S5	0.72	2.39	1.00	0.23	0.57	0.25	0.33	0.28	5.14
75-10-1.25 σ	0.39	4.19	0.95	0.20	0.88	0.20	0.28	0.24	8.15
S6	2.73	0.77	0.74	0.78	0.11	0.14	0.21	0.11	0.18
50-4-1 σ	5.77	0.27	0.64	1.38	0.06	0.16	0.21	0.09	0.15

σ = Desviación estándar

En el triángulo de composición Ca-S-Al la Figura 13 muestra los resultados del microanálisis del sistema S5 (75-6-1.25) y S6 (50-8-1), con patrón similar a los sistemas de la Figura 11. Se observó una menor dispersión de PE de CP en el sistema con mayor cantidad de activante como se muestra en Figura 13 b). La mayor diferencia se encontró en productos formados con altos contenidos de Pum (75 %Pum) tienen altos contenidos de Si y presentaron mayor dispersión respecto a aquellos con menor contenido.

Comentado [O47]: Revisar nomenclatura. Parece que la figura esta sobre el texto.

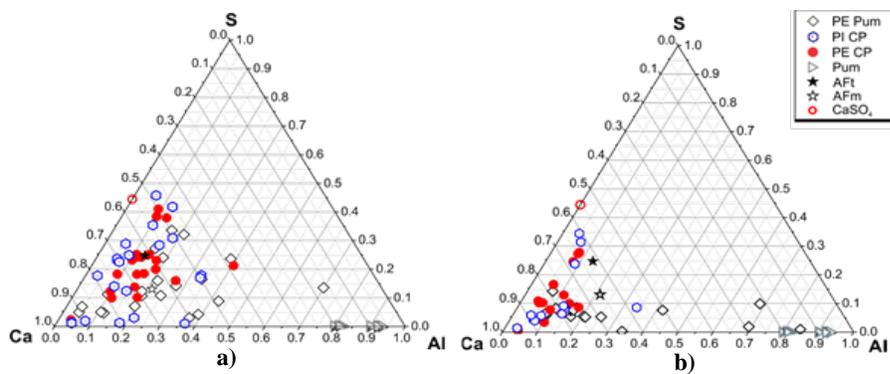


Figura 13.-Composición química de productos de reacción de a) S5(75-6-1.25) y b) S6 (50-8-1)

5.3 Espectroscopía por IR

La técnica se empleó para caracterizar la estructura atómica de los sistemas S5 (75-6-1.25), S6 (50-8-1), S9 (75-10-1.25) y S12 (50-4-1), los espectros se presentan en la Figura 14 y Figura 15 para 28 días; la Tabla 24 lista la asignación de las diferentes bandas de vibración a posibles grupos funcionales presentes en las pastas.

Comentado [O48]: Colocar tabla 24 antes de explicación de los espectros de IR.

Tabla 24.- Asignación de las bandas de vibración observadas

Espectro	S5 75-6-1.25		S9 75-10-1.2		S6 50-8-1		S12 50-4-1		Asignación
	14 días	28 días	14 días	28 días	14 días	28 días	14 días	28 días	
Banda	Frecuencia		Frecuencia		Frecuencia		Frecuencia		
MPa	18.36	23.8	17.10	20.90	29.58	37.66	24.20	32.80	
z	-	-	-	-	3643	3639	3642	3650	τ OH [80]
a	3437	3446	3444	3447	3435	3436	3436	3439	τ O-H [80]
y	-	-	-	-	2518	2516	2519	2518	C-O[81]
x	-	1797	-	-	1798	-	1802	1799	C-O [81]
b	1648	1642	1653	1653	1642	1652	1652	1652	δ H-O-H [80]
c	1451	1444	1426	1435	1436	1422	1426	1427	τ C-O [80]
w	1114	1093	1099	1098	1108	1098	1101	1105	τ Si-O[82]
d	970	993	991	994	981	973	976	973	τ C-S-H [83]
e	877	876	876	876	875	877	874	874	δ Si-O-Al [84]
v	790	782	779	778	793	755	790	792	δ Si-O[85]
f	742	714	713	715	713	715	714	714	δ Si-O[85]

En ambas Figura 14 y Figura 15 se observaron las principales bandas de vibración similares a la hidratación del CP. Se observó una pequeña señal cerca de 3640 cm^{-1} en los espectros S6 y S12 correspondientes a enlaces OH [80] que pueden derivar de la reacción del CP o del activador usado; dicha señal se observó muy débil en los espectros de S5 y S9; el mayor contenido de CP en S6 y S12 es quizá el motivo de la diferencia.

La banda etiquetada como c $1422\text{-}1451\text{ cm}^{-1}$, se asigna a la presencia de grupos C-O en forma de carbonatos [81], evidencia de la carbonatación del C-S-H por exposición de las muestras al aire [80]; adicionalmente, el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ usado como aditivo y formado por la hidratación del CP, es también propenso a la carbonatación. Se observó una intensa banda de absorción etiquetada como d a aproximadamente en $970\text{ - }973\text{ cm}^{-1}$ para ambos conjuntos de espectros, esta es típica de tensión asimétrica de los enlaces Si-O de un gel C-S-H, lo que confirma la formación de tales compuestos cementosos, derivada de la hidratación de las

Comentado [O49]: La banda C-O parece más intensa en los sistemas con más CP; hay alguna explicación para esto?

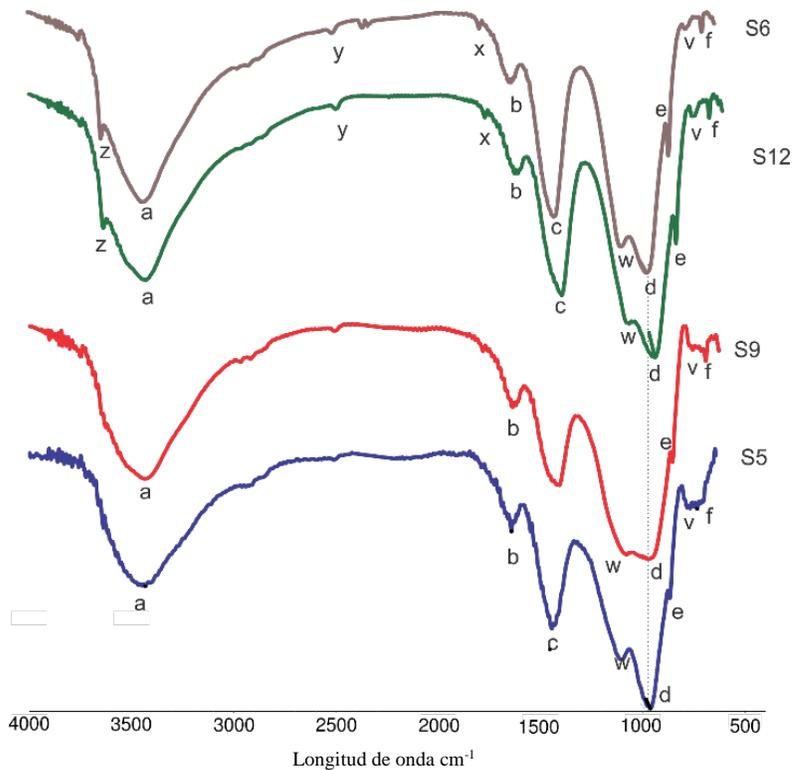


Figura 14.-Espectros IR a 14 días de curado para las formulaciones S5, S6, S9 y S12.

fases de silicatos cálcicos[82] o de las reacciones de la Pum, en concordancia con las propiedades mecánicas observadas.

La banda d en Figura 14 presentó un hombro (w) a 14 días entre 1070-1100 cm^{-1} que se atribuye a la presencia de silicatos de calcio hidratados como C-S-H con inserciones de Al o gel N-A-S-H [82], los cuales son posiblemente formados por la reacción de la Pum en el medio alcalino.

Para 28 días la Figura 15 presenta las pastas S6 y S12 con mayor contenido de CP, se observó un desplazamiento de la banda d hacia frecuencias menores, haciéndose más aguda e intensa, esto se asocia a la formación de C-S-H a partir del CP. En contraste, los sistemas

Comentado [O50]: Hay posibilidad de incluir como referencia en las figuras los espectros de IR de las materias primas CP y Pum anhidras?

Esto podría resaltar mejor los cambios en las bandas después del proceso de hidratación

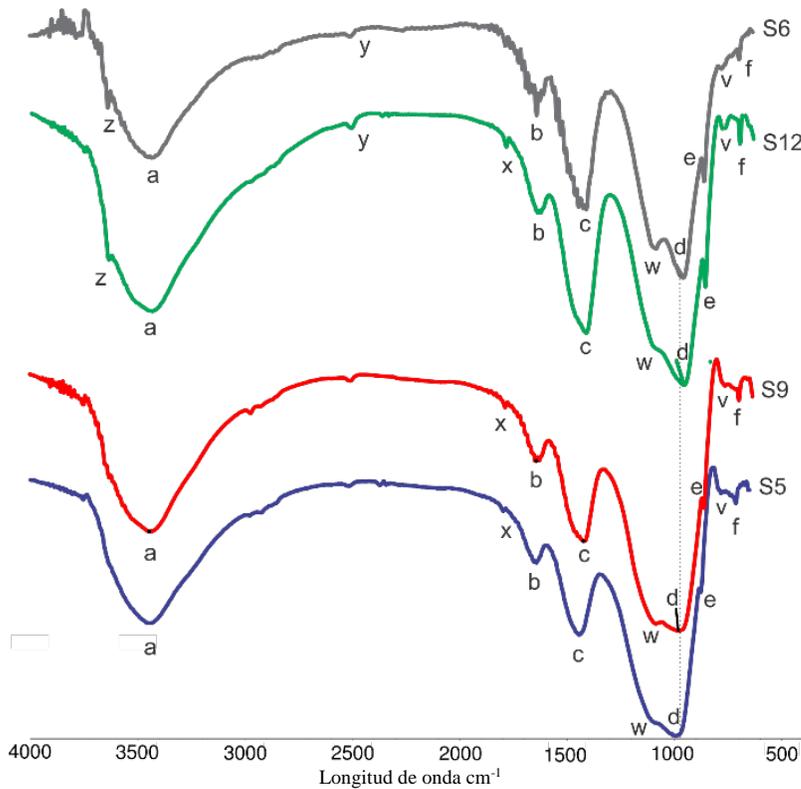


Figura 15. Espectros IR a 28 días de curado para las formulaciones S5, S6, S9 y S12.

S5 y S9 con menor contenido de CP y mayor contenido de Pum, mostraron una separación más clara entre las bandas d y w, lo que podría deberse a la contribución de la Pum con la formación de productos de reacción que incluyen aluminio.

La banda e, $874-877\text{ cm}^{-1}$, corresponde a estructuras tridimensionales de aluminosilicatos [84, 85], que podrían derivar del entrecruzamiento de los geles C-S-H o derivar de la estructura de la Pum.

La banda a alrededor de 3400 cm^{-1} se debe a la presencia de agua en la estructura de los productos de hidratación formados [80]; cabe notar que las muestras caracterizadas se secaron previamente y la presencia de agua libre se espera como nula.

Comentado [O51]: Revisar, en la tabla 24, la banda corresponde a los enlaces Si-O no a Si-O-Al característicos de los aluminosilicatos

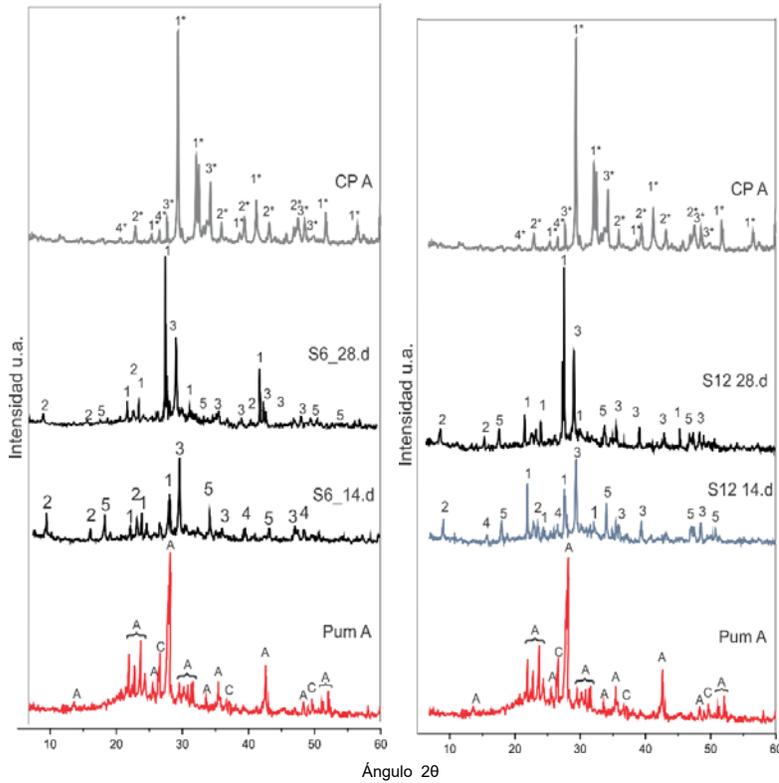
5.4 Difracción de Rayos X

Las Figura 16 y Figura 17 presentan los resultados de los patrones de DRX de los sistemas S5 (75-6-1.25), S6 (50-8-1), S9 (75-10-1.25) y S12 (50-4-1) para 14 y 28 días de curado. Se agregaron los espectros de CP y Pum como referencia. Las fases principales detectadas para todos los sistemas fueron, albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) AFt $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CS} \cdot 32\text{H}$ ($3\text{CaO}[(\text{Al},\text{Fe})_2\text{O}_3] \cdot \text{CaSO}_4$), calcita (CaCO_3) y cuarzo (SiO_2). La formación de etringita se debe a la hidratación de los aluminatos y ferroaluminatos en presencia del CaSO_4 que conlleva el CP y el formado por la reacción $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{NaOH}$ [83]. Adicionalmente, la AFt puede formarse por la participación de la Pum en las reacciones en presencia del medio alcalino y del CaSO_4 [47]. Se notó en Figura 16 que la reflexión de AFt

Comentado [O52]: El yeso es una fase adicional contenida en el CP que no se visualiza en los patrones de DRX.

Comentado [O53]: Especificar en el texto la fórmula general de las fases AFm y AFt para saber la naturaleza de los compuestos a los que se hace referencia.

Comentado [O54]: Porque no se observa en los patrones de DRX?



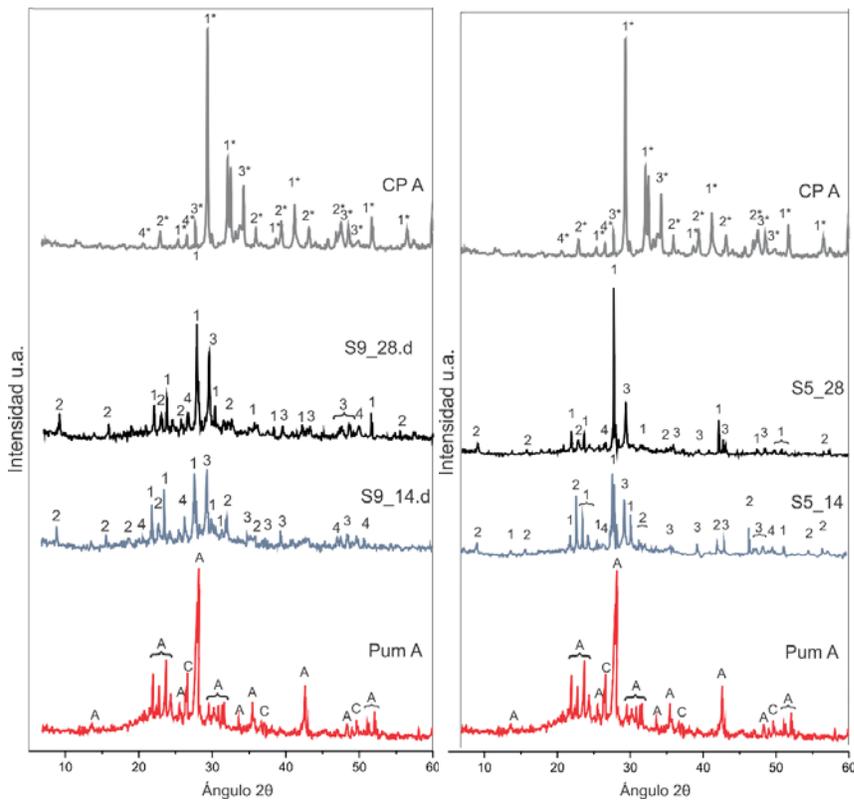
- 1.- Albita 2.- Etringita 3.- Calcita 4.- Cuarzo 5.- Portlandita 1*.- Alita
- 2*.- Calcita 3*.- Carbonato de Sodio 4*.- Cuarzo A.- Albita C.- Cuarzo

Figura 16.- Espectro de Patrón de difracción de S6 (50-8-1) y S12 (50-4-1)

fue mayor en S6 que en S12, lo que denota que la cantidad de activante en la formulación es relevante para la hidratación de aluminatos [82]. Es importante notar que la AFt es una fase que aporta a las propiedades mecánicas.

Se notó una diferencia significativa entre las formulaciones S5 y S9 (Figura 17) con respecto a S6 y S12 (Figura 16); las formulaciones con mayor contenido de CP mostraron la presencia de Portlandita, que se forma como subproducto de la hidratación de los silicatos de calcio. Se observó en S12 (Figura 16) que la intensidad de la reflexión de la portlandita se redujo entre 14 y 28 días, lo que puede deberse a al menos tres factores: la reacción

Comentado [O55]: La figura esta encima del texto favor de acomodar



1.- Albita 2.- Etringita 3.-Calcita 4.-Cuarzo 1*.- Alita
 2*.-Calcita 3*.-Carbonato de Sodio 4*.- Cuarzo A.- Albita C.-Cuarzo

Figura 17. Espectro de patrón de difracción de S9 (75-6-1.25) y S5 (75-10-1.25)

puzolánica de la Pum para formar C-S-H, procesos de carbonatación o reacción con el sulfato de sodio usado como aditivo.

Las reflexiones de los geles como el silicato de calcio hidratado se observan generalmente alrededor de los $30^\circ 2\theta$. Sin embargo, es necesario considerar dos factores. Por una parte, la estructura del C-S-H es predominantemente amorfa [82]; por otra parte, las débiles reflexiones se superponen con las del carbonato de calcio, para el que se notaron reflexiones intensas y su presencia se confirmó mediante FTIR. Sin menoscabo de lo anterior, la evidencia de la formación de C-S-H se puede inferir a partir de las propiedades mecánicas observadas, de los resultados de FTIR y composición química en diagrama Ca-Si-Al de EDS; adicionalmente, en los patrones DRX es posible notar que los picos a alrededor $30^\circ 2\theta$

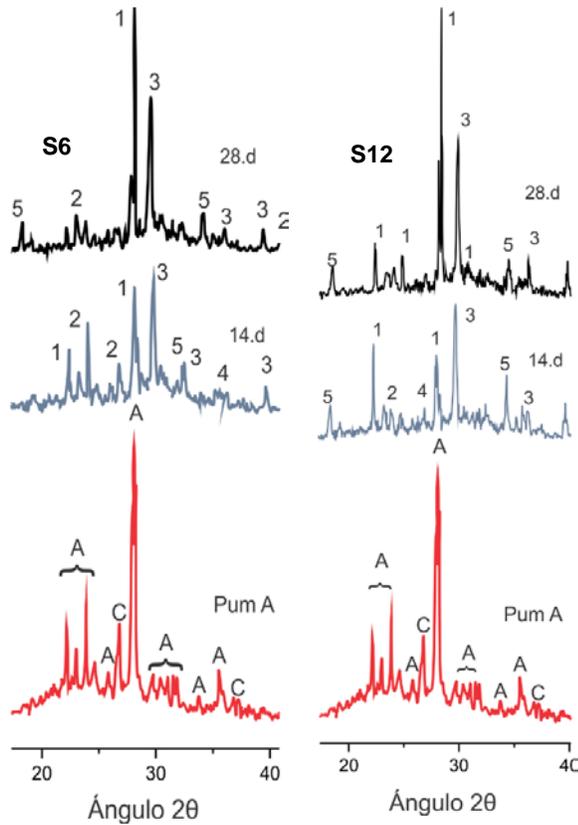


Figura 18.- Detalle de espectro patrón de difracción de S6 (50-8-1) y S12 (50-4-1)

muestran ruido de fondo y una base ancha (Ver Figura 18), lo que sugiere que la presencia de picos de fases pobremente cristalinas como el C-S-H.

En los cementos estudiados se observó que el halo amorfo de la Pum, originalmente ubicado entre 15 y $35^\circ 2\theta$, tendió a reducirse con el paso del tiempo de curado, lo que indica que la Pum participó en las reacciones. Adicionalmente, dicho halo amorfo parece desplazado hacia ángulos mayores en las muestras hidratadas detallado en Figura 18, aunque se aprecia débil por la presencia de las reflexiones de diversas fases cristalinas presentes; sin embargo, esto evidencia la formación de productos de reacción amorfos, como se discutió en el párrafo anterior.

Comentado [O56]: Optimizar espaciado.

5.5 Resistencia a la compresión Etapa 2

En esta sección se presentan los resultados de la etapa 2 de los 16 sistemas elaborados para fechas de 1, 3, 7, 14, 28 y 90 días. En Tabla 25 (curado en seco) y Tabla 26 (curado en húmedo) se presentan el promedio (3 probetas) y desviación estándar de los resultados de ensayos de RC y densidad para curado en seco y sumergido en agua, respectivamente.

Tabla 25.-Resultados de resistencia a la compresión, densidad y desviación estándar de los sistemas de mortero curado seco

Sistema	Activante (%) NS	Relación Molar NS:CH	Resistencia a la compresión MPa (RC)						Desviación estándar									
			Densidad kg/m ³ (D)						tiempo (días)									
			1	3	7	14	28	90	1	3	7	14	28	90				
Relación de agregado 1:0																		
SM1	4	0	RC	3.5	8.0	14.7	16.0	20.8	24.7	0.5	0.8	0.4	2.9	3.0	3.2			
			<i>D</i>	2.1	2.1	2.1	2.1	2.0	2.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.1	0.0			
SM2	6	0.5	RC	3.4	7.8	12.8	12.0	17.5	22.2	0.4	0.1	0.9	2.8	0.9	1.2			
			<i>D</i>	2.1	2.2	2.2	2.2	2.2	2.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0			
SM3	8	1	RC	2.7	11.9	11.4	16.3	16.2	25.7	0.2	0.8	1.1	1.2	5.0	1.3			
			<i>D</i>	2.1	2.1	2.2	2.1	2.1	2.1	0	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0			
SM4	10	1.5	RC	3.2	8.4	12.0	14.5	23.5	25.8	0.2	0.3	0.2	1.0	6.3	4.0			
			<i>D</i>	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.0			
Relación de agregado 2:1																		
SM5	4	0.5	RC	1.8	5.4	9.0	10.1	11.9	15.8	0.2	0.1	0.6	0.4	1.1	1.0			
			<i>D</i>	1.9	2.0	1.9	1.9	1.9	1.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0			
SM6	6	0	RC	4.6	9.5	14.1	15.8	17.2	22.6	0.4	1.7	0.8	1.6	2.4	3.8			
			<i>D</i>	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0			
SM7	8	1.5	RC	3.7	9.0	13.3	14.8	17.6	23.0	0.5	1.7	1.1	1.2	2.1	1.9			
			<i>D</i>	2.0	1.9	1.9	1.9	2.0	1.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			
SM8	10	1	RC	3.7	8.6	12.8	15.3	18.0	23.2	0.5	1.0	1.6	2.6	0.7	2.0			
			<i>D</i>	2.0	1.9	1.9	2.0	1.9	1.9	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0			
Relación de agregado 1:2																		
SM9	4	1	RC	2.6	5.9	8.2	10.4	10.7	14.7	0.2	0.7	0.2	2.1	3.1	1.2			
			<i>D</i>	1.5	1.5	1.6	1.6	1.6	1.5	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	0.0			
SM10	6	1.5	RC	2.6	7.3	8.3	13.9	13.9	13.7	0.4	0.7	1.9	1.8	2.9	1.4			
			<i>D</i>	1.5	1.6	1.5	1.6	1.6	1.5	0.0	0.0	0.0	0.1	0.2	0.0			
SM11	8	0	RC	2.3	6.3	9.2	10.1	12.2	14.4	0.2	1.0	1.1	1.4	1.3	2.1			
			<i>D</i>	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0			
SM12	10	0.5	RC	2.6	5.3	11.4	12.0	13.7	15.2	0.2	0.2	0.8	1.3	2.2	1.6			
			<i>D</i>	1.6	1.6	1.6	1.6	1.5	1.5	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0			
Relación de agregado 0:1																		
SM13	4	1.5	RC	1.8	5.2	6.3	10.2	11.9	7.0	0.2	0.5	2.5	1.5	0.6	0.4			
			<i>D</i>	1.3	1.2	1.2	1.3	1.4	1.1	0.0	0.0	0.2	0.1	0.0	0.1			
SM14	6	1	RC	1.9	5.6	6.8	5.7	10.0	6.9	0.2	1.1	0.5	1.8	1.5	4.2			
			<i>D</i>	1.3	1.3	1.2	1.2	1.3	1.1	0.0	0.0	0.1	0.2	0.1	0.1			
SM15	8	0.5	RC	1.8	5.2	8.6	6.6	6.0	4.8	0.4	0.5	1.1	3.5	0.6	1.7			
			<i>D</i>	1.3	1.3	1.3	1.2	1.1	0.6	0.1	0.1	0.0	0.2	0.1	0.5			
SM16	10	0	RC	1.4	5.4	5.4	6.1	7.6	6.7	0.6	2.7	1.4	1.2	0.5	0.9			
			<i>D</i>	1.0	1.2	1.0	1.1	1.2	1.1	0.2	0.0	0.1	0.0	0.2	0.2			

En relación con el contenido de tipo de arena; se observó una tendencia general de incrementar la RC respecto al tiempo como es usual en morteros de CP. Se observó también que la RC aumentó por grupo en medida que se aumentó la cantidad de activante % NS. La influencia del CH en la relación molar se mostró de igual manera, incrementando la RC en medida de que aumenta la cantidad de CH en la formulación. Para $\%Na_2SO_4 > 6\%$, aquellos con relación molar NS:CH 1:0 (6, 8 7 10 $\%Na_2SO_4$) mantuvieron la RC similar a la formulación con $\%NS$ inmediato inferior en casi todos los casos.

La Figura 19 muestra los resultados de la Tabla 25 de RC y densidad para 90, 28 y 7 días; se incluyó la totalidad de los sistemas de morteros curados en seco y se agregó el mortero de referencia elaborado únicamente con CP y caliza. Se observó un patrón general de aumento de densidad con la RC. El grupo de datos sin tomar en cuenta el tiempo de curado muestra dispersión; sin embargo, considerando los grupos de datos por fecha, se puede observar que existe una relación lineal RC-Densidad y pareciera que para cada fecha existe una pendiente diferente que sugiere un comportamiento similar acorde con las reacciones de hidratación, a edades mayores tiende a registrar RC mayores.

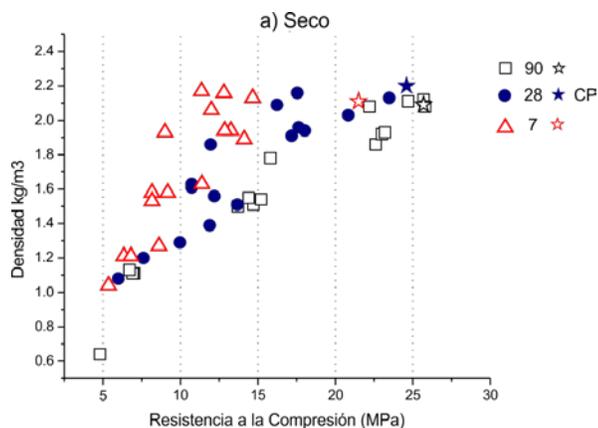


Figura 19.-Valores de densidad de morteros respecto RC 90, 28 y 7 días de curado en seco

Los valores de RC de morteros curados bajo agua se presentan en la Tabla 26 agrupados como en la Tabla 25 mostraron un patrón similar a la RC al curado en seco; se notó que la RC incrementó con el aumento de arena de caliza en la relación de agregado. En el caso del

Comentado [O57]: Revisar redacción

activante, no mostró influencia clara sobre la RC, de igual manera para la relación molar NS:CH, no se observó algún efecto de la cantidad en la RC.

Tabla 26.- Resultados de resistencia a la compresión, densidad y desviación estándar de los sistemas de mortero curado bajo agua

Sistema	Activante (%) NS	Relación Molar NS:CH	Resistencia a la compresión (RC)					Desviación estándar					
			<i>Densidad (D)</i>					Tiempo (días)					
			3	7	14	28	90	3	7	14	28	90	
Relación de agregado 1:0													
SM1	4	0	RC	6.9	10.1	13.3	16.1	23.5	0.9	0.1	0.5	0.8	0.7
			<i>D</i>	2.1	2.1	2.1	2.1	2.2	0.1	0.0	0.0	0.1	0.0
SM2	6	0.5	RC	7.8	10.9	11.9	14.2	19.6	0.5	1.0	1.1	2.8	2.1
			<i>D</i>	2.2	2.2	2.0	2.3	2.2	0.0	0.1	0.2	0.1	0.0
SM3	8	1	RC	6.6	8.3	13.1	15.3	23.7	0.7	0.3	0.7	1.7	0.8
			<i>D</i>	2.1	2.2	2.1	2.1	2.2	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0
SM4	10	1.5	RC	6.0	10.3	12.9	14.1	24.0	0.4	2.0	0.5	2.5	2.7
			<i>D</i>	2.1	2.1	2.1	2.1	2.2	0.0	0.1	0.1	0.0	0.1
Relación de agregado 2:1													
SM5	4	0.5	RC	4.3	6.5	8.0	10.9	14.5	0.4	0.6	0.8	0.9	1.6
			<i>D</i>	1.9	2.0	1.9	2.0	1.9	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0
SM6	6	0	RC	8.6	14.7	14.1	14.5	20.3	0.6	0.3	1.1	1.7	0.5
			<i>D</i>	1.9	1.9	2.0	2.0	1.9	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0
SM7	8	1.5	RC	7.4	11.4	15.0	16.3	19.4	0.8	0.4	0.9	1.1	0.7
			<i>D</i>	2.0	2.0	2.0	2.0	1.9	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0
SM8	10	1	RC	7.0	12.4	14.5	14.2	32.0	0.3	0.8	1.6	1.4	10.2
			<i>D</i>	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0
Relación de agregado 1:2													
SM9	4	1	RC	6.1	8.9	11.1	11.6	14.5	0.5	0.5	1.4	1.7	2.3
			<i>D</i>	1.6	1.6	1.7	1.7	1.5	0.1	0.0	0.0	0.1	0.0
SM10	6	1.5	RC	6.2	8.6	11.0	13.2	14.9	1.1	1.1	0.2	0.6	1.4
			<i>D</i>	1.6	1.6	1.4	1.4	1.6	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1
SM11	8	0	RC	5.1	7.8	10.2	12.0	11.4	0.4	0.1	0.5	1.0	1.1
			<i>D</i>	1.6	1.7	1.6	1.6	1.6	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0
SM12	10	0.5	RC	4.9	10.3	9.6	12.2	13.8	0.4	1.0	1.4	0.3	1.6
			<i>D</i>	1.6	1.7	1.6	1.6	1.7	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1
Relación de agregado 0:1													
SM13	4	1.5	RC	4.4	3.5	5.6	7.7	8.3	1.5	0.4	0.7	0.9	3.4
			<i>D</i>	1.2	1.1	1.3	1.4	1.3	0.3	0.1	0.0	0.1	0.1
SM14	6	1	RC	4.5	5.2	5.6	10.6	8.3	1.2	1.8	4.2	1.5	3.4
			<i>D</i>	1.3	1.3	1.3	1.4	1.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
SM15	8	0.5	RC	2.6	4.0	6.1	8.4	8.2	0.6	0.6	2.9	2.6	2.8
			<i>D</i>	1.2	1.1	1.4	1.3	1.3	0.1	0.1	0.3	0.0	0.1
SM16	10	0	RC	3.0	3.6	6.2	7.9	13.3	0.3	1.1	1.2	0.7	3.5
			<i>D</i>	1.3	1.1	1.2	1.3	1.6	0.0	0.1	0.1	0.1	0.0

La Figura 20 muestra los resultados de la Tabla 26 de RC y densidad para 90, 28 y 7 días en el mismo formato que para la Figura 19. En general los sistemas mostraron ganancia de RC menores de 20 MPa, a su vez la mayoría de los morteros presentaron agrupamiento hacia altas densidades en fechas de 7 días y la gran mayoría a 28 días de curado. Por otra parte, la referencia de CP mostró poca variabilidad de densidad respecto a la RC. De las observaciones anteriores se denota que la baja densidad de los morteros se presenta en mayor medida a edades tempranas, en las que existe poca formación de productos de reacción, por lo que no se observó un patrón de comportamiento.

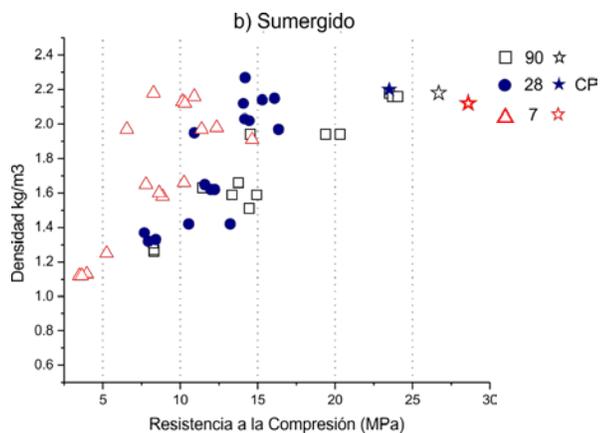


Figura 20.- Valores de densidad de morteros respecto RC 90, 28 y 7 días de curado sumergido

La Figura 21 presenta el desarrollo de la resistencia a la compresión en función del tiempo de los morteros, también se agregan morteros elaborados con CP como ligante, con solo Pum como único agregado (1:0-CP) y con caliza como único agregado (0:1-CP); los resultados se dividieron en cuatro grupos de acuerdo con la cantidad de activante Na_2SO_4 . El diseño de experimentos fue un Arreglo ortogonal tipo Taguchi, por lo que es difícil establecer patrones comparativos de comportamiento; sin embargo, se denotan algunos aspectos generales.

Los morteros con relación de agregado fino 1:0 (solo arena de caliza) mostraron la mayor ganancia de resistencia a la compresión en la mayoría de las composiciones en Figura 21. A mayor %NS se notaron mejores propiedades mecánicas, por ejemplo el mortero 2:1, 6

%NS y relación molar NS_CH de cero, se alcanzaron más de 23 MPa después de 180 días, mientras que para el mortero 2:1 8 %NS y relación NS_CH de 1.5 se alcanzaron 26 MPa después de 180 días; esto indicó que al incluir pumicita como agregado es posible obtener propiedades mecánicas similares al uso de solo cemento Pórtland con agregado solo de pumicita, mientras que a edades posteriores a 28 días muestra un patrón similar al mortero elaborado con agregado de caliza, con RC muy similar; adicionalmente, se notó que la presencia de CH fue favorable.

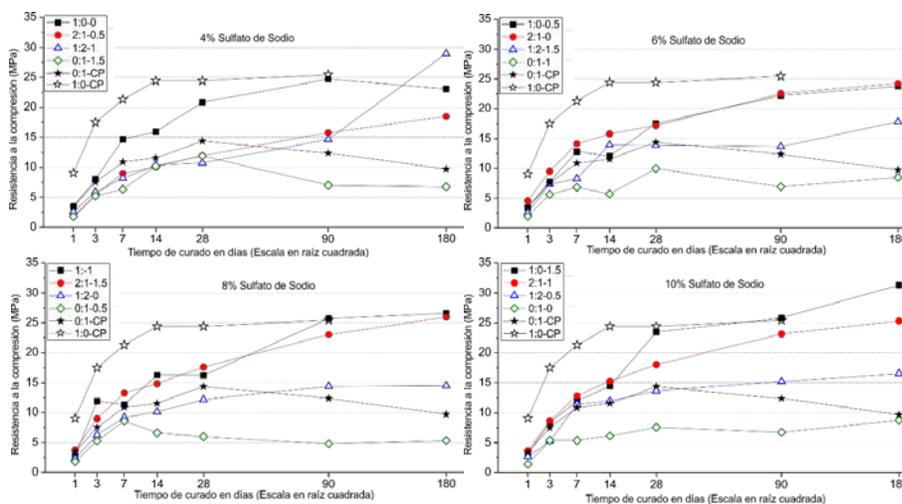
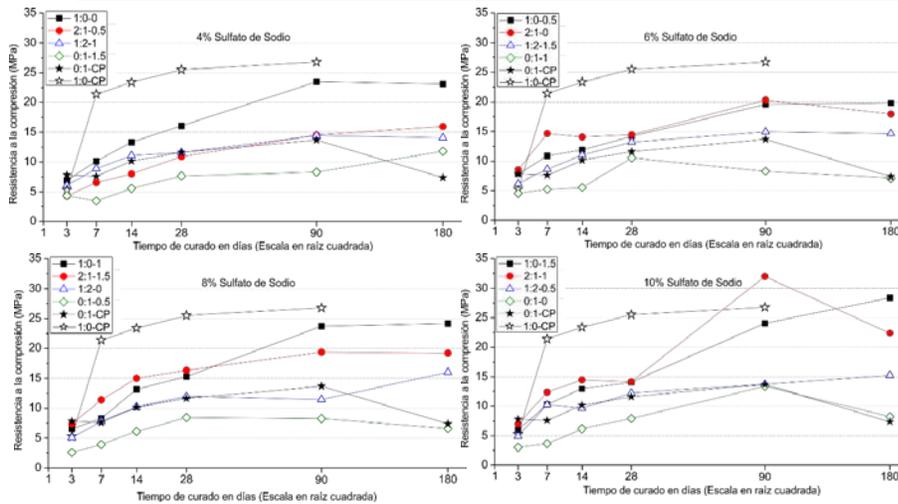


Figura 21. Desarrollo de resistencia a la compresión en el tiempo curado seco

La resistencia a la compresión parece indicar una mejor interacción del ligante con mayor contenido de caliza como agregado, desarrollando mayor resistencia a edades tempranas y posteriores.

La Figura 22 presenta el desarrollo de la resistencia de los morteros curados bajo agua, agrupados en términos de la cantidad de activante. En términos generales el curado bajo agua no resultó en cambios notables comparados con el curado en seco, indicando que a mayor contenido de Pum como agregado menor ganancia de resistencia. Los morteros mostraron estabilidad bajo agua, incluso con mayor ganancia de resistencia a edades posteriores a los 14 días, caso contrario de los morteros curados en seco constituidos únicamente de Pum como agregado fino.

Los morteros con agregado de solo pumicita mostraron sistemáticamente las propiedades mecánicas más bajas. Sin embargo, algunas formulaciones alcanzaron hasta 8-10 MPa a 28 días, y se mantuvieron estables hasta 180 días, lo cual indica su potencial para uso en construcción de vivienda con materiales térmicamente aislantes.



Comentado [O58]: Porque no se incluyen resultados de MEB para relacionar las características microestructurales con las propiedades mecánicas?

Figura 22.- Desarrollo de resistencia a la compresión en el tiempo curado sumergido

5.5.1 Análisis estadístico etapa 2

El método Taguchi se utilizó para obtener el porcentaje de contribución de cada factor. El análisis estadístico se realizó con el criterio de calidad "Mayor es mejor" cuyo objetivo es definir las condiciones de máximo desarrollo de RC.

El cálculo de la señal de ruido (S/R), al ser un estadístico de desempeño, permitió estimar la contribución de los factores, en la robustez de la respuesta, es decir, la mayor RC que se puede obtener correspondiente a los niveles de los factores, ante cualquier condición.

La Tabla 27 presenta los resultados del AV para los resultados de RC de 28 de curado sumergido en agua; se observó que de acuerdo con la contribución de cada factor, el estadístico de prueba F tomó valores mayores.

Comentado [O59]: Revisar esta sección las tablas y figuras están desorganizadas y esto dificulta entender cuáles graficas corresponden al curado en seco y curado sumergido

Comentado [O60]: Revisar redacción

Tabla 27.- Análisis de Varianza de morteros resultados RC 28d de curado en agua Valor p

Factores y efectos	Grados de Libertad	Suma de cuadrados	Suma de cuadrados a.	Media cuadratica a.	Prueba F	Valor p
Caliza:Pum	3	54.209	54.209	18.0697	18.15	0.002
%NS	3	4.177	4.177	1.3924	1.4	0.332
NS:CH	3	2.777	2.777	0.9256	0.93	0.482
Error residual	6	5.973	5.973	0.9955		
Total	15	67.136				

R²=0.91 Ra=0.78

Comentado [O61]: Revisar posición de la tabla.

En la Figura 23, se muestra la distribución de probabilidad, donde "x" representa valores de estadístico de prueba F, el valor crítico de F es 6.599. Debido a que el estadístico de prueba F de caliza:Pum (18.15) está en el área rechazo de hipótesis nula, indica mayor variabilidad en el incremento de RC y se concluyó que el factor caliza:Pum hace diferencia y no contribuyen a la robustez de la respuesta, por otro lado, se podría esperar poca influencia de factores %NS (F=1.4) y NS:CH (F=0.93) por estar fuera del área de hipótesis nula.

Comentado [O62]: A que se refiere el valor "X" mostrado en la fig. 23?

Comentado [O63]: Especificar qué área cubre la zona de no rechazo

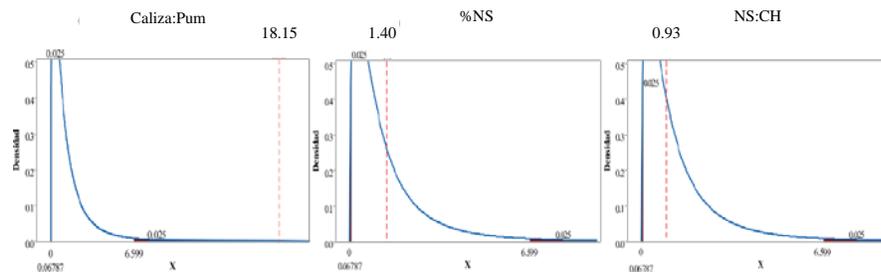


Figura 23.- Gráficos de distribución de probabilidad de caliza:Pum, %NS y NS:CH

En la Figura 24, se muestra el diagrama de Pareto elaborado con los deltas de S/R y los porcentajes de importancia en múltiplos de 20 señalados con líneas rojas. El diagrama permite estimar la importancia de cada factor, en la robustez de la respuesta. Se observó que el factor caliza:Pum contribuye con el 64.6 % de importancia en la Resistencia a la compresión, el porcentaje de activante %NS con 17.8 % y la relación molar NS:CH 17.6 %.

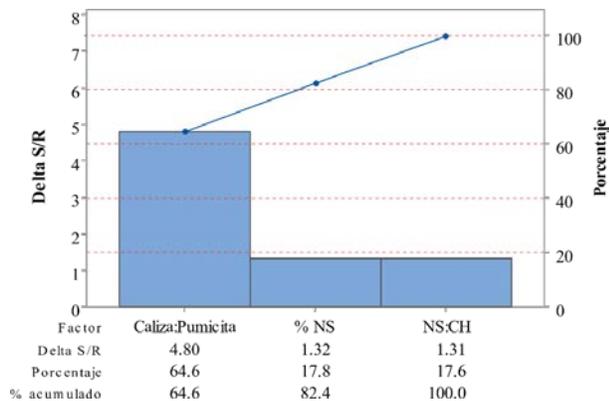


Figura 24.- Diagrama de Pareto de importancia de factores

La Figura 25 muestra la gráfica de los efectos principales y contribución acorde con los valores que toman los factores en los niveles correspondientes, así como el valor de la media de RC indicada con línea roja. Se puede notar que el efecto caliza:Pum fue el de mayor influencia estadística en S/R; se estimó que para maximizar la robustez es recomendable usar el factor caliza:Pum en el nivel que contiene más caliza, lo cual influye en gran medida sobre la RC, acorde con el diagrama de Pareto de la señal de ruido. Sin embargo, a medida que se incrementa la cantidad de caliza se incrementa la conductividad térmica y por ende se perderían propiedades de aislamiento térmico

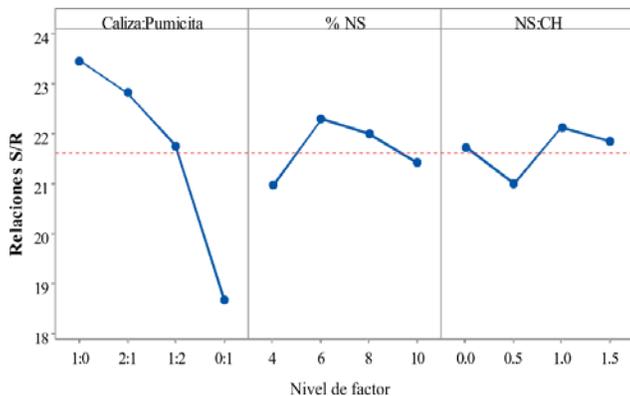


Figura 25.- Efectos principales y contribución de factores

El porcentaje de activante de Na_2SO_4 en la formulación mostró una ligera contribución a la robustez, indicando poca significancia en la RC. Por otro lado, estadísticamente no es necesario usar grandes cantidades de activantes para mejorar la RC, lo cual resulta en beneficio económico y ambiental. La caliza al ser un agregado más fuerte que la pumicita beneficia las propiedades mecánicas, aumentando la densidad del sistema; sin embargo, reduce las propiedades de aislamiento térmico y acústico [60, 86, 87].

Comentado [O64]: Si no se midieron esas propiedades, incluir referencia bibliográfica.

La Tabla 28 presenta los resultados del AV para los resultados de RC de 28 de curado seco, se muestra la contribución de cada factor tomando valores mayores que el estadístico de prueba F.

Tabla 28.-Análisis de Varianza de morteros resultados RC 28d de curado en seco Valor p

Factores y efectos	Grados de Libertad	Suma de cuadrados	Suma de cuadrados a.	Media cuadrática a.	Prueba F	Valor p
Caliza:Pum	3	110.417	110.417	36.806	15.52	0.003
%NS	3	6.631	6.631	2.21	0.93	0.481
NS:CH	3	18.209	18.209	6.07	2.56	0.151
Error residual	6	24.231	14.231	2.372		
Total	15	149.487	67.136			

$R^2=0.91$ Ra=0.76

Comentado [O65]: Tabla movida de lugar. También corresponde al AV curado en seco?

Al igual que el curado sumergido en agua, en la Figura 26 se puede observar que todos los factores en la robustez se encuentran inactivos, debido a que el estadístico de prueba F caliza:Pum (15.52) está en el área rechazado de hipótesis nula, se concluyó que el factor caliza:Pum hace diferencia y no contribuyen a la robustez de la respuesta. Por otro lado %NS(0.93), NS:CH(2.56) no presenta suficiente variabilidad que pruebe influencia en la RC.

Comentado [O66]: La figura parece fuera de lugar

Comentado [O67]: Especificar qué área cubre la zona de no rechazo

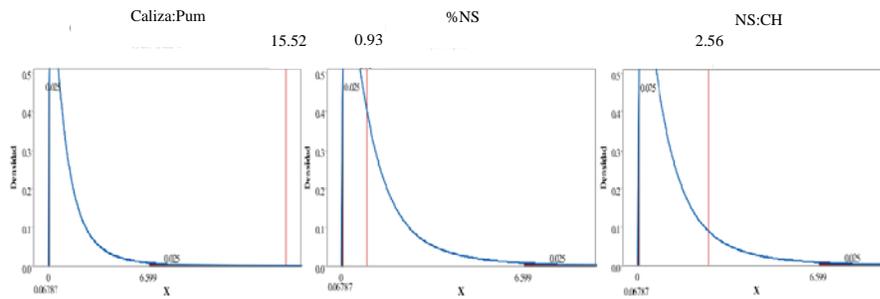


Figura 26.- Gráficos de distribución de probabilidad de caliza:Pum, %NS y NS:CH

En la Figura 27 se muestra el diagrama de Pareto elaborado con los deltas de S/R. El diagrama permite estimar la importancia de cada factor en la robustez de la respuesta. Se observó que el factor caliza:Pum contribuye con el 60.3 % de importancia en la Resistencia a la compresión, el porcentaje de activante %NS con 25.8 % y la relación molar NS:CH 13.9 %.

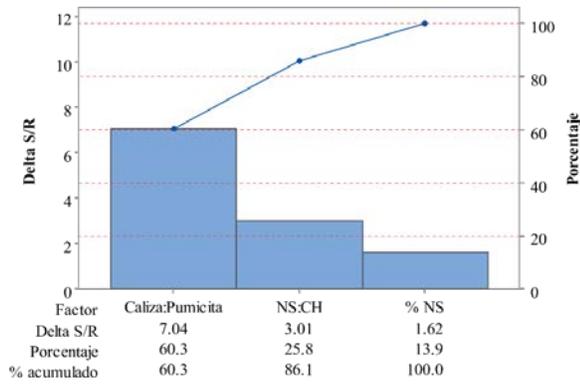


Figura 27.- Diagrama de Pareto de importancia de factores

La Figura 28 muestra la gráfica de los efectos principales y contribución acorde con los valores que toman los factores en los niveles correspondientes. Al igual que el curado sumergido, se observó que el efecto caliza:Pum influyó estadísticamente en S/R, en gran medida sobre la RC, acorde con el diagrama de Pareto de robustez.

A diferencia del curado sumergido en agua, el nivel que tomó el efecto %NS=10, al igual que el valor de relación molar NS:CH=1.5. Estos valores de activantes contribuyen a

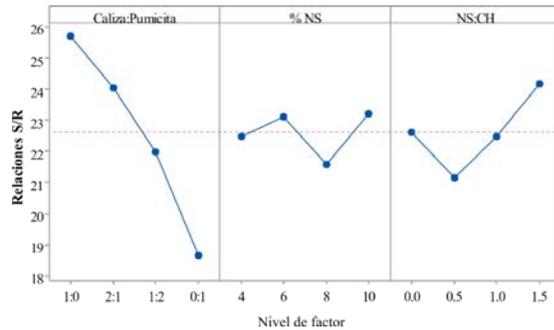


Figura 28.- Efectos principales y contribución de factores

mejorar la RC, lo cual sugiere no prescindir de activante y mantendrá en la media a la RC al contener mayormente caliza como agregado en la formulación.

Comentado [O68]: Revisar redacción

5.6 Resistencia a la compresión Etapa 3

En esta sección se presentan los resultados del estudio de concretos con ligante CemHi. Los sistemas de concreto se estudiaron por RC hasta por 28 días evaluando, los efectos de la composición del ligante para un mismo contenido de Pum como cementante. También se analizó el efecto del tipo de agregado en el concreto, variando la relación en volumen de caliza y pumicita. La Tabla 29 muestra los resultados de RC reportando igualmente las densidades de cada concreto en las fechas correspondientes.

Después de 14 días de curado en seco, se observaron resistencias que superan los 10 MPa a excepción del concreto 4, con agregados de Pum solamente; dicho sistema mostró poco desarrollo de RC a través del tiempo.

Tabla 29.-Resistencia a la compresión para concreto curado en seco

Concreto	Relación		Relación agregado caliza:Pum	Resistencia a la compresión MPa (RC)	Resistencia a la compresión MPa (RC)			
	molar NS:CH	Activante %NS			Densidad kg/m ³ (D)			
					1 día	7 días	14 días	28 días
1	0	4	1;0	RC	3.4 ±0.3	10.7 ±1.5	13.3 ±0.3	15.9 ±1.4
				<i>D</i>	2.35 ±0.06	2.29 ±0.05	2.28 ±0.03	2.28 ±0.06
2	0.5	6	2;1	RC	5.2 ±0.3	10.4 ±1.2	12.2 ±3.3	13.8 ±1.2
				<i>D</i>	2.08 ±0.01	2.04 ±0.02	1.98 ±0.10	1.98 ±0.10
3	0.5	6	1;2	RC	2.7 ±0.11	8.2 ±1.19	10.2 ±1.8	11.7 ±1.3
				<i>D</i>	1.69 ±0.05	1.59 ±0.89	1.58 ±0.03	1.56 ±0.02
4	0	4	0;1	RC	0.8 ±0.248	2.9 ±0.55	2.8 ±0.45	2.8 ±1.04
				<i>D</i>	1.02 ±0.07	0.88 ±0.10	0.86 ±0.03	0.85 ±0.06
CP			1;0	RC	6.8 ±1.6	21.4 ±3.9	21.5 ±3.7	25.8 ±2.8
				<i>D</i>	2.43 ±0.04	2.39 ±0.06	2.37 ±0.03	2.34 ±0.03

La Figura 29 presenta los resultados de la resistencia para los concretos de la Tabla 29, en la que se incluye la totalidad de los sistemas estudiados de acuerdo el contenido de agregados activantes; puede observarse un patrón general de ganancia de RC similar a lo acontecido en los sistemas de morteros: baja RC inicial con incrementos en función del tiempo hasta 28 días para alcanzar resistencias aceptables en concretos ligeros, con valores de hasta 16 MPa y hasta 14 MPa con agregados de Pum.

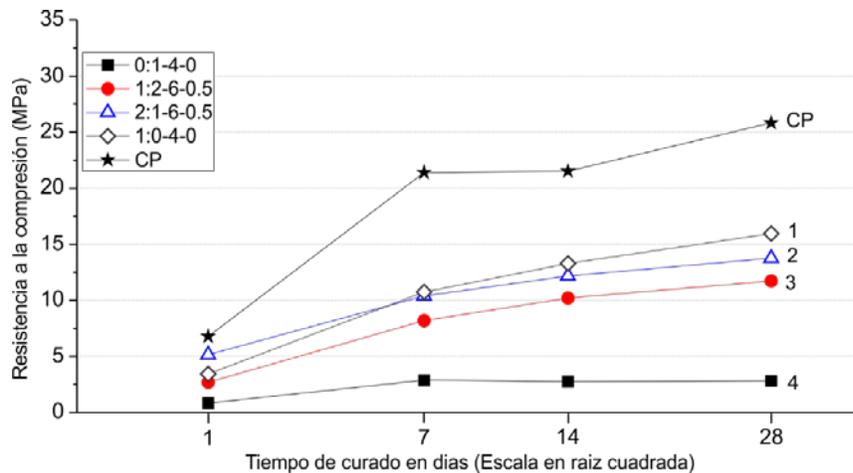


Figura 29.- Desarrollo de resistencia a la compresión en el tiempo curado en seco

La interacción de los agregados con el CemHi mostró mejores resultados con menor contenido de Pum, como la reducción de RC a mayor contenido de Pum como agregado. Se atribuyó a la debilidad intrínseca de ésta (concreto 4); el poco desarrollo de RC en función del tiempo indicó que la baja resistencia mecánica intrínseca de las partículas de pumicita puede ser un factor limitante. Sin embargo, la interacción de Pum con agregados de caliza indujo a una mejora de RC. Por otra parte, la Pum como agregado, redujo la densidad en los concretos lo cual potencialmente mejora las propiedades de aislamiento térmico y acústico.

Comentado [O69]: Revisar espaciado

Los concretos con agregados de caliza mostraron un patrón similar de RC respecto al tiempo; no obstante, la RC del concreto de CP fue ~40 % mayor que la de los concretos 1-4 indicando mejor interacción de agregados con ligante de CP. Por otro lado, en la fabricación de los concretos 1-4 fue necesario la adicción de mayor agua de saturación y el uso de superplastificante con el ligante de CemHi; es sabido que el agregar mayor contenido de agua perjudica las propiedades mecánicas, lo que sería un factor perjudicial en conjunto con la debilidad intrínseca de la pumicita como agregado.

Los señalamientos anteriores indican que existe un mejoramiento notable en las propiedades mecánicas por parte del uso de caliza como agregado, los agregados de Pum mejoran las propiedades térmicas por mostrar 60 % menor densidad que el concreto de CP y

concreto 1. Es conocido que existen varios mecanismos de acción por parte de las puzolanas que causan cambios físicos y químicos en las pastas y en los concretos, con efectos benéficos [60]. Estos resultados se han atribuido a la acción puzolánica de los MCS y agregados, así como a la densificación de las vecindades entre los agregados y los productos de hidratación cementosos, en la llamada zona de transición [88].

En los resultados de la Tabla 29 es notorio como los concretos con agregados de Pum resultaron con menor densidad, en relación con los concretos fabricados con agregados de caliza y aquel con CP, confirmando que el uso de Pum como cementante y agregado está en posibilidad de obtener materiales ligeros de buenas propiedades. También se notó que la RC continúa con el tiempo, y probablemente este patrón continúe en fechas posteriores, a excepción del concreto 4 con RC registrada constante de 7 a 28 días.

Comentado [070]: En el texto anterior se habla de una mejor interacción del ligante con el agregado de caliza más que con la pumicita; se pueden incluir algunas microestructuras por MEB que validen lo anterior?. Para estos sistemas no se presenta caracterización microestructural

6 DISCUSIÓN GENERAL

En esta sección se presenta una discusión analizando desde una perspectiva general el efecto de las diversas variables experimentales.

6.1 Composición química y productos de reacción

Los resultados evidenciaron que el %Pum en el cementante determina fuertemente los productos de reacción y las características de las fases formadas. Según IR y DRX, la hidratación y la posterior activación alcalina de este CemHi es un proceso que ocurre en dos etapas principales.

Los activadores alcalinos incrementaron el pH de la solución de las pastas, lo que favoreció la disolución de la red vítrea de la pumicita, liberando especies de Si y Al; además el ambiente alcalino promovió la carbonatación del CP[89], reacción mencionada en Ecuación 10. De esta manera la concentración de Ca en solución disminuye y precipita como CaCO_3 como se observó en los picos en DRX (Figura 18) y bandas C-O en FTIR (Figura 15). La carbonatación afecta de manera inmediata a la Portlandita, pero también puede afectar al silicato de calcio hidratado ya formado en etapas posteriores.

Mediante microscopía electrónica de barrido y EDS se observó como principal producto de reacción un gel C-S-H en los PE-CP. Las relaciones Si/Ca en los geles C-S-H presentan valores medios entre 0.72 y 1.29, ligeramente altos, pero dentro de los rangos típicos de la hidratación de un CP [82, 90]. También se observó que estos geles incorporaron Al, lo cual concuerda con las señales intensas de IR y datos presentados por otros autores [91, 92]. Comparando los rangos composicionales del gel C-S-H en la bibliografía, Escalante-García y Sharp [90] sugieren que el rango de composición de la relación Si/Ca esta entre 0.46 y 0.49, mientras que Richardson [93] sugiere que los rangos son más amplios entre 0.43 y 0.83, en el caso del gel obtenido en este trabajo presentan relaciones Si/Ca mayores a las encontradas por estos autores; sin embargo, se debe considerar que en dichos trabajos se utilizó cemento ordinario sin activantes. Por otro lado, Garcia-Lodeiro [82] reportó valores de relación Si/Ca de 0.74 a 1.11 para CemHi, lo cual se asemeja a los valores obtenidos en este trabajo.

Comentado [O71]: Revisar nombre

La composición del gel C-A-S-H alrededor de la Pum resulta del aporte de Al a partir de la disolución del precursor; los análisis de EDS indicaron relaciones Si/Ca de 0.7 a 2.7 y relación de Al/Ca 0.11 a 0.65, característicos de un gel C-A-S-H, además corresponden a los reportados en la literatura para dicho gel por otros autores. Puertas [94] reportó valores de relación Si/Ca de 0.95 a 1.15 y relación Al/Ca de 0.34 a 0.7 para un cemento de escorias de alto horno activadas con Na_2SiO_3 . Torres-Carrasco [95, 96] reportó valores de relación Si/Ca de 0.94 a 1.25 para la activación de un cemento a base de residuos vítreos urbanos e industriales con Na_2CO_3 y Na_2SiO_3 . Cabe destacar que estos autores usaron precursores con activantes alcalinos únicamente; sin embargo un estudio de un CemHi por García-Lodeiro [82] sobre ceniza volante y CP activado Na_2SiO_3 y NaOH , confirma la presencia del gel C-A-S-H en el sistema cementoso de este trabajo, con valores de relación de Si/Ca 0.74 a 1.1 y de Al/Ca 0.1 a 0.4 .

La coprecipitación de diferentes tipos de geles en los sistemas híbridos estudiados ha sido puesta de manifiesto tras la interpretación de los datos obtenidos por diferentes técnicas. Esto concuerda con otros autores en cuanto a la precipitación de diferentes geles en un mismo sistema cementoso [97, 98]. El estudio de los sistemas cementantes mediante de FTIR y DRX es difícil para detectar los geles C-S-H y C-A-S-H por el solapamiento de las bandas de vibración y las reflexiones. Sin embargo, el desarrollo de propiedades mecánicas, la composición por EDS y las microestructuras densas evidencian la formación de dichos geles.

6.2 Microestructura y propiedades mecánicas

La microestructura se definió por los productos de reacción y la disposición espacial de estos junto con la porosidad y materiales de partida sin reaccionar que conforman la matriz cementante. La formación de geles C-S-H y C-A-S-H formados por el proceso de activación alcalina de la Pum, resultó en RC de diferentes magnitudes, evidenciando que la activación de la Pum y que el CP también promovió la RC.

Los sistemas híbridos con 25 % Pum presentaron los valores de RC mayores para el curado en seco a edades tempranas (hasta 14 días). Debidas a la precipitación del gel C-S-H procedente de la hidratación normal de los silicatos cálcicos del CP (como se observó en IR, Figura 14). En edades posteriores la RC incrementó también por la contribución de la participación de la activación de la Pum, por la reacción puzolánica y por la activación

Comentado [O72]: El objetivo principal se refiere entre otras cosas al estudio de mecanismos de reacción, sin embargo a lo largo del escrito estos están parcialmente descritos. Recomiendo que de manera general en la sección de discusiones se proponga un esquema de reacciones químicas que describa el proceso de formación de productos de reacción. Las materias primas de partida son CP y Pum pero no queda claro cuál es la participación del Na_2SO_4 y del Ca(OH)_2 en las reacciones.

alcalina. Las pastas con 50 % Pum mostraron una intensa participación de la Pum en edades posteriores a 28 días (Figura 15). En contraste, para pastas con 75 %Pum, el balance de aportaciones del CP y la activación de la Pum no fue favorable, observándose poco desarrollo de las propiedades mecánicas en función del tiempo; sin embargo, las propiedades mecánicas observadas pueden tener utilidad en algunas aplicaciones no estructurales en construcción.

Los resultados sugieren la formación conjunta de geles C-S-H y C-A-S-H que incluye iones de diferentes fuentes como activadores, precursor y CP. Dicho lo anterior se justifica un gel de composición heterogénea responsable de la formación de una microestructura densa. Esta, rodea las partículas de CP y Pum en constante hidratación de manera muy lenta, responsable de estas matrices mecánicamente resistentes.

6.3 Sustentabilidad del Cemento Híbrido a base de materias primas volcánicas

De acuerdo con los resultados de resistencia a la compresión de los CemHi y de la normativa del cemento en México, el uso de dicho cementante para la construcción es técnicamente aceptable, ya que mostró características similares a las del CP (Ver Tabla 2). Sin embargo, es necesario continuar con estudios de largo plazo, así como estudios sobre concretos que incluyan pruebas electroquímicas para estudiar la protección del acero de refuerzo contra la corrosión.

La demanda energética para la producción de los CemHi es menor comparada con la requerida por el cemento Pórtland, ya que sólo se requiere moler la Pum, misma que es una materia prima intrínsecamente débil por su naturaleza porosa y ligera; esto reduce los tiempos de molienda, la demanda de energía y por ende el costo de procesamiento. En contraste, el procesamiento de CP requiere molienda de materias primas antes del procesamiento a 1470 °C en el horno y requiere molienda nuevamente luego del procesamiento térmico.

En Tabla 30 y Tabla 31 se presentan los costos en pesos mexicanos y las emisiones estimadas para la elaboración de 1 kg de CemHi; estos se tomaron del promedio de precios en el mercado nacional de la construcción. Se incluyen también datos de las emisiones de CO₂ obtenidos de literatura referente al tema [99-102]. El uso de sulfato de sodio como activante, no ha sido reportado en el impacto ambiental de los cementos sustentables. Por otro lado, los estudios de impacto ambiental que incluyen la producción del NaSO₄, reportan la contribución de CO₂, del proceso de obtención de este con valores menores que el 1 %

[103, 104]. Por otro lado, el sulfato de sodio se puede utilizar de manera natural como mineral, a su vez, es subproducto de diferentes procesos. Dicho lo anterior, el valor de contribución de CO₂ del sulfato de sodio no se consideró en la estimación de impacto ambiental del CemHi.

Para un cemento CemHi con 25 % Pum se estima una reducción de ~25 % en emisiones de CO₂ y un costo \$ 3.3 por kg. Por otro lado los CemHi con 50 %Pum mostraron buen desempeño para la fabricación de morteros (Tabla 26) y evidenció su posible aplicación en construcción; además, acorde con Figura 31 y Figura 30 se puede esperar una reducción de hasta 50 % en las emisiones de CO₂ y con un costo de \$3 por kg.

Comentado [O73]: Revisar información. Como se logra una reducción tan alta si el ligante principal sigue siendo CP?. Para un cemento con 25%Pum-75%CP, por 1kg de ligante 750 gr son CP que se traducen en un aporte de 750gr de CO2 o que es lo mismo 75% de CO2

Tabla 30.- Costo por kg en moneda nacional y emisiones de CO₂ para CemHib con 25 % de Pum

	Costo por 1 kg	Peso (kg)	Precio (\$) para 1 kg CemHi 25%Pum	kgCO ₂ /kg	CO ₂ para CemHi 25%Pum (kg)	
CemHi	CP	3.84	0.75	2.88	1	0.75
	CaOH	2.36	0.005	0.01	0.43	0.0014
	Na ₂ SO ₄	0.48	0.01	0.004	-	-
	Pumicita	1.6	0.25	0.4	0.006	0.0015
	Total			3.3		0.75
	CP 30		1	3.84	1	1

Tabla 31.- Costo por kg en moneda nacional y emisiones de CO₂ para CemHib con 75 % de Pum

	Costo por 1 kg	Peso (%)	Precio (\$) para 1 kg CemHi 75%Pum	kgCO ₂ /kg	CO ₂ emitido para CemHi 75%Pum (kg)	
CemHi	CP	3.84	0.25	0.96	1	0.25
	CaOH	2.36	0.045	0.11	0.43	0.0028
	Na ₂ SO ₄	0.48	0.09	0.04	-	-
	Pumicita	1.6	0.75	1.2	0.006	0.0045
	Total			2.3		0.257
	CP 30		1	3.84	1	1

La Figura 30 presenta la relación costo vs resistencia mecánica de CemHi con diferentes contenidos de Pum para 28 y 90 días de curado en seco. El costo por obtener más de 30 MPa a 28 días, para CemHi con 25 y 50 %Pum es de \$3-2.8 por kg, en comparación con \$3.8 del CP; esto es, una reducción de hasta 27 %.

Comentado [O74]: eliminar

Por otro lado, el CemHi más barato resultó aquel con 75 %Pum con un costo aproximado de \$2.3 por kg, que alcanzó 20 y 27 MPa a 28 y 90 días de curado, respectivamente.

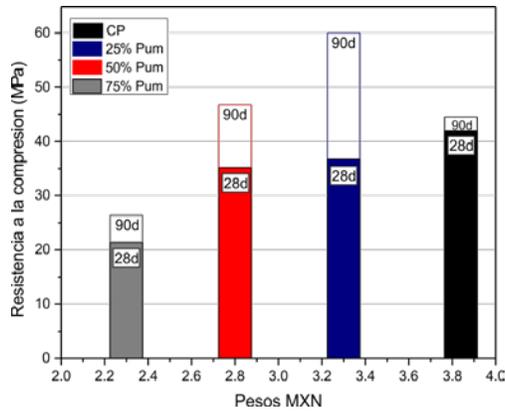


Figura 30. Resistencia a la compresión en función del precio por kg de cementante

La Figura 31 presenta la relación de emisiones de CO₂ equivalentes con la resistencia a la compresión para CemHi con 25, 50 y 75 % Pum para 28 y 90 días de curado en seco. Para obtener más de 30 MPa a 28 días las emisiones asociadas son de 0.5-1 kg de CO₂. Por otro lado, las menores emisiones fueron para el CemHi con 75 %Pum, de 0.25 kg de CO₂ para 20 y 27 MPa a 28 y 90 días de curado, respectivamente.

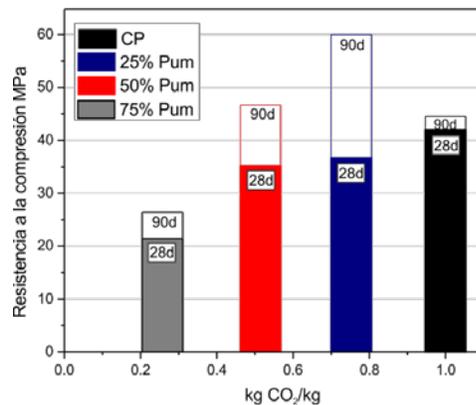


Figura 31.- Resistencia a la compresión en función de emisión CO₂ por kg de cementante

Se puede concluir que los cementos CemHi con 50 % Pum son los más ventajosos en cuanto a economía y emisiones de CO₂, ya que estos alcanzan propiedades mecánicas cercanas al cemento Pórtland a 28 días, pero con ~50 % menos CO₂ y 40 % menos costoso. Más aún, considerando los datos para 90 días de curado, el CemHi con 50 % Pum presentó ventajas con respecto al cemento Pórtland (45 MPa) de 50 % mayor RC (~50 MPa), menos CO₂ y 40 % menos costo.

Comentado [O75]: a que corresponde este porcentaje?

Adicionalmente, los CemHi requieren materias primas fácilmente accesibles, de fácil procesamiento, de curado a temperatura ambiental y de preparación simple, de forma que se pueden mezclar y comercializar en seco como cementos de los llamados de 2 partes, a los que solo se agrega agua.

Comentado [O76]: Revisar redacción

7 CONCLUSIONES

Los cementos híbridos investigados mostraron comportamiento hidráulico, esto es reaccionan con agua y son estables bajo agua.

La Pum es un precursor prometedor para uso en cementos híbridos, dada su composición química y naturaleza amorfa, que la hace propensa a la activación por compuestos alcalinos y sulfáticos de baja peligrosidad

El conjunto de pastas de cementos híbridos con contenidos de 25 % y 50 % de Pum presentaron resistencia mecánica a los 28 días de entre 28 y 41 MPa para curado en húmedo y entre 31 y 43 MPa en seco; luego de 180 días, éstas incrementaron hasta 49 MPa en húmedo y 66 MPa en seco. Se cumplen los requerimientos para cementos Pórtland tipo 20 y 30.

Las pastas de cementos híbridos con 75 % de Pum registraron las menores propiedades mecánicas; algunas superaron 20 MPa a 28 días y hasta 27 MPa después 90 días, mostrando poco avance de las reacciones de hidratación; sin embargo, las propiedades mecánicas son útiles para algunas aplicaciones en construcción.

El factor Pumicita resultó significativo de acuerdo con el análisis de varianza, en cuanto al contenido de aditivos, los resultados de la superficie de respuesta mostraron que a mayor contenido, la respuesta aumenta ligeramente. El contenido de activante tiene influencia en la resistencia a la compresión, de acuerdo con el gráfico de Superficie de Respuesta y con los resultados de RC en sistemas con el mayor contenido de activante. Los sistemas formaron matriz cementosa densa y compacta, ideal para la fabricación de concretos.

El análisis por espectroscopía por infrarrojo y difracción de rayos X para pastas indicaron la formación de compuestos cementantes como el C-S-H y la etringita. Adicionalmente, se notó la formación de carbonatos de calcio en algunas formulaciones, atribuida a la carbonatación del Ca(OH)_2 sin reaccionar y el C-S-H.

La formación de ettringita y C-S-H promovió la ganancia de propiedades mecánicas y la formación de microestructuras relativamente densas acorde con los resultados de microscopía electrónica de barrido y EDS.

Los análisis por EDS indicaron que la composición química de los productos de reacción internos y externos es heterogénea; los principales productos formados en los sistemas fueron geles C-S-H y ettringita, ambos íntimamente mezclados con los productos internos y externos.

Comentado [O77]: Revisar redacción

Los morteros elaborados con CemHi desarrollaron resistencia a la compresión menor al incrementar el contenido de pumicita como arena. Los morteros curados bajo agua mostraron estabilidad química y dimensional, incrementando la resistencia mecánica en fechas más allá de 28 días de curado. El incremento del contenido de pumicita como agregado redujo la densidad, lo cual puede ser favorable para las propiedades de aislamiento térmico y acústico.

El uso de Pum como único agregado no resultó favorable para las propiedades mecánicas en mezclas de morteros y concretos, con CemHi como ligante. Se observaron buenas interacciones de ligante de CemHi con agregado de caliza y Pum, obteniendo materiales ligeros y resistentes.

Los CemHi a base de materiales volcánicas mostraron ventajas desde diversas perspectivas: económicas, ambientales, logística, baja peligrosidad, disponibilidad de materias primas, etc. en comparación con el CP. Sin embargo, es necesario continuar con estudios de largo plazo atendiendo aspectos de durabilidad para buscar implementar su aplicación en la industria de la construcción.

8 BIBLIOGRAFÍA

- [1] L. Barcelo, J. Kline, G. Walenta and E. Gartner. Cement and carbon emissions. *Materials and Structures*. 47 (2014) 1055-1065.
- [2] B. J. van Ruijven, D. P. van Vuuren, W. Boskaljon, M. L. Neelis, D. Saygin and M. K. Patel. Long-term model-based projections of energy use and CO₂ emissions from the global steel and cement industries. *Resources, Conservation and Recycling*. 112 (2016) 15-36.
- [3] J. A. Ober. US Geological Survey. Mineral commodity summaries 2018. United States. 2018.
- [4] U. Nations. United Nations. World Population Prospects. New York, EUA. 2017.
- [5] IPCC. IPCC. Climate Change 2014: Synthesis Report. 1. Geneva, Switzerland. 2014.
- [6] P. Van den Heede and N. De Belie. Environmental impact and life cycle assessment (LCA) of traditional and 'green' concretes: Literature review and theoretical calculations. *Cement and Concrete Composites*. 34 (2012) 431-442.
- [7] M. Berger, J. Warsen, S. Krinke, V. Bach and M. Finkbeiner. Water footprint of European cars: potential impacts of water consumption along automobile life cycles. *Environmental science & technology*. 46 (2012) 4091-4099.
- [8] D. A. Salas, A. D. Ramirez, C. R. Rodríguez, D. M. Petroche, A. J. Boero and J. Duque-Rivera. Environmental impacts, life cycle assessment and potential improvement measures for cement production: a literature review. *Journal of Cleaner Production*. 113 (2016) 114-122.
- [9] M. C. G. Juenger, F. Winnefeld, J. L. Provis and J. H. Ideker. Advances in alternative cementitious binders. *Cement and Concrete Research*. 41 (2011) 1232-1243.
- [10] C. Robert. Concrete planet: the strange and fascinating story of the world's most common man-made material. 2011. Prometheus Books
- [11] M. C. G. Juenger and R. Siddique. Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete. *Cement and Concrete Research*. 78 (2015) 71-80.
- [12] F. Massazza. Pozzolanic cements. *Cement and Concrete Composites*. 15 (1993) 185-214.
- [13] S. Seraj, R. Cano, R. D. Ferron and M. C. G. Juenger. The role of particle size on the performance of pumice as a supplementary cementitious material. *Cement and Concrete Composites*. 80 (2017) 135-142.

- [14] P.-C. Aïtcin. Cements of yesterday and today. *Cement and Concrete Research*. 30 (2000) 1349-1359.
- [15] Standard Specification for Portland Cement. C150/C150M-17. 2017. ASTM
- [16] G. B. Kumaran and S. M. González. Evolución reciente de la industria de cemento: un estudio comparativo entre México y la India. *Portes: Revista Mexicana de Estudios Sobre la Cuenca del Pacífico*. 2 (2008)
- [17] NMX C-414-ONNCCE 2004: "Industria de la construcción-"Cementos hidráulicos-Especificaciones y Métodos de prueba". 2004.
- [18] NMX-C-059-ONNCCE-2017. Cementantes Hidráulicos. Determinación del Tiempo de Fraguado de Cementantes Hidráulicos. 2017. I. d. I. Construcción.
- [19] NMX-C-414-ONNCCE-2017. Cementantes Hidráulicos.Especificaciones y métodos de ensayo. 2017. I. d. I. Construcción
- [20] J. C. Newman, Ban Seng. *Advanced concrete technology 3: processes*. 2003. Elsevier
- [21] J. Sharp, C. Lawrence and R. Yang. Calcium sulfoaluminate cements—low-energy cements, special cements or what? *Advances in Cement Research*. 11 (1999) 3-13.
- [22] H. Gallardo, R. Almanza, H. Cortés and B. Escobedo. Comportamiento mecánico y químico de cementos de sulfoaluminato de calcio obtenido a partir de desechos industriales. *Revista ALCONPAT*. 6 (2016) 15-27.
- [23] F. P. Glasser and L. Zhang. High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate–belite compositions. *Cement and Concrete Research*. 31 (2001) 1881-1886.
- [24] F. Winnefeld and S. Barlag. Influence of calcium sulfate and calcium hydroxide on the hydration of calcium sulfoaluminate clinker. *Zkg Int*. 12 (2009) 42-53.
- [25] C. C. D. Coumes, S. Courtois, S. Peysson, J. Ambroise and J. Pera. Calcium sulfoaluminate cement blended with OPC: a potential binder to encapsulate low-level radioactive slurries of complex chemistry. *Cement and Concrete Research*. 39 (2009) 740-747.
- [26] M. S, Wang Yanmou, Zhang Liang, Li Dedong. Preliminary study on the durability of sulfo/ferro-aluminate cements. *Proc. 10th Int. Congr. Chem. Cem., Goteborg, Sweden*. 4 (1997) 02-12.
- [27] S. Sahu and J. Majling. Preparation of sulphoaluminate belite cement from fly ash. *Cement and Concrete Research*. 24 (1994) 1065-1072.
- [28] J. L. Provis and S. A. Bernal. Geopolymers and Related Alkali-Activated Materials. *Annual Review of Materials Research*. 44 (2014) 299-327.

[29] M. Ibrahim, M. A. Megat Johari, M. K. Rahman and M. Maslehuddin. Effect of alkaline activators and binder content on the properties of natural pozzolan-based alkali activated concrete. *Construction and Building Materials*. 147 (2017) 648-660.

[30] P. V. K. Caijun Shi, Della Roy. *Alkali-Activated Cements and Concretes*. 2006.

[31] J. L. Provis. *Alkali-activated materials*. *Cement and Concrete Research*. (2017)

[32] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes and S. Jalali. Alkali-activated binders: A review: Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. *Construction and Building Materials*. 22 (2008) 1305-1314.

[33] J. Davidovits. *Geopolymer chemistry and properties*. 88.(1988).25-48

[34] J. L. Provis and J. S. J. van Deventer. Geopolymerisation kinetics. 1. In situ energy-dispersive X-ray diffractometry. *Chemical Engineering Science*. 62 (2007) 2309-2317.

[35] O. B. 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*. Doctorado. Ramos Arizpe, Coahuila. 177.

[36] J. Davidovits, *Geopolymer chemistry and properties*, Woodhead Publishing, 1988, 25-48. *Geopolymer*

[37] S. K. Gjørsvig O. *Concrete technology for a sustainable development in the 21st century*. 2014. CRC Press

[38] C. K. Yip, J. L. Provis, G. C. Lukey and J. S. van Deventer. Carbonate mineral addition to metakaolin-based geopolymers. *Cement and Concrete Composites*. 30 (2008) 979-985.

[39] F. Matalkah, L. Xu, W. Wu and P. Soroushian. Mechanochemical synthesis of one-part alkali aluminosilicate hydraulic cement. *Materials and Structures*. 50 (2017) 97.

[40] T. Luukkonen, Z. Abdollahnejad, J. Yliniemi, P. Kinnunen and M. Illikainen. One-part alkali-activated materials: A review. *Cement and Concrete Research*. 103 (2017) 21-34.

[41] M. Kovtun, E. P. Kearsley and J. Shekhovtsova. Dry powder alkali-activated slag cements. *Advances in Cement Research*. 27 (2015) 447-456.

[42] D. Feng, J. L. Provis and J. S. van Deventer. Thermal activation of albite for the synthesis of one-part mix geopolymers. *Journal of the American Ceramic Society*. 95 (2012) 565-572.

[43] B. Nematollahi, J. Sanjayan, J. Qiu and E.-H. Yang. Micromechanics-based investigation of a sustainable ambient temperature cured one-part strain hardening geopolymer composite. *Construction and Building Materials*. 131 (2017) 552-563.

[44] I. Trautmann. Development of a mortar consisting of slag, gypsum, and portland cement for injection into multiple-leaf masonry: II, Optimizing the mortar. ZKG International, Edition B. 47 (1994) 219-24.

[45] R. Novak, W. Schneider and E. Lang. New knowledge regarding the supersulphated cement Slagstar. ZKG INTERNATIONAL. 58 (2005) 70-78.

[46] A. Gruskovnjak, B. Lothenbach, F. Winnefeld, R. Figi, S.-C. Ko, M. Adler and U. Mäder. Hydration mechanisms of super sulphated slag cement. Cement and Concrete Research. 38 (2008) 983-992.

[47] E. E. M.-B. K. Cabrera-Luna, D. Nieves-Mendoza, J. I. Escalante García. Supersulfated binders based on volcanic raw material: Optimization, microstructure and reaction products. Construction and Building Materials. Under review (2017) Under review.

[48] M. E. B.-M. J. I. Escalante-García, A. Fernández Fuentes. MX/a/2015/017989. Patente. Cemento Supersulfatado a base de cenizas de planta termoeléctrica y materiales de construcción a partir de este. 017989.2015.

[49] C. Shi, A. F. Jiménez and A. Palomo. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. Cement and Concrete Research. 41 (2011) 750-763.

[50] O. M. Inés García-Lodeiro, Ángel Palomo, Ana Fernández-Jiménez. Hybrid Alkaline Cements: Part I. Fundamentals. Romanian Journal of Materials. 42 (2012) 330-335.

[51] C. A. Rosas-Casarez, S. P. Arredondo-Rea, A. Cruz-Enríquez, R. Corral-Higuera, M. d. J. Pellegrini-Cervantes, J. M. Gómez-Soberón and T. d. J. Medina-Serna. Influence of Size Reduction of Fly Ash Particles by Grinding on the Chemical Properties of Geopolymers. Applied Sciences. 8 (2018) 365.

[52] I. Garcia-Lodeiro, S. Donatello, A. Fernández-Jiménez and Á. Palomo. Hydration of Hybrid Alkaline Cement Containing a Very Large Proportion of Fly Ash: A Descriptive Model. Materials. 9 (2016) 605.

[53] S. Donatello, A. Fernández-Jimenez, A. Palomo and C. Jantzen. Very High Volume Fly Ash Cements. Early Age Hydration Study Using Na₂SO₄ as an Activator. Journal of the American Ceramic Society. 96 (2013) 900-906.

[54] I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez and A. Palomo. Variation in hybrid cements over time. Alkaline activation of fly ash-portland cement blends. Cement and Concrete Research. 52 (2013) 112-122.

[55] Z. Abdollahnejad, P. Hlavacek, S. Miraldo, F. Pacheco-Torgal and J. L. B. d. Aguiar. Compressive strength, microstructure and hydration products of hybrid alkaline cements. Materials Research. 17 (2014) 829-837.

[56] J. Rivera, Mejia, J., Mejia, R., Gordillo M. Hybrid cement based on the alkali activation of by-products of coal. Journal of Construction. 13 (2014) 31-39.

- [57] K. M. A. Hossain. Blended cement using volcanic ash and pumice. *Cement and Concrete Research*. 33 (2003) 1601-1605.
- [58] G. Habert, N. Choupay, J. M. Montel, D. Guillaume and G. Escadeillas. Effects of the secondary minerals of the natural pozzolans on their pozzolanic activity. *Cement and Concrete Research*. 38 (2008) 963-975.
- [59] A. Kılıç and Z. Sertabipoğlu. Effect of heat treatment on pozzolanic activity of volcanic pumice used as cementitious material. *Cement and Concrete Composites*. 57 (2015) 128-132.
- [60] K. M. A. Hossain. Properties of volcanic pumice based cement and lightweight concrete. *Cement and Concrete Research*. 34 (2004) 283–291.
- [61] N. Kabay, M. M. Tufekci, A. B. Kizilkanat and D. Oktay. Properties of concrete with pumice powder and fly ash as cement replacement materials. *Construction and Building Materials*. 85 (2015) 1-8 0950-0618.
- [62] Conde Palacios María Margarita. Caracterización geotécnica de materiales volcánicos de baja densidad. Tesis de Doctorado. Madrid, España. 723.
- [63] S. G. Méxicano.M. Virtual.Volcanes de México.Consulta 2018.2017.
- [64] J. F. Luhr. The geology and petrology of Volcán San Juan (Nayarit, México) and the compositionally zoned Tepic Pumice. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 95 (2000) 109-156.
- [65] ASTM C618—17a. Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete. 2017. A. International
- [66] E. Yasar, C. D. Atis, A. Kilic and H. Gulsen. Strength properties of lightweight concrete made with basaltic pumice and fly ash. *Materials Letters*. 57 (2003) 2267-2270.
- [67] A. T. Almalkawi, S. Hamadna and P. Soroushian. One-part alkali activated cement based volcanic pumice. *Construction and Building Materials*. 152 (2017) 367-374.
- [68] A. Allahverdi, K. Mehrpour and E. N. Kani. Investigating the possibility of utilizing pumice-type natural pozzolan in production of geopolymer cement. *Ceramics-Silikáty*. 52 (2008) 16-23.
- [69] D. I. G. M. Universidad de Antofagata. MIRABILITA Antofagata, Chile.
- [70] J. C. O. Toro. Produccion de sulfato de sodio mediante cristalización reactiva. Magister en Ingeniería Química. Manizales, Colombia. 145.
- [71] D. E. Garrett. Sodium sulfate: handbook of deposits, processing, & use. 2001. Elsevier

[72] W. J. Rigby, K. D. Cochran and T. G. Holt. Process for manufacturing potassium sulfate fertilizer and other metal sulfates. Google Patents. 2002.

[73] S. g. mexicano. Servicio geológico mexicano. Anuario Estadístico de la Minería Mexicana. 2017. Puebla, México. 2017.

[74] M. A. Bezerra, R. E. Santelli, E. P. Oliveira, L. S. Villar and L. A. Escaleira. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*. 76 (2008) 965-77.

[75] A. C. I. Committee. 211.1-91: Standard Practice for Selecting Proportions for Normal, Heavyweight and Mass Concrete (Reapproved 2009). Technical Documents.

[76] Standard Test Method for Bulk Density ("Unit weight") and Voids in Aggregate. C29. 2009. ASTM.

[77] C 128-15. Standard Test Method for Relative Density (Specific Gravity) and Absorption of Fine Aggregate. 2015. ASTM

[78] B. Samet, T. Mnif and M. Chaabouni. Use of a kaolinitic clay as a pozzolanic material for cements: Formulation of blended cement. *Cement and Concrete Composites*. 29 (2007) 741-749.

[79] J. I. Escalante-Garcia and J. H. Sharp. The chemical composition and microstructure of hydration products in blended cements. *Cement and Concrete Composites*. 26 (2004) 967-976.

[80] R. J. K. Ping Yu, Brent Poe, Paul F. McMillan, and Xiandong Con. Structure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-Infrared Spectroscopy. *Journal of the American Ceramic Society*. 82 (1999) 742-48.

[81] A. V. Teresa M. Piqué. Uso de Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT IR) en el estudio de la hidratación del cemento. *Concreto y cemento. Investigación y Desarrollo*. 3 (2012) 62-71.

[82] M. I. G. Lodeiro. Compatibilidad De Geles Cementantes C-S-H Y N-A-S-H. Estudios En Muestras Reales Y En Polvos Sintéticos. Doctorado en Ciencias.

[83] A. G. d. l. T. b. A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, G. Lo'pez-Olmo, M.M. Alonso, M.A.G. Aranda Quantitative determination of phases in the alkaline activation of fly ash. Part II: Degree of reaction. *Fuel Processing Technology*. 85 (2006) 1960-1969.

[84] M. S. W. Mozgawa, M. Rokita. Spectroscopic studies of different aluminosilicate structures. *Journal of Molecular Structure*. 511 (1999) 251-257.

[85] A. P. A. Fernandez-Jimenez. Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure. *Microporous and Mesoporous Materials*. 86 (2005) 207-214.

[86] L. Gündüz and İ. Uğur. The effects of different fine and coarse pumice aggregate/cement ratios on the structural concrete properties without using any admixtures. *Cement and Concrete Research*. 35 (2005) 1859-1864.

[87] M. Pedroso, J. de Brito and J. D. Silvestre. Characterization of eco-efficient acoustic insulation materials (traditional and innovative). *Construction and Building Materials*. 140 (2017) 221-228.

[88] R. X. M. Rivera. Efecto de la formulación y las condiciones de curado sobre los productos de hidratación y desarrollo de propiedades en materiales de construcción a base de yeso. Mayo 2009. Tesis de Doctorado. Ramos Arizpe Coahuila. 184.

[89] P. Faucon, A. Delagrave, J. Petit, C. Richet, J. Marchand and H. Zanni. Aluminum incorporation in calcium silicate hydrates (C–S–H) depending on their Ca/Si ratio. *The Journal of Physical Chemistry B*. 103 (1999) 7796-7802.

[90] J. I. Escalante-Garcia and J. H. Sharp. Variation in the Composition of C-S-H Gel in Portland Cement Pastes Cured at Various Temperatures. *Journal of the American Ceramic Society*. 82 (1999) 3237-3241.

[91] X. Chen, I. Pochard and A. Nonat. Thermodynamic and structural study of the substitution of Si by Al in CSH. CD-ROM proceedings. 2007.

[92] G. Sun, J. F. Young and R. J. Kirkpatrick. The role of Al in C–S–H: NMR, XRD, and compositional results for precipitated samples. *Cement and Concrete Research*. 36 (2006) 18-29.

[93] I. Richardson. The nature of CSH in hardened cements. *Cement and Concrete Research*. 29 (1999) 1131-1147.

[94] F. Puertas, M. Palacios, H. Manzano, J. Dolado, A. Rico and J. Rodríguez. A model for the CASH gel formed in alkali-activated slag cements. *Journal of the European Ceramic Society*. 31 (2011) 2043-2056.

[95] M. Torres-Carrasco and F. Puertas, en: 34th Cement and Concrete Science Conference Re-use of Waste Glass as Alkaline Activator in the Preparation of Alkali-Activated Materials, 2014,

[96] M. Torres Carrasco. Reutilización de residuos vítreos urbanos industriales en la fabricación de cementos alcalinos: Activación, comportamiento y durabilidad. Madrid, España.

[97] A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, G. Kovalchuk, L. Ordoñez and M. Naranjo. OPC-fly ash cementitious systems: study of gel binders produced during alkaline hydration. *Journal of Materials Science*. 42 (2007) 2958-2966.

[98] C. K. Yip, G. Lukey and J. Van Deventer. The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation. *Cement and Concrete Research*. 35 (2005) 1688-1697.

[99] V. Letelier, J. Ortega, E. Tarela, P. Muñoz, B. Henríquez-Jara and G. Moriconi. Mechanical Performance of Eco-Friendly Concretes with Volcanic Powder and Recycled Concrete Aggregates. *Sustainability*. 10 (2018) 3036.

[100] G. P. Hammond and C. I. Jones. Embodied energy and carbon in construction materials. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Energy*. 161 (2008) 87-98.

[101] C. Ouellet-Plamondon and G. Habert. Life cycle assessment (LCA) of alkali-activated cements and concretes. *Woodhead Publishing*. 2015.663-686

[102] E. Gartner. Industrially interesting approaches to “low-CO₂” cements. *Cement and Concrete Research*. 34 (2004) 1489-1498.

[103] E. Harscoet and D. Froelich. Use of LCA to evaluate the environmental benefits of substituting chromic acid anodizing (CAA). *Journal of Cleaner Production*. 16 (2008) 1294-1305.

[104] Z. Kowalski, J. Kulczycka and Z. Wzorek. Life cycle assessment of different variants of sodium chromate production in Poland. *Journal of Cleaner Production*. 15 (2007) 28-37.