



UNIVERSIDAD MICHOACAN DE SAN
NICOLÁS DE HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y
MATERIALES

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN
METALURGIA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES

**Efecto de la Adición de Tierras Diatomeas y CaCO_3 en la
Resistencia a la Compresión del Cemento Portland.**

Tesis para obtener el Grado de Maestra en Metalurgia y Ciencias de los Materiales
presenta:

ING. MARÍA FERNANDA MALDONADO SILVA

Director de Tesis

DR. JUAN ZÁRATE MEDINA

Codirector de Tesis

DR. GERARDO MANUEL RODRÍGUEZ TORRES

Morelia, Michoacán, agosto 2025.

EFFECTO DE LA ADICIÓN DE TIERRAS DIATOMEAS Y CaCO_3 EN LA RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN DEL CEMENTO PORTLAND.



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

Of. Núm.IIMM-192-2025

Morelia Mich., 27 de junio de 2025

ING. MARÍA FERNANDA MALDONADO SILVA

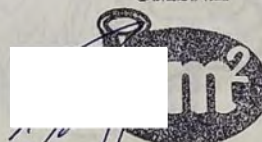
Presente

Por medio de la presente, esta dirección del Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, tiene a bien informarle que para presentar su examen de grado de Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales con la tesis titulada "*Efecto de la Adición de Tierras Diatomeas y CaCO_3 en la Resistencia a la Compresión del Cemento Portland*", le ha sido asignada la siguiente mesa sinodal:

97003581	Dr. Juan Zárate Medina	Director de tesis
20111123	Dr. Gerardo Manuel Rodríguez Torres	Co-director
91002524	Dr. Gerardo Antonio Rosas Trejo	Vocal
10010073	Dra. Noemí Ortiz Lara	Vocal
99002370	Dr. Ramiro Escudero García	Vocal
19000251	Dra. Tzarara López Luke	Suplente

Agradeciendo de antemano las atenciones que se sirva prestar a la presente, aprovecho para enviarle un cordial saludo.

UMSNH



Dr. Ariosto Meléndez Flores
Director

Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

#HumanistaPorSiempre

AGRADECIMIENTOS.

Quiero agradecer a la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación, SECIHTI-México, por los programas en los que impulsan a los estudiantes a continuar sus estudios. También quiero agradecer a la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo y al Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales.

A mí asesor, el Dr. Juan Zárate Medina quien me recibió en su equipo de trabajo y siempre me apoyó en lo que necesitaba. A mí co-asesor el Dr. Gerardo Manuel Rodríguez Torres por su conocimiento, por su tiempo y paciencia. A mí comité evaluador el Dr. Gerardo Antonio Rosas Trejo, la Dra. Noemi Ortiz Lara y el Dr. Ramiro Escudero García por su tiempo dentro y fuera de los seminarios, también por sus comentarios y observaciones los cuales fueron de gran ayuda para enriquecer y orientar este trabajo.

A mi familia, a mis amigas, a mis padrinos y a mi equipo de trabajo dentro del IIMM y de la UTEC.

DEDICATORIA.

A mí mamá, a mí hermana y a mí hermano.

INDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	VIII
INDICE DE TABLAS.....	X
GLOSARIO DE TÉRMINOS	XI
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN.....	15
1.1 Objetivos.....	16
1.1.1 Objetivo general	16
1.1.2 Objetivo específico	16
1.2 Justificación.....	16
1.3 Hipótesis	17
1.4 Metas	17
CAPITULO 2. MARCO TEORICO	18
2.1 El cemento Portland	18
2.1.1 Historia del cemento	18
2.1.2 Composición.....	19
2.1.3 Tipos de cemento Portland	19
2.1.4 Hidratación del cemento Portland	21
2.2 Puzolanas	26
2.2.1 Puzolanas en la industria cementera.....	26
2.2.2 Diatomeas	27
2.3 Reacción puzolánica	30
2.4 Activación alcalina	30
2.4.1 Precursores	31
2.4.2 Activadores.....	31
2.4.2.1 Hidróxido de sodio (NaOH).	31
2.4.2.2 Hidróxido de Potasio (KOH).....	31
2.4.2.3 Silicato de sodio (Na ₂ SiO ₃).	32
2.4.3 Concentración molar.....	32
2.5 Cementos híbridos.....	32
CAPITULO 3. ESTADO DEL ARTE	33
3.1 Materiales álcali-activados.....	33
3.1.1 Tierra diatomeas en materiales álcali-activados.....	34

3.2	Descarbonización de CaCO_3	34
3.3	Cementos híbridos.	35
CAPITULO 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL		37
4.1	Descripción de las materias primas.	37
4.1.1	Tierras diatomeas.....	37
4.1.2	CaCO_3	37
4.1.3	Cemento Portland Ordinario.....	39
4.1.4	NaOH	39
4.2	Preparación de las pastas.	39
4.2.1	Activación alcalina.	39
4.2.2	Pastas híbridas.	40
4.2.3	Proceso para la obtención de las pastas híbridas.	40
4.2.3.1	Tipo de curado.	43
4.3	Caracterización.	44
4.3.1	Densidad.	44
4.3.2	Tamaño promedio de partícula (TPP).	44
4.3.3	Análisis térmico TG-DSC.	44
4.3.4	Análisis químico elemental.	45
4.3.5	Área superficial específica de BET y tamaño de poro.	45
4.3.6	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier.	45
4.3.7	Difracción de rayos X.....	45
4.3.8	Microscopía electrónica de barrido.	45
4.3.9	Resistencia a la compresión.....	46
CAPITULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN		47
5.1	Caracterización de materias primas.....	47
5.1.1	Físicas.	47
5.1.2	Fluorescencia de Rayos X.	48
5.1.3	Análisis térmico TGA-DSC.	49
5.1.4	Difracción de Rayos X.	50
5.1.4.1	Tierras diatomeas.....	50
5.1.5	Microscopía Electrónica de Barrido.....	51
5.1.6	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).	53

5.2	Cemento híbrido.	53
5.2.1	Fase 1. Activación alcalina.	54
5.2.1.1	Efecto de la concentración molar de NaOH.	54
5.2.1.2	Efecto de la molienda	56
5.2.2	Fase 2. Pastas híbridadas.	57
5.2.2.1	Resistencia a la compresión.	58
5.2.2.2	Difracción de rayos X.	62
5.2.2.3	Microscopia Electrónica de Barrido.	65
5.3	Discusión general.	89
CAPITULO 6. CONCLUSIONES.		91
6.1	Recomendaciones.	92
6.2	Trabajo futuro.	92
ANEXOS.		93
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.		96

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 2.1. Hidratación del cemento en a) 12h y b) 24h [19].....	22
Figura 2.2. Morfología del gel C-S-H en una disolución [19].	22
Figura 2.3. C ₂ S y C ₃ S hidratados [15].....	23
Figura 2.4. Morfología característica de la Etringita [15].....	24
Figura 2.5 Morfología característica de la portlandita (P) [15].....	24
Figura 2.6. Predicción de las morfologías de la portlandita [21].	25
Figura 2.7. Flujo de calor durante el proceso de hidratación del cemento Portland respecto al tiempo, imagen de [15].....	25
Figura 2.8. Clasificación de las puzolanas [22].....	26
Figura 2.9. Sílice amorfa y cristalina [26].....	29
Figura 4.1. Metodología general.....	37
Figura 4.2. Macrolocalización del área en donde se obtuvieron las muestras representativas de las tierras diatomeas.....	38
Figura 4.3. Microlocalización del área en donde se obtuvieron las muestras representativas de las tierras diatomeas.....	38
Figura 4.4. Metodología para la obtención del polvo activado.	40
Figura 4.5. Metodología general para la preparación de las pastas.....	42
Figura 4.6. Proceso para la obtención de pastas y caracterización mecánica.....	42
Figura 4.7. Proceso de mezclado de acuerdo a la norma ASTM C-305.....	43
Figura 4.8. Proceso de compactación de acuerdo a la norma ASTM C-109.....	43
Figura 4.9. Tipo de curado realizado: a) cuarto de curado y b) curado sumergido.....	44
Figura 5.1. Análisis TGA-DSC para las tierras diatomeas.....	50
Figura 5.2. Difractograma para las tierras diatomeas crudas y calcinadas.....	51
Figura 5.3. a) y b) Micrografías de tierras diatomeas crudas, b) y c) de tierras diatomeas después del proceso de calcinación.	52
Figura 5.4. Micrografías del CaCO ₃ a A)1000x y B) 3500X	52
Figura 5.5. FTIR para tierras diatomeas calcinadas y crudas.....	53
Figura 5.6 Difractograma para el sistema Ca-Na 10, 12 y 14M.....	55
Figura 5.8. Micrografías para sistema Ca-Na: 10M, 12M y 14M.....	56
Figura 5.8. Análisis químico EDS para 10, 12 y 14M.	57
Figura 5.9. Micrografías del polvo activo 10M sometido a diferentes tiempos de molienda: a) 0 min, b) 1:30 min, c) 15 min y 1:30 min d) 15 min.....	57
Figura 5.11. Resistencia a la compresión de las pastas híbridas MPA (% en peso): 10TDC, 10TDC (polvo activado cribado), 20TDC, 30TDC, 40TDC.....	59
Figura 5.12. Resistencia a la compresión de las pastas con los diferentes materiales a 3, 7, 28 días de curado y 28 días curado sumergido (28s).....	60
Figura 5.13. Comparativa en la resistencia a la compresión a 28 días de curado en cuarto de curado y 28 días curado sumergido (28s).....	60
Figura 5.14. Resumen de las resistencias a la compresión obtenidas en función del tiempo.	61

Figura 5.15. Difractograma de las pastas híbridas: MPA-10, MPA-20, MPA-30, MPA-40.	64
Figura 5.16. Difractograma de las pastas híbridas: CDs, CD, MPA-30s y MPA-10s.	65
Figura 5.17. Micrografías de las pastas de control a 3 días de curado.	66
Figura 5.18. Micrografías de las pastas híbridas a 3 días de curado.	68
Figura 5.19. MEB/EDS de la pasta Cemento-Diatomea a 3 días de curado.	69
Figura 5.20. Mapeo para la pasta Cemento-Diatomea a 3 días de curado.	70
Figura 5.21. Micrografías de las pastas de control a 7 días de curado.	71
Figura 5.22. Micrografías de las pastas híbridas a 7 días de curado.	72
Figura 5.23. MEB/EDS para la pasta Cemento-Diatomea a 7 días de curado.	73
Figura 5.24. Mapeo para la pasta Cemento-Diatomea a 7 días de curado.	74
Figura 5.25. Micrografías para las pastas de control a 28 días de curado.	75
Figura 5.26. Micrografías de las pastas híbridas a 28 días de curado.	76
Figura 5.27. A) MEB/EDS para la pasta Cemento-diatomea a 28 días de curado.	77
Figura 5.28. B) y C). MEB/EDS para la pasta Cemento-Diatomea a 28 días de curado.	78
Figura 5.29. Mapeo para la pasta Cemento-Diatomea (CD) a 28 días de curado.	78
Figura 5.30. Micrografías de las pastas de control a 28 días de curado sumergido.	79
Figura 5.31. Micrografías para las pastas híbridas a 28 días de curado sumergido.	80
Figura 5.32. A) MEB/EDS para la pasta Cemento-diatomea a 28 días de curado sumergido.	81
Figura 5.33. Mapeo para la pasta Cemento-Diatomea a 28 días de curado sumergido.	82
Figura 5.34. Micrografías (comparativa) de la pasta CD a 28 días de curado: a) curado sumergido y b) cuarto de curado.	83
Figura 5.35. Micrografías de la pasta CD después de 28 días de curado: a) curado sumergido y b) cuarto de curado.	83
Figura 5.36. A) MEB/EDS para la pasta MPA-40 a 28 días de curado.	84
Figura 5.37. Mapeo para la pasta MPA-40 a 28 días de curado.	85
Figura 5.38. MEB/EDS para la pasta Cemento-Polvo Activado (CPA) a 28 días de curado.	86
Figura 5.39. Mapeo para la pasta Cemento-Polvo Activado (CPA) a 28 días de curado.	86
Figura 5.40. Comparativa de la a) microestructura y b) eflorescencia observada en la pasta Cemento-Polvo Activado (CPA) a 28 días de curado.	87
Figura 5.41. Micrografías para las pastas: Control (0.8) y Cemento-Polvo Activado (CPA) a 28 días de curado. Comparativa entre A) etringita y B) flourescencia.	88
Figura 5.42. Micrografías para las pastas: Control (0.6), Cemento-Diatomita (CD), Cemento-PolvoActivado (CPA) y Polvo Activado-Diatomea-Cemento (MPA-10) a 28 días de cuardo.	89

INDICE DE TABLAS.

Tabla 2.1. Composición en crudo del cemento Portland [16]. -----	19
Tabla 2.2. Composición del cemento Portland, después de tratamiento térmico [15]. ----	19
Tabla 2.3. Clasificación del cemento portland (norma mexicana) [16].-----	20
Tabla 2.4. Tipos de cemento (norma ASTM) [17].-----	20
Tabla 2.5. Puzolanas en la industria cementera [23]. -----	27
Tabla 2.6. Composición de tierras diatomeas en Polonia [25]. -----	28
Tabla 2.7. Composición de las tierras diatomeas en Charo, Michoacán [26]. -----	28
Tabla 2.8. Precursores generalmente usados en MAA y sus beneficios [33]. -----	31
Tabla 3.1. Comparativa en composición de CH y CPO [53].-----	36
Tabla 4.1. Composición de la activación alcalina -----	39
Tabla 4.2. Dosificación de las pastas. -----	41
Tabla 5.1. Propiedades físicas de las materias primas.-----	48
Tabla 5.2. Composición química de las materias primas, obtenidas a través de fluorescencia de rayos X.-----	49
Tabla 5.3. Recopilación de las resistencias a la compresión de las diferentes pastas. -----	62
Tabla 5.4. Relaciones Ca/Si y Al/Si para la pasta CD a 7 días de curado, obtenidos a través de MEB/EDS. -----	73
Tabla 5.5. Relaciones Ca/Si y Al/Si para la pasta cemento-diatomea a 28 días de curado. 77	
Tabla 5.6. Relaciones molares Ca/Si y Al/Si para las pastas CD a 28 días de curado sumergido (CDs) y en cuarto de curado (CD). (Figura 5.34) -----	83

GLOSARIO DE TÉRMINOS

Término	Concepto
Alita (C_3S)	Fase del clinker responsable del desarrollo de la resistencia temprana del cemento. Reactiva con agua generando calor y compuestos hidratados.
Alternativa sostenible	Solución que minimiza el impacto ambiental, optimiza el uso de recursos y promueve prácticas más responsables con el entorno.
Antropogénico	Proceso, actividad o sustancia generada por el ser humano, especialmente en referencia a impactos ambientales como emisiones o residuos.
Belita (C_2S)	Fase del clinker que reacciona más lentamente que la alita y contribuye a la resistencia a largo plazo del cemento.
Carbonato de Calcio ($CaCO_3$)	Principal componente de la caliza, se descompone en el horno cementero liberando CO_2 .
Cal (CaO)	Producto de la descomposición del carbonato de calcio; base química en la formación del clinker y otros productos de la industria.
Carbonatación	Reacción del CO_2 atmosférico con componentes del cemento endurecido, formando carbonato de calcio. Puede ser beneficiosa o perjudicial según el contexto.
Aluminosilicato de calcio hidratado (C-A-S-H)	Gel de hidratación que se forma en algunos cementos alternativos o híbridos, contribuye a la resistencia y durabilidad.
Celita (C_3A)	Fase del clinker que reacciona rápidamente con agua y yeso; influye en el tiempo de fraguado.
Cemento híbrido	Cemento formulado con mezclas de clinker tradicional y materiales alternativos como puzolanas o activadores alcalinos, con menor huella de carbono.
Clinker	Material intermedio fundamental en la producción de cemento, obtenido por calcinación de caliza y arcilla en horno rotatorio.
Cemento Portland ordinario (CPO)	Tipo de cemento, compuesto principalmente por clinker y yeso.
Curado	Proceso de conservación del cemento/hormigón húmedo tras su colocación, para asegurar una hidratación adecuada y resistencia.
Decarbonización	Reducción progresiva de las emisiones de carbono en los procesos industriales, clave para mitigar el cambio climático.
Difracción de rayos X (DRX)	Técnica analítica utilizada para identificar las fases minerales presentes en muestras cementicias.
Emisiones de CO_2	Liberación de dióxido de carbono a la atmósfera, especialmente relevante en la producción de clinker debido a la calcinación.
Etringita	Cristal que se forma durante la hidratación del cemento, especialmente por reacción del C_3A con yeso; influye en la expansión y resistencia.
Ferrita (C_4AF)	Fase del clinker que proporciona color y participa en las primeras reacciones de hidratación.
Fraguado	Proceso por el cual la mezcla de cemento y agua cambia de estado plástico a sólido.

Frústula	Estructura silícea externa de diatomeas, rica en sílice, potencialmente utilizable como aditivo puzolánico.
Horno rotatorio	Cilindro giratorio inclinado donde se lleva a cabo la calcinación de materias primas para producir clinker.
Materia prima	Materiales naturales como caliza, arcilla, arena o subproductos que se utilizan para fabricar clinker o cementos alternativos.
Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	Técnica para observar la microestructura del cemento o concreto a nivel microscópico.
Hidróxido de Sodio (NaOH)	Reactivo alcalino utilizado como activador químico en cementos geo poliméricos.
Aluminosilicato de sodio hidratado (N-A-S-H)	Producto de hidratación típico en materiales activados alcalinamente, clave en la resistencia de geopolímeros.
Portlandita (Ca(OH)₂)	Hidróxido de calcio formado durante la hidratación del cemento; puede reaccionar con puzolanas para formar compuestos cementantes adicionales.
Puzolana	Material silíceo o aluminosilicato que, en presencia de agua y cal, reacciona formando compuestos cementantes.
Reacción puzolánica	Reacción entre puzolanas y la portlandita en presencia de agua, formando C-S-H y mejorando la durabilidad del cemento.
Tierras diatomeas (TD)	Material silíceo natural formado por fósiles de diatomeas (algas unicelulares). Tiene alta porosidad y contenido de sílice amorfa, lo que lo convierte en un aditivo potencialmente puzolánico en la industria del cemento.
Yeso	Aditivo que regula el tiempo de fraguado del cemento al reaccionar con el C ₃ A del clinker.

RESUMEN

La industria cementera es responsable de las emisiones de alrededor del 7% de dióxido de carbono en el mundo, por ello se han buscado diferentes alternativas para aminorar este impacto. Una alternativa viable es la producción de cementos híbridos los cuales se pueden obtener a través de puzolanas naturales como la diatomita. Las tierras diatomeas son un material disponible y de fácil acceso en los municipios de Charo, Zacapu y Zitácuaro en el estado de Michoacán.

Dentro de este contexto, en este trabajo se propone una alternativa sostenible mediante la formulación de cementos híbridos, utilizando CaCO_3 activado alcalinamente con NaOH (PA), cemento Portland ordinario (CPO) y tierras diatomeas sometidas a tratamiento térmico previo (TDC). Se busca reducir el contenido de clinker en el cemento Portland y potenciar la formación de productos cementantes como hidróxido de silicato de calcio (C-S-H), evaluando su efecto en la resistencia a la compresión. Se propusieron diferentes mezclas con variaciones en el porcentaje de reemplazo y la relación agua/cemento (A/C), se evaluó su desempeño mecánico a los 3, 7 y 28 días bajo dos tipos de curado: curado en cuarto húmedo y curado por inmersión.

Los resultados experimentales muestran la mejor resistencia a la compresión en la pasta cemento-diatomita (CD), con un valor de 396.93 kg/cm^2 bajo curado por inmersión. A través de análisis por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), análisis elemental y mapeos químicos, se confirmó la formación de fases hidratadas como la etringita y las fases C-S-H, además de evidencias de carbonatación superficial. El tratamiento térmico de las tierras diatomeas y la activación alcalina del CaCO_3 representan una alternativa sostenible y eficaz como sustituto parcial del cemento Portland, contribuyendo a la reducción del impacto ambiental de la industria cementera.

Palabras clave: Cemento, cemento híbrido, tierras diatomeas, sustentable, puzolanas, reacción puzolánica.

ABSTRACT

The cement industry is responsible for approximately 7% of global carbon dioxide emissions, prompting the search for alternative approaches to mitigate this environmental impact. One viable alternative is the production of hybrid cements, which can be developed using natural pozzolans such as diatomite. Diatomaceous earth is a readily available material found in the municipalities of Charo, Zacapu, and Zitácuaro in the state of Michoacán.

Within this context, the present study proposes a sustainable alternative through the formulation of hybrid cements incorporating alkali-activated calcium carbonate (CaCO_3) with sodium hydroxide NaOH (PA), ordinary Portland cement (OPC), and thermally treated diatomaceous earth (TDC). The aim is to reduce the clinker content in Portland cement and enhance the formation of cementitious products such as calcium silicate hydrate (C-S-H), assessing their effect on compressive strength. Various mixtures were designed with different

replacement percentages and water-to-cement (w/c) ratios, and their mechanical performance was evaluated at 3, 7, and 28 days under two curing conditions: humid room curing and immersion curing.

Experimental results showed the highest compressive strength in the cement–diatomite (CD) paste, reaching 396.93 kg/cm² under immersion curing. Through X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), elemental analysis, and chemical mapping, the formation of hydrated phases such as ettringite and C-S-H was confirmed, along with evidence of surface carbonation. The thermal treatment of diatomaceous earth and the alkali activation of CaCO₃ represent a sustainable and effective alternative for the partial replacement of Portland cement, contributing to the reduction of the environmental footprint of the cement industry.

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

El cemento Portland es el material más usado en la industria de la construcción. Sus excelentes propiedades mecánicas, su bajo costo y adaptación a varios tamaños y formas, son algunas de las razones principales para que este material sea uno de los más utilizados a nivel mundial. Una de las problemáticas de este material son las emisiones globales de contaminantes como CO_2 . China uno de los mayores productores de cemento Portland en el mundo, produce alrededor de 14.8% de dióxido de carbono (CO_2), 12.3% óxido de nitrógeno (NO_x), 24.2% de partículas de los materiales y 2.4% de dióxido de azufre (SO_2). La industria cementera de India se encuentra en un segundo lugar en la contribución con un 9% de todas esas emisiones globales. Esto la convierte en la segunda industria en generar la mayor cantidad de gases de efecto invernadero solo después de la industria del acero [1]. La contaminación no solo se reduce a la emisión de gases, al mismo tiempo, trae consigo; contaminación por polvos, lo cual reduce la calidad del aire y la visibilidad; contaminación del agua, la cual afecta el bienestar de los seres humanos e incluso de animales; contaminación del suelo, debido a las infiltraciones de los diferentes materiales que causan erosión, contaminación acústica y efecto del proceso de fabricación [2].

Debido a esto, se han propuesto diferentes alternativas para aminorar esta contaminación en el medio ambiente, entre estas se encuentran: la eficiencia energética, combustibles alternativos, reducción en la producción del clinker y tecnologías innovadoras con un particular énfasis en materiales cementantes alternativos [1]. Concretos en los cuales se ha reemplazado parcialmente el uso de cemento Portland o cementos álcali-activados son objeto de estudio en las recientes décadas. Por otro lado, materiales álcali-activados ricos en Si + Ca se ha comprobado que producen el gel silicato de calcio hidratado (C-S-H), conocido por aportar resistencia a los concretos o precursores ricos en Si + Al y bajo contenido de Ca que originan polímeros inorgánicos como aluminosilicato de sodio hidratado (N-A-S-H) [3].

Materiales naturales como las puzolanas, se han empleado en este tipo de materiales álcali-activados, los cuales son ricos en alúmina y sílice, la industria cementera ha aprovechado su uso tanto en puzolanas naturales (zeolita, tufo volcánico, diatomita, etc.) como artificiales (ceniza volante, humo de sílice, metacaolín, etc.). Estos materiales además de proporcionar ventajas económicas y ambientales, pueden llegar a tener buenas propiedades mecánicas si son activadas químicamente de manera correcta. La diatomita posee características como estructura permeable, lo cual permite la producción de concretos ligeros con propiedades multifuncionales como aislación térmica y acústica [4]. El uso de materiales álcali activados pueden usarse de diferente manera, como: reforzadores de concreto, elementos ligeros preformados, morteros, concretos ligeros, matrices que inmovilizan desperdicios tóxicos y concretos planos (sin acabados) [5]. Sin embargo, el uso de materiales álcali-activados es limitado, debido a los factores que conllevan a mantener un buen control de calidad. Por ello, se han implementado nuevos materiales para la industria de la construcción como son los cementos híbridos los cuales son conocidos, por ser una opción intermedia de un cemento convencional y un material álcali-activado, con la función de aminorar la carga medio

ambiental y reducir el uso de la solución alcalina de los materiales con el uso del agua, la cual es más fácil trabajar [6].

Finalmente, se ha demostrado que la manufactura de los materiales alcalinamente activados libera 406.02 kg CO₂/m³ mientras que los cementos híbridos con ceniza volante liberan 253.27 kg CO₂/m³ y 253.26 kg CO₂/m³ en el caso de cementos híbridos con escoria granulada [6], [7]. Según las Normas Complementarias para el Reglamento de Construcciones del Distrito Federal definen entre otras la resistencia a la compresión [8], la resistencia a la compresión de 150 kg/cm² como estructural.

Así, con la finalidad de producir un material cuyas propiedades mecánicas sean estructurales y se logre reducir el porcentaje de CO₂ que se genera durante el proceso de manufactura del cemento Portland; en esta investigación, se realizará una activación alcalina del CaCO₃ usando NaOH (10, 12 y 14M) y tierras de diatomeas (SiO₂) como reemplazo en el cemento Portland, con la finalidad de evaluar su influencia en la resistencia a la compresión y en la formación de un gel silicato de calcio hidratado (C-S-H).

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo general

Diseñar un cemento híbrido base cemento Portland con tierras diatomeas y CaCO₃ activado alcalinamente, cuya resistencia a la compresión sea al menos igual o mayor al cemento Portland ordinario.

1.1.2 Objetivo específico

- Realizar un tratamiento térmico de las tierras diatomeas para mejorar su reactividad.
- Activar alcalinamente el CaCO₃ con NaOH.
- Formular pastas híbridas a base de cemento Portland ordinario mediante la incorporación de tierras diatomeas y polvo activado.
- Identificar los productos de reacción generados en el cemento híbrido.
- Determinar la influencia del material alcalino como reemplazo al cemento Portland en las propiedades de resistencia mecánica a la compresión.

1.2 Justificación

Esta investigación basa sus principios en la sustentabilidad para la implementación de cementos híbridos, dado que permite fabricar cementos amigables con el medio ambiente reduciendo las generaciones masivas de CO₂, que se producen durante el proceso de producción del cemento Portland. Se ha demostrado en investigaciones pasadas la efectividad de usar precursores ricos en sílice y carbonato de calcio, para la obtención de geles tipo C-S-H, C-A-S-H y N-A-S-H en activaciones alcalinas los cuales mejoran las propiedades mecánicas de los cementos [3, 7]. El uso de tierras diatomeas se ha estudiado como reemplazo o como relleno dentro de cementos convencionales, sin embargo, utilizar estas puzolanas

naturales como precursor dentro de las matrices de los materiales álcali-activados ha sido poco estudiado [9]. Tanto la diatomita como el CaCO_3 son materiales disponibles de manera natural y de fácil acceso dentro del estado de Michoacán.

1.3 Hipótesis

A través de la activación alcalina de materiales ricos en carbonato de calcio y el uso de una puzolana natural (diatomea) como reemplazo en un cemento Portland, es posible generar un cemento híbrido a partir de una reacción puzolánica, disminuyendo sustancialmente las emisiones de CO_2 derivadas de la producción del cemento Portland, el cual tenga una resistencia igual o mayor a la de un cemento Portland convencional.

1.4 Metas

- Promover a través de la activación alcalina la formación de gel tipo C-S-H, C-A-S-H y N-A-S-H.
- Determinar la composición óptima para alcanzar la mejor resistencia a la compresión.
- Lograr una resistencia a la compresión estructural en el cemento híbrido de al menos 150 kg/cm^2 .

CAPITULO 2. MARCO TEORICO

Dentro del marco teórico se presenta la información necesaria previa al estado del arte y la etapa experimental, incluyendo conceptos fundamentales y antecedentes relevantes. Este contenido servirá como base para interpretar y comparar los resultados obtenidos, además de proporcionar el conocimiento previo necesario para el desarrollo de la experimentación.

2.1 El cemento Portland

2.1.1 *Historia del cemento*

La historia de los materiales cementantes es tan milenaria como la historia de la humanidad. Se realizó un estudio en donde se encontró que entre 10,000 a.C. y 8,000 a.C. se construyó un suelo de terrazo que tenía piedra caliza en las culturas Éufrates/Tigris [10]. Se tienen registros de construcciones primitivas entre los años 7,000 y 6,000 a.C. en territorio israelí y de la antigua Yugoslavia [11]. Pero más intensamente el uso de materiales cementantes data de 3000 a.C. en donde la civilización egipcia usaba bloques de piedra unidos con materiales cementantes para construir las pirámides, esta tecnología fue adoptada después por los griegos y los romanos. En Egipto se encontró la mayor antigüedad del nacimiento de yeso. Hacia el año 500 a.C. los griegos usaban en sus construcciones una mezcla de materiales provenientes de depósitos volcánicos, como caliza, agua y arena.

Durante el imperio romano entre 300 a.C. y 200 a.C. se usó cal apagada con una mezcla de ceniza volcánica (llamada puzolana) nombrada así debido a que se encontraba en un pueblo llamado Pozzuoli en la bahía de Naples, Vitruvio describe un material capaz de endurecer tanto sumergido en agua como expuesto a la atmósfera. Este cemento puzolánico (el cemento Romano) sirvió para la construcción de grandes estructuras como el teatro de Pompeii en el año 75 a.C. [12].

La historia del cemento Portland comienza en 1824 cuando J. Aspin patentó la fabricación del cemento Portland, llamado así por que su color recuerda la piedra de Portland. En Alemania y Estados Unidos se adopta el proceso el cual consiste en secar perfectamente los distintos materiales y convertirlos en un polvo para obtener una mezcla homogénea, todo esto a través de hornos rotatorios, mientras tanto en Inglaterra se perseguía un tratamiento húmedo el cual se basa en mezclar las materias primas con la cantidad correcta de agua [13].

Le Chatelier en 1887 en su tesis doctoral estableció por primera vez la principal fase del cemento Portland responsable de sus propiedades cementantes $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S) estableció guías para obtener un buen material cementante y después Torrebohm confirmó las cuatro fases principales de la composición a las cuales llamo: alita, velita, celita y felita. A principios del siglo XX se regulo el tiempo de fraguado, en 1927 se desarrolló el concepto de pretensado por Eugene Freyssinet, en 1936 se construyó The Hoover Dam, el primer edificio con uso masivo de concreto en Estados Unidos [12].

El cemento Portland en la actualidad se obtiene de calcinar una mezcla de arcillas y calizas a una temperatura de 1500 °C. En el 2020 se produjeron 4.1 mil millones de toneladas de

cemento Portland en el mundo. El cemento Portland hoy en día es uno de los materiales más producidos en el mundo [14].

2.1.2 Composición

Las materias primas a partir de las cuales se fabrica el cemento Portland son arcillas y calcita. En la Tabla 2.1 se muestran los principales componentes del cemento Portland en crudo.

Tabla 2.1. Composición en crudo del cemento Portland [16].

Componentes del cemento	Fuentes	Porcentaje másico
Cal	Piedra caliza	60-67
Sílice	Arena, ceniza volante, arcilla	17-25
Alúmina	Arcillas, ceniza volante	2-8
Óxido de Hierro	Mineral de hierro	0-6

Estos materiales en crudo son llevados a temperaturas de precalentamiento de 600-800°C en donde se inicia el proceso de descomposición del carbonato de calcio (CaCO_3) en óxido de calcio (CaO) y dióxido de carbono (CO_2). Después se llevan a un horno rotatorio en donde se alcanzan temperaturas de hasta 1450 °C, esto con la finalidad de obtener cuatro minerales que reaccionen con el agua, los cuales se muestran en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Composición del cemento Portland, después de tratamiento térmico [15].

Nombre	Nomenclatura	Notación química simplificada
Silicato tricálcico	$\text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO}$	C_3S
Silicato dicálcico	$\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$	C_2S
Aluminato tricálcico	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$	C_3A
Ferro aluminato tetracalcico	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF

Los componentes de la Tabla 2.2 son minerales que pueden cristalizar en diferentes formas cristalográficas dependiendo de la presencia de impurezas en su estructura cristalina. Algunos otros componentes que se han encontrado en análisis de cemento Portland son: MgO y CaO libre. Además de compuestos como SO_3 [15].

2.1.3 Tipos de cemento Portland

Según la **NMX-C-414-ONNCCE** el cemento Portland se puede clasificar de la siguiente manera (Tabla 2.3).

Tabla 2.3. Clasificación del cemento portland (norma mexicana) [16].

Tipos de cemento Portland		
Según su composición	Según su resistencia a la compresión	Según sus características especiales
• Tipo CPO (cemento Portland ordinario) • Tipo CPP (cemento Portland puzolánico) • Tipo CPC (cemento Portland compuesto) • Tipo CPEG (cemento Portland con escoria granulada de alto horno) • Tipo CPP (cemento Portland puzolánico) • Tipo CSP (cemento Portland con humo de sílice) • Tipo CEG (cemento Portland con escoria granulada de alto horno, sin clinker o con bajo contenido de clinker)	• Clase resistente 20 • Clase resistente 30 • Clase resistente 30R • Clase resistente 40 • Clase resistente 40R	• RS (resistente a los sulfatos) • BRA (baja reactividad álcali-agregado) • BCH (bajo calor de hidratación) • B (blanco)

Según la norma ASTM C-150 (American Society for Testing and Materials), la clasificación del cemento Portland de acuerdo a su tipo, se muestra en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4. Tipos de cemento (norma ASTM) [17].

Tipo de cemento	
Tipo I	Portland normal
Tipo II	Portland moderada resistencia a los sulfatos
Tipo III	Portland fraguado rápido, alta resistencia inicial
Tipo IV	Portland bajo calor de hidratación
Tipo V	Portland alta resistencia a los sulfatos
Blanco	
Especial, bajo álcali	

2.1.4 Hidratación del cemento Portland

Para poder entender de una mejor manera el comportamiento del concreto, se debe entender la química y física de la hidratación del cemento. Como se ha mencionado antes, los diferentes componentes del cemento son: C_3S (alita), C_2S (belita), C_3A (celita) y C_4AF (ferrita). Cada una de estas fases pueden ser menor o mayormente cristalizadas, esto depende de la composición de los materiales crudos.

Un proceso de hidratación del cemento Portland es un proceso complejo que requiere de procesos de disolución y precipitación en los cuales resulta la formación de varios hidratos.

La fase C_3S mejor conocida como alita constituye entre un 50 y un 80% de la composición de cemento, por lo tanto, es la que domina el desarrollo de las propiedades. En el caso de la alita la solución ocurre tan solo un momento después de que se registra el máximo del calor. En cambio, en belita se comienzan a mostrar cambios significativos en la fase después de 10 días o más. Sharara, A y col. [18] mencionan que la belita completa su pedido de hidratación después de los 10 días de acuerdo a la portlandita liberada puesto que es resultado de la hidratación. Se pueden resaltar algunos mecanismos en los cuales se describe el proceso de hidratación:

1. La superficie se hidrata, esto puede ocurrir incluso antes de la hidratación como tal del cemento, se puede provocar por la humedad del ambiente, se forma una capa de aproximadamente 10-100 nm, esta capa es de una composición similar a C-S-H
2. La capa alterada se mantiene durante el proceso de hidratación. Se ha demostrado recientemente que esta capa prevalece y está compuesta por grupos monoméricos silíceos, antes de que la verdadera hidratación comience con el agua se depende únicamente de la superficie de la alita.
3. Este primer mecanismo controla la cinética de la reacción de principio a fin.
4. C-S-H nuclea rápidamente en la escala de segundos a minutos Tan rápido como la precipitación de C-S-H ocurra la concentración de Ca en la solución incrementa y la reacción de C_3S se torna muy lenta debido a que la solución esta sobresaturada.

Imágenes de TEM durante la hidratación muestran una fuerte anisotropía en la disolución durante la hidratación, la Figura 2.1 muestra el cemento Portland hidratado después de 12 y 24 h. Desde este punto, la hidratación del cemento Portland en las primeras horas de curado son importantes. Dentro de esta figura, se muestra el proceso de hidratación de C_3S en donde se demuestra que después de 24 horas en donde comparando con 12 horas se observan unos granos, los cuales indican la hidratación de la superficie, esto al final ayuda a entender la topografía que se está formando y a través de la topografía observar la historia de la hidratación del cemento [19].

Micrografías obtenidas a través de MEB muestran orientaciones aleatorias en la superficie y morfologías aleatorias al final del periodo de inducción. La composición C-S-H durante el periodo inicial muestra una curva de solubilidad baja de Ca y Si. Al final de la reacción se muestra una alta concentración de solución de calcio. La Figura 2.2 presenta la morfología del gel C-S-H en solución. Desde esta imagen se muestra la morfología que presentan los

geles tipo C-S-H, la cual es en forma de flor, por otro lado, algunos cementos que tienen rellenos tendrán ocasionalmente este tipo de formas, la tendencia de estas formas será en tipo de “aguja” [19].

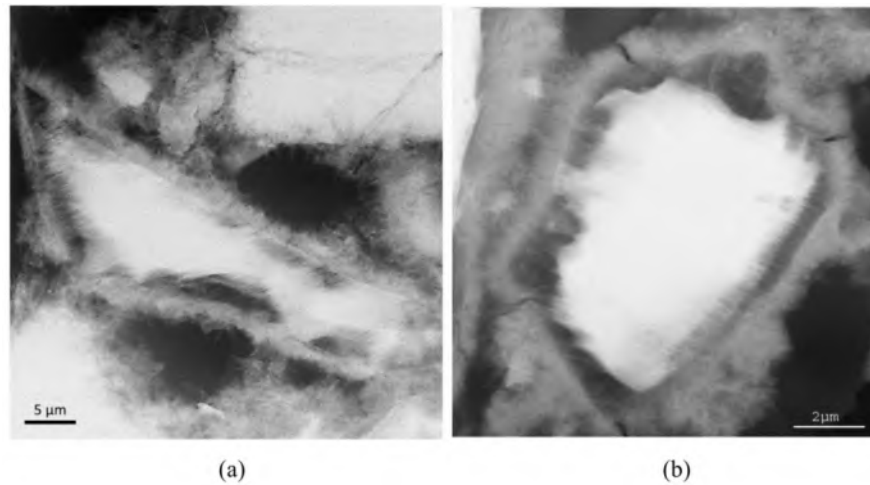


Figura 2.1. Hidratación del cemento en a) 12h y b) 24h [19].

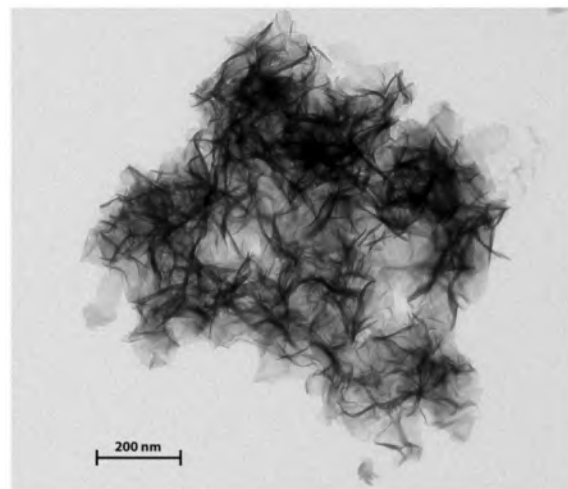
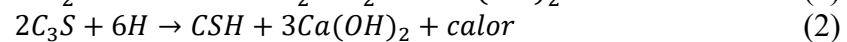
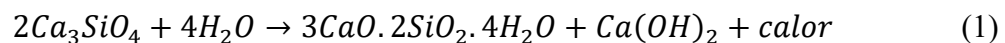


Figura 2.2. Morfología del gel C-S-H en una disolución [19].

A continuación, se muestran las reacciones de las diferentes fases del cemento al ser hidratadas [20]:

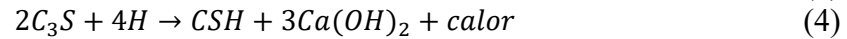
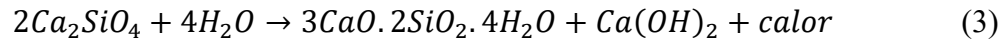
a) Silicato tricálcico (C_3S):

Silicato tricálcico + Agua → Silicato de calcio hidratado + Hidróxido de calcio + calor



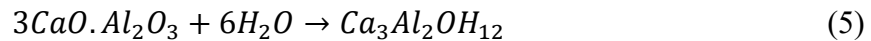
b) Silicato di cálcico (C_2S):

Silicato tricálcico + Agua → Silicato de calcio hidratado + Hidróxido de calcio + calor

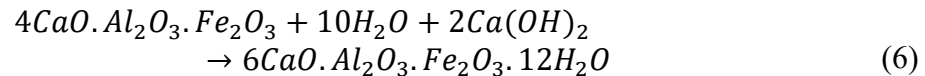


C₃S y C₂S hidratados forman gel tipo C-S-H el cual en relaciones altas a/c se puede ver fácilmente en un microscopio de electrones. Este se muestra de una manera amorfa como lo muestra la Figura 2.3.

c) Aluminato tricálcico (C₃A):



a) Ferroaluminato tetra-cálcico (C₄AF):



C₃A y C₄AF en presencia de sulfato de calcio forma una fase intersticial llamada etringita, su morfología se muestra en la Figura 2.4 la cual está asociada con cambios de volumen y expansión en las primeras etapas del endurecimiento, la formación excesiva de etringita puede ocasionar efectos adversos en la resistencia y durabilidad del concreto.

Finalmente, la portlandita Ca(OH)₂ es una fase secundaria de la hidratación de los productos antes mencionados, de igual manera es fácil distinguirla en relaciones a/c altas, los cuales pueden o no estar orientados. En la Figura 2.5 se muestra la morfología característica de esta fase secundaria.

Por ello, si dentro de las matrices observamos las morfologías características es un buen indicio de encontrar los geles tipo C-S-H. Chen, X. y col.[21] realizaron una predicción de las morfologías de la portlandita que se pueden presentar después de la hidratación del cemento portland, en la Figura 2.6, se muestran.

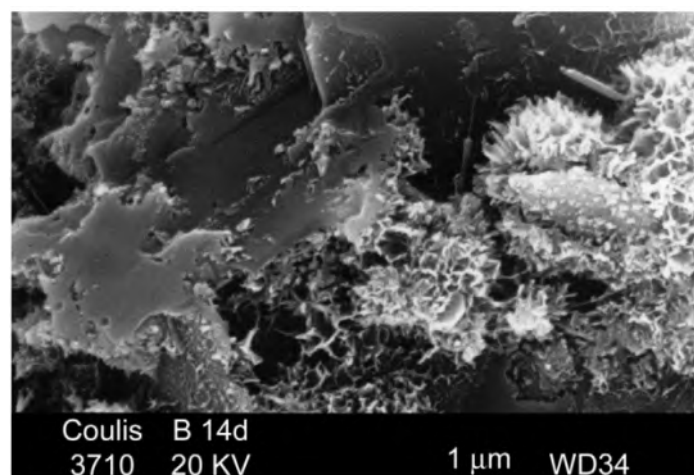


Figura 2.3. C₂S y C₃S hidratados [15].

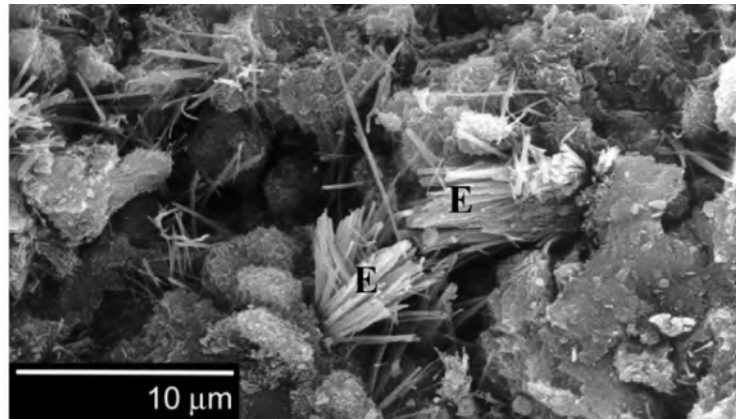


Figura 2.4. Morfología característica de la Etringita [15].

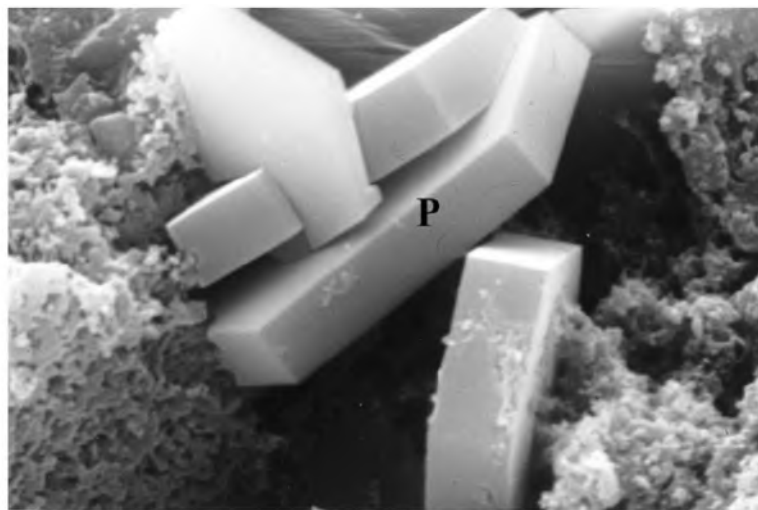


Figura 2.5 Morfología característica de la portlandita (P) [15].

Ahora bien, otra manera de comprender la hidratación del cemento Portland es a través de una gráfica que comprende cinco fases en las cuales se mide la tasa de calor que se libera a través del tiempo de hidratación, este proceso es importante debido a que la resistencia a la compresión y otras propiedades dependen del proceso de hidratación que se explica en la Figura 2.7.

Después de la primera liberación de calor debido a la disolución de los diferentes iones especialmente de C_3S y C_3A en la etapa I, hay un periodo durmiente que corresponde a la etapa II durante la cual la actividad química se reduce. Este “periodo durmiente” precede a las etapas IV y V en las cuales C_3S y C_3A continúan con la hidratación, el pico “más importante” se ubica entre las fases III y IV en donde se da la principal hidratación de C_3S mientras que el hombro ubicado en la fase IV conlleva la hidratación de C_3A . La mayor cantidad de C_2S y C_4AF se hidratan en la etapa V [15].

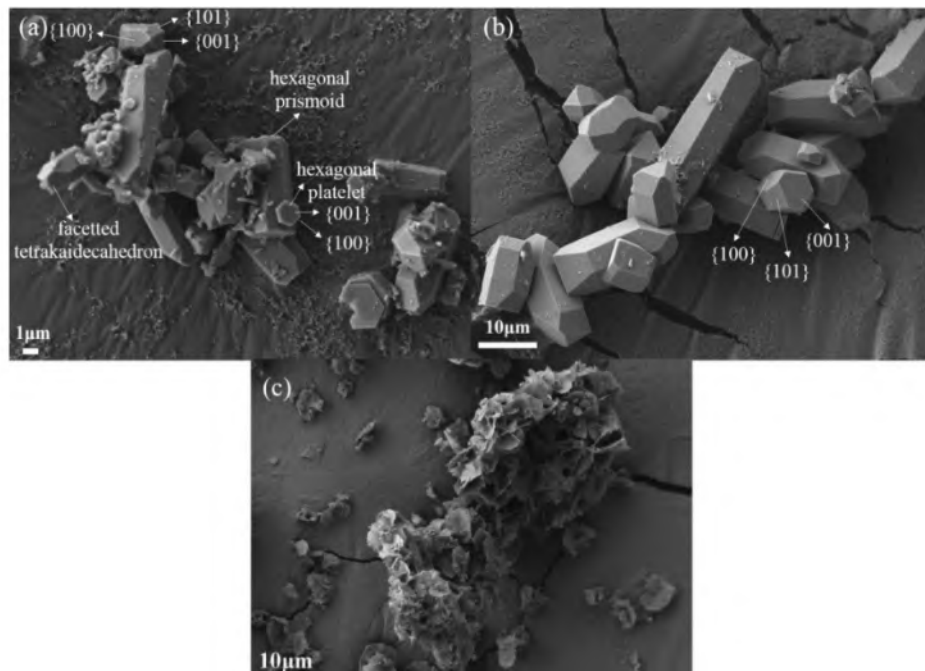


Figura 2.6. Predicción de las morfologías de la portlandita [21].

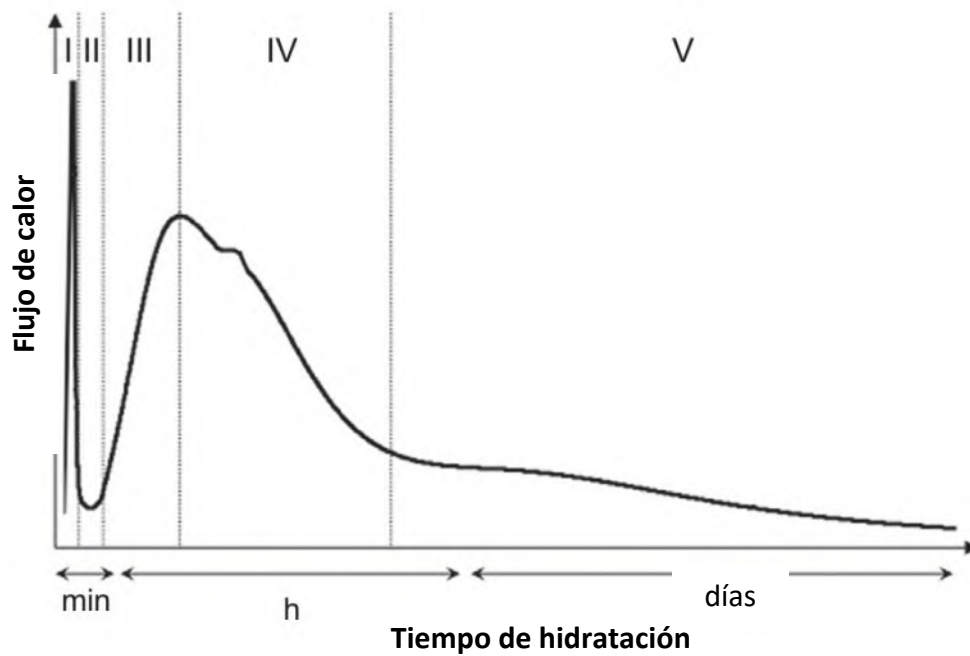


Figura 2.7. Flujo de calor durante el proceso de hidratación del cemento Portland respecto al tiempo, imagen de [15].

2.2 Puzolanas

Para entender una reacción puzolánica, antes, se debe definir el término “puzolana”. El término puzolana tiene dos significados, el primero se refiere a términos de cenizas volcánicas piroclásticas, encontradas cerca de un pueblo llamado Pozzuoli. En el segundo, el término se usa para describir materiales inorgánicos silíceos o aluminosilíceos, los cuales no tienen propiedades hidráulicas por sí mismos, pero en presencia de un activador alcalino presenta un comportamiento hidráulico para producir un material cementante. Un material puzolánico puede ser definido por su habilidad para reaccionar con el hidróxido de calcio. Los métodos para evaluar el comportamiento puzolánicos pueden ser directos o indirectos, y son medidos a través del consumo de hidróxido de calcio y la medición del desarrollo de la resistencia [22]. Las puzolanas pueden clasificarse en naturales y artificiales, en la Figura 2.8 se mencionan algunas de estas.

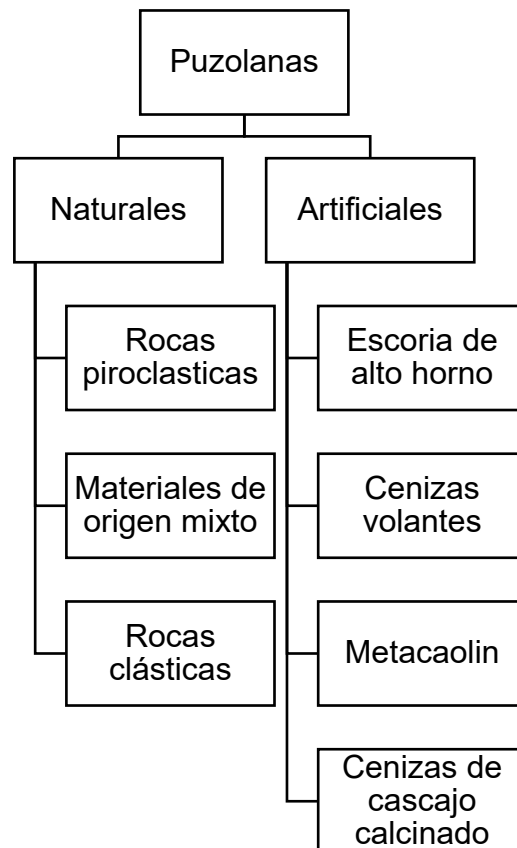


Figura 2.8. Clasificación de las puzolanas [22].

2.2.1 Puzolanas en la industria cementera

Dentro de la industria cementera tanto puzolanas naturales como puzolanas artificiales se han utilizado. A grandes rasgos, el uso de puzolanas repercute en las propiedades mecánicas de los materiales, reduce la absorción y la permeabilidad a causa de la reducción de la porosidad,

incrementa la resistencia a ambientes ácidos, reduce la contracción y mejora la durabilidad del concreto. La Tabla 2.5 resume los efectos del concreto con la adición de puzolanas [23].

1.1.1 Diatomeas

La diatomita es una roca silícea, sedimentaria de origen biogénico principalmente constituida por restos (esqueletos) fosilizados de las frústulas de las diatomeas, presentando diversos grados de consolidación [24]. Las diatomitas entran dentro de las no volcánicas o puzolana clástica, (ver Figura 2.8). Estas rocas sedimentarias incluyen arcillas y tierras diatomeas.

La última forma de los esqueletos silíceos de los organismos marinos es conocido como diatomitas [22].

Tabla 2.5. Puzolanas en la industria cementera [23].

Puzolana	Tipo	Efectos
Ceniza volcánica	Natural	Incrementa las propiedades como durabilidad, permeabilidad y resistencia a la compresión. Estas propiedades incrementan con el tiempo de curado y decrecientan con el contenido de ceniza en la mezcla, esto debido a que la reacción puzolánica se retrasa a temperatura ambiente.
Ceniza volante	Artificial	Mejora la trabajabilidad, el revenimiento y la contracción lineal. Disminuye el contenido de aire en la mezcla y el calor de hidratación. Además, la resistencia a la compresión mejora con el tiempo de curado.
Escoria de alto horno	Artificial	Acrecienta la resistencia a la compresión y la resistencia a la flexión a edades maduras. Esto depende de la finura y el porcentaje de contenido. Asimismo, aminora la porosidad, mejora la resistencia a los sulfatos y mejora la durabilidad. Disminuye el calor de hidratación e incrementa la densidad.
Humo de sílice	Artificial	Incrementa la resistencia a la compresión a edades maduras, resistencia a ambientes ácidos y proporciona durabilidad.
Metacaolín	Artificial	La proporción óptima de metacaolín ronda entre el 10 y 20%. Dentro de estos porcentajes la resistencia a la compresión y a la flexión mejora. Reduce la contracción, incrementa la resistencia a los sulfatos y el calor de hidratación.
Ceniza de cascara de arroz	Artificial	Mejora la resistencia a la flexión, compresión y tensión. Reduce la contracción y disminuye la difusión de ácidos en la mezcla. Se recomienda sustituir un 20% para mejores resultados.
Ceniza de bagazo de caña de azúcar	Artificial	Incrementa la resistencia a la compresión a edades maduras, reduce la permeabilidad e incrementa la resistencia a ambientes ácidos.
Ceniza de madera	Artificial	Trabajabilidad y la densidad no fueron afectadas por esta sustitución. La resistencia mecánica se redujo un 45%

		comparado con las muestras de prueba. Sin embargo, se puede sustituir un 15% sin afectar las propiedades mecánicas.
--	--	---

Es casi imposible poder mencionar una composición exacta de las tierras diatomeas debido a que dependen de diversos factores como temperatura y presión. Sin embargo, se puede mencionar que sus componentes se basan principalmente en sílice, carbonatos, argelita o impurezas insolubles. La composición puede variar, pero las puzolanas son ricas en sílice y alúmina. La composición de las diatomeas depende de su contenido de arcilla, un alto contenido de arcilla suele mostrar alto contenido de alúmina [22].

El contenido de las tierras diatomeas en Polonia basado en un análisis químico EDS en su composición química (Tabla 2.6):

Tabla 2.6. Composición de tierras diatomeas en Polonia [25].

Componente	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Pérdida por ignición
Diatomita (% en peso)	69.2	11.8	4.3	0.5	0.15	1.24	1.2	0.75	10.86

Mientras que las tierras diatomeas analizadas en Charo, Michoacán tienen la siguiente composición obtenida por DRX (Tabla 2.7):

Tabla 2.7. Composición de las tierras diatomeas en Charo, Michoacán [26].

Óxidos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	P ₂ O ₆	Pérdida por ignición
Diatomita (% en peso)	80.3	6.1	6.79	1.04	0.65	0.62	0.44	0.12	0.67	0.79	2.30

Comparando las dos composiciones anteriores de las tierras diatomeas de acuerdo al lugar de donde se obtuvieron, se observa que en las composiciones el compuesto predominante es el SiO₂, lo cual es característico de este material.

Tierras diatomeas, también conocidas como diatomitas es un material natural muy importante usado en la industria debido a sus propiedades físicas y químicas. Comúnmente son suaves, fáciles de cementar, porosas y una roca silíceas sedimentaria. Otras características considerables son la baja densidad, baja conductividad térmica, actividad química inerte con la mayoría de líquidos y gases, además de ser soluble en agua. Adicionalmente, propiedades por las cuales son muy atractivas industrialmente son su alta permeabilidad, alta porosidad y su alta área superficial [27].

Entre sus aplicaciones su principal rama es dentro de la construcción, las diferentes aplicaciones son: en materiales refractarios, relleno en concreto y asfalto, como agregado ligero, la diatomea es usada en materiales que necesitan aislación térmica y acústica [28].

Un aspecto importante a evaluar en las diatomitas son los cambios en las propiedades al someter a un tratamiento térmico, realizando estudios para observar los cambios que estas puedan presentar en diversos rangos de temperatura, se destaca estabilidad con el cambio de temperatura. De temperatura ambiente a 265°C se observó una pérdida de peso 8.07% la cual se atribuye a la eliminación del agua absorbida y adsorbida. De 265 a 600 °C se perdió el 3.26% de peso debido al proceso de deshidratación del agua que se encontraba químicamente en la estructura y a la pérdida de materia orgánica. De 600 a 1100 °C se pierde un 2% del peso por la deshidroxilación (pérdida del agua química) de los componentes de arcilla [27]. El tratamiento térmico dependiendo de la temperatura de trabajo puede conducir a la evaporación del agua adsorbida físicamente y a la deshidroxilación de los grupos hidroxilo. Este tratamiento es crítico por la modificación química considerando el hecho de que los grupos silanol aislados son más reactivos que los puentes de siloxano que se producen por la deshidroxilación [29].

Tora Bueno y col. [30] mencionan que, en los materiales ricos en sílice, tienen una mayor reactividad en estado amorfo que en estado cristalino, y esto se puede explicar comparando las estructuras en la Figura 2.9, una estructura amorfa promueve más lugares para las reacciones que una estructura cristalina [30].

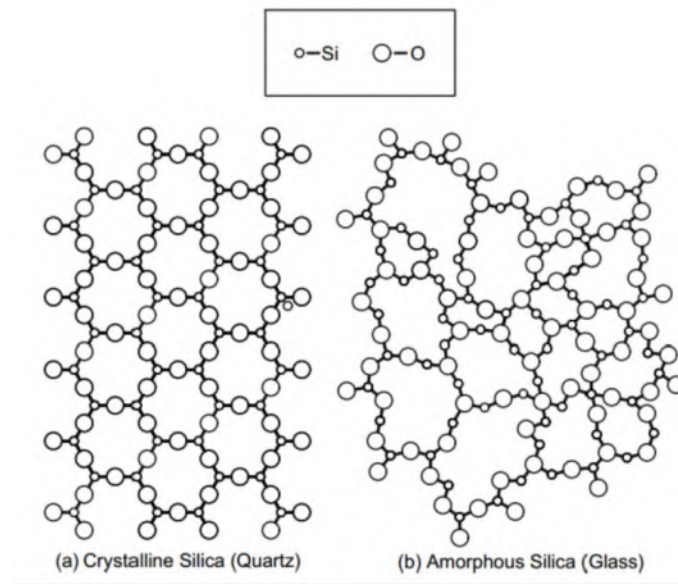


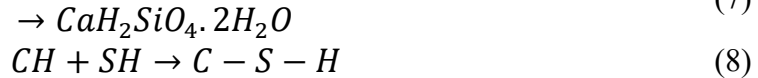
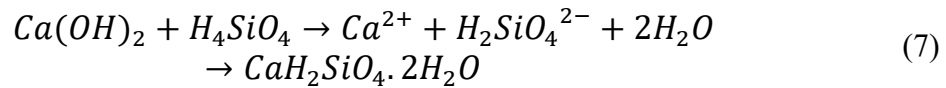
Figura 2.9. Sílice amorfa y cristalina [26].

En México, el potencial geológico de la diatomita se encuentra en el estado de Jalisco, pero además en: Estado de México, Tlaxcala, Hidalgo, Baja California y Michoacán. En Michoacán, los yacimientos se localizan en los municipios de Charo, Indaparapeo, Zacapu y

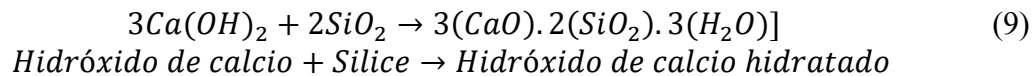
Tuxpan. En el municipio de Charo la diatomita se acumuló en depósitos lacustres en diferentes horizontes y con espesor variable [24].

2.3 Reacción puzolánica

Se han encontrado restos de construcciones romanas de las cuales se pueden ver vestigios aun con más 2100 años. La base de esta longevidad está en la reacción puzolánica. Es una reacción simple acido-base [22]:



Puzolanas como humo de sílice y metacaolín no contienen el suficiente calcio para formar un material cementante y necesitan ser combinados con hidróxido de calcio $[Ca(OH)_2]$, debido a que el producto de hidratación del cemento que forma la fase que da resistencia al cemento está dada por silicato de calcio hidratado (C-S-H). Ahora bien, algunos materiales como humo de sílice que es rica en sílice (SiO_2), reaccionan con hidróxido de calcio y forman la fase de resistencia del cemento (C-S-H), esta reacción también está referida como una reacción puzolánica y está dada por:



Una vez que el hidróxido de calcio haya reaccionado completamente a causa de la reacción puzolánica, se debe resaltar que cualquier material puzolánico que se haya quedado sin reaccionar, tendrá la mínima contribución a la resistencia y fungirá como un relleno [20].

2.4 Activación alcalina

Se refiere al proceso de activación de reacción química de un precursor como un aluminosilicato, en donde el activador es un álcali como el hidróxido de sodio o potasio. Este activador tiene como función principal promover la disolución del precursor y la posterior polimerización de los diferentes productos de hidratación formados (similares al gel C-S-H, del cemento) [31].

El uso de materiales activados alcalinamente ofrece importantes beneficios en sus propiedades, destacándose como una alternativa ecológica. Comprender sus mecanismos de reacción (que incluyen disolución, orientación y endurecimiento) permite optimizar su desempeño. Entre sus ventajas mecánicas, se encuentran una mejor calidad de los enlaces en comparación con los generados por el cemento Portland y un notable aumento en la resistencia a compresión. Además, se ha observado que, al incrementar la molaridad del hidróxido de sodio, también se incrementa la resistencia a compresión [32].

2.4.1 Precursores

Los precursores comúnmente usados dentro de los materiales álcali-activados son materiales ricos en alúmina y sílice. En la Tabla 2.8 se muestran los precursores generalmente usados.

Tabla 2.8. Precursores generalmente usados en MAA y sus beneficios [33].

Material	Beneficios
Humo de sílice	Mejora en compactación, compresión mecánica, corrosión, densidad
Escoria granulada de alto horno	Mejora en la resistencia a los sulfatos, resistencia al cambio climático
Ceniza volante	Mejora en trabajabilidad, mejora en propiedades mecánicas a largo plazo y mejor resistencia a la abrasión
Metacaolín	Mejores propiedades mecánicas y micro dureza
Ceniza de cascara de arroz	Reducción de la contracción y mejora la densidad para el empaquetamiento de la microestructura
Polvo de vidrio	En tamaños finos mejora el empaquetamiento
Barro rojo	Alto contenido de alúmina que participa en el proceso de geopolimerización
Ceniza de incineración	Incrementa la densidad y la homogeneidad
Lodo de papel	Ajuste favorable a Si/Al

2.4.2 Activadores.

Los activadores alcalinos cumplen la función más importante dentro de los materiales álcali-activados, el uso de estos depende de muchos factores, entre propiedades o compuestos que estos puedan aportar. Algunos activadores usados comúnmente son hidróxido de sodio (NaOH), silicato de sodio (Na_2SiO_3) e hidróxido de potasio (KOH). A continuación, se describen algunos activadores usados dentro de este proceso:

2.4.2.1 Hidróxido de sodio (NaOH).

El hidróxido de sodio (NaOH) se obtiene por electrolisis, y se puede encontrar en tres diferentes presentaciones como hojuelas, líquido y granulado en los cuales la composición es la misma solo difieren en tamaño de partícula [32]. Se detectó que, usando este activador, se alcanzan mayores valores en resistencia a la compresión y conductividad térmica en comparación con el hidróxido de potasio y por último un costo dos veces menor [34].

2.4.2.2 Hidróxido de Potasio (KOH).

El hidróxido de potasio (KOH) es un compuesto químico que se puede obtener a través de la reacción entre el óxido de potasio (K_2O) y agua (H_2O). Sin embargo, es común y práctico obtener hidróxido de potasio a partir de la reacción de hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) con una solución de cloruro de potasio (KCl).

2.4.2.3 Silicato de sodio (Na_2SiO_3).

El silicato de sodio (Na_2SiO_3) se produce por la calcinación de sílice y sales carbonatadas. Para usos industriales o como reactivo el silicato de sodio es disuelto en agua para obtener diferentes proporciones, las composiciones pueden variar [32].

De acuerdo con, Nodehi y col. [33] los NaOH, KOH, Na_2SO_4 , K_2CO_3 son los activadores más usados en estado líquido, mientras que en estado sólido los más comunes son: Na_2SiO_3 , Na_2CO_3 y KOH. Los álcalis base-sodio son los utilizados debido a sus bajos costos con alta reactividad, mientras que los activadores base potasio se desarrollan mejor en materiales con aplicaciones a altas temperaturas.

2.4.3 Concentración molar.

Un factor importante a considerar dentro de los materiales álcali activados es la molaridad. Un estudio realizado para evaluar diversos efectos de los activadores se analizaron pruebas con 4, 8 y 12 M, de las cuales se concluyó que con una molaridad de 8 M: la textura, la propiedades mecánicas y durabilidad mejoraron, esto lo atribuyen a que a altas concentraciones la presencia de poros es alta debido a que las reacciones exotérmicas son vigorosas en el proceso de polimerización [35].

A. Shilar F. y col. [36] analizaron el efecto de la molaridad con silicato de sodio e hidróxido de sodio en las propiedades mecánicas y la microestructura en geopolímeros, en donde concluyeron que a molaridades más altas (16-18M) las mejores resistencias a la compresión se alcanzaron esto en sistemas ricos en sílice y alúmina.

Finalmente, Reddy S. y col. [37] encontraron que en un sistema usando NaOH con molaridad de 16M se alcanzó la mejor resistencia a la compresión en un sistema de Si/ Na_2O de 2 y $\text{Na}_2\text{SiO}/\text{NaOH}$ de 2.5.

2.5 Cementos híbridos.

Los sistemas híbridos consisten en una combinación de cemento Portland ordinario o clinker de cemento Portland con el uso de algún aluminosilicatos y un álcali en donde se tenga SiO_2 , Al_2O_3 en un contenido menor del 20%. Estos sistemas prometen propiedades mejores que las de un cemento Portland ordinario y no requieren curado a cierta temperatura como los materiales álcali-activados [33].

Un cemento híbrido se puede definir como un material en el cual se usa un material rico en sílice (70-80 wt%) y cemento Portland ordinario (20-30 wt%), esto es posible debido a la microestructura que estos generan al ser activados alcalinamente [38].

CAPITULO 3. ESTADO DEL ARTE

En este capítulo se presenta la información existente relacionada con la temática de investigación, con el propósito de tomarla como referencia y establecer una comparativa con los resultados obtenidos en el estudio.

3.1 Materiales álcali-activados.

Chan y col. [39] analizaron el efecto de la piedra caliza dentro de un material álcali activado. CaCO_3 (normalmente en forma de piedra caliza) se ha usado en materiales cementantes debido a: beneficios económicos, composición química-mineralógica, que no necesita calcinación, amplia viabilidad y fácil molienda. Este material, en materiales álcali activados con aditivos como ceniza volante, o metacaolín se reportaron como no reactivos, en la mayoría de los casos de CaCO_3 fue disuelto con soluciones alcalinas para poder formar Ca^{2+} y así promover nuevas fases de contenido de calcio como C-S-H o C-A-S-H. Referente al contenido de piedra caliza, se demostró a menores contenidos del óptimo que el efecto es positivo, pueden ayudar a la resistencia a la compresión a causa del refinamiento de los poros y del empaquetamiento de las partículas. En contenidos mayores al óptimo se pueden tener efectos secundarios como: estructura inestable, porosidad y mayor probabilidad de contracción, esto se atribuye a la disminución de la fase reactiva. Finalmente, la piedra caliza en materiales álcali activados, es considerada un material precursor suplementario que produce una baja huella de carbono, usado en materiales para la construcción con un bajo impacto en el medio ambiente [39].

Marvila y col. [40] evaluaron la influencia de los tipos de curado en un cemento activado alcalinamente usando escoria de alto horno activada con NaOH en diferentes concentraciones de masa (2.5-15%). Se uso un curado a temperatura ambiente, un curado a 65°C y un curado en una solución de agua con cal y Na_2O . Se encontró que la mejor resistencia se dio a través de un curado a temperatura de 65°C y con el curado de sodio el cual depende de la concentración. Asimismo, se encontró a través de diferentes métodos de caracterización un aumento en la presencia de tobermorita conforme aumentaba el rango de activación, este compuesto ha demostrado brindar resistencia mecánica a un cemento Portland ordinario.

Ortega-Zavala y col. [3] encontraron que en una pasta a 360 días del curado a 60°C por 24 horas se alcanzaron resistencias de 15 a 25 MPa usando piedra caliza como el único precursor activado e NaOH y vidrio como activador en concentraciones de 10 % Na_2O y $M_s=1$, además dentro de la caracterización encontraron la formación de geles tipo: sílice, carbonatos, C-S-H, N-C-S-H y N-S-H.

Por su parte, Hassan y col. [26] Analizaron un cementante en donde biomasa de madera rica en CaCO_3 activada con NaOH a diferentes NaOH/ CaCO_3 relaciones molares para después mezclarlo con diatomita natural. Se encontró que el contenido de biomasa de madera añadido a la diatomita incrementaba con la disminución de la relación NaOH/ CaCO_3 hasta lograr un 3% de NaOH equivalente en todas las mezclas. Finalmente, el menor contenido de biomasa de madera (8 wt. %) y el mayor (43 wt. %) a 28 días alcanzaron resistencias de 36 y 27 MPa,

respectivamente. Mientras que el óptimo de 21.5 wt. % alcanzó una resistencia a la compresión de 48 MPa en el mismo periodo de curado.

3.1.1 Tierra diatomeas en materiales álcali-activados.

El uso de las tierras diatomeas dentro de los materiales álcali activados ha sido poco estudiado. Al-kroom H. y col. [41] realizaron un estudio en donde se comparó el rol que cumple la diatomita y el metacaolín dentro de un material álcali-activado usando como base residuos de dolomita. Se activó la dolomita con silicato de sodio para obtener silicato de calcio como principal producto de activación para posteriormente agregar diatomeas como precursor de sílice, en donde se encontró una mejora de la resistencia a la compresión, además de reducir la contracción por secado favorablemente que las muestras de control.

En esa misma línea, Kipsanai J.J. y col. [9] analizaron el uso de tierra diatomeas dentro de la industria cementera, en donde concluyeron que las tierras diatomitas son poco usadas dentro de las matrices de materiales álcali activados sino como reemplazo del cemento Portland o como agregado.

Por otro lado, García-Díaz, A. y col [42] realizaron un material cementante álcali activado usando tierras diatomeas. Por medio de MEB, lograron identificar geles tipo C-S-H, C-A-S-H y N-A-S-H a través de las micrografías en donde se observaron las matrices. Además, concluyen que el aumento en el porcentaje de las tierras diatomeas tuvo un efecto negativo en la resistencia a la compresión debido a la formación de aluminosilicatos porosos poco reticulados. En este estudio se lograron resistencias de hasta 360 kg/cm² con una concentración molar de 8 M usando NaOH como activador.

Otra investigación en donde las tierras diatomeas fueron presentadas como material precursor en materiales álcali activados, es la de Magalhaes, R. y col. [43] en donde alcanzaron resistencia de hasta 300 kg/cm² con un contenido de 24% en peso, después de este contenido la resistencia a la compresión va en decremento y lo atribuyen al exceso de impurezas que inhiben la formación de los geopolímeros. Un factor importante a considerar dentro de este estudio es el tipo de curado el cual fue en un horno a 40 °C.

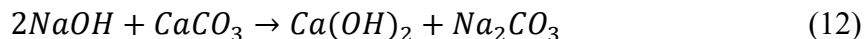
3.2 Descarbonización de CaCO₃.

La descarbonización del CaCO₃ se refiere al proceso por el cual se obtiene Ca(OH)₂ y CaO del CaCO₃ sin liberar CO₂. Ca(OH)₂ es un componente esencial en la industria del acero, del cemento e incluso en la industria alimenticia, este se obtiene de dos maneras mediante calcinación y mediante hidratación de CaO.



Sin embargo, estos dos procesos concluyen en liberación de CO₂, uso de combustibles fósiles los cuales colaboran a la contaminación ambiental. Es por ello, que se han implementado alternativas para la obtención de este producto, basadas en la reacción de altas

concentraciones NaOH para obtener $\text{Ca}_2(\text{OH})$, $\text{Na}_2(\text{CO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Na}_2(\text{CO})_3$, mediante la reacción [44]:



Este proceso es benéfico debido a que no se usan combustibles fósiles y evita las emisiones de CO_2 .

Simoni y col. [45] mencionan que con una composición en peso de 26.9% CaCO_3 , 32.7% NaOH y 40.4% H_2O se logra una eficiencia de 86% en la reacción y molaridad de 20M.

Hassan y col. [26] demostraron que el cambio catiónico existente en la reacción Na/Ca con el incremento de NaOH, en la siguiente ecuación. En donde con la ecuación de Gibbs ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) en donde la reacción entre en NaOH y el CaCO_3 es espontanea debido a que $\Delta H = -58.24 \frac{\text{kJ}}{\text{mole}}$ y $\Delta S = 0.00469 \frac{\text{kJ}}{\text{mole}}$ a $T = 298 \text{ kelvin}$ arroja que $\Delta G = -59.63 \frac{\text{kJ}}{\text{mole}}$ [46].

Una desventaja de este proceso en el cual se usa NaOH son los altos contenido de Na, un alto contenido de sodio (más de 2 wt%) puede afectar la producción de $\text{Ca}_2(\text{OH})$ para el uso de cementos a causa de la producción de las fases secundarias $\text{Na}_2(\text{CO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Na}_2(\text{CO})_3$, debido a su solubilidad en agua [44]. Posteriormente un alto contenido de sodio al entrar en contacto con sílice promueve la formación de silicato de sodio la cual también es soluble en fuertes soluciones álcalis e incluso en agua [47].

3.3 Cementos híbridos.

Realizar o tratar de producir materiales álcali-activados se ha convertido en un serio problema debido a que su producción genera aproximadamente $320 \text{ kg CO}_2/\text{m}^3$ comparado con el cemento Portland convencional que produce $354 \text{ kg CO}_2/\text{m}^3$ [7], en otro estudio realizado se encontró que los materiales álcali activados liberan $406.02 \text{ kg CO}_2/\text{m}^3$ mientras que cementos híbridos con escoria de alto horno generan $253 \text{ kg CO}_2/\text{m}^3$ y con ceniza volante son de $253.27 \text{ kg CO}_2/\text{m}^3$ [6]. Entre otras cosas los materiales álcali activados presentan otras desventajas como la dificultad de preparar grandes cantidades de activadores, además de necesitar una temperatura controlada para el curado, lo cual se refleja en contracción que provoca pequeñas grietas, esta última condición hace imposible el uso de materiales álcali activados en procesos de construcción.

Por estas razones, se proponen rutas alternativas como cementos híbridos (CH), los cuales son mezclas de 70-80% de ceniza volante con 20-30% de cemento Portland ordinario [7], a causa de esto se espera un producto de gel de silicato de calcio hidratado (C-S-H) que contiene alúmina y álcalis que pueden producir aluminosilicato de calcio hidratado (C-A-S-H) o aluminosilicato de sodio hidratado (N-A-S-H). Se tienen registros de cementos híbridos desde la cultura romana, la cual logró construcciones de más de 2000 años, se atribuyen estas propiedades a los materiales empleados, como cal que es rica en CaO, puzolanas que contienen SiO_2 y Al_2O_3 mientras que los álcalis los obtenían del agua de mar o se incluía en los materiales crudos [48].

Diversas investigaciones han encontrado que los CH poseen una microestructura densa y homogénea aún más que la del cemento Portland a causa de los geles cementantes que estos producen como N-A-S-H y C-A-S-H los cuales resultan en una mejora las propiedades mecánicas y una baja permeabilidad [49]. Otros autores, mencionan resistencia a los sulfatos por ausencia de Ca(OH)_2 , alta resistencia a las temperaturas y son más vulnerables a la carbonatación debido a su microestructura compacta [50].

duToit y col. [51] mencionan que los cementos híbridos son considerados materiales tecnológicamente viables para la construcción contemporánea. Se caracterizaron híbridos producidos en este estudio con composición de 70% cenizas volantes de carbón y 30% de cemento Portland en la cual se combinó una activación química (sulfato de sodio) y una activación mecánica (molienda) las cuales demostraron incrementar la reacción puzolánica entre la Portlandita (Ca(OH)_2) que proviene del cemento hidratado y la ceniza. Finalmente, dentro de la caracterización de las pastas se logró probar que existía gel tipo C-S-H el cual provenía de la hidratación del cemento Portland y se encontró que el porcentaje contenido de este gel incrementaba con el tiempo de curado.

Por otro lado, Gutiérrez-Orrego y col. [52] realizaron una evaluación de la resistencia a la compresión en un cemento híbrido, en donde se usó como precursor una puzolana artificial llamada fibra de lana de roca la cual activaron alcalinamente con NaOH y NaAlO_2 . Después de 28 días de curado a una temperatura ambiente se encontró una resistencia de 6.7 MPa sin cemento Portland y 12.3 MPa con cemento Portland. También, se realizó caracterización de los productos de reacción en donde se encontraron geles tipo N-A-S-H y C-A-S-H en DRX y SEM, los cuales ayudan a la resistencia mecánica en los híbridos.

Además, se han encontrado composición deseada dentro de los cementos híbridos comparados con la de un cemento convencional, la cual ayuda a la resistencia a la compresión. Se muestra una comparativa de las composiciones de un CH y un CPO en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Comparativa en composición de CH y CPO [53].

Masa (%)	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ Ac	C ₃ A _o	C ₄ AF	CaO	M	Q	K ₂ SO ₄	CH	CaSO ₄
CH	13.28	2.49	0.64	1.30	1.59	0.30	0.07	0.02	0.20	0.11	-
CPO	61.5	10.3	0.65	4.43	10.71	0.26	0.35	0.28	1.63	1.23	8.66

Finalmente, este tipo de cementos han ganado interés en la industria de la construcción debido a sus propiedades mejoradas y su potencial para reducir el impacto ambiental en comparación con el cemento Portland tradicional. Sin embargo, su aplicación y adopción todavía están en desarrollo y varían según la región y los estándares específicos de la industria o de los materiales disponibles.

CAPITULO 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología general que se llevó a cabo se presenta en la Figura 4.1, en este proceso se describen 4 principales fases de la parte experimental, la primera fase describe las materias primas que se ocuparon; en la segunda fase la caracterización de estas mismas; en la tercera fase habla de la preparación de las pastas y finalmente en la cuarta se menciona la caracterización de las pastas híbridas.

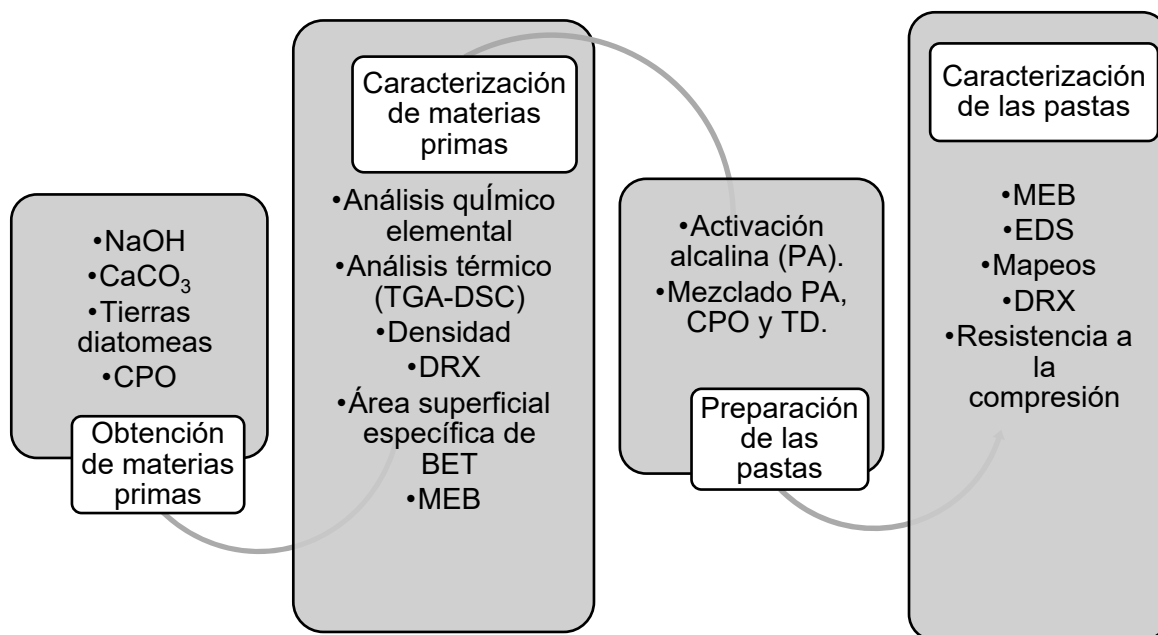


Figura 4.1. Metodología general.

4.1 Descripción de las materias primas.

4.1.1 Tierras diatomeas.

Se obtuvieron muestras a 500 metros al sur del poblado La Goleta (Charo, Michoacán). Las coordenadas correspondientes son UTM X=281 729, Y=2 182 806 Z=1926. Para hacer uso de las tierras diatomeas se llevaron a horno de secado a 80°C, después se trituraron para ser tamizadas en la malla 200 (>75µm).

En las siguientes imágenes se muestra la macro-localización (ver Figura 4.2) y la micro-localización (ver Figura 4.3) de donde se obtuvo la muestra, imágenes obtenidas de Google Earth.

4.1.2 CaCO₃.

Se usó CaCO₃ comercial marca OMYA con denominación 1SJ. Antes de utilizar este material en cualquier proceso, se llevó a horno de secado a 80°C por 24 horas para eliminar humedad que pudiera adquirir a través del medio ambiente.

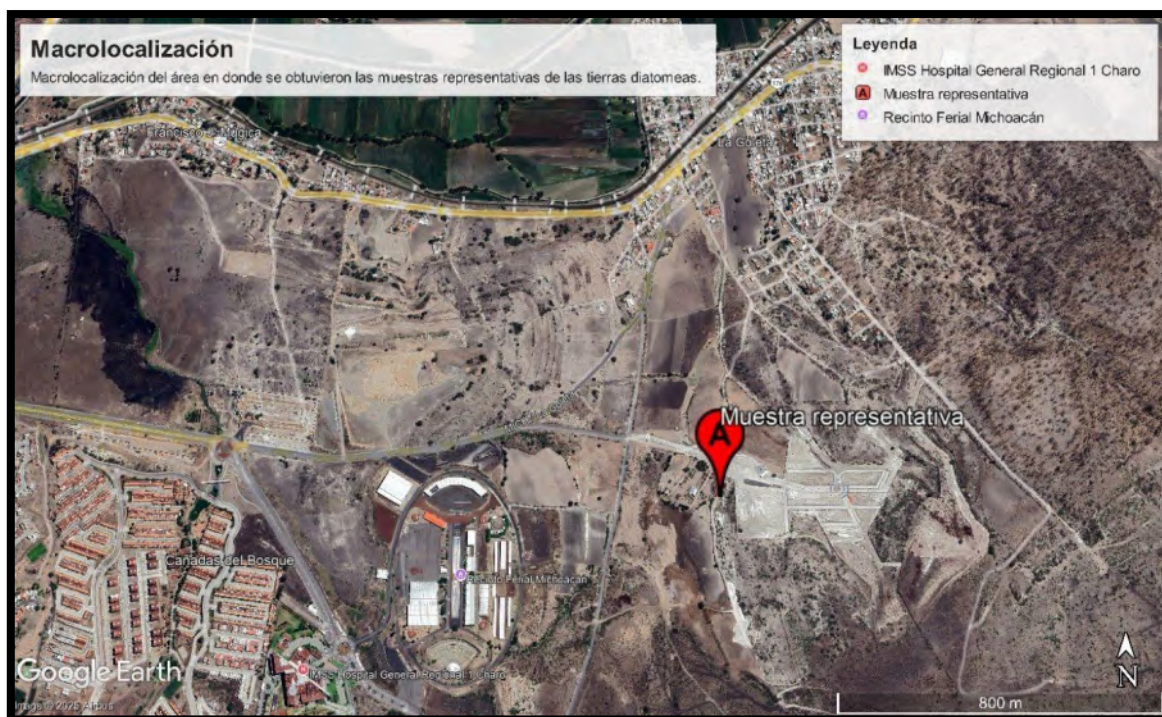


Figura 4.2. Macrolocalización del área en donde se obtuvieron las muestras representativas de las tierras diatomeas.

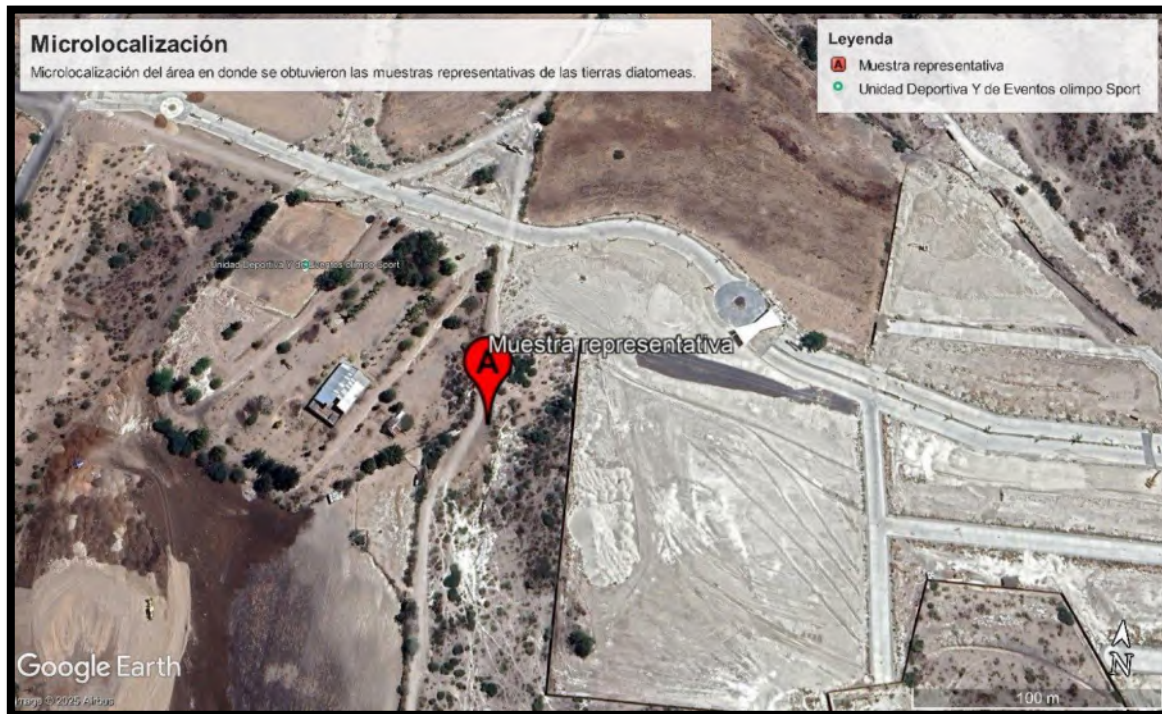


Figura 4.3. Microlocalización del área en donde se obtuvieron las muestras representativas de las tierras diatomeas.

4.1.3 *Cemento Portland Ordinario.*

Se empleó cemento Portland Ordinario (CPO) tipo clase resistente 30 blanco, marca HOLCIM. Este material se mantuvo en bolsas al vacío durante todo el proceso de experimentación para evitar la reacción de este con humedad del ambiente.

4.1.4 *NaOH.*

Se utilizó como activador alcalino NaOH en presentación de escamas marca MEYER con un grado de pureza de 99.8%.

4.2 Preparación de las pastas.

4.2.1 *Activación alcalina.*

En la primera etapa del proceso, se prepararon soluciones de molaridades de 10, 12 y 14 mol/l y la relación líquida respecto al líquido en este caso CaCO_3 (L/CaCO_3) de 2.5 como se muestra en la Tabla 4.1. Para estos cálculos se tomó en cuenta la fórmula:

$$M = \frac{n}{V} \quad (13)$$

En donde, M es molaridad, n es número de moles y V es volumen, tomando siempre en cuenta la relación líquido/sólido antes mencionada.

Para el proceso, primeramente, se secó el CaCO_3 durante 24 horas a una temperatura de 80°C esto con la finalidad de eliminar humedad del ambiente.

Seguido de esto, se preparó la solución de NaOH con agua destilada y agitación magnética durante 6 min, se agrega poco a poco el CaCO_3 para mezclar a 700 rpm por 20 min, esto con la finalidad de lograr la reacción deseada, la cual se ha demostrado que se da 5 min después de mezclar. Posteriormente, se agrega 150 ml de alcohol y se mezcla a 700 rpm por 10 min para así eliminar el NaOH remanente, los componentes $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{NaCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ son poco solubles en alcohol. Finalmente, se realiza filtración con vacío para eliminar el exceso de líquido, se seca a 80°C por 2 h y se llevó al molino de bolas planetario por 15 min a 150 rpm. Este proceso se muestra de manera grafica en la Figura 4.4.

Tabla 4.1. Composición de la activación alcalina.

ID	NaOH (g)	CaCO ₃ (g)	L/CaCO ₃	Molaridad (M)	NaOH/CaCO ₃ (mol/mol)
10M	100	100	2.5	10	2.50
12M	120	100	2.5	12	3.00
14M	140	100	2.5	14	3.50

4.2.2 Pastas híbridas.



Figura 4.4. Metodología para la obtención del polvo activado.

Para la dosificación de las pastas, se tomó en cuenta que la cantidad de sodio en exceso afecta de manera significativa las pastas, entonces se consideró una cantidad de sodio menor al 2-3 % en peso. Cabe destacar que en la relación: líquido/sólido (L/S), se modificó el contenido de agua de manera que permitiera la buena trabajabilidad de las pastas, la cual de acuerdo al contenido de las tierras diatomeas cambia debido a su alta área superficial. El número dentro del ID de las pastas híbridas en donde se identifica como mezcla-polvo activado (MPA) debido a que el polvo activado (PA), se fijó en un 10% de peso y el número consiguiente es el porcentaje en peso de las tierras diatomeas (DC 10-40): MPA-10, MPA-10M, MPA-20, MPA-30 y MPA-40. Cabe destacar que para MPA-10M se usó un polvo activado que pasó la malla no. 200, esto para evaluar el efecto del cribado en la pasta.

Después, para evaluar de una manera eficiente el efecto de las tierras diatomeas y la activación dentro de las pastas híbridas, se realizaron pastas cemento-carbonato (CC), cemento-diatomea (CD), cemento-polvo activado (CPA) y cemento-carbonato-diatomea (CCD), tomando en cuenta el contenido de agua del cemento híbrido con mejor resistencia mecánica (MPA-10), es decir una relación agua/cemento (A/C) 0.6 (Tabla 4.2).

4.2.3 Proceso para la obtención de las pastas híbridas.

El proceso para la preparación de las pastas se llevó a cabo de manera general como se muestra en la Figura 4.5. En esta figura se explica como primero se realizó la activación alcalina, después el mezclado de las pastas híbridas y finalmente la pruebas a realizar.

En la Figura 4.6 se presenta de manera gráfica el proceso seguido para la obtención de los cubos de cemento. En primer lugar, se realizó el mezclado de las pastas conforme a lo establecido en la norma ASTM C305-20 [54], cuyo procedimiento específico se detalla en la Figura 4.7. Posteriormente, se llevó a cabo la compactación de las pastas de acuerdo con la norma ASTM C109, descrita en la Figura 4.8.

Luego se efectuó el curado de las probetas a 3, 7 y 28 días. En el caso del curado a 28 días, se emplearon dos métodos distintos: inmersión en agua y almacenamiento en un cuarto de curado.

Finalizado el curado, se realizaron los ensayos de resistencia a la compresión a los 3, 7 y 28 días. Además, se tomaron muestras representativas de las pastas para su análisis. Previo a estos análisis, las muestras fueron sumergidas en alcohol etílico para detener la reacción de hidratación provocada por el agua, y posteriormente se almacenaron en un desecador con el fin de evitar cualquier tipo de humedad externa.

Tabla 4.2. Dosificación de las pastas.

ID		% en peso				
		CaCO ₃	CPO	TDC	PA	A/C
HIBRIDOS	MPA-10	-	80	10	10	0.6
	MPA-10M	-	80	10		
	MPA-20	-	70	20		
	MPA-30	-	60	30		0.8
	MPA-40	-	50	40		0.9
	CD	-	80	20	-	0.6
	CC	20		-	-	
	CPA	-		-	20	
	CCD	10		10	-	
CONTROL	0.6	-	100	-	-	
	0.7	-		-	-	0.7
	0.8	-		-	-	0.8
	0.9	-		-	-	0.9

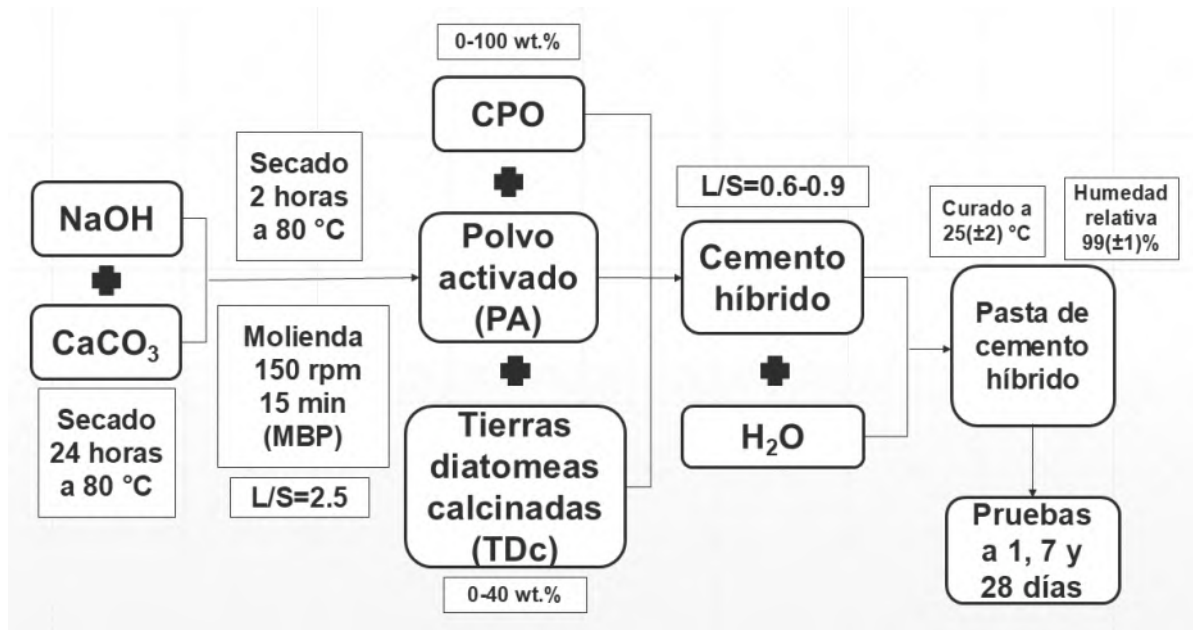


Figura 4.5. Metodología general para la preparación de las pastas.

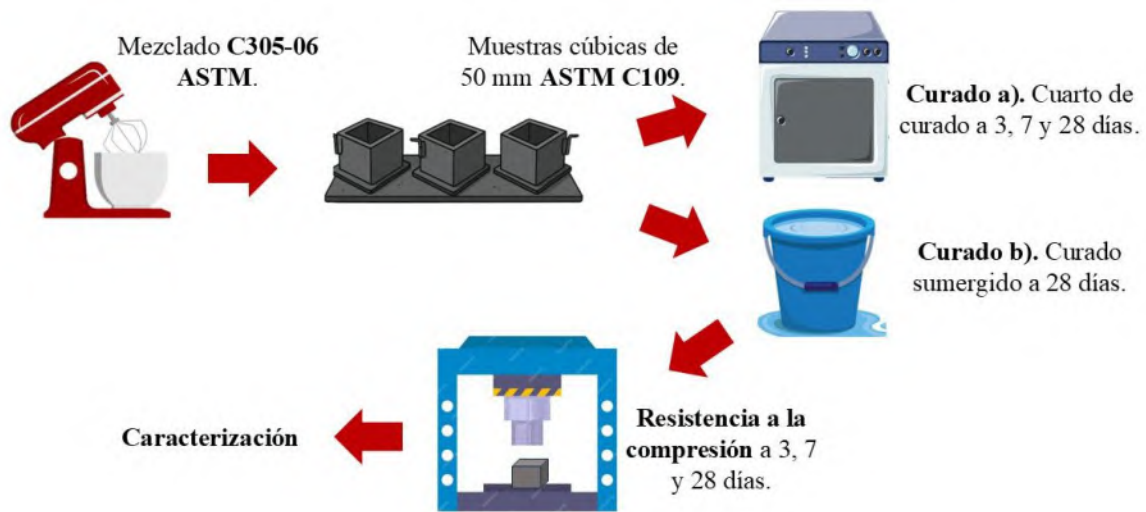


Figura 4.6. Proceso para la obtención de pastas y caracterización mecánica.

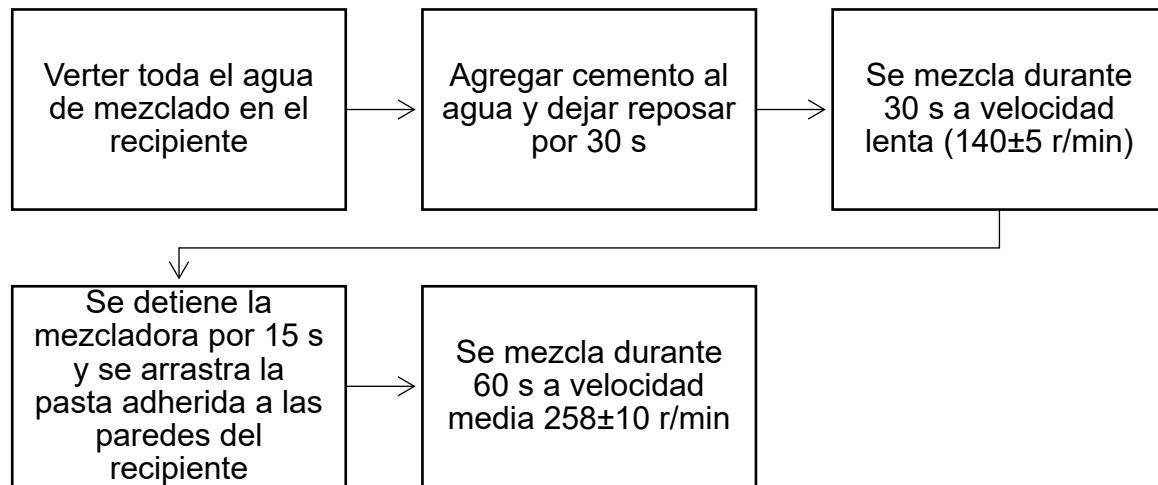


Figura 4.7. Proceso de mezclado de acuerdo a la norma ASTM C-305.

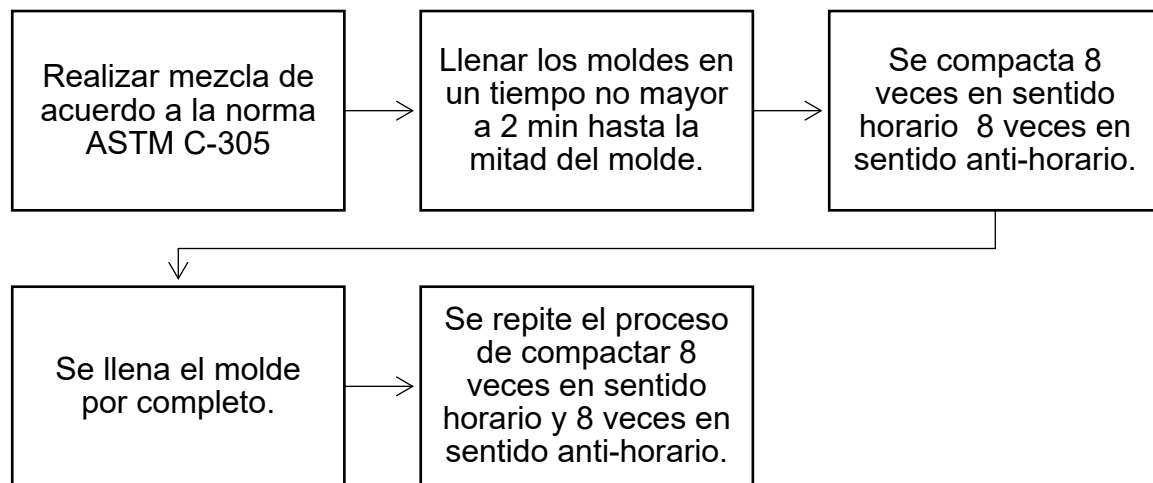


Figura 4.8. Proceso de compactación de acuerdo a la norma ASTM C-109.

4.2.3.1 Tipo de curado.

Finalmente, para 3, 7 y 28 días se evaluó el curado en un cuarto de curado y curado sumergido. Esto con la finalidad de evaluar el comportamiento de las pastas con esta variable, debido a que las propiedades de las pastas dependen de la correcta hidratación de las partículas (Figura 4.9).

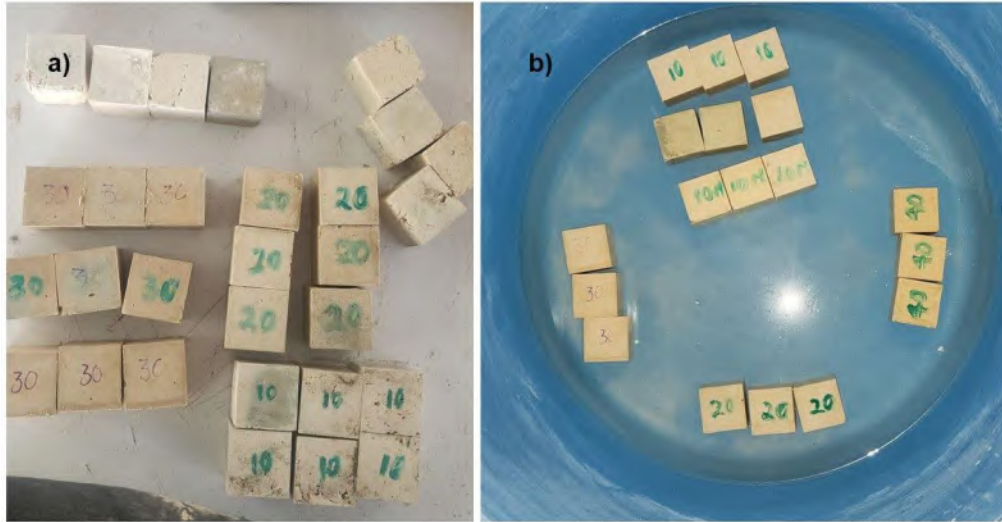


Figura 4.9. Tipo de curado realizado: a) cuarto de curado y b) curado sumergido.

4.3 Caracterización.

4.3.1 Densidad.

La norma ASTM C-188 [55] se usó de referencia para determinar la densidad del cemento hidráulico, las tierras diatomeas y el CaCO_3 . En esta norma se menciona que el equipo a usar es el frasco de Le Chatelier. Se llenó el frasco hasta la marca indicada del líquido (gasolina), después se llenó con 64 g del polvo a evaluar, se tomó la medida que se desplazó y se usó la fórmula:

$$\rho \frac{\text{Mg}}{\text{m}^3} = \rho \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = \frac{\text{masa (g)}}{\text{volumen desplazado (cm}^3\text{)}} \quad (14)$$

4.3.2 Tamaño promedio de partícula (TPP).

Para conocer la distribución granulométrica se tuvo en cuenta el valor de densidad obtenido con el picnómetro. La distribución granulométrica de las tierras diatomeas, CaCO_3 y del cemento Portland se realizó a través del programa LINCE en donde a través de una micrografía y sus cotas en donde se miden diferentes partículas para poder obtener TPP.

4.3.3 Análisis térmico TG-DSC.

Este análisis se realizó con un equipo simultaneo de TA Instruments modelo SDT Q600 en donde la tasa de calentamiento fue controlada por un sistema programado de $20^\circ/\text{min}$ hasta una temperatura de 1000°C en una atmosfera dinámica de argón. La finalidad de este proceso fue observar los diferentes cambios de peso respecto a la temperatura y poder obtener la temperatura a la cual se le realizaría el tratamiento térmico a las tierras diatomeas.

4.3.4 Análisis químico elemental.

Con la finalidad de obtener la composición química elemental del CPO y las tierras diatomeas antes y después del proceso de calcinación, se realizó esta técnica de caracterización a través de fluorescencia de rayos X en equipo marca Bruker modelo Tiger S8.

4.3.5 Área superficial específica de BET y tamaño de poro.

Área superficial y tamaño de poro de la diatomita, del cemento Portland y el CaCO_3 mediante el método BET, se empleó un analizador marca QUANTACHROME INSTRUMENTS, modelo Nova Touch LX1. Este proceso se llevó a cabo a partir de medir la fisisorción que involucra enfriar la superficie del polvo a analizar utilizando nitrógeno líquido y generando una adsorción de moléculas de nitrógeno las cuales permiten el cálculo de la extensión de la superficie y el tamaño de poros de la diatomita y el cemento Portland, considerando el área ocupada por estas mismas moléculas y el comportamiento de la isoterma de adsorción.

4.3.6 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier.

Obtención del espectro donde se indican las principales bandas de absorción, este fue realizado en un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier equipo marca Bruker, modelo Tensor 27. No. Serie T27 0680 04.

4.3.7 Difracción de rayos X.

Primero, se realizaron estudios de difracción de rayos X a las materias primas (tierras diatomeas y CaCO_3) con la finalidad de definir sus constituyentes y estructuras cristalográficas.

Después, se realizó este estudio para las activaciones del CaCO_3 con NaOH para definir las fases presentes dentro de las activaciones. Finalmente, se realizaron difracciones para diferentes pastas híbridas. El análisis de la corrida fue en un intervalo de 2θ de $5-80^\circ$ con un paso de escaneo de 0.02° y un tiempo por paso de 0.5 segundos.

El proceso de indexación se realizó con ayuda del programa X-PERT high score.

4.3.8 Microscopía electrónica de barrido.

Se usó un equipo JSM-7600F, Field Emission Scanning Microscope. Para esta caracterización las tierras diatomeas se analizaron obteniendo imágenes de electrones secundarios para obtener morfología, se realizaron análisis químicos puntuales EDS en los cuales se obtuvo la composición de la diatomita, CaCO_3 y cemento Portland. Para esto se utilizó un detector de EDX Bruker X flash 6/30 con resolución de 129 ev. También se realizaron mapeos. Previamente, las muestras fueron metalizadas con cobre.

También se utilizó el equipo JSM-6400 Microscopio Electrónico de Barrido.

4.3.9 Resistencia a la compresión.

Los cubos se llevaron a prueba de resistencia a compresión según la norma ASTM C109/C109M-16a. Se realizaron las pruebas a 3, 7 y 28 días de curado en una prensa hidráulica ELVEC modelo E 659-2, la resolución del equipo es desde 1 kgf y el alcance de medición es de 120 toneladas.

CAPITULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Este capítulo expone los resultados derivados de las diferentes etapas planteadas en el capítulo 4, junto con el análisis y la discusión correspondientes.

5.1 Caracterización de materias primas.

5.1.1 Físicas.

Las características físicas como densidad, tamaño promedio de partícula, área superficial específica de BET y radio de poro se muestran en la Tabla 5.1.

La densidad entre las tierras diatomeas calcinadas y crudas cambia ligeramente presentando una disminución después del proceso térmico, esto se le puede adjudicar al proceso de granulación que sufren las tierras diatomeas después de la calcinación. Por otro lado, la densidad del cemento se realizó a través de la norma ASTM C188, dentro del cual se encontró un valor de 3.00 g/cm^3 . Finalmente, la densidad del CaCO_3 se encontró valor de 2.35 g/cm^3 .

Por otra parte, el TPP disminuye de 4.53 a $4.07 \text{ }\mu\text{m}$ en las tierras diatomeas, posterior a la calcinación, esto indica la fragilización de las frústulas. Después de la calcinación se ha demostrado una fragilidad en las estructuras de estas mismas [4]. Para el carbonato de calcio, el TPP es de $0.98 \text{ }\mu\text{m}$, esto significa que el 50% del volumen total de las partículas tiene un tamaño menor o igual a 0.98 micras. Comparado con el TPP de las tierras diatomeas, este valor es considerablemente inferior, lo que refleja una mayor finura del material. Esta propiedad es ventajosa, ya que puede mejorar la reactividad del carbonato de calcio, y en caso de una reacción incompleta, permitirle actuar eficazmente como material de relleno.

En el caso de las tierras diatomeas, se observa un aumento significativo del área superficial, pasando de 15.07 a $62.45 \text{ m}^2/\text{g}$ después del tratamiento térmico, es decir, un incremento de hasta cuatro veces. Este cambio es beneficioso, ya que incrementa la reactividad del material. Korpa, A. y col. [56] analizaron el efecto del área superficial de diversos materiales puzolánicos en el cemento Portland y concluyeron que una mayor área superficial en las puzolanas acelera el proceso de hidratación, favoreciendo la formación temprana de geles tipo C-S-H mediante precipitación.

El radio de poro dentro de los materiales cementantes afecta tanto a las propiedades físicas, como químicas y mecánicas. Los radios de poro se consideran ‘meso’ cuando entran en un rango de $2\text{-}50 \text{ nm}$. [57]. La preservación del radio de poro en las diatomitas después del tratamiento térmico es beneficioso debido a que las reacciones químicas se dan de mejor manera en los mesoporos, una baja en el tamaño de poro limitaría la difusión de los compuestos. Los radios de poro del cemento Portland y del CaCO_3 permiten una hidratación más rápida pero no controlada, no obstante, en conjunto con las tierras diatomeas se pueden regular estos comportamientos [58].

Finalmente, el tratamiento térmico dentro de las propiedades físicas de las tierras diatomeas resultó en un factor positivo incrementando su área superficial específica y manteniendo un

radio de poro favorable para la interacción química. Esta mejora contribuye significativamente a la reactividad del sistema cementante. Junto con el aporte del CaCO_3 activado y el cemento Portland, estas propiedades físicas fundamentan el buen desempeño mecánico de las pastas híbridas que se formaron, todos estos parámetros afectan directamente a las reacciones puzolánicas que se puedan llevar a cabo.

Las características físicas de las materias primas arrojaron los siguientes datos mostrados en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Propiedades físicas de las materias primas.

Característica/Material	Tierras diatomeas crudas	Tierras diatomeas calcinadas	CaCO_3	Cemento Portland
Densidad (g/cm^3)	2.14	2.03	2.35	3.00
TPP (μm)	4.53	4.07	0.98	-
Área superficial específica de BET (m^2/g)	15.07	62.45	3.40	0.90
Radio de poro (nm)	1.81	1.82	15.81	23.36

5.1.2 Fluorescencia de Rayos X.

La composición química de los materiales fue determinada a través de fluorescencia de Rayos X (Tabla 5.2).

Se define como material puzolánico un material silíceo o aluminosilíceo, por ello las tierras diatomeas son consideradas puzolanas debido a sus compuestos identificados en fluorescencia de rayos X. A través de esta técnica, se destaca que el contenido de SiO_2 es de 82.2 % en peso y para las tierras diatomeas calcinadas aumenta ligeramente a 83.3% en peso y en Al_2O_3 de 5.97 a 6.29% en peso, respectivamente, el aumento en estos compuestos también está relacionado a la pérdida de compuestos orgánicos o volátiles además del agua estructural. Otro compuesto considerado puzolánico es Fe_2O_3 el cual en comparación con los otros compuestos no aumenta si no disminuye de 5.33 a 4.48% en peso. Otro efecto positivo del tratamiento térmico es el decremento de Na_2O , el cual reduce la posibilidad de reacciones álcali. Se puede decir que el material presenta una mayor estabilidad química después del proceso térmico. La norma ASTM C618-03 “Cenizas volantes de carbón y puzolanas crudas o calcinadas para el uso en concreto” [59], menciona los requerimientos para que las tierras diatomeas puedan ser consideradas una puzolana natural como se muestra en la siguiente ecuación:

$$83.3\% \text{SiO}_2 + 6.29\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 4.48\% \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 70\% \quad (15)$$

El resultado de 94.07% es mayor que 70%. Además, esta norma menciona que la pérdida por ignición debe ser menor al 10% y esta es de 0.35%. Por lo tanto, de acuerdo con estos resultados se considera que las tierras diatomeas son un material puzolánico natural “**clase N**”.

A su vez, la composición química del cemento Portland a través de esta técnica sirvió para identificar el tipo de cemento en donde según la norma ASTM C150 se clasifica como cemento tipo I. Es importante mencionar el alto contenido de CaO y SiO₂, los cuales son atribuidos al silicato de calcio (alita y belita) característicos del clinker [60].

Desde este punto se puede observar la viabilidad del uso de las tierras diatomeas con el cemento Portland debido al alto contenido de CaO del cemento y el carbonato en combinación con la sílice amorfa de las tierras diatomeas.

Tabla 5.2. Composición química de las materias primas, obtenidas a través de fluorescencia de rayos X.

Material/ Elemento	% en peso										Pérdida por ignición
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	P ₂ O ₅	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	SO ₃	
Tierras diatomeas crudas	82.2	5.97	5.33	2.48	1.13	0.76	0.73	0.68	0.58	-	0.14
Tierras diatomeas calcinadas	83.3	6.29	4.48	2.14	1.24	0.88	0.73	-	0.59	-	0.35
Cemento Portland	14.2	1.75	0.38	78	0.44	1.38	0.61	-	-	2.98	0.26
CaCO₃	0.41	-	-	98.7	-	0.62	-	-	-	-	0.27

5.1.3 Análisis térmico TGA-DSC.

Una de las principales características que se buscó evaluar en las tierras diatomeas fue la temperatura a la cual ocurren cambios en su estructura. Para ello, se llevó a cabo un análisis termo-gravimétrico y calorimétrico (TGA-DSC), este se muestra en la Figura 5.1, con el objetivo de identificar las transformaciones asociadas al proceso de calcinación y, así, optimizar sus propiedades.

El análisis se inició en un rango de 25-200° C. Los cambios observados a 81.87 °C representan la desorción de la humedad superficial provocando la pérdida de masa en el material, esta pérdida de masa se presenta incluso hasta 226.38 °C [61]; Nafiseh, K. y col [62] mencionan que en este rango existe un cambio significativo atribuido a la pérdida de masa a causa de la pérdida de agua adsorbida. Luego se observa un cambio en la masa dentro de un rango de temperatura de 200 a 600 °C, este cambio se asocia a la descomposición y pérdida de materia orgánica [62]. Posteriormente, de 600-800 °C no se observa un cambio significativo en la masa, sin embargo, si se observan cambios en la derivada del flujo de

calor; estos mismos autores lo asocian a la pérdida de agua estructural [62]. En específico a partir de una temperatura de 636.12 °C en donde se da el proceso de deshidroxilación en los componentes de arcillas o también debido a la descomposición de impurezas internas. Después de 650 °C no se observa pérdida de masa, el cual puede ser indicador de una estabilidad en los componentes de la muestra, sin embargo, si se observan cambios en la derivada del flujo de calor, esto debido a la deshidroxilación de los componentes de la arcilla [27]. Ediz, N. y col. [63] mencionan como después de 980 °C se dan cambios de fases debido a la degradación del opal A y después de 1000 °C se da el fortalecimiento de los enlaces cristalinos. Reka, A. y col. [27] en su análisis encontraron que de 1000 a 1100 °C el opal existente en las tierras diatomeas paso de fase amorfa a fase cristalina y permaneció intacta hasta 1200 °C. Esto quiere decir que a más altas temperaturas las estructuras de las tierras diatomeas se vuelven más estables, este factor puede ser un efecto negativo dentro de los cementos híbridos debido a que si las estructuras se hacen más cristalinas reduce la reactividad.

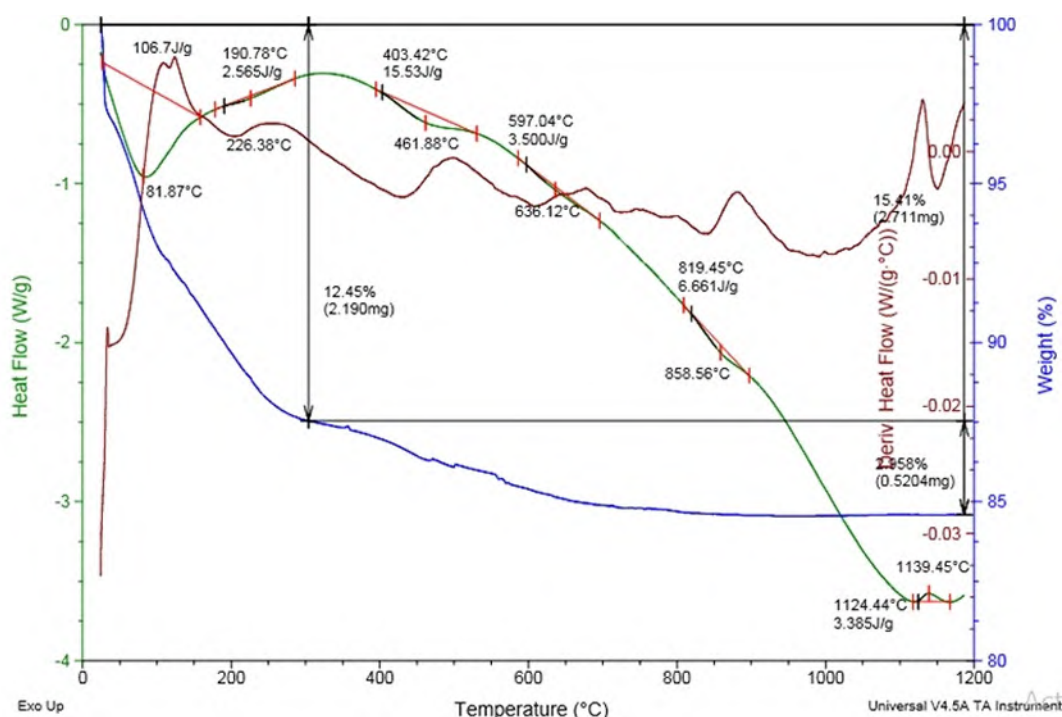


Figura 5.1. Análisis TGA-DSC para las tierras diatomeas.

5.1.4 Difracción de Rayos X.

5.1.4.1 Tierras diatomeas.

En la Figura 5.2 se presentan los dos difractogramas obtenidos en donde se presenta las siguientes fases mineralógicas: Halloysita (COD: 00-029-1489), Moscovita (COD: 00-007-0025), Opal-A (COD: 00-038-0448) y Montmorillonita (COD: 00-003-0014). Una de las principales características es la existencia de una “joroba” entre el rango 15-28° el cual representa la fase amorfa llamada Opal-A. Una de las principales fases cristalinas es la

montmorillonita esta se compone principalmente de CaO al igual que silicato de magnesio [63]. Tras la calcinación, se observa la degradación de la montmorillonita, además de los componentes previamente mencionados, también contiene óxidos alcalinos como NaO [4]. Esta transformación térmica se ve reflejada en la Tabla 5.2, donde se evidencia la desaparición del NaO, indicando la descomposición o volatilización de dicho compuesto durante el proceso térmico. Sumando a esto, se observan cambios significativos en el patrón de difracción. Muchos de los picos asociados a la montmorillonita y la moscovita disminuyen o desaparecen, indicando la deshidratación y descomposición térmica de estas fases. La halloysita, al ser un mineral del grupo de las caolinitas, también sufre transformaciones térmicas, aunque algunas de sus señales persisten, posiblemente debido a su transformación parcial a meta-halloysita (halloysita deshidratada) [64].

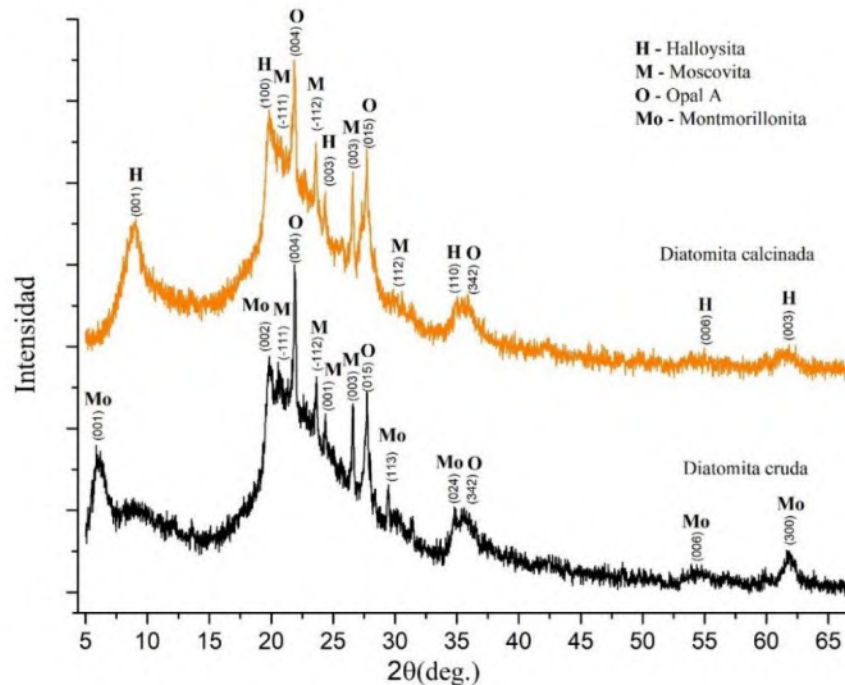


Figura 5.2. Difractograma para las tierras diatomeas crudas y calcinadas.

5.1.5 Microscopía Electrónica de Barrido.

Las morfologías características de las tierras diatomeas antes y después del proceso de calcinación se presentan en la Figura 5.3. En las imágenes a) y b) se observan las tierras diatomeas en estado crudo, mostrando morfologías heterogéneas. En particular, en la imagen b) se identifica una estructura con forma de “lombriz”, característica de la materia orgánica. Asimismo, se aprecian diversas estructuras porosas asociadas a materiales arcillosos. Por otro lado, las micrografías c) y d) corresponden a las muestras tras el tratamiento térmico. Tal como se mencionó previamente, el tamaño de las partículas disminuye notablemente tras la calcinación. Además, se observa una reducción en la cantidad de partículas sin forma definida, dando lugar a estructuras más homogéneas y con formas más definidas. Después de la calcinación, Zhao y col. [65] mencionan que la cantidad de los poros existentes en las

frústulas de las tierras diatomeas incrementan y las morfologías no cambian del todo después del proceso de calcinación, lo cual coincide con las morfologías observadas en estas micrografías. Las morfologías son relevantes en la identificación de fases dentro del cemento Portland.

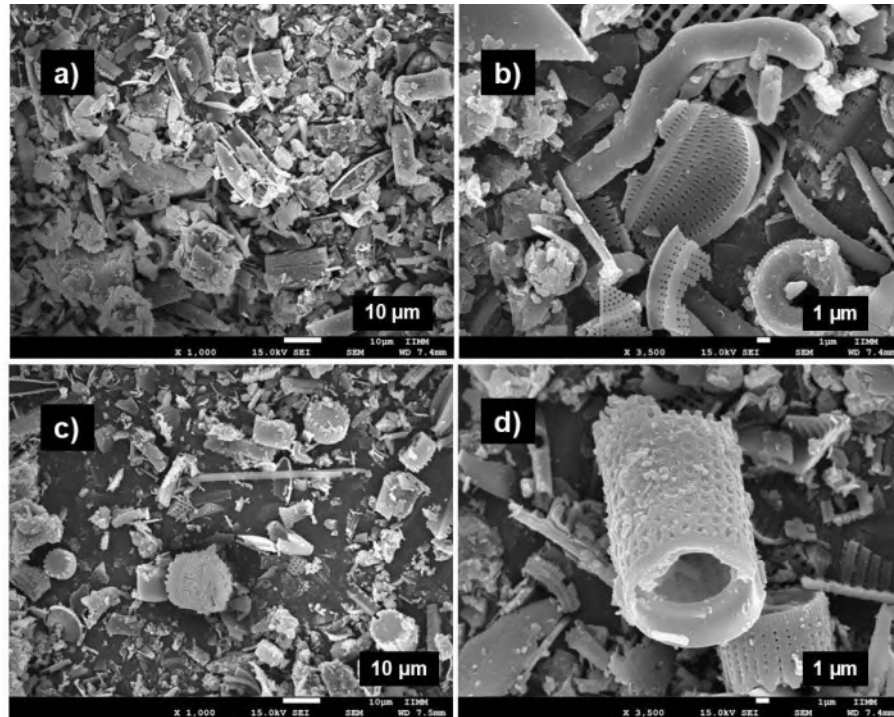


Figura 5.3. a) y b) Micrografías de tierras diatomeas crudas, b) y c) de tierras diatomeas después del proceso de calcinación.

La Figura 5.4 muestra en dos diferentes aumentos la morfología representativa del CaCO_3 se puede observar en la morfología característica de este material son cúbicas y algunas superficies planas [66]. De Leeuw, N. y col. [67] muestran las morfologías características de la calcita, en donde mencionan que son morfologías romboédricas.

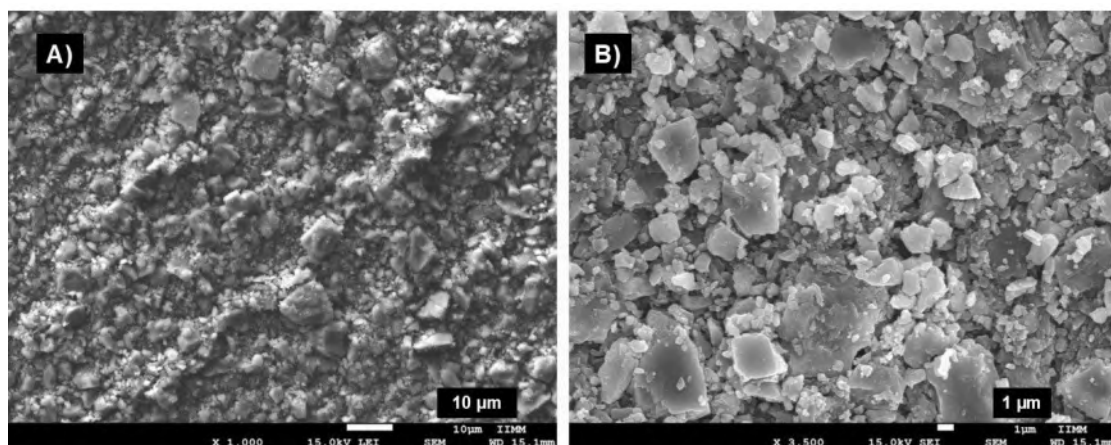


Figura 5.4. Micrografías del CaCO_3 a A)1000x y B) 3500X .

5.1.6 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

En la Figura 5.5 se observan las principales bandas de transmitancia, entre las que destaca la región comprendida entre 3440 y 3437 cm^{-1} , correspondiente a las vibraciones del grupo O–H–O, asociadas al agua absorbida y adsorbida por el material. Asimismo, las bandas localizadas en 1900 cm^{-1} y 1636 cm^{-1} también se relacionan con la pérdida de agua estructural. La señal en 1094 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones del enlace Si–O, típicas de la sílice, mientras que en la región de 802 a 798 cm^{-1} se identifica la presencia de grupos Si–O–Si, característicos de la sílice amorfa (SiO_2), junto con modos de vibración antisimétricos del enlace Si–O. Por otro lado, la banda en torno a los 697–700 cm^{-1} se asocia con vibraciones del enlace Si–O–Al, lo que sugiere la presencia de impurezas minerales atribuibles a fases arcillosas [57]. Finalmente, la banda registrada a 469 cm^{-1} corresponde a modos de vibración propios del enlace Si–O [27, 68, 69, 70, 42, 71].

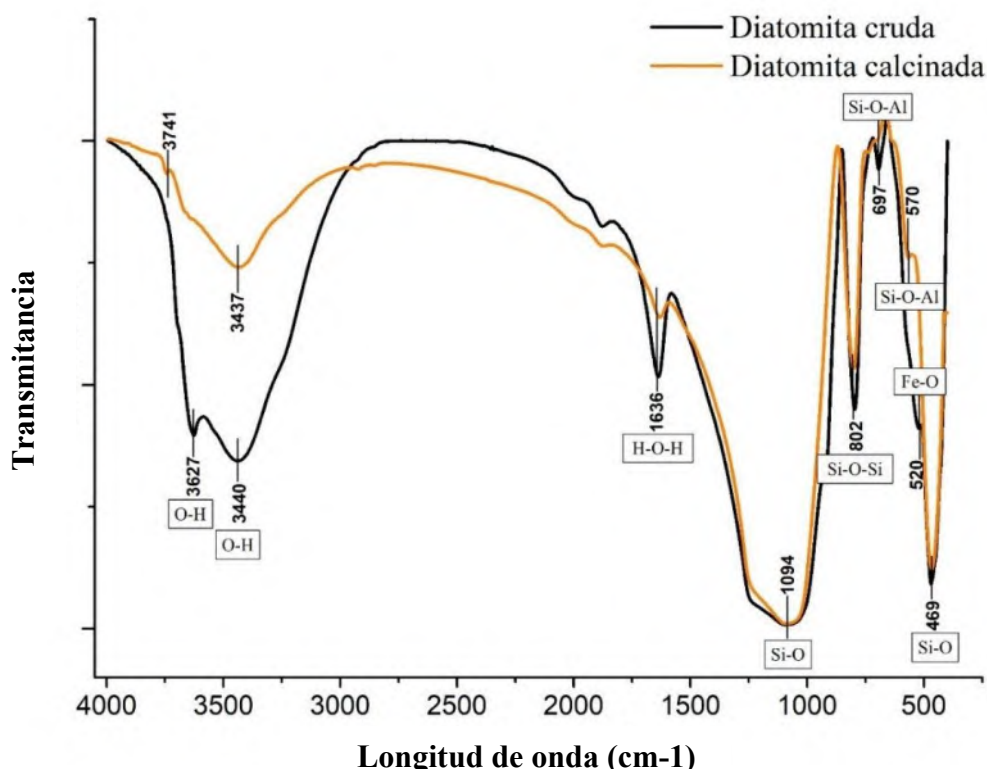


Figura 5.5. FTIR para tierras diatomeas calcinadas y crudas.

5.2 Cemento híbrido.

Esta sección se divide en dos etapas principales: Fase 1, correspondiente a la activación alcalina, y Fase 2, enfocada en el desarrollo de las pastas híbridas.

5.2.1 Fase 1. Activación alcalina.

Dentro de la activación alcalina se analizan los resultados de las 3 diferentes molaridades (10, 12 y 14 M). Se realizó DRX para conocer las fases mineralógicas desarrolladas y MEB para conocer la microestructura.

5.2.1.1 Efecto de la concentración molar de NaOH.

Después de realizar el procedimiento descrito en la metodología, se llevó a cabo la caracterización mediante difracción de rayos X (DRX). En la Figura 5.6 se muestra el difractograma correspondiente a las muestras activadas con soluciones de hidróxido de sodio a concentraciones de 10, 12 y 14 mol/L. En dichos difractogramas se observa claramente la aparición de la fase de portlandita Ca(OH)_2 , identificada con el código COD: 00-004-0733, este es uno de los principales compuestos responsables del desarrollo de los geles C-S-H los cuales aportan de resistencia en el cemento Portland. Asimismo, se detecta la presencia de fases secundarias, como Na_2CO_3 (COD: 00-019-1130) y $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (COD: 00-001-1015), estos compuestos han sido reportados con capacidad para de capturar CO_2 de manera efectiva mediante precipitación [44]. También se observa CaCO_3 remanente (COD: 00-003-0569). En el análisis de los difractogramas, se identificaron las fases natrita (Na_2CO_3) y termo natrita ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) como productos secundarios formados a partir de la reacción del carbonato de calcio con soluciones concentradas de hidróxido de sodio. Estas fases se vuelven especialmente evidentes en la muestra tratada con NaOH 14 M, donde su intensidad aumenta notablemente en comparación con las concentraciones de 10 M y 12 M. Simoni, M. y col. [45] mencionan como a mayores molaridades y mayores temperaturas la formación de las fases secundarias Na_2CO_3 y $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, predomina.

Una desventaja del uso de NaOH en este proceso es el elevado contenido de sodio residual, el cual puede interferir en la producción de Ca(OH)_2 para aplicaciones en cementos. Esto se debe a la formación de compuestos como $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y Na_2CO_3 , cuya alta solubilidad afecta la pureza del sistema [44]. Además, un exceso de sodio puede reaccionar con la sílice presente, favoreciendo la formación de silicato de sodio, un compuesto que también es soluble tanto en soluciones fuertemente alcalinas como en agua [47].

Un aspecto relevante es la ausencia de señales correspondientes a NaOH, lo cual confirma la eficacia del proceso de lavado realizado tras la activación. El objetivo de emplear tres diferentes molaridades fue evaluar el comportamiento del sistema en función de la concentración molar y determinar en qué condiciones se lograba la formación de portlandita. Finalmente, se decidió trabajar con una concentración de NaOH de 10 M, a esta concentración, se observa una interacción efectiva entre el carbonato de calcio y el medio alcalino, evidenciada por la aparición moderada de portlandita (Ca(OH)_2) y algunos indicios de natrita, sin llegar a una transformación completa del sistema.

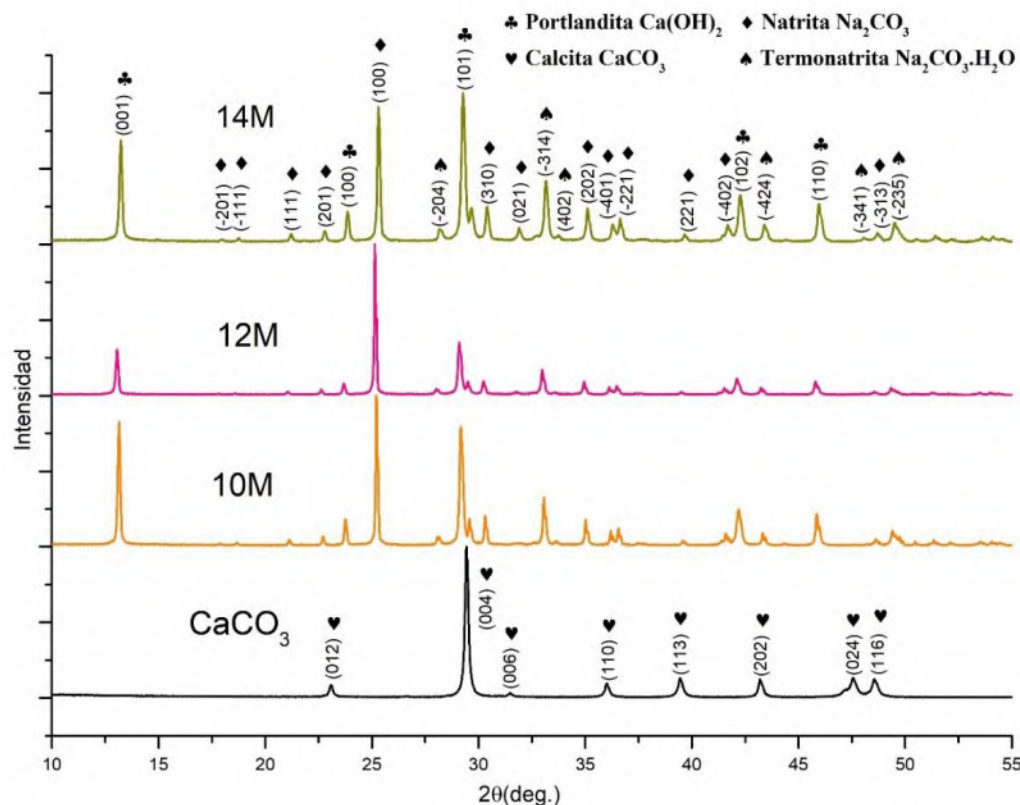


Figura 5.6 Difractograma para el sistema Ca-Na 10, 12 y 14M.

A través del análisis mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), se observó la evolución morfológica de las activaciones en función de la concentración de NaOH (10 M, 12 M y 14 M). En la Figura 5.7 se aprecia claramente el cambio en la morfología de las partículas con el incremento de la molaridad. En las imágenes correspondientes a las concentraciones de 10 M y 12 M, las partículas presentan formas laminares o escamosas, así como morfologías circulares, lo que contrasta con las micrografías del CaCO_3 sin activar, donde se evidencia una mayor aglomeración de partículas, además de una reducción en su tamaño y la formación de matrices más compactas.

Al aumentar la concentración a 14 M, se observa una tendencia más marcada hacia la formación de partículas circulares. Adicionalmente, se ha demostrado que una mayor concentración de NaOH favorece la formación de matrices más densas y con una distribución más homogénea de las partículas, lo que podría resultar en una mejor resistencia a la compresión y mayor durabilidad del sistema [50]. Asimismo, se aprecia que las láminas observadas en molaridades menores tienden a transformarse en partículas de morfología esférica.

Simoni, M. y colaboradores [44] presentan micrografías de sistemas activados alcalinamente, donde se reportan aglomerados con morfologías pseudo hexagonales, atribuidos a la presencia de $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (termonatrita) y Na_2CO_3 (natrita). Además, en otro estudio, Simoni, M. y col [72], explican que, a bajas concentraciones de NaOH, la activación se

limita a la saturación superficial del CaCO_3 , mientras que a concentraciones más elevadas se promueve una mayor nucleación y precipitación de fases, aunque la alta viscosidad del medio limita el intercambio iónico entre partículas. En efecto, durante el procesamiento experimental, se observó que la activación con 14 M fue más difícil de llevar a cabo debido a su viscosidad.

Finalmente, en la Figura 5.8 se presenta el análisis químico por espectroscopía de dispersión de energía (EDS) para los tres sistemas (10 M, 12 M y 14 M). Los contenidos atómicos de sodio fueron de 14 %, 13 % y 22 %, respectivamente, mientras que los de calcio fueron de 17 %, 22 % y 4 %. La disminución significativa del contenido de calcio en el sistema a 14 M indica una reacción más extensa del CaCO_3 . Por otro lado, el aumento progresivo del contenido de sodio sugiere una mayor incorporación de este elemento en la matriz, lo cual, según diversos estudios, puede ser perjudicial para la estabilidad a largo plazo de cementos híbridos.

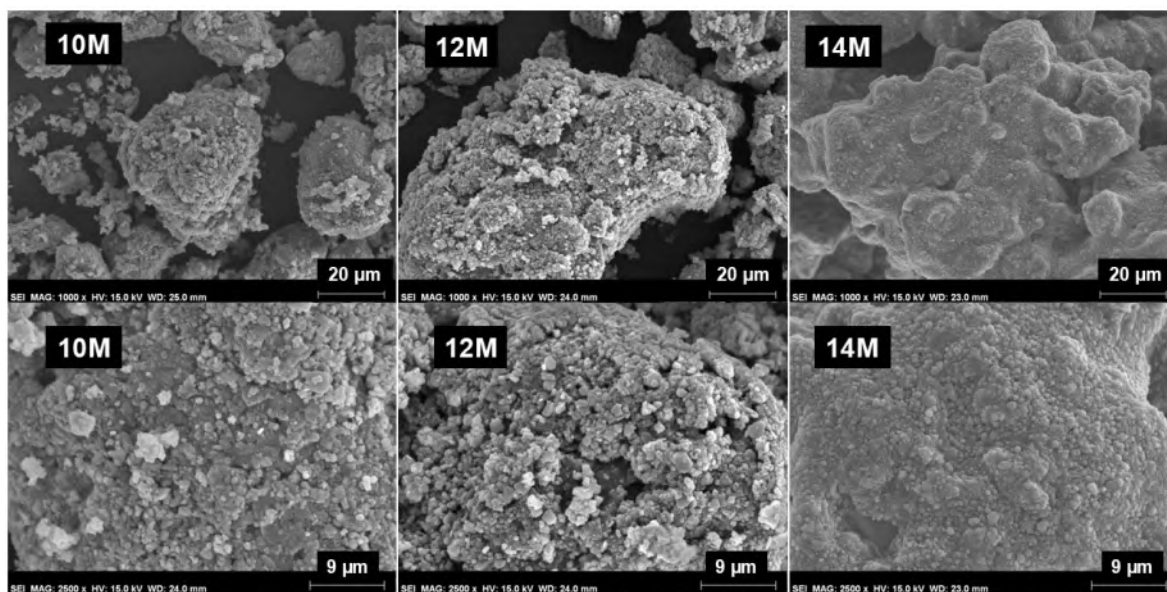


Figura 5.7. Micrografías para sistema Ca-Na: 10M, 12M y 14M.

5.2.1.2 Efecto de la molienda

Después de realizar la activación, se procedió a la molienda a través de molino de bolas planetario, dentro del cual se evaluó el efecto de este proceso. En la Figura 5.9 a) muestra el polvo activado sin proceso de molienda, después en la Figura 5.9 b) se usó molienda de 1:30 min a 150 rpm, en la Figura 5.9 c) se molió en dos intervalos el primero de 15 min a 150 rpm y el segundo de 1:30 min a las mismas revoluciones; finalmente en la Figura 5.9 d) se molió solo por 15 min a 150 rpm. El propósito de la molienda fue principalmente conseguir un polvo con partículas más homogéneas, pero además se puede observar en las imágenes a) y c) que las matrices de materiales reaccionantes se ven con mayor frecuencia que en las imágenes b) y d).

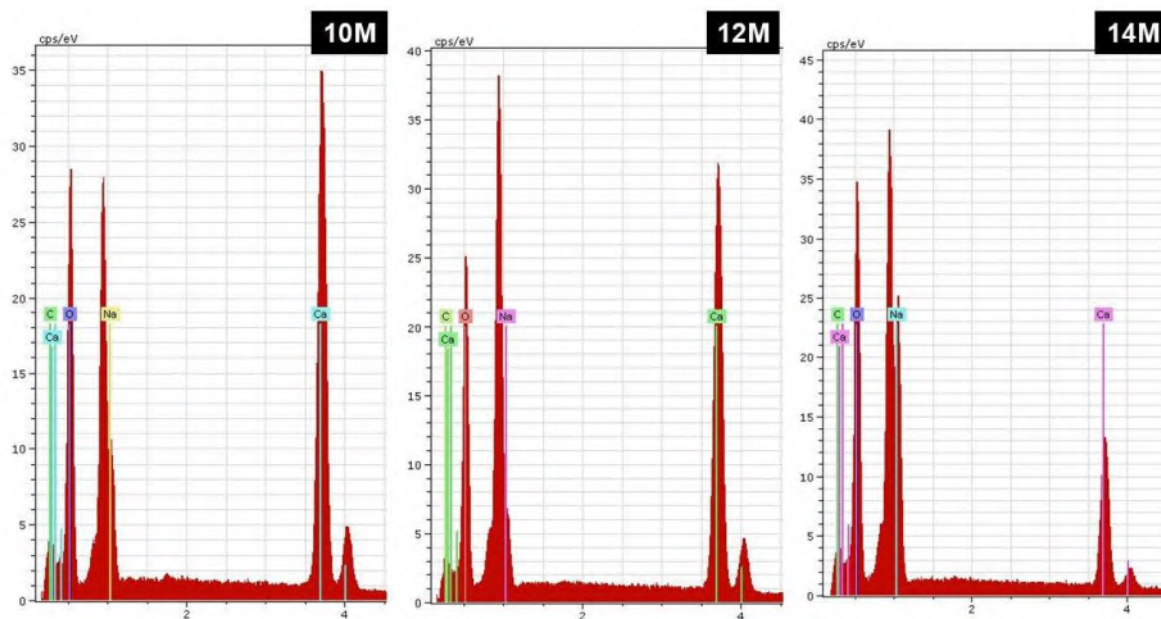


Figura 5.8. Análisis químico EDS para 10, 12 y 14M.

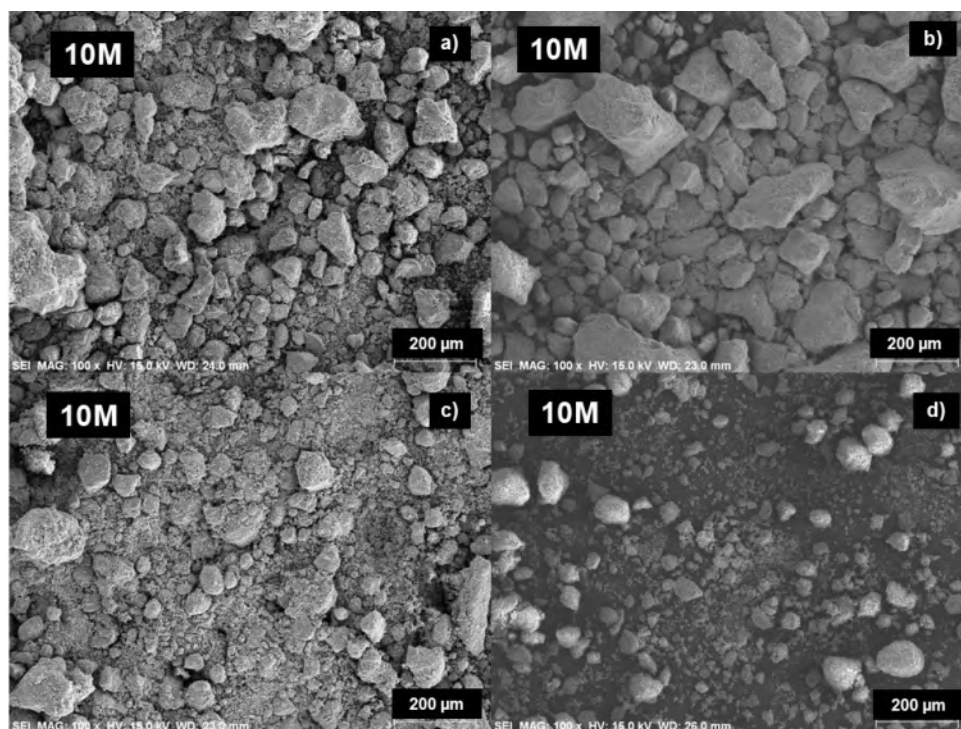


Figura 5.9. Micrografías del polvo activo 10M sometido a diferentes tiempos de molienda:
a) 0 min, b) 1:30 min, c) 15 min y 1:30 min d) 15 min.

5.2.2 Fase 2. Pastas híbridas.

Finalmente, en esta sección se muestran la caracterización de las pastas híbridas realizadas.

5.2.2.1 *Resistencia a la compresión.*

Primero, se evaluó la resistencia a la compresión de los cementos híbridos: MPA-10, MPA-20, MPA-30, MPA-40 y MPA-10M, en donde la nomenclatura de 10-40 se relaciona con el porcentaje de tierras diatomeas que tiene la mezcla, el polvo activado se fijó en 10% en peso para todas las mezclas y la cantidad de cemento Portland está en función de la cantidad de tierras diatomeas. En la Figura 5.10 se muestran los resultados de la resistencia a la compresión a 3, 7 y 28 días; a 28 días en cuarto de curado y curado sumergido (28s). La mayor resistencia alcanzada se da en la pasta híbrida de composición: 10% tierras diatomeas, 10% polvo activado y 80% CPO (MPA-10) de 190 kg/cm² con curado sumergido. Sin embargo, la pasta MPA-30 alcanzó resistencia similar a los 28 días de 184 kg/cm² en cuarto de curado, la cual tiene un contenido menor de CPO. Degirmenci, N. y col. [73] evaluaron la resistencia a la compresión y otras propiedades con 5, 10 y 15 % en peso de tierras diatomeas, en donde la mejor resistencia a la compresión se encontró con 5% de tierras diatomeas agregadas, la resistencia a la compresión disminuye conforme la aumenta la cantidad, sin embargo, encontraron que el contenido en aumento ayuda en otras propiedades debido a que las tierras diatomeas comienzan a actuar como relleno.

Después, como se ha mencionado con anterioridad, se evaluaron los efectos de los diferentes materiales en diferentes pastas; cemento-carbonato (CC), cemento-diatomea (CD), cemento-polvo activado (CPA) y cemento-carbonato-diatomea (CCD). en la Figura 5.11 se muestra esta comparativa entre las pastas híbridas antes mencionadas y las pastas control 0.6 y 0.7 que se refieren a la relación A/C y con 100 % en peso de CPO, en donde se observa que la resistencia más alta se alcanza en la pasta CD con un valor de 396 kg/cm² con curado sumergido y 374 kg/cm² en cuarto de curado. Mejía, Mejía, J. y col. [74] también usando tierras diatomeas en un material álcali activado, encontraron que a edades avanzadas las resistencias a la compresión se desarrollan. En las mezclas MPA-30, CD y CCD se muestra como la resistencia a la compresión de periodo de 7 a 28 días incrementa en casi un 50%, esto debido al contenido de tierras diatomeas que en sus superficies se sigue desarrollando la reacción puzolánica. Degirmenci, N. y col. [73] agregando 5% en peso registraron la mejor resistencia a la compresión, aun así, esta resistencia era menor que la resistencia a la compresión de la pasta de control, en este caso, la pasta CD con contenido de 20% en peso de tierras diatomeas, registró la mejor resistencia a la compresión mejorando la resistencia de la pasta de control 0.6 en un 25%.

Posteriormente, en la Figura 5.12 se compara el efecto del curado, las pastas en curado sumergido y en cuarto de curado. Esto con la finalidad de analizar si se necesitaría un curado especial para lograr resistencias similares. Las resistencias obtenidas a 28 días no presentan mayor cambio significativo (de acuerdo a la gráfica), por lo que, se puede concluir que el tipo de curado no es de mayor influencia dentro de la resistencia a la compresión. Comparando el tipo de curado dentro de la resistencia a la compresión se ha destacado que no hay diferencia notable dentro de este, sin embargo, la resistencia a la compresión no es la única prueba que se deba tener en cuenta debido a que existen otros factores que influyen en las propiedades como la porosidad que se puede evaluar a través de MEB.

Liu, B. y col. [75] evaluaron el efecto de curado en el cemento Portland, en donde el curado por inmersión arrojó menos resistencia a la compresión debido a que se usa solamente cemento portland, lo cual mencionan que provoca “lechada” e incrementan los poros, lo cual disminuye la resistencia a la compresión, en este caso ocurre lo opuesto debido a las tierras diatomeas agregadas, debido a su alta área superficial logran captar el agua evitando “la lechada” antes mencionada; sin embargo, también mencionan cómo la suficiente humedad puede asegurar la hidratación del cemento. También, Yao, X. y col. [76] evaluaron cementos con ceniza volante en donde el curado por inmersión arrojó menos resistencia a la compresión, debido a la alta porosidad provocada por los álcalis del agua que no permite la reacción.

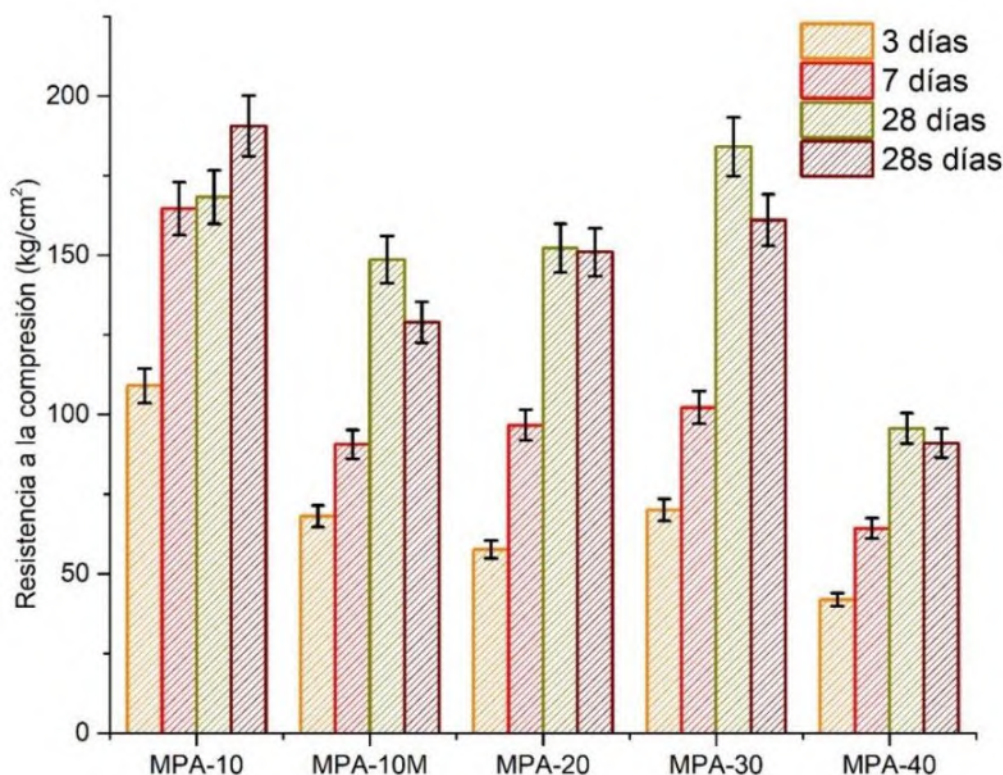


Figura 5.10. Resistencia a la compresión de las pastas híbridas MPA (% en peso): 10TDC, 10TDC (polvo activado cribado), 20TDC, 30TDC, 40TDC.

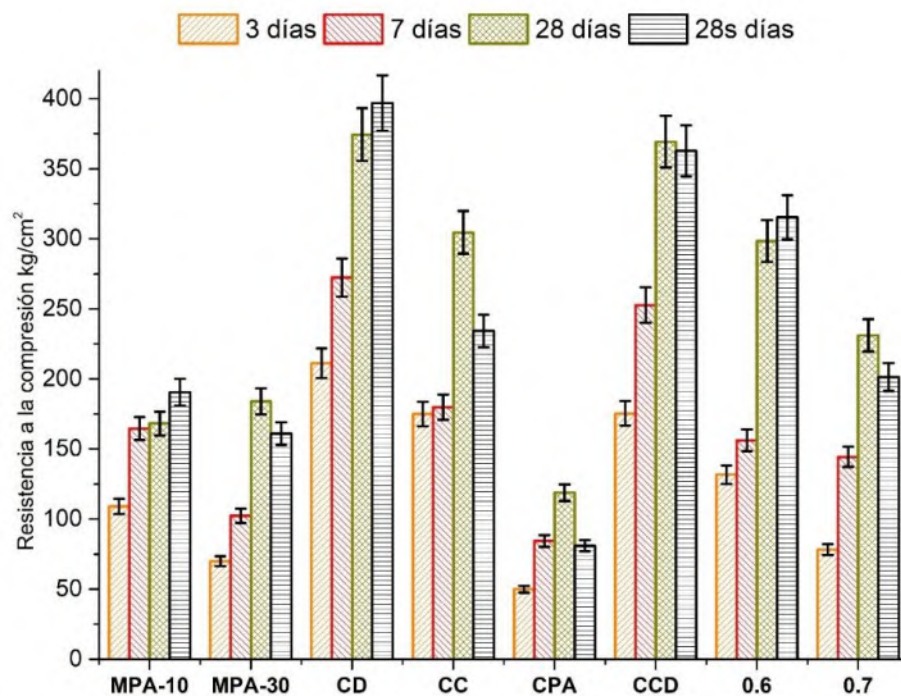


Figura 5.11. Resistencia a la compresión de las pastas con los diferentes materiales a 3, 7, 28 días de curado y 28 días curado sumergido (28s).

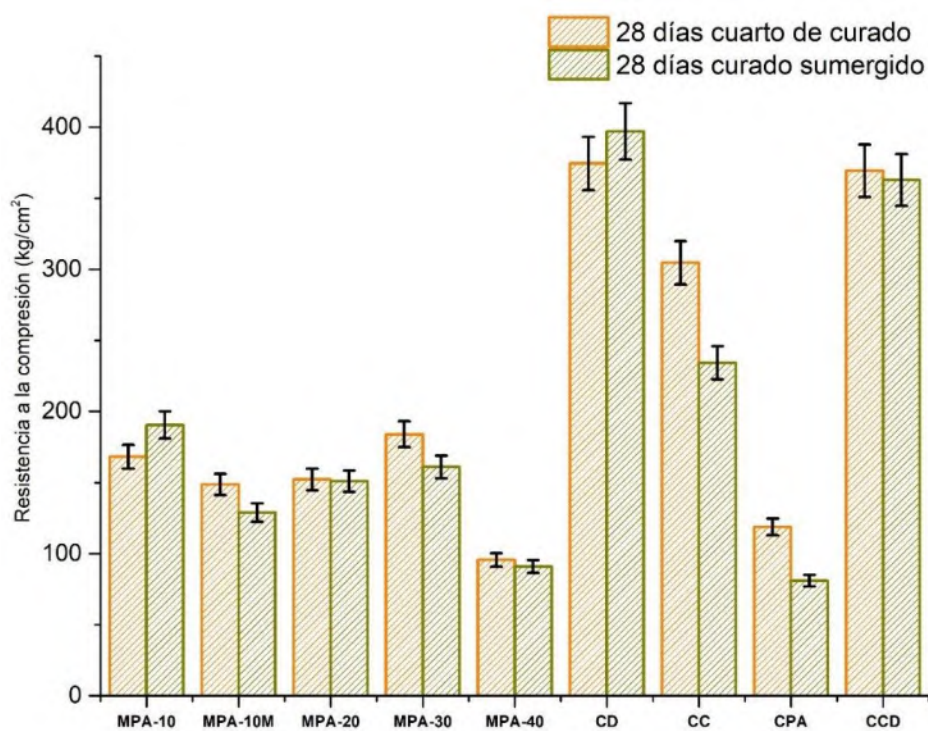


Figura 5.12. Comparativa en la resistencia a la compresión a 28 días de curado en cuarto de curado y 28 días curado sumergido (28s).

Finalmente, en la Figura 5.13 se muestra una comparativa de todas las mezclas realizadas con las diferentes variables. En esta imagen es importante destacar el comportamiento puzolánico que presenta las diferentes muestras, este se representa a través del tiempo con un aumento de resistencia. Dentro de esta gráfica se pueden destacar todos los factores que afectan a la resistencia a la compresión como; el tiempo, la relación A/C y la composición.

A través del tiempo de curado se muestra como la resistencia a la compresión va en aumento, esto debido a la reacción puzolánica que se va desarrollando. El contenido de agua representada por la relación A/C en las pastas: 0.6, 0.7, 0.8 y 0.9; tiene un impacto crítico dentro de las pastas híbridas, a mayor contenido de agua se observa como la resistencia a la compresión disminuye, por ello, se recomienda evaluar esta relación que influye en la trabajabilidad sin comprometer las propiedades mecánicas. En particular, la composición en las pastas híbridas (MPA10-40, CC, CD, CPA, CCD) y el uso de materiales suplementarios como tierras diatomeas y polvo activado requiere un control preciso de la formulación para garantizar una reacción puzolánica efectiva y una matriz homogénea.

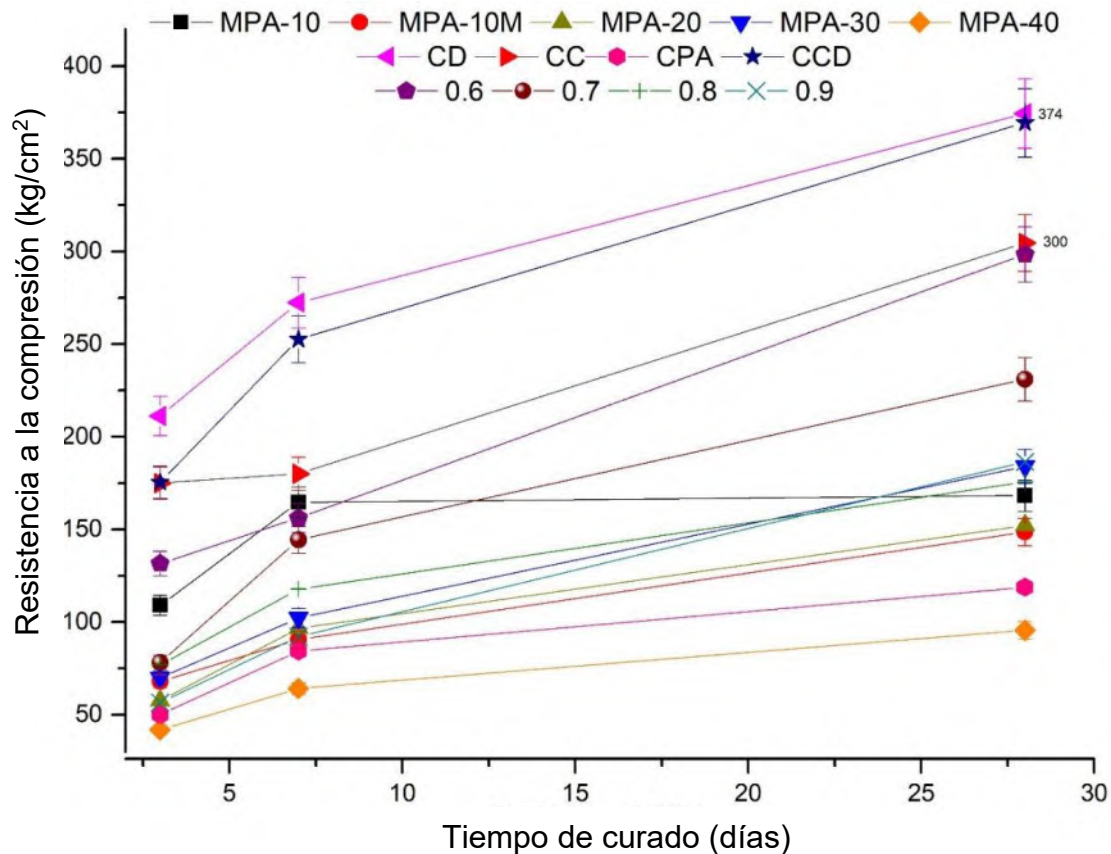


Figura 5.13. Resumen de las resistencias a la compresión obtenidas en función del tiempo.

Finalmente, en la siguiente Tabla 5.3 se muestra el resumen de las resistencias a la compresión mostradas en las figuras anteriores. Dentro de esta tabla y las imágenes anteriores es importante destacar que la pasta cemento-diatomea (CD) alcanza mayor resistencia que la pasta de control 0.6 que contiene 100% CPO y el mismo contenido de agua. Esto es benéfico ya que se sustituye 20% del clinker con un material natural sin comprometer la resistencia a la compresión, al contrario, con una mejora.

Otra resistencia importante a destacar dentro de esta tabla es la resistencia de la pasta cemento-polvo activado (CPA), comparando los dos tipos de curado. En este caso existe altos contenido de sodio en las dos pastas y esto demerita la resistencia a la compresión, en donde se generan fases solubles en agua, por ello, se sugiere que la resistencia a la compresión con curado sumergido en agua arroja menor resistencia, esta parte se analiza de manera más detallada en la sección de MEB.

Tabla 5.3. Recopilación de las resistencias a la compresión de las diferentes pastas.

Resistencia a la compresión (kg/cm ²)				
ID	3 días	7 días	28 días (Cuarto de curado)	28 días (Curado sumergido)
MPA-10	109.00	164.60	168.20	190.53
MPA-10M	68.00	90.60	148.60	128.93
MPA-20	57.60	96.60	152.20	150.93
MPA-30	70.00	102.20	184.00	161.00
MPA-40	41.80	64.20	95.60	90.93
CD	211.20	272.40	374.40	396.93
CC	175.00	180.00	304.60	234.27
CPA	50.00	84.40	118.80	80.93
CCD	175.40	252.60	369.40	362.80
0.60	131.60	156.20	298.40	315.40
0.70	78.20	144.40	231.00	201.33
0.80	76.80	117.80	175.60	186.40
0.90	56.60	92.20	136.20	159.00

5.2.2.2 Difracción de rayos X.

Para identificar las fases presentes dentro de los cementos híbridos se realizó difracción de rayos X. En la Figura 5.14 se muestran los difractogramas para las pastas híbridas (MPA-10, MPA-20, MAP-30, MPA-40 y MPA-10M) a 28 días en cuarto de curado. En las cuales se puede observar que la fase amorfa que se identifica en una “joroba” ubicada en el rango angular de 15-28° ya no aparece como en el difractograma de las tierras diatomeas (ver Figura 5.2), esto se puede traducir a que las tierras diatomeas están provocando la reacción puzolánica deseada. Las fases cristalinas que se identificaron fueron: Portlandita (COD:00-004-0733), Calcita (COD:00-003-0569), Natrita (COD:00-019-1130), Cal (00-003-1123) y Etringita (COD:01-072-0646).

En la primera etapa de pastas híbridas las mejores resistencias fueron las pastas MPA-10 y MPA-30 dentro de las cuales en los patrones de difracción se muestra la presencia de portlandita y etringita, estas se presentan después de la hidratación del cemento Portland. En este caso la etringita no aparece en los patrones de manera intensa, además, las intensidades de la Natrita comparada con las intensidades de la activación son menores, también se observa la aparición de la calcita. Xue, L y col. [49], mencionan como fases con alta alcalinidad no aparecen tan intensos en los patrones debido a la alcalinidad del cemento. También mencionan como a la aparición de calcita puede indicar carbonatación debido a la exposición con el medio ambiente, la carbonación es posible debido a que CO_2 y H_2O están presentes en el proceso de curado [77]. Sharara, A. y col. [18] mencionan la adición de las puzolanas reduce la cantidad de portlandita debido a que reacciona con la sílice y la alúmina para desarrollar componentes hidratados.

En la pasta MPA-40, que presentó la menor resistencia a la compresión, se observa la ausencia del pico característico de la portlandita (001) en el difractograma de rayos X. Este pico, correspondiente al $\text{Ca}(\text{OH})_2$, y su ausencia sugiere que la portlandita generada durante la hidratación ha sido totalmente consumida por la reacción puzolánica. Esta reacción implica la interacción del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con la sílice amorfa presente en las tierras diatomeas, lo cual da lugar a la formación de geles tipo C-S-H, responsables del desarrollo de la matriz cementante. En esta mezcla en específico, se sugiere también que la alta cantidad de tierras diatomeas calcinadas aumenta la demanda de agua, lo cual puede limitar la hidratación efectiva del cemento y dificultar la formación de fases cristalinas típicas, como la portlandita o los aluminatos hidratados. En contraste, el principal compuesto identificado en esta pasta fue la calcita, lo que indica un proceso de carbonatación del sistema, favorecido por la porosidad del material y la deficiente hidratación. Esta transformación puede afectar negativamente las propiedades mecánicas de la pasta, contribuyendo a su baja resistencia [78].

Por otro lado, se obtuvieron los patrones de difracción para las mezclas MPA-10s, MPA-30s y CDs para las cuales su curado fue en cuarto sumergido, mientras que CD su curado se realizó en cuarto de curado, los cuatro patrones a 28 días. Los difractogramas para las pastas MPA-30s y MPA-10s, CD y CDs se muestran en la Figura 5.15, esto con la finalidad de comparar también el efecto del tipo de curado.

Principalmente, en las pastas CD y CDs las cuales arrojan las mejores resistencias a la compresión, en donde estas presentan una diferencia del 6%, la cual no es significativa, no obstante, dentro de los patrones si se muestra diferencia. Para la pasta CD las intensidades de cal son mayores que para CDs, lo que sugiere que la pasta CD no logró hidratarse de manera efectiva debido a la cal que aparece, mientras que la pasta CDs pudo tomar agua de su exterior para completar el proceso de hidratación, debido a su tipo de curado [79]. También se puede observar que después de 28 días la curva característica de las tierras diatomeas que aparecía de 15 a 28° no se muestra más en el difractograma para CD y CDs, aun así, se muestra la curva dentro rango angular de 5 - 12° , lo que hace referencia a como se está llevando a cabo el proceso de hidratación en los dos sistemas, en donde si bien se ha aprovechado la sílice,

aún sigue existiendo parte de esta sin reaccionar. Sierra, E. y col. [77] mencionan como con el paso del tiempo de curado esta “joroba” característica de las tierras diatomeas va en decremento, mostrando reacción puzolánica.

Finalmente, la principal diferencia que se muestra en los patrones de difracción de las mezclas MPA-10s y MPA-30s, en donde las dos mezclas tuvieron el mismo tipo de curado, son, empezando por que en la mezcla MPA-30s muestra la curva característica de las tierras diatomeas más intensa entre un rango angular de 5-12° (2θ) que MPA-10s, lo puede mostrar que no se están consumiendo estas mismas para la producción de geles tipo C-S-H, además que esta mezcla tiene mayor contenido de este material. Los picos de portlandita no son tan intensos como para la muestra MPA-10s, sino que el pico más intenso es para la esta mezcla es para la fase cristalina que corresponde a la calcita.

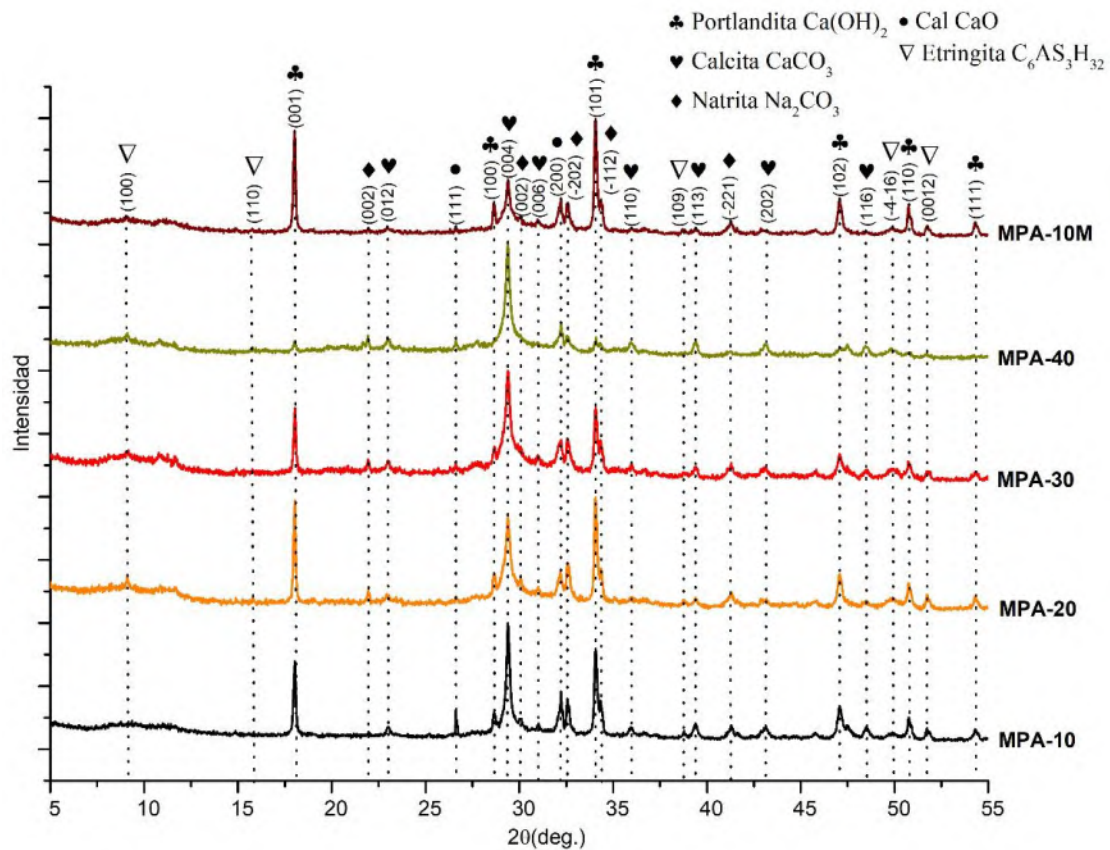


Figura 5.14. Difractograma de las pastas híbridas: MPA-10, MPA-20, MPA-30, MPA-40.

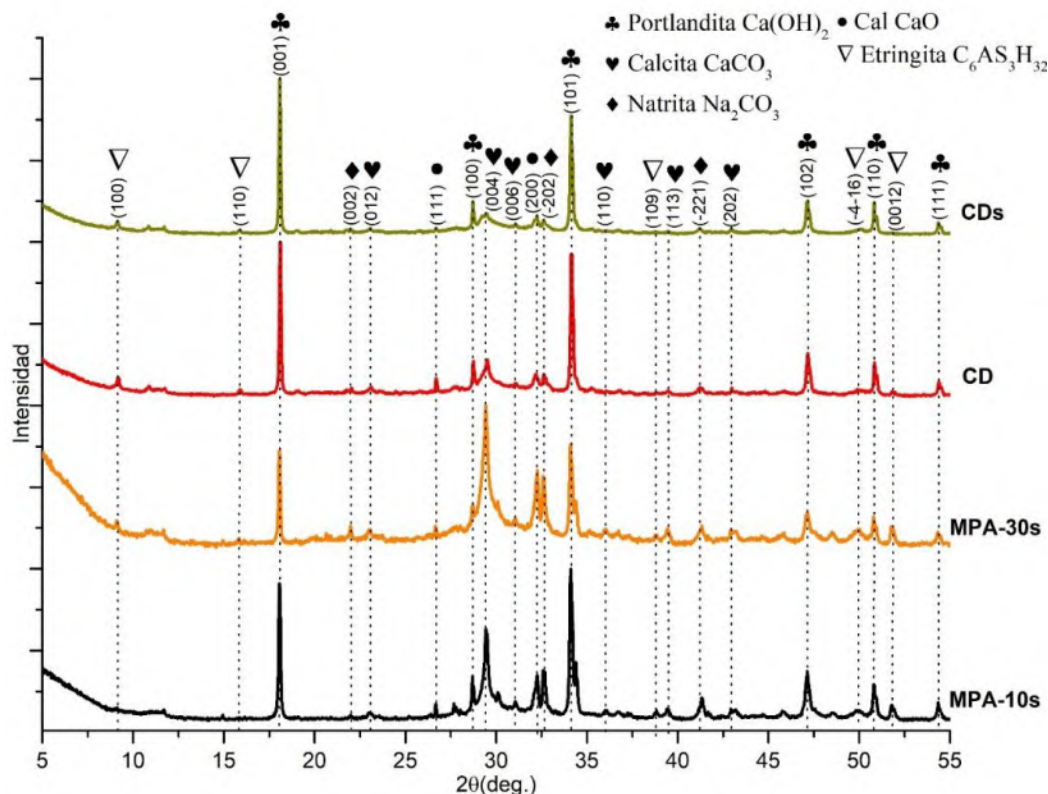


Figura 5.15. Difractograma de las pastas híbridas: CDs, CD, MPA-30s y MPA-10s.

5.2.2.3 Microscopia Electrónica de Barrido.

Para comenzar a asociar las resistencias obtenidas con los compuestos que se están formando dentro del cemento híbrido, se obtuvieron micrografías de acuerdo al tiempo de curado, esto con la finalidad de identificar las morfologías y topografías características de los geles tipo C-S-H y de los compuestos principales del cemento Portland hidratado. Los primeros tres días de curado son críticos para que el proceso de hidratación del cemento Portland se lleve a cabo de manera ideal, esto debido a que como se muestra en la (Figura 2.7), la reacción ocurrida es tipo exotérmica y esto determina si el proceso de hidratación se dará de manera correcta. Dentro de los primeros tres días ocurren las reacciones químicas principales que influirán en la resistencia a la compresión, además en este periodo de tiempo se logra alcanzar de un 40 a un 50% de la resistencia que se dará a los 28 días [80].

Primeramente, en la Figura 5.16 se observan las micrografías a 1000 aumentos de las mezclas de control (0.6, 0.7, 0.8 y 0.9) a tres días de curado, esto con la finalidad de tener una comparativa del comportamiento del cemento Portland de acuerdo al contenido de agua en comparación con las pastas híbridas.

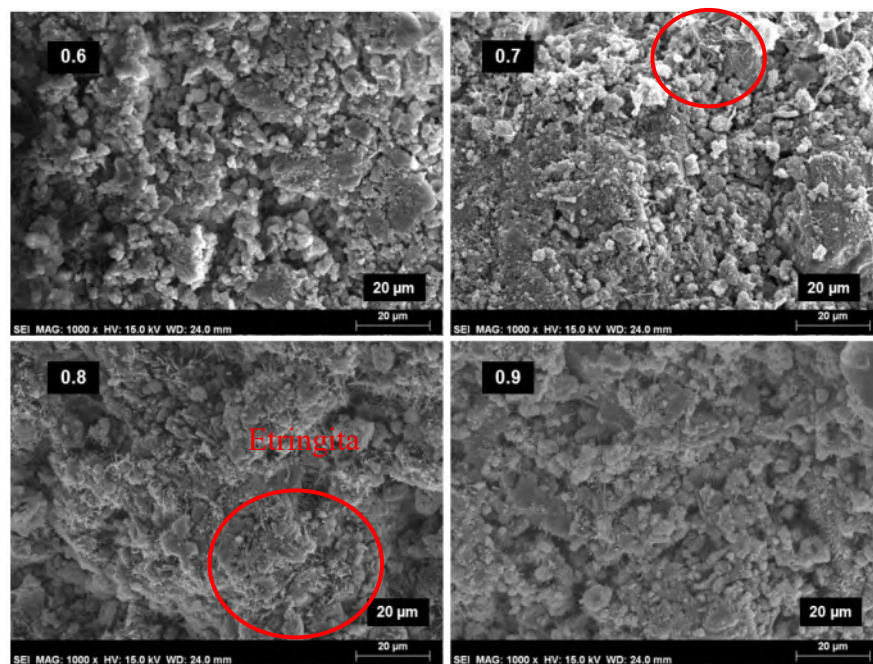


Figura 5.16. Micrografías de las pastas de control a 3 días de curado.

Una de las principales fases que se puede identificar es la etringita, esta es una fase secundaria del cemento portland hidratado y se ha demostrado que su aparición dentro de los primeros días de curado no afectará la resistencia a la compresión. En la pasta 0.8 y 0.7 se observan formas peculiares que podrían sugerir la fase etringita. Trentin, P. y col. [81] mencionan como su aparición muestra inestabilidad hasta los 49 días de curado. Qoku, E. y col. [82] encontraron que dentro de las mezclas realizadas la mayor cantidad de precipitación de etringita se dio dentro de los primeros 7 días. Para poder caracterizar mejor esta fase, además de las morfologías características que representan a la etringita, se puede complementar con la composición química obtenida a través de EDS puntuales. Taylor, H. y col. [83] mencionan como la formación de la etringita depende de la existencia de SO_3 , Al_2O_3 y MgO en el sistema para formar sulfoaluminato. Igualmente, Escalante-García, J. y col. [84], identificaron etringita en sus pastas y concluyen que se formó debido a que los compuestos que se necesitan están presentes: Ca, S y Al. De acuerdo con lo anterior en la pasta 0.8, a través de su composición se identificó 0.81 % at. de S, el cual es uno de los principales compuestos de ésta, la aparición de etringita, la cual puede ser beneficiosa en los primeros días de curado. A través de otro análisis químico EDS se identificó que la pasta 0.7, contiene 0.24 % at. de S, por ello también se sugiere que el compuesto identificado es etringita. Finalmente, en estas pastas de control se observan las matrices porosas y granulares podrían generarse debido al alto contenido de agua.

Posteriormente, la Figura 5.17 se muestran las micrografías adquiridas después de 3 días de curado de todas las pastas híbridas, se observa las matrices densas que podrían asociarse con geles C-S-H, de acuerdo con [85], cuando los productos resultantes de la hidratación del cemento Portland son adecuados, las superficies se ven como matrices con mucha textura, a comparación de una mala hidratación las cuales se ven con una textura lisa. De acuerdo a la

morfología, la pasta denominada 0.6 lo cual indica una relación A/C de 0.6 comparada con las otras pastas híbridas con el mismo contenido de agua se observan morfologías similares, matrices densas.

En estas pastas híbridas, se identifica etringita a través de morfología y de composiciones puntuales de las pastas 0.6, CPA y CC debido a que presentan 0.20, 0.27 y 0.20 % at. de S. 5.10, 5.13 y 7.05 % at. de Ca y 0.27, 0.21 y 0.57 % at. de Al; respectivamente, que como se había mencionado con anterioridad son los principales componentes [84]. Estas se muestran en la Figura 5.16 y la Figura 5.17.

Dentro de los primeros híbridos realizados podemos observar que la mejor resistencia a tres días, es la mezcla denominada MPA-10. En esta mezcla MPA-10 se observan las diferentes “agujas” que caracterizan a la Etringita en los compuestos del cemento Portland. Además, no se observan las morfologías características del polvo activado, por ende, podemos deducir que está reaccionando correctamente con las tierras diatomeas y el cemento en comparación con la mezcla MPA-30 en donde se observan estas diferentes estructuras [86].

En la mezcla con menor resistencia CPA (cemento-polvo activado), se alcanzan a observar las agujas alargadas características de la eflorescencia [87] que posteriormente se aborda con mayor profundidad.

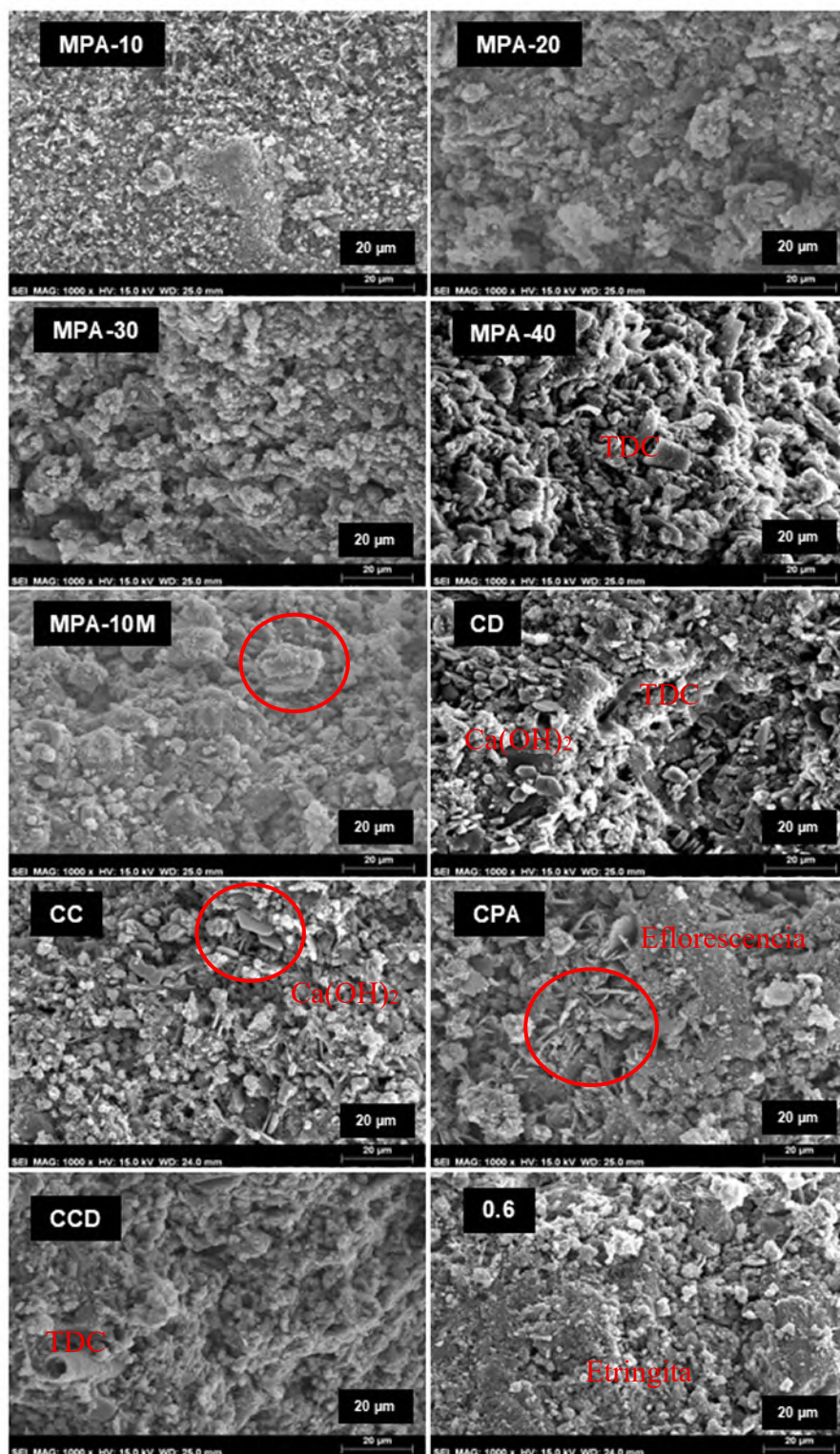


Figura 5.17. Micrografías de las pastas híbridas a 3 días de curado.

La mejor resistencia a los tres días, se muestran en la mezcla CD. Korpa A. y col. [56] Mencionan que en presencia de una superficie rica en sílice (en este caso las tierras diatomeas), la formación de geles tipo C-S-H se llevará a cabo con mayor facilidad en ésta, además menciona que Ca^{2+} (proveniente del cemento) se podrá absorber de manera más eficiente debido a la hidratación temprana. Para esta mezcla se pueden observar desde los tres días de curado la formación de diferentes estructuras con formas más definidas y matrices densas. En la micrografía mostrada en la Figura 5.18, se muestra dentro de la matriz las formas características de la Portlandita, las cuales se observan como formas hexagonales, estructuras densas características de los geles tipo C-S-H. También la Figura 5.18, se muestra el análisis químico EDS realizado al punto A.

A través de un análisis químico, es difícil afirmar si realmente se trata de un gel tipo C-S-H, sin embargo, las relaciones Ca/Si y Al/Si sirven como un indicador de lo que se presenta. De acuerdo con Barboza-Chávez y col. [88], mencionan que en una relación: Ca/Si dentro de un rango de 0 a 0.3 y Al/Si dentro de un rango de 0.05 a 0.43 reportan la presencia de geles tipo C-(N)-A-S-H. También Kina, C. y col. [89] hablan de las relaciones Ca/Si y Al/Si, como estas relaciones relativamente altas promueven la formación del gel tipo C-A-S-H una microestructura más densa mostrada en MEB.

Dentro de esto se encontró en el análisis químico EDS para la pasta CD que se muestra en la Figura 5.18 que el punto tiene A un 8.58 % at. de Si, 3.13% Ca y 0.2 de Al como mayores componentes. Las relaciones dentro del punto A) son de: Ca/Si es de 0.37 y para Al/Si se dio una relación de 0.03 las cuales no entran dentro del rango para calificar ese punto como gel C-S-H. Sin embargo, si se comparan estas mismas relaciones para la mezcla 0.6 (control) las relaciones son Ca/Si de 3.08 y 0.16 para Al/Si. En este contexto, se puede interpretar que al principio tenemos del cemento Portland una cantidad de Ca muy alta y después del proceso de hidratación este disminuye lo cual es positivo porque significa que esta se ha hidratado y ha reaccionado con la sílice. Mientras que Al también disminuyó y pudo incluirse en geles tipo C-S-H o etringita en caso de existir sulfatos lo cual también lo muestra el EDS, finalmente se puede decir que Ca y Al son diluidos frente al Si.

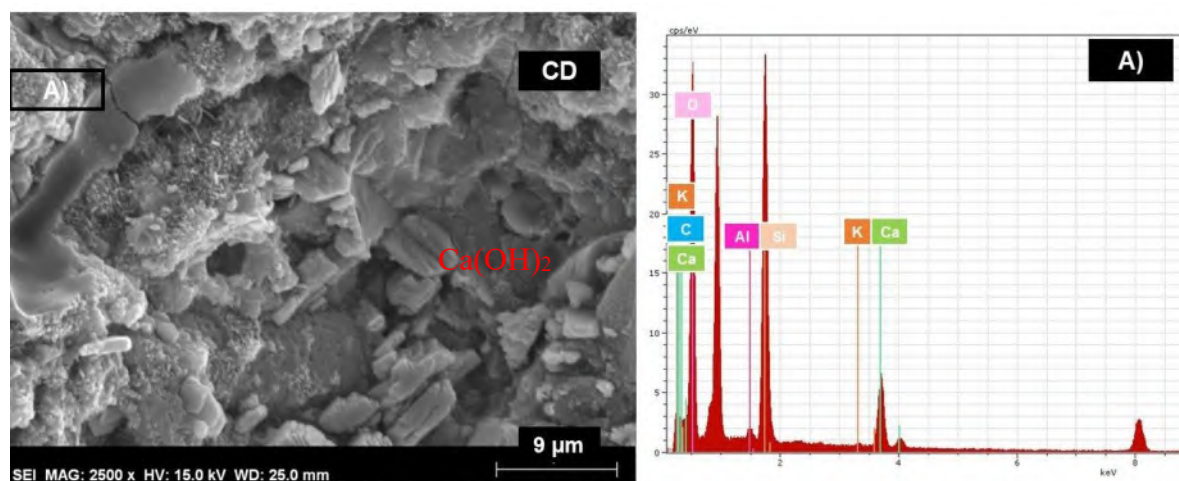


Figura 5.18. MEB/EDS de la pasta Cemento-Diatomea a 3 días de curado.

El mapeo de la pasta CD a tres días de curado que presentó la resistencia a la comprensión más alta, se muestra en la Figura 5.19 se muestra como Ca no aparece de manera homogénea en su respectiva imagen, esto se podría interpretar que, en conjunto con la imagen de Si la cual también tiene espacios huecos, el proceso puzolánico, para este tiempo, no se había completado de manera efectiva. Y para Al se observa una imagen difusa, ya que coincide que, con las materias primas tenemos una cantidad pequeña de este material. Este método de caracterización nos ayudara a identificar si está ocurriendo alguna reacción dentro de las partículas de las materias primas.

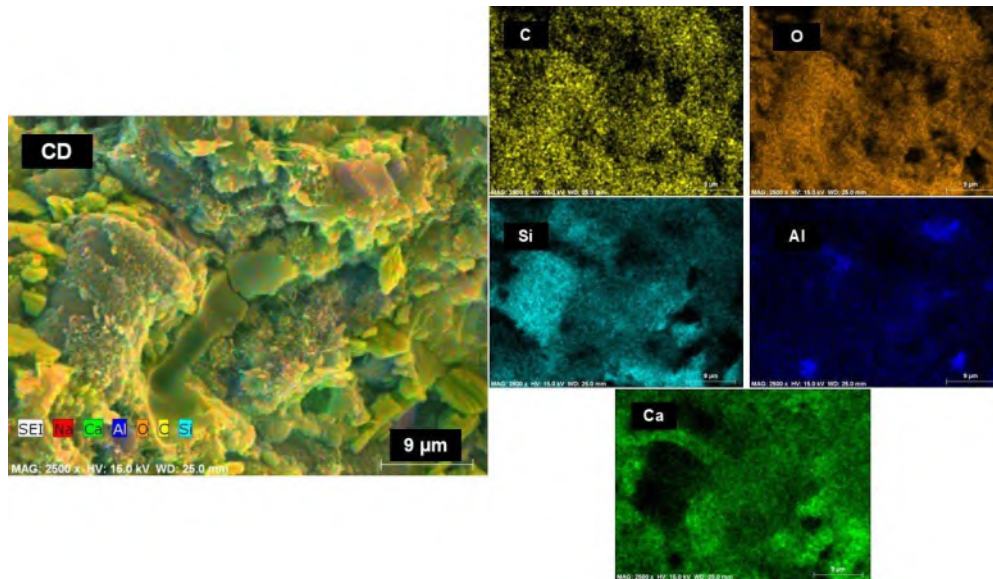


Figura 5.19. Mapeo para la pasta Cemento-Diatomea a 3 días de curado.

Después, se capturaron micrografías de las pastas de control (0.6, 0.7, 0.8 y 0.9) a 7 días de curado, estas se presentan en la Figura 5.20 a 1000 aumentos. La norma ASTM C-109 [90] menciona que se debe evaluar la resistencia a la compresión a los 7 días de curado, por ello, se capturaron las micrografías de control a este tiempo, para poder asociar las microestructuras y las resistencias a la compresión. En estas micrografías hay dos morfologías importantes a destacar: portlandita y etringita. Una muestra representativa de la portlandita se puede identificar en la micrografía de la mezcla 0.6. En las micrografías anteriores Figura 5.16 no se observan estas figuras características de la portlandita tan evidentes como en esta imagen, en este sentido, se interpreta que al necesitar una fuente de sílice para poder generar los geles tipo C-S-H y no tenerla, la portlandita está quedando libre. Otra interpretación es que el cemento Portland se está hidratando de manera correcta y por ello se genera esta fase. La segunda morfología importante es la etringita la cual se presenta en la micrografía para la mezcla control 0.7 como se mencionaba con anterioridad, esta se muestra en forma de “agujas” más cortas, sumado a esto, se encontró en la composición química EDS en at. % es de 0.14 de S, 4.53 de Ca y 0.17 de Al, que podría confirmar lo anterior. Finalmente, se observan poros y matrices granulares, lo cual se atribuye al alto contenido de agua.

Las morfologías de las pastas híbridas después de 7 días de curado se muestra en la Figura 5.21, estas se presentan a 1000 aumentos. Ozer, B. y col. [79] mencionan que se necesitan al menos 7 días de curado para que los cementos puzolánicos muestren reacción puzolánica. En esta etapa de curado es importante destacar dos morfologías que son similares, más no indican lo mismo, en la mezcla MPA-30 y la mezcla CPA, en las dos se nota la presencia de “agujas” las cuales podrían indicar la existencia de etringita, no obstante, en la mezcla CPA estas formas también se observan más largas y esta diferencia es la que se destaca debido a que estas se atribuyen a eflorescencia que se comienza a desarrollar, la cual no es un factor positivo. Esta diferencia entre etringita y eflorescencia se aborda más adelante a detalle.

Entre las morfologías identificadas es importante destacar las agujas características de la etringita en las mezclas MPA-30, MPA-10M. En donde a través de composiciones químicas puntuales se logra identificar para la pasta MPA-30 el contenido de 0.14 % at. de S, 4.53 % at de Ca y 0.17 % at. de Al, lo cual podría conformar la presencia de esta [84]. También, En donde la mejor resistencia se sigue atribuyendo a la mezcla CD en la cual se pueden observar matrices más densas y fibrosas, las cuales explican la buena resistencia a la compresión. En comparación con las micrografías en la etapa de curado de 3 días se puede observar la formación de estructuras más densas, lo cual indica el avance de las reacciones puzolánicas, lo cual coincide con los resultados de la resistencia a la compresión en donde estos van en aumento. Agregando a lo anterior, otra morfología característica son las frústulas de las tierras diatomeas las cuales se muestran en la mezcla MPA-40 y en la mezcla CCD, en donde se puede asociar a que estas no han reaccionado del todo en este punto del tiempo de curado. En esta figura también se compara la morfología de la pasta CD y la pasta 0.6 de control em donde se observa que para la pasta de control las matrices siguen siendo granulares en comparación con la pasta CD en donde se muestran matrices densas.

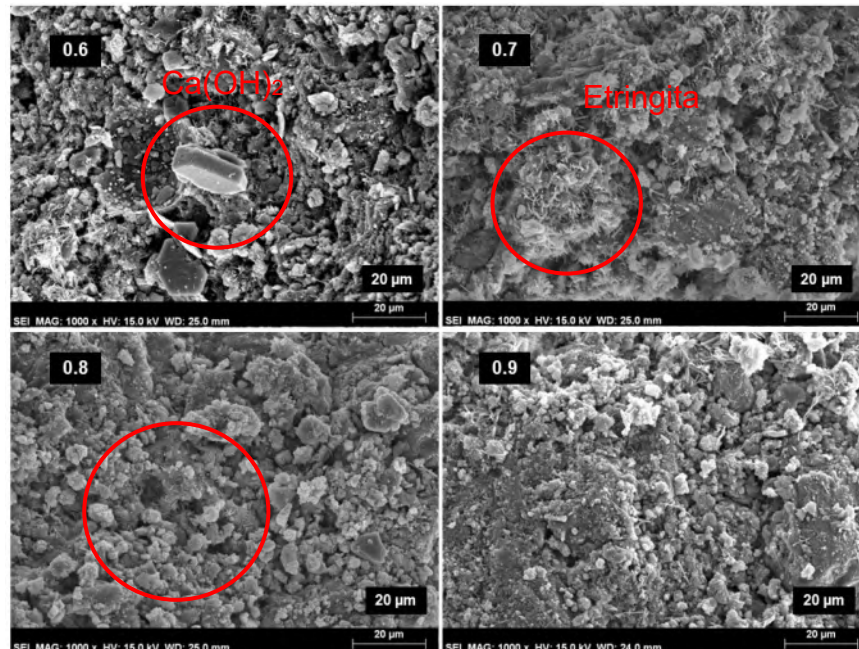


Figura 5.20. Micrografías de las pastas de control a 7 días de curado.

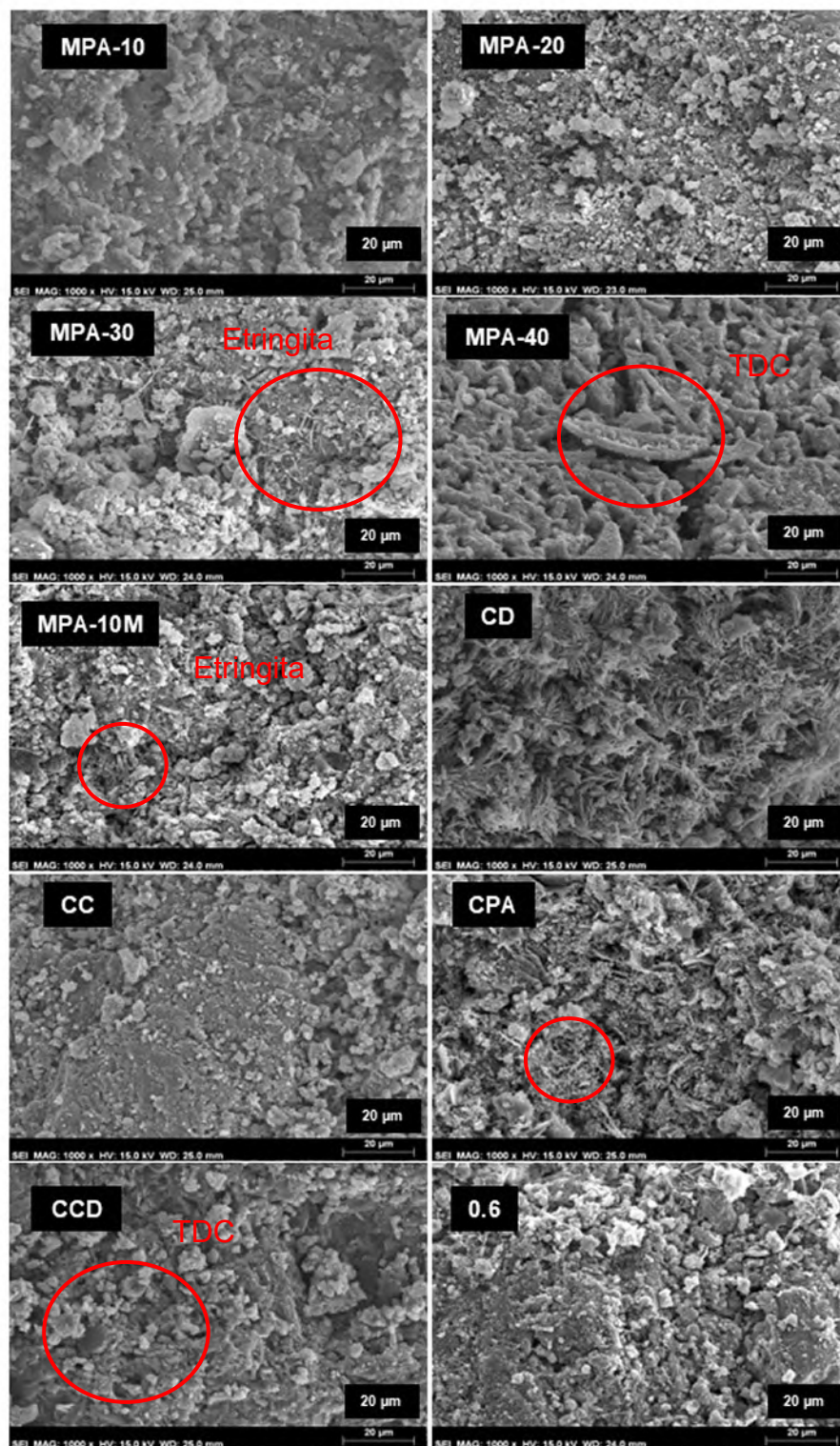


Figura 5.21. Micrografías de las pastas híbridas a 7 días de curado.

De igual manera, para 7 días de curado, la mejor resistencia se dio en la mezcla CD, para la cual se obtuvieron dos análisis químicos puntuales (ver Figura 5.22). Dentro de estos puntos se obtuvo para el punto A 10.20 at. % de Si, 4.81 at. % Ca y 0.38 at. % de Al como principales componentes y para el punto B 5.24 at. % de Si, 9.82 at. % Ca y 0.92 at. % de Al.

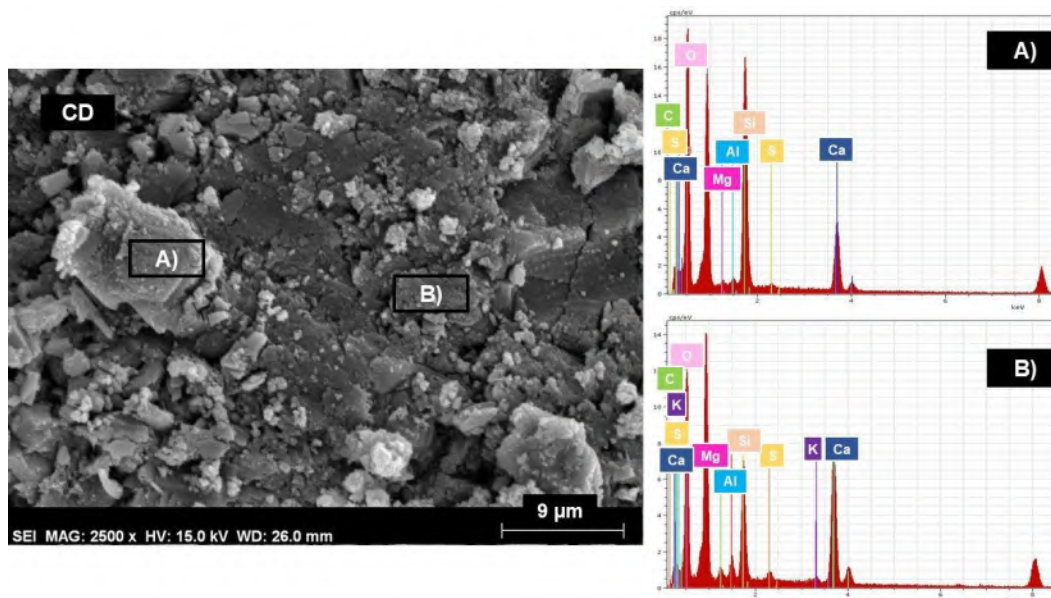


Figura 5.22. MEB/EDS para la pasta Cemento-Diatomea a 7 días de curado.

Las relaciones obtenidas se muestran en la Tabla 5.4. Para el punto A, estas no coinciden para un gel tipo C-S-H debido a que está localizado sobre una tierra diatomea y se puede asumir eso debido al contenido de 10.27 at. % de Si antes mencionado. Para el punto B se considera un punto importante debido a que la relación Al/Si es de 0.18 esto entra dentro del rango de 0.05 a 0.43, dentro de este rango se puede encontrar gel amorfo tipo C-(N)-A-S-H [88].

Ahora, comparando estas relaciones con las relaciones iniciales de las materias primas antes mencionadas, se puede concluir que de igual manera se concluye que Ca y Al son diluidos frente al Si. Es importante mencionar que, si bien se observan matrices ya densas, matrices granulares también se siguen observando.

Tabla 5.4. Relaciones Ca/Si y Al/Si para la pasta CD a 7 días de curado, obtenidos a través de MEB/EDS.

ID	Ca/Si	Al/Si
CD 7 DIAS	A)	0.14
	B)	0.11

Con el fin de comprender mejor las interacciones entre los compuestos involucrados en esta pasta, se elaboró un mapeo químico que se presenta en la Figura 5.23, este permite visualizar sus productos intermedios desarrollados para compararlo con el mapeo a 3 días (ver Figura

5.19). Dentro de esta comparación se puede observar de mejor manera como en conjunto Ca y Si, se ven más homogéneos, sin embargo, aún siguen presentando estos huecos que indican que la reacción puzolánica o alguna otra reacción se sigue llevando a cabo después de 7 días.

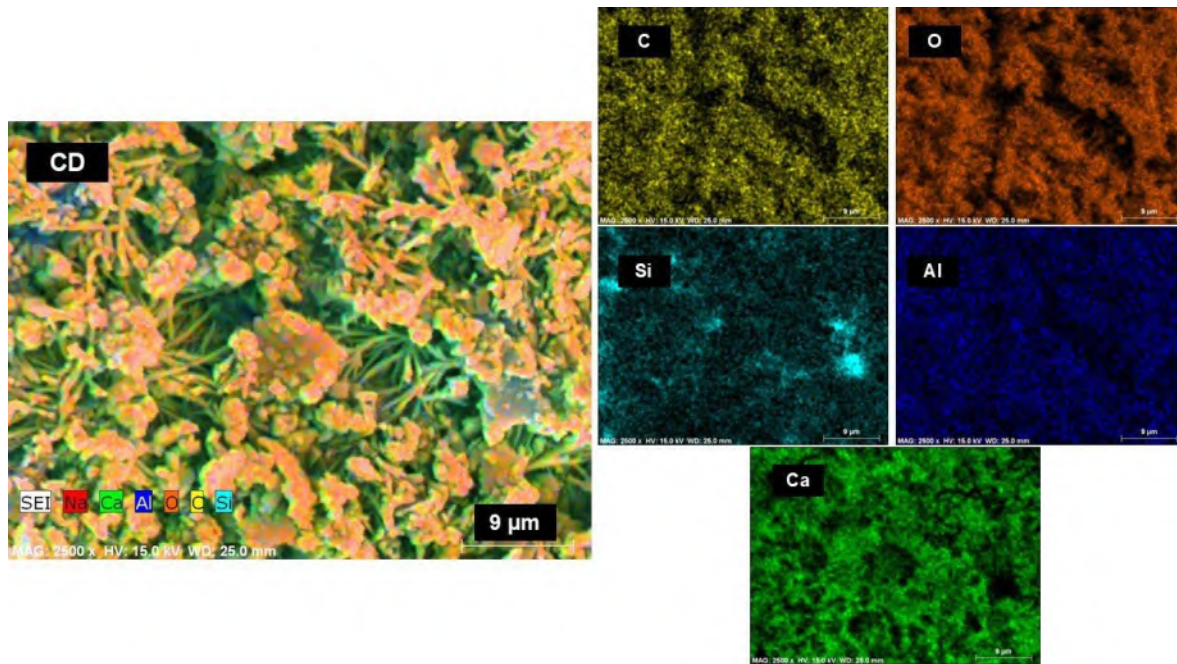


Figura 5.23. Mapeo para la pasta Cemento-Diatomea a 7 días de curado.

La norma ASTM C109 indica que después de 28 días se realiza la prueba de resistencia a la compresión. Después de 28 días se alcanza una resistencia del 90-95% de la resistencia final. Una manera de comprobar cómo se comporta este sistema es analizando la Figura 2.7, en donde después de días el flujo de calor disminuye y se vuelve constante. Por ello, se obtuvieron micrografías a 28 días de curado.

Dentro de estas, para las pastas de control en cuarto de curado se muestran en la Figura 5.24, en las cuales se observa el efecto del contenido de agua en el cemento Portland y la manera en cómo repercute en su microestructura. El alto contenido de agua afecta directamente la resistencia del cemento portland como Yigiter, H. y col. [91] lo comprobaron para cemento Portland ordinario, en donde, de igual manera mencionan como para los cementos con escoria de alto horno (puzolana) mejora la trabajabilidad. Esto nos ayuda a entender las micrografías después de 28 días y el efecto del contenido de agua en estas pastas. El alto contenido de agua ralentiza las reacciones que generan los geles tipo C-S-H. En la imagen 0.8 se muestra como la morfología de la etringita comienza a aparecer hasta después de 28 días, lo cual no es positivo debido a que puede provocar carbonatación [92]. La figura en la que se aprecia la mezcla 0.9 (la muestra con mayor contenido de agua) se muestran diferentes poros, esto es debido a que el exceso de agua genera poros capilares que debilitan la estructura del cemento.

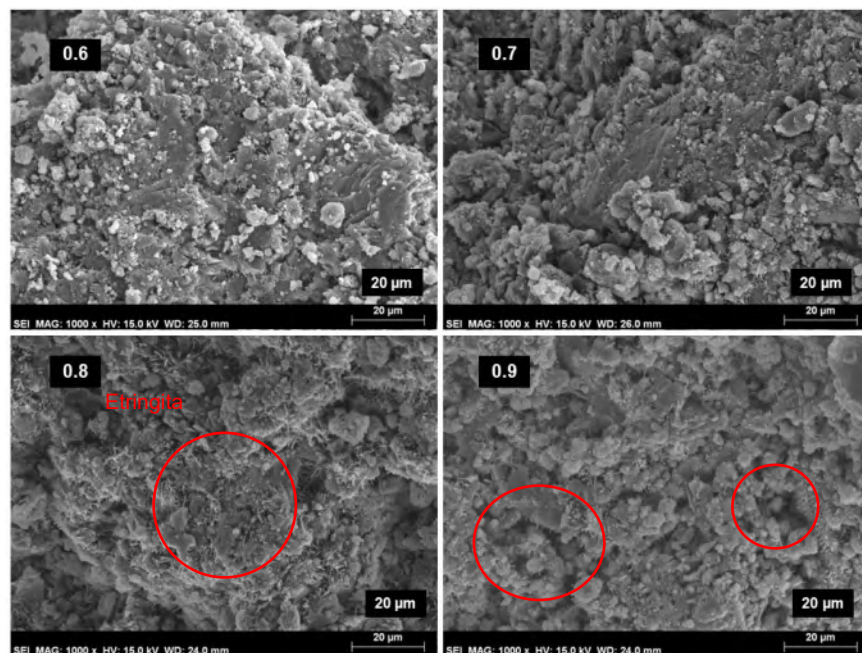


Figura 5.24. Micrografías para las pastas de control a 28 días de curado.

En la Figura 5.25, se muestran las micrografías después de 28 días de curado en cuarto de curado. La mejor resistencia a esta edad se da en la pasta CD, en la cual aún se muestran los esqueletos de las tierras diatomeas a diferencia de los esqueletos que aparecen en las micrografías para el curado a los 7 días, estas frústulas se muestran cubiertas con una capa densa, lo cual significa que la reacción puzolánica podría estar desarrollándose en la superficie de la frústula, también en las mezclas MPA-10 y MPA-30 se muestra este efecto, asociado con los difractogramas, en estos se observan los picos ensanchados debido a la presencia de tierras diatomeas. En la mezcla MPA-40 se muestran superficies planas, lo cual indica, como ya se había mencionado, que el contenido de agua no fue suficiente, además para esta mezcla en comparación con el difractograma mostrado en la Figura 5.14. en el cual no se observan intensos los picos de portlandita, aunando con esta micrografía, lo podría confirmar. Después en la mezcla MPA-10, MPA-10M y MPA-20, se siguen observando las morfologías características del CaCO_3 y de acuerdo con los difractogramas, se corrobora esto.

Finalmente, en la micrografía para CPA, ya se muestran las agujas características de la eflorescencia causada por el exceso de sodio que se menciona a mayor detalle más adelante.

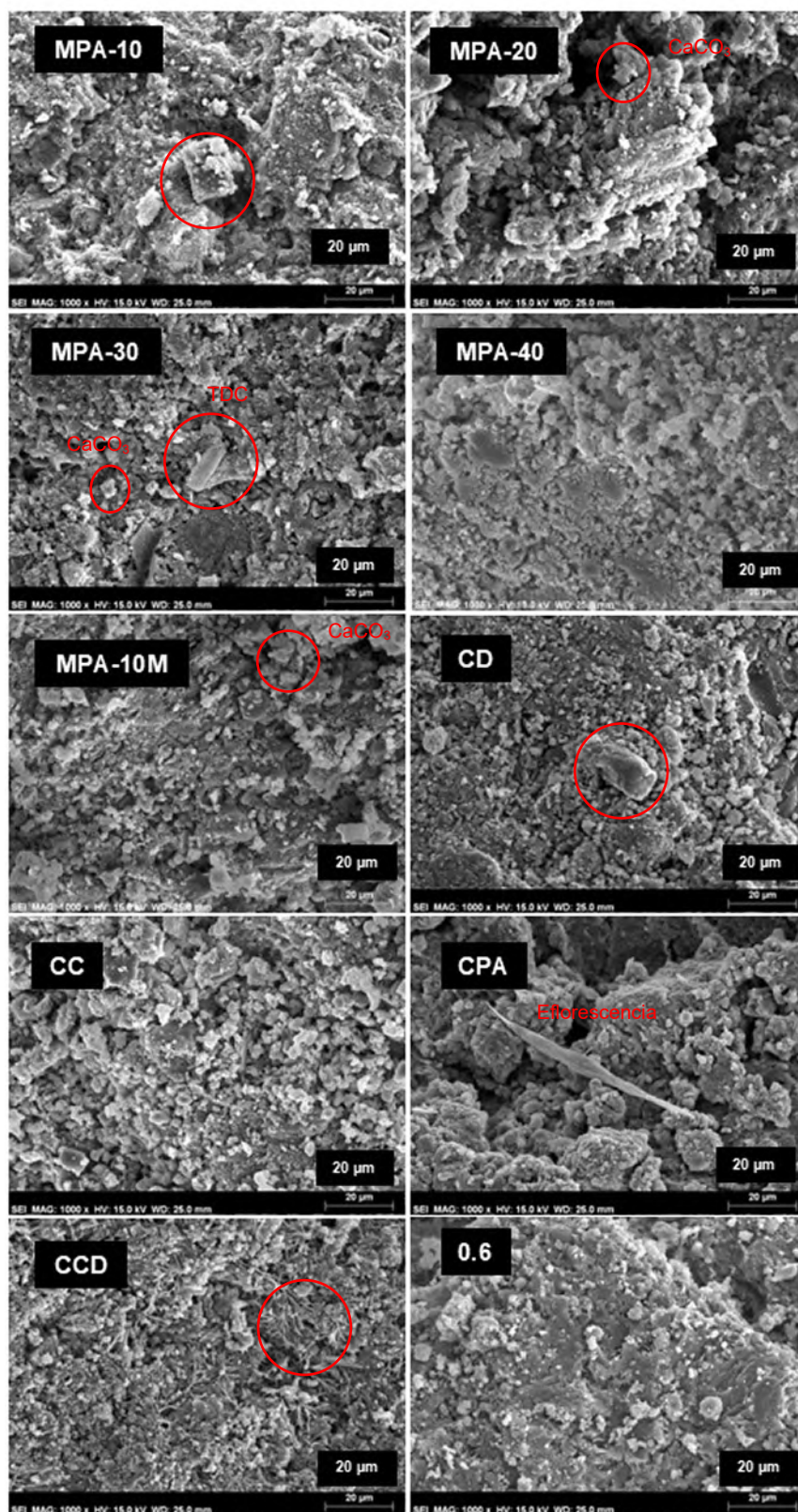


Figura 5.25. Micrografías de las pastas híbridas a 28 días de curado.

Para la pasta cemento-diatomea a 28 días en la composición química EDS para tres diferentes puntos se muestran en la Figura 5.26 y Figura 5.27. Para el punto A de la Figura 5.26 se encontró que 7.63 % at. de Si, 0.35 % at. Ca y 0.13 % at. de Al; En el punto B de la Figura 5.27, se calcula 2.01 % at. de Si, 3.12 % at. Ca y 0.26 % at. de Al. Finalmente, para el punto C de la Figura 5.27, 2.09 % at. de Si, 3.65 % at. Ca y 0.25 % at. de Al.

Las relaciones Ca/Si y Al/Si se concentran en la Tabla 5.5. Estas se calculan para el punto A de 0.05 y 0.02, respectivamente. En estas relaciones se destaca Ca/Si la cual entra en el rango donde se considera un gel tipo C-S-H que se está dando en la superficie de la frústula de la tierra diatomea. Para el punto B las relaciones son de Ca/Si de 1.55 y Al/Si de 0.13, por lo que la relación Al/Si entra en el rango de los geles C-S-H. Además, se puede observar que en este punto se presenta una estructura densa y amorfa. Ahora, dentro de las relaciones para el punto C Al/Si y Ca/Si tenemos 0.12 y 1.75, respectivamente. En donde, Al/Si entra en el rango definido para el gel, sin embargo, en la relación Ca/Si se sigue teniendo una relación alta por lo que se puede asumir que aun pertenece a partículas de cemento sin reaccionar. Además, si se comparan estas relaciones con las relaciones de 0.6 a 28 días de curado la relación es de 8.75 y 0.35 de Ca/Si y Al/Si, respectivamente.

Finalmente, en la tabla, se agrega la comparativa con las relaciones molares de la pasta de control 0.6. Dentro de esta comparativa con la pasta de mejor resistencia se sugiere que el sistema 0.6 es rico en Ca por su alta relación respecto a Si. Entonces agregar la fuente de silicio se promueve la formación de geles C-S-H y queda menos Ca que pueda fomentar la formación de carbonatación, o simplemente que quedando libre.

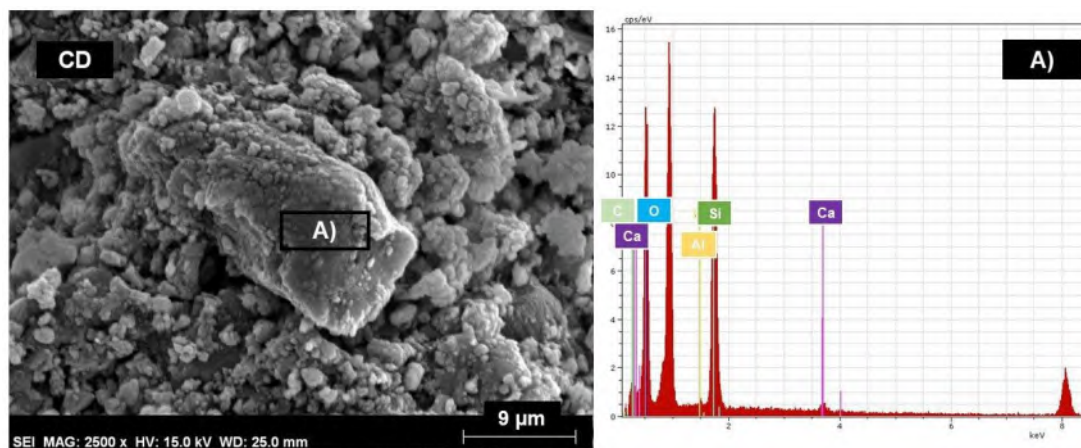


Figura 5.26. A) MEB/EDS para la pasta Cemento-diatomea a 28 días de curado.

Tabla 5.5. Relaciones Ca/Si y Al/Si para la pasta cemento-diatomea a 28 días de curado.

ID		Ca/Si	Al/Si
Control 0.6	-	8.75	0.35
CD 28 DIAS	A)	0.05	0.02
	B)	1.55	0.13
	C)	1.75	0.12

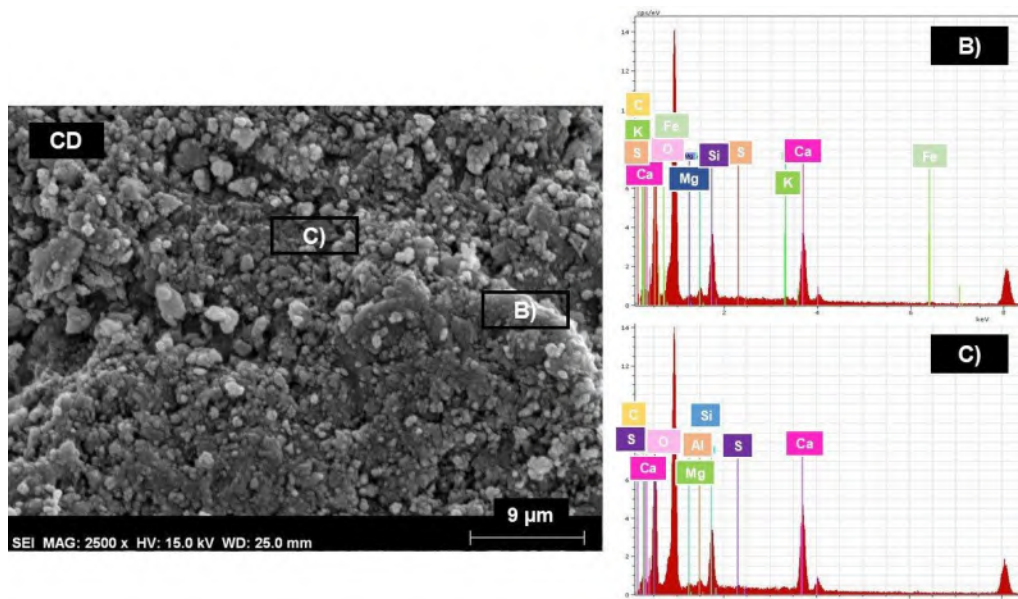


Figura 5.27. B) y C). MEB/EDS para la pasta Cemento-Diatomea a 28 días de curado.

Después, en el mapeo realizado para esta misma pasta como se muestra en la Figura 5.28, en donde dentro de los mapeos representativos de los diferentes elementos es importante destacar como en la posición de la frústula característica de las diatomitas ocupa un espacio en el mapeo del calcio, a partir del cual es posible inferir el comportamiento del sistema y sus reacciones. En cambio, en el mapeo de la sílice se observa esta misma posición debido a que como se ha mencionado antes, la superficie de las tierras diatomeas es rica en este elemento.

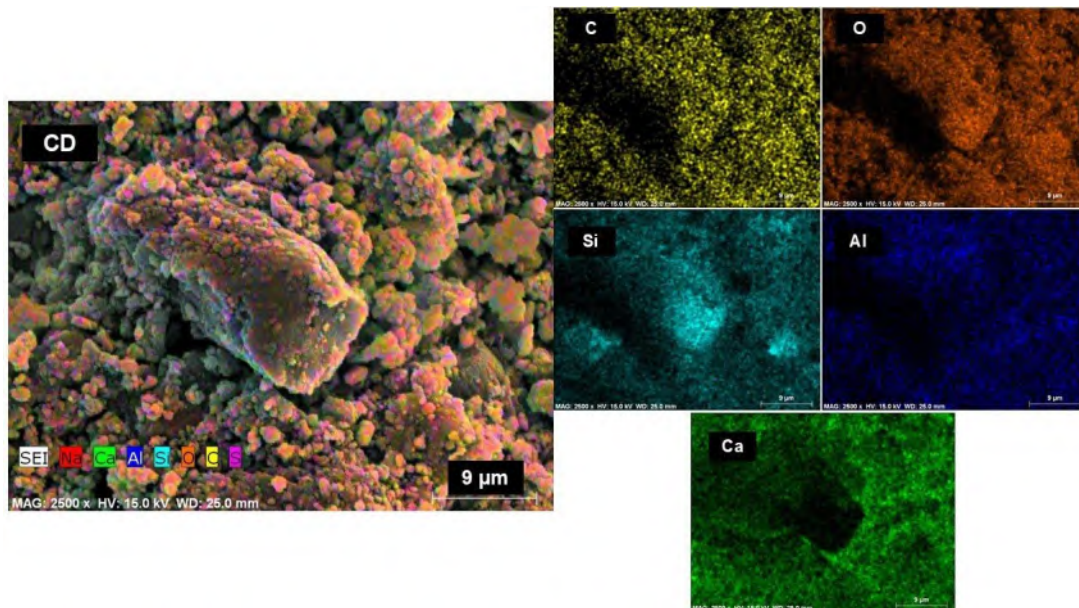


Figura 5.28. Mapeo para la pasta Cemento-Diatomea (CD) a 28 días de curado.

Por último, con la finalidad de evaluar el efecto del tipo de curado, se realizó el análisis de las microestructuras de las pastas a 28 días en curado sumergido. En la Figura 5.29 se muestran las pastas de control con curado sumergido, en las cuales se analiza los efectos que este tiene en comparación con curado en cuarto de curado mostradas en la Figura 5.24. Dentro de esta comparativa, se sigue observando que las pastas tienen matrices porosas y granulares, lo cual es indicador de la baja resistencia a la compresión obtenida. Pawar, Y. y col. [93] nos habla de diversos tipos de curado incluido el de inmersión y su efecto en las propiedades del concreto. En donde se menciona que el curado de inmersión es el curado que mejor resistencia a la compresión arroja, también mencionan que esto también depende de las proporciones, la relación L/S y los agregados. Dentro de las micrografías de control en donde el contenido de agua es alto, por ello, se pueden observar las estructuras porosas y las matrices dispersas.

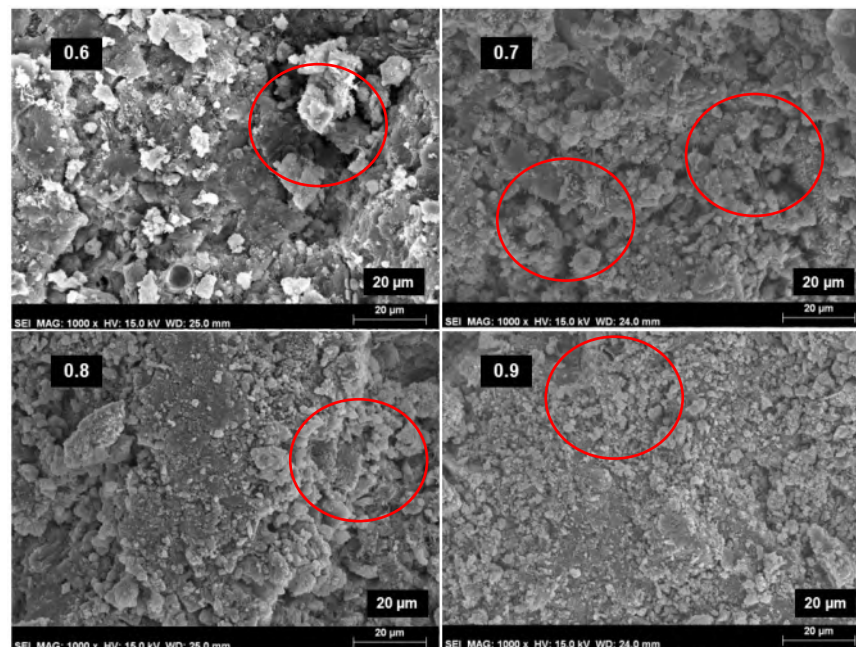


Figura 5.29. Micrografías de las pastas de control a 28 días de curado sumergido.

Ahora, para las mezclas híbridas las micrografías a 28 días dentro de curado sumergido se muestran en la Figura 5.30. Este tipo de curado no tiene un efecto significativo en la resistencia a la compresión comparado con el curado en el cuarto húmedo, lo cual es importante destacar debido a las condiciones en las cuales se puede dar este producto ya dentro de la industria cementera. Para la mezcla con la mejor resistencia a la compresión la cual es CD, se muestra una matriz densa y continua a diferencia de MPA-20 y 0.6 donde las matrices se muestran dispersas. Además, al igual que en el tipo de curado anterior se siguen observando las frústulas de las tierras diatomeas en las mezclas MPA-40, MPA-20, MPA-10 y CD. Se siguen observando estructuras densas, dentro de la mezcla MPA-40 se tiene la presencia de tierras diatomeas aún después de 28 días.

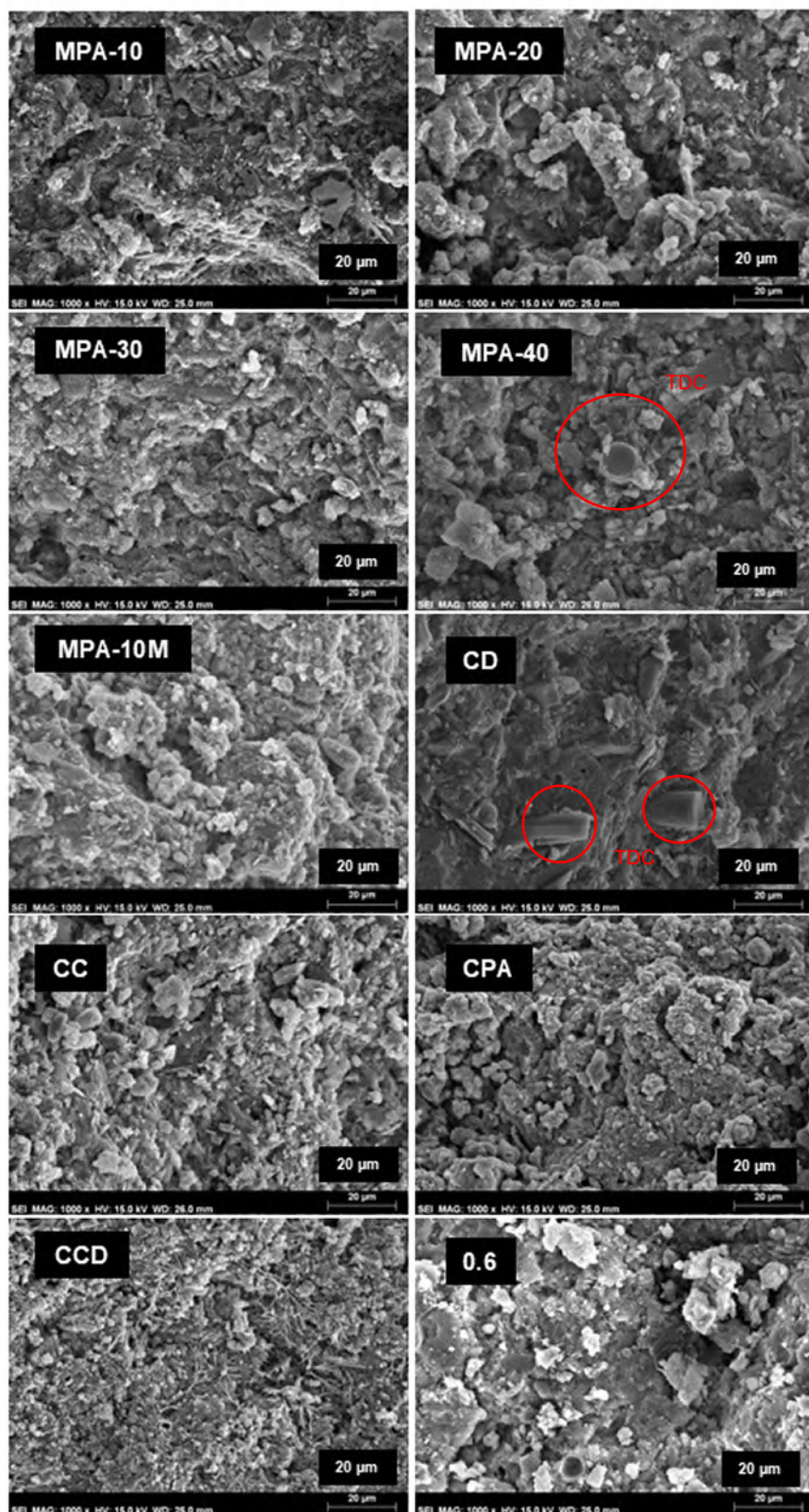


Figura 5.30. Micrografías para las pastas híbridas a 28 días de curado sumergido.

De igual manera, la mejor resistencia para 28 días de curado, con tipo de curado sumergido se realizaron mediante MEB/EDS en la Figura 5.31 en donde para el punto A se tiene: 8.27 at. % de Si, 10.38 at. % de Ca y 0.62 at. % de Al. Por ende, Ca/Si es de 1.26 y Al/Si de 0.08 en donde este último cumple dentro del rango para ser considerado gel C-S-H.

En comparación con el sistema 0.6 con igual condición de curado, las relaciones son de 2.43 para Ca/Si y de 0.32 para Al/Si, por otro lado, en comparación con las relaciones de la pasta CDs se muestra la menor cantidad de Ca en relación a Si debido a la adición de las tierras diatomeas, las cuales promueven la formación de los geles C-S-H.

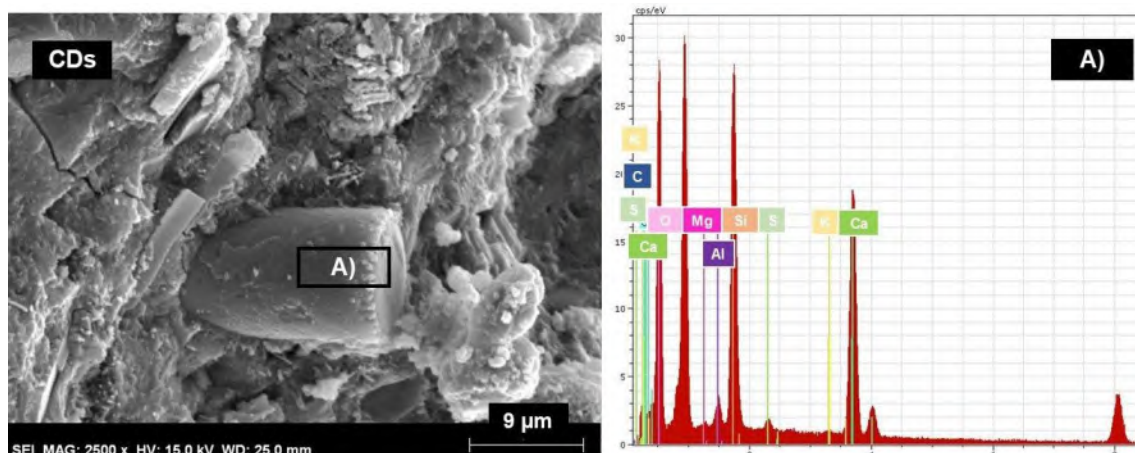


Figura 5.31. A) MEB/EDS para la pasta Cemento-diatomea a 28 días de curado sumergido.

Para el mapeo de la mezcla CD después de 28 días de curado sumergido en la Figura 5.32, se puede observar cómo en comparación con otros mapeos, en este en el espacio en donde se encuentra la diatomea los colores correspondientes a calcio aparecen, no solo el color correspondiente a Si que es el color característico de la diatomea. En este caso, comparando el mapeo anterior con curado en cuarto de curado, la reacción se ha dado de una mejor manera debido a que se observan matrices más homogéneas en ambos casos y este es un factor positivo.

Después de analizar las diferentes micrografías de acuerdo al tipo de curado, se puede abundar más en este efecto. Si bien la resistencia a la compresión es un factor importante y en el cual no se nota diferencia significativa a 28 días de curado, la morfología a través de MEB si nos puede indicar el comportamiento a otros factores de acuerdo a su densidad y porosidad. En la Figura 5.33 se muestra una comparación de la microestructura de la mezcla con mejor resistencia a la compresión (CD) de acuerdo al tipo de curado. Como se puede observar dentro de la mezcla a) CDs se observa una matriz más densa y con menos poros visibles, también se muestran frústulas de las tierras diatomeas, pero estas están embebidas dentro de las matrices, a diferencia de b) la mezcla en cuarto de curado en donde se muestran porosidades y morfologías más granulares. Shannag, M.J. y col. [94], encontraron que los cementos híbridos con puzolanas son resistentes a sulfatos y sales. Esto lo atribuyen a la reducción de poros dentro de las matrices debido a la reacción puzolánica.

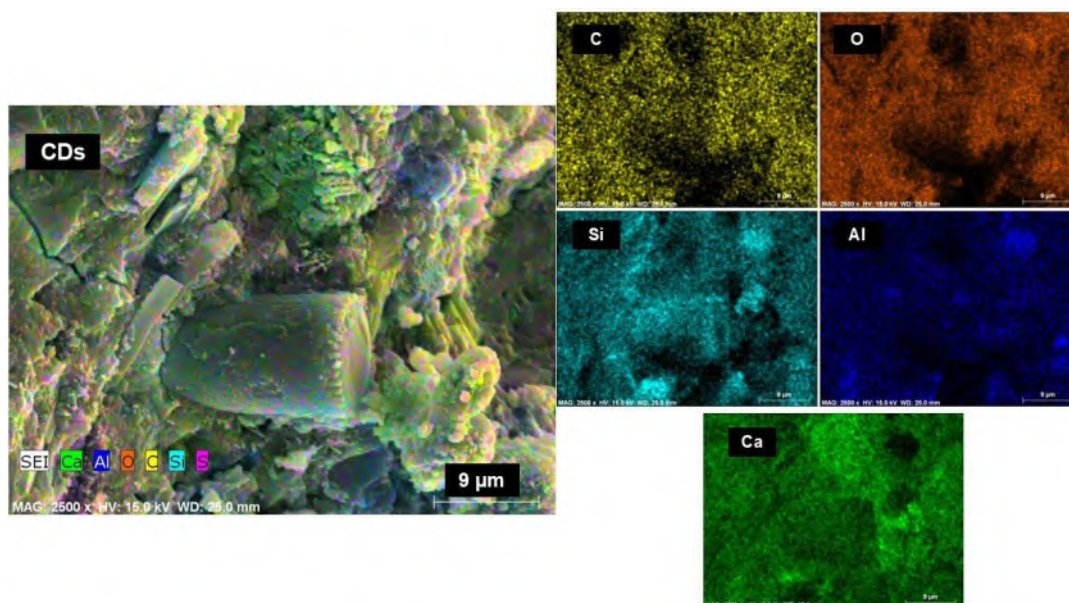


Figura 5.32. Mapeo para la pasta Cemento-Diatomea a 28 días de curado sumergido.

Para complementar el análisis sobre el efecto del tipo de curado en el desarrollo microestructural de las pastas cementicias, se realizaron análisis de composiciones químicas (EDS) en distintos puntos seleccionados, para complementar el análisis del efecto del curado Figura 5.34. Esta técnica permitió obtener relaciones molares clave como Ca, Si y Al, que se muestran en la Tabla 5.5, necesarias para inferir la presencia de geles hidratados como C-A-S-H y N-A-S-H. El objetivo fue identificar cómo el curado, ya sea en cuarto húmedo o por inmersión, influye en la evolución química de la matriz cementicia modificada con tierras diatomeas. Hong, S. y col. [95] analizaron los geles tipo C-(A)-S-H y mencionan que la relación Ca/Si es importante en sistemas ricos en Ca en donde el rango va desde 1.5 a ≈ 1.72 . Mientras que, Walkley, B. y col. [96] mencionan que para que pueda considerarse N-A-S-H la relación Al/Si debe ser de ≈ 0.5 . En general, los resultados indican que la hidratación es más eficiente en zonas donde las relaciones Ca/Si se encuentran entre 1.2 y 1.7, lo que sugiere la formación predominante de geles tipo C-A-S-H.

Las relaciones Al/Si, que varían entre 0.06 y 0.32, están por debajo del umbral ideal (~ 0.5) para considerar la presencia dominante de geles N-A-S-H, aunque pueden estar presentes en forma secundaria en regiones con mayor contenido de sodio y bajo calcio. Cabe destacar que ambos puntos A) en CDs y en CD fueron tomados directamente sobre la superficie de diatomeas, lo cual explica las diferencias marcadas en las proporciones y sugiere que las frústulas aún conservan una parte de su estructura sin reaccionar completamente. Esto puede deberse a una limitada interacción entre la sílice amorfa de la diatomea y el calcio disponible, o a barreras físicas en la interfaz matriz-aditivo.

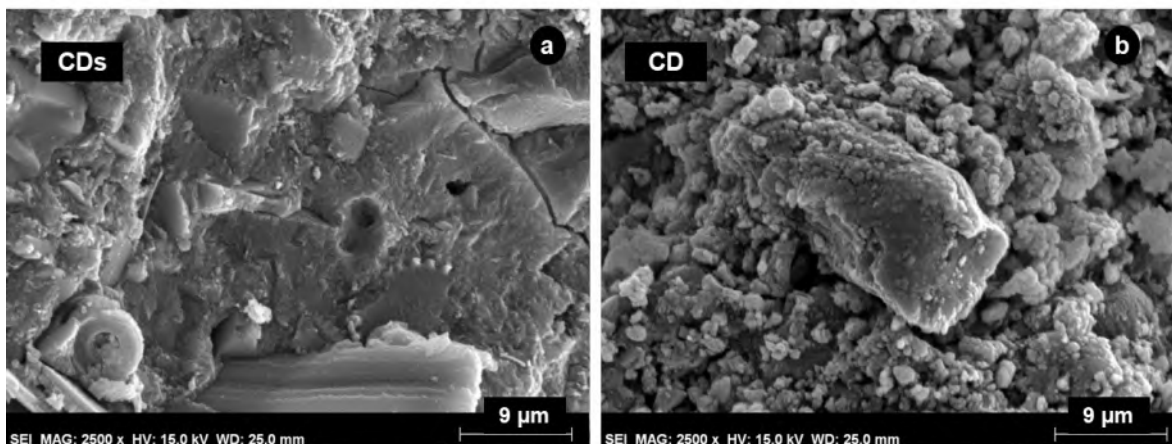


Figura 5.33. Micrografías (comparativa) de la pasta CD a 28 días de curado: a) curado sumergido y b) cuarto de curado.

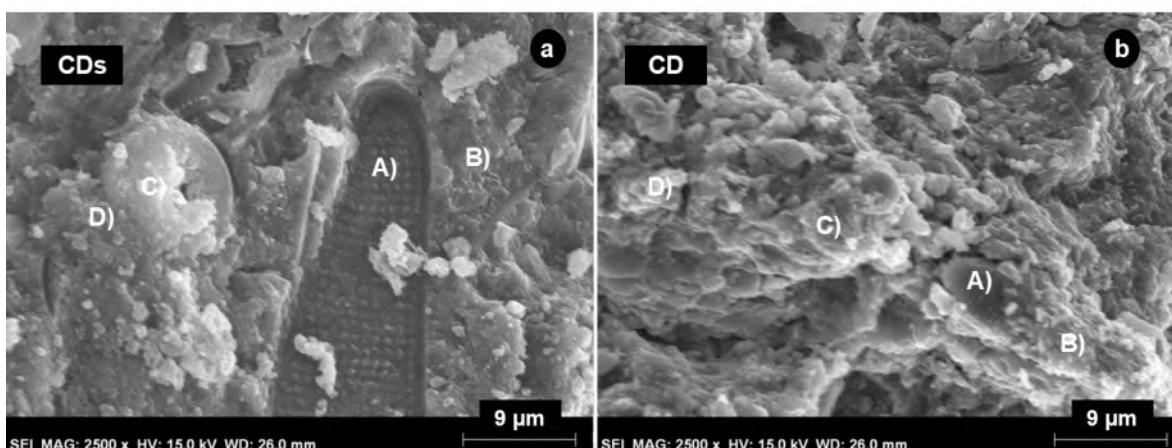


Figura 5.34. Micrografías de la pasta CD después de 28 días de curado: a) curado sumergido y b) cuarto de curado.

Tabla 5.6. Relaciones molares Ca/Si y Al/Si para las pastas CD a 28 días de curado sumergido (CDs) y en cuarto de curado (CD). (Figura 5.34)

ID		Ca/Si	Al/Si
CDs 28 DIAS	A)	1.88	0.14
	B)	1.29	0.11
	C)	1.04	0.06
	D)	3.45	0.32
CD 28 DIAS	A)	7.45	0.19
	B)	1.65	0.10
	C)	2.64	0.24
	D)	4.84	0.10

Ahora, por otro lado, analizando las menores resistencias a la compresión que se obtuvieron en las mezclas híbridas, se tiene que a 28 días son: MPA-40 y CPA.

En el cemento híbrido clasificado como MPA-40, en donde se tiene un 40% de tierras diatomeas se observa que las superficies de las matrices son como superficies planas, lo cual indica que el proceso de hidratación que no se completó de una manera correcta, el alto contenido de tierras diatomeas pudo influir debido a que por su alta área superficial requiere mayor contenido de agua y provoca que el proceso de hidratación no se lleve a cabo de manera ideal. Deng y col. [97] mencionan que a través de MEB se pueden observar las morfologías como los cristales hexagonales o cristales con más bordes o esquinas definidas los cuales son productos del proceso de hidratación del cemento Portland y de la formación de geles tipo C-S-H. También, Saidi, T. y colaboradores [98], encontraron que la absorción aumenta conforme la cantidad de tierras diatomeas y lo asocian a los poros que estas contienen resultando de igual manera en la disminución de la resistencia a la compresión.

Asimismo, para MEB/EDS en la Figura 5.35 tenemos que para el punto A) 5.01 % at. de Si, 2.57 % at. de Ca, 1.05 % at. de Al y 0.70 % at. de Fe. Las relaciones Ca/Si y Al/Si son de 0.51 y 0.21, respectivamente. Aunque estas relaciones en la segunda parte cumplan con el rango, no significa que los geles se estén desarrollando. La alta porosidad observada también puede ser un factor importante dentro de esta pasta como se menciona anteriormente [76].

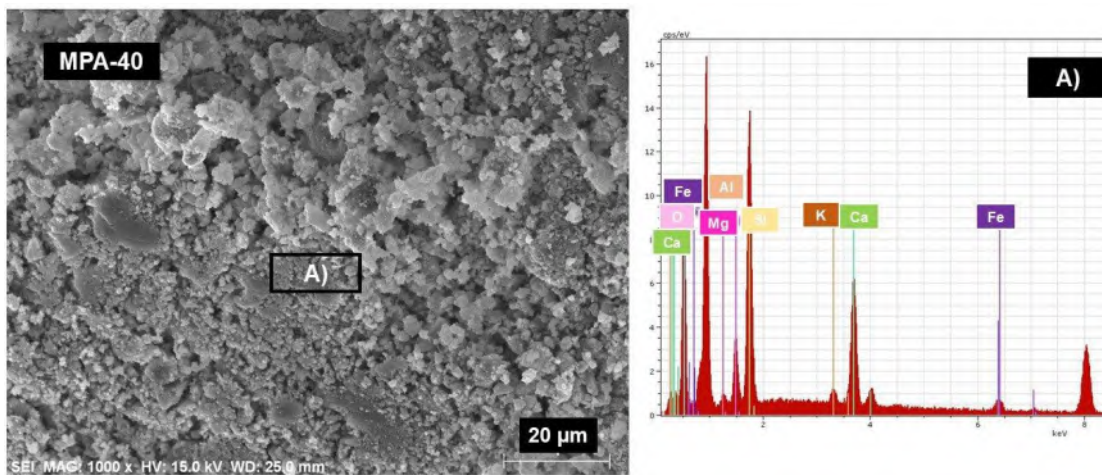


Figura 5.35. A) MEB/EDS para la pasta MPA-40 a 28 días de curado.

Posteriormente, de acuerdo al mapeo para la pasta MPA-40 que se muestra en la Figura 5.36 se observa como Ca y Si se observan un poco más homogéneos, sin embargo, existen los huecos que corresponden a las tierras diatomeas, también se observa que las zonas de Al se observan densa lo cual sugiere un sistema rico en Al y Si. García-Díaz, A. y col. [42] utilizaron hasta en un 70% en peso tierras diatomeas, lo cual resultó en un decremento en la resistencia a la compresión, después a través de micrografías lograron identificar que el decremento se dio debido a la formación de poros poco reticulados. En este caso, la micrografía mostrada en la Figura 5.35 se observan porosidades que se asocian a la baja en la resistencia a la compresión y una matriz granulada.

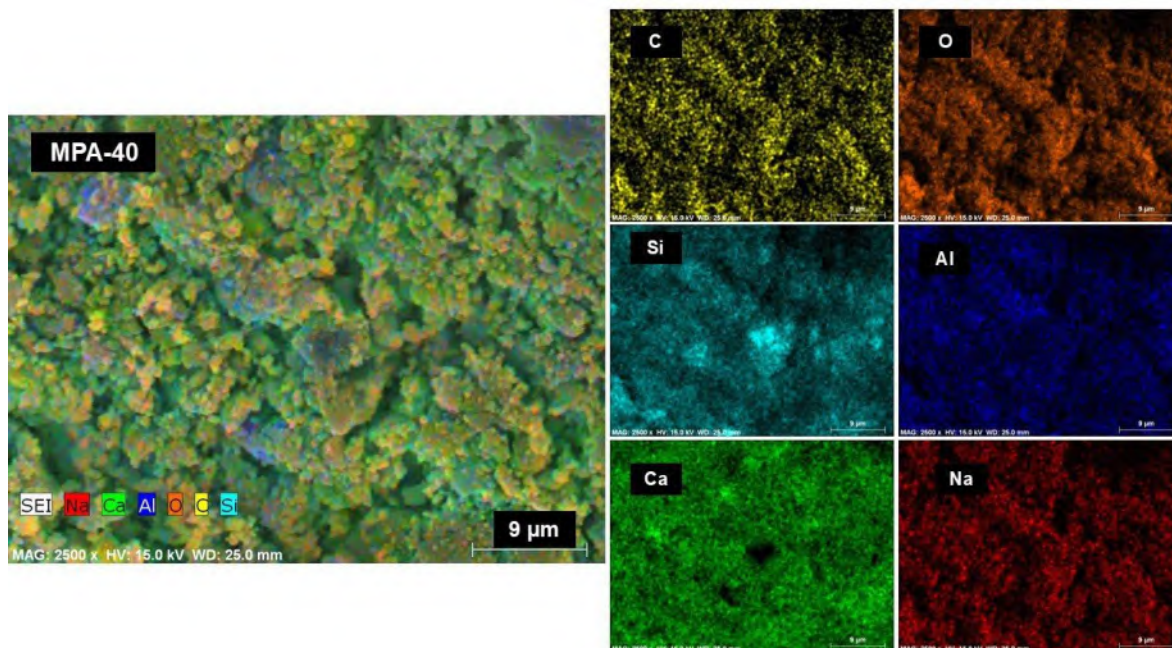


Figura 5.36. Mapeo para la pasta MPA-40 a 28 días de curado.

Para la mezcla CPA la cual también fue una de las menores resistencias, se obtuvo en MEB/EDS en la Figura 5.37. Para el punto A 0.49 % at. de Si, 7.68 % at. de Ca, 0.10 % at. de Al y las relaciones Ca/Si y Al/Si son de 15.57 y 0.21, respectivamente. Aquí la relación Ca/Si se eleva considerablemente respecto a la relación que se tenía con la del CPO. Esto se puede interpretar de manera que debido al polvo activado que tiene fases como $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y NaCO_3 se eleva el contenido de Ca^{2+} y no hay una fuente de sílice con la que pueda reaccionar, por ello esta relación aumenta. Para el punto B) 0.33 % at. de Si, 1.94 % at. de Ca, 0 % at. de Al y 22.36 % at. de Na las relaciones Ca/Si de 5.78. Se puede observar una matriz aglomerados en la micrografía, lejos de estructuras densas.

En el mapeo para mezcla CPA a 28 días de curado en la Figura 5.38, se observa que para el sodio se observa una matriz de manera dispersa y homogénea.

También es importante destacar que esta mezcla en específico al final presentaba una capa de floración, como se muestra en la Figura 5.39 en a) se muestra la micrografía de dicha muestra en donde se observan estas agujas características de la eflorescencia y en la imagen b) se muestran la floración en la pasta de cemento. Zhang y col. [87] mencionan como la eflorescencia en concretos puede presentarse debido a diferentes compuestos como Sodio y Potasio. Asimismo, Xue, L. y col. [49] también mencionan como en un alto contenido de sodio los geles que producen C_3S y C_2S se reducen debido a que las reacciones se ralentizan en un ambiente sumamente alcalino. Para este punto es importante relacionar la baja en la resistencia a la compresión mostrada en la Tabla 5.3 y su composición debido a que la introducción de Na^+ podrían estar reemplazando parcialmente a Ca^+ en las estructuras de los geles C-S-H y descontinuándolos [99].

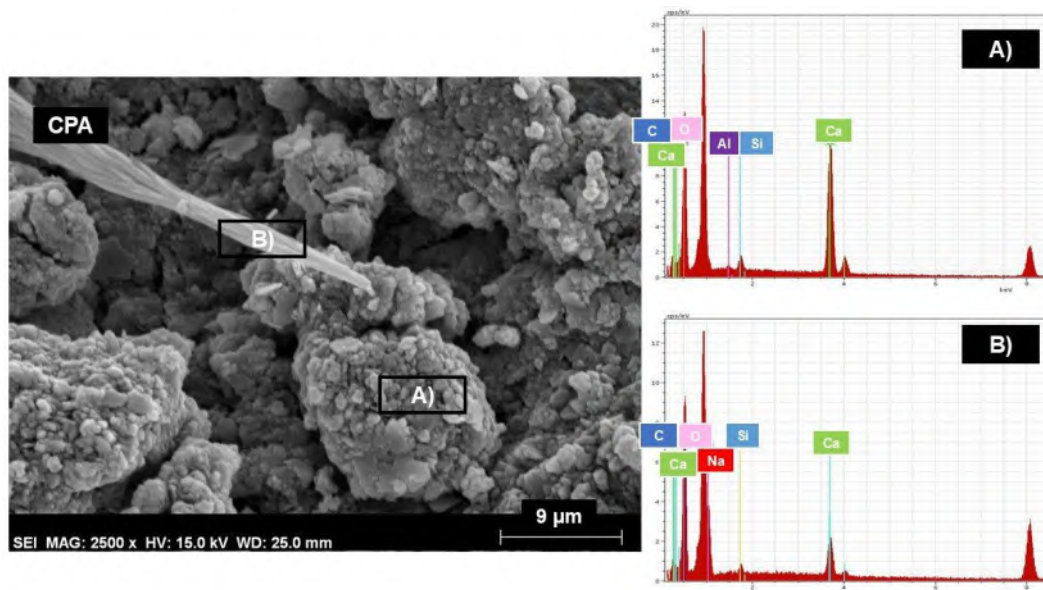


Figura 5.37. MEB/EDS para la pasta Cemento-Polvo Activado (CPA) a 28 días de curado.

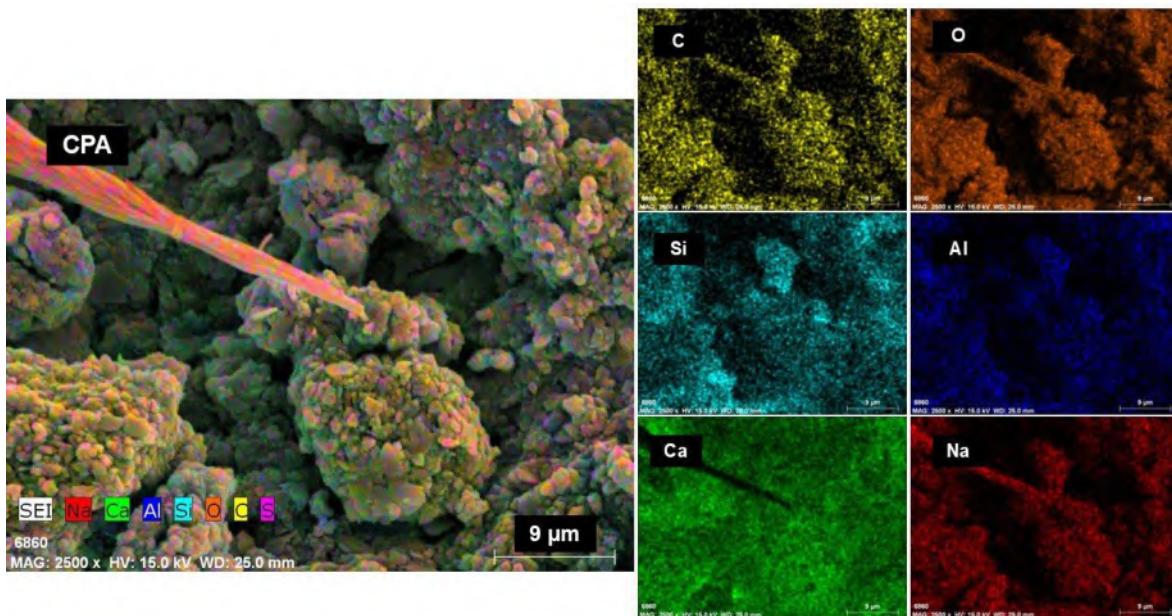


Figura 5.38. Mapeo para la pasta Cemento-Polvo Activado (CPA) a 28 días de curado.

Otro aspecto importante a analizar es el efecto que puedan tener los materiales en la carbonatación. Borges, H.R. y col. [100] Hablan de la carbonatación en los cementos con puzolanas. Se menciona como la relación Ca/Si influye directamente, en donde una relación ≤ 0.5 es probable que la carbonatación no se lleve a cabo, aunque también mencionan como otros autores lo encuentran después de una relación ≤ 1 . Para este punto, es importante

analizar las relaciones molares en donde para las mezclas con mejores resistencias a la compresión los rangos son menores de 0.5, por ello, también es importante destacar la resistencia a la carbonatación que puedan presentar estas muestras, lo cual es un aspecto importante a destacar. Ahora, por otro lado, en la mezcla con una de las menores resistencias a la compresión como CPA el valor final dentro de esta relación aumenta debido al polvo activado y a la cal disponible que ya tenía el cemento, por ello en la Figura 5.39 b) es notoria la carbonatación en la superficie de las muestras.

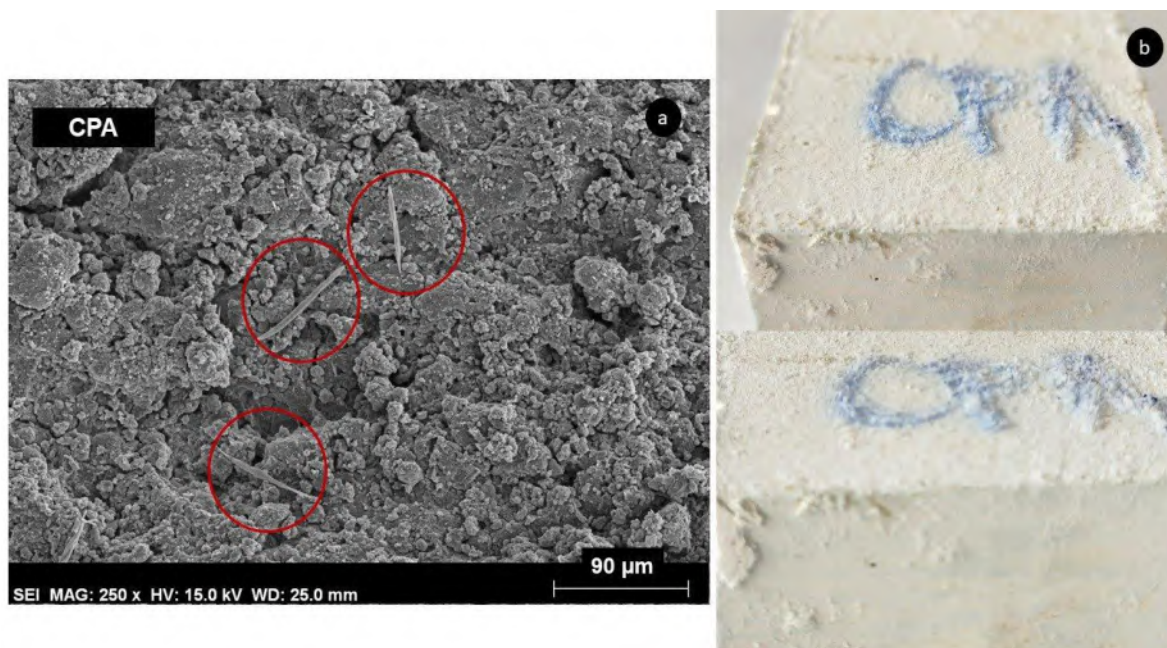


Figura 5.39. Comparativa de la a) microestructura y b) eflorescencia observada en la pasta Cemento-Polvo Activado (CPA) a 28 días de curado.

Un punto importante a destacar es la diferencia entre la etringita y la eflorescencia que se pueda generar. En la Figura 5.40, se muestra una comparativa en las micrografías obtenidas a través de MEB a 2500 aumentos en donde se puede notar que, si bien las morfologías son similares, a través de la composición química EDS no lo son y tampoco el efecto que tienen estas en el cemento Portland. Para el punto A) a través de composición química EDS se obtuvo que en la pasta 0.8 contiene (entre otros) S, Al y K con 0.32, 0.04 y 0.16 at. %, respectivamente; que como se ha mencionado antes son compuestos que se requieren para que se pueda identificar como etringita. Por otro lado, el punto B) de igual manera con composición química EDS se obtuvo que Na at% (entre otros) es de 9.44, confirmando que esta es eflorescencia además de no presentar composición de los elementos que confirmen que sea etringita. Es importante hacer énfasis en este punto debido a que si bien las morfologías son un factor importante se debe confirmar con la composición química de estas “agujas” características.

En la Figura 5.41 se muestra una comparativa entre las pastas 0.6, CD, CPA y MAP-10 con la relación A/C de 0.6. En este contexto esta comparativa muestra el efecto de los diferentes

materiales dentro del cemento Portland. Los resultados se correlacionan con sus respectivas resistencias a compresión, que fueron de 298, 374, 118 y 168 kg/cm², respectivamente.

La pasta 0.6, correspondiente al control con una elevada relación agua/cemento, presenta una estructura discontinua, con partículas poco cohesionadas y una porosidad evidente. Esta morfología es coherente con su resistencia a compresión intermedia (298 kg/cm²), atribuida a una formación incompleta o poco densa del gel C-S-H, principal responsable del desarrollo mecánico del sistema.

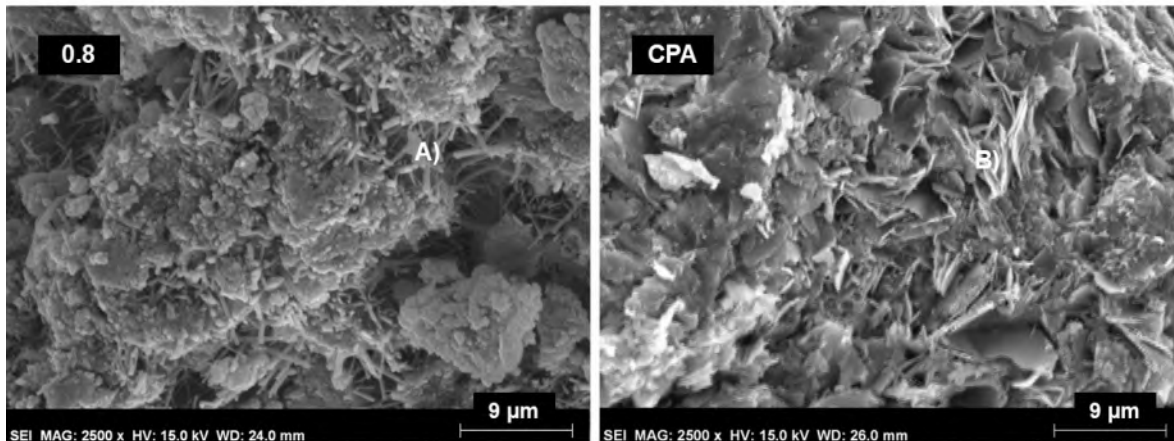


Figura 5.40. Micrografías para las pastas: Control (0.8) y Cemento-Polvo Activado (CPA) a 28 días de curado. Comparativa entre A) etringita y B) fluorescencia.

La muestra CD, que incorpora tierras diatomeas, exhibe una matriz mucho más densa y homogénea. Se observan texturas gelificadas, continuas y con escasos poros, lo cual sugiere una reacción puzolánica activa que ha dado lugar a la formación de fases adicionales. Esta microestructura compacta se traduce en la mayor resistencia a compresión observada entre todas las formulaciones (374 kg/cm²), indicando un desarrollo sinérgico entre el cemento y el aditivo silíceo. Para esta pasta de manera complementaria en el difractograma mostrado en Figura 5.15 se muestra que aparece de manera efectiva la fase mineralógica portlandita la cual es un indicador de la formación de geles C-S-H, por ello la mejora de la resistencia a la compresión respecto a la pasta de control. Es importante agregar que, si bien a 28 días la fase etringita aparece en los difractogramas, en las morfologías para esta pasta no se presentan; Xu, L. y col. [101] encontraron que con la adición de puzolanas como diatomeas y humo de sílice la aparición de etringita como eflorescencia disminuyen debido a que los poros de estas disminuyen la capilaridad.

En el caso de la pasta CPA, se observa una notable presencia de estructuras superficiales aciculares y cristalinas, interpretadas como eflorescencias ricas en sodio. Este fenómeno se debe probablemente a una migración de iones solubles hacia la superficie durante el secado, formando sales solubles que podrían afectar a largo plazo debido a la solubilidad que estas presentan. Estas estructuras, lejos de contribuir al desarrollo mecánico, indican inestabilidad química y pérdida de componentes útiles para la hidratación, lo cual se refleja en su baja resistencia a compresión (118 kg/cm²). Su microestructura sugiere una matriz fracturada o

poco consolidada, vulnerable a ataques químicos o pérdida de cohesión. En esta pasta es importante destacar que durante el proceso de mezclado el tiempo de fraguado se redujo limitando la compactación. Wang, Y. y col. [99] definieron que los tiempos de fraguado inicial y final se reducen conforme el contenido de sodio aumenta, esto por su fácil disolución en agua que aumenta el pH y en consecuencia acelera las reacciones iniciales.

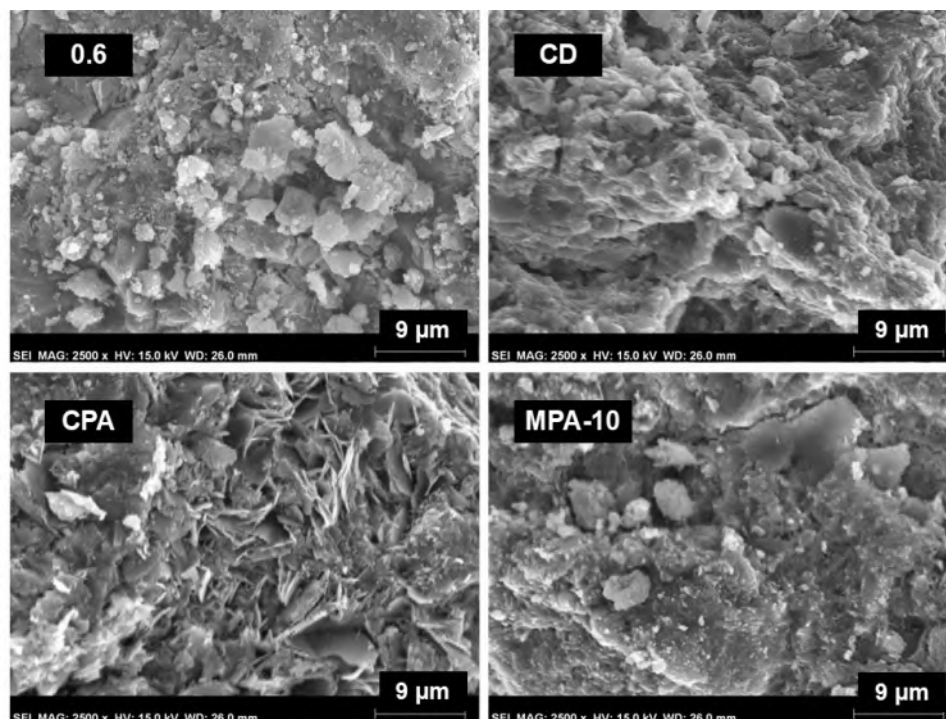


Figura 5.41. Micrografías para las pastas: Control (0.6), Cemento-Diatomita (CD), Cemento-Polvo Activado (CPA) y Polvo Activado-Diatomea-Cemento (MPA-10) a 28 días de curado.

Por último, la muestra MPA-10, con adiciones puzolánicas alternativas, muestra una textura algo más densa que la CPA, pero con presencia de partículas sueltas y zonas parcialmente hidratadas. La formación de geles tipo C-S-H en menor cantidad, junto con una hidratación no completamente desarrollada, explican su resistencia moderada (168 kg/cm²). Se observa una mejora respecto a la CPA, aunque aún limitada por una posible deficiencia en la relación Ca/Si o el grado de activación de la puzolana utilizada.

En conjunto, los resultados muestran cómo el tipo de adición y la calidad del curado influyen fuertemente en la microestructura y el rendimiento mecánico. Las tierras diatomeas destacan como una adición favorable, mientras que la presencia excesiva de sodio, como en CPA, compromete tanto la integridad química como mecánica de la pasta.

5.3 Discusión general.

En esta sección se mencionan de manera general los resultados del presente trabajo.

A través de las características físicas como radio de poro y área superficial específica de BET además de las técnicas de caracterización TGA-DSC, FTIR, Florescencia de rayos X, DRX y MEB se demostró que el tratamiento térmico realizado a las tierras diatomeas si tiene un efecto positivo a sus propiedades para su uso como material cementante.

Con la descarbonización del CaCO_3 con NaOH se obtuvo portlandita (Ca(OH)_2) por medio de 3 diferentes molaridades 10, 12 y 14 mol/l. En esta parte de la experimentación se demostró la factibilidad de obtener este compuesto usando agitación magnética y la obtención de las fases secundarias como natrita.

La respuesta mecánica a compresión varió según el tipo de mezcla. El sistema CD (cemento + diatomea) alcanzó una resistencia de 396.9 kg/cm^2 a los 28 días bajo curado por inmersión, superando ampliamente tanto al cemento Portland convencional como a la resistencia estructural objetivo de 150 kg/cm^2 . Esta mejora se logró con una composición de 80% cemento Portland ordinario (CPO) y 20% tierra de diatomeas calcinada (TDC) en peso. Entre las mezclas híbridas con de polvo activado, la mejor respuesta mecánica se obtuvo en la mezcla MPA-10, que alcanzó una resistencia de 190.53 kg/cm^2 , superando también la resistencia estructural de referencia. Esta mezcla estuvo compuesta por 80% de CPO, 10% de TDC y 10% PA, en peso.

Las composiciones químicas EDS y sus relaciones molares Ca/Si y Al/Si en puntos seleccionados permitieron identificar la presencia de geles C-A-S-H, con escasa evidencia de N-A-S-H, particularmente en zonas con alto contenido de sodio, si bien se lograron promover los geles tipo C-S-H, no del todo de logro debido a la activación alcalina debido al contenido de sodio, como se planteaba en las metas iniciales. Posteriormente, los mapeos permitieron evaluar la evolución de la reacción puzolánica en las diferentes zonas de las pastas. Finalmente, en cuanto al tipo de curado, se observó que el curado por inmersión promovió una microestructura más densa y homogénea, asociada a una mayor cantidad de fases hidratadas tipo C-S-H y C-A-S-H, mientras que el curado en cuarto húmedo presentó una hidratación parcial, con evidencias de carbonatación superficial.

El uso combinado de diatomitas tratadas térmicamente y CaCO_3 activado representa una alternativa prometedora hacia la reducción del impacto ambiental del cemento, siempre que se controle adecuadamente la dosificación y el curado.

CAPITULO 6. CONCLUSIONES

Después del análisis de los resultados experimentales obtenidos, se concluye lo siguiente:

1. El cemento híbrido compuesto por CPO, TDC y PA no superó la resistencia a la compresión del cemento Portland convencional; sin embargo, alcanzó valores superiores a los 150 kg/cm², cumpliendo con el umbral mínimo para aplicaciones estructurales y evidenciando su viabilidad como material cementante alternativo.
2. A través de TGA-DSC se determinó la temperatura de calcinación de 650°C debido a que a partir de esta temperatura la pérdida de masa de vuelve constante, debido a la pérdida de material orgánica e impurezas internas, además se observó que a mayores temperaturas la estructura cristalina sufre un cambio lo cual puede afectar la reactividad de las tierras diatomeas dentro de una matriz cementicia.
3. Después del tratamiento térmico realizado a las tierras diatomeas se encontró a través de fluorescencia de rayos X el aumento de los materiales puzolánicos en un 5.36% y 1.34% para Al₂O₃ y SiO₂, respectivamente. Asimismo, el área superficial específica BET aumentó 3 veces más, lo cual hace que las tierras diatomeas tengan más sitios reactivos para que la reacción ocurra. Finalmente, a través de FTIR se observó la pérdida de los grupos O-H conformando la pérdida de agua superficial y estructural absorbida y la restructuración de los compuestos existentes.
4. Por medio de la técnica de difracción de rayos X, la fase Portlandita Ca(OH)₂ fue identificada de manera efectiva después de la descarbonización de CaCO₃ con NaOH al igual que la fase NaCO₃, con las tres diferentes molaridades.
5. La pasta MPA-10M en la cual se utilizó un polvo activado con proceso de molienda y cribado se reportó una menor resistencia del 32% en comparación con la pasta híbrida MPA-10, la cual no se sometió a ese proceso. A través de MEB se observa una estructura porosa lo cual se asocia a esta baja en la resistencia.
6. La pasta Cemento-Diatomea (CD) presentó la mejor resistencia a la compresión después de 28 días, superando en un 20% a la pasta de control. Esto se asocia a que el Ca(OH)₂ del cemento hidratado y el material silíceo-aluminoso (tierras diatomeas) generan una reacción puzolánica.
7. Por medio de micrografías obtenidas en MEB, los patrones de DRX en conjunto con el análisis químico EDS, se identificaron las fases presentes a través de las morfologías características de los geles tipo C-S-H, etringita y portlandita, se asocian las fases en su mayoría a geles tipo C-S-H y C-A-S-H debido a que el sistema es rico en CaO.
8. Las mezclas MPA-10 y MPA-30 presentan resistencias a la compresión a los 28 días de 168 y 184 kg/cm², las cuales son mayores a la resistencia estructural, lo que indica una buena sinergia entre los materiales activados y los materiales puzolánicos.
9. El tipo de curado en la pasta CD presentó un cambio de 6% en la resistencia a la compresión. Si bien el tipo de curado no influye de manera significativa en la resistencia a la compresión, se demostró que las matrices de las pastas si presentan diferencias; con curado sumergido presentan microestructuras más densas y

continuas, esto se relaciona con la disponibilidad de agua para que el proceso de hidratación se pueda completar de manera efectiva.

10. El efecto del material alcalino (activado) como reemplazo del cemento Portland, por sí solo, provoca un efecto negativo en la matriz de este, provocando eflorescencia debido al alto contenido de sodio.
11. La incorporación de subproductos minerales y la activación alcalina representa un enfoque prometedor hacia el desarrollo de materiales más sostenibles, con potencial para reducir la huella de carbono asociada a la producción de cemento tradicional.
12. El uso de cementos híbridos dentro de la industria cementera destaca el potencial de materiales naturales como la tierra diatomea, aportando mejora en las propiedades mecánicas además de sostenibilidad a la industria cementera.

6.1 Recomendaciones.

Hacer un análisis más detallado de los componentes de cada uno de los materiales a utilizar, esto para cuidar las relaciones CaO/SiO_2 . Realizar TGA-DSC de las pastas híbridas para complementar los productos resultantes con los obtenidos en DRX y MEB.

6.2 Trabajo futuro.

Dentro de la decarbonización del CaCO_3 a través de NaOH aún hay mucho trabajo por hacer. Sería importante analizar el efecto que tiene los tiempos y revoluciones de la agitación magnética en la síntesis de portlandita. Además, evaluar el uso de este material activado en conjunto con la tierra diatomea calcinada para evaluar un cementante alternativo. La molaridad en este sistema también tiene todavía mucho trabajo por delante, debido a que a altas molaridades es más fácil romper la estructura de la calcita y formar los compuestos característicos de la industria cementera, cuidando el contenido de sodio para que este no afecte el sistema. Por otro lado, en los cementos híbridos sería importante analizar la durabilidad de las pastas y su comportamiento frente a diversos agentes agresivos.

ANEXOS.

María Fernanda Maldonado Silva

Efecto de la Adición de Tierras Diatomeas y CaCO_3 en la Resistencia a la Compresión del Cemento Port

 Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

Detalles del documento

Identificador de la entrega

trn:oid::3117:479341943

Fecha de entrega

7 ago 2025, 9:35 a.m. GMT-6

Fecha de descarga

7 ago 2025, 9:47 a.m. GMT-6

Nombre de archivo

Efecto de la Adición de Tierras Diatomeas y CaCO_3 en la Resistencia a la Compresión del Cement....pdf

Tamaño de archivo

16.4 MB

102 Páginas

32.360 Palabras

175.864 Caracteres



Página 1 of 121 - Portada

Identificador de la entrega trn:oid::3117:479341943

Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



A quien corresponda,

Por este medio, quien abajo firma, bajo protesta de decir verdad, declara lo siguiente:

- Que presenta para revisión de originalidad el manuscrito cuyos detalles se especifican abajo.
- Que todas las fuentes consultadas para la elaboración del manuscrito están debidamente identificadas dentro del cuerpo del texto, e incluidas en la lista de referencias.
- Que, en caso de haber usado un sistema de inteligencia artificial, en cualquier etapa del desarrollo de su trabajo, lo ha especificado en la tabla que se encuentra en este documento.
- Que conoce la normativa de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, en particular los Incisos IX y XII del artículo 85, y los artículos 88 y 101 del Estatuto Universitario de la UMSNH, además del transitorio tercero del Reglamento General para los Estudios de Posgrado de la UMSNH.

Datos del manuscrito que se presenta a revisión		
Programa educativo	Maestría en Metalurgia y Ciencias de los Materiales	
Título del trabajo	Efecto de la Adición de Tierras Diatomeas y CaCO ₃ en la Resistencia a la Compresión del Cemento Portland.	
	Nombre	Correo electrónico
Autor/es	María Fernanda Maldonado Silva	1340400f@umich.mx
Director	Juan Zárate Medina	jzarate@umich.mx
Codirector	Gerardo Manuel Rodríguez Torres	gerardo.torres@umich.mx
Coordinador del programa	Tzarara López Luke	tzarara@umich.mx

Uso de Inteligencia Artificial		
Rubro	Uso (sí/no)	Descripción
Asistencia en la redacción	Sí	Se utilizó IA en la mejora de la redacción de algunas partes del documento.

Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



Uso de Inteligencia Artificial		
Rubro	Uso (sí/no)	Descripción
Traducción al español	No	
Traducción a otra lengua	Si	Se utilizó IA en la mejora de la traducción del abstract.
Revisión y corrección de estilo	No	
Análisis de datos	No	
Búsqueda y organización de información	No	
Formateo de las referencias bibliográficas	No	
Generación de contenido multimedia	No	
Otro	No	

Datos del solicitante	
Nombre y firma	María Fernanda Maldonado Silva
Lugar y fecha	Morelia, Michoacán a 06 de agosto de 2025.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

- [1] M. Ahmed *et al.*, “An overview of Asian cement industry: Environmental impacts, research methodologies and mitigation measures,” Oct. 01, 2021, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.spc.2021.07.024.
- [2] N. Mohamad, K. Muthusamy, R. Embong, A. Kusbiantoro, and M. H. Hashim, “Environmental impact of cement production and Solutions: A review,” in *Materials Today: Proceedings*, Elsevier Ltd, 2021, pp. 741–746. doi: 10.1016/j.matpr.2021.02.212.
- [3] D. E. Ortega-Zavala, J. L. Santana-Carrillo, O. Burciaga-Díaz, and J. I. Escalante-García, “An initial study on alkali activated limestone binders,” *Cem Concr Res*, vol. 120, pp. 267–278, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.cemconres.2019.04.002.
- [4] B. Yilmaz and N. Ediz, “The use of raw and calcined diatomite in cement production,” *Cem Concr Compos*, vol. 30, no. 3, pp. 202–211, Mar. 2008, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2007.08.003.
- [5] J. L. Provis, “Alkali-activated materials,” Dec. 01, 2018, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.cemconres.2017.02.009.
- [6] E. Batuecas, I. Ramón-Álvarez, S. Sánchez-Delgado, and M. Torres-Carrasco, “Carbon footprint and water use of alkali-activated and hybrid cement mortars,” *J Clean Prod*, vol. 319, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.128653.
- [7] S. Shagñay, A. Bautista, F. Velasco, and M. Torres-Carrasco, “Hybrid cements: Towards their use as alternative and durable materials against wear,” *Constr Build Mater*, vol. 312, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.125397.
- [8] Ciudad de México: Secretaría de Desarrollo Urbano y Vivienda., “Normas Complementarias para el Reglamento de Construcciones del Distrito Federal,” 2008. Accessed: Jun. 20, 2025. [Online]. Available: <https://www.seduvi.cdmx.gob.mx/storage/app/media/normascomplementarias2020.pdf>
- [9] J. J. Kipsanai, P. M. Wambua, S. S. Namango, and S. Amziane, “A Review on the Incorporation of Diatomaceous Earth as a Geopolymer-Based Concrete Building Resource,” Oct. 01, 2022, *MDPI*. doi: 10.3390/ma15207130.
- [10] A. Reller and P.-M. Wilde, “COMPARATIVE STUDIES OF ANCIENT MORTARS FROM GIZA, EGYPT, AND NEVALI QORI, TURKEY,” 1992.
- [11] E. Vidaud, “De la historia del cemento.” [Online]. Available: www.yucatan-holidays.com/es/los-5-mejores-sitios-
- [12] A. Bentur, “Cementitious Materials-Nine Millennia and A New Century: Past, Present, and Future”, doi: 10.1061/ASCE0899-1561200214:12.

- [13] A. G. Mendoza, “La formación de un cartel en el primer tercio del siglo XX: La industria del cemento portland,” *Revista de Historia Económica / Journal of Iberian and Latin American Economic History*, vol. 5, no. 2, pp. 325–361, 1987, doi: 10.1017/S0212610900015123.
- [14] D. N. Huntzinger and T. D. Eatmon, “A life-cycle assessment of Portland cement manufacturing: comparing the traditional process with alternative technologies,” *J Clean Prod*, vol. 17, no. 7, pp. 668–675, May 2009, doi: 10.1016/j.jclepro.2008.04.007.
- [15] P. C. Aïtcin, “Portland cement,” in *Science and Technology of Concrete Admixtures*, Elsevier Inc., 2016, pp. 27–51. doi: 10.1016/B978-0-08-100693-1.00003-5.
- [16] E. L. Concreto En, L. A. Obra, C. Hidráulicos, and N. Mexicana, “INSTITUTO MEXICANO DEL CEMENTO Y DEL CONCRETO AC PROBLEMAS, CAUSAS Y SOLUCIONES,” 2016. Accessed: Jan. 22, 2024. [Online]. Available: www.imcyc.com/revistacyt/pdf/enero2016/problemas.pdf
- [17] “C 150-07 Standard Specification for Portland Cement.” [Online]. Available: www.astm.org,
- [18] A. M. Sharara, ; H Ei-Didamony” ;, E. Ebied ~”, and A. Ei-Aleem, “HYDRATION CHARACTERISTICS OF ~C2S IN THE PRESENCE OF SOME POZZOLANIC MATERIALS ABSTRACT,” 1994.
- [19] K. Scrivener, A. Ouzia, P. Juilland, and A. Kunhi Mohamed, “Advances in understanding cement hydration mechanisms,” Oct. 01, 2019, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.cemconres.2019.105823.
- [20] A. Ahmed, “Chemical Reactions in Pozzolan Concrete,” *Modern Approaches on Material Science*, vol. 1, no. 4, Jun. 2019, doi: 10.32474/mams.2019.01.000120.
- [21] X. Chen *et al.*, “Morphology prediction of portlandite: Atomistic simulations and experimental research,” *Appl Surf Sci*, vol. 502, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.144296.
- [22] L. Black, “Low clinker cement as a sustainable construction material,” in *Sustainability of Construction Materials*, Elsevier, 2016, pp. 415–457. doi: 10.1016/b978-0-08-100370-1.00017-2.
- [23] J. A. Becerra-Duitama and D. Rojas-Avellaneda, “Pozzolans: A review,” *Engineering and Applied Science Research*, vol. 49, no. 4, pp. 495–504, 2022, doi: 10.14456/easr.2022.49.
- [24] Subsecretaría de Minería, “PERFIL DE MERCADO DE LA DIATOMITA,” 2017. Accessed: Dec. 03, 2023. [Online]. Available: chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcgclefindmkaj/https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/287797/Perfil_Diatomita_2017.pdf

- [25] M. Lutyński, P. Sakiewicz, and S. Lutyńska, “Characterization of diatomaceous earth and halloysite resources of Poland,” *Minerals*, vol. 9, no. 11, Nov. 2019, doi: 10.3390/min9110670.
- [26] H. S. Hassan *et al.*, “Cleaner production of one-part white geopolymer cement using pre-treated wood biomass ash and diatomite,” *J Clean Prod*, vol. 209, pp. 1420–1428, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.11.137.
- [27] A. A. Reka *et al.*, “Diatomaceous Earth: Characterization, thermal modification, and application,” *Open Chem*, vol. 19, no. 1, pp. 451–461, Jan. 2021, doi: 10.1515/chem-2020-0049.
- [28] A. A. Reka *et al.*, “DIATOMACEOUS EARTH: A LITERATURE REVIEW.”
- [29] A. Puente-Urbina, J. Hollenbach, I. F. Céspedes-Camacho, J. Matysik, and G. Valle-Bourrouet, “Effect of pretreatment temperature on the surface modification of diatomite with trimethylchlorosilane,” *Journal of Porous Materials*, vol. 23, no. 6, pp. 1439–1449, Dec. 2016, doi: 10.1007/s10934-016-0204-1.
- [30] E. T. Bueno, J. M. Paris, K. A. Clavier, C. Spreadbury, C. C. Ferraro, and T. G. Townsend, “A review of ground waste glass as a supplementary cementitious material: A focus on alkali-silica reaction,” Jun. 01, 2020, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.jclepro.2020.120180.
- [31] T. A. García Mejía and R. M. Ramírez Zamora, “Activación alcalina de residuos industriales. Una alternativa para su reutilización en la construcción,” *Academia XXII*, vol. 14, no. 27, pp. 222–241, Jun. 2023, doi: 10.22201/fa.2007252xp.2023.27.85764.
- [32] I. Amer, M. Kohail, M. S. El-Feky, A. Rashad, and M. A. Khalaf, “A review on alkali-activated slag concrete,” Jun. 01, 2021, *Ain Shams University*. doi: 10.1016/j.asej.2020.12.003.
- [33] M. Nodehi and V. M. Taghvaei, “Alkali-Activated Materials and Geopolymer: a Review of Common Precursors and Activators Addressing Circular Economy,” Mar. 01, 2022, *Springer Nature*. doi: 10.1007/s43615-021-00029-w.
- [34] S. O. Sore, A. Messan, E. Prud’Homme, G. Escadeillas, and F. Tsobnang, “Comparative Study on Geopolymer Binders Based on Two Alkaline Solutions (NaOH and KOH),” *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, vol. 08, no. 06, pp. 407–420, 2020, doi: 10.4236/jmmce.2020.86026.
- [35] S. K. U. Rehman *et al.*, “Experimental investigation of NaOH and KOH Mixture in SCBA-based geopolymer cement composite,” *Materials*, vol. 13, no. 15, pp. 1–28, Aug. 2020, doi: 10.3390/ma13153437.
- [36] F. A. Shilar, S. V. Ganachari, V. B. Patil, T. M. Y. Khan, and S. Dawood Abdul Khadar, “Molarity activity effect on mechanical and microstructure properties of

- geopolymer concrete: A review,” *Case Studies in Construction Materials*, vol. 16, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.cscm.2022.e01014.
- [37] S. Reddy, K. V. Krishna, S. Rao, and S. Shrihari, “Effect of molarity of sodium hydroxide and molar ratio of alkaline activator solution on the strength development of geopolymer concrete”, doi: 10.1051/e3sconf/202130.
- [38] S. Shagñay, L. Ramón, M. Fernández-álvarez, A. Bautista, F. Velasco, and M. Torres-Carrasco, “Eco-efficient hybrid cements: Pozzolanic, mechanical and abrasion properties,” *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 10, no. 24, pp. 1–15, Dec. 2020, doi: 10.3390/app10248986.
- [39] C. Lin Chan and M. Zhang, “Effect of limestone on engineering properties of alkali-activated concrete: A review,” Jan. 02, 2023, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.conbuildmat.2022.129709.
- [40] M. T. Marvila, A. R. Garcez de Azevedo, J. A. Tostes Linhares Júnior, and C. M. Fontes Vieira, “Activated alkali cement based on blast furnace slag: effect of curing type and concentration of Na₂O,” *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 23, pp. 4551–4565, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.jmrt.2023.02.088.
- [41] H. Al-kroom *et al.*, “A comparative study on the role of metakaolin and diatomite in the performance of eco-friendly dolomite waste-based alkali-activated binder,” *Case Studies in Construction Materials*, vol. 19, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.cscm.2023.e02562.
- [42] A. García-Díaz, S. Bueno-Rodríguez, M. A. Felipe-Sesé, and D. Eliche-Quesada, “Effect of the incorporation of spent diatomaceous earths on the properties of alkaline activation cements based on sewage sludge ash,” *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, vol. 24, no. 2, Apr. 2024, doi: 10.1007/s43452-024-00873-1.
- [43] R. S. Magalhães, B. P. Bezerra, M. R. Morelli, and A. P. Luz, “Unveiling the Potential of Diatomaceous Earth for the Synthesis of Sustainable Geopolymer Binders,” *Materials Research*, vol. 28, 2025, doi: 10.1590/1980-5373-MR-2025-0153.
- [44] M. Simoni *et al.*, “Decarbonisation of calcium carbonate in sodium hydroxide solutions under ambient conditions: effect of residence time and mixing rates,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 24, no. 26, pp. 16125–16138, Jun. 2022, doi: 10.1039/d2cp01412b.
- [45] M. Simoni *et al.*, “Synthesis of Ca(OH)₂ and Na₂CO₃ through anion exchange between CaCO₃ and NaOH: effect of reaction temperature,” *RSC Adv*, vol. 12, no. 49, pp. 32070–32081, Nov. 2022, doi: 10.1039/d2ra05827h.
- [46] H. S. Hassan *et al.*, “Cleaner production of one-part white geopolymer cement using pre-treated wood biomass ash and diatomite,” *J Clean Prod*, vol. 209, pp. 1420–1428, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.11.137.

- [47] D. Dimas, I. Giannopoulou, and D. Panias, "Polymerization in sodium silicate solutions: A fundamental process in geopolymerization technology," *J Mater Sci*, vol. 44, no. 14, pp. 3719–3730, Jul. 2009, doi: 10.1007/s10853-009-3497-5.
- [48] A. Palomo, P. Monteiro, P. Martauz, V. Bilek, and A. Fernandez-Jimenez, "Hybrid binders: A journey from the past to a sustainable future (opus caementicium futurum)," *Cem Concr Res*, vol. 124, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.cemconres.2019.105829.
- [49] L. Xue, Z. Zhang, and H. Wang, "Early hydration kinetics and microstructure development of hybrid alkali activated cements (HAACs) at room temperature," *Cem Concr Compos*, vol. 123, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2021.104200.
- [50] L. Xue, Z. Zhang, and H. Wang, "Hydration mechanisms and durability of hybrid alkaline cements (HACs): A review," Jan. 10, 2021, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121039.
- [51] G. du Toit, E. M. van der Merwe, R. A. Kruger, J. M. McDonald, and E. P. Kearsley, "Characterisation of the Hydration Products of a Chemically and Mechanically Activated High Coal Fly Ash Hybrid Cement," *Minerals*, vol. 12, no. 2, Feb. 2022, doi: 10.3390/min12020157.
- [52] D. A. Gutiérrez-Orrego, M. A. Gómez-Botero, and E. F. García, "Alkali-Activated Hybrid Cement from Mineral Wool Fiber Waste and OPC," *Buildings*, vol. 13, no. 2, Feb. 2023, doi: 10.3390/buildings13020354.
- [53] P. Martauz, I. Janotka, J. Strigáč, and M. Bačuvčík, "Fundamental properties of industrial hybrid cement: Utilization in ready-mixed concretes and shrinkage-reducing applications," *Materiales de Construcción*, vol. 66, no. 322, Apr. 2016, doi: 10.3989/mc.2016.04615.
- [54] ASTM Standard C305-20, "Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency 1," 2014. doi: 10.1520/C0305-20.
- [55] ASTM Standard C188-17, "Standard Test Method for Density of Hydraulic Cement 1," 2003. doi: 10.1520/C0188-17.
- [56] A. Korpa, T. Kowald, and R. Trettin, "Hydration behaviour, structure and morphology of hydration phases in advanced cement-based systems containing micro and nanoscale pozzolanic additives," *Cem Concr Res*, vol. 38, no. 7, pp. 955–962, Jul. 2008, doi: 10.1016/j.cemconres.2008.02.010.
- [57] J. C. Groen and J. Pérez-Ramírez, "Critical appraisal of mesopore characterization by adsorption analysis," *Appl Catal A Gen*, vol. 268, no. 1–2, pp. 121–125, Aug. 2004, doi: 10.1016/j.apcata.2004.03.031.
- [58] J. Marczyk, K. Pławecka, M. Hebdowska-Krupa, M. Nykiel, and M. Łach, "Research on diatomite from Polish deposits and the possibilities of its use," *Journal of*

- Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, vol. 115, no. 1, pp. 5–15, 2022, doi: 10.5604/01.3001.0016.2337.
- [59] ASTM Standard C618-03, “Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete 1,” 2014. doi: 10.1520/C0618-03.
- [60] I. Garcia-Lodeiro, V. C. Taboada, A. Fernández-Jiménez, and Á. Palomo, “Recycling Industrial By-Products in Hybrid Cements: Mechanical and Microstructure Characterization,” *Waste Biomass Valorization*, vol. 8, no. 5, pp. 1433–1440, Jul. 2017, doi: 10.1007/s12649-016-9679-x.
- [61] Z. Kubasheva, M. Sprynskyy, V. Railean-Plugaru, P. Pomastowski, A. Ospanova, and B. Buszewski, “Synthesis and antibacterial activity of (AgCl, Ag)NPs/diatomite hybrid composite,” *Materials*, vol. 13, no. 15, pp. 1–12, Aug. 2020, doi: 10.3390/ma13153409.
- [62] N. Khodabakhshloo and B. Biswas, “Adsorption of aqueous perfluorooctane sulfonate by raw and oleylamine-modified Iranian diatomite and zeolite: Material and application insight,” *Appl Clay Sci*, vol. 244, Nov. 2023, doi: 10.1016/j.clay.2023.107101.
- [63] N. Ediz, I. Bentli, and I. Tatar, “Improvement in filtration characteristics of diatomite by calcination,” *Int J Miner Process*, vol. 94, no. 3–4, pp. 129–134, Apr. 2010, doi: 10.1016/j.minpro.2010.02.004.
- [64] S. P. J. C. B. T. D. R. B. E. Joussein, “Halloysite clay minerals — a review,” *Clay Miner*, 2005, doi: 10.1180/0009855054040180.
- [65] Y. Zhao, G. Tian, X. Duan, X. Liang, J. Meng, and J. Liang, “Environmental applications of diatomite minerals in removing heavy metals from water,” Jun. 11, 2019, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acs.iecr.9b01941.
- [66] I. Cosentino *et al.*, “Nano CaCO₃ particles in cement mortars towards developing a circular economy in the cement industry,” in *Procedia Structural Integrity*, Elsevier B.V., 2020, pp. 155–165. doi: 10.1016/j.prostr.2020.06.019.
- [67] N. H. De Leeuw and S. C. Parker, “Surface Structure and Morphology of Calcium Carbonate Polymorphs Calcite, Aragonite, and Vaterite: An Atomistic Approach,” 1998.
- [68] A. A. Reka *et al.*, “Fabrication of Ceramic Monoliths from Diatomaceous Earth: Effects of Calcination Temperature on Silica Phase Transformation,” *Science of Sintering*, vol. 54, no. 4, pp. 495–509, 2022, doi: 10.2298/SOS2204495R.
- [69] T. Shams, G. Schober, D. Heinz, and S. Seifert, “Production of autoclaved aerated concrete with silica raw materials of a higher solubility than quartz part I: Influence of calcined diatomaceous earth,” *Constr Build Mater*, vol. 272, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.122014.

- [70] É. Makó and C. Öze, “The effects of silica fume and diatomaceous earth on the mechanochemical activation and pozzolanic activity of kaolin,” *Appl Clay Sci*, vol. 228, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.clay.2022.106636.
- [71] K. Chintalapudi and R. M. R. Pannem, “Enhanced Strength, Microstructure, and Thermal properties of Portland Pozzolana Fly ash-based cement composites by reinforcing Graphene Oxide nanosheets,” *Journal of Building Engineering*, vol. 42, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.jobbe.2021.102521.
- [72] M. Simoni, T. Hanein, C. L. Woo, J. Provis, and H. Kinoshita, “Effect of Impurities on the Decarbonization of Calcium Carbonate Using Aqueous Sodium Hydroxide,” *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 10, no. 36, pp. 11913–11925, Sep. 2022, doi: 10.1021/acssuschemeng.2c02913.
- [73] N. Degirmenci and A. Yilmaz, “Use of diatomite as partial replacement for Portland cement in cement mortars,” *Constr Build Mater*, vol. 23, no. 1, pp. 284–288, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2007.12.008.
- [74] J. M. Mejía, R. Mejía De Gutiérrez, and C. Montes, “Rice husk ash and spent diatomaceous earth as a source of silica to fabricate a geopolymeric binary binder,” *J Clean Prod*, vol. 118, pp. 133–139, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.jclepro.2016.01.057.
- [75] B. Liu, J. Jiang, S. Shen, F. Zhou, J. Shi, and Z. He, “Effects of curing methods of concrete after steam curing on mechanical strength and permeability,” *Constr Build Mater*, vol. 256, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119441.
- [76] X. Yao, T. Yang, and Z. Zhang, “Compressive strength development and shrinkage of alkali-activated fly ash–slag blends associated with efflorescence,” *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, vol. 49, no. 7, pp. 2907–2918, Jul. 2016, doi: 10.1617/s11527-015-0694-3.
- [77] E. J. Sierra, S. A. Miller, A. R. Sakulich, K. MacKenzie, and M. W. Barsoum, “Pozzolanic activity of diatomaceous earth,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, no. 10, pp. 3406–3410, Oct. 2010, doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.03886.x.
- [78] B. Šavija and M. Luković, “Carbonation of cement paste: Understanding, challenges, and opportunities,” Aug. 01, 2016, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.04.138.
- [79] B. Ozer and M. H. Ozkul, “The influence of initial water curing on the strength development of ordinary portland and pozzolanic cement concretes,” *Cem Concr Res*, vol. 34, no. 1, pp. 13–18, Jan. 2004, doi: 10.1016/S0008-8846(03)00185-6.
- [80] J. W. Bullard *et al.*, “Mechanisms of cement hydration,” Dec. 2011. doi: 10.1016/j.cemconres.2010.09.011.

- [81] P. O. Trentin, M. Perardt, and R. A. Medeiros-Junior, "Ettringite instability analysis in the hydration process of the supersulfated cement," *J Therm Anal Calorim*, vol. 147, no. 12, pp. 6631–6642, Jun. 2022, doi: 10.1007/s10973-021-11005-9.
- [82] E. Qoku, T. A. Bier, and T. Westphal, "Phase assemblage in ettringite-forming cement pastes: A X-ray diffraction and thermal analysis characterization," *Journal of Building Engineering*, vol. 12, pp. 37–50, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.jobbe.2017.05.005.
- [83] H. F. W. Taylor, C. Famy, and K. L. Scrivener, "Delayed ettringite formation \$."
- [84] J. I. Escalante-Garcia, O. A. Martínez-Aguilar, and L. Y. Gomez-Zamorano, "Calcium sulphate anhydrite based composite binders; effect of Portland cement and four pozzolans on the hydration and strength," *Cem Concr Compos*, vol. 82, pp. 227–233, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2017.05.012.
- [85] F. Williams, A. Yang, and D. R. Nhuchhen, "Decarbonisation pathways of the cement production process via hydrogen and oxy-combustion," *Energy Convers Manag*, vol. 300, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.enconman.2023.117931.
- [86] L. Lavagna and R. Nisticò, "An Insight into the Chemistry of Cement—A Review," Jan. 01, 2023, *MDPI*. doi: 10.3390/app13010203.
- [87] S. Zhang, Z. Ghoulleh, and Y. Shao, "Effect of Carbonation Curing on Efflorescence Formation in Concrete Paver Blocks," *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 32, no. 6, Jun. 2020, doi: 10.1061/(asce)mt.1943-5533.0003210.
- [88] A. C. Barboza-Chavez, L. Y. Gómez-Zamorano, and J. L. Acevedo-Dávila, "Synthesis and characterization of a hybrid cement based on fly ash, metakaolin and portland cement clinker," *Materials*, vol. 13, no. 5, Mar. 2020, doi: 10.3390/ma13051084.
- [89] C. Kina, H. Tanyildizi, and V. Acik, "Hybrid portland cement-slag-based geopolymers mortar: Strength, microstructural and environmental assessment," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 195, p. 106771, Mar. 2025, doi: 10.1016/J.PSEP.2025.106771.
- [90] ASTM Standard C109/C109M-20, "Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens)," 2014. doi: 10.1520/C0109_C0109M-20.
- [91] H. Yiğiter, H. Yazici, and S. Aydin, "Effects of cement type, water/cement ratio and cement content on sea water resistance of concrete," *Build Environ*, vol. 42, no. 4, pp. 1770–1776, Apr. 2007, doi: 10.1016/j.buildenv.2006.01.008.
- [92] Q. Zhou and F. P. Glasser, "Kinetics and mechanism of the carbonation of ettringite."
- [93] Y. Pawar and S. Kate, "INTERNATIONAL RESEARCH JOURNAL OF ENGINEERING AND TECHNOLOGY (IRJET) Curing of Concrete: A Review," 2020.

- [94] M. J. Shannag and H. A. Shaia, "Sulfate resistance of high-performance concrete." [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/cemconcomp
- [95] S.-Y. Hong and F. P. Glasser, "Alkali sorption by C-S-H and C-A-S-H gels Part II. Role of alumina."
- [96] B. Walkley *et al.*, "Phase evolution of C-(N)-A-S-H/N-A-S-H gel blends investigated via alkali-activation of synthetic calcium aluminosilicate precursors," *Cem Concr Res*, vol. 89, pp. 120–135, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.cemconres.2016.08.010.
- [97] X. Deng *et al.*, "An accelerator prepared from waste concrete recycled powder and its effect on hydration of cement-based materials," *Constr Build Mater*, vol. 296, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.123767.
- [98] T. Saidi and M. Hasan, "The effect of partial replacement of cement with diatomaceous earth (DE) on the compressive strength and absorption of mortar," *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*, vol. 34, no. 4, pp. 250–259, May 2022, doi: 10.1016/j.jksues.2020.10.003.
- [99] Y. Wang, F. He, J. Wang, and Q. Hu, "Comparison of effects of sodium bicarbonate and sodium carbonate on the hydration and properties of Portland cement paste," *Materials*, vol. 12, no. 7, 2019, doi: 10.3390/ma12071033.
- [100] P. H. R. Borges, J. O. Costa, N. B. Milestone, C. J. Lynsdale, and R. E. Streatfield, "Carbonation of CH and C-S-H in composite cement pastes containing high amounts of BFS," *Cem Concr Res*, vol. 40, no. 2, pp. 284–292, Feb. 2010, doi: 10.1016/j.cemconres.2009.10.020.
- [101] L. Xu, S. Liu, P. Wang, and Z. Yang, "Influence of mineral additives on the efflorescence of ettringite-rich systems," *Materials*, vol. 14, no. 18, Sep. 2021, doi: 10.3390/ma14185464.