



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLÁS DE HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

PROGRAMA DE MAESTRIA EN
METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES

EFICIENCIA DE LA ACTIVACIÓN MECÁNICA Y QUÍMICA EN DESECHOS DE
VIDRIO COMO ADITIVO PARA EL DESARROLLO DE UN COMPÓSITO DE
MICROCONCRETO BASE CEMENTO PORTLAND

Tesis que para obtener el grado de
Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales presenta:

ING. ISAÍ BUSTOS URTIZ

Director de tesis: DR. JUAN ZÁRATE MEDINA

Co-director de tesis: DR. GERARDO M. RODRÍGUEZ TORRES

Morelia, Michoacán, Agosto de 2021

“Un poco de ciencia aleja de Dios, pero mucha ciencia devuelve a Él”

Louis Pasteur

Gracias a Dios; Él es mi roca, mi fortaleza y mi salvador.

Gracias a mi padres por su amor, por sus palabras de aliento y por haber confiado en mí a largo de mi trayectoria como estudiante. Por medio de ustedes Dios me atraído hasta donde he llegado.

Gracias al Doctor Juan Zárate Medina por su asesoría, por siempre tener la disposición de apoyarme e impulsarme a ser mejor. Sin su apoyo no hubiera sido posible concluir este trabajo.

Gracias al Doctor Gerardo Manuel Rodríguez Torres por su valioso apoyo y aportaciones como co-asesor, por alentarme, por siempre motivarme y ofrecerme su apoyo para ayudarme ante cualquier duda.

Gracias a la Dra. Ena Aguilar por el tiempo dedicado para la revisión de este trabajó, por sus indicaciones que siempre fueron de gran ayuda. Gracias a la Dra. Ma. Eugenia y al Dr. Gerardo Rosas por contribuir en mi formación como maestro y por su aportación en este trabajo. Agradezco también al Dr. Juan Serrato por el tiempo y apoyo dedicado a la revisión de este trabajo. Asimismo, les agradezco a todos ser parte de mi comité tutorial.

Gracias al personal y técnicos de los laboratorios por su disposición de ayudarme y para brindarme su tiempo.

Gracias al Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales y a la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por cobijarme en mis estudios de maestría, por albergarme en sus aulas, por todo el conocimiento y consejos adquiridos por medio de sus docentes. Gracias.

Gracias al Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para mi formación como profesional y el desarrollo de esta investigación.

Gracias a la Universidad Tecnología de la Construcción (UTECH) por el tiempo y apoyo desinteresado que siempre han mostrado hacía en mi formación como profesional. Gracias por facilitarme el uso de laboratorios y equipos para realizar los ensayos mecánicos.

Gracias a todos

Dedicado a mis padres que han sido un pilar valioso para mi desarrollo como persona y profesionalista.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	i
ÍNDICE DE TABLAS	ii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	iii
RESUMEN	iv
ABSTRACT	v
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Justificación	3
1.2 Objetivos de la investigación.....	3
1.2.1 Objetivo general.....	3
1.2.2 Objetivos particulares.....	3
1.3 Hipótesis	4
CAPÍTULO 2 ESTADO DEL ARTE	5
2.1 Cemento Portland	5
2.2 Hidratación de Cemento Portland.....	7
2.3 Materiales puzolánicos	12
2.3.1 Reacción puzolánica.....	13
2.4 Activación química/alcalina.....	13
2.5 Cementos alcalinos	17
2.5.1 Tipos de cementos alcalinos.....	17
2.5.2 Mecanismos de reacción	17
2.5.3 Productos de reacción.....	19
2.5.4 Resistencia a la compresión y flexión de cementos alcalinos	21
2.6 Cementos híbridos	22
2.7 Activación mecánica.....	23
2.7.1 Tipos de molinos de bolas.....	24
2.7.2 Efecto de la reducción de tamaño de partícula y amorfización.....	24
2.8 Desechos de vidrio en la construcción.....	27

CAPÍTULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL	31
3.1 Materiales.....	32
3.2 Composición química de los materiales anhídridos.....	32
3.3 Molienda mecánica.....	32
3.3.1 Activación mecánica.....	33
3.4 Activación química	34
3.5 Composición de los microconcretos	35
3.6 Resistencia a la compresión	36
3.7 Microscopía electrónica de barrido.....	36
3.8 Difracción de rayos X	37
7.9 Área superficial específica BET	38
CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN... ..	39
4.1 Composición química y mineralógica de los materiales anhídridos.....	39
4.2 Molienda mecánica	41
4.2.1 Activación mecánica	42
4.3 Activación química	48
4.4 Resistencia mecánica a la compresión... ..	50
4.5 Microestructura de los morteros de prueba a 28 días de curado normal.....	59
4.6 Difracción de rayos X de las pastas de cemento a 28 días de curado normal.....	69
CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES	72
REFERENCIAS.....	74

ÍNDICE DE FIGURAS

No. Figura	Nombre	Pág
Figura 1.1	Puzolanas y escorias de alto horno.	2
Figura 1.2	Desechos de vidrio.	2
Figura 2.1	Microestructura de concreto con alta relación agua/cemento: (a) Alta porosidad y heterogeneidad de la matriz; (b) cristal orientado de portlandita (CH); (c) Cristales de CH.	10
Figura 2.2	Pasta de cemento hidratado con baja relación agua/ cemento.	11
Figura 2.3	Agujas de etringita.	11
Figura 2.4	Composición química de las principales puzolanas y escorias.	12
Figura 2.5	Modelo descriptivo de una activación de aluminosilicatos.	19
Figura 2.6	Incremento de la finura con mayores tiempos de molienda; (a) 24 Imágenes MEB de arcilla de caolín de partida y arcilla molidas durante 240, 600 y 1200 min. (b) distribución de tamaño de partícula.	24
Figura 2.7	(a) Cambios estructurales en las arcillas que induce una mayor actividad puzolánica (b).	25
Figura 2.8	Imagen de TEM de partículas de ceniza volante MA después de 60 min de tiempo de molienda.	25
Figura 2.9	Desarrollo de la resistencia a la compresión de FuturBeton.	26
Figura 2.10	a) Ganancias en la resistencia a la compresión y b) patrones de DRX en función al tiempo de molienda	27
Figura 2.11	Resistencia a la compresión de la escoria activada alcalinamente con diferentes activadores.	30
Figura 3.1	Esquema general de la metodología experimental.	31
Figura 3.2	Molino de bolas planetario marca Retsch modelo PM 100.	33
Figura 3.3	Proceso de activación química	35

Figura 3.4	a) Prensa Hidráulica modelo E 659-2 marca ELVEC y b) morteros curados en agua a temperatura ambiente.	36
Figura 3.5	Difractómetro BRUKER D8 ADVANCE (Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, UMSNH).	37
Figura 4.1	Patrón DRX del cemento CPC 40 y sus principales fases.	40
Figura 4.2	Patrón de difracción del desecho de vidrio.	41
Figura 4.3	Imagen de MEB analizada en el software LINCE.	42
Figura 4.4	Distribución de tamaño de partícula del vidrio después de 10 horas de molienda (a) y cemento (b).	42
Figura 4.5	(a) Muestra de control y (b) muestra AM2 después de 2 horas de molienda.	44
Figura 4.6	Distribución de tamaño de partícula de AM2 y muestra de control.	45
Figura 4.7	Partículas de tamaño nanométrico de los polvos AM2.	46
Figura 4.8	Partículas tipo hojuelas con espesores nanométricos.	47
Figura 4.9	Difractograma de los polvos de desecho de vidrio obtenidos a 500 rpm comparados con la muestra de control representada en color rojo.	48
Figura 4.10	Comparación del 1.5 M C/N (1 y 2 horas de activación), 0.75M NaOH (1 y 2 horas de activación) y activación mecánica (AM) en la resistencia a la compresión a 3 días de curado a temperatura ambiente con las distintas adiciones de desecho de vidrio (0.5%, 0.75% y 1%).	52
Figura 4.11	Comparación del 1.5 M C/N (1 y 2 horas de activación), 0.75M NaOH (1 y 2 horas de activación) y activación mecánica (AM) en la resistencia a la compresión a 8 días de curado a temperatura ambiente con las distintas adiciones de desecho de vidrio (0.5%, 0.75% y 1%).	53
Figura 4.12	Comparación del 1.5 M C/N (1 y 2 horas de activación), 0.75M NaOH (1 y 2 horas de activación) y activación mecánica (AM) en la resistencia a la compresión a 28 días de curado a temperatura ambiente con las distintas adiciones de desecho de vidrio (0.5%, 0.75% y 1%).	55

Figura 4.13	Comparación de 1.5 M NaOH vs 0.75M sobre la resistencia a la compresión a 3, 8 y 28 días de curado con las distintas adiciones de desecho de vidrio (0.5%, 0.75% y 1%).	58
Figura 4.14	Microestructura del mortero de control; Silicato de Calcio Hidratado (C-S-H), Hidróxido de calcio (CH), Etringita (E).	60
Figura 4.15	Micrografías MEB de lo morteros con vidrio activado mecánicamente a 28 días de curado.	62
Figura 4.16	Micrografías MEB de lo morteros con vidrio activado con 1.5 M C/N durante 1 hora a 28 días de curado	64
Figura 4.17	Micrografías MEB de los morteros con vidrio activado con 0.75 M NaOH durante 1 hora a 28 días de curado.	65
Figura 4.18	Mapeo químico elemental en morteros CPC-5NaOH. Gel rico el Silicio (Si-gel). Calcio (verde), Silicio (rojo) y Aluminio (azul).	66
Figura 4.19	Micrografías MEB de lo morteros con vidrio activado con 1.5 M C/N durante 2 horas a 28 días de curado.	67
Figura 4.20	Micrografías MEB de lo morteros con vidrio activado con 0.75 M NaOH durante 2 horas a 28 días de curado.	68
Figura 4.21	Patrones de difracción de las pastas de cemento a edad de curado de 28 días.	70

ÍNDICE DE TABLAS

No. Tabla	Nombre	Pág.
Tabla 2.1	Lista bibliográfica de algunos de los eventos más importantes en la historia de AACB.	14-15
Tabla 2.2	Tipos de cementos alcalinos de acuerdo a su sistema de composición.	17
Tabla 2.3	Productos de reacción de los diferentes tipos de cementos.	20
Tabla 2.4.	Tipos de cementos híbridos.	22
Tabla 3.1	Matriz de diseño experimental 2 ² para determinar el efecto de los parámetros de molienda.	34
Tabla 3.2	Composición de los microconcretos de cemento Portland	35
Tabla 4.1	Composición química del cemento CPC 40 y el desecho de vidrio	40
Tabla 4.2	Comparación del TPP y el área superficial específica del cemento CPCP 40 y el vidrio molido después de 10 horas.	43
Tabla 4.3	Área superficial específica de los polvos de vidrio activados mecánicamente.	44
Tabla 4.4	Porcentaje de disolución del vidrio obtenido por gravimetría y el pH de disoluciones.	50
Tabla 4.5	Resistencia a la compresión de los morteros a 3, 8 y 28 días de curado.	57
Tabla 4.6	Comparación de 1.5 M NaOH y 0.75M NaOH respecto al mortero de control sobre la resistencia a la compresión a 3, 8 y 28 días de curado a temperatura ambiente con las distintas adiciones de desecho de vidrio (0.5%, 0.75% y 1%).	59

LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura/ símbolo	Descripción
C ₃ S	Silicato tricálcico
C ₂ S	Silicato dicálcico
C ₃ A	Aluminato tricálcico
C ₄ AF	Ferroaluminato tetracálcico
CH	Hidróxido de calcio
C-S-H	Silicato de calcio hidratado
AFt	Etringita
AFm	Monosulfoaluminato
AACB	Cemento activados con álcalis
NaOH	Hidróxido de sodio
Na ₂ CO ₃	Carbonato de sodio
C/N	Na ₂ CO ₃ / NaOH
N	Hidróxido de sodio
N-A-S-H	Silicoaluminato de sodio hidratado
C-A-S-H	Silicoaluminato de calcio hidratado
CPC 40	Cemento Portland Compuesto
pH	Potencial Hidrógeno
MEB	Microscopia electrónica de barrido
TPP	Tamaño promedio de partícula

RESUMEN

El efecto de la sustitución parcial del cemento Portland y la arena por vidrio de desecho se ha estudiado en muchas investigaciones. Sin embargo, los estudios sobre la adición de vidrio de desecho son limitados. En esta investigación se estudió el efecto de la activación mecánica, activación química y adición de desechos de vidrio sobre la resistencia a la compresión y la microestructura de morteros de cemento Portland. El vidrio de desecho se activó mecánica y alcalinamente. La activación mecánica aumentó la fase amorfa y el refinamiento de las partículas en el vidrio de desecho, lo que mejoró la reacción puzolánica. Por otro lado, se prepararon disoluciones de desecho de vidrio con diferentes activadores alcalinos (1,5 M NaOH / Na₂CO₃, 0,75 M NaOH). La activación alcalina se disolvió hasta un 7,56% de vidrio cuando se activaron 7,4 g con 0,75 M de NaOH.

Los resultados de la prueba de resistencia a la compresión a los 3, 8 y 28 días indicaron que el vidrio de desecho (activado mecánica o alcalinamente) adicionando en 0.5%, 0.75% y 1% proporcionó una mejor resistencia y una microestructura más densa en comparación con las muestras de control. El vidrio de desecho activado mecánicamente tuvo una fuerte reacción puzolánica en tiempos más cortos. Después de 8 días, una adición del 1% mejoró la resistencia a la compresión hasta en un 74%, a los 28 días disminuyó la reactividad puzolánica. Por otro lado, la resistencia máxima se alcanza a los 28 días mediante un 1% de vidrio residual activado alcalinamente en NaOH 0,75 M, la resistencia a la compresión aumentó hasta un 42,4%.

La adición de desechos de vidrio activado proporcionó una mejor microestructura y tuvo efecto sobre la formación de etringita, mostrando una disminución de etringita. Sin embargo, las adiciones activadas en NaOH / Na₂CO₃ 1,5 M mostraron estructuras de carbonato cálcico y una peor resistencia a la compresión con respecto a las adiciones activadas en NaOH 0,75 M a 28 días.

Palabras clave: Resistencia a la compresión, microestructura, disolución, fase amorfa, reacción puzolánica.

ABSTRACT

The effect of partial replacement of the Portland cement and sand by waste glass has been studied in many research. However, studies of the addition of waste glass are limited. This investigation studied the effect of the mechanical activation, chemical activation and addition of waste glass on compressive strength and microstructure of Portland cement mortars. Waste glass was activated mechanically and alkalinely. Mechanical activation increased amorphous phase and particle refinement in waste glass, this enhanced the pozzolanic activity. Waste glass dissolutions were prepared with different alkaline activators (1.5 M NaOH/Na₂CO₃, 0.75 M NaOH). Alkaline activation dissolved up to 7.56% of glass when 7.4 g were activated with 0.75M NaOH.

The compressive strength test results at 3, 8 and 28 days indicated that waste glass (mechanically or alkalinely activated) added in 0.5%, 0.75% and 1% provided better strength and denser microstructure compared to control samples. Waste glass mechanically activated had a strength pozzolanic reactivity at shorter times. After 8 days a 1% addition enhanced compressive strength up to 74%, at 28 days the pozzolanic reactivity decreased. On the other hand, maximum strength is achieved at 28 days by 1% waste glass alkalinely activated in 0.75 M NaOH, compressive strength increased up to 42.4%.

The addition of waste glass activated provided better microstructure and had effect on formation of ettringite, showing a decrease of ettringite. However additions activated in 1.5 M NaOH/Na₂CO₃ showed calcium carbonated structures and worse compressive strength with respect to activated additions in 0.75 M NaOH at 28 days.

Keywords: Compressive strength, microstructure, dissolution, amorphous phase, pozzolanic reaction.

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

El cemento Portland es el material más utilizado en el área de la construcción, por su capacidad como aglutinante, que en estado endurecido posee gran resistencia a la compresión, resultando benéfico para el desarrollo de edificaciones.

En el este proceso de fabricación del cemento Portland se generan emisiones de CO₂ al llevar a un punto de semifusión la piedra caliza y la arcilla. Alrededor de la mitad de las emisiones de CO₂ se originan a partir de la energía utilizada y la otra mitad se origina a partir de la calcinación de la caliza [1]. La industria cementera contribuye con aproximadamente un 5 a 8% de las emisiones globales de CO₂ [2-4], aproximadamente 3.6 billones de toneladas de cemento se producen todos los años. Se estima que 1 kg de cemento produce 0.9 kg de CO₂ [3]. Uno de los factores que ha influido en estas grandes emisiones, es el uso excesivo del concreto producido a base de cemento Portland, siendo el segundo producto más utilizado en el mundo, solo después del agua [5].

Durante los recientes años se ha promovido el uso de materiales de desecho y subproductos en la industria de la construcción. Se han utilizado estos materiales como una solución parcial a los problemas ambientales y ecológicos, al ser sustituidos de forma parcial o total por el cemento portland, mejorando sus propiedades mecánicas y funcionales. Su uso no sólo se limita a mejorar las propiedades mecánicas del cemento, también, contribuye en disminución de costos, energía consumida y muy especialmente en la reducción de emisiones contaminantes de CO₂. Además, mediante el uso de estos materiales se puede mejorar la microestructura, las propiedades mecánicas y la durabilidad que son difícilmente logradas con solo el uso de un cemento Portland ordinario [6].

Ejemplos de subproductos son las puzolanas y materiales hidráulicos latentes; dentro del grupo de las puzolanas los materiales más utilizados son el humo de sílice, la ceniza volante y el metacaolín. Así mismo, el desecho de vidrio es considerado una puzolana, mientras que, la escoria de alto horno es considerado un material hidráulico latente (ver Figura 1.1 y 1.2).

Para que un material sea considerado con características puzolánicas debe contener una gran cantidad de sílice amorfa y un área superficial lo suficientemente grande [7], una reacción

denominada “puzolánica” se genera con la interacción de la sílice localizada en la superficie de la partícula y el hidróxido de calcio que se encuentra libre por la reacción del cemento Portland con el agua, esta reacción produce un gel secundario de silicato de calcio hidratado el cual mejora las propiedades de los materiales base cemento Portland [8]. Los polvos ultra finos y nanométricos son comúnmente usados hoy en día en la aplicación de alta tecnología para alcanzar un mejor desempeño en las propiedades de los morteros y concretos [9]. La activación mecánica de las puzolanas se ha hecho principalmente utilizando un molino de bolas giratorio convencional y molino de bolas planetario [10]. Esto a su vez, ha dado paso al desarrollo de cementos alcalinos, donde el cemento Portland ha sido sustituido en su totalidad o parcialmente por puzolanas o escoria de alto horno que son activadas químicamente para potencializar sus propiedades mecánicas. Los activadores químicos o comúnmente denominados “activadores alcalinos” utilizados con mayor frecuencia son: el carbonato de sodio, hidróxido de sodio y silicato de sodio. Se han obtenido mejores propiedades mecánicas y una mayor durabilidad en estos cementos cuando los activadores son disoluciones de silicatos alcalinos hidratados denominados "waterglass" [11].



Figura 1.1 Puzolanas y escorias de alto horno (Autor desconocido).



Figura 1.2 Desechos de vidrio [12].

1.1 Justificación

Al ser un material de desecho y rico en sílice amorfa, el vidrio resulta viable para su uso en la industria del cemento, ya que su composición química promueve la formación de un gel tipo C-S-H secundario que mejora la resistencia de los cementos.

Mediante experimentación se planea generar información que permita determinar qué tipo de activación (mecánica o química) es más eficiente y, que esto a su vez sea un punto de partida para obtener un mayor desempeño en los materiales a base de cemento Portland en general.

Así mismo, los resultados obtenidos en el proceso de molienda permitirá obtener parámetros de molienda que sean utilizados para dar una nano activación al vidrio, esto servirá como base para futuras investigaciones y nuevos productos tecnológicos.

1.2 Objetivos de la investigación

1.2.1 Objetivo general

Determinar el efecto de la activación mecánica y química en desechos de vidrio para ser usado como aditivo en el desarrollo de un compuesto de microconcreto base cemento Portland.

1.2.2 Objetivos particulares

- a) Potencializar la reacción del vidrio mediante una activación mecánica.
- b) Potencializar la reacción del vidrio mediante una activación química.
- c) Determinar la influencia del desecho de vidrio activado (química o mecánicamente) en la resistencia mecánica a la compresión y en la microestructura de los microconcretos de prueba.

1.3 Hipótesis

Mediante la activación (química o mecánica) de desechos de vidrio, usado como aditivo, es posible mejorar la resistencia a la compresión y microestructura de un microconcreto. Al incrementar la amorfización mediante activación mecánica o la disolución de partícula a través de la activación química del material, es probable la formación de un gel secundario tipo C-S-H en la hidratación del cemento.

CAPÍTULO 2 ESTADO DEL ARTE

Como se mencionó anteriormente el cemento Portland es el material más utilizado en la industria de la construcción, a lo largo de los años se ha buscado perfeccionar sus procesos de fabricación para mejorar sus propiedades, debido a esto se empezaron a estudiar materiales alternativos para fabricar cementos con mejor desempeño en las propiedades mecánicas y durabilidad. Esto trajo consigo el auge de materiales como escorias de alto horno, ceniza volante, humo de sílice, caolín y puzolanas naturales que eran utilizadas en la antigüedad. Se ha encontrado que al utilizarlos se obtienen microestructuras más densas y mayores resistencias, a partir de estos acontecimientos se ha intentado potencializar los beneficios de estos y otros materiales en la búsqueda de reemplazar al cemento Portland y con ello reducir la contaminación generada por su fabricación.

2.1 Cemento Portland

El cemento Portland es en esencia un cemento de silicato de calcio, que es producido por semifusión de piedra caliza y arcilla a una temperatura promedio de 1450 °C.

El primer cemento de silicato de calcio producido fue por los griegos y romanos que descubrieron que la ceniza volcánica finamente molida al ser mezclada con cal y agua, producía un mortero endurecido, que resistía al desgaste. Esta reacción es conocida como puzolánica y es la base que contribuyó a hacer concretos de alto desempeño mediante materiales como la ceniza volante, humo de sílice y metacaolín [13]

A la mitad del siglo XVIII John Smeaton descubrió que ciertas cales (estas contenían niveles apropiados de sílice y alúmina) impuras, tenían propiedades hidráulicas. Esto es debido a que la sílice y la alúmina que contenían eran reactivos, estos podían reaccionar con agua y producir hidratos de gran durabilidad, que resistían la acción del agua. Smeaton usó este material en el mortero que fue utilizado para construir el Eddystone Lighthouse en 1759.

Años más tarde el inglés James Parker en 1796 de manera accidental creó un cemento al quemar unas piedras calizas, que fue nombrado cemento romano, ya que se creía que este era el que había sido utilizado en los tiempos de esta cultura, por tal motivo se empezó a utilizar en distintas obras en el Reino Unido.

Louis Vicat en Francia, en 1812 comenzó, unas investigaciones sobre las condiciones necesarias para dar origen a la hidráulidad. Vicat confirmó los estudios de Smeaton y le dio el nombre de material hidráulico a este tipo de calizas que endurecían al sumergirse en agua; por lo tanto llegó a la conclusión de que la sílice y la alúmina, que eran minerales que componían a la arcilla, daban estas propiedades hidráulicas y que se tenía el mismo resultado que con una marga natural, como pasaba con las utilizadas por Smeaton [14].

El holandés Johann Friedrich John, en 1819, mediante sus investigaciones concluyó de igual forma que la mezcla artificial de caliza natural y un 25-30% de arcilla, era lo óptimo para poder generar cales hidráulicas. La fabricación de estos nuevos materiales se estima que fue alrededor de 1811 con Frost, en Swanscome, mezclando dos partes de creta con una de arcilla; Aspdin, en Wakefield; Gateshead, en Tyne y L.C. Johnson, en Rochester. De inmediato tuvo gran difusión en otros lugares [14].

El término cemento Portland fue por primera vez aplicado en 1824 por Joseph Aspdin [15] en su Patente Británica No.5022, que describe el proceso para hacer piedra artificial mediante la mezcla de cal y arcilla en forma de lechada y calcinando los trozos secos de material en un horno de pozo. EL material calcinado (Clinker) fue molido para producir cemento. Se le llamó "Portland" debido al parecido que el producto endurecido tenía a la piedra de Portland de Dorset y también porque esta piedra tenía una excelente reputación respecto a su rendimiento. Joseph Aspdin no fue el primero en producir un cemento de silicato de calcio, pero su patente le dio el reconocimiento de utilizar el término "cemento Portland".

William Aspdin, hijo de Joseph Aspdin, fundó una planta para iniciar la producción de cemento Portland en 1843 en Rotherhithe, cerca de Londres. Los beneficios y el rendimiento de este cemento resultó muy superior al cemento romano, ya que se fabricaba a una temperatura de calcinación que generaba una sinterización parcial de la mezcla cruda. William Aspdin es considerado el primer productor de cemento Portland moderno. Sin embargo, la base del cemento moderno a escala industrial, con una base más científica, fue establecida más tarde por Isaac Johnson, que mejoró el proceso de fabricación, aumentando la temperatura de calcinación, en 1845 obtuvo el prototipo del cemento moderno fabricado con base en una mezcla de caliza y arcilla calcinada a altas temperaturas, hasta la formación del Clinker. Por tal motivo, hoy en día se le conoce a Johnson como el padre moderno del

cemento Portland [14]

Por otra parte, a principios del siglo XX, la industria del cemento tuvo un rápido crecimiento, debido en gran parte a los experimentos que realizaron los químicos franceses Vicat, Le Chatelier y el alemán Michaélis, quienes lograron fabricar un cemento de calidad homogénea.

2.2 Hidratación del cemento Portland

El cemento Portland es un aglutinante que para obtener sus propiedades mecánicas que lo caracterizan, debe estar en estado endurecido. Estas propiedades se obtienen como resultado de la reacción de los componentes del cemento Portland mediante el proceso de fraguado. Este es un proceso exotérmico, que es conocido como calor de hidratación. Estas reacciones se llevan a cabo en diferentes etapas a diferentes tasas de velocidad [16][17]. La hidratación del cemento Portland se da partir de sus cuatro principales fases: silicato tricálcico (C_3S), silicato dicálcico (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A) y ferroaluminato tetracálcico (C_4AF).

2.2.1 Mecanismos de hidratación

2.2.1.1 Etapa 1, periodo de pre-inducción (primeros minutos)

Los sulfatos alcalinos que forman parte del cemento, se disuelven totalmente en segundos, aportando iones de K^+ , Na^+ SO_4^{-2} . El sulfato de calcio se disuelve aportando iones Ca^{+2} y SO_4^{-2} .

El silicato tricálcico se disuelve superficialmente, suministrando iones de silicato $H_2SiO_4^{-2}$ y iones de Ca^{+2} que pasa a solución, conduciendo a la precipitación de una capa de C-S-H en los granos del cemento.

El C_3A se disuelve y reacciona con los iones Ca^{+2} y SO_4^{-2} presentes en la fase acuosa formando etringita (AF)t que también precipita en la superficie de la partícula de cemento. Solo una baja cantidad de C_2S reacciona en esta fase.

2.2.1.2 Etapa 2, periodo de inducción (a las pocas horas)

Después del periodo de hidratación inicial realizado en un corto periodo, la velocidad en que la hidratación de todos los minerales del clinker se produce a una evolución muy lenta. Por lo tanto, el consumo de agua y la formación de hidratos son mínimo, lo que hace que el

cemento tenga plasticidad y trabajabilidad durante un tiempo establecido. Se presenta concentraciones elevadas de hidróxido de calcio (CH), solubilizadas en el agua, que alcanzan un máximo y comienza a disminuir. La velocidad de la hidratación de C_3S no puede volver a crecer antes de que el CH empiece a cristalizarse. Hay indicios de que la terminación del periodo de inducción y el inicio de la reacción principal se debe principalmente a la nucleación de una segunda etapa de formación de silicato de calcio hidratado CSH proveniente de la fase líquida.

2.2.1.3 Etapa 3, Periodo de aceleración (3-12 horas después del mezclado)

Al finalizar el periodo de inducción, empieza la solidificación o fraguado inicial después de 1-3 horas. El silicato de calcio hidratado nuevamente empieza a hidratarse rápidamente, ya que el CH empieza a cristalizarse, comenzando una precipitación de C-S-H y CH. Debido a la cristalización de CH, este compuesto es llevado fuera de la capa del gel de CSH, la velocidad de difusión del CH aumenta y, por lo tanto, crece la difusión de H_2O hacia el núcleo de C_3S y así la velocidad de hidratación. El fraguado final se alcanza al finalizar esta etapa.

2.2.1.4 Etapa 4, Periodo de desaceleración

Debido a la hidratación del silicato tricálcico, la capa de gel de CSH se vuelve más densa. Por lo tanto, llega el tiempo en que la velocidad de reacción y el proceso de hidratación comienzan a ser gobernados por la difusión dentro de la capa. Después la cinética de reacción empieza a decrecer hasta que se encuentra en un estado estable después de 24 horas.

La acción silicato dicálcico en este proceso aumenta en el transcurso del tiempo y como resultado la velocidad a la que el CH se forma va decreciendo.

Posterior a que la concentración de sulfato de calcio empieza limitarse, la concentración de SO_4 en la fase acuosa decrece. Por lo tanto, la fase de AFt que se desarrolla durante la etapa inicial de hidratación que reacciona con el C_3A adicional y con el C_4AF para formar monosulfoaluminocalcio AFm.

2.2.1.4 Etapa 5, Periodo de difusión

En esta etapa, la cinética de reacción es controlada por la difusión, la cual es lenta y se observa que la difusión empieza a disminuir debido a que su cinética es controlada por las moléculas de agua que atraviesa las capas de hidratos y como el espesor de la capa sigue creciendo hasta

que la pasta de cemento hidratado aparece como una pasta masiva compacta amorfa conocida como producto interno.

2.2.2 *Productos de hidratación*

Los productos de hidratación del cemento son un gel de silicato de calcio hidratado también conocido como tobermorita (C-S-H) y una fase cristalina, también llamada portlandita (CH). Las reacciones de hidratación entre los aluminatos y el sulfato de calcio conducen a la formación de dos familias diferentes de fases, que se denominan hidratos de trisulfoaluminoferrita (AFt), en las que la fase más importante es la etringita y los hidratos de monosulfoaluminoferrita (AFm), compuestos de placas de calcio cargadas positivamente y aluminio en coordinación octaédrica con oxígeno [18]

2.2.2.1 Hidróxido de Calcio (portlandita)

La hidratación del cemento Portland tiene como resultado la formación de una gran cantidad de portlandita, alrededor de un 20-30% de la masa del cemento, esto respecto a las cantidades de C_3S y C_2S que tenga el Clinker. En concretos y morteros en los cuales se manejan altas relaciones agua/cemento los cristales de portlandita tienden a formar grandes cristales hexagonales, como se muestra en la Figura 2.1. Estos cristales de CH tienen un impacto negativo, que, no aporta a la resistencia mecánica de los concretos y morteros [18]. Por otra parte, el CH puede transformarse en carbonato de calcio por el CO_2 que se encuentra en el aire. Se considera que su única ventaja es que mantiene un alto pH en el agua intersticial y, por lo tanto, protege el acero de refuerzo de la corrosión inducida por la carbonatación en los concretos armados. Por esta razón, cuando la cal está completamente carbonatada por el CO_2 que se encuentra en el aire, esta protección se pierde afectando la durabilidad del acero. Al CH se le puede dar un uso beneficioso en las propiedades mecánicas, durabilidad y sustentabilidad, transformándola en un C-S-H secundario provocado por una reacción puzolánica [19]. Sin embargo, se debe cuidar el consumo de CH ya que se puede disminuir el pH y promover la corrosión si se alcanza un pH menor a 9.5.

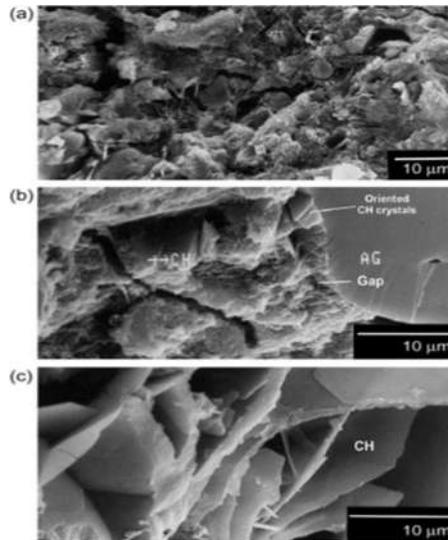


Figura 2.1 Microestructura de concreto con alta relación agua/cemento: (a)Alta porosidad y heterogeneidad de la matriz; (b) cristal orientado de portlandita (CH); (c) Cristales de CH [19].

2.2.2.2 Silicato de calcio hidratado. Tobermorita (Gel CSH)

El gel de C-S-H forma alrededor de un 50-60% de la masa del cemento, es el producto de hidratación con mayor cantidad y responsable de las propiedades mecánicas de los concretos y morteros. Este producto de hidratación está constituido por Si, Ca y otros elementos, por lo que posee una estequiometría no definida. El C-S-H generalmente contiene pequeñas cantidades de Al, Fe, Mg y otros iones. En general las relaciones de Ca/Si están entre 1.7 siendo siempre mayor la cantidad de calcio que de sílice. La durabilidad de la pasta de cemento hidratada de materiales a base de cemento Portland depende de la microestructura y, por lo tanto, del proceso de desarrollo y crecimiento de C-S-H [18].

Cuando se utilizan relaciones agua-cemento bajas ya no se muestran los grandes cristales de portlandita o agujas finas de etringita; más bien, se observa una masa compacta de CSH que parece un material amorfo y muy pocos grupos pequeños de portlandita mal cristalizada, como se muestra en la Figura 2.2 [19].

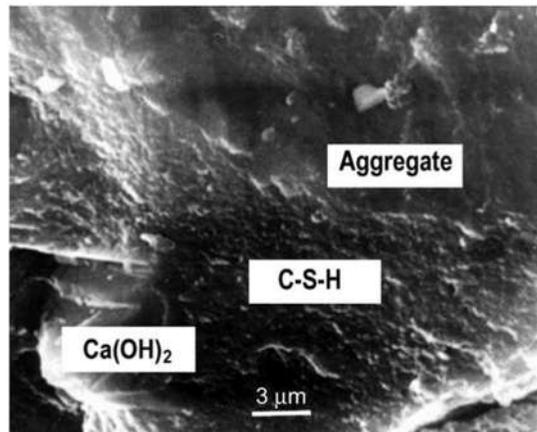


Figura 2.2 Pasta de cemento hidratado con baja relación agua/ cemento [19].

2.2.2.3 Etringita y monosulfoaluminato

Estas fases conforman entre el 15 y el 20% del volumen de la pasta del cemento hidratado, su aporte a la resistencia no es significativo, pero al estar en presencia de sulfatos, afectan a la durabilidad [20]. En las primeras horas del proceso de hidratación se forma la fase AFt (ver Figura 2.3). Sin embargo, la estabilidad de la etringita depende, entre otras cosas de la relación CSH/ C₃A y del pH de la solución [21], que a partir de las 24 horas de hidratación comienza a desaparecer dando lugar a la aparición gradual de fase AFm, debido a que la concentración del ion SO₄²⁻ empieza a disminuir (CSH/ C₃A < 1) [22].

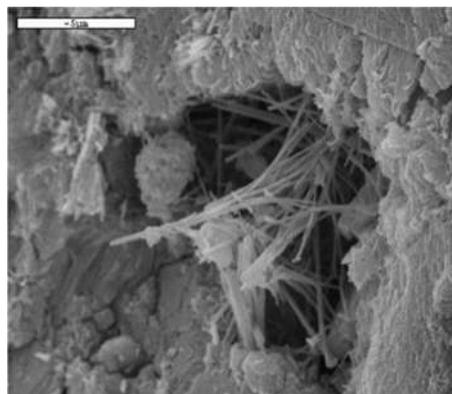


Figura 2.3 Agujas de etringita [23]

2.3 Materiales puzolánicos

Los fenicios, griegos y romanos se dieron cuenta que ciertos materiales naturales al ser mezclados con cal producían morteros y concretos que se endurecían bajo el agua. A estos productos se les conoce como puzolanas naturales, este nombre se les fue dando en honor a la ciudad Puzzoli, cerca de Nápoles, donde los romanos extrajeron del monte Vesubio algunas cenizas volcánicas que eran reactivas. Actualmente se sabe que las puzolanas naturales reaccionan con la cal, debido a que contienen una cierta cantidad de sílice vítrea. El uso de materiales puzolánicos se perdió al final del Imperio Romano, y no fue hasta la segunda mitad del siglo XIX cuando se descubrieron las propiedades hidráulicas del cemento Portland que estos materiales volvieron a tener un auge [24]. En la Figura 2.4 se muestran las principales puzolanas de acuerdo a su composición química.

Las puzolanas son utilizadas para sustituirlas parcialmente por clinker, los beneficios de esto, visto desde un punto ambiental, son muy importantes [8]:

- 1.- Elimina la emisión de una masa equivalente de CO_2
- 2.- Se reciclan algunos subproductos industriales.
- 3.- Mejora la durabilidad del concreto endurecido, porque la reacción puzolánica transforma la cal hidratada, que no tiene propiedades de unión en un CSH.

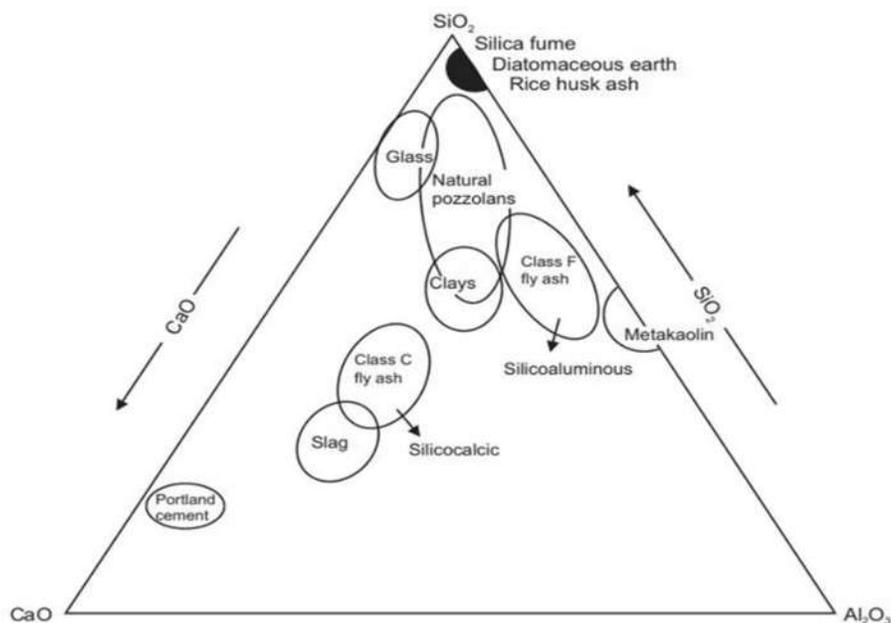


Figura 2.4 Composición química de las principales puzolanas [24].

2.3.1 Reacción puzolánica

De acuerdo a la ASTM C618-17a [25] las puzolanas son un material silíceo o silico-aluminoso que poseen ya sea poco o nada de valores cementantes pero que finamente dividida y en presencia de humedad reacciona químicamente con el hidróxido de calcio liberado a partir de la reacción del cemento Portland con el agua, que pueden formar propiedades cementosas. Esta reacción forma una nueva fase secundaria conocida como gel de silicato de calcio hidratado. La reacción de la puzolana es más lenta; sin embargo, los productos de reacción rellenan los espacios que inicialmente eran ocupados por agua reduciendo la porosidad. Los productos de hidratación resultantes incrementan la resistencia mecánica y reducen la permeabilidad. Afectando el calor de hidratación, el contenido de Portlandita, la cantidad de agua y el grado de reacción de los componentes [26]. La ASTM C618-17a [72] establece un índice mínimo, ($R_{muestra} / R_{patrón}$) del 75% para clasificar un material como de carácter puzolánico. La reacción puzolánica se puede representar mediante la Ecuación 1:



$(Ca(OH)_2 = \text{Hidróxido de calcio}$

$H = \text{Hidrógeno}$

$CSH = \text{Silicato de calcio hidratado}$

2.4 Activación química/alcalina

A partir de estos materiales puzolánicos se ha logrado fabricar también materiales activados alcalinamente y geo polímeros. De acuerdo a Provis y van Deventer [27], Purdon fue el primero en demostrar en 1940 la síntesis de la construcción de materiales por activación alcalina de escorias de alto horno con alto contenido de calcio. Shi y col. [28] atribuyen este logro al trabajo del químico e ingeniero alemán Kuhl en 1930. Más reciente, una patente de 1908 de Kuhl fue reconocida como el primer uso de la activación alcalina de precursores de aluminosilicato para obtener un material alternativo al cemento Portland ordinario [29,30]. Las investigaciones más importantes acerca de aglutinantes a base de cemento activados con álcalis (AACB) se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Listado de algunos de los eventos más importantes en la historia de AACB
[31].

Autor	Año	Significado
Feret	1939	Uso de escoria para cemento
Purdon	1940	Combinaciones de escoria-álcali
Glukhovsky	1959	Base Teórica y desarrollo de cementos alcalinos
Glukhovsky	1965	Los primeros llamados "cementos alcalinos"
Davidovits	1979	Término "Geopolímero"
Malinowski	1979	Antiguos acueductos caracterizados
Forss	1983	Cemento-F (Escoria-álcali-superplastificante)
Langton y Roy	1984	Materiales de construcciones antiguas cateterizadas
Davidovits y Sawyer	1985	Patente cemento de "pirámide"
Krivenko	1986	Tesis Doctoral, R ₂ O-RO-SiO ₂ -H ₂ O
Malolepsy y Petri	1986	Activación de escoria de melilita sintética
Malek et al.	1986	Cemento con bajo contenido de escoria para desechos radiactivo
Davidovits	1987	Antiguos y modernos concretos comparados
Deja y Malolepsy	1989	Resistencia a los coloridos
Kaushal et al.	1989	Residuos nucleares curados adiabáticamente formados a partir de mezclas alcalinas.
Roy and Langton	1989	Antiguos concreto análogos
Majuar et al.	1989	C12A7- Activación de escoria
Talling y brandstetr	1989	Escoria activada alcalinamente
Wu et al.	1990	Activación de cementos de escoria
Roy et al	1991	Curado rápido de cementos activados alcalinamente

Tabla 2.1 Continuación.

Roy y Silsbee	1992	Descripción general de los cementos activados alcalinamente
Palomo y Glasser	1992	CBC con metacaolín
Roy and Malek	1993	Cemento de escoria
Glukhovsky	1994	Antiguo, moderno y futuros concretos
Krivenko	1994	Cementos alcalinos
Wang y Scrivener	1995	Escoria y microestructura activada alcalinamente
Shi	1996	Resistencia, estructura de poro y permeabilidad de escoria activada alcalinamente
Fernandez-Jiménez y Puertas	1997	Estudio de la cinética de cementos de escoria activados alcalinamente
Katz	1998	Microestructura de ceniza volante activada alcalinamente
Davidovits	1999	Química de los sistemas de un geopolímero
Roy	1999	Oportunidades y retos de los cementos activados alcalinamente
Palomo	1919	Ceniza volante activada alcalinamente- un cemento del futuro
Gong y Yang	2000	Cemento de barro rojo-escoria activado alcalinamente
Puertas	2000	Cemento de barro ceniza volante/escoria activado alcalinamente
Bakharev	2001-2002	Concreto de escoria activada alcalinamente
Palomo y Palacios	2003	Inmovilización de desechos peligrosos
Grutzeck	2004	Formación de zeolita
Sun	2006	Tecnología sialita
Duxson	2007	Tecnología de los geopolímeros: estado del arte actual
Hajimohammadi et al.	2008	Geopolimeros primera parte
Provis and van Deventer	2009	Geopolímero: estructura, procesamiento, propiedades y Aplicaciones industriales

2.5.1 Tipos de activadores alcalinos

Generalmente las soluciones utilizadas como activadores alcalinos de los cementos y concretos activados son mediante sales de álcalis o hidróxidos alcalinos [11]. Glukhovsky y col. [32] los clasificaron en seis grupos:

1. Hidróxidos alcalinos: MOH
2. Sales de ácidos débiles: M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , MF, etc
3. Silicatos: $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
4. Aluminatos: $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$
5. Aluminosilicatos: $\text{M}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2-6)\text{SiO}_2$

6. Sales de ácidos fuertes: M_2SO_4

De todos estos activadores, los siguientes son los productos químicos más ampliamente disponibles: NaOH, Na_2CO_3 , $Na_2O \cdot nSiO_2$ y Na_2SO_4 [11].

2.5.1.1 Hidróxidos alcalinos

Los hidróxidos alcalinos de sodio y/o potasio son generalmente utilizados como activadores en la síntesis de geo polímeros. Sin embargo, el hidróxido de sodio (NaOH) es mayormente utilizado como activador en los distintos subproductos (escorias y cenizas volantes) [11]. Por otro lado, el hidróxido de sodio ha mostrado valores de viscosidad menores que activadores de silicatos alcalinos bajo las mismas condiciones, esto promueve una mayor trabajabilidad de las pastas de cemento [33].

El hidróxido de sodio es mayormente producido mediante el proceso de cloro-álcali, en paralelo con Cl_2 . La producción de NaOH afecta en gran manera al medio ambiente debido a las emisiones de gases de efecto invernadero (a través del consumo de electricidad) y a su vez de emisiones de otros componentes, como son el mercurio que suele ser utilizado en este proceso. Se estima que se genera 1.95 kg de CO_2 por kg de NaOH [11]

2.5.1.2 Silicatos alcalinos

Son silicatos de sodio, también conocidos como “vidrios solubles” que conforman una serie de compuestos con la fórmula $Na_2O \cdot nSiO_2$, donde “n” puede ser cualquier número. La relación que generalmente presentan los silicatos de sodio es de 1.36 a 3.85 [33,34]

En comparación con otros activadores se han obtenido mejores resistencias a la compresión y flexión con el uso de estas soluciones [35,36]. Por otra parte, estos compuestos químicos son inorgánicos y se producen de la mezcla, de distintas dosificaciones, de arenas de sílice de alta pureza (SiO_2) y carbonato de sodio (Na_2CO_3). Se valora que la producción de esta sustancia provoca emisiones en torno a 1.514 kg de CO_2 por kilogramo de silicato de sodio producido [11].

2.5.1.3 Carbonatos alcalinos

La fabricación de Na_2CO_3 anhidro se obtiene mediante el proceso Solvay el cual implica, una primera etapa en la que se genera $NaHCO_3$ y posteriormente por descomposición térmica de éste se obtiene el Na_2CO_3 [11]. El Na_2CO_3 posee un pH menor en sus disoluciones por lo que

su empleo en escorias vítreas es más eficiente, ya que la escoria requiere medios menos agresivos [37]. Contrario a sistemas pobres en calcio donde se requieren medios más agresivos para promover mayor reactividad.

2.5 Cementos alcalinos

Los cementos alcalinos fueron descubiertos en 1958 [11], pero fue hasta 1967 que Glukhovsky determinó las propiedades de estos cementos [33]. Los cementos alcalinos consisten esencialmente en dos componentes: un material cementante y un activador alcalino. Materiales naturales o subproductos industriales con estructuras amorfas son usados como componentes cementosos, mientras que los activadores alcalinos aplicados son generalmente sales alcalinas o soluciones causticas [38].

2.5.1 Tipos de cementos alcalinos

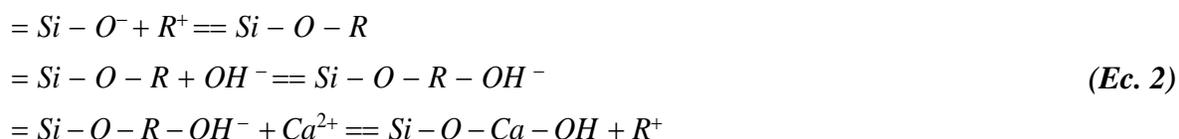
Los tipos de cementos alcalinos los podemos clasificar en dos categorías de acuerdo al sistema de composición química de la materia prima: (1) alto contenido de calcio y (2) bajo contenido de calcio en los cementos (ver Tabla 2.2)

Tabla 2.2 Tipos de cementos alcalinos de acuerdo a su sistema de composición

(1) Sistema $(\text{Na,K})_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	(2) Sistema $(\text{Na,K})_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$
Materiales ricos en calcio y silicio como la escoria de alto horno.	Los materiales activados son principalmente aluminio y silicio. Los materiales utilizados en este segundo procedimiento de activación alcalina, como la metacaolín o las cenizas volantes tipo F.

2.5.2 Mecanismos de reacción

En sistemas ricos en calcio un modelo que pudiera explicar el fenómeno de la activación alcalina de materiales ricos en sílice y calcio fue planteado por Glukhosky y Krivenko [39-41], resumiéndolo en la Ecuación 2:



Donde el catión alcalino (R^+) actúa como un catalizador en las fases iniciales de hidratación, por el intercambio catiónico con los iones de Ca^{2+} . Así mismo, Glukhosky y Krivenlo creen que a medida que la reacción avanza, los cationes alcalinos se incorporan dentro de la estructura. Mediante este mecanismo de reacción se forman los geles de silicoaluminoso de calcio hidratado (C-A-S-H).

En otros estudios se ha reportado que la naturaleza del anión en la solución juega un rol importante en la activación, especialmente a edades tempranas y particularmente en el retardo del fraguado de las pastas [42.43].

Por otro lado, la formación de un gel de silicoaluminoso de sodio hidratado (N-A-S-H) puede ser explicada por el alto contenido de iones Al^{3+} en el medio alcalino durante las primeras etapas de reacción. El aluminio es más reactivo y por lo tanto, se disuelve más rápidamente que el silicio. Conforme avanza la reacción, más grupos Si-O se disuelven procedentes del precursor, esto provoca una mayor concentración de silicio en el medio de reacción y su proporción en el medio del gel N-A-S-H. De acuerdo a Shi y col [28] la formación del gel N-A-S-H se lleva a cabo a través de una sucesión de etapas que se presentan de manera sintetizada en la Figura 2.5. Al momento en el que el precursor de aluminosilicato tiene contacto con el medio alcalino, este se disuelve en distintas especies, primordialmente en monómeros de sílice y alúmina. Cuando entran en interacción estos monómeros dan paso a la formación de dímeros, que a la vez reaccionan con otros monómeros para formar trímeros, tetrameros y así sucesivamente. Cuando la solución logra la saturación de un gel de aluminosilicato, el gel N-A-S-H precipita. Este gel es primeramente rico en Al (llamado gel 1), su formación puede ser explicado por el alto contenido de iones Al^{3+} en el medio alcalino en las primeras etapas de la reacción, ya que la disolución del aluminio reactivo es más rápida que el silicio ya que los enlaces Al-O son más débiles que los enlaces Si-O. A medida que la reacción avanza, más grupos Si-O se disuelven procedentes de la fuente original del aluminosilicato, incrementando la concentración de silicio en el medio de reacción y su proporción en el medio del gel N-A-S-H (gel 2). Esta reorganización estructural determina la composición final del polímero, así como la microestructura de poros [11].



Figura 2.5 Modelo descriptivo de una activación de aluminosilicatos [28]

2.5.3 Productos de reacción

Así mismo, como en los cementos Portland, en los cementos alcalinos se obtienen productos de reacción que influyen en sus propiedades mecánicas y durabilidad. En el caso de un cemento Portland el producto de reacción primario es un gel de C-S-H el cual está íntimamente relacionado con las propiedades mecánicas. Por otro lado, en los cementos alcalinos se obtiene un gel primario C-A-S-H o N-A-S-H en función de la composición química del material cementante. En el caso específico de los desechos de vidrio como un material activado alcalinamente, se llegó a observar la presencia de un gel N-A-S-H [44], sin embargo, en estudios más recientes se han observado geles con una relación Ca/Si de 0.15 [45] ricos en silicio y bajos en contenido de Ca y Al que son insuficientes para formar C-S-H, C-A-S-H o (N,C)-A-S-H [46] En la Tabla 2.3 se muestran los distintos productos de reacción obtenidos en cementos alcalinos y cemento Portland [47].

Tabla 2.3 Productos de reacción de los diferentes tipos de cementos [47].

Tipo de cemento		OPC	Cemento alcalino	
			$(\text{Na},\text{K})_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$	$(\text{Na},\text{k})\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$
Producto de reacción	Primario	C-S-H	C-A-S-H	N-A-S-H
	Secundario	Ca(OH) ₂	Hidrocalcita	Zeolitas:
		AFm	[Mg ₆ Al ₂ CO ₃ (OH) ₁₆ ·4H ₂ O]	hidrocalcita,
		AFt	C ₄ AH ₁₃ CASH ₈	zeolita P, Na-chabazita
			CA ₄ cH ₁₁ C ₈ Ac ₂ H ₂₄	zeolita Y, faujacita

C=CaO, S=SiO₂, A=Al₂O₃, N=Na₂O, H=H₂O, c= CO₂

2.5.4 Gel CASH

Cuando un sistema rico en calcio es activado por una solución alcalina, el principal producto de reacción que da fuerza y la propiedad como aglutinante es un ge gel tipo C-A-S-H con una estructura desordenada tipo C-S-H [48]. En estudios realizados se ha mostrado que este gel posee una relación Ca/Si de menor o igual a 1 [49,50] siendo menor a la relación mostrada en un gel C- S-H típico (Ca/Si 1.7) [51].

2.5.5 Gel NASH

Las pastas que se forman a partir de sistemas bajos en calcio por la activación de un hidróxido alcalino, son característicos por la formación de un gel de aluminosilicato alcalino, el cual por su abreviatura se conoce como como N-A-S-H, sin excluir la posibilidad de que el Na sea remplazado por K u otro metal alcalino. La estructura aglutinante de gel puede representarse como un análogo desordenado de una estructura de zeolita, con características estructurales químicas similares pero que carece de un orden de largo alcance más allá de una escala de longitud de varios Angstroms [48].

2.5.6 Resistencia a la compresión y flexión de cementos alcalinos

Durante el proceso de activación, la fase vítrea de la materia prima es disuelta formando un gel de silicato de calcio o de aluminosilicatos [52]. Diferentes factores influyen en esta reacción como lo son: distribución de tamaño de partícula, composición química, la fase vítrea de la materia prima, así como su naturaleza, concentración y el pH de los activadores. Sin embargo, otros factores a considerar son las condiciones de reacción, por ejemplo, las condiciones de curado (temperatura, humedad relativa, tiempo de curado), ya que esto tiene una gran influencia en el desarrollo de la microestructura y por lo tanto en las propiedades mecánicas de los cementos alcalinos [36].

Kumar y col. [53] investigaron la influencia del tamaño de partícula en cenizas volantes con diferentes cantidades de NaOH en la resistencia a la compresión, en el estudio se pudo observar un incremento en la resistencia cuando se reducía el tamaño de partícula y a su vez cuando se aumentaba la concentración del activador. Atis y col. [54]. Lograron altas resistencias a la compresión y flexión cuando los morteros a base de ceniza volante clase F fueron curados por 24 horas a 115°C activados con NaOH. Por otro lado, Duran y col. [35] evaluaron el desempeño de diferentes activadores en la resistencia a la compresión y flexión de escoria molida, y observaron mejores resistencias con una solución de silicato de sodio. Por su parte, Timothy y col [55] estudiaron morteros a base de cementos alcalinos binarios, con el uso de ceniza volante/escoria, donde se registró que un incremento en la dosificación de la escoria hacia más susceptible a los morteros al ataque por ácido sulfúrico y promoviendo la formación de una fase de yeso, perjudicando la resistencia a la compresión debido al aumento en la concentración de calcio por las escoria. Así mismo, Tho-in y col. [56]. Realizaron cementos binarios de ceniza volante clase C /desechos de vidrio, los valores obtenidos mostraron una reducción en la resistencia a la compresión que se le atribuye a la aglomeración del vidrio por la baja disolución en el medio alcalino. En otras investigaciones con cementos de escoria/desechos de vidrio establecen que los desechos de vidrio requieren condiciones más agresivas para provocar la disolución de la red vítrea [44,45]. Esto puede ser observado también en cementos escoria/ceniza volante clase F, donde al incrementar el contenido de ceniza volante la resistencia a la compresión y flexión decrecía [57-59].

En base a la literatura se puede concluir que la materia prima compuesta por un sistema con bajo contenido de calcio necesita ser sometido a concentraciones alcalinas mayores y con altas temperaturas de curado, esto puede ser observado en cenizas volantes clase F y desechos de vidrio.

2.6 Cementos híbridos

En estos cementos el tipo de producto formado depende de las condiciones de reacción, incluida la composición química de los materiales primarios, el tipo de activador alcalino y la concentración y temperatura de curado. La mayor parte de los cementos híbridos incluye pequeñas cantidades de cemento Portland o clinker. (Si bien existen diferencias entre el uso de clinker o cemento Portland, en estos nuevos cementos tales diferencias tienen un mayor efecto sobre la trabajabilidad que sobre la composición y estructura de los geles generados). En la Tabla 2.4 se muestran los tipos de cementos híbridos.

Se ha observado que el cemento Portland es afectado por el contenido alcalino (OH^-) y en presencia de sílice soluble. Palamo y col. [60] observaron que la ceniza volante clase F era activada a temperatura ambiente con la presencia del cemento Portland. Ese efecto fue explicado por el calor liberado producido por la reacción del cemento, que promueven reacciones químicas que inducen la disolución, fraguado y endurecimiento de las cenizas. La caracterización micro y nanoestructural de las pastas generadas en los sistemas antes mencionados mostró una mezcla compleja de geles amorfos (C-A-S-H + (N, C) -A-S-H) que precipita en sistemas activados.

Tabla 2.4 Tipos de cementos híbridos [17]

Cemento Portland+ escoria de alto horno
Cemento Portland+ escoria de fósforo
Cemento Portland + ceniza volante
Cemento Portland+ escorias de acerías y altos hornos
Cemento Portland + ceniza volante + escoria de alto horno
múltiples combinaciones

2.7 Activación mecánica

La activación mecánica es un proceso mediante el cual se incrementa la reactividad química por la energía mecánica aplicada en el sistema, donde la composición química no se ve alterada [61]. Por lo que, a la molienda se le puede definir como el trabajo suministrado en contra de la energía de enlace de los materiales sólidos, donde la energía de enlace es igual a la energía teórica demandada para remover los átomos o iones [62].

2.7.1 Tipos de molinos de bolas

Hay muchos tipos de molinos de bolas, pero de forma general se clasifican en dos grupos de acuerdo a su velocidad de rotación: a) molinos de alta energía y b) molinos de baja energía. La elección del molino está estrechamente relacionado con el objetivo de la molienda. Ya que el tipo de molino utilizado para obtener una reducción de tamaño de partícula (molienda mecánica MM), puede diferir ampliamente de los molinos utilizados para lograr una reacción en estado sólido inducida mecánicamente (aleado mecánico MA) entre los polvos reactivos elementales de partida, o para probar una transformación de fase (desorden mecánico MD). A continuación se enlistan los tipos de molinos de alta energía y de baja energía:

- a) Molinos de alta energía
 - Molino de bolas atricionador
 - Molino agitador
 - Molino vibratorio
 - Molino de bolas planetario
 - Molino uni-ball

- b) Molinos de baja energía
 - Molinos de bolas convencional
 - Molino de varillas

2.7.2 Efecto de la reducción de tamaño de partícula y amorfización

Se han demostrado ya los efectos del tamaño de partícula sobre la reactividad en materiales cementantes suplementarios y puzolánicos [63-73]. El efecto de la molienda ha llevado a cambios estructurales y superficies más reactivas en los polvos tratados, debido a su alta energía superficial y a una mayor actividad de los átomos en la superficie de los materiales permite generar más sitios de nucleación para la formación de los productos de hidratación.

Un estudio realizado por Mitrovic y Zdujic [71] mostró un incremento en la finura de arcillas a medida que el tiempo de molienda aumentaba (ver Figura 2.6) y a su vez cambios estructurales se vieron reflejados en los estudios de DRX (ver Figura 2.7a). Esto tuvo una repercusión en el aumento de la actividad puzolánica del material como se observa en la Figura 2.7b, lo cual produjo mayor resistencia a la compresión.

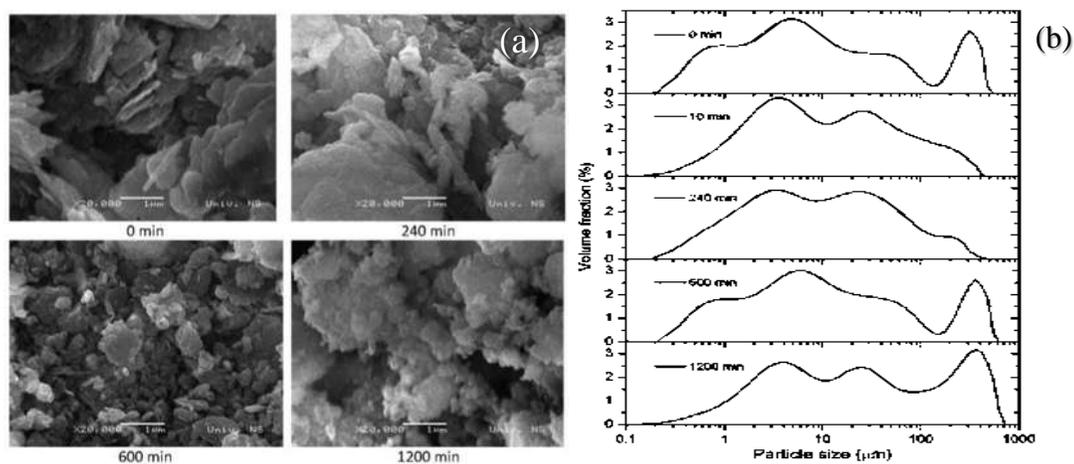


Figura 2.6 Incremento de la finura con mayores tiempos de molienda; (a) Imágenes MEB de arcilla de caolín de partida y arcilla molidas durante 240, 600 y 1200 min. (b) distribución de tamaño de partícula [71].

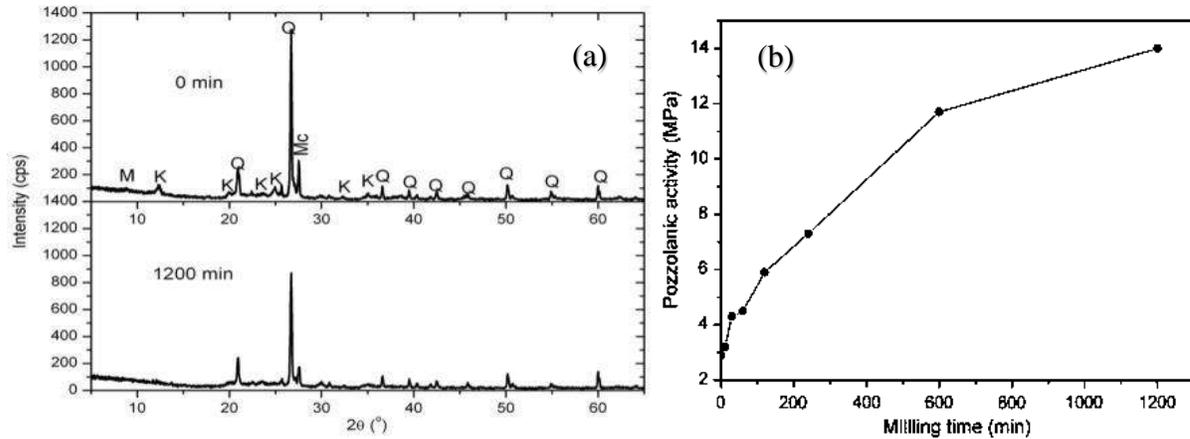


Figura 2.7 (a) Cambios estructurales en las arcillas que induce y (b) mayor actividad puzolánica [71].

Molnár y col. [10] investigaron el efecto de la activación mecánica de las cenizas volante con el uso de un molino de bolas con agitación. Se observó en el microscopio electrónico de transmisión que las partículas de ceniza tienen una morfología reticular. Con un aumento de tiempo en la molienda, la forma de la partícula se redondea a nivel submicrónico. Donde la mayoría de las partículas son amorfas. En la Figura 2.8 se muestra un halo de amorfización en la partícula después de 60 minutos de molienda.

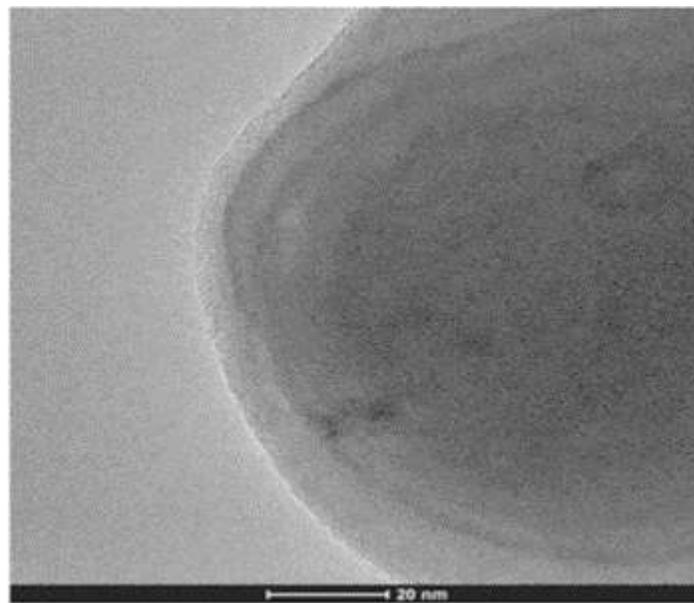


Figura 2.8 Imagen de TEM de partículas de ceniza volante MA después de 60 min de molienda [10].

Funk y col. [72] desarrollaron un concreto de alto rendimiento (FuturBeton), que es de gran interés ecológico y económico que proporciona una alta resistencia y durabilidad gracias a la escoria de alto horno de granulado molido (GGBS) activada a escala nanométrica en molino Simoloyer. En la Figura 2.9 se muestra un incremento en la resistencia a la compresión del FuturBeton incluso a edades avanzadas.

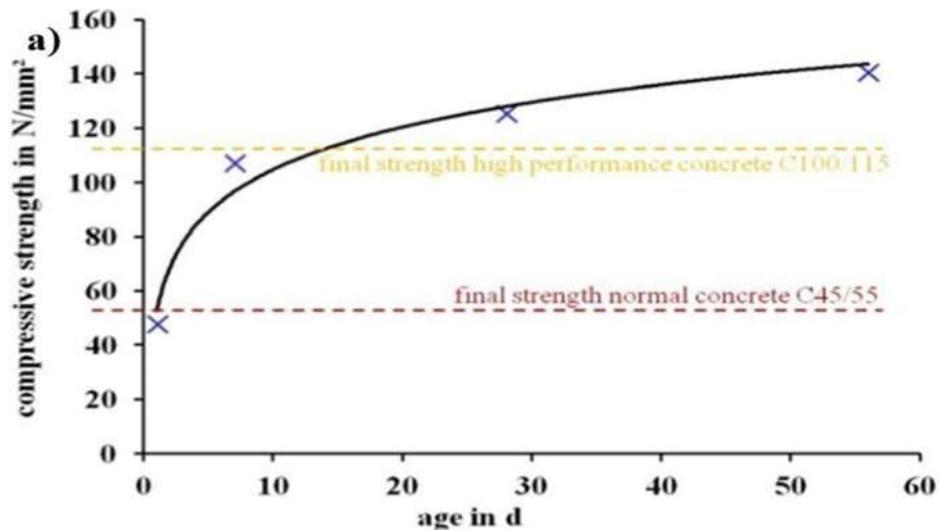


Figura 2.9 Desarrollo de la resistencia a la compresión de FuturBeton [68].

Bouaziz y col. [73] estudiaron la eficiencia de un molino de bolas planetario sobre un molino de bolas convencional, donde la molienda de alta energía dio lugar a un efecto directo en la reacción puzolánica de las pastas de cemento a base de escoria, mostrando un incremento en la resistencia a la compresión y menor presencia de CH (también llamado portlandita), esto se puede observar en la Figura 2.10.

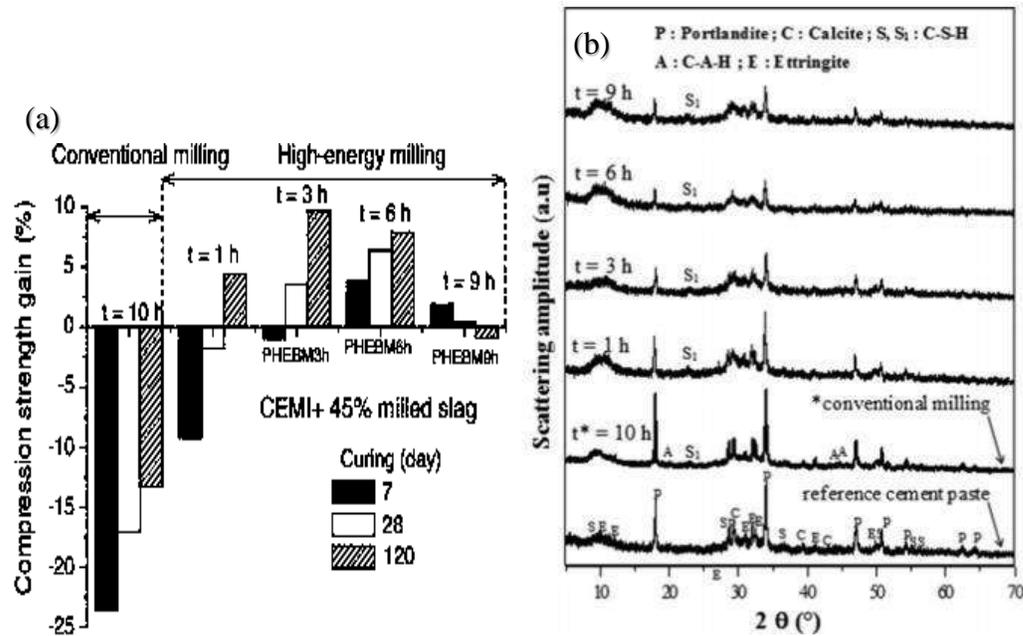


Figura 2.10 a) Ganancias en la resistencia a la compresión y b) patrones de DRX en función al tiempo de molienda

2.8 Desechos de vidrio en la construcción

Los desechos de vidrio han sido utilizados como una alternativa para reducir las emisiones de CO_2 y los volúmenes de residuos de estos mismos. Se han desarrollado compósitos reemplazando agregado fino por desecho de vidrio fino [74- 78], así mismo, el desecho de vidrio en polvo ha sido sustituido parcialmente por cemento Portland [79-84]. Las primeras investigaciones llevadas a cabo con el uso de desechos de vidrio fueron en la década de 1960 como un remplazo de agregado fino [85] pero fue hasta 1973 cuando el vidrio fue utilizado como un material puzolánico sustituto del cemento Portland [86].

Estudios han mostrado que cuando el vidrio es utilizado como agregado fino en lugar de arena, este puede causar expansión en los especímenes, se ha observado que los morteros que contienen vidrio blanco triturado se expanden significativamente más que los que están constituidos por vidrio triturado de color verde o café, mientras que el vidrio café expande menos que el verde. Sin embargo, estos efectos expansivos a causa del vidrio no se presentan cuando el agregado tiene partículas hasta de $100\ \mu\text{m}$ [12].

Por otro lado, cuando el vidrio ha sido utilizado como remplazo en grandes volúmenes por el cemento Portland los resultados no han sido satisfactorios en la resistencia a la compresión, no obstante a 90 días se han logrado mejoras en los especímenes debido a la actividad puzolánica del vidrio. En una investigación realizada por Shao y col. [79] sustituyeron un 30% de cemento Portland por desecho de vidrio como en tres distintos tamaños de partículas (150 μm , 75 μm y 38 μm). Las pruebas mostraron un decremento en la resistencia al compararlo con el concreto de control a 3, 7, 28 y 90 días a excepción del concreto que contenía vidrio con tamaños de partícula de 38 μm donde se obtuvieron ganancias de un 8% a 90 días. Por otra parte, Majeed [83] estudio el efecto de la sustitución del desecho de polvo de vidrio por cemento, el desecho de vidrio fue convertido a micro polvo y después mezclado con el cemento en proporciones de 0%, 5%, 10% y 15% para fabricar morteros de cemento Portland con un proceso de curado de 7 y 28 días. La resistencia a la compresión mostró un aumento con la adición de 5% y 10% del polvo de vidrio atribuyéndosele a la reducción de poros provocada por la adición, sin embargo, con un 15% de adición se mostraron decrementos en la resistencia. Majeed relaciona esta reducción en la resistencia a la segregación generada en la mezcla.

Recientemente el vidrio ha sido implementado como un material activado alcalinamente para la fabricación de cementos alcalinos en presencia de otros precursores como ceniza volante, escoria de alto horno y metacaolín. En un análisis particular del vidrio como un único precursor los estudios son escasos. Se han logrado alcanzar resistencias a la compresión de 40-90 MPa a un día de curado bajo condiciones de temperatura [45,46]. Donde no se observó la presencia de geles tipo C-S-H, C-A-S-H y (C,N)-A-S-H debido al bajo contenido de Ca y Al.

2.9 Discusión general del estado del arte

Los materiales activados alcalinamente son una alternativa para sustituir el uso de materiales base cemento Portland. Recientemente se ha reportado que mediante la fabricación de cementos activados alcalinamente se han logrado reducir las emisiones de dióxido de carbono hasta un 60% menos que las pastas de cemento Portland [87].

Distintos activadores alcalinos y combinaciones entre estos han sido implementados para la elaboración de cementos alcalinos. Los estudios han mostrado una mayor eficiencia con el uso de silicatos alcalinos. Sin embargo, el silicato de sodio podría definirse como un endurecedor, más que un activador, esto debido a la inclusión de silicato en la solución, lo que promueve una mayor formación de geles tipo C-A-S-H y/o N-A-S-H de acuerdo al sistema de los materiales primarios. Por otro lado, los desechos de vidrio han sido implementados como un tipo de activador alternativo al silicato de sodio para reducir los costos y contaminación que se produce de la fabricación de éste. Puertas y Torres-Carrasco [88] estudiaron el efecto en la resistencia a la compresión de tres tipos de activadores en morteros a base de escoria de alto horno, los cuales fueron: carbonato de sodio/ hidróxido de sodio (C/N), C/N + desecho de vidrio (con diferentes cantidades de vidrio) y silicato de sodio (WG). Como se muestra en la Figura 2.11 que la resistencia a la compresión es menor cuando se utiliza un carbonato de sodio, contrario a los otros activadores, esto por la concentración de SiO_2 como se mencionó anteriormente. Por esta razón, en esta investigación el desecho de vidrio es considerado como un aditivo alcalinizado y no un activador alternativo sobre el cemento Portland, es decir, la activación es llevada a cabo en el desecho de vidrio, con el fin de formar más productos de reacción tipo C-S-H. De acuerdo a Puertas y Torres [88] los desechos de vidrio que son sometidos a agitación en una solución de $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ tiene una mayor disolución.

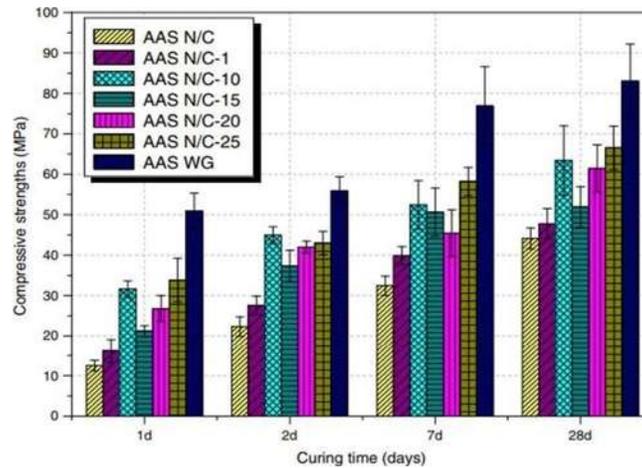


Figura 2.11 Resistencia a la compresión de la escoria activada alcalinamente con diferentes activadores [88].

También, en esta investigación se pretenden activar mecánicamente desechos de vidrio, siendo sometidos a una mayor energía de molienda con mayores relaciones bola/muestra en un molino de bolas planetario, buscando una nano activación como la obtenida por Funk y col. [72] mediante el incremento de la finura y un desorden estructural del material. El vidrio al ser un material frágil facilita los procesos de molienda, ya que al no ser dúctil este no tiende a soldarse. Al ser el desecho de vidrio un material rico en sílice reactiva se le considera un material puzolánico y que de lograr un mayor refinamiento y amorfización del vidrio indiscutiblemente se obtienen polvos más reactivos.

CAPÍTULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

La composición química de los materiales anhidros fue analizada mediante fluorescencia de rayos X. Mediante experimentación y fabricación de mezclas de microconcreto se determinaron las relaciones óptimas de adición de desechos de vidrio activado (mecánicamente o químicamente) en 0.5%, 0.75% y 1% con respecto al peso del cemento, así mismo, la eficiencia de la activación mecánica fue comparada con la activación química, esto mediante la resistencia a la compresión. En la Figura 3.1 se muestra un esquema general de la metodología de la investigación

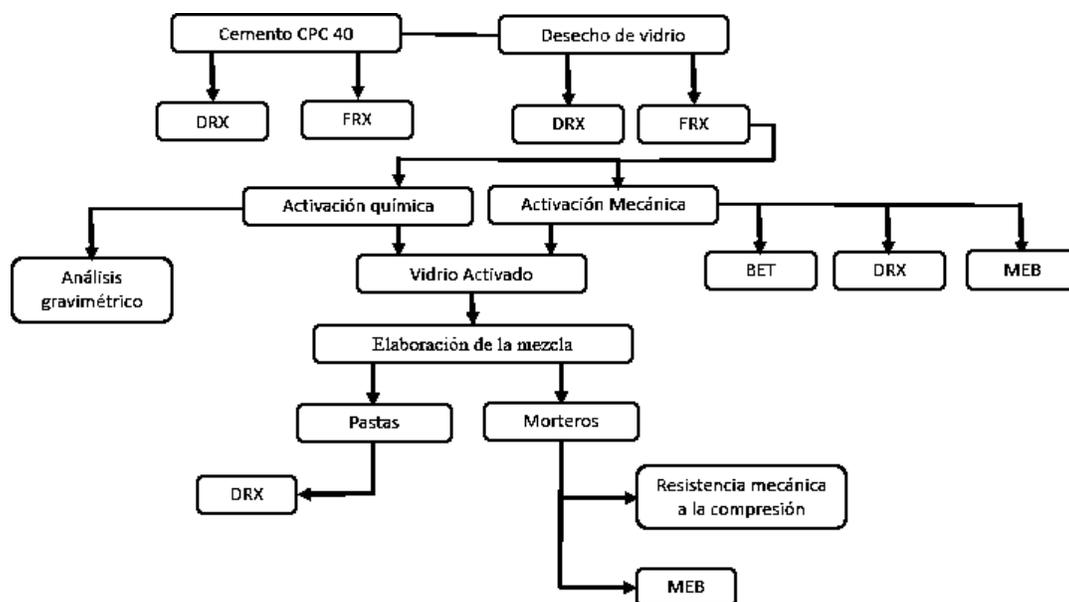


Figura 3.1 Esquema general de la metodología experimental.

3.1 Materiales

Esta investigación está enfocada al uso de morteros de cemento Portland. Para la fabricación de los morteros de prueba se utilizaron los siguientes materiales:

1. Cemento: se utilizó un cemento Portland compuesto CPC 40 de marca Mexicana que cumple con la norma NMX-C-414-0NNCCE [89]. Este tipo de cemento es comparable con el cemento Portland compuesto CEM II / B-M de acuerdo con la norma europea EN197-1 [90].
2. Arena: El agregado fino utilizado fue una arena sílica de media (20/30) marca sicka.
3. Vidrio: Se reciclaron botellas color café ya que de acuerdo a la literatura provocan un menor grado de expansión. Estas botellas eran usadas para almacenar bebidas.
4. Agua destilada.

3.2 Composición química de los materiales anhídridos

La composición química del cemento y los desechos de vidrio se analizaron durante un periodo de 7 minutos mediante fluorescencia de rayos X en un equipo modelo S8 Tiger marca Bruker.

3.3 Molienda mecánica

La molienda mecánica se llevó a cabo en un molino de bolas planetario marca Retsch modelo PM 100 (ver Figura 3.2), donde se generarán fenómenos de impacto y fricción debido a una fuerza centrífuga. Los desechos de vidrio obtenidos de envases de bebidas se molieron durante 10 horas a una velocidad de 250 rpm, en una relación bola/muestra 3:1 (se utilizaron medios de molienda con diámetros de 1/2" y 5/8", relación 2:1, respectivamente) y se utilizó 1.5 ml alcohol isopropílico como agente controlador de proceso, estos parámetros se establecieron para lograr tamaños de partículas micrométricos y promover posteriormente una mayor activación. Durante el proceso de molienda el equipo se detuvo cada 1 hora durante un lapso de 5 minutos para evitar el sobrecalentamiento del equipo. Los polvos obtenidos de esta molienda se consideraron como polvos control, para llevar a cabo la activación del vidrio con el fin de tener una base comparativa entre el efecto de la activación

química y mecánica (mayor energía de molienda) sobre la resistencia a la compresión.



Figura 3.2 Molino de bolas planetario
marca Retsch modelo PM 100.

3.3.1 Activación mecánica

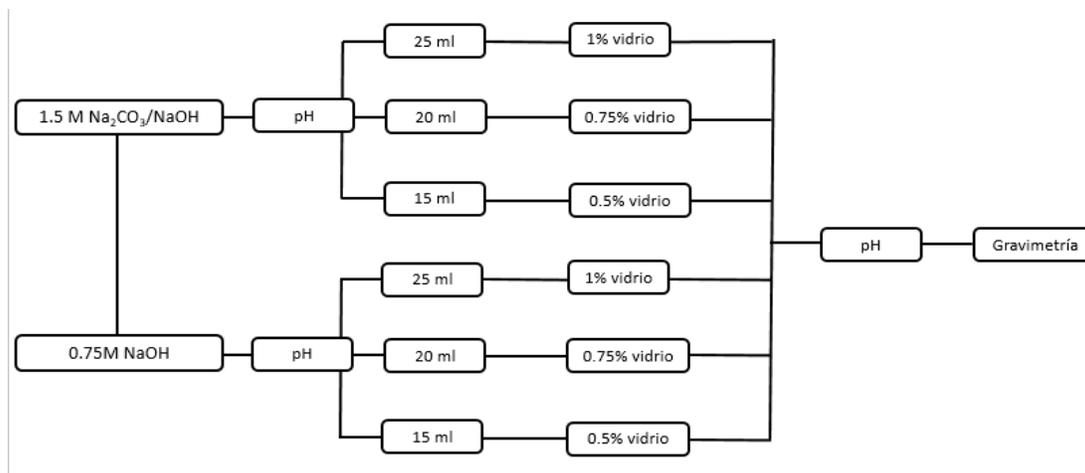
La activación mecánica (AM) se llevó a cabo mediante un diseño factorial 2^k , donde el 2 representa los niveles de intensidad y k el número de factores (en este caso 2) por ejemplo A^* y B^* . Se consideraron dos factores que influyen significativamente en el proceso de molienda: Factor A^* : relación bola/muestra (b/s), Factor B^* : tiempo de molienda en horas (h). En este proceso experimental, dos niveles de intensidad, alto (+) y bajo (-) fueron asignados a cada factor. El diseño se muestra en la Tabla 3.1. La muestra post molienda con mayor área superficial y/o menor tamaño de partícula fue adicionado en 0.5%, 0.75%, 1% (respecto al peso del cemento) a los morteros de prueba. Para este proceso de molienda se utilizaron medios de molienda de 1/4", 1/2" y 5/8" en relación 1:5:3 y 2% de ácido esteárico (respecto al peso del desecho de vidrio) como agente controlador de proceso. El molino se detuvo cada 30 minutos durante un lapso de 10 minutos esto para evitar el sobrecalentamiento del vial.

Tabla 3.1 Matriz de diseño experimental 2² del proceso de activación mecánica

Peso muestra (g)	Código de muestra	A* b/m	B* Tiempo (h)	Velocidad (rpm)
50	AM1	6/1 (-)	2 (+)	500
50	AM2	10/1 (+)	2 (+)	500
50	AM3	6/1 (-)	1 (-)	500
50	AM4	10/1 (+)	1 (-)	500

3.4 Activación química

Para la activación química se preparó una disolución alcalina de 1.5 M Na₂CO₃/NaOH (C/N) en proporción 1:1 molar y se comparó con el activador 0.75 M NaOH (N). El vidrio activado químicamente se adicionó al microconcreto en porcentajes de vidrio de 0.5%, 0.75%, 1% (respecto al peso total del cemento) en soluciones alcalinas de 15 ml, 20 ml y 25 ml, respectivamente. Las disoluciones en el medio alcalino fueron sometidas a agitación a temperatura ambiente, el tiempo de agitación se llevó a cabo durante 1 hora y 2 horas. Para el estudio de la eficiencia en la disolución del vidrio se llevó a cabo un análisis gravimétrico, esto permitió determinar la cantidad de vidrio y con ello también el porcentaje de SiO₂ que se disolvió. El análisis se llevó a cabo filtrando la disolución por una membrana de Whatman y posteriormente se pesó el material retenido en la membrana y por diferencia de peso se determinó la cantidad de vidrio disuelto. Por otro lado, el pH de las disoluciones fue monitoreado en un equipo marca conductronic modelo PC18, esto para determinar si el pH de la disolución influye en la resistencia de los morteros. En la Figura 3.3 se muestra un diagrama del proceso de activación química.



3.3 Proceso de activación química.

3.5 Composición de los microconcretos o morteros

Se fabricaron mezclas con una relación agua-cemento de 0.63 y una relación arena-cemento de 2.75. Estos fueron curados en agua a temperatura ambiente. Para el estudio de las propiedades mecánicas se elaboraron microconcretos constituidos de cemento CPC 40, arena y agua, a éstos se les adicionó desechos de vidrio activado mecánicamente (AM), activado con 1.5 M $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ (C/N) y/o 0.75M NaOH (N), en porcentajes de 0.5%, 0.75%, 1% respecto al peso del cemento. Del agua total considerada para la elaboración de las mezclas fue utilizada un porcentaje de agua para la para la preparación de las soluciones alcalinas

Tabla 3.2 Composición de los morteros de cemento Portland.

Código de mezcla	Vidrio (%)	Vidrio (g)	1.5 M $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$	0.75 M NaOH	Relación agua cemento (a/c)
CPC-CONTROL	0	0	0	0	0.635
CPC-AM3	0.5	3.7	0	0	0.635
CPC-AM5	0.75	5.5	0	0	0.635
CPC-AM7	1	7.4	0	0	0.635
CPC-C/N3	0.5	3.7	15	0	0.614
CPC-C/N5	0.75	5.5	20	0	0.608
CPC-C/N7	1	7.4	25	0	0.601
CPC-N3	0.5	3.7	0	25	0.614
CPC-N5	0.75	5.55	0	20	0.608
CPC-N7	1	7.4	0	25	0.601

3.6 Resistencia a la compresión

La resistencia mecánica a la compresión de los morteros se realizó de acuerdo al método de prueba ASTM C109/C109M-16a [91]. El equipo que se utilizó para los ensayos a compresión fue una prensa de 120 toneladas marca ELVEC modelo E 659-2 (ver Figura 3.4a). Para esta prueba se fabricaron probetas con dimensiones de 5 x 5 x 5 cm de longitud, alto y ancho, respectivamente, de acuerdo a la ASTM C109/C109M-16a. Los morteros de prueba fueron curados en agua a temperatura ambiente (Figura 3.4b) y ensayados a una tiempo de curado de 3, 8 y 28 días.



Figura 3.4 a) Prensa Hidráulica modelo E 659-2 marca ELVEC y b) morteros curados en agua a temperatura ambiente

3.7 Microscopía electrónica de barrido

Se obtuvieron imágenes MEB usando una microscopio electrónico de barrido en un equipo JEOL JSM 7600F y se realizó una distribución de tamaño de partícula de los polvos obtenidos por la molienda mediante el análisis de imágenes MEB a través de un software denominado Lince, se recolectaron los datos y se vaciaron en una hoja de cálculo para el análisis estadístico y el desarrollo de gráficas representativas.

Así mismo, las probetas utilizadas para los ensayos a compresión fueron fracturadas para obtener una muestra representativa para el estudio de su microestructura. Dichas muestras fueron fijadas por inmersión en alcohol isopropílico hasta el día de prueba. Mediante el análisis de imágenes MEB se estudió la morfología de los productos de reacción. Se realizó un análisis químico semicuantitativo mediante espectroscopía por dispersión de energía de rayos X, para evaluar de forma cualitativa la composición química elemental de los diferentes productos de hidratación.

3.8 Difracción de rayos X

Por medio de DRX se caracterizó el cemento CPC 40 donde se identificaron sus principales fases a través de los patrones de difracción obtenidos. Los difractogramas de la fase amorfa fueron comparados entre sí con el fin de determinar el grado de amorfización con los diferentes procesos de molienda. El equipo utilizado fue un difractómetro marca Bruker D8 Advance (ver Figura 3.5).



Figura 3.5 Difractómetro BRUKER D8 ADVANCE
(Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, UMSNH).

7.9 Área superficial específica BET

Se determinó el área superficial específica mediante el método BET, empleando un analizador Quantasorb Jr. (QUANTACHROME CORP.), Este proceso se lleva a cabo a partir de medir la fisisorción que involucra enfriar la superficie del polvo a analizar utilizando nitrógeno líquido y generando una adsorción, después se revierte este proceso provocando una desorción. La adsorción de moléculas de nitrógeno permite el cálculo de la extensión de la superficie y el tamaño de poros, considerando el área ocupada por estas mismas moléculas.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Es sabido que el uso de materiales con gran contenido de sílice amorfa tiende a incrementar las propiedades mecánicas de los morteros. En esta investigación los resultados obtenidos muestran que al adicionar 0.5%, 0.75% y 1% de desecho de vidrio activado (química o mecánicamente) a morteros de base cemento Portland se mejora la resistencia a la compresión a edades tempranas y de 28 días de prueba. Cuando el vidrio es activado mecánicamente y adicionado a los morteros de prueba, estos mostraron una fuerte actividad puzolánica, por otro lado, la activación química sobre los desecho de vidrio de igual manera promueven una reacción puzolánica, sin embargo, se observó que ha mayor concentración alcalina las mejoras en la resistencia decrecía, así como, presencia de carbonatos de calcio por la inclusión de carbonato sódico.

4.1 Composición química y mineralógica de los materiales anhídridos

El análisis químico de los materiales por fluorescencia de rayos X (ver Tabla 4.1) presentó un alto contenido de CaO en el Cemento CPC 40, no así en los desechos de vidrio que poseen un menor contenido de CaO, por esta razón, es que el vidrio por sí mismo es incapaz de formar un gel C-S-H. Sin embargo, el contenido de CaO que presenta el desecho de vidrio no es común en los vidrios comerciales que generalmente tienen menos del 10% [92]. Por otro lado, el SiO₂ se encuentra en mayor cantidad en los desechos de vidrio, contrario a lo que se observa en el análisis químico del cemento, esto es positivo, ya que para promover una reacción puzolánica es importante que el material a adicionar contenga una gran cantidad de SiO₂, ya que esta reacciona con el Ca(OH)₂ obtenido de la hidratación del cemento y da paso a la precipitación de un gel C-S-H secundario. Es por eso que los desechos de vidrio se pueden considerar una alternativa para buscar mejoras en los cementos. Por otro lado, el contenido de Al₂O₃ en el vidrio es bajo, sugiere baja probabilidad de formación de un gel tipo C-A-S-H o N-A-S-H [45,46].

En Tabla 4.1 Composición química del cemento CPC 40 y el desecho de vidrio obtenida a través del estudio de Fluorescencia de Rayos X.

Material	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O	NaO	MgO	P ₂ O ₅	TiO ₂	MnO
CPC 40	73.3	12.7	5.16	2.77	2.48	1.24	-	0.92	0.47	0.28	0.17
Vidrio	20	70.2	1.62	-	1.19	1.15	4.73	-	0.83	0.15	-

En la Figura 4.1 se muestra el patrón de difracción de rayos X del cemento CPCP 40. Las fases presentes fueron: (celita) aluminato tricálcico C₃A (C), (alita) silicato tricálcico C₃S (A), (belita) silicato dicálcico C₂S (B), (calcita) carbonato cálcico CaCO₃ (D), (yeso) sulfato cálcico CaSO₄ (S) y aluminoferrita tetracálcica C₄AF (F), coincidiendo los picos característicos de cada fase con lo reportado por Stutzman PE y col. [93].

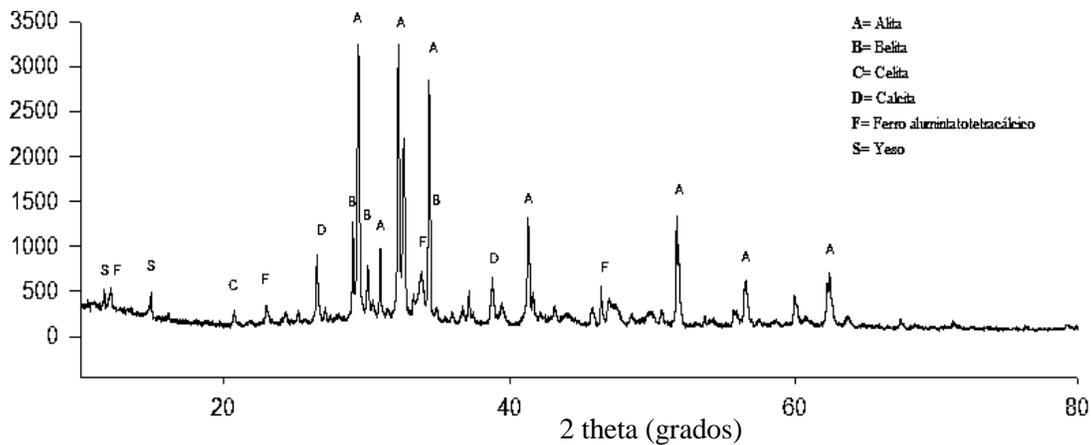


Figura 4.1 Patrón DRX del cemento CPC 40 y sus principales fases. Las tarjetas de indexación de las fases más importantes utilizadas son: Belita, Alita (49-1673), Yeso (45-0157), Calcita (05-0586) Y se indexaron con el software JADE.

El vidrio presenta una banda amorfa (ver Figura 4.2), el ancho de esta banda se encuentra en los rangos 15-40° de 2θ asignada a la fase amorfa [94,95].

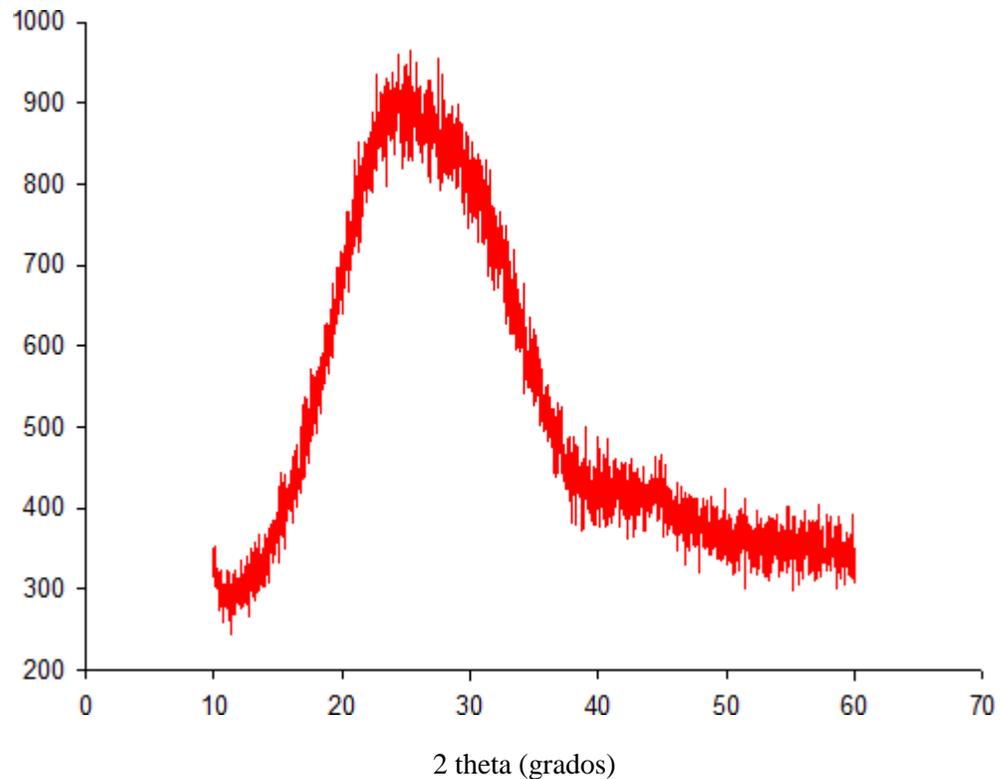


Figura 4.2 Patrón de difracción del desecho de vidrio.

4.2 Molienda mecánica

Para la distribución de tamaño de partícula se midieron un total de 1000 partículas por medio del análisis de imágenes MEB con un software llamado Lince (ver Figura 4.3). Al someter a 10 horas de molienda en una relación bolas/muestra 3 a 1 al desecho de vidrio, se obtuvo un tamaño de partícula promedio (TPP) de $1.6 \mu\text{m}$, por su parte en el estudio realizado al cemento CPC 40 presento un TPP de $13.45 \mu\text{m}$ y se pudo observar que el cemento tiene una distribución de partícula multimodal con respecto al desecho de vidrio (ver Figura 4.4), esto está relacionado al tamaño de las bolas utilizado en el proceso de molienda de cada material, seha observado en estudios que el no utilizar tamaños de bolas lo suficientemente grandes parafracturar de manera eficiente las partículas de mayor diámetro del material, los polvos obtenidos muestran una distribución de partícula multimodal [96-97]. Mediante el análisis de área superficial especifica por método BET el estudio arrojó una mayor área superficial para el vidrio molido como se muestra en la Tabla 4.2.

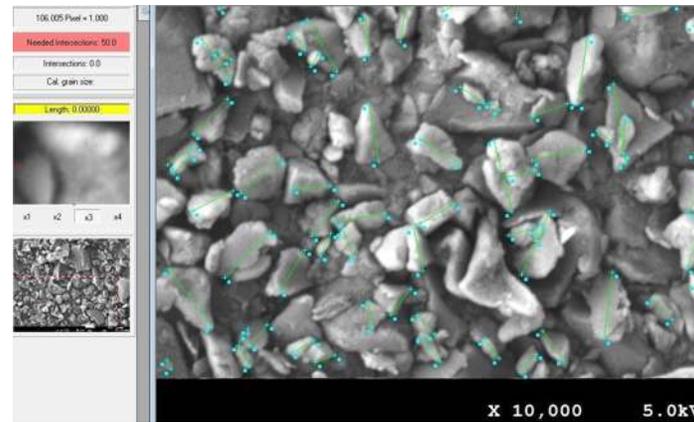


Figura 4.3 Imagen de MEB de la muestra de control analizada en el software LINC.

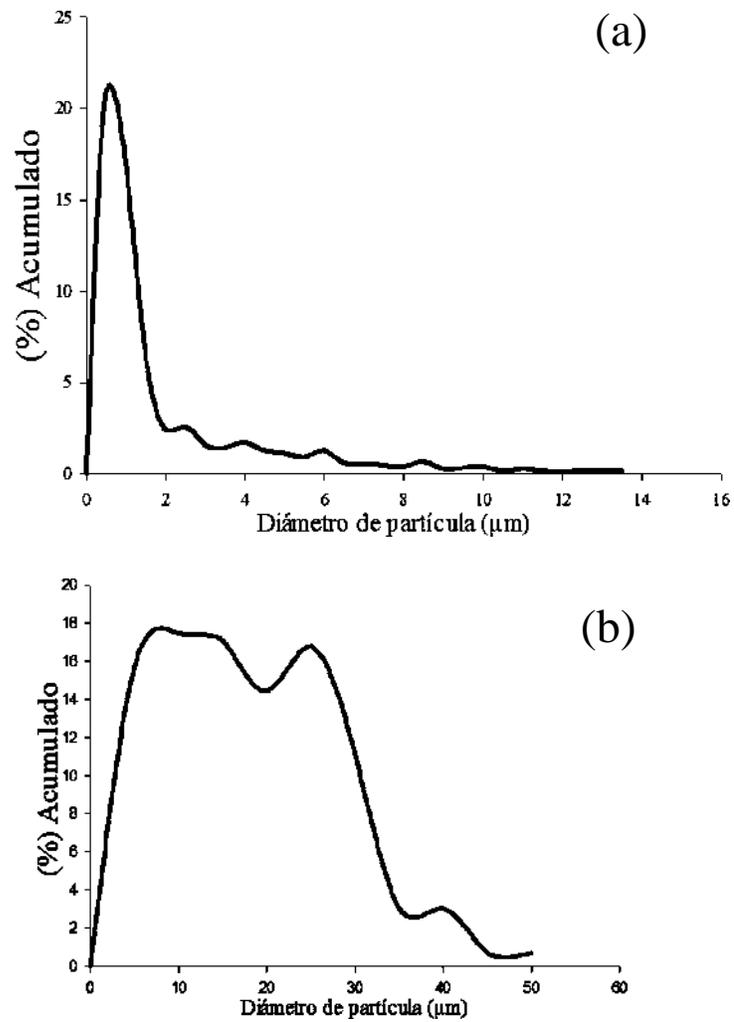


Figura 4.4 Distribución de tamaño de partícula del vidrio después de 10 horas de molienda (a) y cemento (b).

También, es necesario que los materiales utilizados como adición tengan un tamaño de partícula menor al cemento para asegurar una reacción puzolánica [94]. Para que ocurra una reacción puzolánica el material debe tener 4 principales características, en primer lugar su composición química, debe ser un material silíceo o silicoaluminoso, en segundo lugar su textura, en cuanto a la porosidad y el área superficial, en tercer lugar; la estructura, ya sea amorfa o cristalina y en cuarto lugar su reactividad que se determina con los primeros tres puntos mencionados. Mencionado esto, el material de partida promete tener influencia sobre la resistencia de los morteros de prueba ya que tiene un alto contenido de silíceo, este también es amorfo y posee una finura considerable para obtener una reacción puzolánica.

Tabla 4.2 Comparación del TPP con el área superficial específica entre el CPC40 y los polvos de vidrio (control).

Muestra	BET (m ² /g)	TPP (μm)
CPC 40	1.718	13.45 (2.73)*
Vidrio	3.188	1.6 (2.37)*

(Desviación estándar)*

4.2.1 Activación mecánica

En la Tabla 4.3 se resumen los resultados de las mediciones de área superficial para las muestras de vidrio activadas mecánicamente. Se puede observar que los parámetros establecidos para AM2 promovieron un área superficial específica mayor con respecto a la muestra de control y las muestras molidas a 500 rpm. A Partir de estos resultados se realizó un estudio de tamaño de partícula para AM2 y se examinó la posible presencia de aglomeraciones. En la figura 4.5 una micrografía obtenida por MEB refleja de forma cualitativa un incremento en la finura en AM2 con respecto a los polvos de control y también la ausencia de aglomeración de partículas. Por otro lado, los resultados del análisis estadístico a partir de imágenes MEB (Figura 4.6) mostraron un incremento substancial en la finura lo cual concuerda con los resultados presentados en el estudio BET.

Tabla 4.3. Área superficial específica de los polvos de vidrio activados mecánicamente.

Muestra	BET (m ² /g)
Vidrio	3.188
AM1	4.313
AM2	8.446
AM3	3.439
AM4	4.878

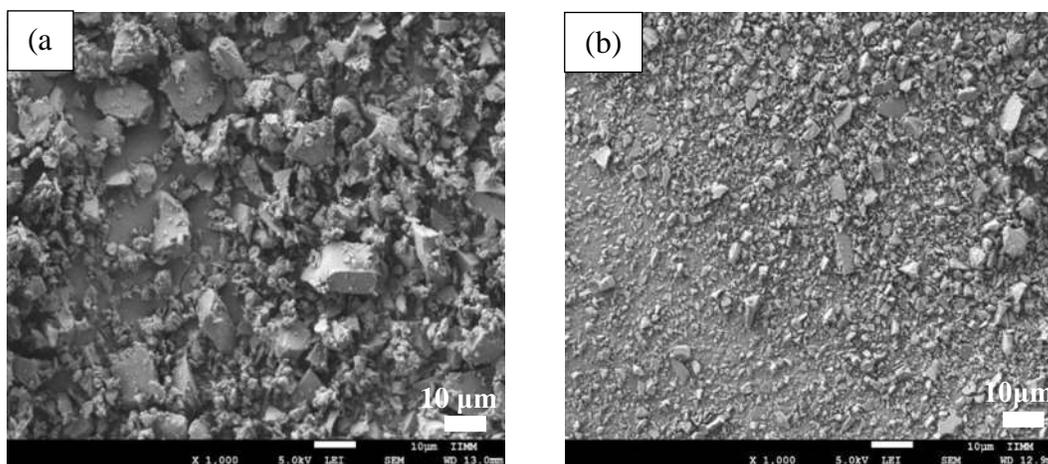


Figura 4.5 (a) Muestra de control y (b) muestra AM2 después de 2 horas de molienda.

El resultado del análisis estadístico de distribución de tamaño de partícula realizado mediante imágenes MEB y el software LINCÉ mostrado en la Figura 4.6 presenta la distribución del tamaño de partícula de AM2 y la muestra control. Se pueden observar curvas estrechas para las dos muestras en el rango de 0.2 µm y 2 µm. Sin embargo, AM2 muestra una curva más espigada, lo que refleja un aumento en el volumen en ese rango de tamaños de partícula y con tamaños máximos de 4 µm con un volumen acumulado del 0.13%. Esto repercutió en la disminución del TPP que fue de 1.6 µm hasta 0.5 µm (0.47)*, teniendo la muestra de control aproximadamente un TPP 3 veces mayor al presentado para los polvos AM2. Esto muestra el efecto de la relación bola-muestra sobre los polvos, que al aumentar la relación se promovió un refinamiento de los polvos.

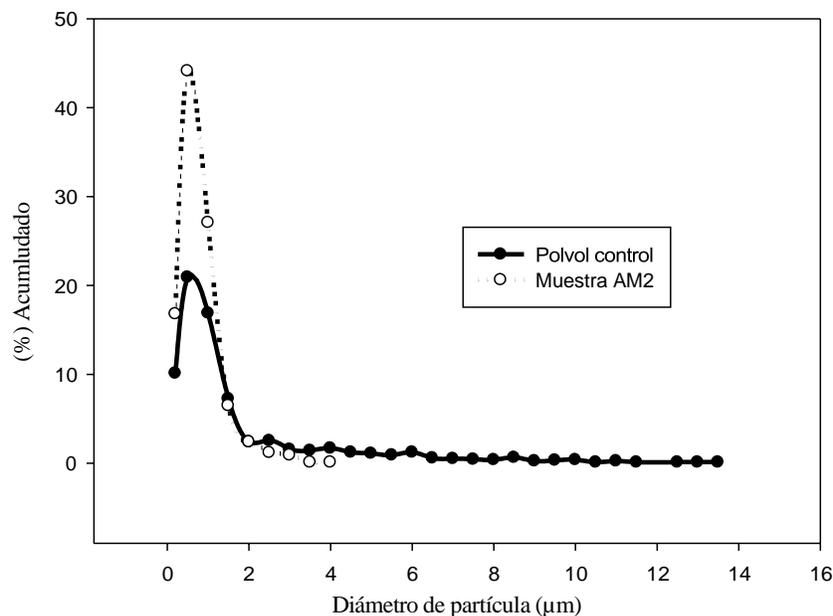


Figura 4.6 Distribución de tamaño de AM2 y muestra de control.

Así mismo, esto indica que no existió evidente reducción de tamaño de partícula para AM2 si no solo un refinamiento como se comentó anteriormente, aunque se lograron observar partículas de tamaño nanométrico, éstas no se encuentran en gran volumen y son difíciles de encontrar (ver Figura 4.7), al igual que partículas de este tamaño son encontrados en los polvos control. Llevar a cabo un aumento en el tiempo de molienda de acuerdo a los resultados mostrados anteriormente sugieren la posibilidad de que el límite máximo de conminución del desecho de vidrio se encuentra en el rango submicrométrico. Por consiguiente, al no promover más la reducción de tamaño de partícula, la energía suministrada por la molienda vuelve a las partículas más pequeñas dúctiles o más blandas [98]. Ya se ha observado en partículas frágiles que al lograr ablandarlas estas se incrustan en las que son más duras [99].

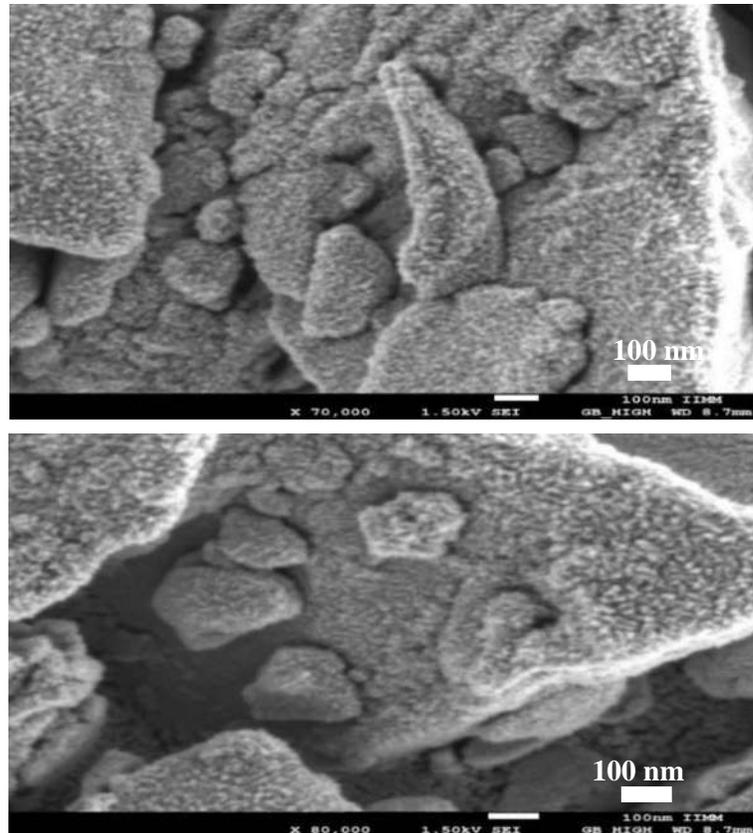


Figura 4.7 Imágenes MEB de partículas de tamaño nanométrico aglomeradas en los polvos AM2.

La presencia de partículas tipo hojuelas que poseen espesores nanométrico podría presentar el fenómeno ya discutido. Ya que en algunos casos aislados estas formas muestran aparentemente un grado de ductilidad (ver Figura 4.8), lo que podría volverlas propensas a soldarse sobre partículas de mayor tamaño con parámetros de molienda más agresivos y debido también a la incremento de la temperatura en el vial.

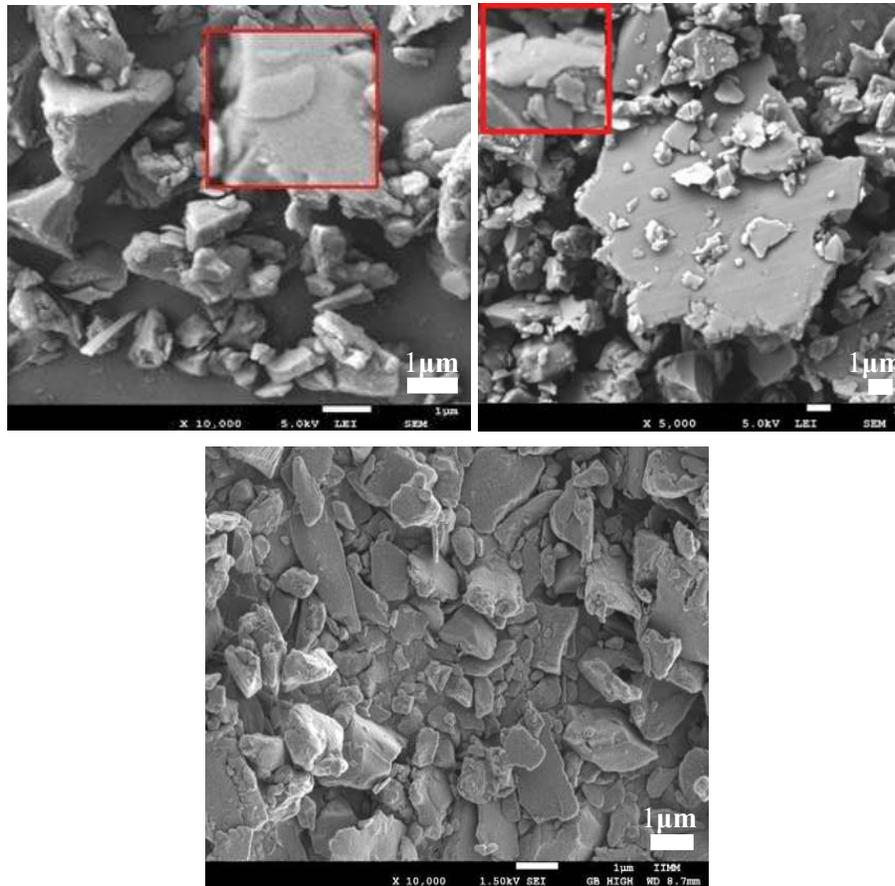


Figura 4.8 Partículas tipo hojuelas con espesores nanométricos de polvos AM2.

Por otro lado, los estudios de DRX mostraron que el tiempo de molienda no influyó en un grado mayor de amorfización, sino, solamente en el refinamiento de las muestras. Los polvos AM2 y AM4 muestran una banda con mayor intensidad, lo cual indica un incremento en la fase amorfa (ver Figura 4.9), el ancho de estas bandas o jorobas se encuentran en los rangos $15-40^\circ$ de 2θ asignada a la fase amorfa [94,95]. Estos resultados sugieren que una mayor relación bola-muestra conduce a una mayor colisión bola-polvo-bola al haber más medios de molienda en el vial, generando así, mayor desorden atómico, es posible lograr un mayor grado de amorfización con parámetros más agresivos a los fijados en esta investigación, sin embargo, como se comentó anteriormente esto también podría afectar la finura de los polvos provocando aglomeraciones y en el peor de los casos recristalización. Los resultados presentados como son el incremento en el área superficial específica y un grado mayor de amorfización en el material aseguran una reactividad mayor de los polvos en comparación con la muestra de control. Cumpliendo con la meta científica establecida.

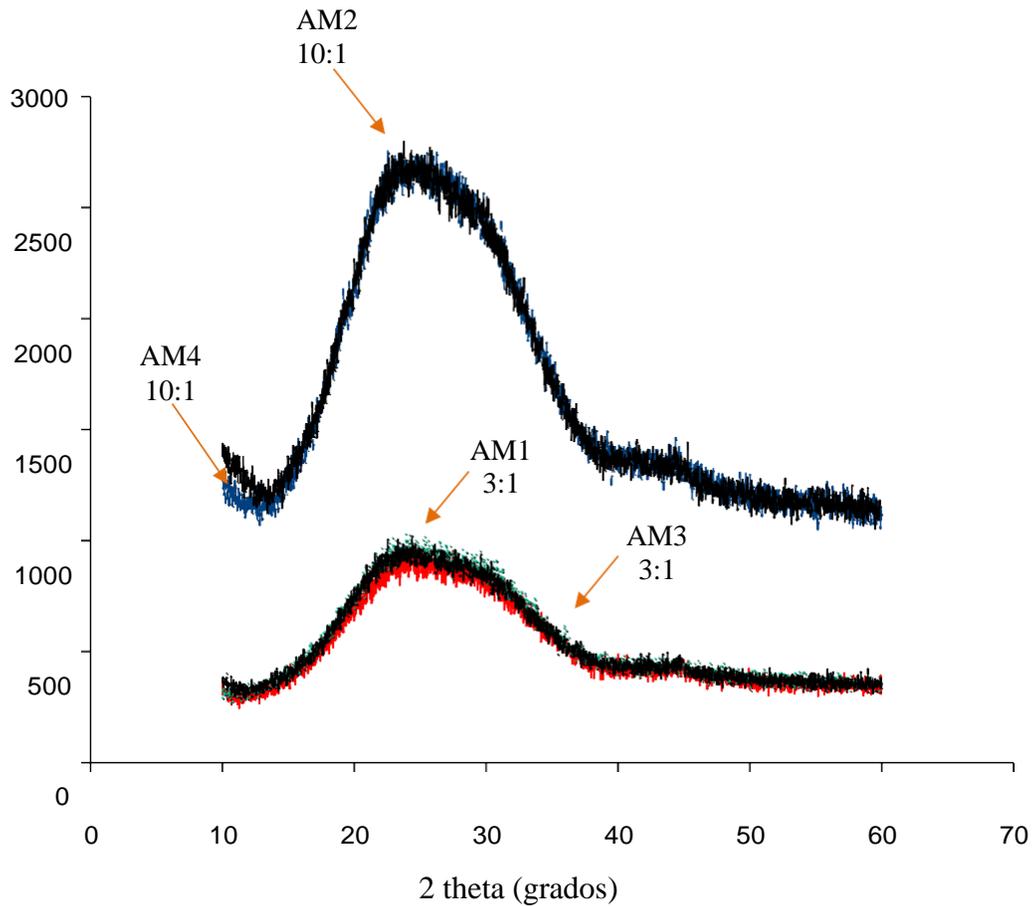


Figura 4.9 Diffractogramas de los polvos de desecho de vidrio obtenidos a 500 rpm comparados con la muestra de control representada en color rojo.

4.3 Activación alcalina

Se activaron alcalinamente los polvos con un TPP de 1 μm mediante una mezcla de 1.5 M $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ que fue comparada con la solución de 0.75 M de NaOH. Durante 1 y 2 horas se sometieron a agitación porcentajes de desecho de vidrio del 0.5%, 0.75% y 1% (respecto al peso del cemento). Se evaluó el pH al concluir los tiempos de agitación y posteriormente se llevaron a cabo estudios de gravimetría.

4.3.1 pH de las disoluciones y estudios de gravimetría

En el proceso de activación alcalina se estudió la disolución del desecho de vidrio a través de gravimetría donde un total de 24 muestras fueron analizadas y el pH de las disoluciones fue determinado mediante un pH-metro.

El estudio del pH de las soluciones mostró que para 0.75M NaOH el pH fue de 13.15 y para 1.5 M Na₂CO₃/NaOH fue un pH de 13.25, lo cual es congruente debido a la mayor concentración de álcalis.

Los estudios de gravimetría mostraron que la solución 0.75M NaOH generó más disolución en el vidrio con respecto al activador 1.5M Na₂CO₃/NaOH (C/N). Con ambos activadores se pudo observar que al tratar 3.7 y 5.55 gramos de vidrio no se generó una gran diferencia en el porcentaje disuelto de vidrio como se puede observar en la Tabla 4.4. Con 7.4 gramos en 1.5M Na₂CO₃/NaOH a 1 hora y 2 horas de agitación se logró disolver 5.67% y 6.48, respectivamente y con el activador 0.75M NaOH a 1 y 2 horas fue de 7.29% y 7.56%, respectivamente, presentando una mayor disolución en el vidrio, esto también puede ser debido a la presencia de más solución (25 ml) que mejora la agitación de la disolución.

Por otro lado, si bien no se puede determinar por gravimetría cuanta cantidad de SiO₂ soluble, la literatura reportada indica que la solución Na₂CO₃/NaOH es más efectiva para obtener SiO₂ soluble [11,100, 101]. Por esta razón, disminuye más el pH en el activador Na₂CO₃/NaOH (se muestra en la Tabla 4.4), ya que al haber más SiO₂ soluble la concentración de iones [OH⁻] decae, es decir, el pH de la disolución disminuye [101]. Torres y Puertas [11] sugieren que el Na₂CO₃ tiene un efecto tampón sobre la disolución, ayudando a que el pH se mantenga cercanamente constante. Sin embargo no hay aun estudios específicos sobre este fenómeno.

Tabla 4.4 Porcentaje de disolución del vidrio obtenido por gravimetría y el pH de disoluciones.

Muestra	Tiempo (h)	(%) Disuelto	pH
3.7 g C/N	1	1.891	13.22
3.7g C/N	2	2.702	13.22
3.7g NaOH	1	2.972	13.15
3.7g NaOH	2	3.513	13.14
5.55g C/N	1	2.162	13.22
5.55g C/N	2	2.972	13.22
5.55g NaOH	1	3.243	13.12
5.55g NaOH	2	3.513	13.12
7.4g C/N	1	5.675	13.21
7.4g C/N	2	6.486	13
7.4g NaOH	1	7.297	13.14
7.4g C/N	2	7.567	13.14

4.3 Resistencia mecánica a la compresión

Después de que los polvos fueron tratados alcalinamente y mecánicamente, se estudió el efecto del desecho de vidrio como aditivo sobre la resistencia a la compresión, estos resultados fueron comparados con un mortero de control el cual no poseía ningún tipo de aditivo. Los morteros fueron curados a temperatura ambiente y probados a 3, 8 y 28 días para evaluar su resistencia.

4.3.1 Resistencia a la compresión a 3 días de curado normal

En la Figura 4.10 se muestran los resultados a 3 días de curado; en el eje x se muestra el tipo de activación; la barra en escala de verdes muestra cuando se activaron 3.7 gramos (0.5%), en escala de azules cuando se activaron 5.55 (0.75%) gramos y la escala de grises cuando 7.4 (1%) gramos fueron activados.

Los vidrios activos con $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ mostraron que cuando 0.5% gramos son activados durante 1 hora la mejora en la resistencia es de tan solo 3.8 %, después de 2 horas se obtuvo un mejor desempeño del 25 %. Esto es debido a un mayor grado de disolución y activación de la superficie del vidrio, lo cual promueve una mejor resistencia a 3 días de curado. Para

0.75% después de 1 y 2 horas de activación la mejora fue de 28 % y 6%, respectivamente, mostrando menor desempeño cuando el tiempo de exposición al medio alcalino fue mayor, siendo esto contradictorio a lo obtenido al adicionar 3.7 gramos, esto puede ser debido a una mayor presencia de especies iónicas en la disolución esto después de 2 horas de activación, que además es importante recalcar que el desecho de vidrio en el medio alcalino también puede actuar como un activador para el cemento Portland, ya que la concentración de OH^- y los álcalis del activador alcalino promueven una disolución más rápida del cemento y por lo tanto, una alta concentración de especies iónicas, por lo que es posible, que presenten una gran dificultad para difundir en el medio acuoso, lo cual podría retrasar el fraguado y afectar directamente la resistencia. Así mismo, al adicionar 1% de vidrio activado alcalinamente hubo mejoras de resistencia a 1 y 2 horas del 16 % y 7 %, respectivamente, mostrando el mismo fenómeno que los morteros CPC-5C/N-2h. En general se presentan mejoras en la resistencia activando los vidrios con C/N.

Por otro lado, el NaOH muestra un peor comportamiento sobre la resistencia respecto al activador C/N. A 1 hora de disolución las adiciones con un mayor contenido de vidrio activado por NaOH es decir del 0.75% y 1% muestran un decremento del 2.4% y 8.6%. Pero a 2 horas de disolución con estas mismas adiciones se obtuvo un decremento del 3.8% y una mejora del 25%, respectivamente. Por otro lado, cuando 0.5% de vidrio se activó durante 1 y 2 horas al ser adicionado a los morteros se encontraron mejoras del 17.7% y 5.7%, respectivamente, teniendo un detrimento en la resistencia cuando el vidrio es expuesto mayor tiempo al medio alcalino. Se pudo observar como el activador 0.75M NaOH con adiciones del 0.5% y 0.75% activadas durante 2 horas empeora la resistencia, sin embargo, con el 1% de aditivo se obtiene una mejora considerable.

Los morteros con vidrio activado mecánicamente mostraron mejor desempeño en la resistencia respecto al mortero de control. Con adiciones del 0.5% , 0.75% y 1% se obtuvieron mejoras del 13 %, 12% y 11%, respectivamente, mostrando un efecto sobre la resistencia similar. Estas ganancias en la resistencia sugieren una actividad puzolánica que da como resultado la formación de un gel C-S-H secundario al reaccionar la sílice liberada por el vidrio con el CH₂ obtenido de la hidratación del cemento.

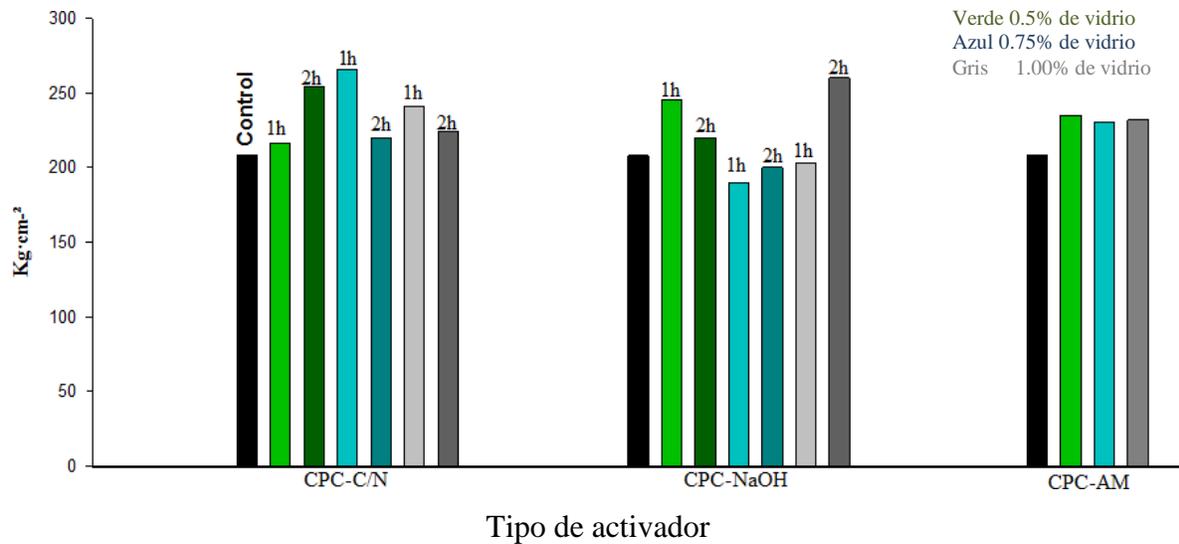


Figura 4.10 Comparación del 1.5 M C/N (1 y 2 horas de activación), 0.75M NaOH (1 y 2 horas de activación) y activación mecánica (AM) en la resistencia a la compresión a 3 días de curado a temperatura ambiente con las distintas adiciones de desecho de vidrio (0.5%, 0.75% y 1%).

4.3.2 Resistencia a la compresión a 8 días de curado normal

En la Figura 4.11 se muestran los resultados a 8 días de curado; en el eje x se muestra el tipo de activación; la barra en escala de verdes cuando se activaron 3.7 gramos (0.5%), en la escala de azules cuando se activaron 5.55 (0.75%) gramos y la escala de grises cuando 7.4 (1%) gramos fueron activados.

A 8 días de prueba los morteros con vidrio activado con C/N en adiciones del 0.5% y 0.75% el desempeño fue del 9 % y 37 % , respectivamente, esto en 1 hora de disolución. Con el mismo activador pero para 2 horas de activación las ganancias obtenidas fueron del 30% y 4% disminuyendo la resistencia con 0.75% . Para 1% de adición los morteros para 1 y 2 horas de activación incrementaron la resistencia un 10% y 27%, respectivamente. Por lo tanto, estos últimos resultados para 1% de adición no son congruentes con la tendencia mostrada a 3 días en los morteros ensayados, ya que este había mostrado un decremento al exponer en el medio alcalino durante un lapso de 2 horas al vidrio, sin embargo, a 8 días obtuvo mejor desempeño en comparación a los otros porcentajes de adición, demostrando que efectivamente hubo una ralentización a 3 días pero una recuperación a 8 días.

Por su parte, las adiciones activadas mediante NaOH durante 1 hora presentaron un mejor desempeño que el activador C/N. Para 0.5%, 0.75% y 1% el incremento en la resistencia fue de 47.3%, 42.2% y 29.7%, respectivamente, presentando un menor desempeño a mayor cantidad de vidrio adicionado. La resistencia en los morteros con polvos activados durante 2 horas no fue mejor al mostrado a 1 hora de activación, teniendo ganancias del 23%, 41% y 26.7%, respectivamente..

Por otro lado, a 8 días el desempeño mostrado por los morteros con vidrio activado mecánicamente fue de 65%, 66% y 74% para adiciones del 0.5% , 0.75% y 1%, respectivamente. Con 0.5% y 0.75% de adición las ganancias son similares, sin embargo, al adicionar mayor porcentaje de vidrio las resistencia muestra un mayor incremento, es tentativo pensar que es debido a una mayor disponibilidad de sílice amorfa que promueve una mayor formación de gel C-S-H secundario y presentado una fuerte reacción puzolánica.

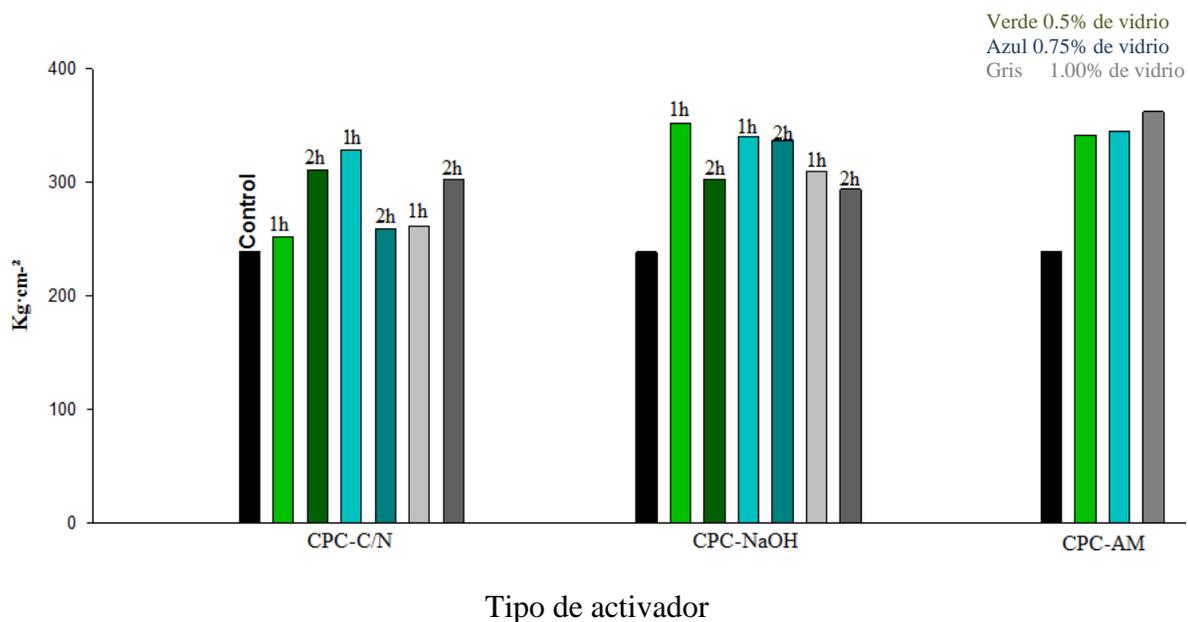


Figura 4.11 Comparación del 1.5 M C/N (1 y 2 horas de activación), 0.75M NaOH (1 y 2 horas de activación) y activación mecánica (AM) en la resistencia a la compresión a 8 días de curado a temperatura ambiente con las distintas adiciones de desecho de vidrio (0.5%, 0.75% y 1%).

4.3.3 Resistencia a la compresión con adiciones activadas alcalinamente a 28 días de curado normal

En la Figura 4.12 se muestran los resultados a 28 días de curado; en el eje x se muestra el tipo de activación; la barra en escala de verdes cuando se activaron 3.7 gramos (0.5%), con la escala de azules cuando se activaron 5.55 (0.75%) gramos y la escala de grises cuando 7.4 (1%) gramos fueron activados.

Los resultados sobre la resistencia a la compresión con adición de desecho de vidrio mediante los dos tipos de activación, son positivos. A 1 hora de activación con el uso del activador de C/N y la inclusión de 0.5%, 0.75% y 1% de vidrio las mejoras fueron de 4.5 %,17.7% y 20.8%, respectivamente. A 2 horas para la inclusión de 0.5%, 0.75% y 1% de vidrio el incremento fue de 14.3 %, 23.4 % y 11.4 %, respectivamente, presentado un detrimento en la resistencia cuando la inclusión de vidrio es superior al 0.75%.

Por otro lado, al activar durante 1 hora con NaOH para la adición de vidrio del 0.5%, 0.75% y 1% se mostró un desempeño del 17.7%, 16.5% y 25%, respectivamente, a 2 horas de activación una mejora del 17.4%, 33.4% y 42.4%, respectivamente, mostrando mejoras al incluir mayor cantidad de vidrio.

Los resultados obtenidos al adicionar 0.5%, 0.75% y 1% de vidrio activado mecánicamente presentan mejoras del 23.4%, 30.5% y 27% exponiendo un ligero decremento al adicionar 1%, debido a los resultados presentados a 8 días con 1% de aditivo esto puede sugerir que hubo un consumo importante de sílice amorfa y posterior a ello el proceso de reacción se tornó más lento. Sin embargo, es de destacar el efecto de la activación mecánica sobre el vidrio al promover mejoras importantes sobre la resistencia a la compresión y en cantidades tan pequeñas de adición. Además, mediante la activación mecánica se logró una resistencia superior a la presentada con el activador 1.5 M C/N, pero por debajo de la eficiencia presenciada a 28 días por el activador de 0.75 M NaOH.

Como se presentó anteriormente a 28 días de curado se destacan los morteros activados por NaOH mostrando una recuperación en la resistencia al compararse con el activador C/N. Esto puede estar relacionado a la resistividad eléctrica que a edades tempranas en los morteros con C/N sea superior por la mayor adición de álcalis [102], Wang y col. [103] han reportado un incremento en el pH del cemento cuando el Na_2CO_3 es adicionado resultando en la

aceleración de la hidratación. Sin embargo, es generalmente reportado en la literatura este incremento en la resistencia a edades tempranas pero con un decremento en edades más tardías con respecto a cementos sin inclusión de álcalis [102, 103,104]. Estudios realizados por Mota y col. [105] muestran incluso que la adición de NaOH afecta la resistencia en edades tempranas como tardías y las pastas estudiadas presentaban una porosidad 10% mayor a 28 días. Por su parte, Sant y col. [106] observaron que 0.5 M NaOH llevaron a las pastas a una mayor porosidad a 28 días y cuando la concentración aumento a 4.5 M fue mayor el deterioro en la resistencia. Es importante destacar que la adición con inclusión del desecho de vidrio en el medio alcalino favorece la resistencia, esto incluso a edades de 28 días de curado tanto para el activador de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ (C/N) como para el NaOH. Este acontecimiento puede estar relacionado con la actividad puzolánica del vidrio que se ve favorecida por la presencia de álcalis. En la Tabla 4.5 se presentan las resistencia a la compresión a 3, 8 y 28 días de los morteros de prueba.

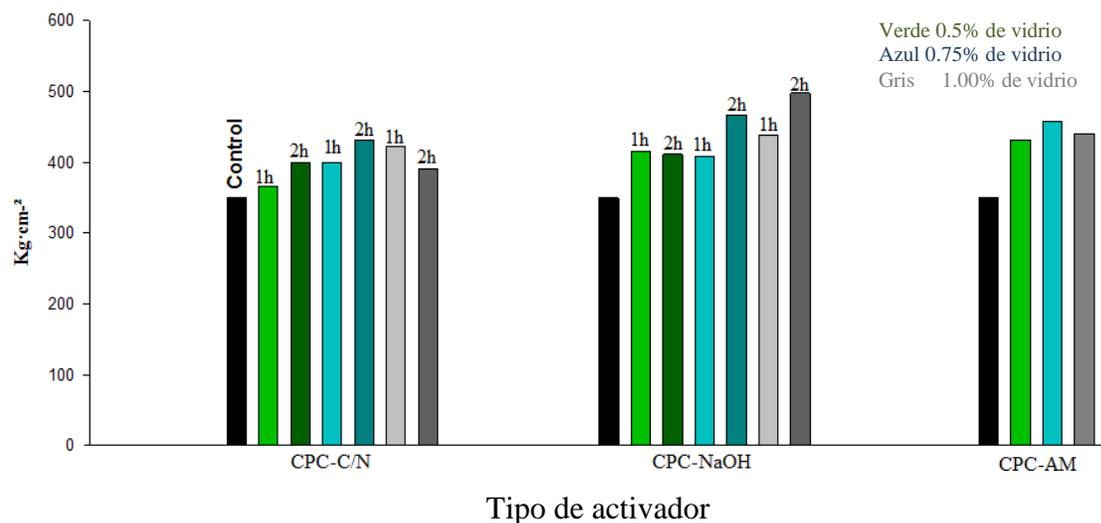


Figura 4.12 Comparación del 1.5 M C/N (1 y 2 horas de activación), 0.75M NaOH (1 y 2 horas de activación) y activación mecánica (AM) en la resistencia a la compresión a 28 días de curado a temperatura ambiente con las distintas adiciones de desecho de vidrio (0.5%, 0.75% y 1%).

Como se ha mostrado en los resultados obtenidos éstos muestran un efecto positivo sobre la resistencia a la compresión a través del uso del desecho de vidrio como aditivo con porcentaje de adición bajos, esto es una cualidad destacable ya que muestra la influencia que tiene la activación sobre el vidrio para generar polvos más reactivos incluso más eficiente que otras puzolanas. Por su parte, un estudio realizado con el uso de sílice coloidal como aditivo por Barón y Mercado [107] presentó una máxima eficiencia de 12% en la resistencia a la compresión con la adición del 6% a 28 días de curado. Por otro lado, Castillo [108] mostró que 1% de nanosílice adicionada a los morteros, apenas mostró una eficiencia del 3% en la resistencia a la compresión a 28 días de prueba y cuando adicionó humo de sílice acompañado del uso de un superplastificante se logró una mejora del 20%. Kong y col. [109] mostraron que la adición de 1% de nano partículas de sílice precipitada y humo de sílice mejoraban la resistencia un 6.8% y 12%, respectivamente, esto después de 208 días de prueba. Por otra parte, Krivenko y col. [110] estudiaron el efecto de la nanosílice- Na_2SO_4 -superplastificante (NS- Na_2SO_4 -PCE), donde los morteros con este aditivo la resistencia fue 1.75 veces mayor que el mortero de referencia y se observó que cuando en el aditivo no se incluía la nanosílice, es decir, Na_2SO_4 -PCE, las mejoras en la resistencia eran menores, mostrando una menor eficiencia cuando se adicionan álcalis sin la presencia de sílice, por lo que la presente investigación y el estudio realizado por Krivenko y col. muestra que la adición de sílice y álcalis generan mejoras significativas en la resistencia.

Tabla 4.5 Resistencia a la compresión de los morteros a 3, 8 y 28 días de curado.

Código	Resistencia (Kg·cm ⁻²)			Desempeño (%)		
	3 días	8 días	28 días	3 días	8 días	28 días
CPC-CON	208	239	350	-	-	-
CPC-C/N3-1h	216	260	366	3.8	9	4.5
CPC-C/N5-1h	266	329	400	28	37	17.7
CPC-C/N7-1h	241	260	423	16	10	20.8
CPC-C/N3-2h	254	311	400	25	30	14.3
CPC-C/N5-2h	220	249	432	6	4	23.4
CPC-C/N7-2h	224	306	390	7	20	11.4
CPC-N3-1h	245	352	415	17.7	47.3	17.7
CPC-N5-1h	190	340	408	↓ -8.6	42.2	16.5
CPC-N7-1h	203	310	438	↓ -2.4	29.7	25
CPC-N3-2h	220	303	441	5.7	26.7	17.4
CPC-N5-2h	200	337	467	↓ -3.8	41	33.4
CPC-N7-2h	260	294	498	25	23	42.4
CPC-AM3	235	342	457	13	65	23.4
CPC-AM5	230	345	440	12	66	30.5
CPC-AM7	232	362	440	11	74	25.7

4.3.4 Resistencia a la compresión en función de la concentración de NaOH

A continuación, se muestra un pequeño estudio comparativo realizado entre las soluciones de 0.75 M NaOH y 1.5 M NaOH como activadores del desecho de vidrio durante 1 hora, con el fin de evaluar el efecto del incremento en la concentración molar del NaOH. Se realizaron pruebas de resistencia a la compresión de los morteros a edades de 3, 8 y 28 días, estos fueron curados en agua a temperatura ambiente. En la figura 4.13 se muestra el comportamiento de la resistencia entre 0.75 M NaOH y 1.5 M NaOH y en la Tabla 4.6 se presentan los resultados de la resistencia y su desempeño respecto al mortero de control.

Los resultados obtenidos por la comparación de estas dos concentraciones molares constatan que mayores concentraciones de álcalis promueven una mejor resistencia a edades tempranas. Con 3 días de curado los morteros muestran mayor resistencia con 1.5 M NaOH. Sin embargo, a 8 días empezaron a destacar las activaciones con 0.75 M NaOH pero presentaron un peor desempeño con una inclusión mayor al 0.5%, incluso a 8 días con ambas

concentraciones molares tanto para 0.75 M y 1.5 M existe un detrimento en la resistencia con 1% de vidrio. A 28 días de curado las adiciones con 1% son superiores a las de menor dosificación y se presentan detrimentos en el desempeño cuando 0.75% son incorporados. A pesar de eso, las resistencias fueron mejores en todos los casos con 0.75 M NaOH. Estos resultados concuerdan con lo generalmente reportado en la literatura, que a mayor concentración de álcalis mayores resistencias tempranas y menor resistencia en edades avanzadas. Por otro lado, se vuelve a remarcar en esta investigación la importancia del vidrio para crear un efecto positivo sobre la resistencia a edades avanzadas en comparación a cuando solo se adicionan álcalis como es reportado en la literatura.

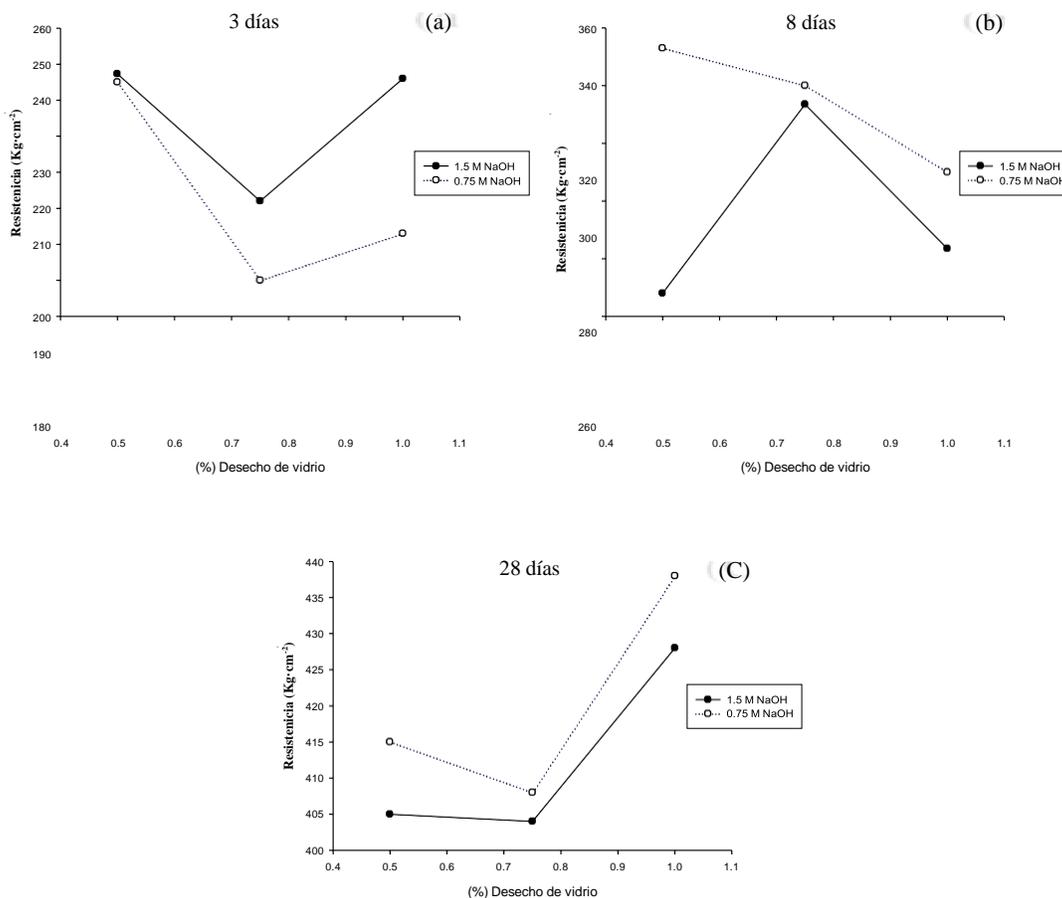


Figura 4.13 Comparación de 1.5 M NaOH vs 0.75M sobre la resistencia a la compresión a 3, 8 y 28 días de curado a temperatura ambiente con las distintas adiciones de desecho de vidrio (0.5%, 0.75% y 1%).

TABLA 4.6 Comparación de 1.5 M NaOH y 0.75M NaOH respecto al mortero de control sobre la resistencia a la compresión a 3, 8 y 28 días de curado a temperatura ambiente con las distintas adiciones de desecho de vidrio (0.5%, 0.75% y 1%).

Código	Resistencia (Kg·cm ⁻²)			Desempeño (%)		
	3 días	8 días	28 días	3 días	8 días	28 días
CPC-Control	208	239	350	-	-	-
CPC-7g-1.5M	246	283.5	428	18.3	18.61	22.28
CPC-5g-1.5M	212	333.5	404	2	39.5	15.42
CPC-3g-1.5M	247.3	268	405	18.9	12.1	19
CPC-7g-0.75M	203	310	438	↓ -2.4	29.7	25
CPC-5g-0.75M	190	340	408	↓ -8.65	42.2	16.5
CPC-3g-0.75M	245	352.3	415	17.7	47.3	17.7

4.4 Microestructura de los morteros de prueba a 28 días de curado normal

Mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido se logra de forma simultánea realizar una caracterización microestructural y un análisis químico semicuantitativo elemental de los componentes en los distintos morteros de cemento Portland con los polvos de vidrio activado alcalinamente, así como los activados mecánicamente.

4.4.1 Microestructura del mortero de control

En las micrografías mostradas en la Figura 4.14 se puede observar la formación de etringita. La formación y crecimiento de la etringita se favorece en los poros y grietas que se encuentra en la microestructura de los materiales base cemento Portland y de aquellos cementantes que estén constituidos por CaO-Al₂O₃-SO₄. Sin embargo, a medida que progresa la hidratación del cemento, el gel de C-S-H forma gradualmente una capa de gel protectora sobre la superficie de la etringita, impidiendo la difusión de iones y volviéndola más estable. Incluso, una parte sustancial del sulfato derivado del yeso termina en el silicato de calcio hidratado (fase C-S-H) ya sea absorbido o en solución sólida [111].

Por lo tanto, si se logra una mayor formación de gel C-S-H se obtiene una mayor protección sobre la etringita, así mismo, una densificación en la microestructura y con ello reducción en la porosidad.

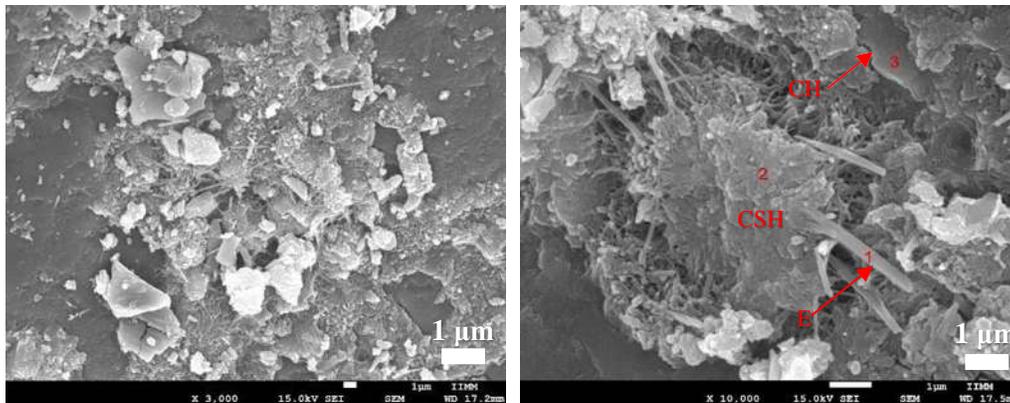


Figura 4.14 Microestructura del mortero de control; silicato de calcio hidratado (C-S-H), hidróxido de calcio (CH), etringita (E).

4.4.2 Microestructura obtenida de los morteros con adiciones de desecho de vidrio activado mecánicamente

En relación con los morteros con desecho de vidrio activado mecánicamente, las micrografías MEB en general muestran una microestructura más densa (ver Figura 4.15) y principalmente en el que contiene 0.75% de adición como se muestra en la Figura 4.15b, lo cual concuerda con los mostrados en los estudios de resistencia, siendo el mortero con mayor resistencia a 28 días. Esto es debido a un mayor empaquetamiento en los morteros como consecuencia de la inclusión de desecho de vidrio, ya que éstos forman un gel C-S-H secundario el cual logra su formación por la reacción del CH con las partículas finas del material silíceo, es decir, una reacción puzolánica.

En este caso el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que se encuentra libre (proveniente de la hidratación del cemento Portland) funge también como un activador alcalino sobre la superficie de la partícula ya que el CH alcaliniza la partícula silíceo y los iones OH^- redistribuyen su densidad electrónica alrededor de los átomos de silicio, lo que debilita los enlaces Si-O-Si haciéndolos más propensos a la ruptura [11], este mecanismo es similar a los activadores alcalinos usados como fuente externa, sin embargo, el CH es significativamente menor en su agresividad sobre las partículas de vidrio. Además, recordando que la reacción del cemento es ácido-base, existe también la presencia de iones alcalinos liberados también por la reacción del cemento, éstos juegan un papel importante en la reacción puzolánica, ya que provocan un mayor desorden estructural provocando la ruptura de los enlaces en la superficie del vidrio [112].

La elevada área superficial específica y el alto grado de amorfización del vidrio tuvieron un papel importante para la densificación de la microestructura de estos morteros, debido a que esto provoca una actividad atómica mayor en su superficie que le puede permitir incluso crear más sitios de nucleación al disolverse más rápidamente. Esto podría incluso influir tanto para la formación de gel de C-S-H secundario, así como primario. Además, las partículas mismas, pueden rellenar los vacíos no cubiertos por el C-S-H obteniendo una matriz más densa. Por otro lado, es tentativo pensar en una posible aceleración en las reacciones, debido a que al usar el desecho de vidrio como aditivo y no como un remplazo parcial del cemento, este incrementa aún más la temperatura de hidratación, incluso estudios muestran un aceleración cuando el cemento Portland es sustituido con desechos de vidrio en 10% y 20% [113]. Tanto una posible aceleración, como la mostrada densificación de la microestructura influyen en la escasa presencia de etringita. Además, que las puzolanas desarrollan resistencias incluso a edades mucho más avanzadas que 28 días, esto se significa una mayor densificación en la microestructura.

Por otro lado, en la microestructura del mortero con adición del 0.5% de desecho de vidrio se muestra algunos casos de formación de etringita tipo taumasita como se observa en la Figura 4.15a, pero esto no necesariamente implica que hay un deterioro en la matriz; sin embargo, si hubiese un exceso de esta fase podría considerarse un ataque externo de sulfatos dentro de la microestructura del mortero. Para que exista la formación de la fase taumasita debe haber disponible iones de silicato de calcio, sulfatos y carbonatos, los cuales están presentes en el cemento portland. Esta fase preferentemente se forma en temperaturas $\leq 15^{\circ}\text{C}$, pero se ha demostrado su formación a temperaturas mayores [114]. También, el pH afecta en la formación de esta fase, se ha reportado que a valores de pH menores de 10.5 ésta se desintegra e incluso calcita tipo “popcorn” se forma en la matriz deteriorada [115]. Hobbs y Taylor [116] postularon que es necesario un pH de 12.5 para esta fase, esto cuando el CH es agotado en la superficie del concreto. Otro estudio muestra que a pH mayores de 12.45 la taumasita es menos reactiva y más estable [116]. Lo que sugiere que a pH ácidos la taumasita pudiera no ser posible, esto se sustenta con el hecho de que el yeso es estable en ambientes ácidos (valores entre 4 y 1) [117,118]. Lo anterior plantea posibles alteraciones en el pH en los morteros debido a la presencia del aditivo de vidrio, estando relacionado con el consumo de CH por la mayor formación de C-S-H, siendo un fenómeno interno en el mortero y no

un ataque externo de sulfatos. Añadiendo a esto, la concentración de iones álcali y sulfatos pueden significar una aceleración en la cinética de la taumasita [119,120], lo que permite explicar porque la alta concentración de potasio en el espectro mostrado en la taumasita presentado en la Figura 4.14.a.

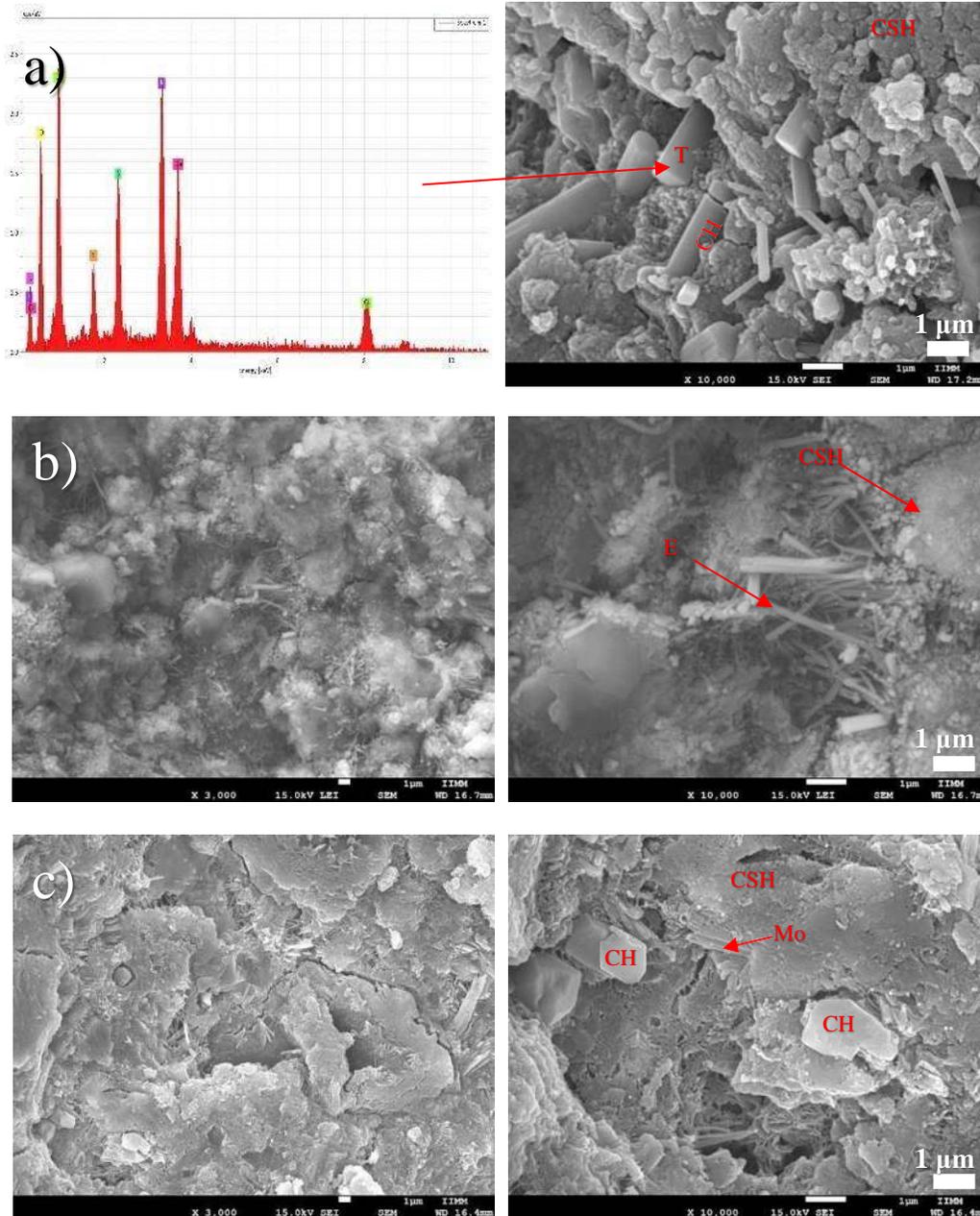


Figura 4.15. Micrografías MEB de los morteros con vidrio activado mecánicamente; a) CPC-3AM, b) CPC-5AM y c) CPC-7AM silicato de calcio hidratado (C-S-H), Hidróxido de Calcio (CH), monosulfualumiato de calcio (Mo), etringita (E), taumasita (T), Carbonato de calcio (C).

4.4.3 Microestructura obtenida de los morteros con adiciones de desecho de vidrio activado alcalinamente durante 1 hora

Las micrografías MEB obtenidas de los morteros con adiciones de polvos de vidrio activados durante 1 hora con 1.5 M NaOH/Na₂CO₃ se muestran en la Figura 4.16 y con 0.75M NaOH en la Figura 4.17; se puede observar una microestructura con mayor densificación y también una escasa presencia de etringita. Esto propone una aceleración en las reacciones promoviendo mejora en la densificación por la presencia del vidrio. Se pudo observar geles ricos en silicio en los morteros con vidrio activado mediante 1.5 M NaOH/Na₂CO₃ que se presenta en la Figura 4.16b y un mapeo químico de este en la Figura 4.18, estos geles ricos en silicio se presentan cuando no hay suficiente cal para formar C-S-H [45,46], estos geles pueden promover menos resistencia debido a que tiene menor capacidad cementante. Sin embargo, los morteros presentan una gran formación de C-S-H que promueve mayores resistencias, con el uso de 0.75 M NaOH se pueden observar incluso mayor densificación, esto sugiere estar relacionado con la inclusión de álcalis, al haber menor concentración alcalina se promueve mayor densificación [106]. Estudios realizados por Krivenko y col. [110] con el uso de aditivos de nanosílica y Na₂SO₄ a un cemento tipo CEMII/B-M (su similar al CPC 40 en Europa), mostraron microestructuras más densas incluso a 1 día de curado, esto cuando el activador alcalino fue utilizado. Esto explica también, porque existe un mejor desempeño a edad temprana con respecto al mortero de control.

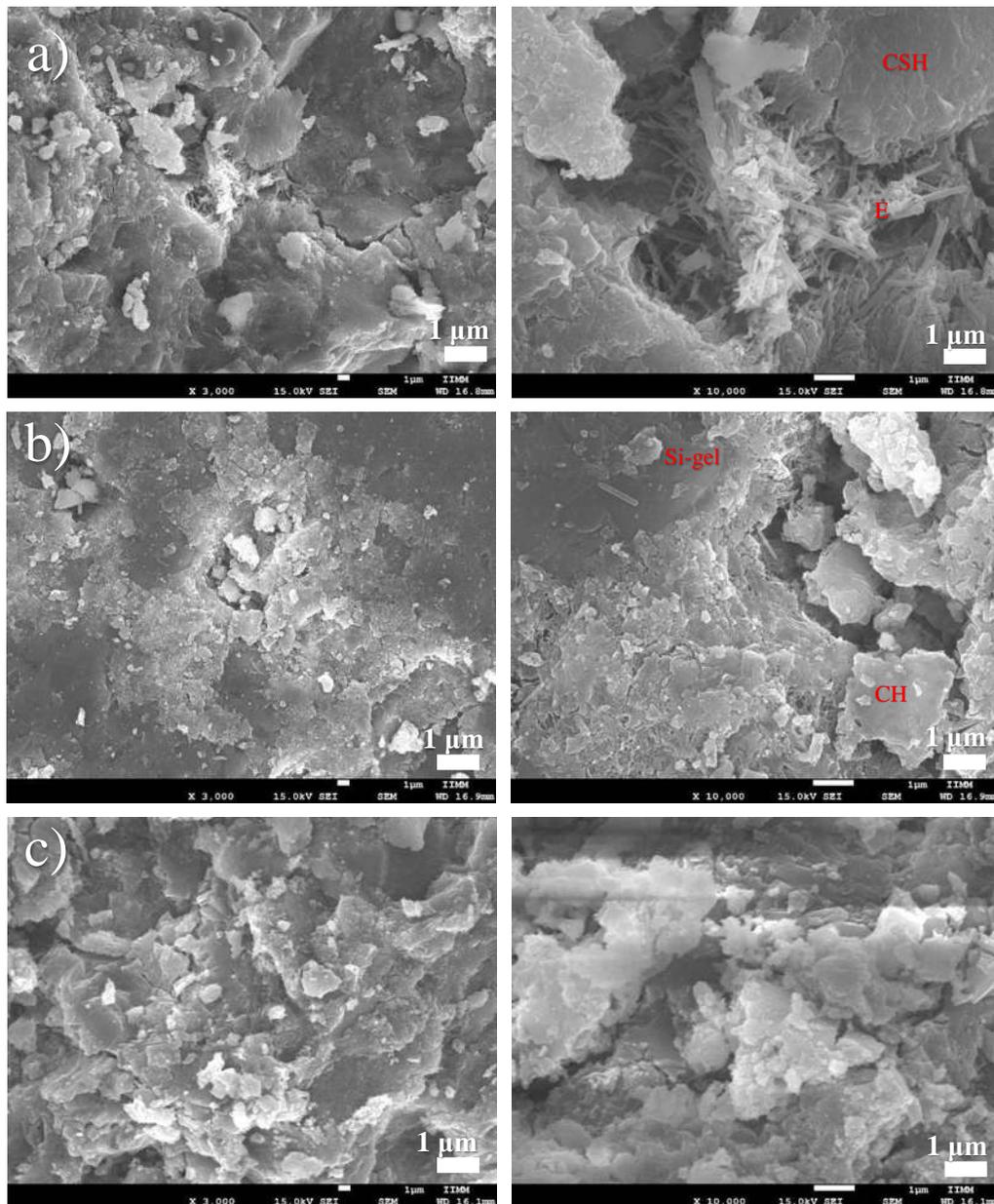


Figura 4.16 Micrografías MEB de lo morteros a 28 días de curado con vidrio activado durante 1 hora con 1.5 M C/N; a) CPC-3C/N, b) CPC-5C/N y c) CPC-7C/N.

silicato de calcio hidratado (C-S-H), hidróxido de calcio (CH), etringita (E), carbonato de calcio (c).

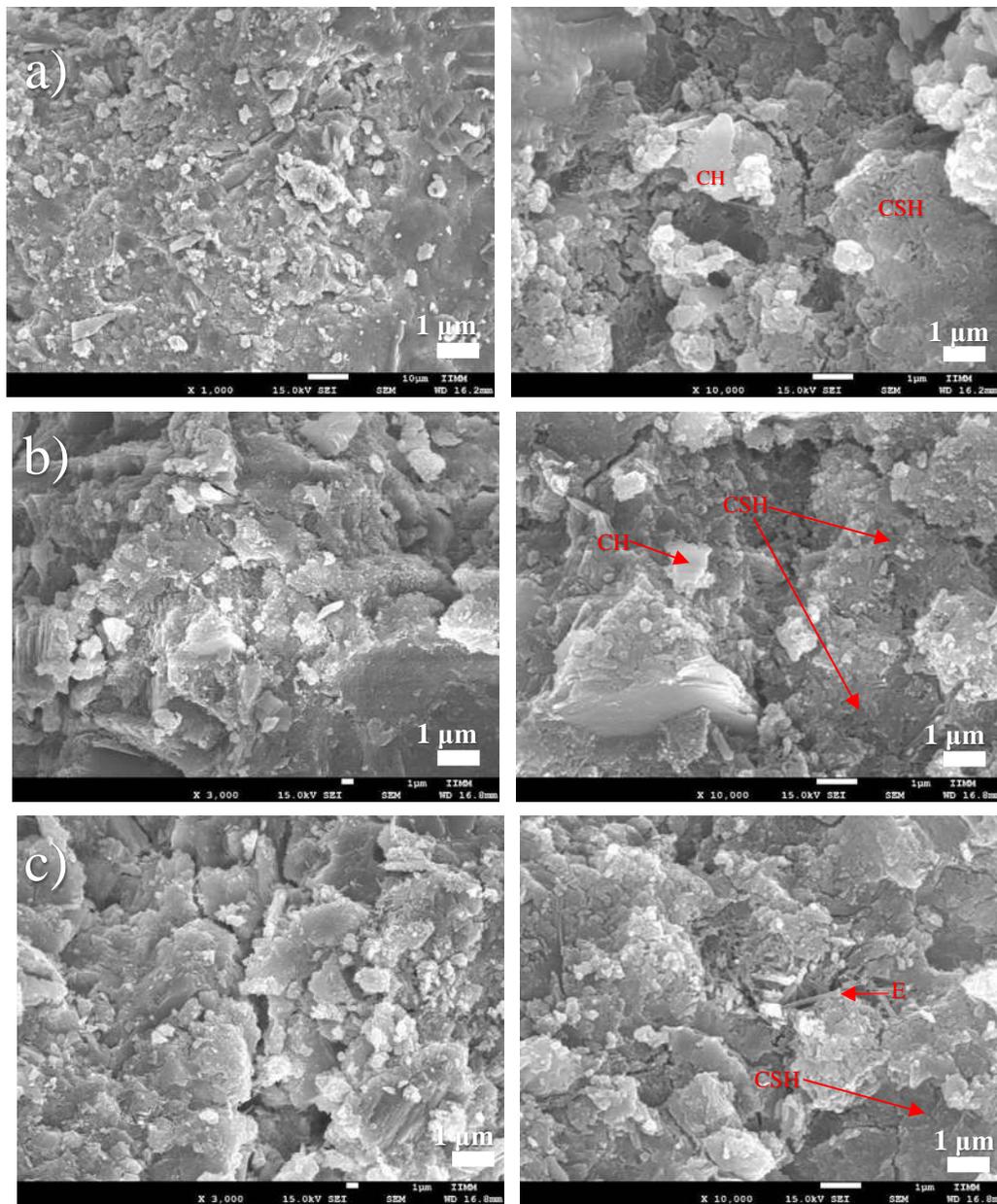


Figura 4.17 Micrografías MEB de los morteros a 28 días de curado con vidrio activado durante 1 hora con 0.75 M NaOH; a) CPC-3NaOH, b) CPC-5NaOH y c) CPC-7NaOH. silicato de calcio hidratado (C-S-H), hidróxido de calcio (CH).

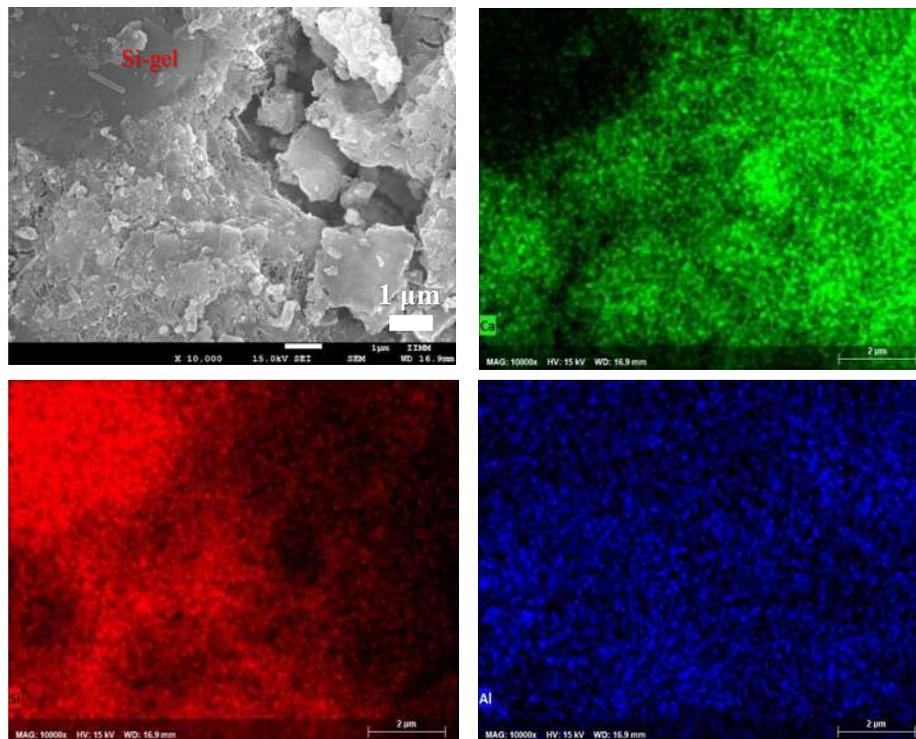


Figura 4.18 Mapeo químico elemental en morteros CPC-5NaOH. Gel rico el Silicio (Si-gel). Calcio (verde), Silicio (rojo) y Aluminio (azul).

4.2.3 Microestructura obtenida de los morteros con adiciones de desecho de vidrio activado alcalinamente durante 2 horas

El efecto de la activación del desecho del vidrio durante 2 horas se ve reflejado en la formación de estructuras cristalinas típicas del carbonato de calcio como se observa en la Figura 4.19a, en la microestructura de los morteros donde el activador utilizado fue el 1.5 M C/N, lo que puede estar relacionado con el menor desempeño en la resistencia a 28 días de curado, ya que la carbonatación lleva a una mayor porosidad, fenómenos de expansión y por lo tanto, menor compactación [121,122]. También, en la Figura 4.19c se observó la formación de carbonatos ricos en calcio y aluminio, esto sugiere la posible formación de hemicarboaluminato o monocarboaluminato, que está a expensas de la formación de aluminato de calcio hidratado por la hidratación del C₃A [123], la aparición de este hidrato puede estar relacionado por la presencia de los álcalis que suprimen la formación de etringita [102], recordando que esta se forma a partir de la presencia del C₃A y los sulfatos presentes en el cemento.

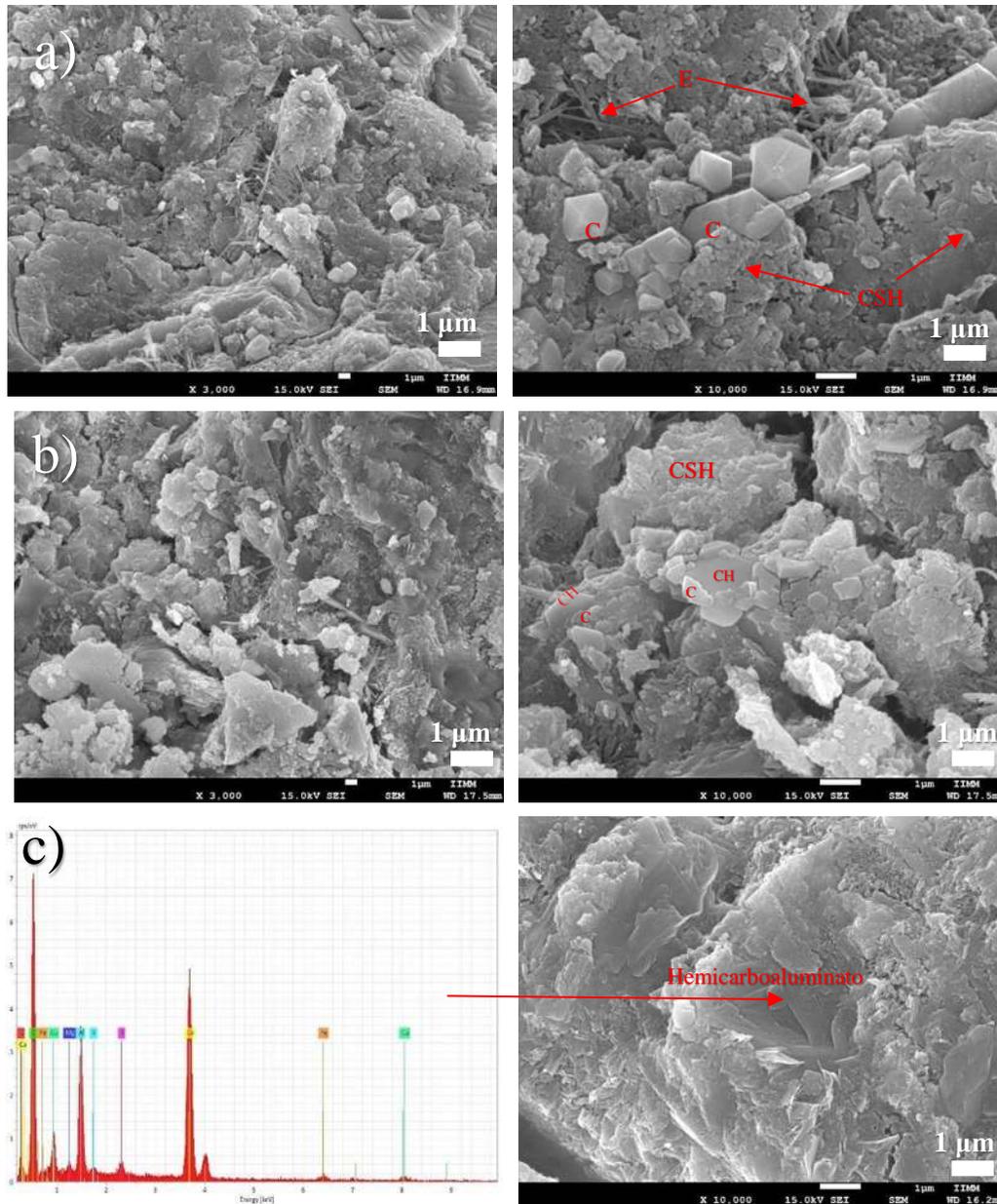


Figura 4.19 Micrografías MEB de los morteros a 28 días con vidrio activado durante 2 horas con 1.5 M C/N; a) CPC-3C/N, b) CPC-5C/N y c) CPC-7C/N. Silicato de calcio hidratado (C-S-H), Hidróxido de Calcio (CH), etringita (E), carbonato de calcio (C).

Por su parte, los morteros con activador 0.75 M NaOH no mostraron estas estructuras típicas de carbonatos como se puede observar en la Figura 4.20, esto puede evidenciar que la presencia del carbonato sódico promueve la carbonatación del cemento Portland por la presencia de CO_3^{2-} presente en el activador. De igual manera se vuelven a mostrar

microestructuras más densas con el activador de 0.75M NaOH en comparación a cuando fue utilizado el activador 1.5M NaOH/Na₂CO₃, esto sugiere estar relacionado al efecto de la carbanotación y el incremento en la concentración alcalina que generan microestructuras menos densas [106,121,122] y generando así detrimentos en la resistencia.

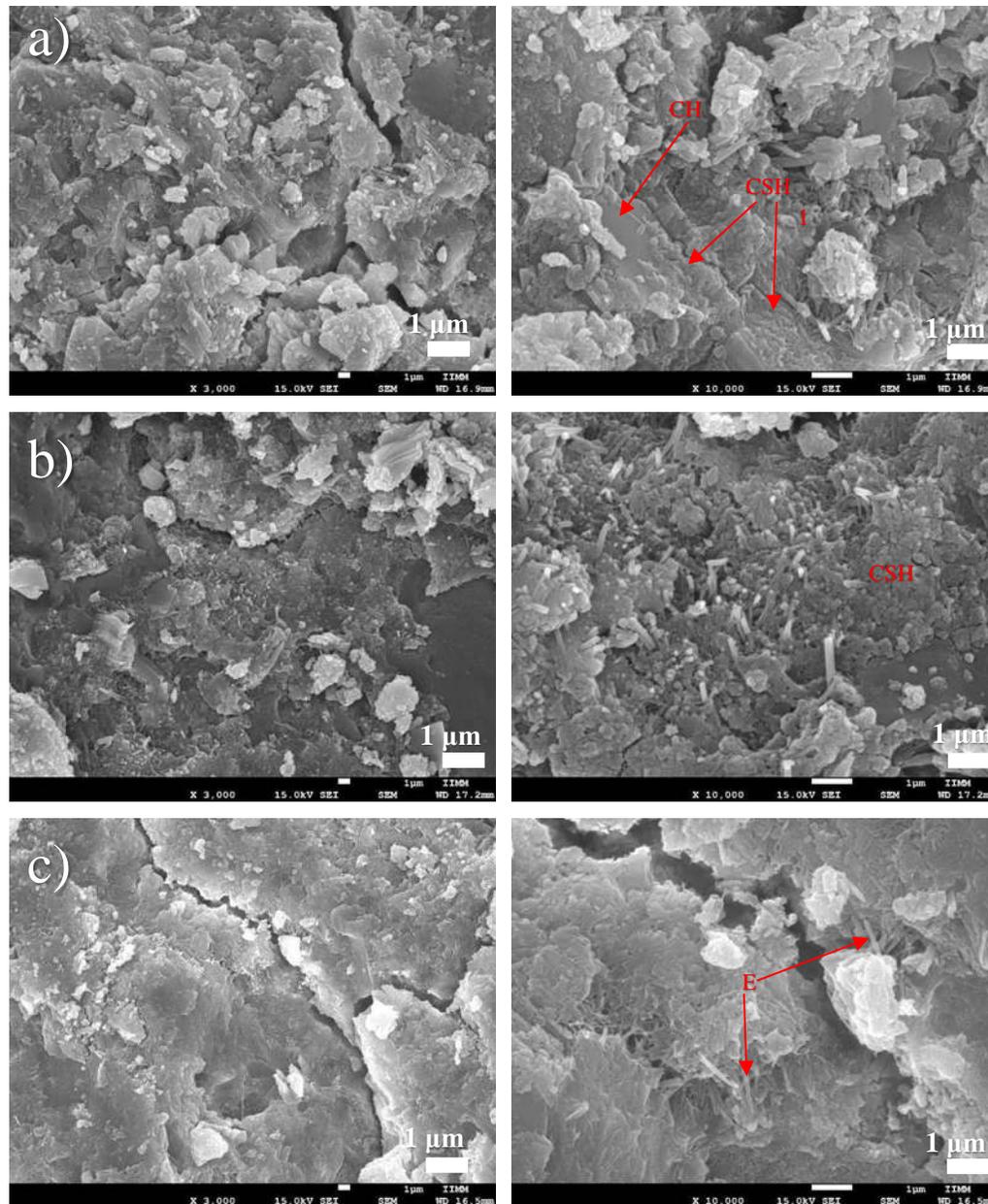


Figura 4.20 Micrografías MEB de lo morteros a 28 días con vidrio activado durante 2 horas con 0.75 M NaOH; a) CPC-3NaOH, b) CPC-5NaOH y c) CPC-7NaOH.

Silicato de calcio Hidratado (C-S-H), hidróxido de calcio (CH).

4.5 Difracción de rayos X de las pastas de cemento

Se elaboraron pastas de cemento las cuales fueron caracterizadas a 28 días de curado por difracción de rayos X, se obtuvieron patrones de difracción y se identificaron las fases presentes. Las pastas que caracterizaron fueron las referentes a las muestras CPC-NaOH7-2 que obtuvo la mayor resistencia a 28 días, se comparó con sus similar CPC-C/N7-2 para evaluar el efecto del activador, así mismo la muestra con mayor resistencia en activación mecánica CPC-AM5 y CPC-CONTROL.

En la figura 4.21 se puede observar la formación de C-S-H. No obstante, es impreciso definir mediante los picos característicos si existe una mayor formación de esta fase debido a que este suele presentarse en un gel amorfo. Sin embargo, se puede observar como los picos característicos del CH disminuyen en intensidad respecto a la pasta de control cuando se utilizó desecho de vidrio como aditivo, esto suele presenciarse con el uso de puzolanas ya que estas tienen interacción con la cal liberada de la hidratación del cemento dando lugar a la formación de C-S-H [124-125], por esta razón, entre más sílice pueda disolverse del vidrio se genera un mayor consumo de cal y de CH lo cual promueve una formación mayor de C-S-H, esto es congruente con los resultados mostrados en la resistencia a la compresión con 1% de vidrio activado con 0.75M, ya que al haber mayor disponibilidad de sílice amorfa promueve un mayor consumo de cal y por lo tanto, mejores resistencias. Por otro lado, se pudo observar una mayor reducción en la intensidad de los picos relacionados con la alita que es una fase del cemento anhidro, esta fase da lugar a la formación de C-S-H a medida que se va hidratando [126], por lo que su presencia en menor o mayor grado está relacionado con el grado de disolución, es evidente que al a ver esta reducción en la alita a la misma edad de curado, es debido a una mayor disolución de la alita provocado por la adición de desecho de vidrio activado y los álcalis, ya que estos tienen un efecto sobre las propiedades físico-químicas del cemento Portland cuando es usado como aditivo. También, se puede observar como el pico relacionado con a la etringita incluso desaparece en las pastas con aditivos esto puede estar asociado al consumo de cal por parte del aditivo, así como a la influencia de la alcalinidad sobre la formación de la etringita. Estudios realizados por Huang y Yan [102] mostraron que la adición de álcalis al cemento Portland suprime la formación de etringita y que también promovían una mayor disolución de la alita que de igual forma facilita la

formación de CH siendo otro motivo mediante el cual se puede afectar la resistencia. Sin embargo, la presencia de la sílice del vidrio contrarresta su formación y mejora la densificación de los morteros, por tal razón, cuando se utiliza un activador base sodio sin inclusión de algún material silíceo este puede afectar la resistencia debido también a la formación de CH. Sumado a esto se puede observar que los picos relacionados al CH son más intensos al utilizar el activador 1.5 M C/N debido a que posee una mayor alcalinidad, esto igualmente podría explicar porque el activador de 0.75M NaOH y la activación mecánica son más eficientes a 28 días de curado.

Por último, la presencia de carbonatos de aluminato no se muestra en los patrones de difracción a pesar de que en los estudios de MEB se pudo observar, esto puede ser debido a que la reacción se generó de forma muy puntual y no de forma homogénea en la microestructura. Por estas implicaciones el análisis por MEB resulta más óptimo en el estudio de la microestructura de cementos ya que la formación de los productos de reacción se pueden generar de forma heterogénea.

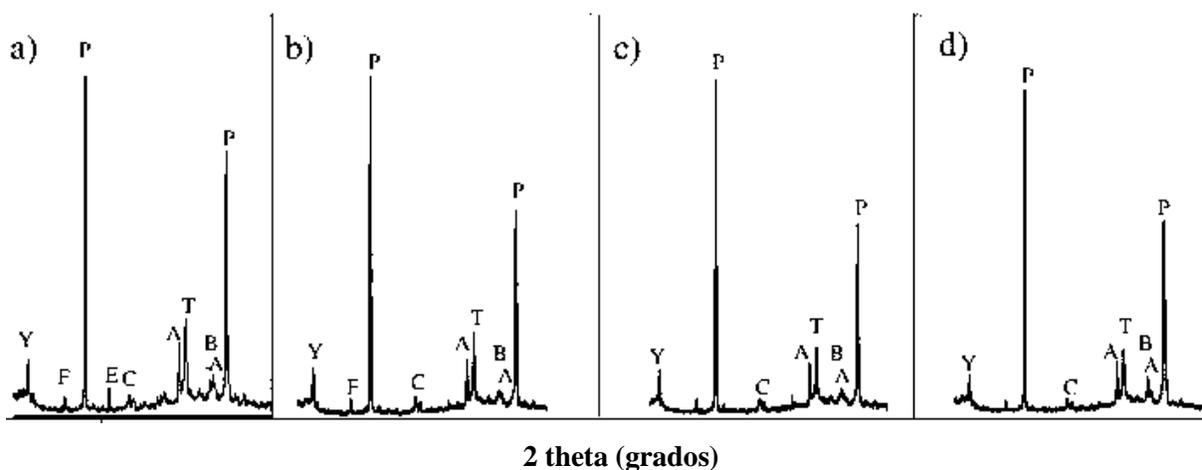


Figura 4.21 Patrones de difracción de las pastas de cemento a edad 28 días de curado.

(a) control, (b) CPCP- 7C/N y (c) CPC- 7NaOH, (d) CPC-AM5.

A = Alita, B= Belita, E = Etringita, T =C-S-H, P =Hidróxido de calcio,
F = FerroAluminato tetracálcico, C= calcita

Hidróxido de calcio (04-1451), Etringita (41-1451), C-S-H (45-1480), Belita,
alita (49-1673) y yeso (45-0157), calcita (05-0586)

4.6 Discusión general de los resultados

Al someter a una molienda más agresiva al desecho de vidrio, la distribución de tamaño promedio de partícula y el área superficial específica se vieron afectadas de manera positiva. Sin embargo, en general no se mostró un menor tamaño de partícula respecto a los polvos de control, sino solo un refinamiento de los polvos. Sin embargo, al moler con mayor energía se promueve un incremento en la fase amorfa del material como resultado de la velocidad de molienda y aumento de la relación bola/muestra. Al obtener un material más amorfo y más fino se genera una mayor actividad puzolánica del vidrio, haciéndolo más susceptible para reaccionar con las especies y/o productos de hidratación generados por la reacción del cemento con el agua. Esto se puede ver reflejado en los resultados obtenidos en la resistencia a la compresión a edades de 3 y 8 días de prueba. El vidrio muestra una fuerte reactividad a los 8 días de curado y a 28 días una disminución en la actividad puzolánica. En general, los desechos de vidrio activados mecánicamente propician en cantidades muy pequeñas de inclusión un desempeño destacable en los morteros. Además, esto se ve reflejado en la microestructura de los morteros al ser más compactas e impidiendo una menor formación de etringita.

Por otro lado, las activaciones alcalinas mejoran la resistencia, no obstante, en algunos casos cuando la activación es mayor a 1 hora decrece el desempeño de los morteros a 3 y 8 días de prueba, por lo que, es tentativo pensar que se esté generando una mayor porosidad en la microestructura de los morteros al haber un incremento por la aceleración de las reacciones por la inclusión de álcalis y por la formación de carbonatos, por tal motivo, a 28 días de prueba con el activador 1.5 M $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ utilizado sobre los aditivos de vidrio, la resistencia de los morteros se vio por debajo en comparación al activador 0.75 M NaOH e incluso de los polvos activados mecánicamente. La disolución 0.75M NaOH como activador del vidrio resultó ser más eficiente a 28 días de curado, con 1% de vidrio se logra una mejora del 42.4%. Sin embargo, los morteros con adiciones de desecho de vidrio activado mediante disoluciones alcalinas mejoran la resistencia y promueve microestructuras más densas con respecto al mortero de control que no tenía ninguno tipo de aditivo.

CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES

El objetivo principal de este trabajo fue estudiar la influencia del vidrio activado mecánicamente y alcalinamente en 0.5%, 0.75%, y 1% como aditivo a un mortero base cemento Portland. Del análisis de los resultados obtenidos en esta investigación se llegó a las siguientes conclusiones:

- a) Por medio de la activación mecánica se obtuvieron polvos más amorfos que promovieron una fuerte reacción puzolánica a edades tempranas y promoviendo microestructuras más densas en los morteros.
- b) Los morteros con adiciones de desecho de vidrio con mayor concentración alcalina generan menores resistencias con respecto a los que contienen menor contracción alcalina. Mostrando un posible retraso en la hidratación a edades tempranas, así como mayor porosidad.
- c) El activador de carbonato sódico induce la formación de carbonatos en los morteros de prueba.
- d) La adición de vidrio activado mecánicamente o químicamente disminuye la formación de etringita, debido a las microestructuras más densas y la presencia de álcalis.

Trabajo a futuro

Esta investigación fue la base para determinar la activación más eficiente en términos de resistencia a la compresión, debido a los resultados satisfactorios obtenidos por la activación mecánica y tomando en cuenta el impacto al medio ambiente, así como procesos tecnológicos para la fabricación de cementos se pretende:

- a) Optimizar los parámetros de molienda para obtener lotes con mayor material.
- b) Fabricar y evaluar alternativas de cementos sustentables mediante altos porcentajes de sustitución parcial de cemento Portland por desechos de vidrio activado mecánicamente, para determinar los porcentajes óptimos de sustitución parcial.
- c) Evaluar el comportamiento de sistemas similares con puzolanas u otros residuos ricos en CaO.
- d) Evaluar propiedades físicas como tiempo de fraguado, calor de hidratación y porosidad.
- e) Valorar la huella de carbono relacionada este tipo de mezclas y analizar su reducción a través del uso de subproductos.

REFERENCIAS

- [1] Anand S, Vrat P, Dahiya R. Application of a system dynamics approach for assessment and mitigation of CO₂ emissions from the cement industry. **Journal of environmental management**. 79(4), 383-398, 2006.
- [2] Imbabi M S, Carrigan C, McKenna S. *Trends and developments in green cement and concrete technology*. **International Journal of Sustainable Built Environment**. 1(2), 194-216, 2012.
- [3] Zhang J, Liu G, Chen B, Song D, Qi J, Liu X. *Analysis of CO₂ Emission for the Cement Manufacturing with Alternative Raw Materials: A LCA-based Framework*. **Energy Procedia**. 61 2541-2545, 2014.
- [4] Nivethitha D, Srividhya S, Dharmar S. *Review on Mechanical Properties of Cement Mortar Enhanced with Nanoparticles*. **International Journal of Science and Research (IJSR)**. 5(1), 913-916, 2016.
- [5] Mehta P K. *Greening of the concrete industry for sustainable development*. **Concrete international**. 24(7), 23-28, 2002.
- [6] Siddique R. *Waste materials and by-products in concrete*. **Springer Science & Business Media**. 2007.
- [7] Metwally IM. *Investigations on the performance of concrete made with blended finely milled waste glass*. **Advances in structural engineering**. 10(1), 47-53, 2007.
- [8] Massazza F. *Pozzolana and pozzolanic cements*. **Lea's chemistry of cement and concrete**. 4, 471-636, 1998.
- [9] Pradeep T. *Nano: the essentials*. **Tata McGraw-Hill Education**. 2007.
- [10] Molnár Z, Kristály F, Mucsi G. *Mechanical Activation of Deposited Brown Coal Fly Ash in Stirred Media Mill*. **Acta Physica Polonica A**. 126(4), 988-993, 2014.
- [11] Torres Carrasco M. *Reutilización de residuos vítreos urbanos industriales en la fabricación de cementos alcalinos: Activación, comportamiento y durabilidad*. **Tesis Doctoral**. Departamento de química inorgánica, Universidad Autónoma de Madrid. España 2015.

- [12] Mohajerani A, Vajna J, Cheung T, Kurmus H, Arulrajah A. *Practical recycling applications of crushed waste glass in construction materials: A review*. **Construction and Building Materials**. 156 443-467, 2017.
- [13] Newman, J, y Choo B S. *Process*. **Advanced concrete technology 3**. Elsevier. 2003
- [14] Sanjuán M Á, y Chinchón S. *Introducción a la fabricación y normalización del cemento portland*. **Universidad de Alicante**. 2014
- [15] Neil, J y Ravindra, K D. *Civil Engineering Materials*. **Longman**. (5) 1996.
- [16] Valdez P L. *Desarrollo de un método para evaluar materiales naturales con potencial puzolánico para su uso en cemento*. **Tesis Doctoral**. Facultad de ingeniería mecánicas y eléctrica. Universidad Autónoma de Nuevo León. México 2002.
- [17] García G. *Estudio del proceso de hidratación de pastas de cemento portland reemplazadas con escoria granulada de alto horno, ceniza volante y metacaolin, utilizando dos aditivos superplastificantes*. **Tesis Maestría**. Universidad Autónoma de Nuevo León. México 2011.
- [18] Marchon D., Flatt R.J. 8- *Mechanisms of cement hydration*. **Science and Technology of Concrete Admixtures**. Aïtcin, P-C, Flatt,R J. Elsevier. 129-146. 2016
- [19] Aïtcin, P C. 3- *Portland cement*. **Science and Technology of Concrete Admixtures**. Aïtcin, P-C. Flatt, R J. Elsevier. 27-52. 2016
- [20] Morejón LL. *Morteros de cemento con adiciones de humo de sílice y nanosílice*. **Tesis Maestría**. Universidad Politécnica de Madrid. España. 2015.
- [21] Mehta P K. "*Concrete: Structure, properties and materials*". **Prentice-Hall, inc**. New Jersey. 1986.
- [22] Maiza, P. Marfil SA, Milanesi, CA, Batic, OR. *Etringita y ceolitas formadas en hormigones afectados por la reacción álcali-sílice*. **Revista Hormigón**.1996
- [23] Martínez L S. *Nuevas aportaciones en el desarrollo de materiales cementantes con residuo de catalizador de craqueo catalítico (fcc)*. **Tesis doctoral**. Departamento de Ingeniería de la Construcción y de Proyectos de Ingeniería Civil. Universidad Politecnica de Valencia. España. 2008.
- [24] Aïtcin P-C. 4- *Supplementary cementitious materials and blended cements*.**Science and Technology of Concrete Admixtures**. Aïtcin, P-C. Flatt, R J. Elsevier. 53-74. 2016

- [25] ASTM C618-17a. *Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete*. **ASTM International**. West Conshohocken, PA. 2017
- [26] Valdez P. *Desarrollo de un método para evaluar materiales naturales con potencial puzolánico para su uso en cemento*. **Tesis Doctoral**. Departamento de Tecnología del Concreto, Universidad Autónoma de Nuevo León. México 2002.
- [27] Provis J L, Van Deventer J S J. *Geopolymers: structures, processing, properties and industrial applications*. **Elsevier**. 2009.
- [28] Shi C, Jiménez A F, Palomo A. *New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement*. **Cement and Concrete Research**. 41(7), 750-763, 2011.
- [29] Provis J L, Van Deventer J S. *Alkali activated materials: state-of-the-art report, RILEM TC 224-AAM*. **Springer Science & Business Media**. 2013.
- [30] Provis J L. *Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what?*. **Materials and Structures**. 47(1-2), 11-25, 2014.
- [31] Pacheco-Torgal F. 1 - *Introduction to Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes*. **Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes**. Pacheco-Torgal F, Labrincha J A, Leonelli C, Palomo A, Chindaprasirt P. Oxford. 1-16. 2015.
- [32] Glukhovskiy V, Rostovskaja G, Rumyna G. *High strength slag-alkaline cements*. **Proceedings of the seventh international congress on the chemistry of cement**. 164- 8. 1980.
- [33] Hoyos Montilla A. *Evolución de la reacción y estructura del sistema portlandita-ceniza volante de carbón activado alcalinamente*. **Tesis Doctoral**. Departamento de Materiales y Minerales, Universidad Nacional de Colombia-Sede Medellín. Colombia. 2018.
- [34] García Calle R. *Utilización de residuos vítreos en la preparación de pastas y morteros de cenizas volantes activadas alcalinamente. Comportamiento reológico y mecánico*. **Tesis Doctoral**. Departamento Química Inorgánica, Universidad Politécnica de Madrid. España 2016.

- [35] Duran Atiř C, Bilim C, elik , Karahan O. *Influence of activator on the strength and drying shrinkage of alkali-activated slag mortar*. **Construction and Building Materials**. 23(1), 548-555, 2009.
- [36] Komljenović M. *Mechanical strength and Young's modulus of alkali-activated cement-based binders*. **Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes**. Pacheco-Torgal F, Labrincha J A, Leonelli C, Palomo A, Chindapasirt P. Oxford. 171- 215. 2015.
- [37] Varga Fernández C. *Cementos activados alcalinamente. Comportamiento reológico y durable en medio ácido*. **Tesis Doctoral**. Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica, Universidad Nacional de Educación a Distancia. España 2015.
- [38] Garcia-Lodeiro I, Palomo A, Fernández-Jiménez A. 3 - *Crucial insights on the mix design of alkali-activated cement-based binders*. **Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes**. Pacheco-Torgal F, Labrincha J A, Leonelli C, Palomo A, Chindapasirt P. Oxford. 49-73. 2015.
- [39] Glukhovsky V. *Soil silicate articles and structures*. **Russian, Budivel'nyk Publish.**, Kiev. 1967.
- [40] Glukhovsky V D. *Ancient, modern and future concretes*. Proceedings of the First **International Conference on Alkaline Cements and Concretes**. 1-9. 1994.
- [41] Krivenko P V. *Alkaline cements*. **Proceedings of the 1st International Conference on Alkaline Cements and Concretes**, Kiev, Ukraine, 1994. 11-129. 1994.
- [42] Jiménez A M F. *Cementos de escorias activadas alcalinamente influencia de las variables y modelización del proceso*. **Tesis Doctoral**. Departamento de Química Inorgánica, Universidad Autónoma de Madrid. España 2000.
- [43] Fernández-Jiménez A, Palomo A. *Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements*. **Fuel**. 82(18), 2259-2265, 2003.
- [44] Pérez L J E, Escalante J I. *Morteros a base de vidrio de desecho/escoria de alto horno; activación mecanoquímica del vidrio en soluciones alcalinas*. **Nexo**. 24(02), 92-103, 2012.

- [45] Martinez-Lopez R, Ivan Escalante-Garcia J. *Alkali activated composite binders of waste silica soda lime glass and blast furnace slag: Strength as a function of the composition*. **Construction and Building Materials**. 119 119-129, 2016.
- [46] Carrasco M, Puertas F. *Waste glass as a precursor in alkaline activation: Chemical process and hydration products*. **Construction and Building Materials**. 139 342-354, 2017.
- [47] Garcia-Lodeiro I, Palomo A, Fernández-Jiménez A. 2 - *An overview of the chemistry of alkali-activated cement-based binders*. **Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes**. Pacheco-Torgal F, Labrincha J A, Leonelli C, Palomo A, Chindaprasirt P. Oxford. 19-47. 2015.
- [48] Provis J, Deventer J. *Geopolymers and Other Alkali-Activated Materials*. 779-805. 2019.
- [49] Fernandez-Jimenez A, Flores E, Maltseva O, Garcia-Lodeiro I, Palomo A. *Hybrid alkaline cements: Part III. Durability and Industrial Applications*. **Romanian Journal of Materials**. 43(2), 68-73, 2013.
- [50] Puertas F, Torres-Carrasco M, Alonso M M. 4 - *Reuse of urban and industrial waste glass as a novel activator for alkali-activated slag cement pastes: a case study*. **Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes**. Pacheco-Torgal F, Labrincha J A, Leonelli C, Palomo A, Chindaprasirt P. Oxford. 75-109. 2015.
- [51] Marchon D, Flatt R. *Mechanisms of cement hydration. Science and technology of concrete admixtures*. **Science and Technology of Concrete Admixtures**. 129-145. 2016.
- [52] Li C, Sun H, Li L. A review: *The comparison between alkali-activated slag (Si+ Ca) and metakaolin (Si+ Al) cements*. **Cement and concrete research**. 40(9), 1341-1349, 2010.
- [53] Kumar R, Kumar S, Mehrotra S. *Towards sustainable solutions for fly ash through mechanical activation*. **Resources, Conservation and Recycling**. 52(2), 157-179, 2007.
- [54] Atiş C D, Görür E B, Karahan O, Bilim C, İlkentapar S, Luga E. *Very high strength (120MPa) class F fly ash geopolymer mortar activated at different NaOH amount, heat curing temperature and heat curing duration*. **Construction and Building Materials**. 96 673-678, 2015.

- [55] Aiken T A, Kwasny J, **Sha W**, Soutsos M N. *Effect of slag content and activator dosage on the resistance of fly ash geopolymer binders to sulfuric acid attack*. **Cement and Concrete Research**. 111 23-40, 2018.
- [56] Tho-In T, Sata V, Boonserm K, Chindaprasirt P. *Compressive strength and microstructure analysis of geopolymer paste using waste glass powder and fly ash*. **Journal of Cleaner Production**. 172 2892-2898, 2018.
- [57] Nedeljković M, Li Z, Ye G. *Setting, strength, and autogenous shrinkage of alkali- activated fly ash and slag pastes: Effect of slag content*. **Materials**. 11(11), 2121, 2018.
- [58] Fang G, Ho W K, Tu W, Zhang M. *Workability and mechanical properties of alkali-activated fly ash-slag concrete cured at ambient temperature*. **Construction and Building Materials**. 172 476-487, 2018.
- [59] Criado M, Aperador W, Sobrados I. *Microstructural and Mechanical Properties of Alkali Activated Colombian Raw Materials*. **Materials (Basel, Switzerland)**. 9(3), 158, 2016.
- [60] Palomo A, Fernández-Jiménez A, Kovalchuk G, Ordoñez L, Naranjo M. *OPC-fly ash cementitious systems: study of gel binders produced during alkaline hydration*. **Journal of Materials Science**. 42(9), 2958-2966, 2007.
- [61] Smekal A G. *Proceedings of the International Symposium on the Reactivity of Solids* (ed. Hedvall, J. A.). Cotenburg 1952.
- [62] Juhász A Z, Opoczky L. *Mechanical activation of minerals by grinding pulverizing and morphology of particles*. 1990.
- [63] Snellings R, Kazemi-Kamyab H, Nielsen P, Van den Abeele L. *Classification and Milling Increase Fly Ash Pozzolan Reactivity*. **Frontiers in built environment**. (7), 1-13, 2021.
- [64] Ma J, Wang, D, Zhao, S, Duan P, Yang S. (2021). *Influence of particle morphology of ground fly ash on the fluidity and strength of cement paste*. **Materials**, 14(2), 283. 2021
- [65] Shi C, Wu Y, Riefler C, Wang H. *Characteristics and pozzolanic reactivity of glass powders*. **Cement and Concrete Research**. 35(5), 987-993, 2005.

- [66] Aniket S. Aphale S A S. *Effect of particle size of recycled glass on concrete properties– A REVIEW*. **International Journal of Advances in Mechanical and Civil Engineering**. 3, 40-42, 2016.
- [67] Atwan D S. *Effect of Particle Size of Waste Glass on Compressive Strength and Modulus of Rupture of Concrete Mix*. **Alnahrain Journal for Engineering Sciences**. 20(4), 970- 975, 2017.
- [68] Ardoğa M K, Erdoğan S T, Tokyay M. *Effect of particle size on early heat evolution of interground natural pozzolan blended cements*. **Construction and Building Materials**. 206 210-218, 2019.
- [69] Sharma U, Singh L P, Zhan B, Poon C S. *Effect of particle size of nanosilica on microstructure of C-S-H and its impact on mechanical strength*. **Cement and Concrete Composites**. 97 312-321, 2019.
- [70] Liu J, Yu Q, Zuo Z, Yang F, Han Z, Qin Q. *Reactivity and performance of dry granulation blast furnace slag cement*. **Cement and Concrete Composites**. 95 19-24, 2019.
- [71] Mitrović A, Zdujić M. *Preparation of pozzolanic addition by mechanical treatment of kaolin clay*. **International Journal of Mineral Processing**. 132, 59-66. 2014.
- [72] Funk B, Trettin R, Zoz H. *From slag to high performance concrete – Manufacturing FuturBeton*. **Materials Today: Proceedings**. 4 S81-S86, 2017.
- [73] Bouaziz A, Hamzaoui R, Guessasma S, Lakhel R, Achoura D, Leklou N. *Efficiency of high energy over conventional milling of granulated blast furnace slag powder to improve mechanical performance of slag cement paste*. **Powder Technology**. 308 37- 46, 2017.
- [74] Ismail Z Z, Al-Hashmi E A. *Recycling of waste glass as a partial replacement for fine aggregate in concrete*. **Waste management**. 29(2), 655-659, 2009.
- [75] Malik M I, Manzoor A, Ahmad B, Asima S, Ali R, Bashir M. *Positive potential of partial replacement of fine aggregates by waste glass (< 600 micron) in concrete*. **Int J Civ Eng Technol**. 5(11), 146-153, 2014.

- [76] Adaway M, Wang Y. *Recycled glass as a partial replacement for fine aggregate in structural concrete—Effects on compressive strength*. **Electronic Journal of structural engineering**. 14(1), 116-122, 2015.
- [77] Olumoyewa D, Obanishola M. *Experimental data on flexural strength of reinforced concrete elements with waste glass particles as partial replacement for fine aggregate*. **Journal Data in Brief**. 846-859, 2018.
- [78] Yassen M M, Mahmoud A S, Hama S M. *Effectiveness of glass wastes as powder on some hardened properties of concrete*. **Al-Nahrain Journal for Engineering Sciences**. 22(1), 14-17, 2019.
- [79] Shao Y, Lefort T, Moras S, Rodriguez D. *Studies on concrete containing ground waste glass*. **Cement and Concrete Research**. 30(1), 91-100, 2000.
- [80] Matos A M, Sousa-Coutinho J. *Durability of mortar using waste glass powder as cement replacement*. **Construction and building materials**. 36 205-215, 2012.
- [81] Kara P. *Recycling of glass wastes in Latvia: its application as cement substitute in self-compacting concrete*. **Journal of sustainable architecture and civil engineering**. 6(1), 42-49, 2014.
- [82] Rahman S, Uddin M. *Experimental Investigation of Concrete with Glass Powder as Partial Replacement of Cement*. **Civ. Eng. Archit**. 6(3), 149-154, 2018.
- [83] Al Majeed E. *Influence of Waste Glass Powder on Compressive Strength of Sulfate Resistance Portland Cement*. **Ind Eng Manage S**. 3, 2169-0316, 2018.
- [84] Patel D, Tiwari R, Shrivastava R, Yadav R. *Effective utilization of waste glass powder as the substitution of cement in making paste and mortar*. **Construction and Building Materials**. 199 406-415, 2019.
- [85] Shi C, Zheng K. "A review on the use of waste glasses in the production of cement and concrete". **Resources, Conservation and Recycling**, 52(2), 234-247, 2007.
- [86] Abende R, Baker M B, Salem Z A, Ahmad H. *The Feasibility of Using Milled Glass Wastes in Concrete to Resist Freezing-Thawing Action*. **International Journal of Civil and Environmental Engineering**. 2 100, 1026-1028, 2015.

- [87] Zhang Z, Zhu Y, Yang T, Li L, Zhu H, Wang H. *Conversion of local industrial wastes into greener cement through geopolymers technology: a case study of high-magnesium nickel slag. Journal of cleaner production.* 141 463-471, 2017.
- [88] Puertas F, Carrasco M. *Use of glass waste as an activator in the preparation of alkali-activated slag. Mechanical strength and paste characterisation. Cement and Concrete Research.* 57 95–104, 2014.
- [89] NMX-C-414-ONNCEE-2014. *Industria de la construcción, cemento hidráulico, especificaciones y métodos. ONNCCE.* 2014
- [90] DIN EN 197-1. *Standard Cement - Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements.* 2011
- [91] ASTM C109 / C109M-16a *Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens).* **ASTM International.** 2016.
- [92] McLellan, G W, Shand B. *Glass engineering handbook.* McGraw-Hill. (4)1984. New York; Sydney.
- [93] Stutzman PG. *Guide for X-ray powder diffraction analysis of Portland cement and clinker. (MD, USA): National Institute of Standards and Technology (NISTIR 5755).* 1 – 35. 1996.
- [94] Trezza M A, Rahhal V F. *Comportamiento del residuo de vidrio molido en cementos mezcla: Estudio comparativo con microsilice.* *Matéria.* 23(1), 1-9, 2018.
- [95] Shi C, Zheng K. “*A review on the use of waste glasses in the production of cement and concrete*”. **Resources, Conservation and Recycling**, 52(2), 234-247, 2007.
- [96] Rodríguez G. M. *Influencia de la adición de nanopartículas de zirconia estabilizada con itria en las propiedades mecánicas y de fraguado de microconcretos base cemento portland tipo CPC 40 ultrafino. Tesis Doctoral.* Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, UMSNH. México. 2018.
- [97] Erdem, S. A., Ergun, L. S., & Benzer, H. A. (2009). *The effect of feed particle size on breakage rate parameter in a pilot scale ball mill.* **Inżynieria i Aparatura Chemiczna.** (4), 34-37. 2009.

- [98] Harris C C. *Trans. Soc. Min. Engrs.* 238 (17), 30. 1967.
- [99] Suryanarayana C. *Mechanical alloying and milling*. **Progress in materials science**, 46(1-2), 1-184. 2001.
- [100] Avila-López U, Almanza-Robles J M, Escalante-García J I. *Investigation of novel waste glass and limestone binders using statistical methods*. **Construction and Building Materials**. 82, 296-303. 2015.
- [101] Ruiz-Santaquiteria C, Torres-Carrasco M, Alonso MM, Puertas, F. *Valorización de residuos vítreos en la elaboración de morteros alcalinos*. **Workshop on Environmental Impact of Building Construction**. Universidad Politécnica de Madrid. 2013
- [102] Huang L, y Yan P. *Effect of alkali content in cement on its hydration kinetics and mechanical properties*. **Construction and Building Materials**. 228, 116833. 2019.
- [103] Wang, Y, He F, Wang J, y Hu Q. *Comparison of effects of sodium bicarbonate and sodium carbonate on the hydration and properties of Portland cement paste*. **Materials**. 12(7), 1033. 2019.
- [104] Reddy LVG, Krishna B. *Influence of Na_2CO_3 , $NaHCO_3$ and Organic Substances (Algae) in Water on Physical Properties of Blended Pozzolonic Portland Cement*. **Int. J. Eng. Res. Technol. (IJERT)**. 3, 35–41.2014.
- [105] Mota B, Matschei T, Scrivener K. *Impact of $NaOH$ and Na_2SO_4 on the kinetics and microstructural development of white cement hydration*. **Cement and Concrete Research**. 108, 172-185.2018.
- [106] Sant G, Kumar A, Patapy C, Le Saout G, Scrivener K. *The influence of sodium and potassium hydroxide on volume changes in cementitious materials*. **Cement and concrete research**. 42(11), 1447-1455.2012.
- [107] Barón OA, Mercado YJ. *Efectos de la sílice coloidal en las propiedades en estado fresco y endurecido del mortero y concreto hidráulico*. **Tesis maestría**. Facultad de Ingeniería Civil, Pontificia Universidad Javeriana. Colombia. 2012.

- [108] Castillo CE. (2015). *Modificación de las propiedades de matrices cementantes mediante la adición de nanopartículas de sílice*. **Tesis Doctoral**. Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León. México.
- [109] Kong D, Du X, Wei S, Zhang H, Yang Y, Shah S P. *Influence of nano-silica agglomeration on microstructure and properties of the hardened cement-based materials*. **Construction and Building Materials**. 37, 707-715. 2012.
- [110] Krivenko P V, Sanytsky, M, Kropyvnytska, T. The effect of nanosilica on the early strength of alkali-activated portland composite cements. **In Solid State Phenomena. Trans Tech Publications**. Ltd. 296, 21-26). 2019
- [111] Bensted J, Rbrough A, Page M M. *Chemical degradation of concrete*. **Durability of concrete and cement composites**. Page, C. L., Page, M. M. Elsevier. 86-135, 2007.
- [112] Taylor, HFW. *Composite cements*. **Cement Chemistry**. Thomas Telford Publishing, London. (2), 261-293. 1997
- [113] Gao, X, Yu, Q, Li X S. Yuan Y. *Assessing the modification efficiency of waste glass powder in hydraulic construction materials*. **Construction and Building Materials**, 263, 120111. 2020
- [114] Rahman MM, Bassuoni MT. *Thaumasite sulfate attack on concrete: Mechanisms, influential factors and mitigation*. **Construction and Building Materials**. Elsevier.73, 652-672, 2014.
- [115] Clark LA. Thaumasite Expert Group. *Thaumasite expert group report: review after three years of experience*. **London: Office of the Deputy Prime Minister**.41 2002.
- [116] Hobbs DW, Taylor MG. *Nature of the thaumasite sulfate attack mechanism in field concrete*. **Cem Concr Res**. 30(4),529–33.2000
- [117] Skalny J, Marchand J, Odler I. *Sulfate attack on concrete*. **Spon Press**. 217, 2002.
- [118] Hewlett PC. *Lea's chemistry of cement and concrete*. 1998.
- [119] Hill J, Byars EA, Sharp JH, Lynsdale CJ, Cripps JC, Zhou Q. *An experimental study of combined acid and sulfate attack of concrete*. **Cem Concr Compos**. 25(8):997–1003. 2003
- [120] Zhou Q, Hill J, Byars EA, Cripps JC, Lynsdale CJ, Sharp JH. *The role of pH in thaumasite sulfate attack*. **Cem Concr Res**. 36(1), 160–70.2006.

- [121] Garcia-Lodeiro I, Palomo A, Fernández-Jiménez A. 3 - *Crucial insights on the mix design of alkali-activated cementbased binders*. **Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes**. Pacheco-Torgal F, Labrincha J A, Leonelli C, Palomo A, Chindaprasirt P. Oxford. 1-16. 2015.
- [122] Bernal SA, Provis, J L. *Durability of alkali-activated materials: progress and perspectives*. **Journal of American Ceramic Society**. 97, 997–1008. 2014.
- [123] Black L, Breen C, Yarwood J, Deng C S, Phipps J, Maitland G. Hydration of tricalcium aluminate (C 3 A) in the presence and absence of gypsum—studied by Raman spectroscopy and X-ray diffraction. *Journal of Materials Chemistry*, 16(13), 1263-1272. 2006.
- [124] Abo-El-Enain S A y col. *Physico-mechanical properties of composite cement pastes containing silica fume and fly ash*. **HBRC Journal**. 2014
- [125] Costa L R y col. *Influence of quartz powder and silica fume on the performance of Portland cement*. **Scientific reports**. 2020.
- [126] Jumate E, Manea D L. *X-Ray diffraction study of hydration processes in the portland cement*. **JAES**. 1(14), 79-86, 2011.