



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE INVESTIGACIÓN PARA EL
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL UNIDAD OAXACA**

**Maestría en Ciencias en Conservación y Aprovechamiento de Recursos
Naturales**

**Ceniza de bagazo de caña para la síntesis de nuevos
cementos compósitos con ceniza volante**

Tesis que presenta

Pedro Pérez Cortes

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias

Directores de tesis: Dr. Pedro Montes García (CIIDIR Oaxaca)
Dr. José Iván Escalante García (Cinvestav Saltillo)

Santa Cruz Xoxocotlán, Oaxaca

Junio de 2016



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

SECRETARIA DE INVESTIGACION Y POSGRADO

ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de Oaxaca de Juárez siendo las 13:00 horas del día 25 del mes de mayo del 2016 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación del **Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional, Unidad Oaxaca (CIIDIR-OAXACA)** para examinar la tesis de grado titulada: "Ceniza de bagazo de caña para la síntesis de nuevos cementos compósitos con ceniza volante".

Presentado por el alumno:

Pérez

Apellido paterno

Cortes

materno

Pedro

nombre(s)

Con registro:


A	1	4	0	0	5	7
---	---	---	---	---	---	---

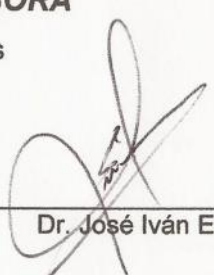
aspirante al grado de: **MAESTRÍA EN CIENCIAS EN CONSERVACIÓN Y APROVECHAMIENTO DE RECURSOS NATURALES**

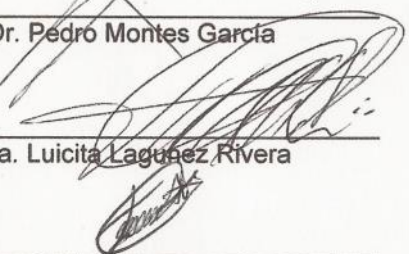
Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.


LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis


Dr. Pedro Montes García


Dr. José Iván Escalante García


Dra. Luicita Lagüez Rivera


Dr. Víctor Guillermo Jiménez Quero

M. en C. Frank Manuel León Martínez

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES


Dr. Salvador Isidro Belmonte Jiménez



CENTRO INTERDISCIPLINARIO
DE INVESTIGACION PARA EL
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL
C.I.I.D.I.R.
UNIDAD OAXACA
I.P.N.



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de Oaxaca de Juárez el día 25 del mes de mayo del año 2016, el (la) que suscribe **Pérez Cortes Pedro** alumno (a) del Programa de **MAESTRÍA EN CIENCIAS EN CONSERVACIÓN Y APROVECHAMIENTO DE RECURSOS NATURALES** con número de registro A140057, adscrito al Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional, Unidad Oaxaca, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de los Dres. Pedro Montes Gracia y el Dr. José Iván Escalante García. y cede los derechos del trabajo titulado: "Ceniza de bagazo de caña para la síntesis de nuevos cementos compósitos con ceniza volante", al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección **Calle Hornos 1003, Santa Cruz Xoxocotlán, Oaxaca**, e-mail: posgradoax@ipn.mx ó pedro.perez.cortes@gmail.com Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.


Pérez Cortes Pedro



**CENTRO INTERDISCIPLINARIO
DE INVESTIGACIÓN PARA EL
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL
C.I.I.D.I.R.
UNIDAD OAXACA
I.P.N.**

RESUMEN

Se estudiaron propiedades reológicas y mecánicas en pastas y morteros de cementos compósitos de ceniza volante (CV) y ceniza de bagazo de caña (CBC) activadas con Na_2SiO_3 e NaOH . En un estudio preliminar se estudiaron los efectos de sustituciones de 0, 10 y 20% de CV por CBC tamizada (CBCt) y de 10, 12 y 14% de Na_2O en la fluidez y la resistencia a la compresión (RC) de pastas y morteros a 7, 14, 28 y 90 días de curado. El curado se realizó a 80 °C por 24 h y el resto a 20 °C hasta el día de la prueba. En un estudio extensivo, diseñado por la metodología de Taguchi, se estudiaron los efectos de sustituciones de 0, 20, 40, 60, 80 y 100% CV por la CBCt calcinada y molida (CBCtcm), de 9, 12 y 15% Na_2O , de 0, 1 y 1.5 del módulo de silicato (Ms) y de 40, 60 y 80°C de temperaturas de curado en el esfuerzo de fluencia y en la viscosidad plástica de pastas, y en la RC de morteros curados por 1, 3, 7, 14, 28 y 90 días. El curado a 40°C fue constante, mientras que el curado a 60 y 80°C se realizó en las primeras 24 h a esas temperaturas, y posteriormente se continuó a 20°C hasta las fechas de prueba de RC. Finalmente, se caracterizaron la microestructura y los productos de reacción en pastas de sistemas selectos del estudio extensivo. Los resultados mostraron que la sustitución de CV por CBCt en porcentajes mayores al 10% reduce la fluidez y la RC de las pastas y los morteros, por lo que el nivel de reemplazo podría limitarse a ese porcentaje. Sin embargo, con la CBCtcm es posible realizar sustituciones de hasta el 100% CV. Los esfuerzos de fluencia y las viscosidades plásticas de las pastas preparadas con 100% CBCtcm fueron similares a los obtenidos con 100% CV; mientras que en los morteros con el 100% CBCtcm, los valores de RC fueron superiores a los obtenidos con 100% CV. Los resultados del análisis estadístico indicaron que las propiedades reológicas de las pastas no son afectadas por los porcentajes de CBCtcm; sin embargo, si son afectadas por la solución activante. Los resultados también mostraron que la composición química de la solución activante y la temperatura de curado influyen significativamente en el desarrollo de la RC de los morteros que contienen CV y CBCtcm. La caracterización microestructural de los cementos compósitos CV-CBCtcm activados por álcalis mostró la formación de productos de reacción ricos en silicio y de naturaleza amorfa.

ABSTRACT

The rheological and mechanical properties of pastes and mortars prepared with fly ash (CV) and sugarcane bagasse ash (CBC) activated with Na_2SiO_3 and NaOH were investigated. In a first stage, the effects of the replacement of CV by CBC sieved (CBCt) were studied. Paste and mortar samples with replacements of CV by 0, 10 and 20% of CBCt and dosages of 10, 12 and 14% of Na_2O were prepared. The samples were cured at 80°C for 24 h and then at 20°C until the day of the tests. The fluidity and compressive strength (RC) of the samples at 7, 14, 28 and 90 days were investigated. In a second stage, a comprehensive study designed using the methodology of Taguchi addressed the effects of the replacement of CV by CBCt calcined and ground (CBCtcm). Paste and mortar samples with replacements of CV by 0, 20, 40, 60, 80 and 100% of CBCtcm, dosages of 9, 12 and 15% of Na_2O , and silicate moduli (Ms) of 0, 1 and 1.5 were prepared. Some samples were cured at 40°C constant and other at 60 and 80°C for the first 24 h and then at 20°C until the day of testing. The yield stress and plastic viscosity of pastes and RC of mortars cured for 1, 3, 7, 14, 28 and 90 days were investigated; while the microstructures and reaction products of pastes were characterized at 1, 14, 28 and 90 days. The results show that the replacement of CV by CBCt in percentages greater than 10% reduces the fluidity and the RC of pastes and mortars; that could be the limit for replacement. On the other hand, the CBCtcm can replace CV up to 100%, as the pastes prepared with 100% CBCtcm showed similar yield stress and plastic viscosity to those obtained with 100% CV; while in mortars with 100% CBCtcm the RC values are even higher than those obtained with 100% CV. The results indicate that the yield stress and the plastic viscosity of pastes are not influenced by the percentage of replacement of CBCtcm, but they are by the chemical compositions of the activating solution. The microstructural characterization of the CV-CBCtcm alkali-activated composites shows the formation of silicon rich reaction products which are amorphous in nature.

DEDICATORIA

A mi amada esposa Jeanett:
Por su amor, apoyo y comprensión.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca de Maestría otorgada durante el periodo febrero de 2014 a diciembre de 2015.

Al Instituto Politécnico Nacional por el apoyo económico otorgado mediante los proyectos “Reología de pastas y morteros preparados con cementos activados alcalinamente utilizando como materia base ceniza de bagazo de caña y ceniza volante” clave SIP 20150472, y “Estudio de las propiedades mecánicas de morteros compósitos activados alcalinamente utilizando velocidad de pulso ultrasónico” clave SIP 20160756. Así mismo, por la beca tesis otorgada mediante la Secretaría de Investigación y Posgrado, por la Beca Institucional para la Formación de Investigadores (BEIFI) otorgada durante el periodo febrero de 2014 a junio de 2015, y por el apoyo económico para la participación en congresos otorgado a través de la Comisión de Operación y Fomento de Actividades Académicas (COFFA).

Al Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional Unidad Oaxaca por permitirme estudiar la maestría.

Al Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (Cinvestav) Unidad Saltillo por permitirme realizar la caracterización de materiales durante la estancia de investigación en el periodo septiembre-diciembre de 2015.

Al Dr. Pedro Montes García y al Dr. José Iván Escalante García por la asesoría y dirección para el desarrollo de la investigación. Gracias por el tiempo y los conocimientos compartidos.

A la comisión revisora, al Dr. Víctor Guillermo Jiménez Quero, a la Dra. Luicita Lagunez Rivera y al M. en C. Frank Manuel León Martínez por sus recomendaciones para mejorar este trabajo. De manera especial, al M. en C. Frank Manuel por su apoyo técnico para la operación del reómetro y por los conocimientos compartidos en torno a reología.

ABREVIATURAS

Materiales

CBC	Ceniza de bagazo de caña
CBCt	Ceniza de bagazo de caña tamizada
CBCtc	Ceniza de bagazo de caña tamizada y calcinada
CBCtcm	Ceniza de bagazo de caña tamizada, calcinada y molida
CV	Ceniza volante
CAA	Cementos activados por álcalis
CP	Cemento Pórtland

Técnicas de caracterización

TG	Análisis termogravimétrico
FRX	Espectrometría fluorescencia de rayos X
BET	Método Brunauer-Emmett-Teller
DRX	Difracción de rayos X
MEB	Microscopía electrónica de barrido
EDS	Espectroscopía por dispersión de energía
RC	Resistencia a la compresión
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

Otras

PPI	Pérdidas por ignición
ASE	Área superficial específica
A/C	Relación solución-activante/ceniza en peso
a/s	Relación agua/sólidos en peso
a/s_v	Relación agua/sólidos en volumen
Φ	Fracción volumétrica de sólidos en la suspensión
Ms	Módulo de silicato de la solución activante (SiO ₂ /Na ₂ O)
ASTM	Norma internacional (Sociedad Americana de pruebas y materiales)

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO 1: PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN	2
1.1 Problemática	2
1.2 Justificación	3
1.3 Antecedentes	4
1.4 Objetivos	7
1.5 Hipótesis	8
CAPITULO 2: MARCO TEÓRICO Y CONCEPTUAL	9
2.1 Cementos activados alcalinamente	9
2.1.1 Aspectos históricos.....	9
2.1.2 Mecanismo de reacción.....	10
2.2 Propiedades de los cementos activados alcalinamente	12
2.2.1 Reológicas	12
2.2.2 Mecánicas.....	13
2.2.3 Microestructurales.....	13
2.3 Factores que afectan las propiedades de los cementos activados alcalinamente	15
2.3.1 Materias primas	15
2.3.2 Solución activante	15
2.3.3 Condiciones de curado	16
2.4 Reología de suspensiones cementantes	17
2.5 Metodología de Tauchi	20
CAPITULO 3: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	22
3.1 Caracterización de materiales	22
3.1.1 Materias primas	23
3.1.2 Soluciones activantes	24
3.2 Estudio preliminar en sustituciones parciales de CV por CBCt	25
3.2.1 Tratamientos exploratorios en la ceniza de bagazo de caña.....	25
3.2.2 Fluidez y resistencia a la compresión en pastas	26
3.2.3 Resistencia a la compresión (RC)	27
3.3 Acondicionamiento de la ceniza de bagazo de caña tamizada	28
3.4 Estudio extensivo en compósitos de CV y CBCtcm	29
3.4.1 Propiedades reológicas.....	29
3.4.2 Resistencia a la compresión (RC)	31
3.4.3 Microestructura y productos de reacción	33
3.5 Técnicas de caracterización	34
3.5.1 Propiedades reológicas en pastas	34
3.5.2 Mini-cono de revenimiento en pastas.....	35
3.5.3 Fluidez en morteros.....	35
3.5.4 Resistencia a la compresión (RC)	35
3.5.5 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	36
3.5.6 Difracción de rayos X (DRX)	36
3.5.7 Espectroscopía de absorción infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	36

CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
4.1 Caracterización de materiales.....	37
4.1.1 Materias primas	37
4.1.1.1 Análisis térmico.....	37
4.1.1.2 Determinación del tiempo de molienda de la CBCtc mediante el ASE.....	38
4.1.1.3 Análisis químico de las materias primas	39
4.1.1.4 Caracterización mineralógica y microestructural de las materias primas	40
4.1.1.5 Densidad y área superficial específica	41
4.1.1.6 Distribución de tamaños de partículas	42
4.1.1.7 Morfología y composición elemental.....	43
4.1.2 Soluciones activantes	45
4.1.2.1 Composición química, pH y densidad.....	45
4.1.2.2 Propiedades reológicas de las soluciones activantes.....	46
4.2 Estudio preliminar en sustituciones parciales de CV por CBCt.....	47
4.2.1 Tratamientos exploratorios en la ceniza de bagazo de caña.....	47
4.2.2 Fluidez y resistencia a la compresión en pastas	49
4.2.3 Resistencia a la compresión en morteros	51
4.3 Estudio extensivo en compósitos de CV y CBCtcm	55
4.3.1 Propiedades reológicas	55
4.3.1.1 Análisis de las curvas de flujo.....	55
4.3.1.2 Análisis de Varianza (ANOVA)	58
4.3.1.3 Efecto del porcentaje de CBCtcm	60
4.3.1.4 Efecto del porcentaje de Na ₂ O	61
4.3.1.5 Efecto del módulo de silicato (Ms)	62
4.3.1.6 Correlaciones entre propiedades reológicas y de fluidez	63
4.3.2 Resistencia a la compresión (RC)	65
4.3.2.1 Desarrollo de resistencia a la compresión	65
4.3.2.2 Análisis de varianza (ANOVA)	67
4.3.2.3 Efecto del porcentaje de CBCtcm	70
4.3.2.4 Efecto del porcentaje de Na ₂ O	70
4.3.2.5 Efecto del módulo de silicato alcalino (Ms).....	71
4.3.2.6 Efecto de la temperatura de curado	71
4.3.2.7 Condiciones óptimas	71
4.3.3 Microestructura y productos de reacción	73
4.3.3.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB/EDS)	74
4.3.3.2 Difracción de rayos X (DRX)	79
4.3.3.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	81
CONCLUSIONES.....	84
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1	Modelo conceptual de activación alcalina de silicoaluminatos	----- 11
Figura 2-2	Descripción gráfica de la influencia de la carga de sólidos en el comportamiento reológico de suspensiones	----- 19
Figura 3-1	Procedimiento experimental	----- 22
Figura 3-2	Procedimiento reológico en las pastas para obtener las curvas de flujo	----- 34
Figura 4-1	Termogramas TG/DSC de la CBCt	----- 38
Figura 4-2	Gráfico del tiempo vs área superficial obtenido durante la molienda de la CBCtc	----- 39
Figura 4-3	Patrón de DRX de las cenizas a) CV b) CBCt y CBCtcm	----- 40
Figura 4-4	Espectros de FTIR de la CBCtcm y de la CV	----- 41
Figura 4-5	Distribución de tamaños de partículas de la CV y de la CBC	----- 43
Figura 4-6	Morfología de la CV (a, b y c)	----- 44
Figura 4-7	Morfologías de la CBCt (a, b y c) y de la CBCtcm (d, e y f)	----- 44
Figura 4-8	Curvas de flujo de las soluciones activantes con $M_s=0, 1$ y 1.5	----- 46
Figura 4-9	Influencia del M_s en la viscosidad de las soluciones activantes	----- 47
Figura 4-10	Efecto de los tratamientos exploratorios en la CBC sobre la fluidez y RC en pastas	----- 48
Figura 4-11	Áreas relativas de flujo y RC en pastas de cementos compósitos de CV y CBCt con diferentes relaciones A/C	----- 50
Figura 4-12	RC media de morteros con sustitución parcial de CV por CBCt	----- 52
Figura 4-13	Efectos principales de factores e interacciones con importancia estadística	----- 53
Figura 4-14	Curvas de flujo de las pastas de cementos compósitos de CV y CBCtcm	----- 56
Figura 4-15	Porcentaje de contribución de los factores en las propiedades reológicas	----- 58
Figura 4-16	Efectos de los factores en las propiedades reológicas de pastas y en la fluidez de morteros	----- 60

Figura 4-17	Correlaciones de la fluidez en morteros con el esfuerzo de fluencia (inciso a) y la viscosidad plástica (inciso b) en pastas, del Φ con el esfuerzo de fluencia en pastas (inciso c), y del Φ con la fluidez en morteros (inciso d).	----- 64
Figura 4-18	RC media de los morteros de sistemas compósitos de CV y CBCtcm	----- 66
Figura 4-19	Porcentaje de contribución de los factores en el desarrollo de RC	----- 68
Figura 4-20	Efectos principales de los factores en el desarrollo de RC	----- 69
Figura 4-21	Efectos principales de las medias de RC y de la S/R “mayor es mejor” a 28 y 90 días	----- 72
Figura 4-22	Desarrollo de RC del mortero elaborado con las condiciones óptimas	----- 73
Figura 4-23	Micrografías de las pastas del sistema 100CV-15-1.5-80/20	----- 75
Figura 4-24	Micrografías de las pastas del sistema 80CV20CBCtcm-15-1.5-40	----- 76
Figura 4-25	Micrografías de las pastas del sistema 60CV40CBCtcm-9-1-40	----- 76
Figura 4-26	Micrografías de las pastas del sistema 40CV60CBCtcm-12-0-40	----- 77
Figura 4-27	Micrografías de las pastas del sistema 20CV80CBCtcm-12-1.5-40	----- 78
Figura 4-28	Micrografías de las pastas del sistema 100CBCtcm-15-1-40	----- 78
Figura 4-29	DRX de las pastas de los sistemas compósitos de CV y CBCtcm	----- 80
Figura 4-30	Espectros de FTIR de las pastas de los sistemas compósitos de CV y CBCtcm	----- 81

LISTA DE TABLAS

Tabla 2-1	Relaciones señal/ruido (S/R) para los diferentes tipos de variables respuesta	----- 21
Tabla 3-1	Proporcionamientos de las pastas para analizar el efecto de la cantidad de solución activante	----- 27
Tabla 3-2	Factores y niveles para el estudio reológico	----- 29
Tabla 3-3	Arreglo ortogonal L_{18} con factores y niveles asignados a cada experimento reológico	----- 30
Tabla 3-4	Factores y niveles seleccionados para estudiar la RC	----- 32
Tabla 3-5	Arreglo ortogonal L_{18} con factores y niveles para estudiar la RC	----- 32
Tabla 4-1	Composición química de las materias primas, %	----- 40
Tabla 4-2	ASE Blaine y BET de la CV, CBCt, CBCtc y CBCtcm	----- 42
Tabla 4-3	Composición química, pH y densidad de las soluciones activantes	----- 45
Tabla 4-4	Análisis de varianza de la RC de morteros	----- 52
Tabla 4-5	Parámetros H-B en pastas y fluidez en morteros de los compósitos de CV-CBCtcm	----- 57
Tabla 4-6	LSD de Fisher de las propiedades reológicas con un intervalo de confianza del 95%	----- 59
Tabla 4-7	LSD de Fisher de la RC de morteros con un intervalo de confianza del 95%	----- 68
Tabla 4-8	Condiciones óptimas y resistencia a la compresión estimada a 28 y 90 días	----- 73
Tabla 4-9	Sistemas seleccionados para caracterizar la microestructura y productos de reacción	----- 74
Tabla 4-10	Principales bandas FTIR en las pastas de los sistemas compósitos de CV y CBCtcm	----- 82

INTRODUCCIÓN

La producción de cemento Pórtland conlleva el uso de recursos naturales no renovables, altos requerimientos energéticos y elevadas emisiones de CO₂ a la atmósfera; en consecuencia, las investigaciones para la solución de este problema se centran en el desarrollo de ligantes alternativos. Una opción aparentemente viable es la producción de cementos mediante la activación alcalina de subproductos silicoaluminosos, por ejemplo, la ceniza volante. No obstante, en regiones donde no se cuenta con este material es necesario estudiar otros residuos.

En la presente investigación se estudian propiedades reológicas, mecánicas y microestructurales de cementos alternativos compósitos de ceniza volante y ceniza de bagazo de caña activadas alcalinamente.

En el Capítulo 1 se presenta la problemática que da origen a la investigación y su justificación desde varios aspectos. También se presentan los antecedentes en donde se citan trabajos previos del tema en particular; así como los objetivos e hipótesis de estudio.

El Capítulo 2 corresponde al marco teórico y conceptual de la investigación. Se presenta un contexto histórico de los cementos activados alcalinamente y sus mecanismos de reacción. También se mencionan algunas propiedades reológicas, mecánicas y microestructurales de estos cementos y los factores que influyen en esas propiedades.

En el Capítulo 3 se describe el procedimiento experimental, que considera la caracterización de las materias primas, un estudio preliminar para evaluar la fluidez y la resistencia a la compresión de pastas y morteros, así como un estudio extensivo para estudiar las propiedades reológicas y microestructurales en pastas y la resistencia a la compresión en morteros. Al final del capítulo, se presentan las técnicas empleadas para caracterizar las composiciones cementantes.

En el Capítulo 4 se presentan los resultados con su análisis y discusión. Los resultados se presentan apoyándose en tablas y figuras; el análisis se realiza mediante herramientas estadísticas como el análisis de la varianza y la prueba LSD de Fisher, mientras que la discusión se realiza contrastando los resultados de este estudio con los reportados previamente.

Finalmente, se presentan las conclusiones y las referencias bibliográficas. En las conclusiones se resumen los principales hallazgos y aportaciones de la investigación.

CAPITULO 1: PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN

1.1 Problemática

El cemento Pórtland (CP) es el ligante más usado para la elaboración de concreto, y este último, es el segundo producto más comercializado, superado únicamente por el agua [1]. Consecuentemente, el cemento y el concreto son importantes para el sistema económico mundial, tal que en el 2008, el sector de la construcción contribuyó con 3.3 trillones de dólares en la economía global [2].

Lo anterior ha provocado que en las últimas décadas se incremente la producción de CP. En 2005, la producción mundial de CP fue de 2,200 millones de ton y en 2015 se incrementó a 4,100 millones de ton [3]; esto es un incremento de 86% en los últimos 10 años.

Sin embargo, la producción de CP conlleva el uso de recursos naturales no renovables, altos requerimientos energéticos y elevadas emisiones de CO₂ a la atmosfera. Algunas investigaciones indican que la producción de 1 ton de cemento Pórtland (CP) requiere de 1.5 toneladas de recursos naturales no renovables [4]; adicionalmente, el consumo de energía rebasa los 100 kW-hora [5], y se liberan a la atmosfera aproximadamente 1 tonelada de CO₂ [6, 7]. Del total de esas emisiones de CO₂, aproximadamente 0.55 ton se atribuyen a la descarbonatación del CaCO₃ y 0.44 ton al uso de combustibles durante la molienda y calcinación [6, 7]. En consecuencia, la industria del CP contribuye con más del 8% del total de emisiones de CO₂ provocadas por el hombre [8-12], lo que convierte a la producción de CP en una de las principales fuentes emisoras de gases de efecto invernadero [8, 13].

La emisión de gases de efecto invernadero, de los cuales el CO₂ representa el 82% [8], se relaciona directamente con el cambio climático [14]. En las últimas décadas se han experimentado algunos de sus efectos, como la variación de las temperaturas locales, el descongelamiento en los polos y los cambios en los patrones de precipitación, que en muchos casos resultan en desastres naturales como inundaciones y sequías [15].

La situación antes expuesta ha propiciado la búsqueda y el desarrollo de materiales cementantes alternativos al CP para la fabricación de concreto. En las últimas dos décadas los cementos activados alcalinamente (CAA) han suscitado bastante interés en la comunidad científica y el sector de la construcción [16-18]. Las publicaciones disponibles sobre las propiedades de pastas, morteros

y concretos elaborados con CAA reportan prestaciones mecánicas comparables con las de los elaborados a base de CP [19], e inferiores emisiones de CO₂ y gasto energético [20, 21]. Además, para la manufactura de los CAA se pueden emplear residuos industriales como materia prima; tales como las cenizas volantes (CV) provenientes de la combustión de carbón en las plantas carboeléctricas [22-26] o las escorias granuladas de altos hornos (EGAH) provenientes de la producción de acero [27-31] que, de otro modo causarían un problema ambiental. Tan solo en el 2011 se generaron a nivel mundial aproximadamente 663 millones de ton de CV [32, 33].

Un gran número de publicaciones han mostrado que se puede promover la activación química de la CV clase F mediante el uso de diferentes agentes alcalinos. El silicato de sodio ha resultado ser el más efectivo para la activación de la CV debido a que favorece la disolución de Si y Al en su estructura vítrea y promueve la formación de productos de reacción de naturaleza amorfa mecánicamente fuertes y durables [26, 34-36]. Sin embargo, la generación de la CV es insuficiente para satisfacer la demanda de cemento para la producción de concreto y su uso es limitado en algunas regiones debido a su concentración geográfica. Por esta razón, muchas investigaciones se centran en el estudio de otros desechos a fin de reducir el uso del CP. Es así como recientemente se explora la posible activación de desechos agroindustriales disponibles en algunas regiones, tal es el caso de la ceniza de bagazo de caña (CBC) proveniente de la combustión de desechos sólidos de la caña de azúcar [34, 37-44].

1.2 Justificación

La caña de azúcar es uno de los principales cultivos en varios países [45], por ejemplo, en la India se producen 67000 ton/día [46]. México ocupa el quinto lugar a nivel mundial en la producción de caña y en el proceso de elaboración de azúcar genera aproximadamente 11.7 millones de ton de bagazo por año, del cual, resulta aproximadamente 1 millón de ton de ceniza [47]. Estas cantidades de ceniza son comúnmente depositadas en tiraderos a cielo abierto provocando problemas de contaminación [47].

La CBC calcinada adecuadamente puede presentar una estructura amorfa y está compuesta principalmente de SiO₂ con contenidos menores de Al₂O₃ y Fe₂O₃. Mediante el uso de conocimientos adecuados, este residuo en combinación con otros como la CV y la EGAH, pueden usarse como materiales cementosos para sustituir parcial o totalmente al CP.

La elaboración de cementos basados en la activación alcalina de CV y CBC es una tecnología promisoría para contribuir en la conservación de los recursos naturales [4], resolver problemas relacionados con la disposición final de subproductos [32] y producir cementos de bajas emisiones de CO₂ [16, 33, 48]. Mediante el análisis del ciclo de vida de concretos de CV activada por álcalis se ha reportado una reducción de emisiones contaminantes de 70% comparado con un concreto de CP [16]. Además, el uso de la CBC puede favorecer el desarrollo de actividades económicas en las regiones donde se genera este residuo [40, 49-51].

En la literatura, las investigaciones sobre composiciones cementantes basadas en activación alcalina de compósitos de CV y CBC son muy pocas [37, 42-44]. Se han reportado propiedades en estado endurecido, variando algunos parámetros como la proporción de las materias primas y la cantidad de solución activante. Por esta razón y con el propósito de generar conocimientos respecto a estos materiales, la presente investigación estudia propiedades reológicas, mecánicas y microestructurales de cementos compósitos de CV y CBC, variando varios parámetros que influyen de manera significativa en las propiedades de los cementos activados alcalinamente.

1.3 Antecedentes

La CBC es un residuo agroindustrial que se genera de la combustión a 500-800 °C del bagazo de caña de azúcar en las calderas de las fábricas de azúcar y alcohol [52]. Normalmente presenta partículas gruesas y fibrosas sin calcinar, y pérdidas por ignición (PPI) de hasta 20% [53]. La CBC está compuesta básicamente de SiO₂ con porcentajes menores de Al₂O₃ y Fe₂O₃, por lo cual, algunas investigaciones han estudiado el uso de CBC en cementos y concretos [54], como reemplazo del agregado fino [55], como material suplementario al cemento Pórtland [45, 49], y recientemente, como materia prima para la síntesis de CAA [37, 38, 42, 44, 56]. El desempeño de la CBC en cementos y concretos depende del acondicionamiento que reciba [51, 57-60].

Las investigaciones del uso de la CBC como material suplementario al CP han analizado propiedades en pastas, cementos y concretos tanto en estado fresco como endurecido. En estado fresco, Jiménez et al. (2013) [61] investigaron el comportamiento reológico de pastas en sistemas ternarios de CP-CV-CBC, usando 0, 10, 20 y 30% CBC después de tamizada por la malla No. 200 ASTM (75 µm) y con PPI de 10.53%. Reportaron un incremento del esfuerzo de fluencia y de la viscosidad al incrementar la cantidad de CBC en la mezcla; sin embargo, estos disminuyeron al

incorporar 20% de CV. Concluyeron que el efecto de la CBC sobre las propiedades reológicas de las pastas es causado por el alto contenido de carbón de la CBC y su morfología irregular con partículas gruesas y porosas que tienen alta porosidad interna; mientras que el efecto de la CV lo atribuyeron a su morfología esférica.

Otros investigadores [62], acondicionaron la CBC mediante calcinación y molienda para tener PPI menores al 1% y un área superficial específica (ASE) Blaine de $1.20 \text{ m}^2/\text{g}$. Elaboraron concretos con sustituciones de CP por 10, 15 y 20% CBC y reportaron que con 15% CBC se incrementó el revenimiento de los concretos de 130 a 170 mm y se redujo el esfuerzo de fluencia de 693 a 196 Pa.

En estado endurecido, varias investigaciones han reportado que la sustitución parcial de CP por CBC hasta en 30%, resulta en un incremento en la RC de pastas, morteros y concretos cuando la CBC presenta PPI inferiores al 1% [63, 64] y valores de ASE Blaine superiores a $1 \text{ m}^2/\text{g}$ [45, 64]. En esas investigaciones, las PPI se redujeron mediante calcinación a 600°C .

Por otra parte, las investigaciones sobre la activación alcalina de la CBC son recientes y escasas. Se han reportado solo propiedades en estado endurecido de pastas y morteros en sistemas compósitos EGAH-CBC y CV-CBC. Castaldelli et al. (2013) [42] estudiaron la RC de morteros en sistemas EGAH sustituida con 10, 20, 30 y 40% de CBC molida a diámetro medio de partículas de $26.8 \mu\text{m}$. Usaron una solución alcalina de $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-NaOH}$ con una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 1.46, y una concentración de cationes de sodio en la solución de $5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Encontraron reducciones de RC de entre 30 y 35% en morteros con contenían 40% de CBC; también valores de RC de 43 MPa a 7 días de curado constante a 65°C , y de 60 MPa a 270 días de curado a 20°C . Concluyeron que el curado a 65°C favoreció el rápido desarrollo de RC de los morteros a 3 días sin incrementos significativos a 7 días, mientras que el curado a 20°C resultó en un lento y progresivo desarrollo de RC.

Tippayasam et al. (2001, 2013) [37, 43] elaboraron pastas de cementos compósitos de CV reemplazada por 0, 10, 20, 30, 50, 80 y 100% de CBC de tamaños de partícula menores a $45 \mu\text{m}$; probaron diferentes cantidades de solución activante compuesta de Na_2SiO_3 (13.8% Na_2O , 32.2% SiO_2 y 54.0% H_2O) e NaOH al 10 molar (10M NaOH) con una relación en peso $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{:}10\text{M NaOH}$ de 3:2. Obtuvieron RCs de aproximadamente 20 MPa a 91 días de curado en los sistemas

con 10, 20 y 30% de CBC; sin embargo, las RCs a 7 días de curado a temperatura ambiente fueron de 16.16, 3.01 y 4 MPa cuando se reemplazó CV por 50, 80 y 100 % de CBC, respectivamente; por tales resultados, sugirieron inapropiado el uso de esos porcentajes en los compósitos. También reportaron que al incrementar la cantidad de solución activante, disminuyó la RC de las pastas de CV e incrementó la RC de las que contenían CBC; concluyeron que la CBC requiere mayores concentraciones de activador que la CV para promover la disolución de las especies de sílice y alúmina presentes en la ceniza.

Recientemente, Castaldelli et al. (2016) [44] elaboraron morteros en sistemas compósitos CV-CBC estudiando la influencia de $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ de la solución activante en 0, 0.36, 0.75 y 1.22, y de la proporción CV/CBC en 75/25, 50/50 y 25/75. Previo a su activación alcalina, molieron la CV durante 10 h, y lavaron y molieron por 20 min la CBC. Encontraron que el alto contenido de materia orgánica presente en la CBC condujo a problemas de lento fraguado y endurecimiento de los morteros. Por lo anterior, calcinaron a la CBC a 650°C por 2 h para obtener PPI de 7.61%. Reportaron que el uso de las relaciones $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ de 0.75 y 1.22 resultaron en las RCs más altas; no obstante, la primera consume menos silicato de potasio por lo que la consideraron más apropiada. Los autores sugieren que el incremento en el reemplazo de CV por esta CBC tratada ocasiona la disminución de la RC. Además, reportaron que las composiciones 75/25, 50/50 y 25/75 arrojan RCs medias después de 7 días de curado constante a 65°C de 36, 33 y 24 MPa, respectivamente; mientras que después de 270 días curado a 20°C las RCs fueron de 40, 35 y 27 MPa, respectivamente. Finalmente, los autores concluyen que, de manera similar a lo ocurrido en los estudios realizados con EGAH, el curado a 65°C favoreció el rápido desarrollo de RC de los morteros a 3 días sin incrementos significativos a 7 días, mientras que el curado a 20°C resulta en un lento y progresivo desarrollo de RC.

Los antecedentes muestran que la sustitución parcial de EGAH o CV por CBC resulta en una disminución de RC en las composiciones cementantes, posiblemente debido a un acondicionamiento inapropiado de la CBC previo a su activación alcalina. También es probable que otros factores como la composición química de la solución activante, o las condiciones de curado, no fueron las más apropiadas para promover la disolución de los silicoaluminatos presentes en la ceniza para el favorecimiento de la formación de productos de reacción mecánicamente

resistentes. La composición química de la solución activante no solo afecta el comportamiento mecánico de los CAA, sino también su comportamiento reológico [65-68].

Es así como la presente investigación aborda el estudio de las propiedades reológicas, mecánicas y microestructurales de cementos compósitos de CV y CBC, usando esta última antes y después de un acondicionamiento mediante calcinación y molienda. Se consideran los efectos de factores como el porcentaje de CBC, la concentración del activador alcalino, el módulo de silicato de la solución activante y la temperatura de curado.

1.4 Objetivos

General:

Estudiar las propiedades reológicas, mecánicas y microestructurales de cementos compósitos de ceniza de bagazo de caña y ceniza volante activadas por álcalis, analizando los efectos de la sustitución de ceniza volante por ceniza de bagazo de caña, de la composición química de la solución activante y de la temperatura de curado.

Específicos:

- I. Evaluar el efecto de la sustitución de ceniza volante (CV) por 0, 10 y 20% ceniza de bagazo de caña tamizada por la malla No. 200 (75 μm) ASTM (CBC_t) en la fluidez y la resistencia a la compresión de pastas y morteros compósitos.
- II. Acondicionar la CBC_t mediante calcinación y molienda (CBC_{tcm}) para modificar sus propiedades físicas e incrementar su reactividad.
- III. Analizar los efectos de la sustitución de CV por CBC_{tcm}, de diferentes concentraciones de Na₂O y de módulos de silicato de la solución activante en el esfuerzo de fluencia y en la viscosidad plástica de pastas de cementos compósitos.
- IV. Analizar los efectos de la sustitución de CV por CBC_{tcm}, de diferentes concentraciones de Na₂O y de módulos de silicato de la solución activante, así como de la temperatura y tiempo de curado en la resistencia a la compresión de morteros de cementos compósitos.
- V. Caracterizar la microestructura y productos de reacción de pastas de cementos compósitos con la más alta resistencia a la compresión a fin de correlacionar cualitativamente estas propiedades.

- VI. Determinar las condiciones óptimas para la obtención de la resistencia a la compresión más alta de morteros de cementos compósitos preparados con CV y CBCtcm activadas por álcalis.

1.5 Hipótesis

- I. La sustitución parcial de CV por CBCt no afecta la fluidez y la resistencia a la compresión de las pastas y los morteros en sistemas compósitos activados alcalinamente.
- II. Los diferentes porcentajes de sustitución de CV por CBCtcm no afectan el esfuerzo de fluencia y la viscosidad plástica de las pastas, así como la resistencia a la compresión de los morteros en sistemas compósitos activados alcalinamente.
- III. Las diferentes concentraciones de Na_2O no afectan el esfuerzo de fluencia y la viscosidad plástica de las pastas, así como la resistencia a la compresión de los morteros en sistemas compósitos de CV y CBCtcm activadas alcalinamente.
- IV. Los diferentes módulos de silicato de la solución a activante no afectan el esfuerzo de fluencia y la viscosidad plástica de las pastas, así como la resistencia a la compresión de los morteros en sistemas compósitos de CV y CBCtcm activadas alcalinamente.
- V. Las diferentes temperaturas de curado no afectan la resistencia a la compresión de los morteros en sistemas compósitos de CV y CBCtcm activadas alcalinamente.

CAPITULO 2: MARCO TEÓRICO Y CONCEPTUAL

2.1 Cementos activados alcalinamente

Los cementos activados alcalinamente son ligantes producidos a través de la reacción de un silicoaluminato amorfo, normalmente suministrado por un subproducto industrial u otro material económico en forma de polvos [69], con un activador alcalino, que es usualmente una solución acuosa concentrada de hidróxidos alcalinos, silicatos, carbonatos o sulfatos [34, 35, 70]. El producto principal de la activación alcalina es un gel silicoaluminoso alcalino con estructura tridimensional amorfa [34]. En algunos casos las propiedades son similares o superiores a las del CP [26, 71, 72].

2.1.1 Aspectos históricos

Las primeras contribuciones registradas en cementantes alternativos activados alcalinamente se remontan al siglo XX, cuando Kühl en 1908 [73] desarrolló un cemento de escoria activada con sulfatos o carbonatos alcalinos con y sin la adición de hidróxidos alcalinos logrando un desempeño igual al del CP. En 1940, Purdon [74] desarrolló un estudio más amplio probando la activación de diferentes tipos de escoria granulada de alto horno con soluciones de NaOH en combinación con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y diferentes sales de sodio. Sus resultados de RC fueron comparables con las del CP y sugirió el uso de estos cementos para la producción de concretos prefabricados.

Posteriormente, Glukhovsky [75, 76] estudiando las construcciones antiguas de Egipto y Roma, descubrió la posibilidad de producir cementos a partir de la activación de algunas fuentes de aluminosilicato con bajo contenido de calcio, a los que nombró geo-cementos [77]. También profundizó las investigaciones sobre la activación alcalina de la escoria de alto horno identificando silicatos hidratados de calcio como productos de reacción.

Más tarde, Davidovits [78] desarrollo y patentó mezclas libres de calcio, obtenidas de la activación química del metacaolín a los que llamó geopolímeros, un término ampliamente usado en la actualidad. No obstante, es importante diferenciar entre los geopolímeros y los cementos activados por álcalis. Estos últimos, hacen referencia a una clasificación más extensa de un gran número de cementantes producidos por activación alcalina de materias primas de polvos de silicatos sólidos. Mientras que los geopolímeros se refieren exclusivamente a mezclas basadas en fuentes de

aluminosilicato altamente coordinadas, para formar un gel en una fase de la mezcla. La disponibilidad de calcio en los componentes reactantes es baja y contribuye mejorando la formación de una red de estructura pseudo-zeolítica [34].

En los últimos años, los estudios en torno a la activación alcalina de residuos industriales se han extendido en diversas partes del mundo. La CV es uno de los más estudiados, y es una excelente fuente de silicoaluminatos para la manufactura de CAA.

2.1.2 Mecanismo de reacción

El primer modelo para describir los mecanismos que regulan la activación química de los silicoaluminatos fue propuesto por Glukhovsky [75] y consta de tres etapas: destrucción-coagulación, coagulación-condensación y condensación-cristalización. Aunque el mecanismo de reacción de los silicoaluminatos no es entendido completamente. Ese modelo es aceptado por varios investigadores que han ampliado la discusión sobre el proceso de activación alcalina de la CV [19, 79]. En la Figura 2-1 se muestra el modelo conceptual de la activación alcalina de la CV. Los procesos se presentan linealmente, sin embargo, estas etapas están acopladas y ocurren simultáneamente [27].

Etapa I: Destrucción - Coagulación

En esta etapa las fuentes de silicoaluminato amorfo (materias primas) entran en contacto con la solución activante. El elevado pH de la solución activante favorece la hidrólisis rompiendo los enlaces covalentes de Si-O-Al, Si-O-Si y Al-O-Al de la fase vítrea de la CV y originando la aparición de especies iónicas en el medio de reacción. La carga negativa de las especies iónicas de silicatos y aluminatos es compensada por el catión del metal alcalino de la solución activante. En este momento, las partículas comienzan a disolverse y parte de estas pasan a formar parte de la disolución que les rodea.

Los complejos $-\text{Si-O}^--\text{Na}^+$ y otros estables en medios alcalinos, crean las condiciones apropiadas para el transporte de las unidades estructurales reaccionantes y para el desarrollo de la estructura coagulada. El catión de Na^+ actúa como catalizador de las reacciones manteniendo la fuerza iónica necesaria para continuar la destrucción de los enlaces covalentes convirtiendo los enlaces destruidos en una fase coloidal.

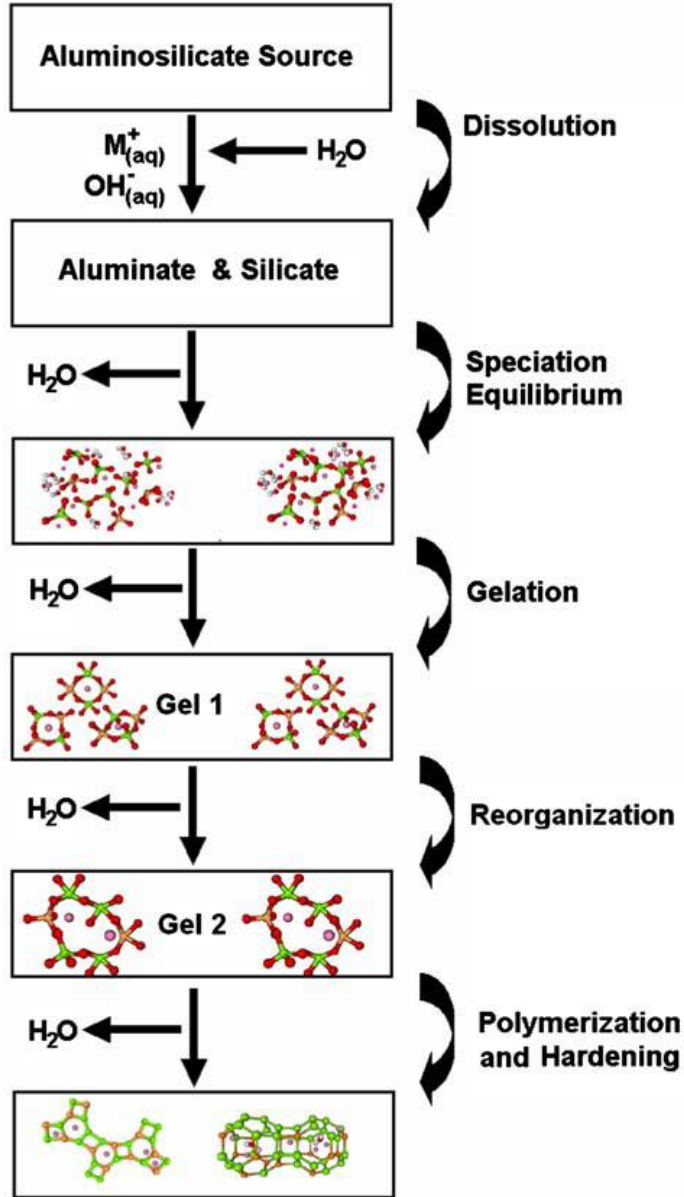


Figura 2-1. Modelo conceptual de activación alcalina de silicoaluminatos [19].

Etapa 2: Coagulación-Condensación

La cantidad de productos disgregados (monómeros) aumenta considerablemente en esta etapa, provocando contacto entre los mismos para formar dímeros y trímeros, y consecuentemente, la formación de una estructura de coagulación. La cercanía entre las distintas especies favorece las reacciones de condensación dando lugar a especies oligoméricas cada vez más grandes que,

finalmente precipitan en forma de gel. Estas reacciones de condensación se ven muy favorecidas por el bajo contenido de agua presente en el sistema cementante.

De acuerdo con algunos estudios de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y resonancia magnética nuclear, primeramente se precipita un gel rico en aluminio con una relación $Si/Al \approx 1$ (gel 1). Al continuar las reacciones, dicho gel se reorganiza y se enriquece progresivamente en silicio alcanzando una relación $Si/Al \approx 2$ (gel 2). La razón es que los enlaces Al-O son más fáciles de romper que los enlaces de Si-O. Según progresan las reacciones el gel se hace más rico en silicio favoreciendo el desarrollo de resistencias mecánicas.

Etapa 3: Condensación- Cristalización

En esta etapa, la condensación se incrementa dando paso a la policondensación. Aparecen en el sistema las primeras micropartículas que junto a las partículas de la fase sólida inicial que no han reaccionado, promueven la precipitación de los productos de reacción, dando lugar a una estructura tridimensional compacta. La composición de los productos de reacción está determinada por la composición química y mineralógica de las materias primas, la naturaleza del activador alcalino y las condiciones de síntesis, que a su vez influyen en las propiedades físicas del material resultante [80-84].

El principal producto de reacción de la activación alcalina de la CV es un gel silicoaluminoso alcalino con estructura tridimensional amorfa, que en el ámbito de la química del cemento recibe el nombre de gel N-A-S-H ($xNa_2O \cdot xAl_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot nH_2O$). Este gel contiene silicios y aluminos tetraédricos distribuidos al azar a lo largo de cadenas poliméricas que están entrecruzadas proporcionando unas cavidades adecuadas para acomodar los cationes alcalinos y así compensar el déficit de carga que se genera al producirse la sustitución de Si (IV) por Al(III) [70, 85-89]. Como producto secundario de reacción, en estos sistemas cristalizan zeolitas de distinta naturaleza [19, 24, 90, 91].

2.2 Propiedades de los cementos activados alcalinamente

2.2.1 Reológicas

La trabajabilidad de pastas morteros y concretos es la cantidad de trabajo mecánico o energía requerida para mezclar, transportar, colocar y compactar estos materiales en estado fresco sin

producir segregación [27, 92], y depende de las propiedades reológicas de la suspensión, tales como el esfuerzo de fluencia y la viscosidad [93].

Las propiedades reológicas de las pastas y morteros de CAA son influenciadas por la carga de sólidos, las características de las materias primas, tales como la distribución de tamaños de partículas y la morfología, así como por la composición química de la solución activante. Algunas pastas y morteros de CAA han mostrado un comportamiento de flujo que se ajusta al modelo de Bingham, cuando la solución activante está basada en NaOH; mientras que cuando la solución activante está basada en Na_2SiO_3 , el comportamiento del fluido se ajusta mejor al modelo de Herschel-Bulkley [66, 94, 95].

2.2.2 Mecánicas

La resistencia a la compresión (RC) de las pastas, morteros y concretos basados en CAA, al igual los materiales base CP, es considerada la propiedad mecánica más importante debido a que muestra la capacidad de la matriz cementante de resistir esfuerzos externos sin romperse, y está influenciada por la resistencia de los productos de reacción y la cantidad de poros presentes en la matriz [27]. Por esta razón, la RC es una importante medida de la calidad de los materiales y es un parámetro indispensable en el diseño estructural [96].

Dependiendo de las características de las materias primas y las condiciones de activación, los materiales basados en CAA pueden exhibir RCs iguales o superiores a las que se obtienen con CP. En la literatura se han reportado RC superiores a 60 MPa de materiales basados en la activación alcalina de aluminosilicatos [97], las cuales se pueden obtener con 3 días de curado [98, 99].

En la activación alcalina de silicoaluminatos, se ha encontrado que el incremento de la relación Si/Al incrementa la RC [100-102]. Otras propiedades de las materias primas como la finura y el área superficial también influyen en la RC de las composiciones que las contienen.

2.2.3 Microestructurales

Como se mencionó anteriormente, el principal producto de reacción de la activación alcalina de silicoaluminatos es un gel silicoaluminoso alcalino compuesto por tetraedros de silicio y aluminio tetraédricamente coordinados con oxígeno y distribuidos de manera aleatoria a lo largo de cadenas que se entrecruzan entre sí para formar una estructura tridimensional [70, 85-88]. En esa estructura

tridimensional quedan algunas cavidades que alojan cationes alcalinos para compensar el déficit carga electronegativa generada por la presencia de aluminio en coordinación tetraédrica [19, 89].

Estudios microestructurales reportan que los principales productos de reacción de la activación alcalina de silicoaluminatos bajos en calcio son de naturaleza amorfa, razón por la cual, es difícil profundizar mediante difracción de rayos X (DRX) en las características estructurales y/o composicionales de dichos productos. Sin embargo, con esa técnica es posible estudiar el tipo de especies zeolíticas (producto secundario de reacción) que en algunos casos, cristalizan en la matriz cementante como consecuencia del proceso de activación alcalina [103]. Otras técnicas como microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) han contribuido al desarrollo del conocimiento de la microestructura y composición del gel silicoaluminoso [79, 88, 104-108]

La MEB se usa principalmente para analizar la morfología y la composición química de la matriz cementante, así como para identificar partículas sin reaccionar [109-112]. Dependiendo de las materias primas y condiciones de activación, la matriz de los CAA puede ser dispersa y heterogénea con baja RC, o densa y homogénea con alta RC [101]. Mediante un análisis de espectroscopía por dispersión de energía (EDS) es posible identificar la composición elemental y evaluar la relación Si/Al de las diferentes fases de la matriz cementante.

Algunos estudios en la CV activada alcalinamente han identificado en la matriz partículas de cuarzo y mulita que actúan como micro-agregados, así como la presencia de partículas silicoaluminosas sin reaccionar que sugieren que el endurecimiento finalizó previo a su disolución [113]. La velocidad y tiempo de disolución durante la activación alcalina son influenciados por las características de las materias primas, tales como el tamaño y ASE Blaine [114], así como por la concentración y módulo de silicato de la solución activante, y las condiciones de curado [35].

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es un método útil para analizar cualitativamente los productos de reacción de las composiciones cementantes de CAA, debido a que cada compuesto exhibe vibraciones características. Los picos que surgen a diferentes bandas con diferentes intensidades y vibraciones explican el tipo de enlace formado y ayuda a identificar los diferentes compuestos presentes en la matriz del material. Para los silicoaluminatos activados alcalinamente, la posición de los picos Si-O-T (donde T es Al o Si) se ubica generalmente entre las

bandas 900-1200 cm^{-1} . La posición del pico varía dependiendo de la proporción de materias primas, las condiciones de activación, la temperatura, el tiempo, etc. De acuerdo con investigaciones previas, primeramente se forma un gel rico en aluminio que después debido a la disolución y precipitación de los silicatos evoluciona a un gel rico en silicio para formar un producto sólido [115-118]. Las intensidades y ubicación de los picos Si-O-T pueden cambiar en el tiempo debido a reacciones fisicoquímicas [119].

2.3 Factores que afectan las propiedades de los cementos activados alcalinamente

Las propiedades reológicas, mecánicas y microestructurales de los CAA son condicionadas por las características de las materias primas y la composición química de la solución activante, así como la temperatura y tiempo curado.

2.3.1 Materias primas

La síntesis de materiales cementantes mediante activación alcalina, depende del uso de materias primas reactivas que presenten alto grado de inestabilidad termodinámica manifestada por la presencia de una estructura amorfa [34].

Las materias primas más utilizadas para la síntesis de silicoaluminatos son el metacaolín y las cenizas volantes. Estas últimas, son un subproducto industrial que se obtiene por precipitación electrostática o por captación mecánica de los polvos que acompañan a los gases de combustión de los quemadores de las centrales termoeléctricas alimentadas por carbones pulverizados [120]. Se clasifican en clase F y C según el contenido de CaO que presentan. La CV clase F presenta bajo contenido de CaO, mientras que la clase C presentan alto contenido de CaO (ASTM C618). En la CV clase F la cantidad de sílice oscila entre 40 y 60 %, la de alúmina entre 20 y 30%, y la de CaO entre 2 y 5%. La constituyen partículas esféricas sólidas y huecas con una amplia distribución de tamaños. En diversas investigaciones se han reportado beneficios en las propiedades reológicas de composiciones cementantes al usar CV, atribuidos principalmente, a su amplio rango de distribución de partículas [121] y a su morfología esférica [122-124].

2.3.2 Solución activante

Las soluciones activantes más comúnmente empleadas son de NaOH e KOH, y es frecuente incorporar silicato en dichas soluciones. Se ha observado que para una misma concentración de

hidróxido alcalino, las propiedades de los materiales cementantes obtenidos varían sustancialmente dependiendo del tipo de catión metálico [89, 100, 112]. Estudios en torno a la activación alcalina de cenizas volantes y otros silicoaluminatos reportan que el grado de hidrólisis alcanzado es mayor cuando se emplean soluciones activantes basadas en sodio que en potasio, debido a que el sodio posee una mayor capacidad de liberación de monómeros de silicato y aluminato [125]. El grado de hidrólisis que se logra está directamente relacionado con la cantidad de gel que precipita en el sistema y por tanto, con las resistencias mecánicas alcanzadas.

Con relación al silicato, su incorporación a la solución activante mejora las propiedades mecánicas del cemento obtenido, debido a que se incorpora una mayor cantidad de silicio en los productos de reacción y la matriz cementante obtenida es más compacta por condensación de gel de sílice [89, 104, 126]. Algunos estudios también indican que el módulo de silicato ($M_s = \text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) tiene una influencia sobre las propiedades reológicas de las pastas de CAA [65, 66, 68, 80-82, 95, 127-129].

2.3.3 Condiciones de curado

Las condiciones de curado también presentan un efecto significativo en el desarrollo de la microestructura y las propiedades mecánicas de los silicoaluminatos [130-133]. Por lo general, el proceso de activación alcalina se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 40 y 90 ° C para favorecer la disolución del silicoaluminato de las materias primas y obtener propiedades mecánicas aceptables [11, 102, 117]. Distintos autores han indicado que las propiedades mecánicas de los CAA aumentan conforme aumenta la temperatura de curado, especialmente, durante las primeras horas de reacción. Esto es debido a que se aceleran las reacciones desde muy cortas edades y se alcanzan altas propiedades mecánicas. Sin embargo, existe un punto a partir del cual, el incremento de la temperatura deja de ser favorable.

El factor temperatura está íntimamente relacionado con el factor tiempo de manera que un mayor tiempo de curado térmico se traduce en una mejora significativa de las propiedades mecánicas [79, 131, 132]. Al igual que el factor temperatura, a partir de cierto punto, la mejora de las propiedades mecánicas con el tiempo no es tan relevante porque el grado de reacción es ya alto y los mecanismos de difusión (lentos) controlan el final de las reacciones [79].

2.4 Reología de suspensiones cementantes

La reología es la ciencia que estudia la deformación y el flujo de la materia [134]. Es la herramienta lógica para caracterizar y describir, el comportamiento de flujo, espesamiento, pérdida de trabajabilidad, estabilidad y consolidación de suspensiones como pastas de cemento, morteros y concretos [93]. Las suspensiones consisten en dos fases: las partículas suspendidas y el medio de suspensión. En las pastas de cementos activados alcalinamente, las partículas suspendidas corresponden a la materia prima, y el medio de suspensión a la solución activante. En los morteros, las partículas suspendidas son las partículas del agregado fino y el medio de suspensión la pasta; mientras que en los concretos las partículas suspendidas corresponden al agregado grueso siendo el medio de suspensión el mortero [93].

El comportamiento reológico de suspensiones es un sistema complejo que depende de la carga de sólidos, el tamaño y morfología de partícula de los sólidos suspendidos, efectos de la interacción entre partículas, así como de la naturaleza del medio de suspensión. Los efectos de interacción entre partículas incluyen fuerzas de contacto entre partículas, fuerzas electrostáticas y fuerzas de Van der Waals. La estabilidad y el comportamiento coloidal de suspensiones han sido propuestos para ser explicado por la teoría de DLVO (nombrado por Deryaguin-Landau-Verwey-Oberbeek) que relaciona repulsión y coagulación a través de fuerzas repulsivas electrostáticas y fuerzas atractivas de Van der Waals, respectivamente. Las fuerzas electrostáticas resultan de la adsorción de partículas cargadas en las dobles capas eléctricas que las rodean. La teoría de DLVO propone que la interacción electrostática en la superficie de las partículas resulta en una fuerza repulsiva que es balanceada por las fuerzas de atracción de Van der Waals. Las Fuerzas de VanDer Waals son proporcionales a $1/r^2$ y las fuerzas de repulsión electrostática son proporcionales a $\exp(-k(r-2a))$, donde r es la distancia del centro de la partícula, k es un parámetro Debye-Huckel, y a es el diámetro de partícula [135]. Por esta razón, las fuerzas de repulsión electrostática decaen más rápido que las fuerzas de Van Der Waals. Sin embargo esta teoría no aplica para movimiento Browniano o fuerzas hidrodinámicas que resultan del mezclado o hidratación.

La influencia de la carga de sólidos en el comportamiento reológico de suspensiones ha sido rigurosamente estudiada para varias suspensiones; una descripción gráfica de su efecto es representado en la Figura 2-2 [136]. Se observa que las curvas de flujo (velocidad de corte en el

eje de las abscisas y esfuerzo cortante en el eje de las ordenadas) cambian conforme es incrementada la carga de sólidos. A muy baja carga de sólidos muestra un comportamiento Newtoniano con una curva de flujo linear y cero esfuerzo en la intersección. Conforme la carga de sólidos se incrementa la interacción entre partículas llega a ser más prevaeciente y el flujo se convierte en un comportamiento pseudoplástico permaneciendo un cero esfuerzo en la intersección. El comportamiento pseudoplástico en una suspensión se relaciona con una competencia entre el esfuerzo cortante causando reorganización de partículas y el movimiento Browniano recuperando la configuración original de las partículas. Al incrementar la velocidad de corte o la distribución de tamaño de partículas fuera del régimen coloidal, el efecto del reacomodo local de partículas es dominante, resultando en un decremento en la viscosidad con el incremento del esfuerzo [137, 138]. Incrementando aún más la carga de sólidos, se forma una red de partículas y la interacción entre partículas se vuelve más prevaeciente. A esta carga de sólidos se desarrolla un esfuerzo de fluencia (Figura 2-2d). Finalmente, con la más alta carga de sólidos (Figura 2-2e) se mantiene el esfuerzo de fluencia y la red de partículas llega a ser más refinada. A este nivel en la carga de sólidos, la iniciación del flujo requiere una significativa reorganización local de partículas o migración y formación de áreas localizadas de baja concentración de partículas, en algunos casos referidas como formación de bandas de corte [139].

Los estudios reológicos rotacionales de suspensiones concentradas son comúnmente divididos en dos tipos de estudios: los de velocidad de corte de respuesta lineal y los estudios de corte oscilatorio. Los estudios de velocidad de corte lineal investigan el flujo de suspensiones concentradas mediante curvas de flujo, de las cuales, se extraen parámetros reológicos como el esfuerzo de fluencia y la viscosidad plástica. El esfuerzo de fluencia es asociado con el mínimo esfuerzo que es requerido aplicar para que la suspensión comience a fluir, y la viscosidad plástica representa la resistencia al flujo una vez que este ha iniciado [140]. Algunos modelos que normalmente se usan para extraer esos parámetros son los modelos de Bingham [141], Casson [142] y Herschel-Bulkley [143], de los cuales, el de Bingham y el de Herschel-Bulkley (H-B) son los más empleados para suspensiones cementantes [144]. Los estudios de corte oscilatorio se conducen a bajas deformaciones y son usados para investigar la naturaleza viscoelástica de las soluciones [134].

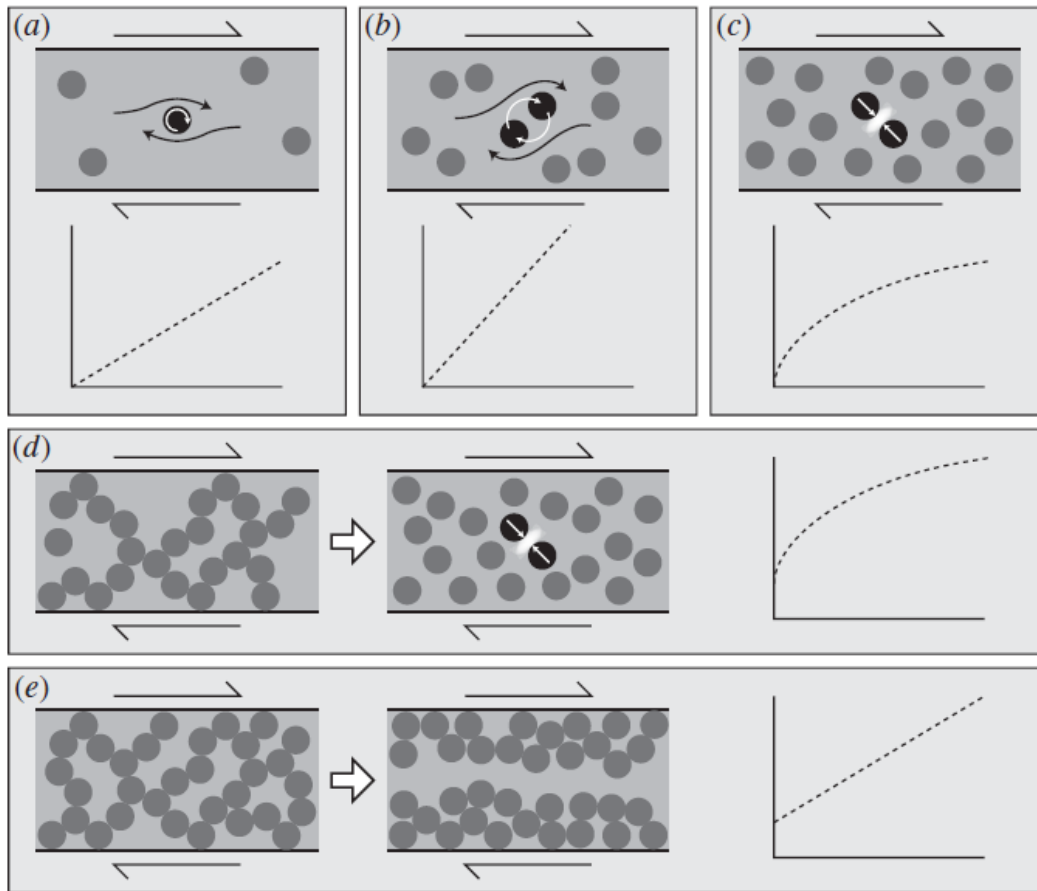


Figura 2-2. Descripción gráfica de la influencia de la carga de sólidos en el comportamiento reológico de suspensiones [136]

En las curvas de flujo de los estudios de velocidad de corte lineal, la relación entre el esfuerzo cortante (τ) aplicado al fluido y la velocidad de corte ($\dot{\gamma}$), se denomina viscosidad aparente (η) [134], y cuando esa relación es constante se trata de un fluido Newtoniano (Ecuación 2-1). Sin embargo, en la mayoría de los fluidos, la η no es constante debido a que depende de la $\dot{\gamma}$, en tales casos se trata de fluidos no Newtonianos.

$$\text{Fluido Newtoniano } \tau = \eta \dot{\gamma} \quad (2-1)$$

En el rango de fluidos no Newtonianos, hay una clase de materiales denominados viscoplásticos; caracterizados por un esfuerzo de fluencia que debe ser superado antes de iniciar el flujo viscoso. Un tipo de materiales viscoplásticos es el fluido de Bingham, mediante el cual, es descrito el comportamiento de algunas suspensiones cementantes. En el fluido de Bingham hay una relación

directa entre el τ y la $\dot{\gamma}$ que se denomina viscosidad plástica (μ) [141], tal y como se muestra en la Ecuación 2-2.

$$\text{Fluido de Bingham } \tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}, \tau \geq \tau_0 \quad (2-2)$$

El modelo de H-B describe comportamientos de fluidificación o espesamiento por cortante [143], y es útil para describir suspensiones cementantes [144]. La Ecuación 2-3 muestra el comportamiento H-B, donde k es el índice de consistencia del fluido (en Pa·s) y n es el índice del comportamiento de flujo [143, 145]. Estos términos describen la dependencia del material de prueba de la velocidad de corte. Cuando $n > 1$, el material de prueba exhibe un comportamiento de espesamiento por cortante; mientras que cuando $n < 1$ se trata de un comportamiento de adelgazamiento por cortante [93].

$$\text{Fluido H-B } \tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n, \tau \geq \tau_0; \dot{\gamma} = 0, \tau < \tau_0 \quad (2-3)$$

2.5 Metodología de Taguchi

El diseño por la metodología de Taguchi tiene su origen en las ideas del ingeniero japonés Genichi Taguchi, quien en 1957 propuso el uso de arreglos ortogonales para reducir significativamente el número de experimentos [146]. Esta metodología provee un sistemático y eficiente método para la determinación de parámetros de diseño óptimos cuando muchas variables son investigadas [147]. El propósito del diseño por la metodología de Taguchi es lograr productos o procesos robustos frente a las causas de variabilidad (ruidos), que hacen que las características funcionales de los productos se desvíen de sus valores óptimos provocando costos en la calidad.

La metodología de Taguchi usa la relación señal/ruido (S/R) debido a que permite determinar las condiciones óptimas del diseño experimental basado en las características de calidad deseadas en tres categorías: más grande es mejor, más pequeño es mejor y el nominal es mejor. Dependiendo del objetivo de la optimización, el estadístico S/R se define de acuerdo con la Tabla 2-1, donde i es el número de experimentos, n el número de réplicas de cada experimento, Y_i es la respuesta para el i th experimento, y S es la varianza. El hecho de que se saque logaritmo en los estadísticos tiene que ver con buscar que los efectos de los factores controlables sean aditivos, es decir, que se minimice la posibilidad de efectos de interacción entre ellos. Se multiplican por 10 para trabajar en

una escala más grande y el signo que lo antecede se escoge de manera que el problema siempre sea maximizar el valor del estadístico para obtener las condiciones de operación más robustas [148].

Tabla 2-1. Relaciones señal/ruido (S/R) para los diferentes tipos de variables respuesta [148]

Tipo de característica	Relación señal/ruido (S/R)	
Mientras más pequeña es mejor	$-10\log_{10} \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Y_i^2 \right]$	(2-4)
Mientras más grande es mejor	$-10\log_{10} \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{Y_i^2} \right]$	(2-5)
Su valor nominal es los mejor (tipo I)	$10\log_{10} \left(\frac{\bar{Y}^2}{S^2} \right)$	(2-6)
Su valor nominal es los mejor (tipo II)	$-10\log_{10}(S^2)$	(2-7)

En cuanto a los dos estadísticos para respuestas del tipo nominal, se recomienda el tipo I para respuestas no negativas que van de cero a infinito, que tienen valor objetivo diferente de cero y que la varianza es cero cuando la respuesta también es cero. Por su parte, el estadístico tipo II es para respuestas que pueden tomar valores positivos y negativos, donde el cero puede ser el valor nominal.

El análisis estadístico de los datos de diseño de Taguchi se realiza mediante un análisis de varianza (ANOVA), con el cual, es posible identificar la influencia individual de cada factor en la variable respuesta, determinar las condiciones óptimas, y estimar el desempeño del producto o proceso bajo esas condiciones óptimas. Algunos autores sugieren la verificación experimental del desempeño estimado con las condiciones óptimas a fin confirmar la robustez de diseño [147-150].

Las características de la metodología de Taguchi la convierten en una importante herramienta estadística que provee una manera eficiente y sistemática de optimizar productos y procesos. Por esta razón, se ha empleado para optimizar las propiedades físicas de los materiales cementantes basados en la activación alcalina de silicoaluminatos considerando varios factores y niveles en el diseño [150-157].

CAPITULO 3: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El trabajo experimental se realizó de acuerdo con el diagrama que se muestra en la Figura 3-1. Primeramente se caracterizaron las materias primas y las soluciones activantes. Posteriormente en un estudio preliminar, se realizaron sustituciones parciales de CV por CBC sin acondicionamiento termo-mecánico. Se evaluó la fluidez y la RC de pastas y morteros.

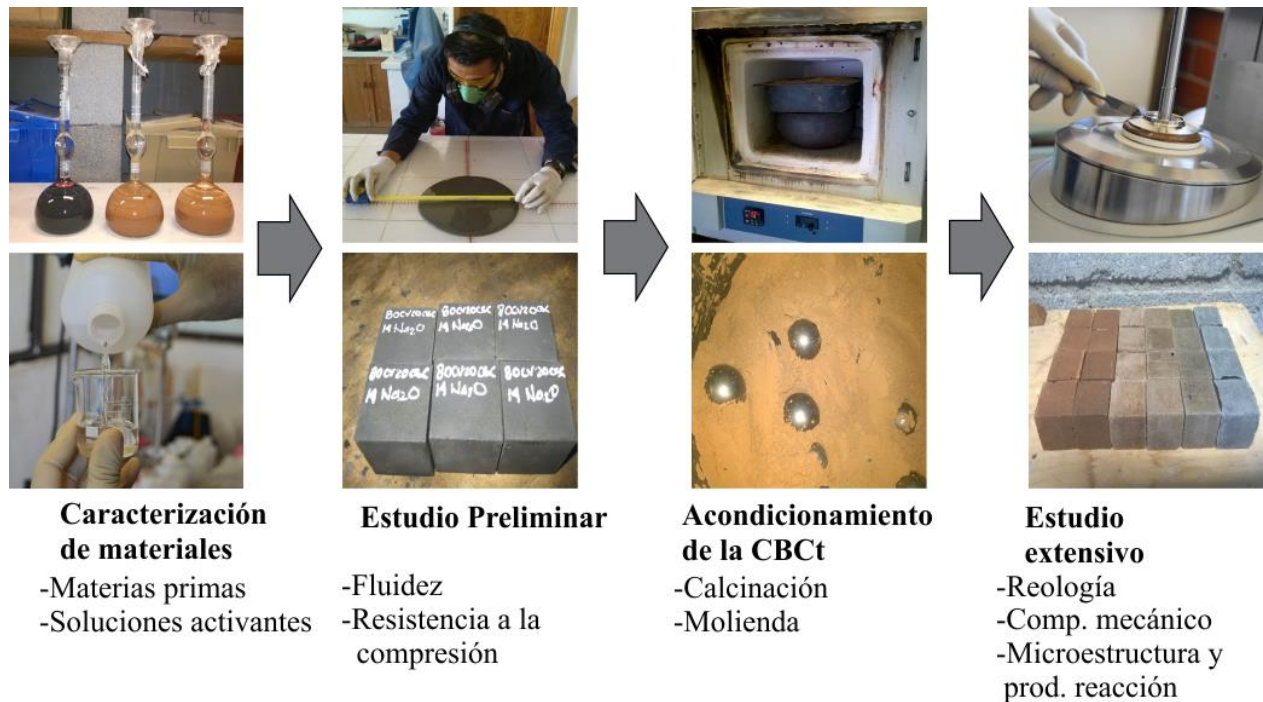


Figura 3-1. Procedimiento experimental

Una vez concluido el estudio preliminar se procedió al acondicionamiento de la CBC mediante calcinación y molienda. Por último, en un estudio extensivo la CBC resultante del acondicionamiento se usó hasta en un 100% en sistemas compósitos con CV. Se estudiaron propiedades reológicas, mecánicas y microestructurales en pastas y morteros de diversas composiciones cementantes.

A continuación se describen en detalle las diferentes fases que conforman la investigación.

3.1 Caracterización de materiales

Las materias primas usadas fueron CV clase F (ASTM C918), suministrada por AdmixTech®, y CBC obtenida de un depósito a cielo abierto del ingenio azucarero “Constancia”, localizado en

Tezonapa, Veracruz, México. Previo a su caracterización, la CBC fue tamizada por la malla No. 200 (75 μm) ASTM, por lo cual en lo sucesivo se abreviará CBCt. Las soluciones activantes se formaron de NaOH comercial en forma de escamas con una pureza de 98 % y Na_2SiO_3 comercial ($\rho = 1.41 \text{ g/ml}$) con módulo alcalino de silicato ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) igual a 3.27 ($\text{Na}_2\text{O}=9.16\%$ y $\text{SiO}_2=29.92\%$).

3.1.1 Materias primas

Enseguida se describen las técnicas empleadas para la caracterización de la CV y la CBCt.

- Composición química

La composición química de los óxidos principales se determinó mediante un análisis químico por el método semicuantitativo en espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX) con dispersión de longitud de onda. Se utilizó un equipo BRUKER modelo S4 PIONNER provisto de una fuente de excitación de 4 kW. Las pérdidas por ignición (PPI) se determinaron a 950 °C por 1 h basándose en lo indicado en la norma ASTM C114-10.

- Caracterización por DRX y FTIR

La caracterización mineralógica se determinó por medio de un DRX Phillips modelo D-Expert 3040 utilizando radiación $\text{Cu K}\alpha$ (1.542 Å) y voltaje de excitación de 40 kV e intensidad de corriente de 30mA. Las condiciones de operación fueron: 7-60° (2θ), paso de 0.03° (2θ) y tiempo de incidencia de 2 s/paso.

Mediante espectroscopía de absorción infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se caracterizaron los grupos funcionales de las materias primas. Una pequeña muestra en polvo se mezcló manualmente con KBr grado espectroscópico en una relación 1:10, con la cual, se elaboró una pastilla al ejercerle una presión de 5 ton por 2 min. Posteriormente, la muestra en forma de pastilla se analizó en un equipo AVATAR 320 FTIR marca Nicolet con 200 barridos en un rango de infrarrojo de 4000 a 400 cm^{-1} .

- Comportamiento térmico por TG/DSC

Previo a la calcinación de la CBCt, se realizó un análisis térmico gravimétrico TG/DSC en un equipo Perkin Elmer Pyris Dymond. El análisis se realizó con una velocidad de calentamiento de 10

°C/min en un rango de 25 a 1000°C con el propósito de evaluar los cambios de peso asociados al calentamiento.

- Densidad y área superficial específica por BET y Blaine

La densidad se determinó con base en lo indicado en la norma ASTM C188-15; mientras que el área superficial específica (ASE) se determinó por dos técnicas: por permeabilidad al aire usando el método A del aparato Blaine de acuerdo con lo indicado en la norma ASTM C204, y por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) utilizando un equipo Nova 2000e de Quantachrome Instruments®

- Distribución de tamaños de partículas

Se empleó la técnica de difracción de rayos láser para determinar la distribución de tamaños de partículas de las materias primas. Las pruebas se realizaron con un analizador de tamaño de partículas, HORIBA Partica LA-950. El equipó se operó por la forma húmeda con etanol como dispersante.

- Morfología y composición elemental

La morfología y composición elemental de las materias primas se caracterizó por microscopía electrónica de barrido (MEB) usando un equipo Phillips ESEM XL 30 con accesorio EDS EDAX modelo Falcon. Las muestras en polvo se colocaron en un porta-muestras de acero y se recubrieron con grafito.

3.1.2 Soluciones activantes

Las soluciones activantes usadas fueron elaboradas combinando una solución de Na_2SiO_3 comercial ($\rho = 1.41 \text{ g/ml}$) con módulo alcalino de silicato (M_s , donde $M_s = \text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) de 3.27 (9.16% Na_2O , 29.92% SiO_2 y 60.92 H_2O), e hidróxido de sodio comercial en forma de escamas con una pureza de 98%, los cuales se diluyeron en agua destilada. Para la preparación de las soluciones activantes, las cantidades apropiadas de los constituyentes se mezclaron en un recipiente de plástico, el cual, se cerró inmediatamente para evitar su evaporación y carbonatación. Posteriormente se dejaron enfriar para alcanzar una temperatura de $25^\circ\text{C} \pm 2$.

- Composición química, pH y densidad

Las composiciones químicas de las soluciones activantes se determinaron por estequiometría. La composición química de la solución de silicato de sodio ($M_s=3.27$) y la pureza del NaOH (98%) en forma de escamas las proporcionó el fabricante. Sin embargo, debido a que el NaOH es higroscópico su pureza se confirmó periódicamente. Para medir el pH de las soluciones se usó un medidor de pH marca DENVER INSTRUMENT UP-25. La densidad se determinó con la ayuda de un picnómetro de 25 mL y la medición se realizó a una temperatura de 22°C.

- Propiedades reológicas

La caracterización reológica de las soluciones activantes se realizó en un reómetro Anton Paar modelo Physica MCR 301® en el modo de velocidad de corte controlada. Se usó la geometría Cono-Plato con un gap de 0.049 mm a una temperatura de 25°C. La prueba se realizó incrementando la velocidad de corte desde 0.1 s^{-1} con 10 puntos por década y tomando un punto cada 5s hasta alcanzar la velocidad de 100 s^{-1} . Las pruebas se realizaron por triplicado preparando nuevas soluciones por cada réplica. De esta forma se obtuvieron curvas de flujo, para posteriormente ajustarlas a un modelo de flujo simple y determinar el esfuerzo de fluencia y la viscosidad de las soluciones.

3.2 Estudio preliminar en sustituciones parciales de CV por CBCt

3.2.1 Tratamientos exploratorios en la ceniza de bagazo de caña

Las primeras pruebas del estudio preliminar consistieron en una exploración de tratamientos en la CBC. El primer tratamiento fue un lavado, en el que se colocó CBC (sin tratamiento) en un contenedor y se adicionó agua hasta formar una suspensión; la suspensión se dejó reposar por 12 horas y se removió el residuo flotante. Este procedimiento se repitió consecutivamente hasta que el residuo en la superficie no fuese perceptible. El segundo tratamiento fue un tamizado por la malla # 200 ASTM ($75 \mu\text{m}$). El tercer tratamiento consistió en una combinación secuencial del segundo y el primero. El cuarto tratamiento fue una combinación de tamizado y molienda. La ceniza se tamizó por la malla # 200 ASTM y luego se molió por 1, 2 y 3 horas, usando un molino de bolas de porcelana con una velocidad de aproximadamente 50 rpm.

Una vez realizados los tratamientos a la CBC se procedió a evaluar el efecto de esos tratamientos sobre la fluidez y RC de pastas, para lo cual, se realizó una sustitución de CV por CBC en 10%. Las cenizas fueron activadas con una solución de hidróxido de sodio 9 molar (9M NaOH) y otra de silicato de sodio (Na_2SiO_3) con módulo $M_s = \text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3.27$ ($\text{Na}_2\text{O}=9.16\%$ y $\text{SiO}_2=29.92\%$). La relación en masa de las soluciones $\text{Na}_2\text{SiO}_3:9\text{M NaOH}$ fue de 1:1 y se usó una relación solución-activante/cenizas (A/C) de 0.65 considerando las recomendaciones de algunos autores [37].

El procedimiento de mezclado se realizó con base en lo recomendado en estudios previos [122, 158, 159]. Primeramente, la materia prima se mezcló en seco por dos minutos a aproximadamente 140 rpm en un mezclador Hamilton Beach modelo 63221®. Enseguida, se adicionó la solución de 9M NaOH y se mezcló a aproximadamente 285 rpm por 3 minutos con la finalidad de promover una disolución inicial de la sílice y la alúmina de las cenizas [159]. Posteriormente, se adicionó la solución de Na_2SiO_3 , y se mezcló por dos minutos más.

Una vez concluido el mezclado se midió la fluidez de las pastas usando el mini-cono de revenimiento [160, 161]. Luego las pastas se colocaron en moldes cúbicos de acero de 50 mm por lado basándose en lo indicado en la norma ASTM C109. Primeramente se llenó la mitad y vibró por 6 segundos, luego se llenó el restante de la cavidad y se vibró por 6 segundos más. Después los especímenes se cubrieron con bolsas de plástico para disminuir la pérdida de agua debido a la evaporación durante el curado. Enseguida los especímenes colocaron en un horno a $80 \pm 10^\circ \text{C}$ por 24 horas, considerando lo reportado en estudios previos [11, 162, 163]. Posteriormente los especímenes se dejaron enfriar por 48 horas, se removieron de los moldes y permanecieron a temperatura ambiente hasta el día de la prueba. Se reportó la RC de la media de 3 especímenes a 7 días después del colado.

3.2.2 Fluidez y resistencia a la compresión en pastas

Se evaluó el efecto de diferentes cantidades de solución activante sobre la fluidez y RC de pastas de cementos compósitos de CV y CBC tamizada (CBCt), usando la CBCt en 0 y 10%.

Las cenizas se activaron con las mismas soluciones del apartado 3.2.1. El efecto de la cantidad de solución activante se analizó usando relaciones solución-activante/ceniza (A/C) de 0.50, 0.60, 0.65 y 0.70. Se determinaron el contenido de óxido de sodio (Na_2O) y las relaciones agua/sólidos (a/s) en cada A/C como se muestra en la Tabla 3-1. En algunas mezclas, se utilizó superplastificante

(SP) base policarboxilatos, considerando la buena compatibilidad reportada con las soluciones alcalinas usadas [164-166] y con la CBCt [167].

Tabla 3-1. Proporciones de las pastas para analizar el efecto de la cantidad de solución activante

% de CBC	Rel. A/C	Materia prima (g)		Sol. alcalina (g)		% SP	% Na ₂ O	Rel. a/s
		CV	CBC	9M NaOH	Na ₂ SiO ₃			
0%	0.50	650.00	0.00	162.50	162.50	1%	7.94	0.30
	0.60	650.00	0.00	195.00	195.00	1%	9.52	0.35
	0.65	650.00	0.00	211.25	211.25	0%	10.32	0.37
	0.70	650.00	0.00	227.50	227.50	0%	11.11	0.40
10%	0.50	585.00	65.00	162.50	162.50	10%	7.94	0.30
	0.60	585.00	65.00	195.00	195.00	2%	9.52	0.35
	0.65	585.00	65.00	211.25	211.25	0%	10.32	0.37
	0.70	585.00	65.00	227.50	227.50	0%	11.11	0.40

Se realizó el mezclado, la prueba de fluidez y la elaboración de los especímenes y su curado; así como la prueba de RC de forma similar a la indicada en el apartado 3.2.1.

3.2.3 Resistencia a la compresión (RC)

Se estudió el efecto del porcentaje de CBCt en niveles de 0, 10 y 20% y el efecto del activante con 10, 12 y 14% de Na₂O, sobre la resistencia a la compresión (RC) de morteros a 7, 14, 28 y 90 días de curado. El curado inicial fue a 80°C por 24 horas y posteriormente a 25±5°C hasta las edades de prueba indicadas. Se mantuvieron constantes la cantidad de agua en la mezcla con un a/s de 0.42 y el módulo de silicato (Ms) de la solución activante en 1.25. La a/s de 0.42 fue la necesaria para obtener un flujo de 110±5 (ASTM C109) en los sistemas con 100% de CV. Las composiciones cementante con CBCt alcanzaron este flujo pero después de incrementar la a/s en 0.01. No se estudiaron en esta etapa porcentajes mayores de reemplazo de CV por CBCt debido a que se requiere incrementar significativamente la a/s, y en consecuencia, la comparación entre los sistemas resulta aún más compleja.

Se realizó un análisis estadístico de la influencia de los factores sobre el desarrollo de RC mediante un análisis de varianza de un diseño factorial completo 3²x4 [148, 168, 169]. Para el análisis estadístico se utilizó el software Minitab 17®.

El procedimiento de mezclado fue similar al indicado en el apartado 3.2.1 con algunas modificaciones. Primeramente, se pesaron 800 g de CV-CBC en las proporciones correspondientes

para cada formulación y se pre-homogeneizaron en seco mediante mezclado manual. Enseguida, se adicionó la solución activante ($\text{NaOH-Na}_2\text{SiO}_3$ con Ms de 1.25) en la concentración especificada de Na_2O y se mezcló a aproximadamente 285 rpm por 6 minutos. Posteriormente, se adicionaron 2200 g de la arena de sílice estándar (ASTM C778), y se mezcló por 3 minutos más a la misma velocidad establecida en el paso anterior.

Se midió la fluidez de los morteros conforme a la norma ASTM C230/1437 y se elaboraron los especímenes para para la prueba de RC. Las dimensiones de los especímenes, su preparación y curado inicial fueron iguales a las indicadas en el apartado 3.2.1. Se reportó la RC de la media de 3 especímenes a 7, 14, 28 y 90 días después de su elaboración.

3.3 Acondicionamiento de la ceniza de bagazo de caña tamizada

El acondicionamiento de la CBCt consistió en su calcinación a 600 °C durante 3 horas y una molienda por 60 minutos a 55 rpm. La temperatura de calcinación se determinó mediante un análisis térmico por TG/DSC (realizado en un equipo Perkin Elmer Pyris Dymond) con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta 1000 °C. Los resultados del análisis indicaron que 600°C es la mínima temperatura para reducir las PPI, por lo que se procedió a realizar la calcinación de la CBCt con esa temperatura. El uso de temperaturas mayores puede resultar en una cristalización de sus fases amorfas [53]. La calcinación se realizó a esa temperatura durante 3 h y se corroboró que el peso del material calcinado fuera similar al peso perdido en el análisis térmico.

Una vez calcinada la CBCt, la cual se denominó CBCtc, se le determinó su área superficial específica (ASE) Blaine y se comparó con la reportada en la literatura para CBC con buena reactividad. La CBCtc presentó un ASE inferior al reportado en la literatura para obtener buena reactividad [62]; por lo que se determinó molerla para reducir los tamaños de partículas e incrementar el ASE Blaine. El ASE Blaine de la CBC es un parámetro que está directamente relacionada con su reactividad, de manera que un incremento del ASE resulta en un incremento en la reactividad [57, 62].

En consecuencia, la CBCtc se molió por 10, 20, 30, 60, 90 y 120 minutos en un molino de bolas de acero de 2 kg de capacidad a 55 rpm, usando una relación en peso CBCtc: bolas de 1:10. Se determinó el ASE Blaine en los diferentes tiempos y se elaboró una curva de molienda a fin de determinar la mayor ASE con el menor tiempo. La curva de molienda indicó que con 60 min se

obtenían ASE Blaine similares a las reportadas en la literatura para una CBC con buena reactividad, por lo que se determinó realizar la molienda con ese tiempo.

La CBCtc resultante de la molienda se denominó CBCtcm (ceniza de bagazo de caña tamizada, calcinada y molida) y previa caracterización fue la usada en el estudio extensivo que se detalla en la siguiente sección.

3.4 Estudio extensivo en compósitos de CV y CBCtcm

El estudio extensivo incluye el estudio de propiedades reológicas, mecánicas y microestructurales de cementos compósitos de CV y CBCtcm, usando la CBCtcm en niveles de 0, 20, 40, 60, 80 y 100%, con lo cual, se exploran niveles no reportados en la literatura. Se consideraron otros factores que afectan esas propiedades como la concentración de Na₂O, el Ms y la temperatura de curado a fin de explorar diferentes condiciones para la activación de las cenizas.

3.4.1 Propiedades reológicas

Para el estudio de las propiedades reológicas se prepararon pastas de CV-CBCtcm con solución activante. Los factores y niveles se muestran en la Tabla 3-2. El porcentaje de CBCtcm indica la sustitución de CV por CBCtcm, el porcentaje de Na₂O es la concentración en la solución con respecto al peso de las cenizas (CV y CBCtcm), y el Ms indica la relación en peso de Na₂O/SiO₂ en la solución activante. En todos los sistemas se mantuvo constante la relación en peso a/s en 0.42, en donde el agua considera la contenida en el NaOH y en la solución de Na₂SiO₃, y los sólidos se conforman por las materias primas (CV y CBCtcm) más los contenidos en el NaOH y en la solución de Na₂SiO₃.

Tabla 3-2. Factores y niveles para el estudio reológico

Factores	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Nivel 5	Nivel 6
% de CBC	0	20	40	60	80	100
% de Na ₂ O	9	12	15	--	--	--
Ms	0	1	1.5	--	--	--

Se observó que la elaboración de un diseño factorial completo resulta en 54 formulaciones, lo cual, se consideró poco factible por cuestiones de tiempo y recursos. En consecuencia, se optó por elaborar un diseño siguiendo la metodología de Taguchi y usando un arreglo ortogonal disponible para este propósito [147, 148], con el cual, el número de formulaciones se redujo a 18. En

consecuencia, se elaboró un diseño mixto de un factor con 6 niveles y dos factores con tres niveles (6×3^2) con el cual resultó un arreglo ortogonal L_{18} como se muestra en la Tabla 3-3. Esa Tabla indica las formulaciones que se realizaron para analizar la influencia de cada uno de los factores sobre el esfuerzo de fluencia y la viscosidad plástica. Las formulaciones fueron preparadas y probadas por duplicado en orden aleatorio a fin de reducir las fuentes de ruido.

Tabla 3-3. Arreglo ortogonal L_{18} con factores y niveles asignados a cada experimento reológico

No. Experimento	% CBC	% Na_2O	Ms
1	0	9	0
2	0	12	1
3	0	15	1.5
4	20	9	0
5	20	12	1
6	20	15	1.5
7	40	9	1
8	40	12	1.5
9	40	15	0
10	60	9	1.5
11	60	12	0
12	60	15	1
13	80	9	1
14	80	12	1.5
15	80	15	0
16	100	9	1.5
17	100	12	0
18	100	15	1

Adicionalmente, se midió la fluidez de morteros de todas las formulaciones a fin de comparar esta propiedad con los valores de esfuerzo de fluencia y la viscosidad plástica de las pastas. La proporción cementante: arena fue 1: 2.75 (ASTM C109).

Es importante mencionar que el diseño de las mezclas se realizó con base en el peso de los materiales; de este modo, la relación en peso a/s se mantuvo constante para todas las formulaciones en 0.42. Sin embargo, debido a las diferencias en las densidades de las materias primas y en las soluciones alcalinas, una constante a/s resulta en diferentes relaciones volumétricas entre las partículas suspendidas (fase sólida) y el medio de suspensión, lo cual, influye en las propiedades reológicas de las suspensiones cementantes [93, 136, 139, 170-180]. Por esta razón, se determinaron las fracciones volumétricas de la fase sólida (Φ) (fracción volumétrica de sólidos con

respecto al volumen total de la suspensión) en cada una de las composiciones cementantes a fin de poder identificar su efecto en las propiedades reológicas de las pastas y en la fluidez de los morteros.

La nomenclatura usada para referir a las composiciones cementantes fue la siguiente: el primer número indica el porcentaje de CV y/o CBC según sea el caso, el segundo se refiere al porcentaje de Na_2O , y el tercero alude al Ms. Así por ejemplo, el sistema 20CV80CBC-12-1.5 indica que en esa formulación se usó 20% de CV, 80% de CBC, 12% de Na_2O y un Ms igual a 1.5.

Para las pruebas reológicas de las pastas, se mezclaron 100 g de pasta siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM C1738 (Standard Practice for High-Shear Mixing of Hydraulic Cement Paste) con algunas modificaciones. Primeramente, se mezclaron manualmente en seco la CV y CBC_{cm} hasta lograr homogeneizar los polvos. Luego, los polvos se incorporaron a la solución activante y se mezclaron en un mezclador marca IKA RW 20 digital a 285 rpm por 60s. Transcurridos los 60 s, se incrementó la velocidad de mezclado a 1000 rpm y se mezcló por 30 s más. Posteriormente, se detuvo el mezclado por 30 s para remover la pasta adherida al contenedor e incorporarla a la mezcla, luego, se continuó el mezclado a 1000 rpm por 30 s más. De acuerdo con algunos autores [65, 145, 181], esta modificación en la secuencia de mezclado es más práctica y provee fluidez y consistencia similar a la obtenida siguiendo el método indicado en la norma. Después del mezclado, se colocaron 6 mL de la muestra en el reómetro para iniciar la prueba. El tiempo transcurrido desde la adición de los polvos a la solución alcalina hasta el inicio de la prueba fue de 6 minutos. El procedimiento de la prueba se indica en el apartado 3.5.1.

3.4.2 Resistencia a la compresión (RC)

Para el estudio de la RC se elaboraron morteros de CV-CBC_{cm}, solución activante y arena de sílice estándar (ASTM C778) con una densidad de 2.65 g/cm^3 . La a/s fue la misma que la usada en el estudio reológico, manteniéndose constante en 0.42 y la proporción cementante: arena fue 1: 2.75 (ASTM C109).

Los factores y niveles que se consideraron en el estudio reológico también se consideraron en el estudio de la RC, incorporándola temperatura de curado con tres niveles. Se determinó experimentar con curados iniciales a 60 y 80°C por 24 horas y el resto a 20 °C; así como un curado constante en 40°C.

Se elaboró un diseño siguiendo la metodología de Taguchi [147, 148]. El resultado fue un arreglo ortogonal L_{18} (6×3^3). En la Tablas 3-4 y 3-5 se muestran el diseño experimental y las formulaciones consideradas en el arreglo ortogonal L_{18} , respectivamente.

Tabla 3-4. Factores y niveles seleccionados para estudiar la RC

Factores	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Nivel 5	Nivel 6
% de CBC	0	20	40	60	80	100
% de Na₂O	9	12	15	--	--	--
SiO₂/Na₂O (Ms)	0	1	1.5	--	--	--
Temperatura de curado	40°C	60/20°C	80/20°C	--	--	--

Para el procedimiento de mezclado, primeramente se pesaron y mezclaron las cantidades de Na₂SiO₃-NaOH en las proporciones requeridas para cada formulación, y se dejaron enfriar hasta alcanzar una temperatura de $40 \pm 5^\circ\text{C}$. Posteriormente, se pesaron la CV y/o CBC, en las proporciones correspondientes para cada formulación y se pre-homogeneizaron en seco mediante mezclado manual. Se adicionaron la solución alcalina y el agua para obtener la a/s de 0.42 y se mezclaron a velocidad media por 6 minutos [158, 159]. Posteriormente, se adicionó el agregado fino y se mezcló por 3 minutos más.

Tabla 3-5. Arreglo ortogonal L_{18} con factores y niveles para estudiar la RC

No. Experimento	% CBC	% Na₂O	Ms	°T
1	0	9	0	40
2	0	12	1	60/20
3	0	15	1.5	80/20
4	20	9	0	60/20
5	20	12	1	80/20
6	20	15	1.5	40
7	40	9	1	40
8	40	12	1.5	60/20
9	40	15	0	80/20
10	60	9	1.5	80/20
11	60	12	0	40
12	60	15	1	60/20
13	80	9	1	80/20
14	80	12	1.5	40
15	80	15	0	60/20
16	100	9	1.5	60/20
17	100	12	0	80/20
18	100	15	1	40

Una vez concluido el mezclado, las pastas y morteros se depositaron en moldes cúbicos de Nylacero® de 25 mm por lado, y se vibraron por 20 segundos para eliminar el aire atrapado. Las

muestras en los moldes se cubrieron con una película de plástico y con franelas húmedas para disminuir la pérdida de agua debido a la evaporación durante el curado. Una vez cubiertas las muestras se inició el proceso de curado de acuerdo con lo siguiente: las formulaciones del nivel 1 se curaron a 40°C hasta el día de la prueba, y las formulaciones de los niveles 2 y 3 se curaron 24 h a 60 y 80°C, respectivamente, y posteriormente a 20°C hasta el día de la prueba. En los tres niveles de curado los cubos se desmoldaron después de 24 h y almacenaron en bolsas de plástico, para continuar con el proceso de curado hasta cumplir los tiempos correspondientes el ensayo de RC.

La RC se midió después de 1, 3, 7, 14 y 28 días como el promedio de 4 cubos para cada fecha. Los datos de RC fueron analizados mediante un ANOVA de las medias con el propósito de evaluar el efecto de las variables empleadas sobre el desarrollo de la RC y determinar el porcentaje de contribución de los factores en las diferentes edades de curado. Tanto la elaboración de los especímenes como las pruebas de RC se realizaron de manera aleatoria para reducir la influencia de las fuentes de ruido, que no son considerados pero que pueden tener un impacto adverso en las características de respuesta [147, 148].

Posteriormente, se determinaron las condiciones óptimas a 28 y 90 días usando los valores de las medias y de la Señal/Ruido (S/R) “mayor es mejor” siguiendo recomendaciones de algunos autores [148]. También se realizó la predicción y la confirmación de la RC en las edades analizadas. Para confirmar la predicción de la RC y evaluar la robustez del diseño estadístico empleado, se preparó el mortero con las condiciones óptimas y se evaluó la RC en las mismas edades estudiadas en las formulaciones del diseño de Taguchi ensayando 4 especímenes para cada una de las edades analizadas.

3.4.3 Microestructura y productos de reacción

De las composiciones cementantes del diseño de Taguchi se seleccionaron seis con la mayor RC en cada uno de los porcentajes de CBC a fin de caracterizar sus microestructuras y productos de reacción. La caracterización se realizó en probetas de pastas que fueron preparadas y curadas bajo las mismas condiciones que los morteros. Se caracterizó la microestructura a 28 días por microscopía electrónica de barrido (MEB), y los productos de reacción por difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) a 1, 14, 28 y 90 días de curado.

3.5 Técnicas de caracterización

3.5.1 Propiedades reológicas en pastas

Las mediciones reológicas en las pastas se realizaron con un reómetro de esfuerzos controlados marca Anton Paar modelo Physica MCR 301® en modo de velocidad de corte controlada, usando la geometría de Plato-Plato. Para minimizar efectos de deslizamiento y migración de las partículas de la superficie de corte [182, 183], la geometría fue texturizada con un polímero resistente a ambientes de alta alcalinidad. El gap entre los platos se fijó en 2.5 mm, el cual, condujo a resultados consistentes al realizar pruebas en un fluido estándar con una viscosidad dinámica de 105.76 Pa·s. Durante el tiempo de medición la temperatura de la muestra se mantuvo en $23 \pm 1^\circ\text{C}$ utilizando un sistema Peltier conectado a un baño de recirculación JULABO modelo F-15®.

Una vez colocada la muestra en la geometría, el procedimiento experimental para las pruebas reológicas se realizó haciendo variar la velocidad de corte en un rango de 0.1 a 60 s^{-1} como se muestra en la Figura 3-2. Primeramente se aplicó un pre-corte, iniciando con una rampa de ascenso 0.1 a 60 s^{-1} en 30 s; luego se mantuvo esa velocidad de corte por 30s, y finalmente inició el periodo de reposo de la muestra por 60 s. El pre-corte se aplicó para asegurar que todas las muestras estuvieran en el mismo estado de referencia de esfuerzo y deformación [176]. Una vez concluido el pre-corte, se inició con la rampa de ascenso en escala logarítmica de 0.1 a 60 s^{-1} tomando 10 puntos por década, con lo cual, se obtuvieron 93 puntos. El tiempo entre cada paso fue de 5 s. Por último, se inició la curva de descenso de 60 a 0.1 s^{-1} manteniendo la rampa logarítmica y el número de puntos indicados para la rampa de ascenso. Los datos experimentales de las curvas de ascenso y descenso se usaron para su ajuste a un modelo empleando el software Rheoplus/32 V3.00 ®.

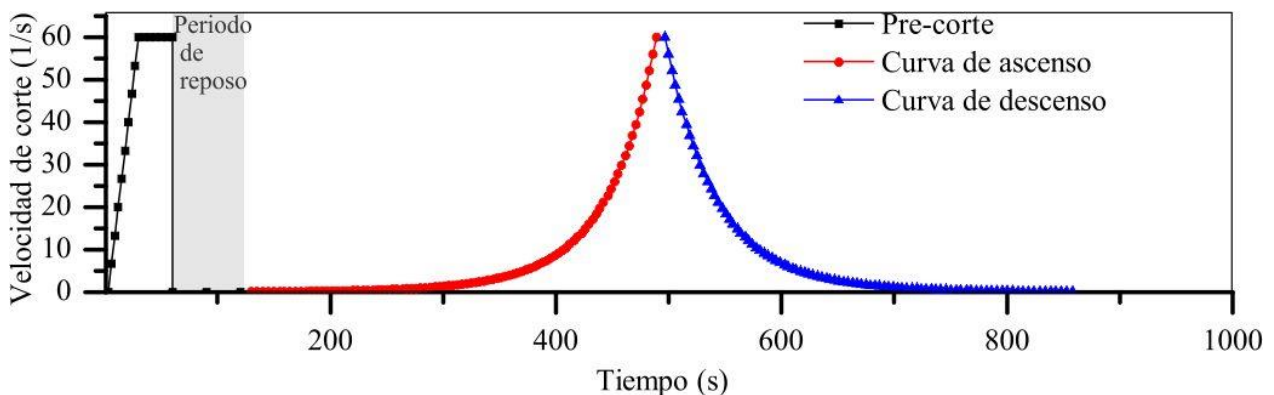


Figura 3-2. Procedimiento reológico en las pastas para obtener las curvas de flujo

3.5.2 Mini-cono de revenimiento en pastas

Para evaluar la extensibilidad de las pastas, se usó el mini-cono de revenimiento [160] considerando las adaptaciones realizadas en estudios previos [161]. Este instrumento consiste en un molde en forma de cono truncado con 60 mm de altura y con un diámetro de 70 mm en la parte superior y 90 mm en la base. El mini-cono se colocó en el centro de una pieza cuadrada de acrílico y se llenó con la pasta; luego se levantó el cono y después de 60 segundos se midieron los diámetros d_1 y d_2 . El área relativa de flujo (Γm) se calculó usando la siguiente ecuación [161].

$$\Gamma m = \frac{(d_1 \cdot d_2 - d_0^2)}{d_0^2} \quad (3-1)$$

En donde: d_0 es el diámetro de la base del molde en milímetros (mm), y d_1 y d_2 son los diámetros obtenidos de la prueba, también en milímetros (mm).

3.5.3 Fluidez en morteros

La fluidez de los morteros se evaluó usando la mesa de fluidez estipulada en la normas ASTM C230/C230 y ASTM C1437. El flujo es el resultado del incremento en el porcentaje de la base de la masa de mortero, expresada como un porcentaje de diámetro base original. La ecuación usada fue la siguiente:

$$F = \frac{(D_1 - D_0)}{D_0} * 100 \quad (3-2)$$

En donde: F es el flujo, D_0 es el diámetro del molde y D_1 es el promedio del diámetro obtenido.

3.5.4 Resistencia a la compresión (RC)

Para caracterizar la RC de pastas y morteros en el estudio preliminar se usó una maquina hidráulica automatizada ELVEC® modelo E 659-5 con un alcance de medición de 1176 kN aplicando una carga a velocidad constante de aproximadamente 880 N/s.

Se caracterizó la RC de morteros en el estudio extensivo se usó una maquina hidráulica automatizada CONTROLS Modelo 50-C7024 con una celda de carga de 250 kN y una velocidad de carga constante de 500 N/s. En todos los casos la carga se aplicó en caras diferentes a la de vaciado.

3.5.5 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Para la caracterización por MEB, DRX y FTIR se prepararon especímenes cúbicos de 25 mm por lado con las mismas condiciones que los morteros para RC. Las muestras se cortaron en 4 partes y los fragmentos fueron inmersos en metanol por 48 horas; después se secaron en una cámara de vacío a 35 °C por 72 h a fin de detener los procesos de reacción. Los fragmentos se molieron para obtener muestras en polvo con partículas inferiores a 149 µm para las técnicas por DRX y FTIR.

Para la caracterización por MEB se usó un equipo Phillips ESEM XL 30 con accesorio EDS EDAX modelo Falcon. Los fragmentos secos se montaron en resina epóxica y después del endurecimiento se desbastaron con lijas de carburo de silicio en el siguiente orden: 320, 500, 600, 800, 1000 y 1200. Después se pulieron con pastas de diamante de 3, 1 ¼ y ¼ µm usando metanol como lubricante. Luego se lavaron en un baño ultrasónico en metanol durante 5 minutos para después ser cubiertos con grafito y analizados en el MEB. Se tomaron micrografías en zonas representativas de la muestra en el modo de electrones retrodispersados. Adicionalmente, se usó la técnica EDS para obtener análisis puntuales en diferentes zonas de las microestructuras. Las condiciones de operación fueron de 2000x, 20 kV y un tiempo de análisis de 30s.

3.5.6 Difracción de rayos X (DRX)

Las muestras en polvo se analizaron difractor de rayos X marca Phillips modelo D-Expert 3040 utilizando radiación Cu K α (1.542 Å) y voltaje de excitación de 40 kV e intensidad de corriente de 30mA. Las condiciones de operación fueron: 7-60° (2 θ), paso de 0.03° (2 θ) y tiempo de incidencia de 2 s/paso.

3.5.7 Espectroscopía de absorción infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Para la caracterización de las pastas por FTIR, se mezcló manualmente una muestra en polvo con KBr grado espectroscópico en una relación 1:10, con la cual, se elaboró una pastilla al ejercerle una presión de 5 ton por 2 min. Posteriormente, la muestra en forma de pastilla se analizó en un espectrómetro AVATAR 320 FTIR marca Nicolet, con 200 barridos en un rango de infrarrojo de 400 a 4000.

CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización de materiales

4.1.1 Materias primas

En esta sección se muestran y discuten los resultados de la caracterización de las materias primas utilizadas para la elaboración de CAA en las diferentes fases de la investigación. Previo al estudio de las propiedades de las materias primas, la CBCt se sometió a procesos de calcinación y de molienda. La ceniza resultante de esos procesos se denominó CBCtcm, y tal nomenclatura será utilizada en lo subsecuente cuando se haga referencia a tal ceniza.

A continuación se describen el análisis térmico TG/DSC realizado a la CBCt con el objeto de determinar la temperatura de calcinación, y enseguida el estudio de la obtención del área superficial específica para la determinación del tiempo de molienda.

4.1.1.1 Análisis térmico

En la Figura 4-1 se muestran los resultados del análisis térmico TG/DSC de la CBCt. En la curva de TG, se observó una pérdida de peso de 2.8% en 50°C, la cual se atribuye a la humedad de la CBC absorbida durante su almacenamiento. La humedad continúa liberándose hasta los 250°C. En la curva de DSC se observó la presencia de un pico exotérmico localizado a 430°C que corresponde a la pérdida de la materia orgánica de la CBCt [60]. La curva de TG indica que la más importante pérdida de peso (aproximadamente 6%) toma lugar principalmente entre 350 y 520°C atribuido a la oxidación y combustión de carbón y partículas sin calcinar [23, 56]. Después de 520°C el peso continúa decreciendo hasta los 600°C, sin embargo, después de 600°C no experimenta cambios significativos.

De acuerdo con algunos autores, la calcinación de la CBC a 600°C produce sílice amorfa, con bajo contenido de carbón y alta área superficial específica [63]. Otros autores han reportado que con temperaturas superiores a 700 °C algunas fases amorfas comienzan a cristalizar, lo cual, reduce la reactividad y sus desempeño como cementante [53]. Con base en los resultados del análisis térmico y lo reportado en la literatura se determinó realizar la calcinación de la CBCt a 600°C. Una vez que la CBCt fue calcinada se designó como CBCtc, y se procedió a utilizar esta ceniza en el estudio del tiempo de molienda que se aborda en la siguiente sección.

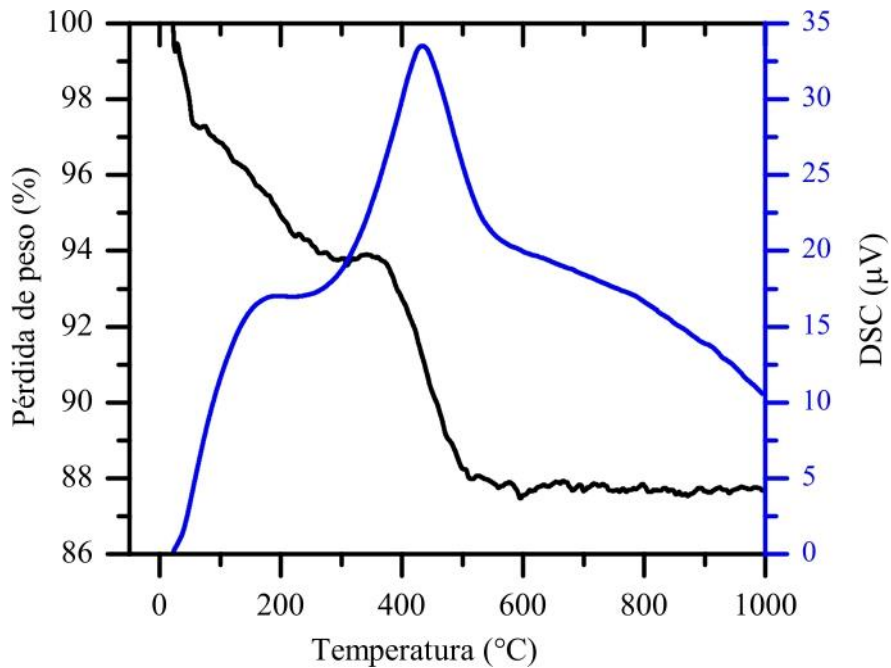


Figura 4-1. Termogramas TG/DSC de la CBCt

4.1.1.2 Determinación del tiempo de molienda de la CBCtc mediante el ASE

La Figura 4-2 muestra los resultados del ASE Blaine de la CBCtc en diferentes tiempos de molienda. Se observa en los primeros 60 minutos, un incremento constante de aproximadamente $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ en el ASE Blaine por cada 10 minutos de molienda. Sin embargo, después de 60 minutos el incremento del ASE es menor y el valor de ésta comienza a decrecer después de 90 minutos de molienda.

De acuerdo con algunos autores [63, 184], el ASE Blaine de la CBC está directamente relacionada con su reactividad. En consecuencia, se decidió realizar la molienda de la CBCtc por 60 min bajo las condiciones establecidas debido a que ese tiempo de molienda se obtiene una ASE Blaine similar a la obtenida en otros estudios, en donde la adición de CBC resulta en una mejora en las propiedades reológicas y mecánicas de las pastas, morteros y concretos [45, 51, 52, 63].

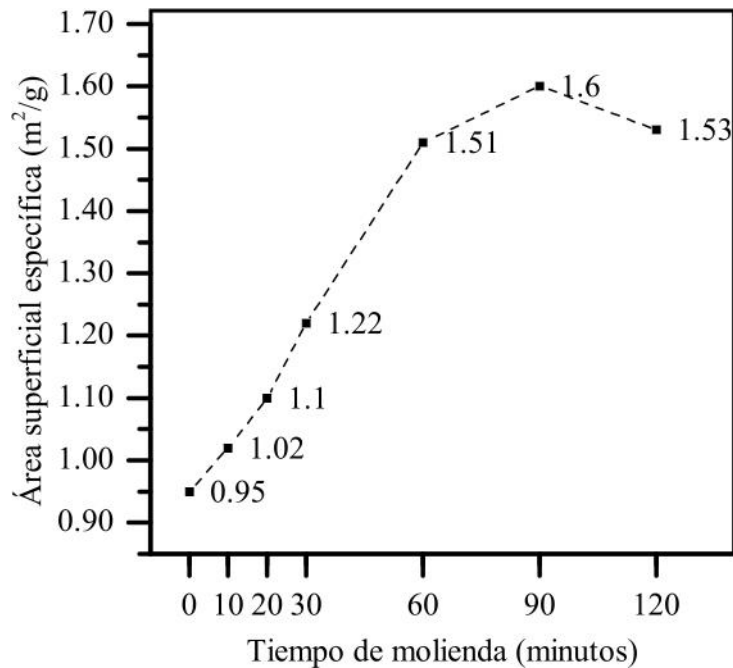


Figura 4-2. Gráfico del tiempo vs área superficial obtenido durante la molienda de la CBCtc

4.1.1.3 Análisis químico de las materias primas

En la Tabla 4-1 se muestran los resultados de las composiciones químicas de las materias primas. Los tres materiales presentaron al SiO₂ como el compuesto mayoritario, seguido por el Al₂O₃. La suma de estos óxidos ácidos (óxidos de Si y Al) para la CV fue de 80.79%, mientras que para la CBCt y la CBCtcm fue de 72.42 y 81.68%, respectivamente; lo cual, sugiere la posibilidad de la activación química por álcalis de estas cenizas para la manufactura de cementos [56, 130, 185]. El incremento del porcentaje de óxidos ácidos de la CBCtcm indica que el carbón y las partículas sin calcinar de la CBCt contienen esos óxidos debido a que la calcinación a 600°C redujo significativamente las PPI. Los resultados confirman aquellos del análisis térmico, e indican que la calcinación a 600°C es suficiente para remover el carbón y los compuestos volátiles, lo cual, es congruente con otros estudios [63].

Las relaciones SiO₂/Al₂O₃ de la CV, de la CBCt y de la CBCtcm fueron de 3.07, 4.58 y 4.45, respectivamente. Algunas investigaciones en CAA sugieren que una alta relación SiO₂/Al₂O₃ en las materias primas promueve la formación de microestructuras más densas y homogéneas [100-102], lo cual, incrementa la RC. Un estudio [186] reportó la SiO₂/Al₂O₃ de 5 como la óptima para obtener la más alta RC, mientras que otros [100-102, 187] reportan mayores RC con SiO₂/Al₂O₃

de 3.8. En la presente investigación se espera que con diferentes proporcionamientos de CV+CBC se encuentren relaciones de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ altas para lograr valores de RC también altos.

Tabla 4-1 Composición química de las materias primas, %

Compuesto	CV	CBCt	CBCtcm
Dióxido de Silicio (SiO_2)	60.92	59.45	66.69
Óxido de Aluminio (Al_2O_3)	19.87	12.97	14.99
Óxido de Hierro (Fe_2O_3)	5.33	5.53	6.14
Óxido de Potasio (K_2O)	1.22	3.47	3.77
Óxido de Calcio (CaO)	5.59	2.30	2.59
Óxido de Fósforo (P_2O_5)	0.35	1.34	1.43
Óxido de Magnesio (MgO)	0.67	1.03	1.16
Óxido de Titanio (TiO_2)	1.00	0.86	0.96
Óxido de Sodio (Na_2O)	0.33	0.63	0.84
Óxido de Manganeso (MnO)	0.10	0.19	0.21
Otros (Cl, SrO, ZrO_2 , ZnO, CuO, SO_3 , Cr_2O_3 , NiO, BaO)	0.41	0.23	0.41
Pérdida por ignición a 950 °C (1h)	4.21	12.00	0.81

4.1.1.4 Caracterización mineralógica y microestructural de las materias primas

En la Figura 4-3a se presenta el patrón de difracción de la CV, en donde se observa que los compuestos cristalinos son principalmente cuarzo y mullita, lo cual es congruente con estudios previos realizados en esta ceniza [188-191]. Además, se observa un halo amorfo entre los ángulos 2θ de 15 y 35°, atribuido a la fase vítrea de sílice y alúmina reactiva.

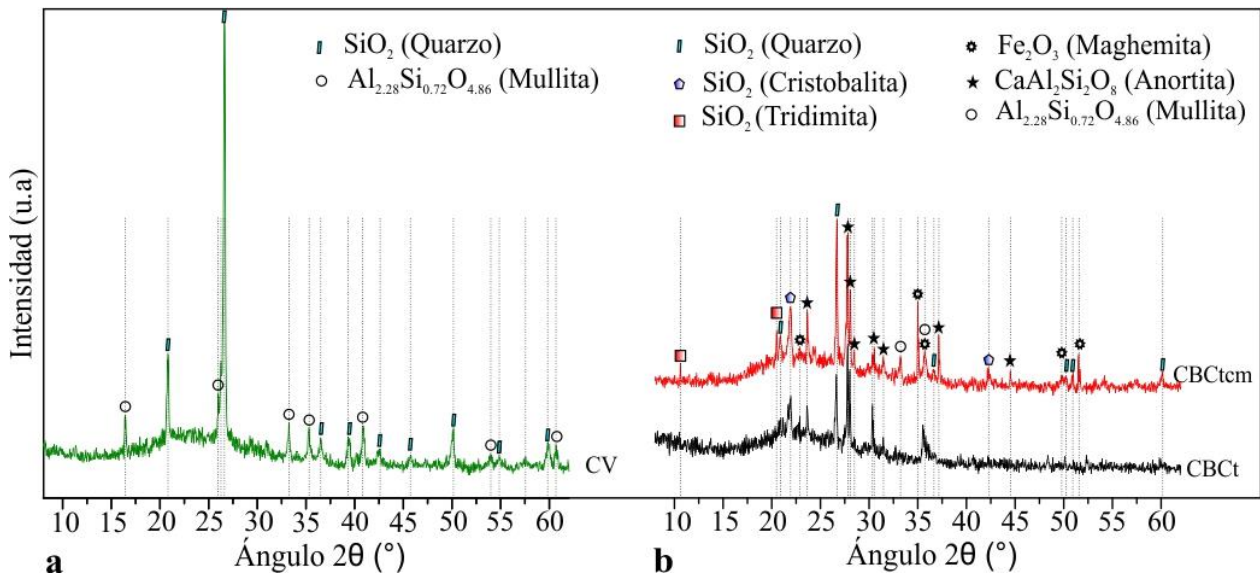


Figura 4-3. Patrón de DRX de las cenizas a) CV b) CBCt y CBCtcm

En la Figura 4-3b se presentan los patrones de difracción para las CBCt y CBCtcm. Se observa la presencia de compuestos cristalinos de SiO₂ como cuarzo, cristobalita y tridimita, así como otros que contienen elementos ácidos (Al, Fe) como la anortita, mullita y la maghemita. El patrón de difracción también presenta el halo amorfo entre los ángulos 2θ de 17 y 35, lo cual, sugiere una adecuada reactividad de la CBC [53, 190]. Dicho halo amorfo no muestra cambios significativos entre la CBCt y la CBCtcm.

La Figura 4-4 muestra en la CBCtcm una banda característica de vibraciones O-H (3439 cm⁻¹) correspondiente al agua no combinada estructuralmente y otra correspondiente a la deformación del enlace H-O-H (1634 cm⁻¹) [58]. La presencia de dichas bandas sugiere la posibilidad de que la CBCtcm absorbió agua durante su almacenamiento o durante la preparación de la muestra para la prueba de FTIR. La banda ubicada en 2920 cm⁻¹ posiblemente se asocie con indicios de partículas de coque por vibraciones de los enlaces C-H [58]. Tanto la CBCtcm como la CV presentan dos bandas de tensión asimétrica (Si-O-Si, Al-O-Si) centradas en torno a 1098 y 1108 cm⁻¹, respectivamente, las cuales, son asociadas a su fases vítreas [103]. También presentan unas bandas de menor intensidad localizadas en 794 y entre 468 y 465 correspondientes a las vibraciones de tensión simétrica Si-O-Si y a los enlaces y Si-O del cuarzo [44, 58, 80, 106].

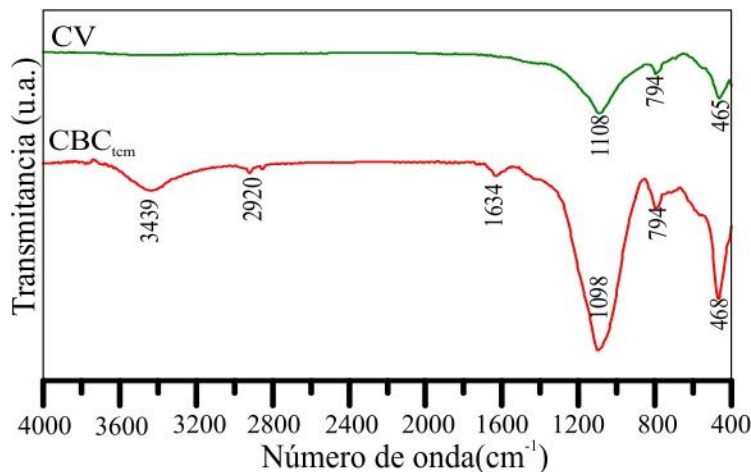


Figura 4-4. Espectros de FTIR de la CBCtcm y de la CV

4.1.1.5 Densidad y área superficial específica

La densidad aparente de la CV fue de 2.26 g/cm³, cuyo valor es similar al reportado en anteriores investigaciones realizadas sobre este material [188, 189, 191]. La CBCt presentó una densidad

aparente de 2.15 g/cm^3 , la cual, es también similar a la reportada en estudios previos [190, 191]. Sin embargo, la densidad de la CBCtcm fue de 2.34 g/cm^3 , debido a que se eliminó el contenido de carbón y de materia orgánica, originalmente presentes en la CBCt, los cuales tienen baja densidad. El incremento de la densidad de la CBC por la calcinación es congruente con lo reportado en investigaciones previas [52].

En la Tabla 4-2 se muestran los valores del ASE Blaine y BET para la CV, CBCt, CBCtc, y CBCtcm. Los valores del ASE Blaine y BET para la CV son congruentes con los reportado en la literatura para el ASE de la CV cuando es colectada en precipitadores electrostáticos [24, 103, 120]. El ASE obtenida por el método BET es mayor que la obtenida por el método Blaine debido a que la del método BET mide la totalidad de vacíos en la superficie de las partículas [120].

Tabla 4-2. ASE Blaine y BET de la CV, CBCt, CBCtc y CBCtcm

	CV	CBCt	CBCtc	CBCtcm
ASE Blaine (m^2/g)	0.48	0.93	0.94	1.51
ASE BET (m^2/g)	1.28	24.64	8.53	11.31

No se observaron cambios significativos en el ASE Blaine de la CBC después de la calcinación, lo cual, sugiere que este tratamiento térmico no afecta su finura; sin embargo, la molienda incrementa en más del 50% su ASE Blaine. El ASE BET se redujo significativamente después de la calcinación (CBCtc) y se incrementó con la molienda (CBCtcm); no obstante, este último valor es significativamente menor que el de la CBCt. La reducción del ASE BET por la calcinación de la CBCt sugiere la destrucción de la estructura celular porosa presente en sus partículas, razón por la cual, aun después de la molienda el valor del ASE BET es significativamente menor. Este comportamiento se ha observado en la ceniza de cascarilla de arroz y sugiere que la ruptura de la estructura porosa del material no resulta en la creación de nuevas superficies como es observado en los materiales monolíticos. Posiblemente la molienda rompe las paredes frágiles de sílice dentro de la microestructura residual de la CBC, resultando en un colapso de poros, que quizá pueden ser llenados por partículas nanométricas [184].

4.1.1.6 Distribución de tamaños de partículas

La Figura 4-5a muestra las DTP de las materias primas. La DTP de la CV fue entre 2.6 y $262.4 \mu\text{m}$ con tamaño medio de $29.25 \mu\text{m}$, mientras que para la CBCt fue entre 6.72 y $200 \mu\text{m}$ con un tamaño

medio de 41.65 μm , y para la CBCtcm fue entre 2.27 y 116.21 μm con un tamaño medio de 12.68 μm .

El D_{90} de la CV fue de 70.60 μm , el D_{90} de la CBCt de 77.19 μm , y el D_{90} de la CBCtcm fue de 30.89 μm . El D_{90} de la CBCt es debido a que el residuo fue tamizado por la criba de 75 μm ; sin embargo, un 10% de la CBCt se encuentra en un rango entre 77.19 y 200 μm . Una posible causa es la morfología prismática que presentan algunas partículas. Se puede observar que el tamaño medio de las partículas de la ceniza disminuyó más de 3 veces, lo cual, favorece la reactividad de la CBC. Los valores de DTP de la CBCtcm fueron más pequeños que los reportados en estudios anteriores, donde la CBC se sometió a un tratamiento similar, no obstante las condiciones de molienda fueron diferentes [56].

La Figura 4-5b muestra un análisis más detallado de la DTP de las materias primas. La CV presentó dos distribuciones de densidad, una a 11 μm y otra a 60 μm . Las CBCt y CBCtcm presentaron una distribución monodispersa, una característica común de los materiales tamizados [192]. La distribución de densidad de la CBCt y la CBCtcm fue a 55 y 11 μm , respectivamente.

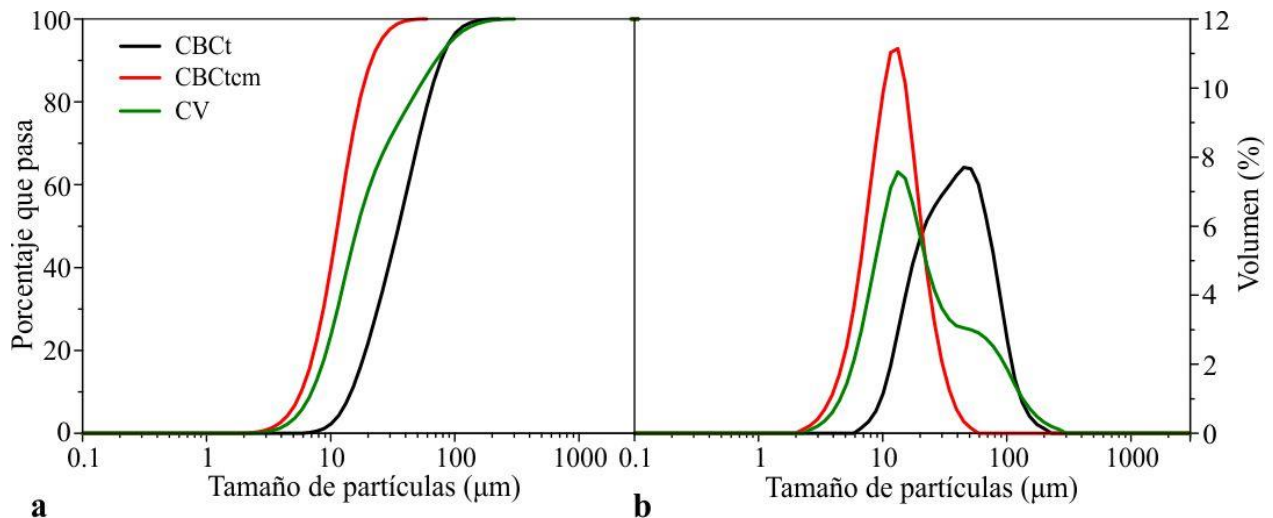


Figura 4-5. Distribución de tamaños de partículas de la CV y dela CBC

4.1.1.7 Morfología y composición elemental

La figura 4-6 muestra micrografías de la CV obtenidas a 1500x (Figura 4-6a), 3000x (Figura 4-6b) y 5000x (Figura 4-6c). En general, se aprecian partículas esféricas y aglomerados de partículas más finas (Figura 4-6a). Se identificaron algunas esferas huecas literalmente conocidas como

cenosferas (Figura 4-6b) y a su vez empaquetadas con numerosas esferas de menor tamaño denominadas plerosferas.

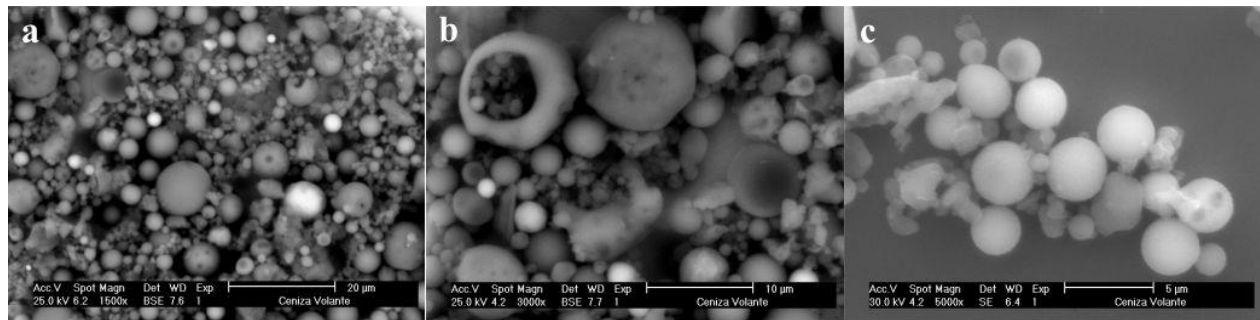


Figura 4-6. Morfología de la CV (a, b y c)

En la Figura 4-7 se muestran micrografías de la CBCt y CBCtcm. La CBCt presenta granos con una variedad de formas y tamaños (Figura 4-7a). Se aprecian partículas fibrosas sin calcinar con formas irregulares y granos celulares con alta porosidad (Figura 4-7b), características típicas de materiales orgánicos [63]. La CBCtcm presenta partículas con tamaños nanométricos y formas aun irregulares (Figura 4-7d), pero sin la presencia de partículas fibrosas (Figura 4-7f). Al parecer se destruyeron las estructuras celulares por la acción mecánica y el medio de molienda [62].

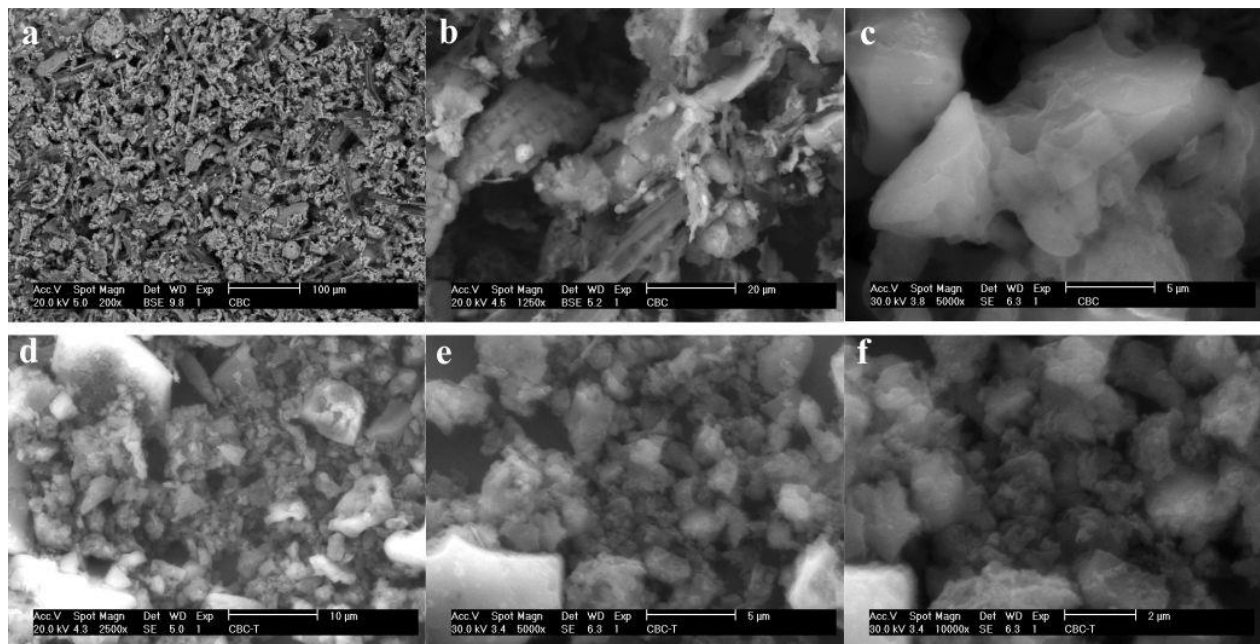


Figura 4-7. Morfologías de la CBCt (a, b y c) y de la CBCtcm (d, e y f)

4.1.2 Soluciones activantes

4.1.2.1 Composición química, pH y densidad

En la Tabla 4-3 se muestran la composición química, el pH y la densidad de las soluciones activantes. La nomenclatura se compone de 2 números: el primero indica el porcentaje de Na₂O relativo al peso de cementante, y el segundo el Ms en la solución activante. A excepción de las soluciones con Ms=0, las soluciones presentan un pH ligeramente superior a 13. De acuerdo con algunos autores, el pH de la solución activante influye en las propiedades de los CAA en estado fresco y el proceso de endurecimiento. A bajos valores de pH, la mezcla de CAA permanece en un estado viscoso, mientras que el incremento en el pH promueve una mayor fluidez y trabajabilidad. También contribuye en los procesos de disolución de la materia prima, un incremento en el pH promueve una mayor solubilidad del silicoaluminato; mientras que la disminución en el pH provoca una menor velocidad de disolución del silicoaluminato retrasando el proceso de fraguado hasta por varios días [193].

Tabla 4-3. Composición química, pH y densidad de las soluciones activantes

Solución activante		Composición química			pH a 25 °C		Densidad a 22°C (g/cm ³)
No.	Nomenclatura	Na ₂ O	SiO ₂	H ₂ O	Media	Desviación Estándar	
1	9-0	16.43%	0.00%	83.57%	12.92	0.22	1.22
2	12-1	15.77%	15.77%	68.45%	13.05	0.01	1.39
3	15-1.5	15.75%	23.62%	60.63%	13.15	0.18	1.48
4	9-1	13.32%	13.32%	73.36%	13.11	0.13	1.32
5	12-1.5	14.18%	21.28%	64.54%	13.12	0.01	1.42
6	15-0	23.70%	0.00%	76.30%	12.39	0.16	1.32
7	9-1.5	12.17%	18.26%	69.57%	13.01	0.01	1.34
8	12-0	20.33%	0.00%	79.67%	12.42	0.03	1.27
9	15-1	17.73%	17.73%	64.54%	13.01	0.01	1.44

Por su parte la densidad influye en la relación volumétrica a/s (a/s_v) de las composiciones cementantes. Al incrementarse la a/s_v se incrementa el volumen de agua en la mezcla, disminuye la fracción volumétrica de sólidos (Φ); por consiguiente, se incrementa espaciamiento entre partículas resultando una disminución del esfuerzo de fluencia y la viscosidad plástica. En las composiciones cementantes pueden existir diferentes a/s_v aun manteniendo constante la a/s en peso.

4.1.2.2 Propiedades reológicas de las soluciones activantes

Para explorar la influencia del Ms en las propiedades reológicas de las soluciones activantes se elaboraron curvas de flujo en un rango de 1 a 100 s^{-1} las cuales se muestran en la Figura 4-8. Las pruebas se realizaron por triplicado y el coeficiente de variación fue entre 3 y 6%. En el rango de 1 a 100 s^{-1} , el esfuerzo cortante se incrementa de forma lineal con el incremento de la velocidad de corte mientras que la viscosidad permanece constante. Ese comportamiento es semejante al de fluidos newtonianos, lo cual, es congruente con lo reportado en estudios previos donde se han estudiado soluciones activantes en rangos similares [194]. En consecuencia, el modelo de Newton (ecuación 2-1) que resultó en un mejor ajuste con una R^2 de 0.999 en todos los casos estudiados.

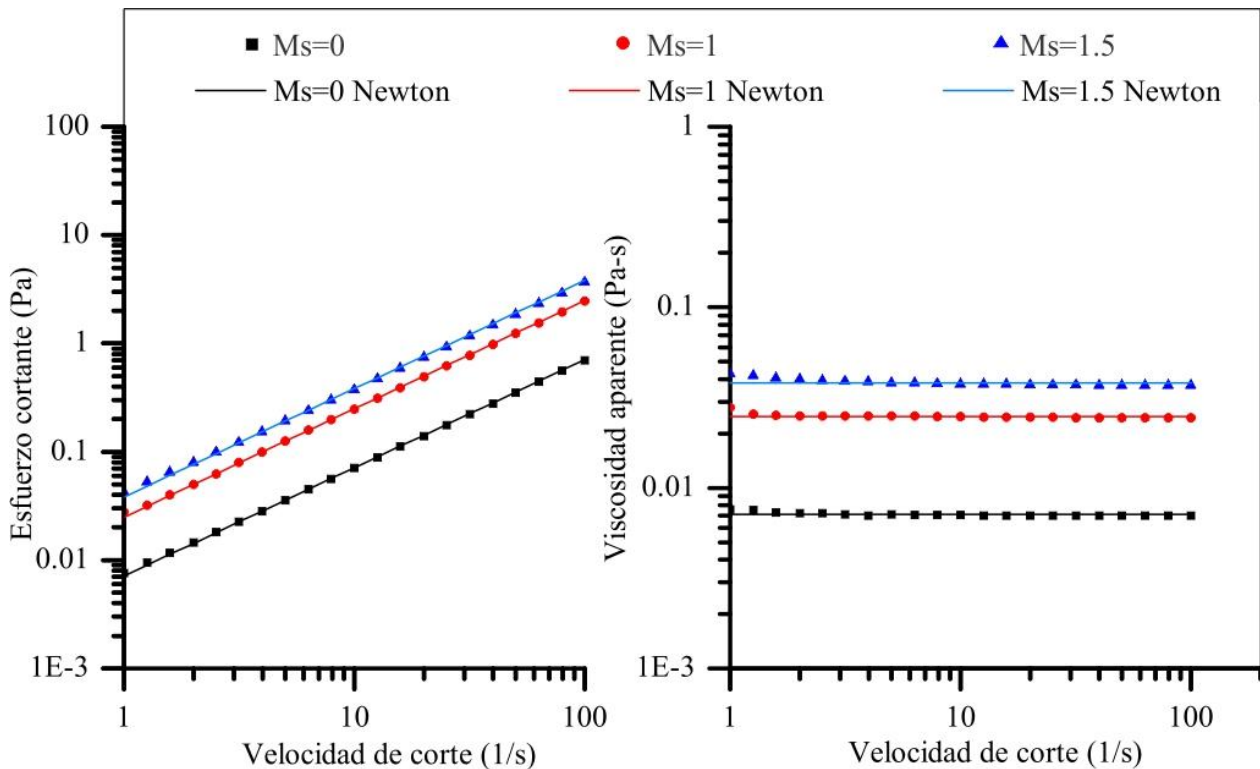


Figura 4-8. Curvas de flujo de las soluciones activantes con Ms=0, 1 y 1.5

En la Figura 4-9 se observa que la viscosidad dinámica de las soluciones se incrementa de forma lineal con el incremento del Ms, lo cual, es congruente con estudios previos [194]. De acuerdo con ese estudio [194], el Ms incrementa la cantidad de especies y agregados coloidales probablemente

debido al incremento del contenido de Si reduciendo la abundancia de especies OH^- para romper los enlaces Si-O-Si, lo cual, resulta en un incremento en la viscosidad en la solución [195, 196].

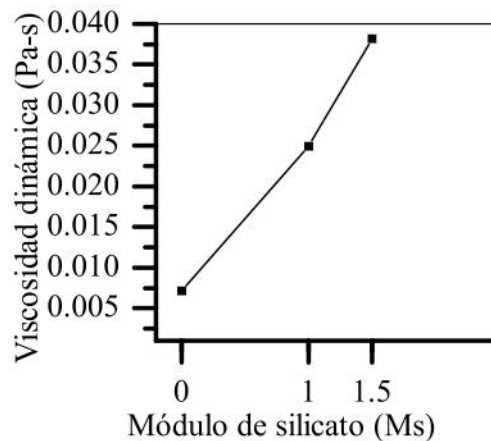


Figura 4-9. Influencia del Ms en la viscosidad de las soluciones activantes

4.2 Estudio preliminar en sustituciones parciales de CV por CBCt

4.2.1 Tratamientos exploratorios en la ceniza de bagazo de caña

En la Figura 4-10 se presentan los resultados de fluidez y RC de las pastas elaboradas con 90% CV y 10% de CBC sometida a los diferentes tratamientos exploratorios. A modo de referencia se indican los correspondientes a la pasta con 100% CV. En la Figura 4-10a, se observa que la adición de CBC disminuyó la fluidez y este decremento en fluidez fue mayor cuando se utilizó CBC sin tratamiento alguno. Por otra parte, los tratamientos de lavado y tamizado, solos o combinados no mejoraron de forma significativa la fluidez; sin embargo, la pérdida de fluidez fue menor cuando la CBC se sometió a molienda. La pérdida de fluidez en las pastas por la adición de CBC se atribuye a las altas PPI de la CBC y a su morfología irregular con partículas gruesas y fibrosas con elevada porosidad interna (Figura 4-7a, b y c). El carbón presente en la CBC induce propiedades hidrofílicas [197], esto aunado a su alta porosidad interna incrementan la demanda de agua [52, 198]. Al existir menor cantidad de agua disponible en la mezcla se incrementa la interacción entre partículas y se maximiza su fricción debido a la morfología de la CBC (Figura 4-6a) [122]. Algunos estudios han reportado hasta 21% de PPI de la CBC sin tratamiento, y lo atribuyen a un alto contenido de carbón y partículas fibrosas sin calcinar [53].

Aun cuando los métodos de tamizado y lavado pueden reducir el contenido de partículas gruesas y fibrosas sin calcinar, ninguno de los dos modifica la morfología y el contenido de carbón de forma

significativa, razón por la cual, su efecto en el mejoramiento de la fluidez tampoco fue significativo. Por otra parte, la mejora observada en la fluidez con la molienda probablemente se debe a un cambio en la morfología de las partículas; aunado a una disminución de su porosidad interna, destruida por la molienda [64]. Otros estudios [62] indican que con partículas de CBC de tamaño menor que $45 \mu\text{m}$ se mejora significativamente la fluidez de las mezclas; es probable que la molienda por 1 y 2 h haya provocado tal efecto.

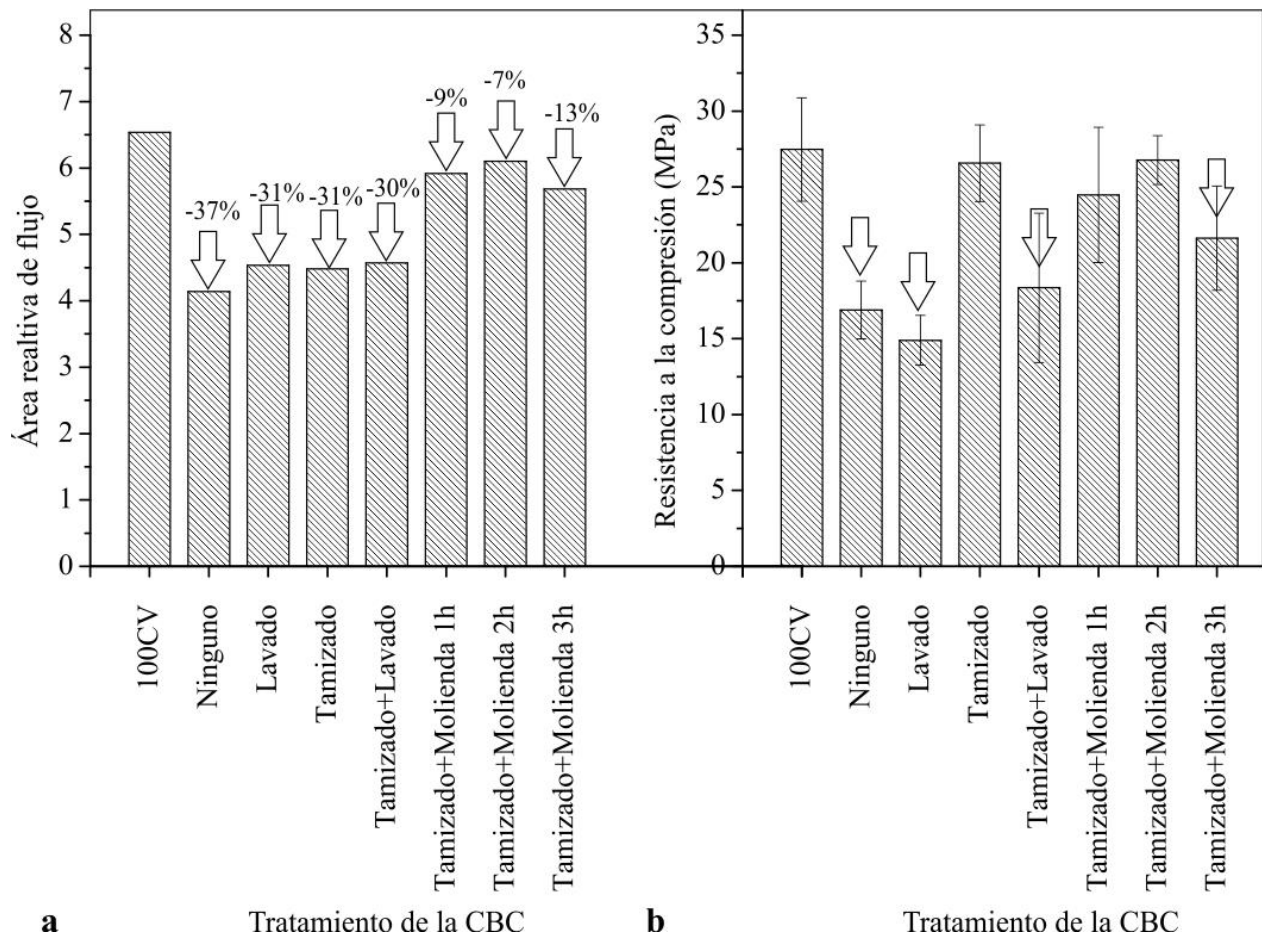


Figura 4-10. Efecto de los tratamientos exploratorios en la CBC sobre la fluidez y RC en pastas

En la Figura 4-10b se puede notar que los valores más bajos de RC se obtuvieron en las pastas con CBC sin tratamiento y aquellas que incluyen su lavado. El tamizado de la CBC mejoró significativamente la RC, alcanzando valores similares a los obtenidos con 100% CV. Sin embargo, el lavado después del tamizado resultó desfavorable para la RC. También se observó que la molienda mejoró la RC, aunque se observan diferencias en este parámetro con los diferentes

tiempos de molienda. La molienda por 2 h resultó en la más alta RC alcanzando valores similares a los obtenidos en las pastas con 100% CV y los obtenidos con el tamizado de la CBC, mientras que la molienda por 3h la redujo.

La baja resistencia de las pastas con la CBC sin tratamiento se atribuye a su alto contenido de carbón y, a la presencia de partículas gruesas y fibrosas sin calcinar. Investigaciones previas en la CBC [52] sugieren que las altas PPI, además de incrementar la demanda de agua, inhiben las reacciones, mientras que las partículas gruesas, porosas y fibrosas sin calcinar disminuyen su reactividad [53]. La mejora en la resistencia obtenida con el tamizado se debe a que este tratamiento disminuye el contenido de partículas gruesas y fibrosas sin calcinar, manteniendo las partículas finas presentes en la CBC. La disposición de partículas finas contribuye a una mejor reactividad y a la formación de microestructuras más densas, lo cual, mejora la RC [57, 68]. Un efecto similar se puede atribuir al procesamiento por molienda de la CBC. La pérdida de resistencia con el lavado de la CBC probablemente se deba a migración de las partículas finas en la ceniza, lo cual, reduce su reactividad [57]. Por último, el decaimiento de la RC con la molienda de la CBC por 3 h, quizás se deba a la aglomeración de sus partículas, lo cual, reduce el área superficial específica.

Los tratamientos exploratorios indican que el tamizado es el más apropiado desde el punto de vista de la resistencia mecánica. La RC obtenida con la CBC tamizada es similar a la obtenida con 100% CV; sin embargo, con ese tratamiento existe una pérdida de fluidez. En consecuencia, en las siguientes dos secciones la CBC se usa después de ese tratamiento denominándola CBCt como ya se ha mencionado previamente.

4.2.2 Fluidez y resistencia a la compresión en pastas

La Figura 4-11 presenta los resultados de fluidez y RC de las pastas preparadas con 100% CV y de cementos compósitos de 90% CV y 10% de CBCt con diferentes relaciones solución-activante/ceniza (A/C). Se observa que la adición de CBCt redujo la fluidez de las pastas en todas las A/C. Este efecto se atribuye a las propiedades hidrofílicas de la CBCt [37, 197], lo cual, ya se comentó anteriormente. También puede notarse que la fluidez en todas las formulaciones se incrementó con la cantidad de solución activante. La adición de más solución activante conlleva al incremento del contenido de agua en la mezcla, lo cual, disminuye la cohesión y aumenta el espaciado entre partículas incrementando la extensibilidad de las pastas [172]. Se observó que

el uso del SP favoreció dicha fluidez. Las pastas con A/C de 0.60 y 0.65 presentaron valores en las áreas relativas de flujo muy similares y significativamente mayores a la obtenida con A/C de 0.50. Una posible explicación es que en las pastas con A/C de 0.60 se adicionó 1 y 2% de SP para las formulaciones 100CV y 90CV10CBCt, respectivamente. Esto sugiere compatibilidad del SP base policarboxilato con las formulaciones de ligantes CAA, lo cual, es congruente con lo reportado en investigaciones previas [164, 167, 199]. No obstante, de acuerdo con algunos autores [200, 201], la efectividad de éste y otros superplastificantes disponibles en el mercado es menor en cementos alcalinos que en el cemento Pórtland.

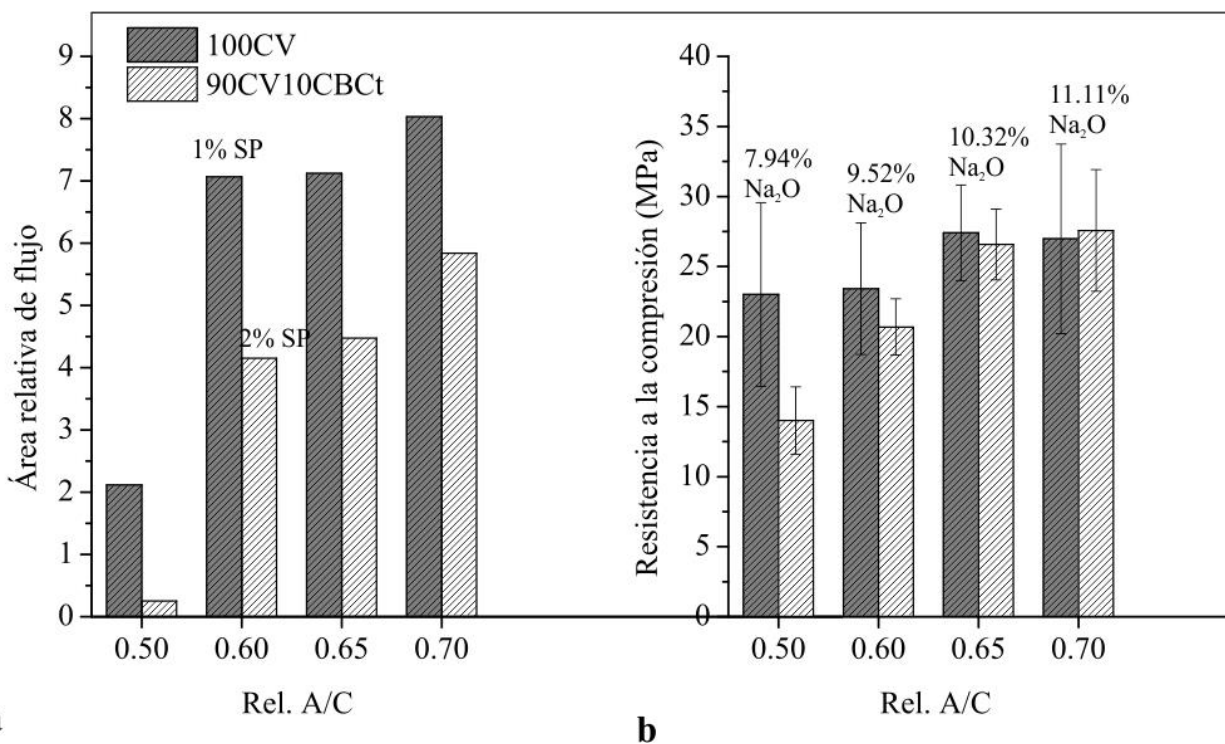


Figura 4-11. Áreas relativas de flujo y RC en pastas de cementos compósitos de CV y CBCt con diferentes relaciones A/C

En la Figura 4-11b se observa que las pastas con 100%CV no presentaron cambios significativos en la RC para las A/C estudiadas. En contraste, la adición de CBCt en A/C de 0.50 redujo significativamente la RC; sin embargo, el incremento en la cantidad de solución activante condujo al incremento de la RC, siendo prácticamente igual a la obtenida con 100% CV para las A/C de 0.65 y 0.70. Estos resultados son congruentes con estudios previos sobre combinaciones de CBC-CV [37, 43]. La mejora en la RC en las formulaciones con CBCt originada por el incremento de la relación A/C se atribuye al incremento de la cantidad de Na₂O que acompaña el incremento en la

cantidad de solución activante. Las relaciones A/C de 0.50, 0.60, 0.65 y 0.70 corresponden a porcentajes de Na₂O de 7.94, 9.52, 10.32 y 11.11% relativos al peso del cementante, respectivamente. Estos resultados sugieren que el incremento de Na₂O mejora la RC de las pastas que contienen CBCt.

En esta etapa, se probó una formulación 50CV50CBCt, sin embargo, se obtuvieron valores muy bajos de RC (alrededor de 9 MPa) y para realizar el mezclado fue necesario usar una A/C de 1. Es posible que la baja resistencia de esa formulación se deba al alto contenido de CBCt y a la gran cantidad de agua en la mezcla. El incremento en la cantidad de solución activante, incrementa el porcentaje de Na₂O y la cantidad de agua en la mezcla. En las formulaciones estudiadas, las A/C de 0.50, 0.60, 0.65 y 0.70 corresponden a relaciones agua/sólidos en peso (a/s) de 0.30, 0.35, 0.37 y 0.40, respectivamente. El uso de cantidades de agua mayores que las mínimas necesarias para realizar el mezclado y promover el transporte de las especies de silicatos y aluminatos, perjudica la RC [202], debido a que aumenta el espaciamiento entre partículas y promueve la formación de estructuras porosas [68]. No obstante, los resultados muestran que es posible usar a/s de 0.40 sin reducir la RC. Así mismo, debido a que la solución activante es afectada por la concentración y tipo de activador, es preferible realizar el diseño de las mezclas con base en la a/s en lugar de la A/C, con el objetivo de controlar la cantidad de agua en la mezcla.

4.2.3 Resistencia a la compresión en morteros

En la Figura 4-12 se muestran los resultados de la RC media de los tres niveles de sustitución de CV por CBCt con los tres porcentajes de Na₂O en los diferentes tiempos de curado (Tiempo_C). Se aprecian diferencias en los diferentes porcentajes de reemplazo de CV por CBCt y algunas interacciones con los porcentajes de Na₂O en los diferentes tiempos de curado. Con la finalidad de conocer si el efecto de los factores y/o las interacciones son significativas se realizó un ANOVA.

En la Tabla 4-4 se muestran los resultados del ANOVA realizado a los datos de este estudio, con los correspondientes valores y diferencias de los coeficientes de F calculada (F₀) y F de Tablas (F_{tab}). De acuerdo con los resultados y con un nivel de confianza del 95%, existen diferencias significativas en los niveles de reemplazo de CV por CBCt y en los tiempos de curado estudiados. Así mismo, las interacciones %CBCt x %Na₂O y %Na₂O x Tiempo_C también fueron significativamente diferentes. Se observa que la importancia estadística de los factores y sus

interacciones es en el siguiente orden $\%Na_2O < \%CBC \times Tiempo_C < \%CBC \times \%Na_2O \times Tiempo_C < \%CBC \times \%Na_2O < Tiempo_C < \%Na_2O \times Tiempo_C < \%CBC$. A continuación se discute la influencia de los factores en orden de importancia, y cuyo efecto fue significativo estadísticamente.

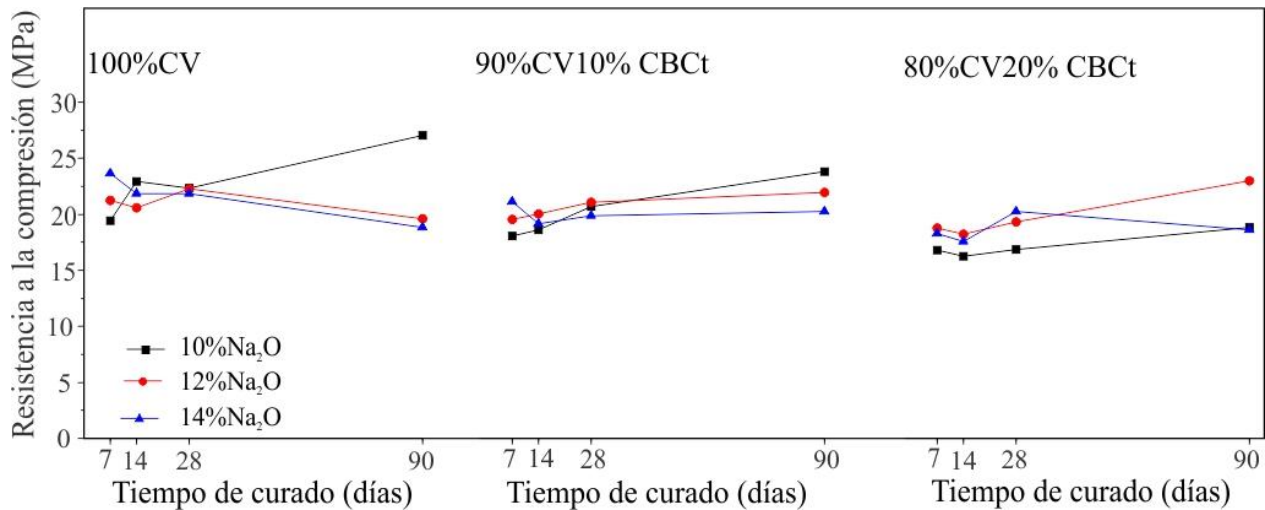


Figura 4-12. RC media de morteros con sustitución parcial de CV por CBCt

Tabla 4-4. Análisis de varianza de la RC de morteros

Factores		GL	SC	MC	F_0	F_{Tab}	$F_0 - F_{Tab}$	Valor P
% CBCt	A	2	189.176	94.588	15.73	3.13	12.60	0.000
%Na ₂ O	B	2	2.867	1.434	0.24	3.13	-2.89	0.789
Tiempo_C	C	3	58.066	19.355	3.22	2.74	0.48	0.028
%CBCt*%Na₂O	AB	4	68.020	17.005	2.83	2.51	0.32	0.031
%CBCt*Tiempo_C	AC	6	23.894	3.982	0.66	2.23	-1.57	0.680
%Na₂O*Tiempo_C	BC	6	113.215	18.869	3.14	2.23	0.91	0.009
%CBCt*%Na ₂ O*Tiempo_C	ABC	12	82.800	6.900	1.15	1.90	-0.75	0.337
Error (e)		72	433.049	6.015				
Total		107	971.087					

En la Figura 4-13a se muestra la influencia del % CBCt sobre el desarrollo de RC, cuya importancia estadística fue la más alta. Se observa que existe una pérdida prácticamente lineal de la RC con el incremento en la sustitución de CV por CBCt. Las RC medias de los sistemas con 0, 10 y 20% CBCt resultaron en 21.8, 20.3 y 18.6 MPa, respectivamente. Un análisis más detallado se realizó mediante la prueba de LSD de Fisher. El análisis mostró, con un intervalo de confianza del 95%,

diferencias significativas en todos los niveles de CBCt estudiados, siendo más significativas las diferencias en los sistemas con 20% de sustitución de CV por CBCt. Como se comentó anteriormente, las altas PPI de la CBCt y la presencia de partículas gruesas disminuyen la reactividad de los productos solubilizados [52, 53, 68].

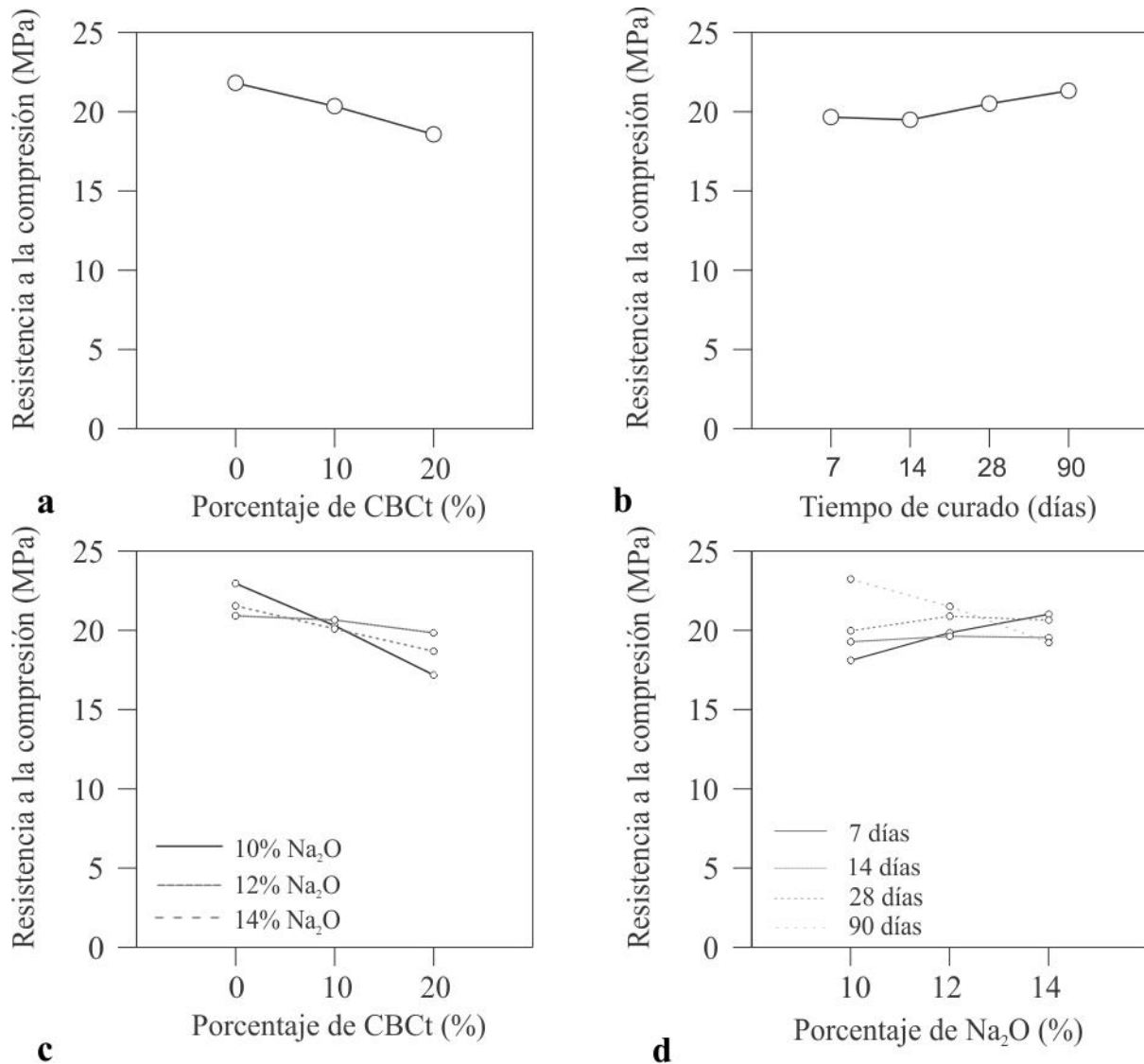


Figura 4-13. Efectos principales de factores e interacciones con importancia estadística

En la Figura 4-13b se muestra la influencia del tiempo_C sobre el desarrollo de RC. No se aprecian cambios en 7 y 14 días de curado. No obstante, después de 14 días los sistemas muestran un ligero incremento gradual de la RC con el tiempo de curado. La comparación entre medias de las

diferentes edades de curado mediante la prueba de LSD de Fisher indicó diferencias significativas únicamente en 90 días con respecto a 7 y 14 días de curado.

En lo que respecta al %Na₂O, no se observan diferencias significativas en los niveles estudiados; sin embargo, las interacciones con los porcentajes de CBCt y con el tiempo de curado si influyeron significativamente en el desarrollo de RC (Figura 4-13c y d).

La LSD de Fisher indicó que los sistemas con 10 y 12% Na₂O son estadísticamente diferentes en 0 y 20% CBCt, lo cual, también se aprecia en la Figura 4-13c. Los sistemas con 100% CV desarrollaron las más altas RC con 10%Na₂O (Figura 4-11), mientras que los porcentajes mayores (12 y 14% de Na₂O) resultaron desfavorables para la RC, principalmente a edades tardías. En contraste, los sistemas con 20%CBCt mostraron más baja RC con 10%Na₂O y más alta RC con 12%Na₂O. Estos resultados sugieren que la CV es más reactiva que la CBCt con los porcentajes de Na₂O empleados en esta etapa. Posiblemente, concentraciones de Na₂O cercanas al 10% sean suficientes para promover la disolución de los aluminatos y silicatos de la CV, y su posterior desarrollo de RC. Los sistemas con 20%CBCt demandaron concentraciones de Na₂O superiores para incrementar la RC, encontrando el 12%Na₂O como el más apropiado. Es posible que la demanda de mayores concentraciones de Na₂O esté relacionada con las altas PPI y la presencia de partículas gruesas de la CBCt que limitan su reactividad.

La influencia de la interacción del %Na₂O con el tiempo_C en la RC se muestra en la Figura 4-13d. De acuerdo con la prueba LSD de Fisher, las interacciones fueron significativamente diferentes con 10% Na₂O. En esa concentración de activador la RC media de los sistemas con 90 días de curado fueron significativamente diferentes a todas las otras edades (7, 14 y 28 días). El 10% Na₂O mantuvo un ligero desarrollo constante de la RC con el tiempo, mientras que el 14% Na₂O resultó benéfico para el desarrollo de RC a edades tempranas y perjudicial a 90 días. Es posible que esa pérdida de RC a edades tardías originada por altos % Na₂O este asociada con procesos de carbonatación originado por la presencia de álcalis libres en los especímenes [44, 80, 127].

El análisis de los resultados del estudio preliminar permite establecer lo siguiente:

La CBC en estudio es un residuo cuya composición química y amorficidad lo convierten en una materia prima prometedora para la manufactura de cementos alcalinos; presenta comúnmente

elevada ASE BET y baja densidad comparada con otros materiales cementantes debido a su naturaleza porosa. Sin embargo, presenta un alto contenido de carbón, así como partículas gruesas, porosas y fibrosas sin calcinar con formas irregulares que limitan su uso en porcentajes mayores al 10% en cementos alcalinos. Porcentajes de CBC mayores al 10% perjudican la trabajabilidad de las mezclas en estado fresco y el desarrollo de RC en estado endurecido.

De los tratamientos exploratorios realizados a la CBC, el tamizado y la molienda mejoraron la fluidez y RC de las mezclas que contienen 10% CBC. Para estar en posibilidades de realizar reemplazos mayores, es necesario implementar tratamientos más efectivos que reduzcan las PPI y el tamaño de las partículas, que modifiquen su morfología e incrementen el ASE Blaine. Debido a que la calcinación y la molienda cumplen con ese objetivo, se determinó realizar el acondicionamiento de la CBCt mediante esos tratamientos. Los resultados en pastas y morteros se muestran y discuten en la siguiente sección.

4.3 Estudio extensivo en compósitos de CV y CBCtcm

En este apartado se presentan los resultados de los efectos de sustituciones de CV por CBCtcm, del % Na₂O y del Ms en la solución activante en las propiedades reológicas, en estado fresco, y el desarrollo de RC, en estado endurecido. En el estudio de la RC, también se analiza el efecto de la temperatura de curado.

4.3.1 Propiedades reológicas

4.3.1.1 Análisis de las curvas de flujo

En la Figura 4-14 se muestran las curvas de flujo correspondientes a las pastas de las 18 composiciones cementantes, agrupadas de acuerdo con los diferentes porcentajes de reemplazo de CV por CBCtcm. La velocidad de corte y el esfuerzo cortante de todas las formulaciones presentaron una relación característica correspondiente a un fluido no Newtoniano del tipo fluidificante a la cizalla presentando esfuerzo de fluencia [93]. De acuerdo con la definición que presentan las curvas de ascenso y descenso, y lo sugerido por algunos autores [65], se determinó realizar el ajuste en las curvas de descenso en el rango de 0.1 a 20 s⁻¹ para la determinación del esfuerzo de fluencia y la viscosidad plástica. Los datos obtenidos en las curvas fueron ajustados usando la función de mínimos cuadrados correspondiente al modelo de H-B (ecuación 2-3) para

materiales viscoplásticos. Con ese modelo se obtuvieron ajustes con una $R^2 \geq 0.99$ entre el esfuerzo cortante y la velocidad de corte en el rango usado. Además, algunos autores sugieren que ese modelo es apropiado para describir el comportamiento reológico de fluidos como las pastas y los morteros en materiales basados en CP y en CAA [66, 95, 203].

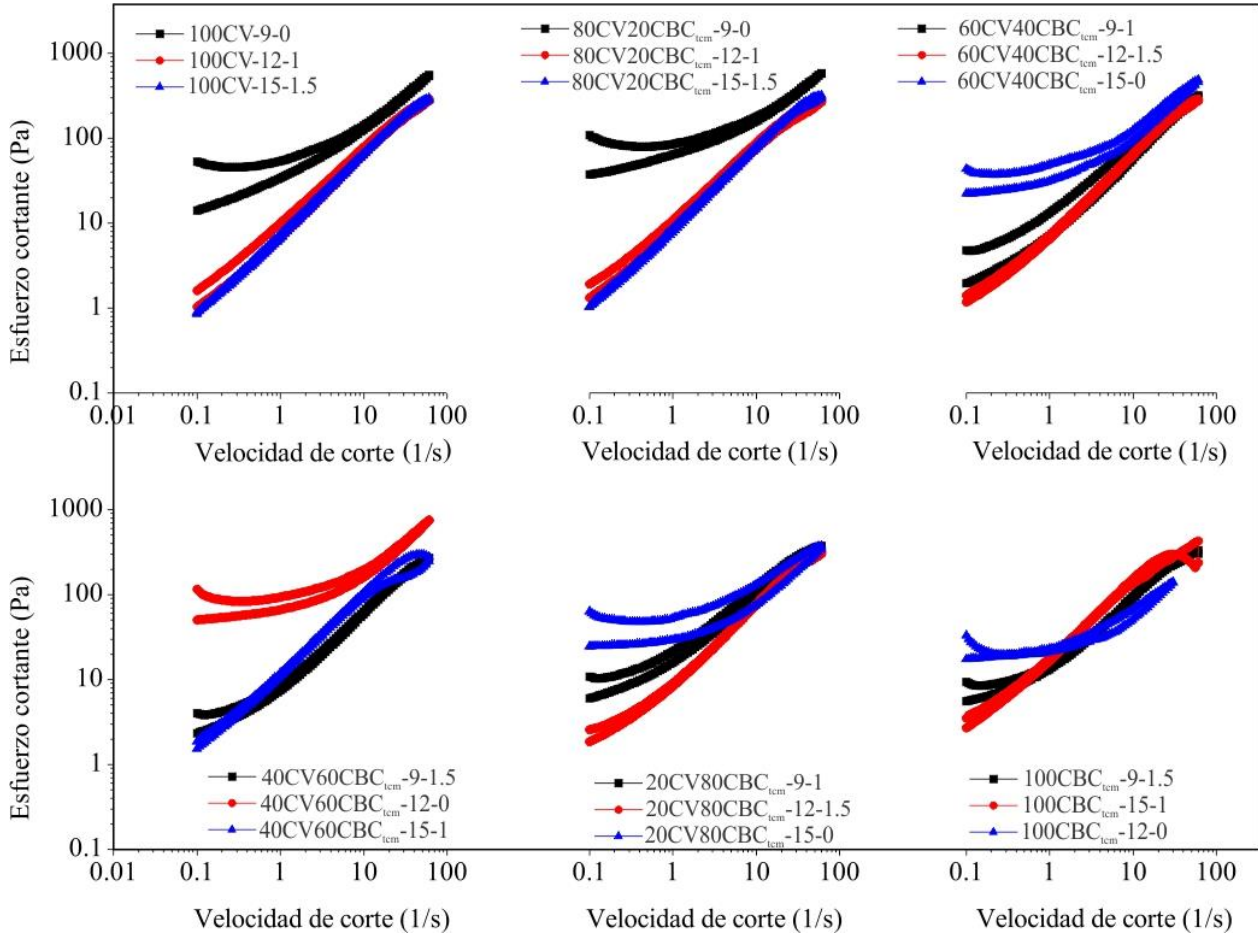


Figura 4-14. Curvas de flujo de las pastas de cementos compósitos de CV y CBC_{icm}

En la mayoría de las pastas el índice de comportamiento del flujo fue menor que uno ($n < 1$), lo que significa que las suspensiones cementantes en estudio tienen un comportamiento pseudoplástico, es decir, de fluidificación por cortante [93]. Debido a que K no indica un valor de viscosidad ya que depende del valor de la velocidad de corte, la viscosidad plástica se calculó como la pendiente de la curva de descenso en un rango de velocidad de corte de 1 a 20 s^{-1} . Ese rango fue la porción que mejor se ajustó a una línea recta.

En la Tabla 4-5 se muestran los parámetros H-B y la viscosidad plástica de las pastas, así como la fluidez de los morteros. Se indica la fracción volumétrica de la fase sólida (Φ) en las pastas y en los morteros de cada una de las suspensiones cementantes a fin de identificar su efecto en las propiedades reológicas de las pastas y en la fluidez de los morteros. Se observa que los sistemas con mayores esfuerzos de fluencia y viscosidades plásticas en las pastas, mostraron menor fluidez en los morteros, y viceversa, lo que sugiere una correlación entre estas propiedades [204, 205]; la cual, en pastas ha sido reportada en varias investigaciones [66, 122, 206-209]. También se observa que las diferentes suspensiones cementantes en las pastas y en los morteros presentan diferencias en las fracciones volumétricas de los sólidos suspendidos, atribuido a las variaciones en las densidades que presentan las materias primas y las soluciones activantes.

Tabla 4-5. Parámetros H-B en pastas y fluidez en morteros de los compósitos de CV-CBC_{cm}

% CBC	% Na ₂ O	Ms	Composición cementante	Φ en pastas	Φ en morteros	Parámetros H-B en pastas				V. P. , Pa·s	Fluidez morteros
						τ_0 , Pa	K, Pa·s	n	R ²		
0%	9%	0.0	100CV-9-0	0.50	0.54	9.78	23.92	0.689	0.997	9.35	18.00
	12%	1.0	100CV-12-1	0.45	0.51	0.43	6.30	0.999	0.999	6.06	93.00
	15%	1.5	100CV-15-1.5	0.41	0.49	0.26	6.28	0.999	0.999	6.12	114.25
20%	9%	0.0	80CV20CBC-9-0	0.49	0.54	30.19	32.51	0.605	0.996	9.52	10.00
	12%	1.0	80CV20CBC-12-1	0.45	0.51	0.42	8.09	0.956	0.996	6.45	92.00
	15%	1.5	80CV20CBC-15-1.5	0.41	0.49	0.29	7.48	1.000	0.999	7.29	109.25
40%	9%	1.0	60CV40CBC-9-1	0.46	0.52	1.50	5.60	0.989	0.998	5.66	66.25
	12%	1.5	60CV40CBC-12-1.5	0.42	0.50	0.62	5.94	1.010	0.999	6.12	106.25
	15%	0.0	60CV40CBC-15-0	0.48	0.53	21.02	10.14	0.875	0.996	7.36	10.00
60%	9%	1.5	40CV60CBC-9-1.5	0.44	0.51	1.88	5.60	1.006	0.999	5.70	91.00
	12%	0.0	40CV60CBC-12-0	0.48	0.54	50.46	15.02	0.875	0.998	18.62	14.00
	15%	1.0	40CV60CBC-15-1	0.42	0.50	0.18	10.77	0.916	0.987	6.91	81.50
80%	9%	1.0	20CV80CBC-9-1	0.46	0.52	4.77	11.25	0.902	0.999	7.87	60.75
	12%	1.5	20CV80CBC-12-1.5	0.42	0.50	1.24	7.11	1.015	0.999	7.47	102.50
	15%	0.0	20CV80CBC-15-0	0.47	0.53	24.17	5.19	1.001	0.999	5.28	13.00
100%	9%	1.5	100CBC-9-1.5	0.44	0.51	4.87	8.50	0.998	0.999	8.22	74.75
	12%	0.0	100CBC-12-0	0.48	0.54	17.87	3.03	1.051	0.996	10.66	12.00
	15%	1.0	100CBC-15-1	0.42	0.51	0.54	16.42	0.899	0.989	3.77	78.75

En la Tabla 4-5 también se observa un fuerte efecto del Ms en las propiedades reológicas y en la fluidez. En los sistemas con Ms=0, las pastas mostraron esfuerzos de fluencia entre 9.78 y 50.46 Pa, y viscosidades plásticas entre 5.28 y 18.62 Pa·s; mientras que los morteros prácticamente no

fluyeron. En cambio, en los sistemas con $M_s=1$ y 1.5 , las pastas mostraron esfuerzos de fluencia entre 0.18 y 4.87 Pa, y viscosidades plásticas alrededor de los 6 Pa·s; mientras que los morteros alcanzaron una fluidez cercana o superior a 110 (ASTM C230/1447).

4.3.1.2 Análisis de Varianza (ANOVA)

A diferencia del M_s , es difícil apreciar los efectos del $\%CBC_{tcm}$ y el $\%Na_2O$ en las propiedades reológicas de los sistemas en estudio, por lo cual, se procedió a realizar un ANOVA para identificar si existen diferencias significativas en los niveles de los factores, así como la contribución de estos sobre las variables respuesta. En la Figura 4-15 se observa que la contribución de los factores sobre el esfuerzo de fluencia y la viscosidad plástica de las pastas es en el siguiente orden: $\%Na_2O < \%CBC_{tcm} < M_s$, mientras que para la fluidez de los morteros es de la siguiente manera: $\%CBC_{tcm} < \%Na_2O < M_s$.

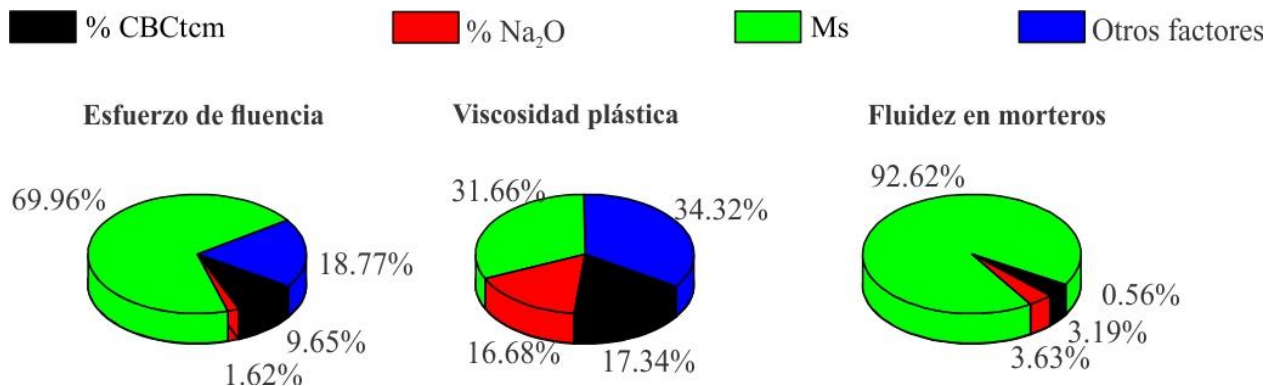


Figura 4-15. Porcentaje de contribución de los factores en las propiedades reológicas

En todos los casos, se observa que el M_s es el factor con la más alta contribución sobre los valores de las variables respuesta estudiadas. En cambio, la contribución del $\%CBC$ y el $\%Na_2O$ en las propiedades reológicas es inferior a la de otros factores, también referidos como error [140, 150]. La relativamente alta contribución del error se atribuye a la dispersión de los datos experimentales que existe en los diferentes experimentos para un mismo nivel en un factor, lo cual, genera un error alto [155, 210], que sugiere la posibilidad de interacciones entre los factores. Sin embargo, el diseño estadístico por la metodología de Taguchi se limita al estudio de los efectos principales de los factores. El análisis de las interacciones es posible si se tiene un conocimiento previo de las

interacciones de los factores en estudio a fin de establecerlas desde el momento de hacer el diseño y analizarlas como un factor más [112, 114].

El ANOVA también indicó que únicamente el Ms es significativamente diferente en sus niveles sobre las propiedades reológicas. En cambio, los otros dos factores solo presentaron diferencias en sus niveles sobre la fluidez de los morteros. En consecuencia, se realizó la prueba LSD de Fisher con un intervalo de confianza del 95% para saber cuáles niveles son significativamente diferentes. Los resultados de esa prueba se muestran en la Tabla 4-6, en donde los niveles de los factores que no comparten alguna letra son estadísticamente diferentes. Con base en los resultados del ANOVA y de la prueba LSD de Fisher, se analizaron los efectos principales de los factores, que se presentan en la Figura 4-16, en las propiedades reológicas de las pastas y en la fluidez de los morteros.

Tabla 4-6. LSD de Fisher de las propiedades reológicas con un intervalo de confianza del 95%

Factores	Niveles	Variables respuesta												
		Esfuerzo de fluencia				Viscosidad plástica					Fluidez en morteros			
Agrupamiento		A	B	C	D	A	B	C	D	E	A	B	C	D
% CBC _{ctcm}	0	X				X					X			
	20	X				X					X			
	40	X				X						X		
	60	X				X						X		
	80	X				X						X		
	100	X				X						X		
% Na ₂ O	9	X				X						X		
	12	X				X					X			
	15	X				X					X			
Ms	0	X				X							X	
	1		X				X					X		
	1.5		X			X	X				X			

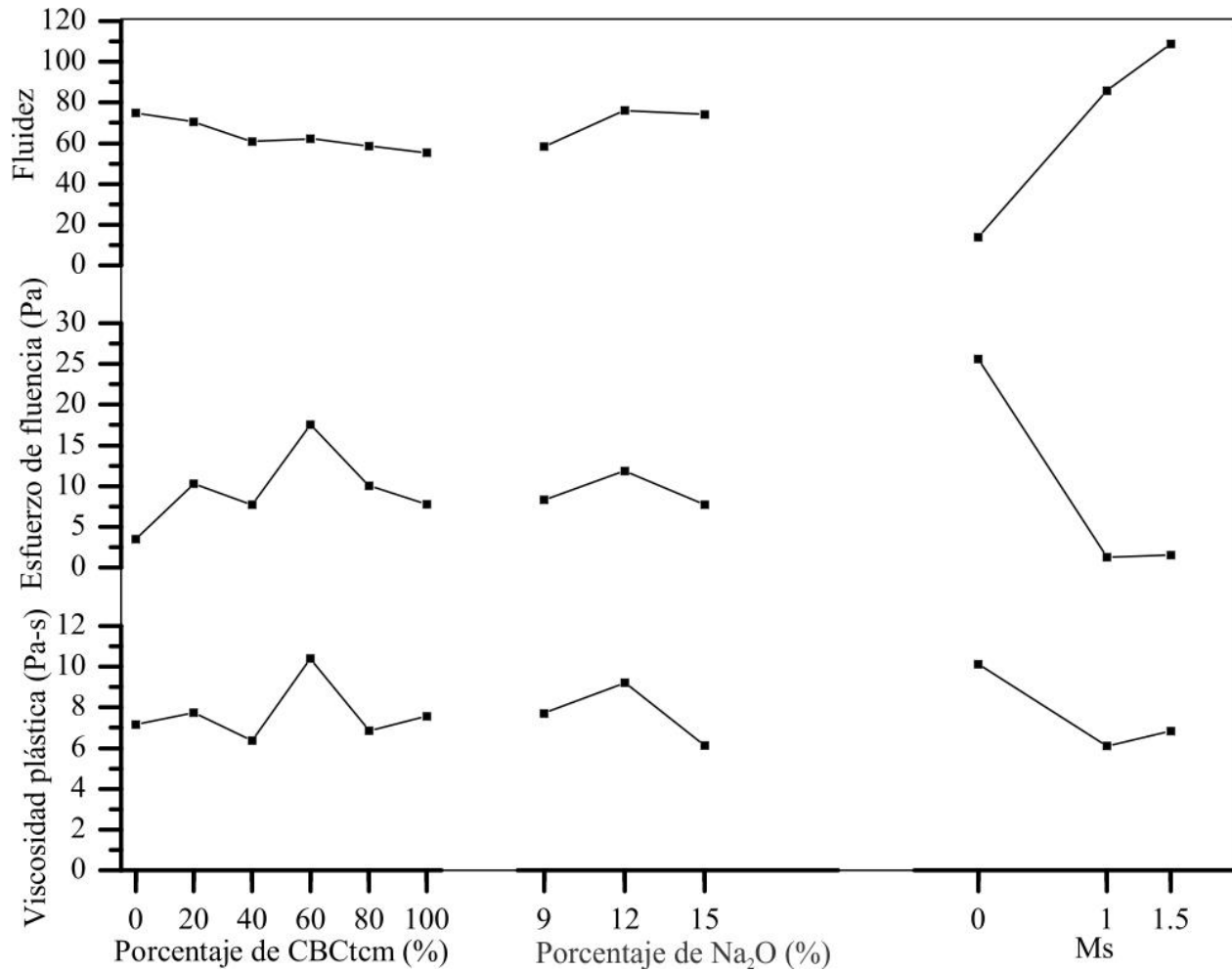


Figura 4-16. Efectos de los factores en las propiedades reológicas de pastas y en la fluidez de morteros

4.3.1.3 Efecto del porcentaje de CBCtcm

El análisis estadístico del efecto del efecto de la CBCtcm en las propiedades reológicas de las pastas indica con un intervalo de confianza del 95% que los diferentes % CBCtcm no afectan el esfuerzo de fluencia y la viscosidad plástica de las pastas (Tabla 4-6). Este insignificante efecto posiblemente de deba a la similitud de algunas características físicas de la CBCtcm y CV, y en algunos casos, quizás a sus diferencias donde algunos efectos son compensados por otros. De acuerdo con algunos autores [211], la distribución de tamaños de partículas de las materias primas, afecta el esfuerzo de fluencia y la viscosidad plástica de las suspensiones cementantes. Sin embargo, en la presente investigación las dos cenizas presentaron la misma distribución de densidad de partículas (11 μm), aunque con rango de distribución distinto.

Por otra parte, la CBCtcm presentó ASE BET 10 mayor que la CV y una morfología irregular, mientras que la morfología de la CV fue esférica. Se ha observado que una mayor ASE BET absorbe más agua, lo que incrementa la interacción entre partículas, resultando en un incremento en la viscosidad de las pastas para un mismo contenido de sólidos [212]. Así mismo, una morfología esférica sugiere una reducción de la fricción e interacción entre partículas, y por consiguiente una disminución del esfuerzo de fluencia y de la viscosidad plástica [122, 136, 171]. Con estas características de las cenizas se esperarían valores más altos en el esfuerzo de fluencia y en la viscosidad plástica de las suspensiones al incrementar el % CBCtcm. Sin embargo, la CBCtcm presentó PPI 4 veces menores que la CV, y una mayor densidad aparente ($CBCtcm=2.34 \text{ g/cm}^3$ y $CV= 2.26 \text{ g/cm}^3$). Menores PPI implican una reducción de sus propiedades hidrofílicas [197], lo cual, a su vez promueve una menor absorción y demanda de agua [198]; mientras que una mayor densidad aparente en la CBCtcm conlleva a menor carga volumétrica de sólidos lo que incrementa el espaciamiento entre partículas el esfuerzo de fluencia y de la viscosidad plástica [136, 171, 179]. En los morteros, los porcentajes de 0 y 20% CBCtcm presentaron mayor fluidez que 40, 60, 80 y 100 %CBCtcm. Considerando las fases que componen a las suspensiones cementantes en estudio (sección 2.4), la concentración de sólidos suspendidos fue mayor en los morteros que en las pastas. En los morteros el valor de Φ fue entre 0.49 y 0.54, mientras que en las pastas fue entre 0.41 y 0.50 (Tabla 4-5). El incremento de la concentración de sólidos en los morteros incrementó la interacción entre partículas, y en esas condiciones, su fluidez fue afectada por la morfología irregular de la CBCtcm que incrementa la fricción y la colisión entre partículas, con lo cual, los efectos de interacción se maximizan [122, 136, 171, 174]. Por esta razón, en la fluidez de los morteros se presentaron diferencias significativas en los niveles de CBCtcm. Sin embargo, es probable que al incrementar el volumen de la pasta estos efectos se eliminen o sean significativamente reducidos [170].

4.3.1.4 Efecto del porcentaje de Na_2O

El efecto del % Na_2O al igual que el efecto del %CBCtcm no fue significativo en las propiedades reológicas de las pastas y únicamente con 9% Na_2O se observó una reducción significativa de la fluidez en los morteros. El incremento de Na_2O a 12% incrementó la fluidez de los morteros y después en 15% Na_2O no se encontraron cambios significativos. Estos resultados al parecer no son

congruentes con lo reportado en un estudio previo [66], en el que el incremento del % Na_2O en la activación de EGAH incrementó el esfuerzo de fluencia en las pastas. Un incremento de la concentración de iones en la solución activante incrementa la influencia de las fuerzas ion-dipolo, lo cual resulta en un incremento en la viscosidad.

Debido a que en la presente investigación la a/s (en peso) se mantuvo constante en todas las suspensiones cementantes, el incremento del % Na_2O resulta en un incremento de sólidos en el activador que requieren un incremento del volumen de agua para mantener constante la a/s. En consecuencia, el volumen de la solución activante se incrementó disminuyendo la fracción volumétrica de sólidos (Φ) en las suspensiones (Tabla 4-5). Al disminuir el valor de Φ se incrementa el espaciamiento entre partículas y la capa de fluido espeso alrededor de ellas, lo cual, disminuye sus interacciones, y con ello el esfuerzo de fluencia y la viscosidad plástica también decrecen [65, 174, 175, 179]. Estos resultados indican que las concentraciones de sólidos en las suspensiones en estudio dominan la influencia de las fuerzas ion-dipolo.

4.3.1.5 Efecto del módulo de silicato (M_s)

Con relación al M_s se observa un efecto significativo en todas las variables respuesta. En los morteros, el incremento del M_s incrementó casi de forma lineal la fluidez. En las pastas, el incremento del M_s de 0 a 1 resultó en una disminución significativa en los valores del esfuerzo de fluencia y de la viscosidad plástica. Luego con el M_s de 1.5 se mantiene constante el esfuerzo de fluencia y tiende a incrementarse la viscosidad plástica.

Los efectos del M_s en la fluidez y en las propiedades reológicas de las composiciones cementantes aparentemente son contradictorios con lo reportado en estudios previos [66]. El incremento en el contenido de Si incrementa la cantidad de especies coloidales y reduce la abundancia de especies OH^- para romper los enlaces Si-O-Si [213], que resulta en un incremento en la viscosidad de la solución [195, 196]. Por consiguiente, resulta lógico esperar que un incremento del M_s genere un incremento en los valores de las propiedades reológicas de las composiciones cementantes. No obstante, las características reológicas de los fluidos en suspensión (como las pastas y morteros) son mayormente influenciadas por la carga de sólidos en la suspensión, así como por el tamaño y la forma de las partículas suspendidas [134, 136, 174, 211].

En las composiciones cementantes en estudio, se mantuvo constante la a/s en 0.42. Al modificar el Ms se obtuvieron diferentes valores en Φ , tal como se indicó en la Tabla 4-5; debido a que un incremento de los sólidos presentes en el activador conlleva un incremento de la cantidad de agua para mantener constante la a/s. Una mayor cantidad de agua en la mezcla aumenta el espaciamiento entre partículas, y por consiguiente, decrece la viscosidad plástica y el esfuerzo de fluencia como ya se ha mencionado en párrafos anteriores. Por esta razón, la fluidez de los morteros se incrementa y los valores en las propiedades reológicas decrecen con el incremento del módulo de silicato, lo cual es congruente con otros estudios [65].

4.3.1.6 Correlaciones entre propiedades reológicas y de fluidez

En la Figura 4-15a y b, se muestran las correlaciones de la fluidez de los morteros con el esfuerzo de fluencia y la viscosidad plástica, respectivamente, obtenidas en las pastas. El coeficiente de determinación (R^2) en la primera correlación fue de 0.72; mientras que en la segunda el R^2 fue de 0.28, lo cual, indica que la fluidez de los morteros es más influenciada por el esfuerzo de fluencia que por la viscosidad plástica de las pastas.

En estudios previos, se ha reportado que el esfuerzo de fluencia de las suspensiones cementantes está relacionado con la fluidez en pastas, obtenida mediante la prueba del mini-cono de revenimiento [122, 214], con la fluidez en morteros [170, 172, 215] y con el revenimiento en concretos [207, 209, 216]. El flujo en esas pruebas ocurre mientras los esfuerzos inducidos por la fuerza de gravedad que actúa en la masa de las suspensiones son mayores que su esfuerzo de fluencia y se detiene cuando el esfuerzo de fluencia los supera [214]. En ese punto, las velocidades de corte de las suspensiones tienden a valores cercanos a cero donde se encuentra el esfuerzo de fluencia, lo cual explica tal correlación. En cambio, la viscosidad plástica podría estar más relacionada con pruebas que midan el tiempo en que una suspensión alcanza la extensibilidad total [217], tal como la prueba del cono Marsh [214].

En la figura 4-15c y d, se muestran las correlaciones de la fracción volumétrica de sólidos (Φ) con el esfuerzo de fluencia en las pastas, y la fluidez en los morteros, respectivamente. En las pastas, el esfuerzo de fluencia se incrementó con el incremento de Φ . Esta relación ha sido estudiada previamente [136, 218] y la ha sido descrita por la siguiente ecuación modificada de Maron-Pierce [219]:

$$\tau_0 = \tau^* \left[\left(1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right)^{-2} - 1 \right] \quad (4-1)$$

Donde τ^* y ϕ_m son parámetros de ajuste; el primero se relaciona con el tamaño de las partículas, principalmente esféricas; mientras que el segundo, es la fracción de sólidos en la que los esfuerzos de fluencia tienden a valores tan altos como un los de un sólido [219]. Al realizar el ajuste de todos los datos de las pastas a la ecuación 4-1 se obtuvo un coeficiente de determinación de 0.84. Los puntos dispersos pueden estar asociados con efectos de interacción entre partículas que incluyen fuerzas de contacto entre partículas, fuerzas electrostáticas y fuerzas de Van der Waals [135].

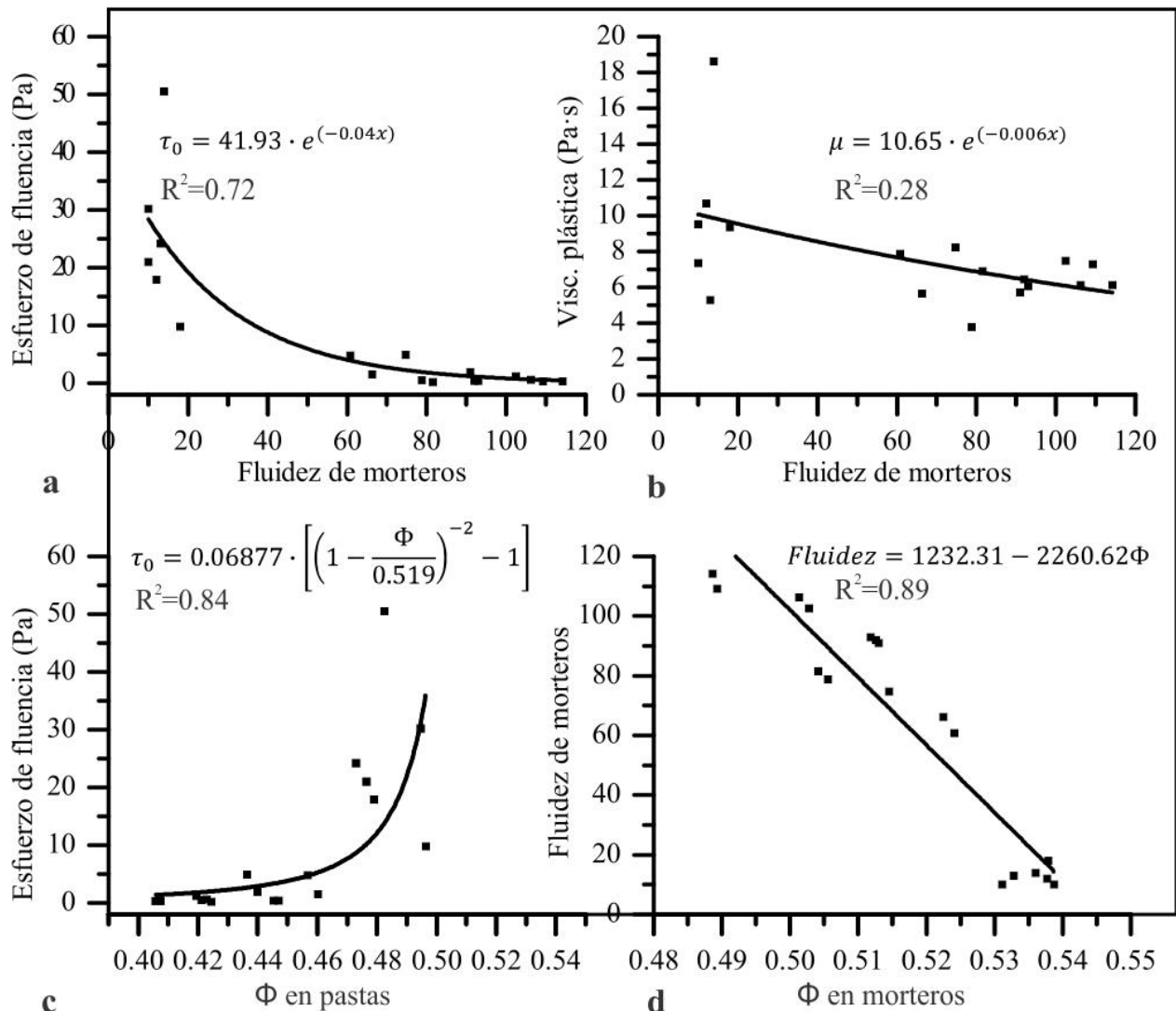


Figura 4-17. Correlaciones de la fluidez en morteros con el esfuerzo de fluencia (inciso a) y la viscosidad plástica (inciso b) en pastas, del Φ con el esfuerzo de fluencia en pastas (inciso c), y del Φ con la fluidez en morteros (inciso d)

En la Figura 4-15d se observa que la fluidez de los morteros, al igual que el esfuerzo de fluencia de las pastas, está relacionada con el valor de Φ , aunque en este caso la relación es lineal, de tal forma que la fluidez se reduce linealmente al incrementar la fracción de sólidos. La correlación lineal de todos los datos resultó en un coeficiente de determinación igual a 0.89.

Los resultados sugieren que la fracción volumétrica de sólidos en las pastas y en los morteros de las diferentes composiciones cementantes es la principal causa por la cual los efectos de algunos factores fueron significativos en el esfuerzo de fluencia y en la viscosidad plástica de las pastas, así como en la fluidez de los morteros.

4.3.2 Resistencia a la compresión (RC)

4.3.2.1 Desarrollo de resistencia a la compresión

En la Figura 4-18 se muestra el desarrollo de RC de los morteros a 1, 3, 7, 14, 28 y 90 días de curado, elaborados con las composiciones cementantes del diseño de Taguchi. Las formulaciones están agrupadas con base en el % CBC. Se observan desarrollos distintos de RC en los diferentes tiempos de curado debido a que es afectada por las relaciones CV/CBC_{ctm}, la composición química de la solución activante y las condiciones de curado.

Los sistemas con 100% de CV incrementaron la RC aproximadamente 10 MPa desde 1 a 90 días; En estos sistemas, con el Ms= 0 se obtuvo RC baja (12MPa a 90 días) y con un Ms=1.5 la RC fue mayor (29 MPa a 90 días).

En los sistemas en donde se sustituyó 20% de CV por CBC_{ctm} se observó un efecto benéfico en la RC. En este caso, el compósito 80CV20CBC_{ctm}-15-1.5-40 mostró RCs significativamente superiores a las de los otros dos sistemas con 20% de CBC_{ctm}, los cuales, prácticamente no mostraron cambios en la RC con el tiempo de curado. Es posible que la composición química de la solución activante y las condiciones de curado sean favorables para el desarrollo de RC del compósito.

En los sistemas en donde se sustituyó 40% de CBC_{ctm} también se observa un buen desarrollo de RC. El sistema 60CV40CBC_{ctm}-9-1-40 muestra una RC media de 40MPa a 90 días. Es interesante resaltar que ese sistema tiene una concentración de Na₂O inferior a los otros dos sistemas con 40%

de CBCtcm. Posiblemente el Ms de 1 y el curado constante a 40°C sean apropiados para el buen desarrollo de RC en ese compuesto.

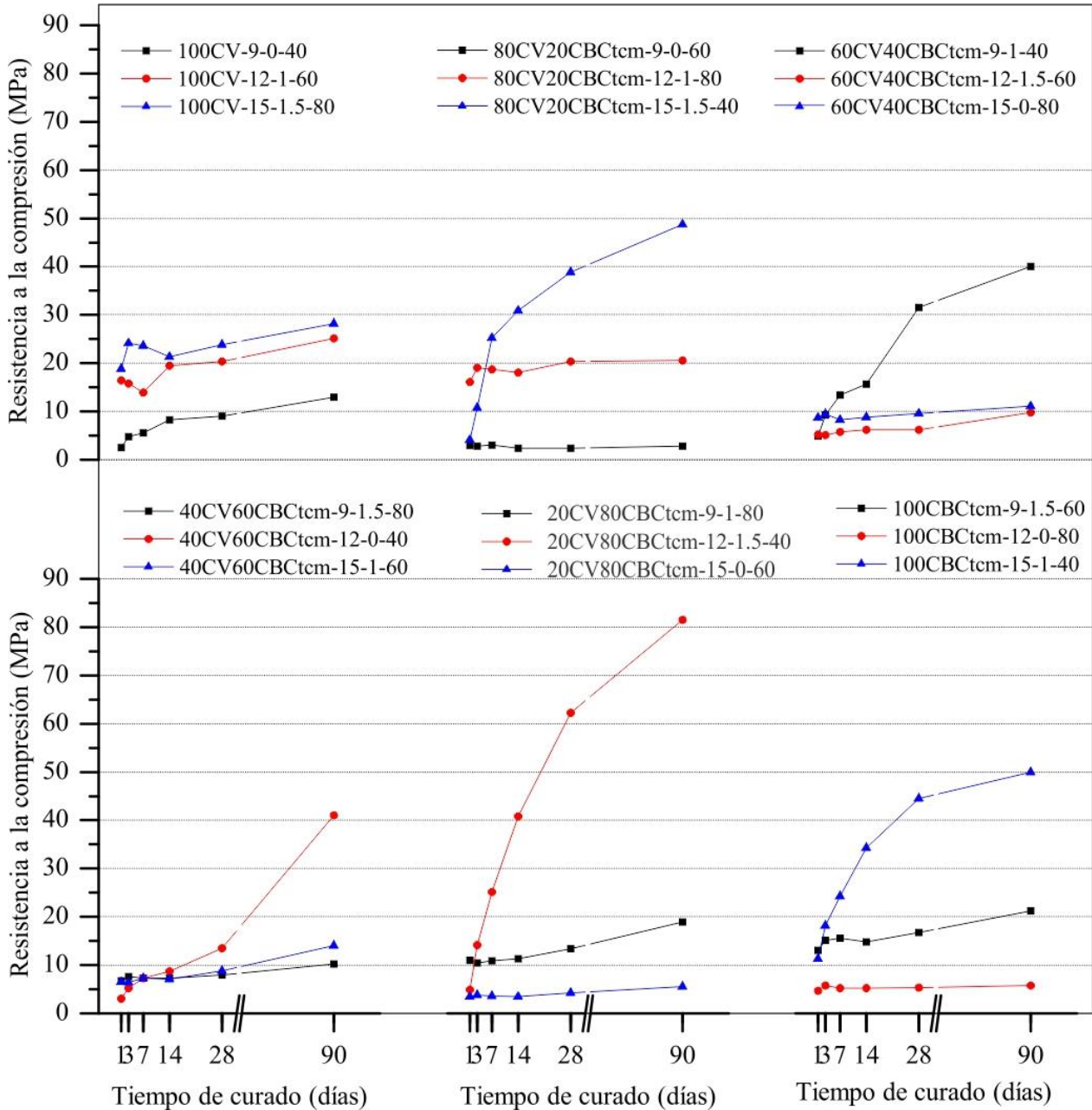


Figura 4-18. RC media de los morteros de sistemas compósitos de CV y CBCtcm

En los compósitos con sustitución de 60% de CBCtcm es importante destacar el desarrollo de RC que experimenta el sistema 40CV60CBCtcm-12-0-40. En los primeros 28 días el incremento de

RC fue lento, alcanzando solo 13MPa; sin embargo, en los 28 días posteriores la RC fue mayor que 40MPa. También es importante resaltar que en la formulación de ese compuesto no se usó silicato de sodio ($M_s=0$), lo cual, lo convierte en un sistema interesante desde el punto de vista económico y ambiental.

En los compósitos con sustitución de 80% de CBCtcm se observa un efecto más notable del buen desempeño de la RC. El compuesto 20CV80CBCtcm-12-1.5-40 mostró un desarrollo de RC significativamente superior a todos los sistemas estudiados; alcanzando RC mayores a 80 MPa a los 90 días de curado. Ese compuesto muestra un incremento de RC constante con el tiempo de curado, lo cual, indica que la composición química de la solución activante y las condiciones de curado son favorables para el desarrollo de RC de los sistemas con este porcentaje de CBCtcm.

Por último, en los sistemas con 100% de CBCtcm, el compuesto 100CBCtcm-15-1-40 confirma el buen desempeño de la CBCtcm con RC media de 40 MPa a 90 días. Los resultados sugieren que 12 y 15% Na_2O y $M_s= 1$ y 1.5 son apropiados para promover una buena disolución de los silicatos y aluminatos presentes en las partículas de la CBCtcm y formar productos de reacción con alta resistencia.

4.3.2.2 Análisis de varianza (ANOVA)

Para investigar el efecto de los factores y su contribución sobre el desarrollo de RC en los morteros compósitos de CV-CBCtcm, se realizó un análisis de varianza (ANOVA). En la Figura 4-19 se observa que en los primeros 14 días la contribución de los factores para el desarrollo de RC es en el siguiente orden: $\%Na_2O < \%CBCtcm < Temperatura\ de\ curado < M_s$. Sin embargo con el paso del tiempo la temperatura de curado incrementa su contribución y los otros factores se hacen menos importantes; a 90 días el orden de contribución fue: $\%CBCtcm < \% Na_2O < M_s < Temperatura\ de\ curado$. La CBCtcm presentó alta contribución en los primeros 3 días y con el paso del tiempo se redujo su contribución. En todas las edades analizadas el $\% Na_2O$ no representó una contribución apreciable.

Para conocer cuáles niveles son estadísticamente diferentes se realizó la prueba de LSD de Fisher con un intervalo de confianza del 95%. Los resultados de la prueba para cada una de las edades de curado se muestran en la Tabla 4-7. Los niveles de los factores que no comparten alguna letra son estadísticamente diferentes en el intervalo de confianza analizado.

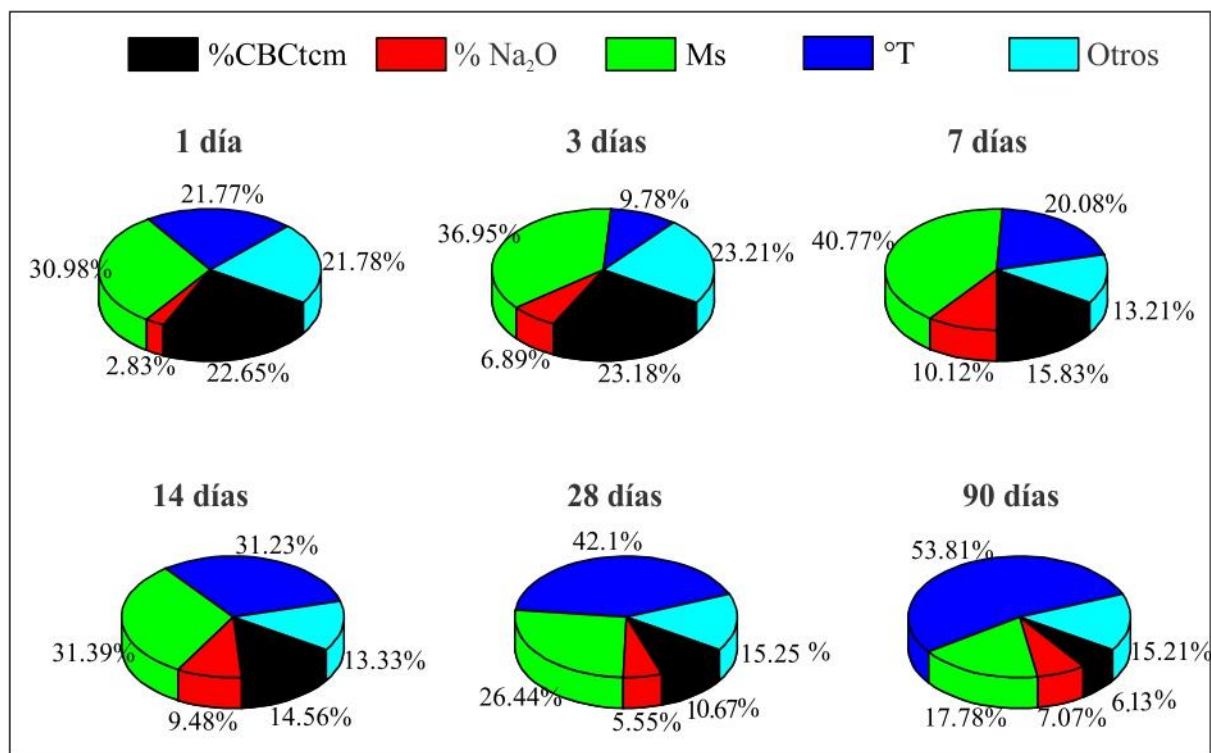


Figura 4-19. Porcentaje de contribución de los factores en el desarrollo de RC

Tabla 4-7. LSD de Fisher de la RC de morteros con un intervalo de confianza del 95%

Factores	Niveles	Tiempo de curado																								
		1 d				3 d					7 d				14 d				28 d				90 d			
Agrupamiento		A	B	C	D	A	B	C	D	E	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
% CBCtcm	0	X				X					X				X				X	X			X			
	20		X	X			X	X			X				X					X	X		X			
	40			X	X				X	X	X				X					X			X			
	60				X					X	X				X							X	X			
	80			X	X			X	X		X				X				X				X			
	100			X		X	X				X				X				X	X			X			
% Na ₂ O	9		X				X						X			X				X				X		
	12	X				X						X			X				X				X			
	15	X				X					X				X				X				X			
Ms	0			X			X						X				X			X					X	
	1	X				X						X				X			X				X			
	1.5		X			X					X				X				X				X			
°T	40			X			X				X				X				X				X			
	60/20		X					X					X				X			X				X		
	80/20	X				X						X				X			X				X			

Con base en los resultados del ANOVA y la prueba LSD de Fisher se analizaron los efectos principales de los factores sobre el desarrollo de RC en los diferentes tiempos de curado. En la Figura 4-20 se presentan esos efectos principales de los factores en la RC media, los cuales, se discuten a continuación.

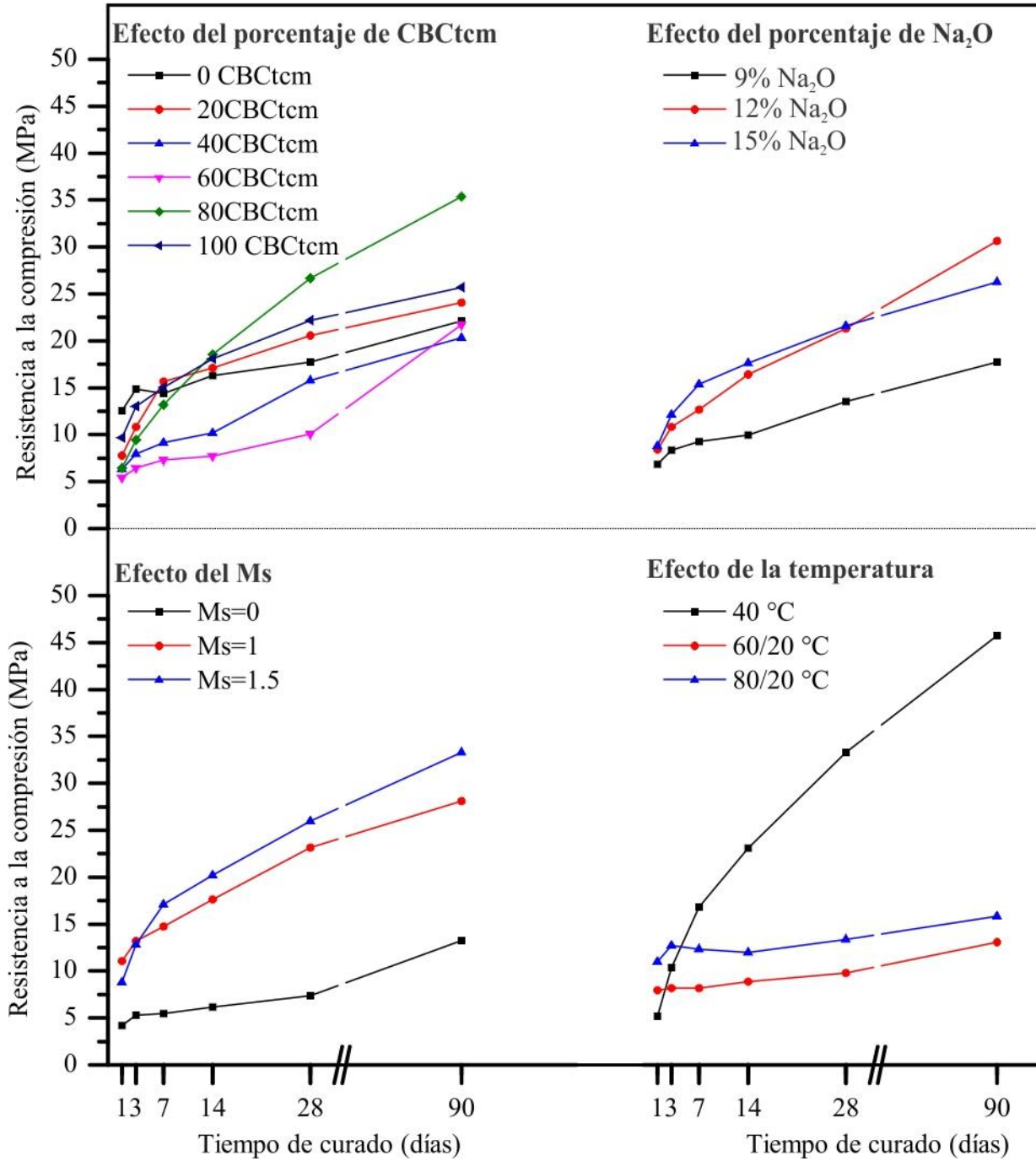


Figura 4-20. Efectos principales de los factores en el desarrollo de RC

4.3.2.3 Efecto del porcentaje de CBCtcm

En los primeros 3 días de curado, los sistemas simples (100% CV y 100% CBCtcm) desarrollan las más altas RC, mientras que los compósitos (CV-CBCtcm) resultan en la más bajas, por lo cual, la contribución del factor sobre los valores de RC es alta (22.65 y 23.18%). En 7 y 14 días de curado, los compósitos con mayor porcentaje de una de las materias primas (80CV20CBCtcm y 20CV80CBCtcm) desarrollan RC similares a los sistemas simples, lo cual, se comprueba con la prueba LSD de Fisher. Por esta razón, el porcentaje de contribución de este factor en los valores de RC es menor comparado con edades tempranas.

A los 28 días de curado los compósitos con 80% y 100% de CBCtcm experimentaron RC similares, siendo la RC media de los compósitos con 80% CBCtcm significativamente más alta a los demás sistemas. Los sistemas con 0, 20, 40 % de CBCtcm experimentaron RC similares, mientras que los sistemas con 60% de CBCtcm resultaron en la RC más baja. Finalmente, a los 90 días de curado los compósitos con 80% de CBCtcm desarrollaron una RC significativamente más alta, mientras que los otros sistemas (simples y compósitos) no experimentaron diferencias significativas entre sus valores de RC. Por esta razón, a 90 días se presenta el más bajo porcentaje de contribución del factor, pero con diferencias significativas en el intervalo de confianza analizado. El porcentaje de contribución indica la influencia del factor sobre la variable respuesta considerando la aportación de los otros factores; sin embargo, no indica si existen diferencias significativas en los niveles del factor estudiado [147].

4.3.2.4 Efecto del porcentaje de Na₂O

Aun cuando el % Na₂O mostró baja contribución en las diferentes edades de curado, su efecto sobre el desarrollo de RC fue significativo en todas las edades de curado (Tabla 4-7). En los primeros 14 días, un mayor % Na₂O mejoró la RC, mientras que el 9% Na₂O resultó en la RC más baja. A 28 días de curado los sistemas con 12 y 15% Na₂O experimentaron similares RC con valores significativamente superiores a los sistemas con 9% Na₂O. Un efecto favorable con 12% Na₂O se observó a 90 días de curado con RC superior a los sistemas con 9 y 15% Na₂O. Los resultados sugieren que 12% Na₂O es apropiado para promover la disolución de silicatos y aluminatos presentes en las partículas de la CV y CBCtcm resultando en más altos valores de RC a edades tardías. Un 9 % Na₂O quizás es insuficiente para promover dicha disolución, mientras que

un 15% Na_2O resulta en un exceso de álcalis libres que no participan en la formación de fases mecánicamente fuertes y que posteriormente pueden carbonatarse [44, 80, 127].

4.3.2.5 Efecto del módulo de silicato alcalino (Ms)

El Ms es el factor con mayor porcentaje de contribución en los primeros 14 días de curado y el segundo en las edades posteriores. El incremento del Ms favoreció la RC más significativamente al incrementarlo de 0 a 1 y 1.5. El incremento del Ms conlleva una mayor cantidad de SiO_2 en el sistema, lo cual, puede afectar la composición química de los productos de reacción debido a que puede condensar como gel de sílice, densificando la matriz y mejorando la RC. Los Ms de 1 y 1.5 son apropiados para promover buenos procesos de reacción y favorecer al desarrollo de la resistencia mecánica de los sistemas simples y compósitos con las materias primas estudiadas.

4.3.2.6 Efecto de la temperatura de curado

La temperatura de curado tiene una contribución importante en todas las edades de curado y mayor a edades tardías. En todas las edades de curado a 40°C se notó mejor RC que en sistemas con un curado inicial a alta temperatura y luego a 20°C . Es probable que el curado a temperaturas superiores a 60°C promuevan la generación de anillos de reacción originados por el acelerado proceso de disolución y precipitación del gel que luego endurece en el exterior de las partículas limitando la disolución y el crecimiento de nuevos cristales en el interior de las mismas. Los resultados sugieren que un curado constante a temperaturas relativamente bajas, que incluso son típicas en algunas lugares y en algunas épocas del año son las más apropiadas para favorecer un constante desarrollo de las propiedades mecánicas en los CAA basados en las materias primas estudiadas.

4.3.2.7 Condiciones óptimas

La metodología de Taguchi permite establecer las condiciones óptimas para alcanzar un objetivo disminuyendo la varianza. En el presente estudio, el objetivo fue maximizar la RC a edades tardías, por lo que se determinaron las condiciones óptimas analizando la RC de los morteros del estudio estadístico a 28 y 90 días de curado.

Las condiciones óptimas se determinaron usando los valores de las medias de RC y de la S/R siguiendo recomendaciones de algunos autores [147, 148]. En la Figura 4-21 se observa que los

valores más altos en la S/R se obtienen con una temperatura de curado de 40 °C, Ms de 1, 12% Na₂O y 0 u 80% CBCtcm. Los valores más altos en la S/R de la temperatura de curado y el % Na₂O son congruentes con los valores más altos en las medias, por consiguiente esos niveles en los factores son los más apropiados. Para el Ms, las mayores medias se obtiene con 1.5; sin embargo, la diferencia no es significativa con respecto al Ms=1 que arroja un valor más alto en la S/R. En consecuencia, se determinó usar el Ms=1 a fin de hacer el diseño más robusto [147]. En lo que corresponde al % CBCtcm, el 80% tiene un efecto significativamente favorable sobre el desarrollo de RC, por lo cual, este determinó usar este factor como ajuste para maximizar la RC en las condiciones óptimas [148]. En la Tabla 4-8 resumen las condiciones óptimas y se muestra la predicción de la RC a 28 y 90 días con sus correspondientes intervalos de confianza y de predicción al 95%.

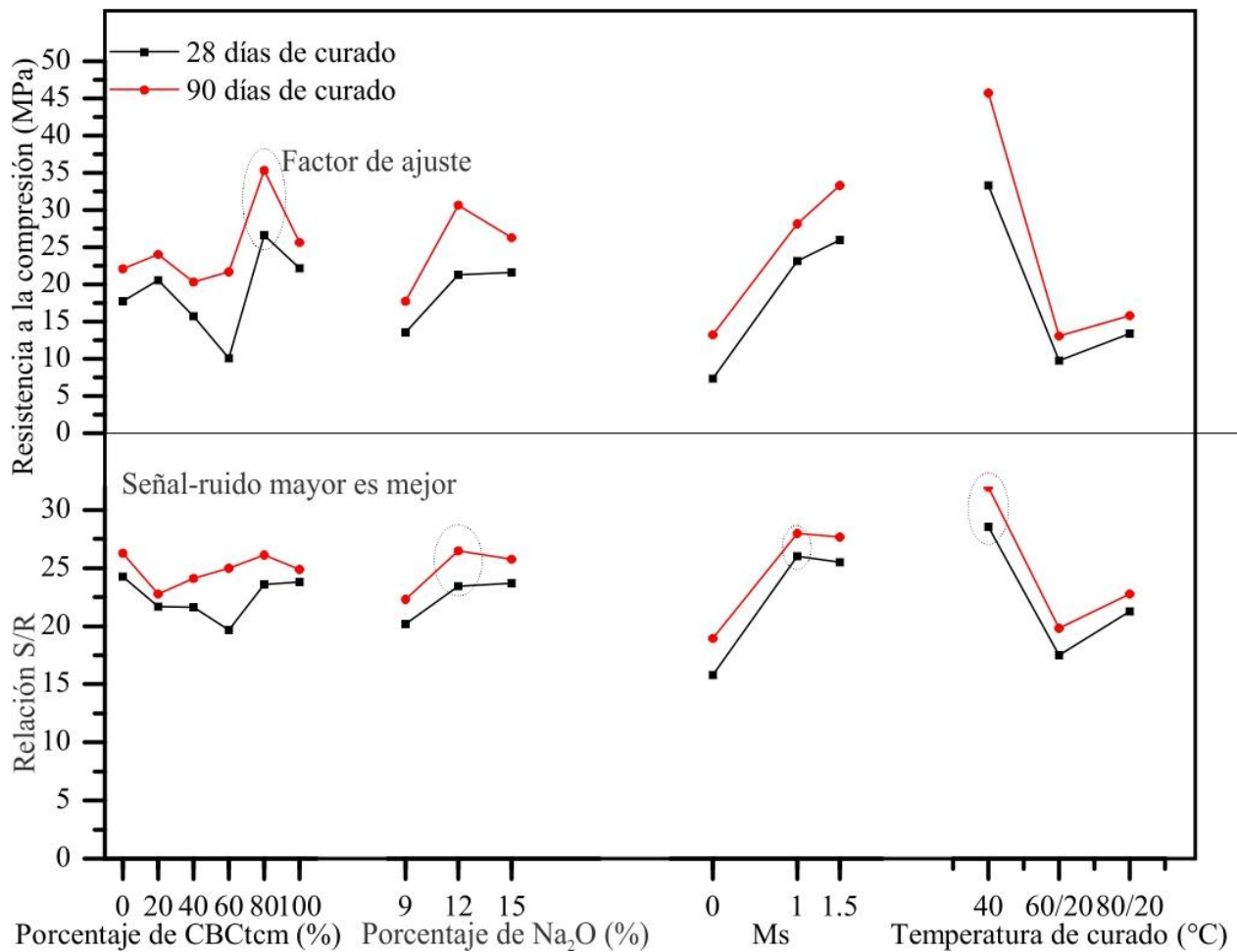


Figura 4-21. Efectos principales de las medias de RC y de la S/R “mayor es mejor” a 28 y 90 días

Tabla 4-8. Condiciones óptimas y resistencia a la compresión estimada a 28 y 90 días

28 días de curado									
%CBC	%Na ₂ O	Ms	°T	RC Estimada, MPa	I.C. al 95%		I.P. al 95%		
80	12	1	40°C	47.93	42.37	53.50	33.21	62.65	
90 días de curado									
%CBC	%Na ₂ O	Ms	°T	RC Estimada, MPa	I.C. al 95%		I.P. al 95%		
80	12	1	40°C	65.18	58.15	72.22	46.58	83.78	

En la Figura 4-22 se muestra el desarrollo de RC del mortero elaborado con las condiciones óptimas. La RC a 28 y 90 días fue de 43 y 67 MPa, respectivamente, los cuales, están dentro del rango de predicción en el intervalo de confianza al 95%. En consecuencia, se confirma la robustez del diseño estadístico empleado.

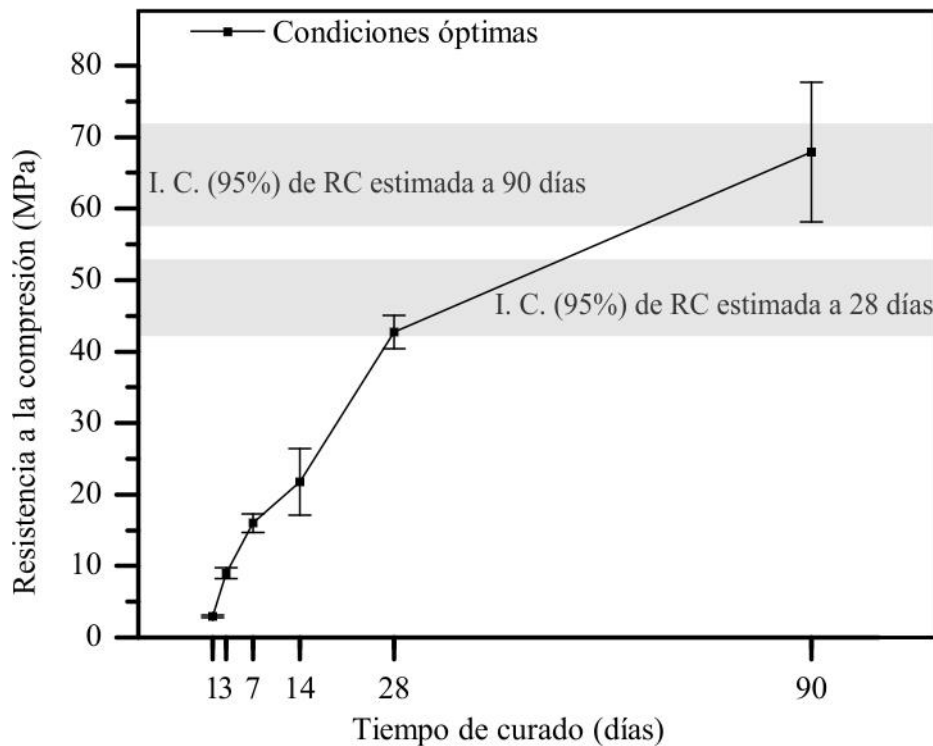


Figura 4-22. Desarrollo de RC del mortero elaborado con las condiciones óptimas

4.3.3 Microestructura y productos de reacción

Con base en los resultados de RC de los morteros se determinó caracterizar la microestructura y productos de reacción en las pastas de los seis sistemas con el más alto desarrollo de RC. En la Tabla 4-9 se muestran los sistemas, tiempos de curado y técnicas de caracterización empleadas.

Tabla 4-9. Sistemas seleccionados para caracterizar la microestructura y productos de reacción

Técnica	MEB	DRX	FTIR
Sistema	Edad caracterizada (días)		
100CV-15-1.5-80/20	28	1, 14, 28, 90	1, 14, 28, 90
80CV-20CBCtcm-15-1.5-40			
60CV-40CBCtcm-9-1-40			
40CV60CBCtcm-12-0-40			
20CV80CBCtcm-12-1.5-40			
100CBCtcm-15-1-40			

4.3.3.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB/EDS)

Se realizó un análisis microestructural mediante imágenes por electrones retrodispersados de las microestructuras formadas y se determinó la composición química de los productos de reacción mediante espectroscopía por dispersión de energía (EDS) con análisis puntual. El número de adquisiciones para reportar el análisis elemental de cada una de las muestras fue de 30.

- **Sistema 100CV-15-1.5-80/20**

La Figura 4-23 muestra la microestructura correspondiente al sistema 100CV-15-1.5-80/20 a 28 días de curado. Se observa una matriz densa con algunas partículas sin reaccionar y otras parcialmente reaccionadas. La matriz cementante presenta una relación Si/Al=4.17, la cual es mayor que la de la CV antes de la activación (3.07); este incremento se atribuye al sílice soluble de la solución activante que tuvo Ms=1.5. También se observan algunos anillos de reacción en las partículas de CV. Estos anillos son comunes en sistemas curados a 80 °C debido a que el proceso de disolución y precipitación del gel ocurre de forma rápida. De acuerdo con algunos autores, el gel que comienza a formarse en el sistema precipita sobre las partículas de ceniza que no han reaccionado o que han sido atacadas solo parcialmente, creando una capa compacta sobre las mismas. La formación de dicha capa dificulta el progreso de la hidrólisis de las partículas que aún no han reaccionado, forzando a que la hidrólisis transcurra por mecanismos de difusión [79].

- **Sistema 80CV20CBCtcm-15-1.5-40**

La Figura 4-24 muestra las micrografías correspondientes al sistema 80CV20CBCtcm-15-1.5-40. Se observa una matriz densa con partículas esféricas de la CV, y otras con morfología irregular y prismática pertenecientes a la CBCtcm. La matriz cementante indica una relación Si/Al=8.13, que es 1.95 veces mayor que la del sistema 100CV-15-1.5-80/20; aun cuando ambos sistemas fueron

activados con la misma solución; dicho incremento de la Si/Al se atribuye a la sustitución de 20% de CV por CBCtcm. Algunas partículas que aún no forman parte de la matriz cementante se encuentran en un proceso de disolución, lo cual, explica el incremento de RC de 28 a 90 días.

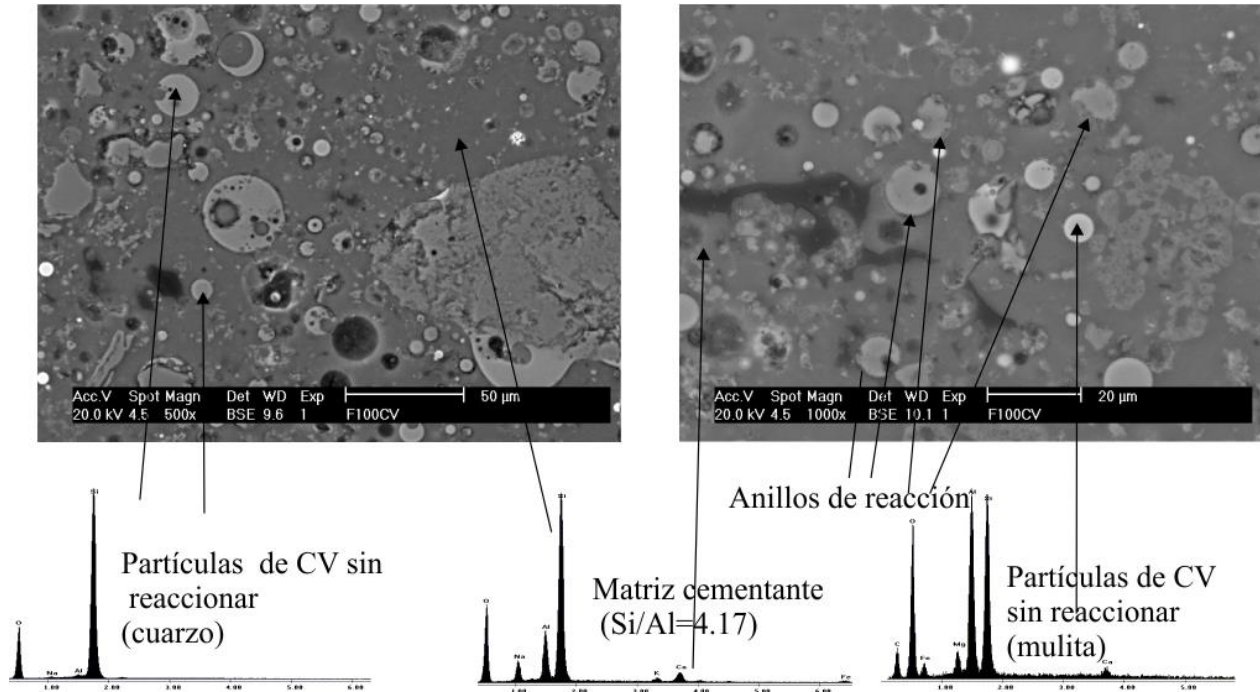


Figura 4-23. Micrografías de las pastas del sistema 100CV-15-1.5-80/20

- **Sistema 60CV40CBCtcm-9-1-40**

La Figura 4-25 muestra las micrografías del sistema 60CV40CBCtcm-9-1-40. Se observan partículas con morfología irregular y otras esféricas pertenecientes a la CV y CBCtcm, respectivamente. La matriz cementante presenta una Si/Al=7.27, la cual es inferior a la del sistema 80CV20CBCtcm-15-1.5-40, lo cual se atribuye al $M_s=1$ usado en el sistema 60CV40CBCtcm-9-1-40. También se observan partículas en disolución que sugieren la continua formación de productos de reacción, lo cual, es congruente con el incremento de RC de 28 a 90 días.

- **Sistema 40CV60CBCtcm-12-0-40**

La Figura 4-26 muestra las micrografías del sistema 40CV60CBCtcm-12-0-40. Se observa una variedad de partículas sin reaccionar y pequeños aglomerados de morfología irregular distribuidos en toda la matriz. La matriz mostró relación Si/Al=4.62 debido en la activación de las materias primas de este sistema no se usó Na_2SiO_3 . La RC a 28 días fue de 13MPa, lo cual sugiere que la

sílice presente en la CBCtcm aún se encuentra en proceso de disolución que después precipita y contribuye a alcanzar la RC de 40 MPa a 90 días.

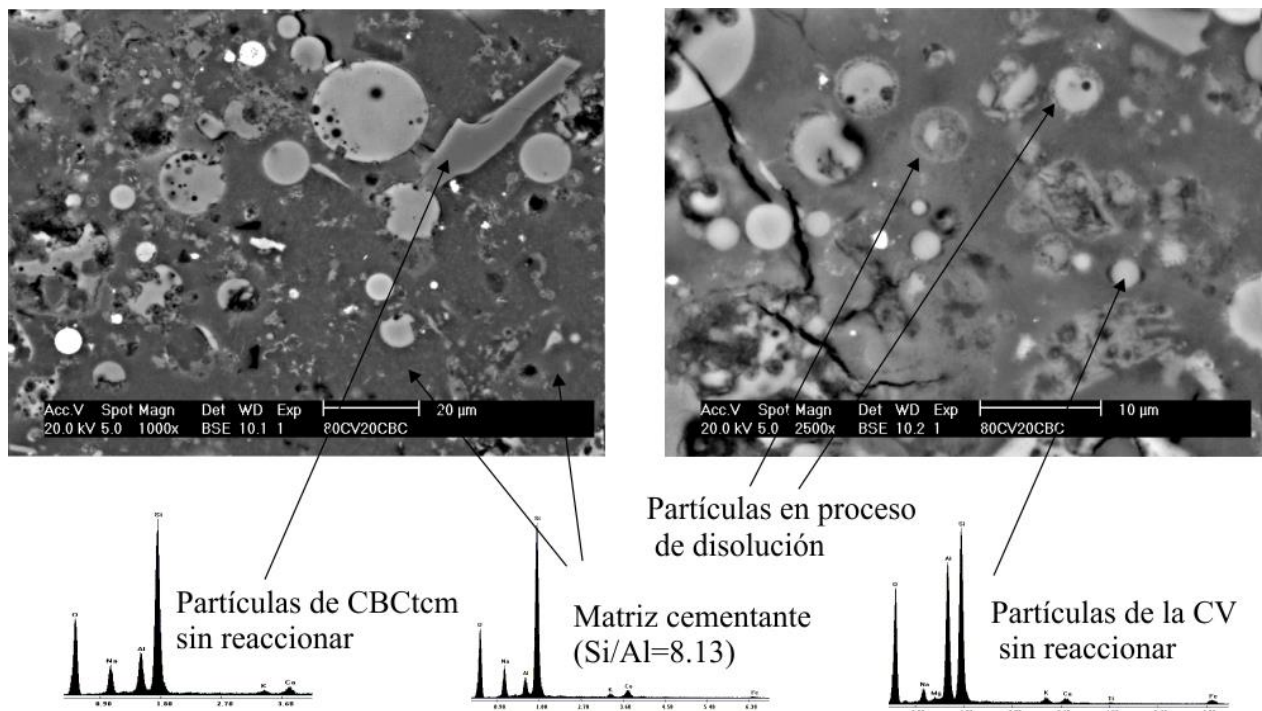


Figura 4-24. Micrografías de las pastas del sistema 80CV20CBCtcm-15-1.5-40

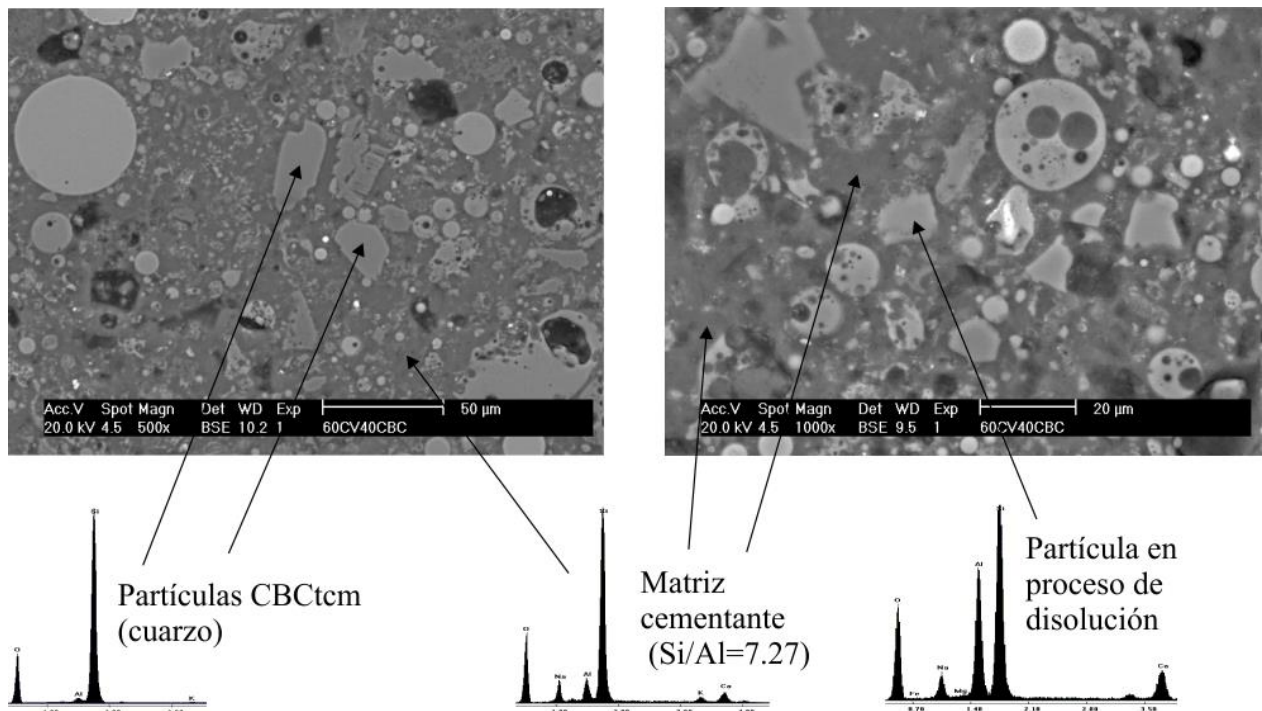


Figura 4-25. Micrografías de las pastas del sistema 60CV40CBCtcm-9-1-40

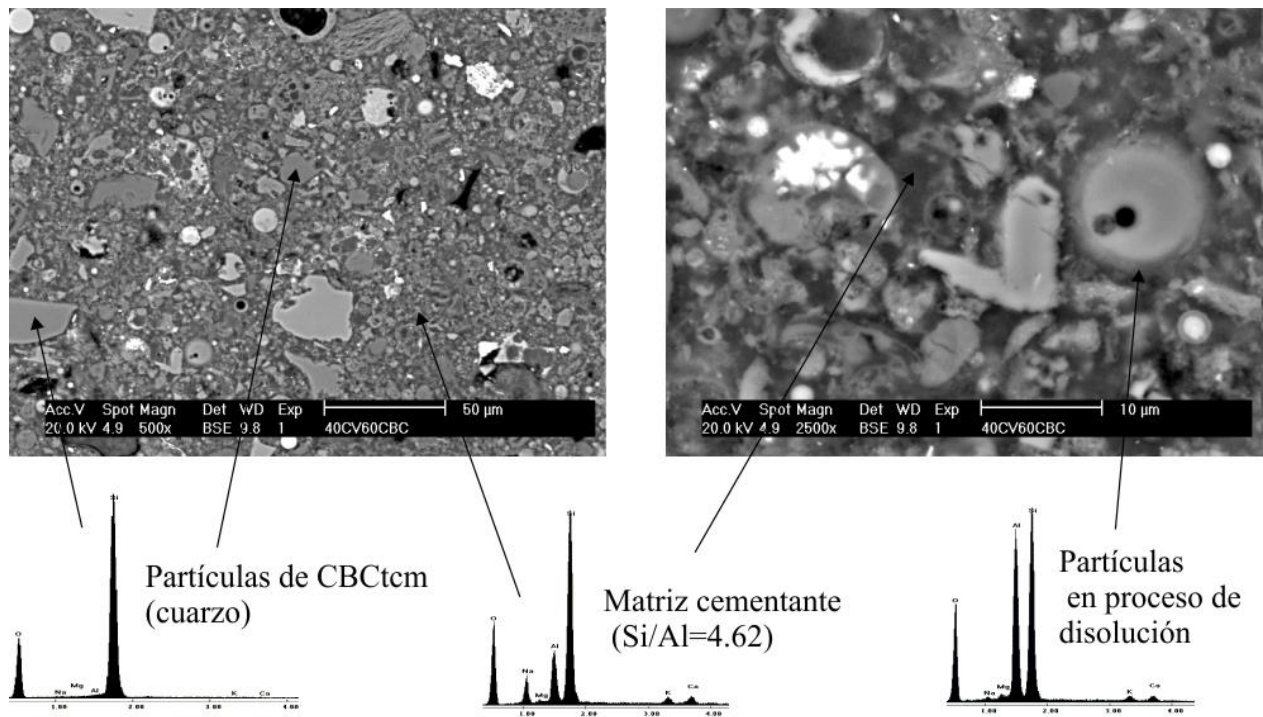


Figura 4-26. Micrografías de las pastas del sistema 40CV60CBCtcm-12-0-40

- **Sistema 20CV80CBCtcm-12-1.5-40**

Las micrografías del sistema con el más alto desarrollo de RC se muestran en la Figura 4-27. Se observa una matriz densa con algunas partículas parcialmente reaccionadas. De acuerdo con los resultados de composición química medidos por EDS, los productos de reacción son formados por un gel amorfo compuesto principalmente de Si, con cantidades menores de Al y Na. La matriz cementante presentó una Si/Al=9.74, atribuida al alto porcentaje de CBCtcm, al Ms=1.5 y al curado a 40°C que contribuye a la formación del gel rico en Si, lo cual ayuda a explicar el alto desarrollo de RC de este sistema. Las grietas observadas en las micrografías posiblemente se originaron durante la preparación de la muestra.

- **Sistema 100CBCtcm-15-1-40**

En la Figura 4-28 se muestran las micrografías del sistema 100CBCtcm-15-1-40. Se observa una matriz heterogénea y algunas partículas alargadas y otras laminares con alto contenido de Si. La matriz cementante presenta una Si/Al=10.11, la cual, es la más alta de los sistemas analizados y sugiere la disolución y precipitación de la sílice de las partículas de la CBCtcm que favorecen en la formación de un gel rico en Si. Algunos autores han reportado que un incremento en el contenido

de Si en el sistema favorece el desarrollo de altas RC [220]. El incremento de la RC a 90 sugiere que la formación de productos de reacción ricos en Si continua formándose después de 28 días.

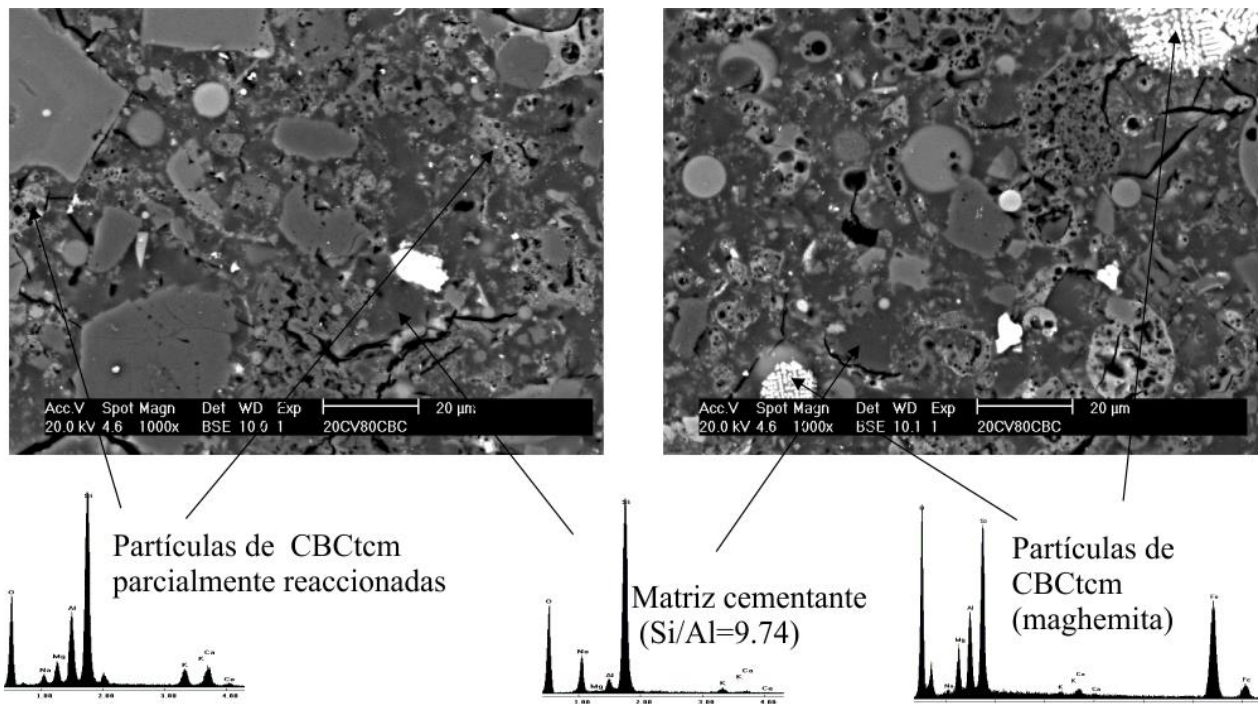


Figura 4-27. Micrografías de las pastas del sistema 20CV80CBCtcm-12-1.5-40

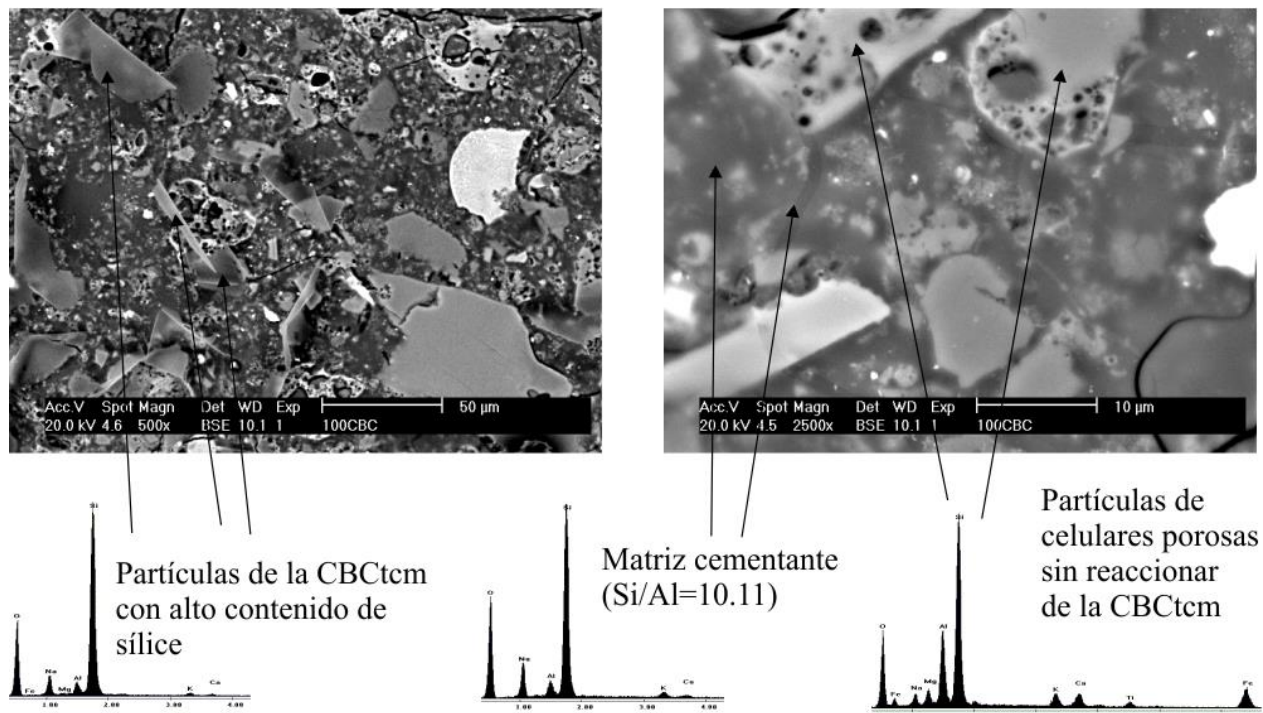


Figura 4-28. Micrografías de las pastas del sistema 100CBCtcm-15-1-40

4.3.3.2 Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 4-29 se muestran los difractogramas de DRX de los seis sistemas seleccionados y los de la CV y CBCtcm con objeto de comparación. Para el sistema 100CV-15-1.5-80/20 los productos de reacción después de la activación alcalina son de naturaleza amorfa, como se nota en el halo entre 15 y 40° (2 θ). Esta posición del halo amorfo indica que los productos de reacción son del tipo silicoaluminato [103, 221]; adicionalmente, el desplazamiento de dicho halo amorfo hacia ángulos superiores con respecto al de la CV y cambios en el área bajo la curva sugieren diferencias estructurales entre los productos de reacción con respecto a la materia prima. También se observa que las fases cristalinas de la CV permanecen en las composiciones cementantes aun después de 90 días de curado. En esa edad, se observan nuevos picos que aparentemente corresponden a la chabazita, un tipo de zeolita que se forma lentamente en el tiempo de curado [221].

En el sistema 100CBCtcm-15-1-40 al igual que en sistema con 100% de CV, se observa que los productos de reacción después de la activación alcalina de la CBCtcm son también de naturaleza amorfa, sugerido por el desplazamiento del halo amorfo hacia ángulos superiores con respecto al de la CBCtcm y cambios en el área bajo la curva con el tiempo de curado. A diferencia del sistema 100CV-15-1.5-80/20, la forma del halo amorfo del sistema 100 CBCtcm-15-1-40 cambia en las diferentes edades de curado, posiblemente debido al curado constante en 40°C. Algunas fases de la CBCtcm como la anortita y la maghemita disminuyen su intensidad cuando la materia prima se activa alcalinamente.

En todos los sistemas compósitos de CV y CBCtcm también se observa que los productos de reacción después de la activación alcalina son de naturaleza amorfa, como se nota en el halo entre 15 y 40° (2 θ). Además se observa un desplazamiento de halo amorfo hacia ángulos superiores con respecto al de las materias primas y cambios en el área bajo la curva que implican diferencias estructurales entre los productos de reacción. Las fases cristalinas de las materias primas como el cuarzo, la cristobalita y la mulita permanecen en los sistemas cementantes, mientras que otras como la anortita, la tridimita y la maghemita disminuyen su intensidad desde edades tempranas y estos cambios permanecen en edades tardías.

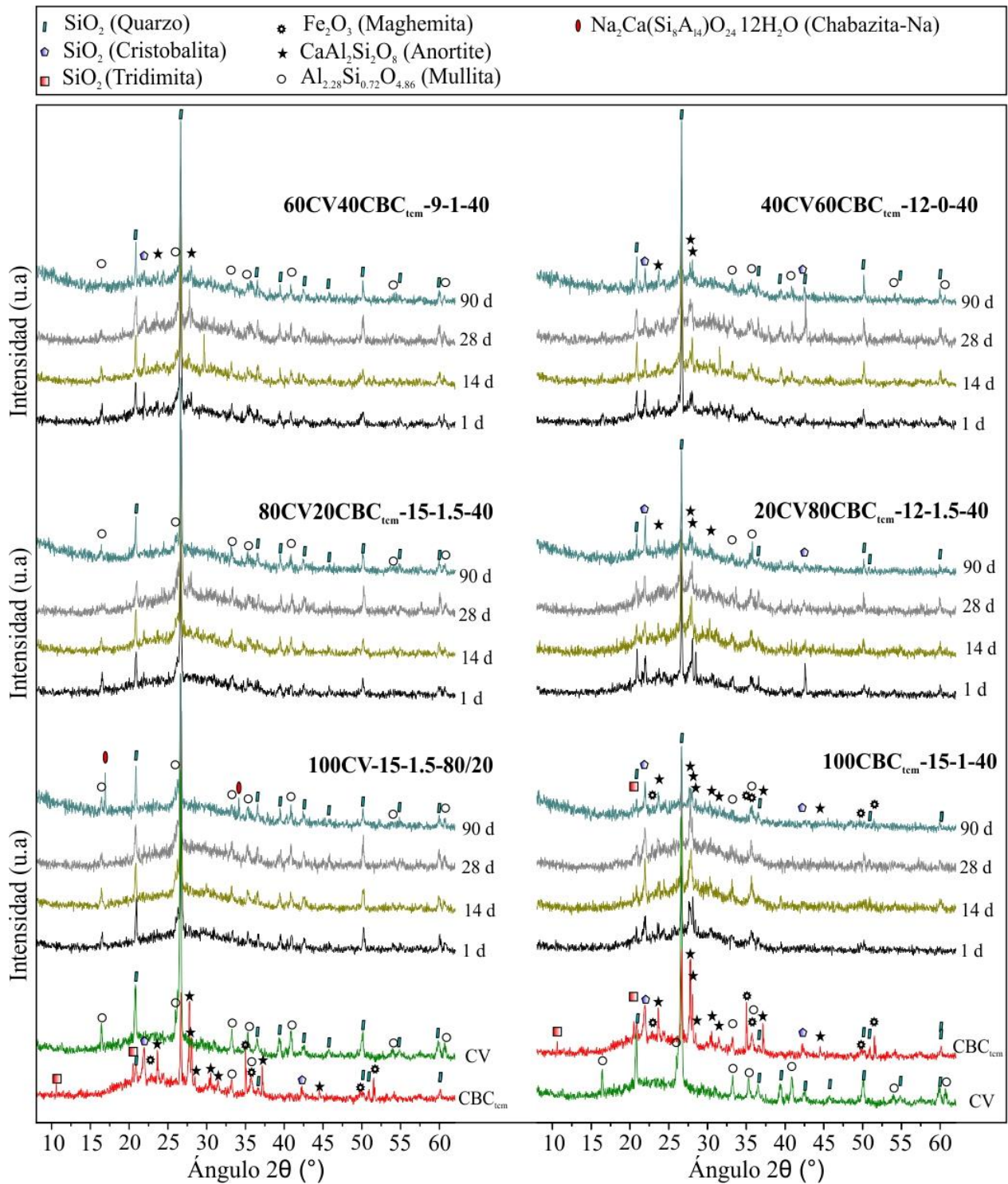


Figura 4-29. DRX de las pastas de los sistemas compósitos de CV y CBC_{tem}

4.3.3.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 4-30 se muestran los espectros de FTIR de los seis sistemas seleccionados y los de la CV y CBCtcm con objeto de comparación. Las bandas características de cada sistema se indican con las letras a-g, y los rangos de las bandas con los números I-VII.

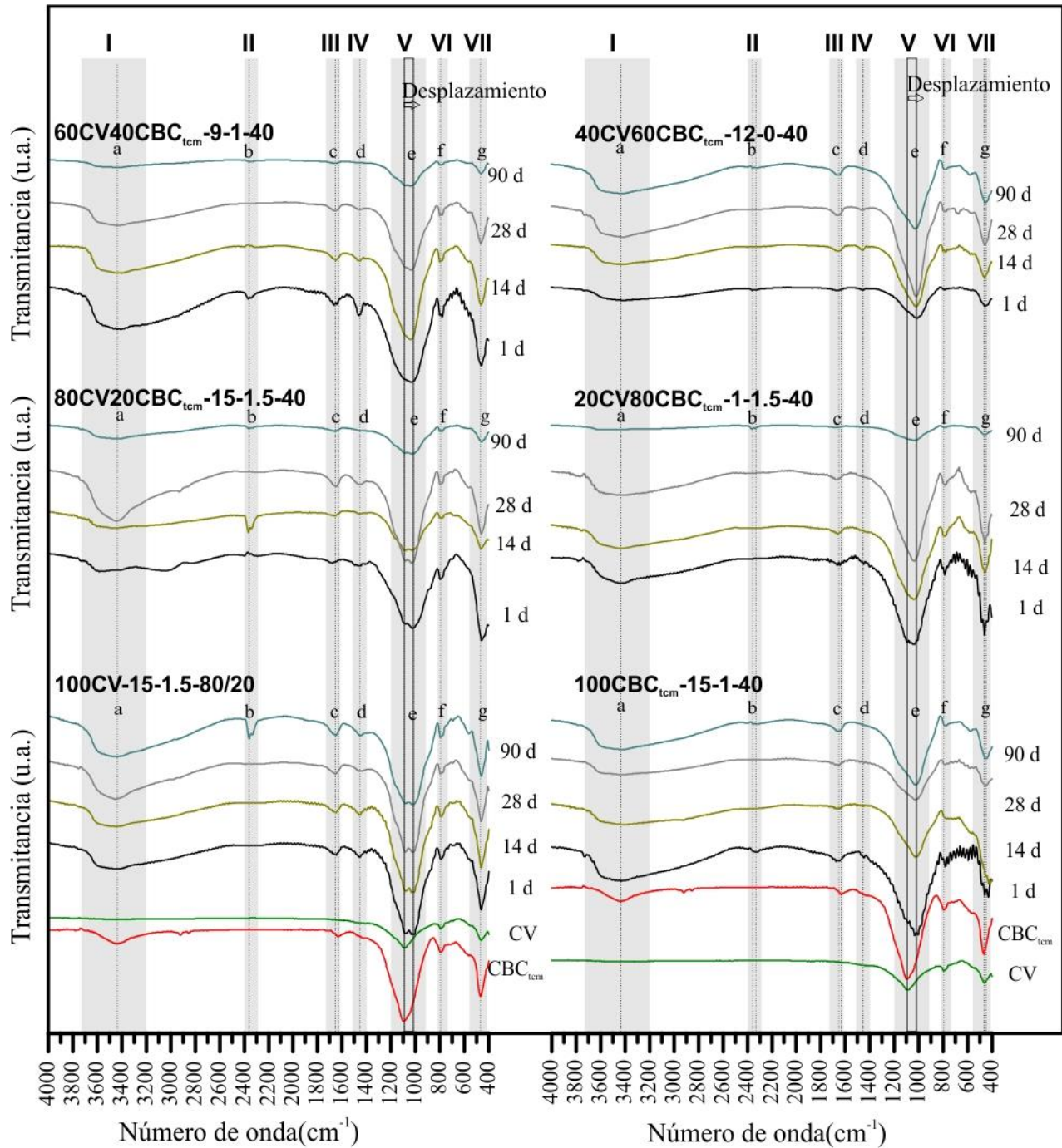


Figura 4-30. Espectros de FTIR de las pastas de los sistemas compósitos de CV y CBCtcm

La Tabla 4-10 resume las principales bandas FTIR y sus correspondientes vibraciones de los sistemas compósitos de CV y CBCtcm. En las materias primas y en las pastas se observa la banda V ubicada entre 1109 y 1010 cm^{-1} , la cual se atribuye a las vibraciones de tensión asimétrica Si-O-Si y Al-O-Si [44, 80, 89, 106, 127, 159, 222, 223]. El número de banda V de las materias primas es entre 1109 y 1098 cm^{-1} , mientras que en las pastas es entre 1040 y 1010 cm^{-1} . Este desplazamiento frecuentemente es referenciado como una explicación de los procesos activación alcalina que resulta en la formación de nuevo productos [80, 117, 222-224]. A excepción del sistema 100CV-15-1.5-80/20, el desplazamiento de la banda V a frecuencias más bajas es mayor a 1 día de curado y después tiende a regresar a frecuencias más altas conforme avanza el tiempo de curado. El desplazamiento a frecuencias más bajas de las vibraciones de tensión asimétrica Si-O-Si y Al-O-Si sugiere la formación de un gel geopolimérico rico en Al a edades tempranas debido a que este gel es de bajo peso molecular lo que permite la movilidad de los enlaces en las moléculas.

Tabla 4-10. Principales bandas FTIR en las pastas de los sistemas compósitos de CV y CBCtcm

Numero de onda (cm^{-1})	Designación	Tipo de vibración	Referencia
3606-3383	I	Tensión (-OH)	[80, 127, 159, 223, 224]
2362-2334	II	Tensión (-OH, HOH)	[222]
1675-1634	III	Enlace (H-O-H)	[80, 106, 127, 159, 223-225]
1461-1449	IV	Tensión (O-C-O)	[159, 223] [44, 80, 127, 222, 225]
1109-1098	V	Tensión asimétrica (Si-O-Si, Al-O-Si)	[80, 222] [89, 127, 159, 223]
1040-1010	V	Tensión asimétrica (Si-O-Si, Al-O-Si)	[44, 80, 106, 222] [89, 127, 159, 223] [89, 223]
797-675	VI	Tensión simétrica (Si-O-Si)	[80, 106, 222, 225]
468-429	VII	Enlaces Si-O (Si-O-Si, O-Si-O)	[44, 80, 89, 106, 223]

Por su parte, la tendencia de las vibraciones de tensión asimétrica Si-O-Si y Al-O-Si a moverse a frecuencias más altas con el incremento del tiempo de curado sugiere que el gel geopolimérico evoluciona a un gel rico en silicio [117], lo cual explica el progresivo desarrollo de RC de estos sistemas, debido a que los enlaces Si-O-Si son más estables que los enlaces Al-O-Al y Al-O-Si

[101, 226]. En el sistema 100CV-15-1.5-80/20 esto no se observa debido a que el curado inicial a 80°C por 24 h aceleró los procesos de activación alcalina, de modo que al primer día de prueba ya se formó el gel rico en silicio; motivo por el cual, tampoco experimentó un desarrollo significativo de RC con el incremento del tiempo de curado.

Otras bandas, comunes en todos los sistemas son las VI y VII ubicadas entre 797 y 675 cm^{-1} y entre 468 y 429 cm^{-1} , respectivamente; las cuales se atribuyen a vibraciones de tensión asimétrica Si-O-Si, en el caso de la VI, y a enlaces Si-O, en el caso de la VII. Estas bandas sugieren la evidencia del cuarzo en las materias primas [91, 223]. Las bandas I y III se atribuyen a vibraciones de tensión de -OH y vibraciones de enlace de H-O-H, respectivamente. Estas bandas indican la presencia de OH-combinados debido a la activación y al agua absorbida en los anillos de los productos de reacción [80, 127, 159, 223, 224].

Los sistemas 100CV-15-1.5-80/20 y 80CV20CBCtcm-15-1.5-40 presenta la banda IV (1461-1449 cm^{-1}) que se atribuye a las vibraciones de tensión O-C-O, lo cual sugiere la presencia de bicarbonato de sodio [44, 80, 127, 159, 222, 223, 225] originado por la presencia de álcalis libres que no se incorporan en los productos de reacción silicoaluminosos. Estos resultados indican que el 15% Na_2O resulta excesivo para la activación química de la CV. Los sistemas 60CV40CBCtcm-9-1-40 y 40CV60CBCtcm-12-0-40 presentan la banda IV a 1 y 14 días y después desaparece en edades posteriores. Es posible que el Na_2CO_3 sea consumido por las partículas silicoaluminosas y silíceas que aún no han reaccionado en las primeras edades.

Por último, la banda II se asocia con vibraciones de tensión -OH y H-O-H y la presentan el sistema 100CV-15-1.5-80/20 a 90 días y el sistema 80CV20CBCtcm15-1.5-40 a 14 días.

CONCLUSIONES

Con base en el análisis y discusión de los resultados de las diferentes fases de la investigación se puede concluir lo siguiente:

- La sustitución de 10% de CV por CBCt no reduce significativamente la fluidez y la resistencia a la compresión de pastas y morteros elaborados con cementos compósitos activados alcalinamente; sin embargo, la sustitución de 20% si reduce la fluidez y la RC.
- El acondicionamiento de la ceniza de bagazo de caña mediante calcinación a 600°C y molienda durante 60 min a 55 rpm redujo las pérdidas por ignición de 12.00% a 0.81% sin afectar su amorficidad, modificó la distribución de densidad de tamaños de las partículas de 55 a 11 μm , e incrementó el área superficial específica Blaine de 0.93 a 1.51 m^2/g . Tales cambios permiten reemplazar hasta en 100% la CV en pastas y en morteros de cementos activados alcalinamente manteniendo fija la cantidad de agua en la mezcla.
- Las pastas elaboradas con la combinación de CV-CBCtcm y las soluciones activantes basadas en NaOH y Na_2SiO_3 exhiben un comportamiento de adelgazamiento al cortante.
- Las pruebas reológicas indican que no hay diferencias significativas con un intervalo de confianza al 95% entre los esfuerzos de fluencia y las viscosidades plásticas de las pastas preparadas con 100% CV y con 100% CBCtcm, ni de éstas con pastas preparadas con sus combinaciones en sistemas compósitos.
- La concentración de Na_2O en la solución activante no afectó significativamente el esfuerzo de fluencia y la viscosidad plástica de las pastas.
- El incremento del Ms de la solución activante de 0 a 1 y 1.5 reduce el esfuerzo de fluencia y la viscosidad plástica en las pastas, e incrementa la fluidez en los morteros, cuando en las suspensiones cementantes se mantiene constante la relación en peso agua/sólidos, debido a que se reduce la fracción volumétrica de sólidos en la suspensión.
- Los morteros elaborados con CV, CBCtcm o la combinación de ambas cenizas activadas por álcalis experimentan un incremento progresivo de la RC cuando el curado se lleva a cabo a 40°C.

- La caracterización microestructural de los cementos compósitos CV-CBCtcm activadas por álcalis sugieren la formación de productos de reacción ricos en silicio y de naturaleza amorfa.
- Las RCs de los morteros activados alcalinamente preparados con 100% CBCtcm son similares a las de morteros preparados con 100% CV, en los primeros 14 días, y superiores a 28 y 90 días.
- A 90 días de curado, el mortero preparado con 80% CBCtcm, 20% CV, 12% Na₂O, Ms=1.5, y curado a 40°C presentó la más alta RC con valores superiores a 80 MPa; mientras que en los otros porcentajes de CBCtcm la RC de los morteros no presentó diferencias significativas.
- Los morteros preparados con 9% Na₂O tienen valores de RC más bajos en todas las edades analizadas, mientras que con 12 y 15% Na₂O no muestran diferencias significativas en los diferentes tiempos de curado estudiados.
- El Ms=0 promueve el más lento desarrollo de la RC de los morteros, mientras que los Ms=1 y 1.5 favorecen un más rápido desarrollo de la RC.
- El curado de los morteros a 40°C favorece un lento pero progresivo desarrollo de la RC, de tal forma que después de 14 días la RC de los morteros fue significativamente superior a la obtenida con el curado inicial a 60 y 80 °C por 24 h.
- De acuerdo con el análisis estadístico de las medias y de la relación S/R, las condiciones óptimas para alcanzar la máxima RC en los morteros de cementos compósitos de CV y CBCtcm a 28 y 90 días son: 20% CV, 80% CBCtcm, 12% Na₂O, Ms=1, y curado a 40 °C. La RC media estimada y confirmada a 90 días fue de 65.2 y 67.9 MPa, respectivamente.
- El diseño estadístico realizado por la metodología de Taguchi fue robusto y permitió optimizar las condiciones para el más alto desarrollo de RC en los morteros compósitos de CV y CBCtcm.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Aïtcin, P.-C., *Cements of yesterday and today: Concrete of tomorrow*. Cement and Concrete Research, 2000. **30**(9): p. 1349-1359.
2. Nations, U. *UN national accounts main aggregates database*. [cited 2016; Available from: <http://unstats.un.org/unsd/snaama/dnllist.asp>.
3. Survey, U.G. *Mineral commodity summaries: cement*. 2016 [cited 2016; Available from: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cement/mcs-2016-cemen.pdf>.
4. Rashad, A.M., *A comprehensive overview about the influence of different admixtures and additives on the properties of alkali-activated fly ash*. Materials & Design, 2014. **53**(0): p. 1005-1025.
5. Ansari, N. and A. Seifi, *A system dynamics model for analyzing energy consumption and CO2 emission in Iranian cement industry under various production and export scenarios*. Energy Policy, 2013. **58**(0): p. 75-89.
6. Anand, S., P. Vrat, and R.P. Dahiya, *Application of a system dynamics approach for assessment and mitigation of CO2 emissions from the cement industry*. Journal of Environmental Management, 2006. **79**(4): p. 383-398.
7. Worrell, E., et al., *Carbon dioxide emissions from the global cement industry*. Annual Review of Energy & the Environment, 2001. **26**(1): p. 303.
8. Damtoft, J.S., et al., *Sustainable development and climate change initiatives*. Cement and Concrete Research, 2008. **38**(2): p. 115-127.
9. Meyer, C., *The greening of the concrete industry*. Cement and Concrete Composites, 2009. **31**(8): p. 601-605.
10. Pacheco-Torgal, F., J. Castro-Gomes, and S. Jalali, *Alkali-activated binders: A review. Part 2. About materials and binders manufacture*. Construction and Building Materials, 2008. **22**(7): p. 1315-1322.
11. Hardjito, D., et al., *On the development of fly ash-based geopolymer concrete*. ACI Materials Journal, 2004. **101**(6): p. 467-472.
12. Ali, M.B., R. Saidur, and M.S. Hossain, *A review on emission analysis in cement industries*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011. **15**(5): p. 2252-2261.
13. Humphreys, K. and M. Mahasenan, *Toward a Sustainable Cement Industry: Climate Change. Substudy 8*. 2002: World Business Council for Sustainable Development.
14. Schwartz, S.E., *Uncertainty in climate sensitivity: Causes, consequences, challenges*. Energy & Environmental Science, 2008. **1**(4): p. 430-453.

15. Watson, R.T., et al., *Environmental health implications of global climate change*. Journal of Environmental Monitoring, 2005. **7**(9): p. 834-843.
16. Yang, K.-H., J.-K. Song, and K.-I. Song, *Assessment of CO₂ reduction of alkali-activated concrete*. Journal of Cleaner Production, 2013. **39**(0): p. 265-272.
17. Van den Heede, P. and N. De Belie, *Environmental impact and life cycle assessment (LCA) of traditional and 'green' concretes: Literature review and theoretical calculations*. Cement and Concrete Composites, 2012. **34**(4): p. 431-442.
18. Rashad, A.M., *Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition – A comprehensive overview*. Construction and Building Materials, 2013. **41**(0): p. 303-318.
19. Duxson, P., et al., *Geopolymer technology: the current state of the art*. Journal of Materials Science, 2007. **42**(9): p. 2917-2933.
20. Flatt, R.J., N. Roussel, and C.R. Cheeseman, *Concrete: An eco material that needs to be improved*. Journal of the European Ceramic Society, 2012. **32**(11): p. 2787-2798.
21. Habert, G., J.B. d'Espinose de Lacaillerie, and N. Roussel, *An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: reviewing current research trends*. Journal of Cleaner Production, 2011. **19**(11): p. 1229-1238.
22. Sierra, K.J., *Alkali-activated fly ash binders: Feasibility as a sustainable alternative to ordinary Portland cement for pre-cast systems*. 2015, University of Nevada, Las Vegas: Ann Arbor. p. 182.
23. ul Haq, E., S. Kunjalukkal Padmanabhan, and A. Licciulli, *Synthesis and characteristics of fly ash and bottom ash based geopolymers—A comparative study*. Ceramics International, 2014. **40**(2): p. 2965-2971.
24. Fernández-Jiménez, A. and A. Palomo, *Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements* ☆. Fuel, 2003. **82**(18): p. 2259-2265.
25. Palomo, A., M.W. Grutzeck, and M.T. Blanco, *Alkali-activated fly ashes: A cement for the future*. Cement and Concrete Research, 1999. **29**(8): p. 1323-1329.
26. Shi, C., A.F. Jiménez, and A. Palomo, *New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement*. Cement and Concrete Research, 2011. **41**(7): p. 750-763.
27. Shi, C., P.V. Krivenko, and D. Roy, *Alkali-activated cements and concretes*. 1° ed. 2006, New York, USA: Taylor & Francis Group.
28. Rakhimova, N.R. and R.Z. Rakhimov, *Alkali-activated cements and mortars based on blast furnace slag and red clay brick waste*. Materials & Design, 2015. **85**: p. 324-331.

29. Rakhimova, N.R. and R.Z. Rakhimov, *Characterisation of ground hydrated Portland cement-based mortar as an additive to alkali-activated slag cement*. Cement and Concrete Composites, 2015. **57**: p. 55-63.
30. Escalante-Garcia, J.I., et al., *Portland cement-blast furnace slag mortars activated using waterglass: effect of temperature and alkali concentration*, in *Construction and Building Materials*. 2014. p. 323+.
31. Burciaga-Díaz, O. and J.I. Escalante-García, *Structure, Mechanisms of Reaction, and Strength of an Alkali-Activated Blast-Furnace Slag*. Journal of the American Ceramic Society, 2013. **96**(12): p. 3939-3948.
32. Heidrich, C., H.-J. Feuerborn, and A. Weir. *Coal combustion products: a global perspective*. in *World coal ash WOCA conference, Lexington, KY*. 2013.
33. Agency, I.E., *Coal information 2015*. 2015.
34. Provis, J.L. and J.S.J. van Deventer, *Alkali Activated Materials*. RILEM State-of-the-Art Reports. Vol. 13. 2014: Springer Netherlands.
35. Provis, J.L. and J.S.J. Van Deventer, *Geopolymers: structures, processing, properties and industrial applications*. 2009: Elsevier.
36. Zhang, H.Y., et al., *Development of metakaolin-fly ash based geopolymers for fire resistance applications*. Construction and Building Materials, 2014. **55**(0): p. 38-45.
37. Tippayasam, C., C. Leonelli, and D. Chaysuwan, *Effect of Agricultural Wastes with Fly Ash on Strength of Geopolymers*. Suranaree Journal of Science & Technology, 2014. **21**(1): p. 1-7.
38. Tippayasam, C., et al., *Effect of Thai Kaolin on properties of agricultural ash blended geopolymers*, in *Construction and Building Materials*. 2014. p. 455+.
39. Shafigh, P., et al., *Agricultural wastes as aggregate in concrete mixtures – A review*. Construction and Building Materials, 2014. **53**(0): p. 110-117.
40. Rattanashotinunt, C., et al., *Use of calcium carbide residue and bagasse ash mixtures as a new cementitious material in concrete*. Materials & Design, 2013. **46**: p. 106-111.
41. Mejía, J., M. Mejía de Gutiérrez, and F. Puertas, *Ceniza de cascarilla de arroz como fuente de sílice en sistemas cementicios de ceniza volante y escoria activados alcalinamente*. Materiales de Construcción, 2013. **63**: p. 361-375.
42. Castaldelli, V.N., et al., *Use of Slag/Sugar Cane Bagasse Ash (SCBA) Blends in the Production of Alkali-Activated Materials*. Materials, 2013. **6**: p. 3108-3127.

43. Tippayasam, C., et al., *Geopolymer development by powders of metakaolin and wastes in Thailand*. Advances in Science and Technology, 2011. **69**: p. 63-68.
44. Castaldelli, V.N., et al., *Study of the binary system fly ash/sugarcane bagasse ash (FA/SCBA) in SiO₂/K₂O alkali-activated binders*. Fuel, 2016. **174**: p. 307-316.
45. Ganesan, K., K. Rajagopal, and K. Thangavel, *Evaluation of bagasse ash as supplementary cementitious material*. Cement and Concrete Composites, 2007. **29**(6): p. 515-524.
46. Bahurudeen, A. and M. Santhanam. *Sugarcane bagasse ash—an alternative supplementary cementitious material*. in *Proceedings of International conference on advances in civil engineering and chemistry of innovative materials, India*. 2014.
47. Akram, T., S.A. Memon, and H. Obaid, *Production of low cost self compacting concrete using bagasse ash*. Construction and Building Materials, 2009. **23**(2): p. 703-712.
48. McLellan, B.C., et al., *Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement*. Journal of Cleaner Production, 2011. **19**(9–10): p. 1080-1090.
49. Chusilp, N., C. Jaturapitakkul, and K. Kiattikomol, *Utilization of bagasse ash as a pozzolanic material in concrete*. Construction and Building Materials, 2009. **23**(11): p. 3352-3358.
50. Montakarntiwong, K., et al., *Strength and heat evolution of concretes containing bagasse ash from thermal power plants in sugar industry*. Materials & Design, 2013. **49**(0): p. 414-420.
51. Rukzon, S. and P. Chindaprasirt, *Utilization of bagasse ash in high-strength concrete*. Materials & Design, 2012. **34**: p. 45-50.
52. Chusilp, N., C. Jaturapitakkul, and K. Kiattikomol, *Effects of LOI of ground bagasse ash on the compressive strength and sulfate resistance of mortars*, in *Construction and Building Materials*. 2009. p. 3523+.
53. Bahurudeen, A. and M. Santhanam, *Influence of different processing methods on the pozzolanic performance of sugarcane bagasse ash*. Cement and Concrete Composites, 2015. **56**(0): p. 32-45.
54. Loh, Y.R., et al., *Sugarcane bagasse—The future composite material: A literature review*. Resources, Conservation and Recycling, 2013. **75**(0): p. 14-22.
55. Modani, P.O. and M.R. Vyawahare, *Utilization of Bagasse Ash as a Partial Replacement of Fine Aggregate in Concrete*. Procedia Engineering, 2013. **51**(0): p. 25-29.
56. Pereira, A., et al., *Mechanical and durability properties of alkali-activated mortar based on sugarcane bagasse ash and blast furnace slag*. Ceramics International, 2015. **41**(10, Part A): p. 13012-13024.

57. Isaia, G.C., *Concreto Ciência e Tecnologia*. Vol. I. 2011, São Paulo, Brasil: Conselho Editorial.
58. Frías, M., E. Villar, and H. Savastano, *Brazilian sugar cane bagasse ashes from the cogeneration industry as active pozzolans for cement manufacture*. *Cement and Concrete Composites*, 2011. **33**(4): p. 490-496.
59. Bahurudeen, A., et al., *Performance evaluation of sugarcane bagasse ash blended cement in concrete*. *Cement and Concrete Composites*, 2015. **59**: p. 77-88.
60. Janneth Torres, A., et al., *Characterization of sugar cane bagasse ash as supplementary material for Portland cement*. *Ingeniería e Investigación*, 2014. **34**(1): p. 5-10.
61. Banfill, P.F.G., *Rheological methods for assessing the flow properties of mortar and related materials*. *Construction and Building Materials*, 1994. **8**(1): p. 43-50.
62. Cordeiro, G.C., et al., *Ultrafine grinding of sugar cane bagasse ash for application as pozzolanic admixture in concrete*. *Cement and Concrete Research*, 2009. **39**(2): p. 110-115.
63. Cordeiro, G.C., R.D. Toledo Filho, and E.M.R. Fairbairn, *Effect of calcination temperature on the pozzolanic activity of sugar cane bagasse ash*. *Construction and Building Materials*, 2009. **23**(10): p. 3301-3303.
64. Cordeiro, G.C., et al., *Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars*. *Cement and Concrete Composites*, 2008. **30**(5): p. 410-418.
65. Vance, K., et al., *Observations on the rheological response of alkali activated fly ash suspensions: the role of activator type and concentration*. *Rheologica Acta*, 2014. **53**(10): p. 843-855.
66. Puertas, F., C. Varga, and M.M. Alonso, *Rheology of alkali-activated slag pastes. Effect of the nature and concentration of the activating solution*. *Cement and Concrete Composites*, 2014. **53**(0): p. 279-288.
67. Poulesquen, A., F. Frizon, and D. Lambertin, *Rheological Behavior of Alkali-Activated Metakaolin During Geopolymerization*, in *Cement-Based Materials for Nuclear Waste Storage*, F. Bart, et al., Editors. 2013, Springer New York. p. 225-238.
68. Part, W.K., M. Ramli, and C.B. Cheah, *An overview on the influence of various factors on the properties of geopolymer concrete derived from industrial by-products*. *Construction and Building Materials*, 2015. **77**: p. 370-395.
69. Duxson, P. and J.L. Provis, *Designing Precursors for Geopolymer Cements*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008. **91**(12): p. 3864-3869.
70. Davidovits, J., *Geopolymers*. *Journal of thermal analysis*, 1991. **37**(8): p. 1633-1656.

71. Ryu, G.S., et al., *The mechanical properties of fly ash-based geopolymer concrete with alkaline activators*. Construction and Building Materials, 2013. **47**(0): p. 409-418.
72. Krivenko, P., et al., *Mechanism of preventing the alkali–aggregate reaction in alkali activated cement concretes*. Cement and Concrete Composites, 2014. **45**(0): p. 157-165.
73. Kuehl, H., *Slag cement and process of making the same*. 1908, Google Patents.
74. Purdon, A., *The action of alkalis on blast-furnace slag*. Journal of the Society of Chemical Industry, 1940. **59**(9): p. 191-202.
75. Glukhovskiy, V., *Soil silicates*. Kiev. USSR: Gostroiizdat Publish, 1959.
76. Glukhovskiy, V., *Soil silicates. Their properties, technology and manufacturing and fields of application, Doct. Tech. Sc. Degree Thesis*. Civil Engineering Institute, Kiev, 1965.
77. Pacheco-Torgal, F., J. Castro-Gomes, and S. Jalali, *Alkali-activated binders: A review: Part I. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products*. Construction and Building Materials, 2008. **22**(7): p. 1305-1314.
78. Davidovits, J. and S. Cordi, *Synthesis of new high temperature geo-polymers for reinforced plastics/composites*. SPE PACTEC, 1979. **79**: p. 151-154.
79. Fernández-Jiménez, A., A. Palomo, and M. Criado, *Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model*. Cement and Concrete Research, 2005. **35**(6): p. 1204-1209.
80. Jang, J.G. and H.K. Lee, *Effect of fly ash characteristics on delayed high-strength development of geopolymers*. Construction and Building Materials, 2016. **102, Part 1**: p. 260-269.
81. Yahya, Z., et al., *Effect of Solids-To-Liquids, Na₂SiO₃-To-NaOH and Curing Temperature on the Palm Oil Boiler Ash (Si + Ca) Geopolymerisation System*. Materials, 2015. **8**(5): p. 2227-2242.
82. Yadollahi, M.M., A. Benli, and R. Demirboğa, *The effects of silica modulus and aging on compressive strength of pumice-based geopolymer composites*. Construction and Building Materials, 2015. **94**: p. 767-774.
83. Nikolić, V., et al., *The influence of fly ash characteristics and reaction conditions on strength and structure of geopolymers*. Construction and Building Materials, 2015. **94**: p. 361-370.
84. Salman, M., et al., *Effect of curing temperatures on the alkali activation of crystalline continuous casting stainless steel slag*. Construction and Building Materials, 2014. **71**: p. 308-316.

85. Davidovits, J., *Geopolymers and geopolymeric materials*. Journal of thermal analysis, 1989. **35**(2): p. 429-441.
86. Barbosa, V.F.F., K.J.D. MacKenzie, and C. Thaumaturgo, *Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers*. International Journal of Inorganic Materials, 2000. **2**(4): p. 309-317.
87. Palomo, A., Fernandez-Jiménez, A. & Criado, M., *Geoplimeros: una única base química y diferentes microestructuras*. Materiales de Construcción, 2004. **54**: p. 77-92.
88. Fernández-Jiménez, A., et al., *The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes*. Microporous and Mesoporous Materials, 2006. **91**(1-3): p. 111-119.
89. Fernández-Jiménez, A. and A. Palomo, *Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator*. Cement and Concrete Research, 2005. **35**(10): p. 1984-1992.
90. Provis, J.L., G.C. Lukey, and J.S.J. van Deventer, *Do Geopolymers Actually Contain Nanocrystalline Zeolites? A Reexamination of Existing Results*. Chemistry of Materials, 2005. **17**(12): p. 3075-3085.
91. Fernández-Jiménez, A., et al., *Alkaline activation of metakaolin-fly ash mixtures: obtain of zeoceramics and zeocements*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. **108**(1): p. 41-49.
92. Erdoğan, S.T., et al., *Influence of the shape and roughness of inclusions on the rheological properties of a cementitious suspension*. Cement and Concrete Composites, 2008. **30**(5): p. 393-402.
93. Wallevik, O.H. and J.E. Wallevik, *Rheology as a tool in concrete science: The use of rheographs and workability boxes*. Cement and Concrete Research, 2011. **41**(12): p. 1279-1288.
94. Alonso, M., et al., *Effect of polycarboxylate admixture structure on cement paste rheology*. Materiales de Construcción, 2007. **57**(286): p. 65-81.
95. Torres-Carrasco, M., et al., *Alkali activated slag cements using waste glass as alternative activators. Rheological behaviour*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2015. **54**(2): p. 45-57.
96. Neville, A.M., *Properties of Concrete*. Fourth Edition ed. 1995: England and Associated Companies throughout the world.
97. Soutsos, M., et al., *Factors influencing the compressive strength of fly ash based geopolymers*. Construction and Building Materials, 2016. **110**: p. 355-368.

98. Assi, L.N., et al., *Investigation of early compressive strength of fly ash-based geopolymer concrete*. Construction and Building Materials, 2016. **112**: p. 807-815.
99. Jafari Nadoushan, M. and A.A. Ramezani-pour, *The effect of type and concentration of activators on flowability and compressive strength of natural pozzolan and slag-based geopolymers*. Construction and Building Materials, 2016. **111**: p. 337-347.
100. Duxson, P., et al., *The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007. **292**(1): p. 8-20.
101. Duxson, P., et al., *Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005. **269**(1-3): p. 47-58.
102. Silva, P.D., K. Sagoe-Crenstil, and V. Sirivivatnanon, *Kinetics of geopolymerization: Role of Al₂O₃ and SiO₂*. Cement and Concrete Research, 2007. **37**(4): p. 512-518.
103. Ruiz Santa Quiteria Gómez, C., *Materias primas alternativas para el desarrollo de nuevos cementos: activación alcalina de vidrios silicoaluminosos*. 2013.
104. Criado, M., A. Fernández-Jiménez, and A. Palomo, *Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO₂/Na₂O ratio: Part I: FTIR study*. Microporous and Mesoporous Materials, 2007. **106**(1-3): p. 180-191.
105. Valcke, S.L.A., et al., *FT-IR and ²⁹Si-NMR for evaluating aluminium-silicate precursors for geopolymers*. Materials and Structures, 2015. **48**(3): p. 557-569.
106. Criado, M., W. Aperador, and I. Sobrados, *Microstructural and Mechanical Properties of Alkali Activated Colombian Raw Materials*. Materials, 2016. **9**(3): p. 158.
107. Madavarapu, S.B., *FTIR Analysis of Alkali Activated Slag and Fly Ash Using Deconvolution Techniques*. 2014, Arizona State University: Ann Arbor. p. 53.
108. Springfield, T., *Application of FTIR for quantification of alkali in cement*. 2011, University of North Texas: Ann Arbor. p. 68.
109. Escalante-García, J.I., et al., *Effect of geothermal waste on strength and microstructure of alkali-activated slag cement mortars*. Cement and Concrete Research, 2003. **33**(10): p. 1567-1574.
110. Escalante-García, J.I., et al., *Hydration Products and Reactivity of Blast-Furnace Slag Activated by Various Alkalis*. Journal of the American Ceramic Society, 2003. **86**(12): p. 2148-2153.

111. Escalante-Garcia, J.I. and J.H. Sharp, *The chemical composition and microstructure of hydration products in blended cements*. Cement and Concrete Composites, 2004. **26**(8): p. 967-976.
112. Xu, H. and J.S.J. Van Deventer, *Geopolymerisation of multiple minerals*. Minerals Engineering, 2002. **15**(12): p. 1131-1139.
113. Xu, H. and J.S.J. Van Deventer, *Microstructural characterisation of geopolymers synthesised from kaolinite/stilbite mixtures using XRD, MAS-NMR, SEM/EDX, TEM/EDX, and HREM*. Cement and Concrete Research, 2002. **32**(11): p. 1705-1716.
114. Rahier, H., J.F. Denayer, and B. van Mele, *Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses Part IV Modulated DSC study on the effect of particle size of metakaolinite on the production of inorganic polymer glasses*. Journal of Materials Science, 2003. **38**(14): p. 3131-3136.
115. Czichos, H., T. Saito, and L.M. Smith, *Springer handbook of materials measurement methods*. 2006, DE: Springer Verlag.
116. Fernández-Jiménez, A. and A. Palomo, *Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure*. Microporous and Mesoporous Materials, 2005. **86**(1): p. 207-214.
117. Hajimohammadi, A., J.L. Provis, and J.S.J. van Deventer, *Effect of Alumina Release Rate on the Mechanism of Geopolymer Gel Formation*. Chemistry of Materials, 2010. **22**(18): p. 5199-5208.
118. Hajimohammadi, A., J.L. Provis, and J.S.J. van Deventer, *The effect of silica availability on the mechanism of geopolymerisation*. Cement and Concrete Research, 2011. **41**(3): p. 210-216.
119. Provis, J.L., A. Palomo, and C. Shi, *Advances in understanding alkali-activated materials*. Cement and Concrete Research, 2015.
120. Ramezani-pour, A.A., *Cement Replacement Materials: Properties, Durability, Sustainability*. 2014, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
121. Lee, S.H., et al., *Effect of particle size distribution of fly ash–cement system on the fluidity of cement pastes*. Cement and Concrete Research, 2003. **33**(5): p. 763-768.
122. Jiménez-Quero, V.G., et al., *Influence of sugar-cane bagasse ash and fly ash on the rheological behavior of cement pastes and mortars*. Construction and Building Materials, 2013. **40**(0): p. 691-701.
123. Kwan, A.K.H. and J.J. Chen, *Adding fly ash microsphere to improve packing density, flowability and strength of cement paste*. Powder Technology, 2013. **234**(0): p. 19-25.

124. Kwan, A.K.H. and Y. Li, *Effects of fly ash microsphere on rheology, adhesiveness and strength of mortar*. Construction and Building Materials, 2013. **42**(0): p. 137-145.
125. Fernandez-Jimenez, A., A. Palomo, and M. Criado, *Activación alcalina de cenizas volantes. Estudio comparativo entre activadores sódicos y potásicos*. Materiales de Construcción, 2006. **56**: p. 51-65.
126. Criado, M., et al., *Effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash. Part II: 29Si MAS-NMR Survey*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. **109**(1–3): p. 525-534.
127. Hwang, C.-L. and T.-P. Huynh, *Effect of alkali-activator and rice husk ash content on strength development of fly ash and residual rice husk ash-based geopolymers*. Construction and Building Materials, 2015. **101, Part 1**: p. 1-9.
128. Cheng, H., et al., *The effects of SiO₂/Na₂O molar ratio on the characteristics of alkali-activated waste catalyst–metakaolin based geopolymers*. Construction and Building Materials, 2015. **95**: p. 710-720.
129. Reig, L., et al., *Influence of the activator concentration and calcium hydroxide addition on the properties of alkali-activated porcelain stoneware*, in *Construction and Building Materials*. 2014. p. 214+.
130. Krivenko, P.V. and G.Y. Kovalchuk, *Directed synthesis of alkaline aluminosilicate minerals in a geocement matrix*. Journal of Materials Science, 2007. **42**(9): p. 2944-2952.
131. Criado, M., A. Palomo, and A. Fernández-Jiménez, *Alkali activation of fly ashes. Part I: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products*. Fuel, 2005. **84**(16): p. 2048-2054.
132. Criado, M., A. Fernández-Jiménez, and A. Palomo, *Alkali activation of fly ash. Part III: Effect of curing conditions on reaction and its graphical description*. Fuel, 2010. **89**(11): p. 3185-3192.
133. Kovalchuk, G., A. Fernández-Jiménez, and A. Palomo, *Alkali-activated fly ash: Effect of thermal curing conditions on mechanical and microstructural development – Part II*. Fuel, 2007. **86**(3): p. 315-322.
134. Barnes, H.A., *A handbook of elementary rheology*. 2000.
135. Yang, M., C. Neubauer, and H. Jennings, *Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspensions: Review and results from paste*. Advanced Cement Based Materials, 1997. **5**(1): p. 1-7.

136. Mueller, S., E.W. Llewellyn, and H.M. Mader, *The rheology of suspensions of solid particles*. Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2010. **466**(2116): p. 1201-1228.
137. Lootens, D., et al., *Gelation, shear-thinning and shear-thickening in cement slurries*. Oil & gas science and technology, 2004. **59**(1): p. 31-40.
138. Loose, W. and S. Hess, *Rheology of dense model fluids via nonequilibrium molecular dynamics: Shear thinning and ordering transition*. Rheologica Acta, 1989. **28**(2): p. 91-101.
139. Schall, P. and M. van Hecke, *Shear bands in matter with granularity*. Annual Review of Fluid Mechanics, 2009. **42**(1): p. 67.
140. Baltazar, L.G., et al., *The use of rheology in the study of the composition effects on the fresh behaviour of hydraulic lime grouts for injection of masonry walls*. Rheologica Acta, 2013. **52**(2): p. 127-138.
141. Bingham, E.C., *Fluidity and plasticity*. Vol. 2. 1922: McGraw-Hill Book Compny, Incorporated.
142. Casson, N., *A flow equation for pigment-oil suspensions of the printing ink type*. 1959, Pergamon, London.
143. Herschel, W. and R. Bulkley. *Measurement of consistency as applied to rubber-benzene solutions*. in *Am. Soc. Test Proc.* 1926.
144. and concr, e. and S.E. Chidiac, *Constitutive flow models for characterizing the rheology of fresh mortar and concrete*. Canadian Journal of Civil Engineering, 2013. **40**: p. 475+.
145. Nehdi, M. and M.A. Rahman, *Estimating rheological properties of cement pastes using various rheological models for different test geometry, gap and surface friction*. Cement and Concrete Research, 2004. **34**(11): p. 1993-2007.
146. Taguchi, G., *Systems of Experimental Design. 2 vols*. Translated and published in English by UNIPUB, New York, 1987.
147. Roy, R.K., *A primer on the Taguchi method*. 1990, New York: Van Nostrand Reinhold.
148. Gutiérrez Pulido, H. and R. de la Vara Salazar, *Análisis y diseño de experimentos*. México: McGraw-Hill, 2008. **1111130671**: p. 9789701065266.
149. Aslan, N. and İ. Ünal, *Multi-response optimization of oil agglomeration with multiple performance characteristics*. Fuel Processing Technology, 2011. **92**(6): p. 1157-1163.

150. Avila-López, U., J.M. Almanza-Robles, and J.I. Escalante-García, *Investigation of novel waste glass and limestone binders using statistical methods*. Construction and Building Materials, 2015. **82**: p. 296-303.
151. Panagiotopoulou, C., S. Tsvivilis, and G. Kakali, *Application of the Taguchi approach for the composition optimization of alkali activated fly ash binders*. Construction and Building Materials, 2015. **91**: p. 17-22.
152. Mijarsh, M.J.A., M.A. Megat Johari, and Z.A. Ahmad, *Synthesis of geopolymer from large amounts of treated palm oil fuel ash: Application of the Taguchi method in investigating the main parameters affecting compressive strength*. Construction and Building Materials, 2014. **52**: p. 473-481.
153. Nazari, A. and M. Ghafouri Safarnejad, *Prediction early age compressive strength of OPC-based geopolymers with different alkali activators and seashell powder by gene expression programming*. Ceramics International, 2013. **39**(2): p. 1433-1442.
154. Nazari, A., *Compressive strength of geopolymers produced by ordinary Portland cement: Application of genetic programming for design*. Materials & Design, 2013. **43**: p. 356-366.
155. Riahi, S., et al., *Compressive strength of ash-based geopolymers at early ages designed by Taguchi method*. Materials & Design, 2012. **37**: p. 443-449.
156. Peyronnard, O. and M. Benzaazoua, *Alternative by-product based binders for cemented mine backfill: Recipes optimisation using Taguchi method*. Minerals Engineering, 2012. **29**: p. 28-38.
157. Olivia, M. and H. Nikraz, *Properties of fly ash geopolymer concrete designed by Taguchi method*. Materials & Design, 2012. **36**: p. 191-198.
158. Görhan, G. and G. Kürklü, *The influence of the NaOH solution on the properties of the fly ash-based geopolymer mortar cured at different temperatures*. Composites Part B: Engineering, 2014. **58**(0): p. 371-377.
159. Rattanasak, U. and P. Chindapasirt, *Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer*. Minerals Engineering, 2009. **22**(12): p. 1073-1078.
160. Kantro, D.L., *Influence of Water-Reducing Admixtures on Properties of Cement Paste, A Miniature Slump Test* Cement, Concrete and Aggregates CCAGDP, 1980. **2**(2): p. 95-102.
161. Okamura, h. and M. Ouchi, *Self-Compacting Concrete*. Journal of Advanced Concrete Technology, 2003. **1**: p. 5-15.
162. De Vargas, A.S., et al., *The effects of Na₂O/SiO₂ molar ratio, curing temperature and age on compressive strength, morphology and microstructure of alkali-activated fly ash-based geopolymers*. Cement and concrete composites, 2011. **33**(6): p. 653-660.

163. Kong, D.L.Y. and J.G. Sanjayan, *Effect of elevated temperatures on geopolymer paste, mortar and concrete*. Cement and Concrete Research, 2010. **40**(2): p. 334-339.
164. Nematollahi, B. and J. Sanjayan, *Effect of different superplasticizers and activator combinations on workability and strength of fly ash based geopolymer*. Materials & Design, 2014. **57**(0): p. 667-672.
165. Jang, J.G., N.K. Lee, and H.K. Lee, *Fresh and hardened properties of alkali-activated fly ash/slag pastes with superplasticizers*. Construction and Building Materials, 2014. **50**(0): p. 169-176.
166. Palacios, M. and F. Puertas, *Effect of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures on alkali-activated slag pastes and mortars*. Cement and Concrete Research, 2005. **35**(7): p. 1358-1367.
167. Bahurudeen, A., et al., *Development of sugarcane bagasse ash based Portland pozzolana cement and evaluation of compatibility with superplasticizers*. Construction and Building Materials, 2014. **68**(0): p. 465-475.
168. Montgomery, D.C., *Diseño y análisis de experimentos*. 2 ed. 2011, México, D.F.: Limusa Wiley.
169. Kuehl, R.O., *Diseño de experimentos: principios estadísticos de diseño y análisis de investigación*. 2001: Thomson Learning.
170. Westerholm, M., et al., *Influence of fine aggregate characteristics on the rheological properties of mortars*. Cement and Concrete Composites, 2008. **30**(4): p. 274-282.
171. Roussel, N., et al., *Steady state flow of cement suspensions: A micromechanical state of the art*. Cement and Concrete Research, 2010. **40**(1): p. 77-84.
172. Kwan, A.K.H. and W.W.S. Fung, *Roles of water film thickness and SP dosage in rheology and cohesiveness of mortar*. Cement and Concrete Composites, 2012. **34**(2): p. 121-130.
173. Heah, C.Y., et al., *Study on solids-to-liquid and alkaline activator ratios on kaolin-based geopolymers*. Construction and Building Materials, 2012. **35**: p. 912-922.
174. Santamaría-Holek, I. and C.I. Mendoza, *The rheology of concentrated suspensions of arbitrarily-shaped particles*. Journal of Colloid And Interface Science, 2010. **346**(1): p. 118-126.
175. Romagnoli, M., et al., *Rheology of geopolymer by DOE approach*. Construction and Building Materials, 2012. **36**(0): p. 251-258.
176. Favier, A., et al., *Flow properties of MK-based geopolymer pastes. A comparative study with standard Portland cement pastes*. SOFT MATTER, 2014. **1**(8): p. 1134-1141.

177. Bentz, D.P. and C.F. Ferraris, *Rheology and setting of high volume fly ash mixtures*. Cement and Concrete Composites, 2010. **32**(4): p. 265-270.
178. Vikan, H. and H. Justnes, *Rheology of cementitious paste with silica fume or limestone*. Cement and Concrete Research, 2007. **37**(11): p. 1512-1517.
179. Romagnoli, M., et al., *Rheological characterization of fly ash-based suspensions*, in *Construction and Building Materials*. 2014. p. 526+.
180. Kuenzel, C., et al., *Influence of sand on the mechanical properties of metakaolin geopolymers*. CONSTRUCTION AND BUILDING MATERIALS, 2014. **66**: p. 442-446.
181. Rahman, M.A. and M. Nehdi, *Effect of geometry, gap, and surface friction of test accessory on measured rheological properties of cement paste*. Materials Journal, 2003. **100**(4): p. 331-339.
182. Mannheimer, R. *Effect of slip on the flow properties of cement slurries*. in *Annual Meeting Papers, Division of Production*. 1983. American Petroleum Institute.
183. Saak, A.W., H.M. Jennings, and S.P. Shah, *The influence of wall slip on yield stress and viscoelastic measurements of cement paste*. Cement and Concrete Research, 2001. **31**(2): p. 205-212.
184. Cordeiro, G.C., et al., *Influence of particle size and specific surface area on the pozzolanic activity of residual rice husk ash*. Cement and Concrete Composites, 2011. **33**(5): p. 529-534.
185. Liu, X.-m., et al., *Relationship between the microstructure and reaction performance of aluminosilicate*. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2010. **17**(1): p. 108-115.
186. Rowles, M. and B. O'Connor, *Chemical optimisation of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesised by sodium silicate activation of metakaolinite*. Journal of Materials Chemistry, 2003. **13**(5): p. 1161-1165.
187. Zeng, S., *Synthesis and characterization of geopolymers using locally available fly ashes*. 2014, The University of Alabama: Ann Arbor. p. 200.
188. Ríos-Parada, V., *Análisis de las propiedades mecánicas, microestructurales y de durabilidad de concretos ternarios con ceniza de bagazo de caña*. 2013, CIIDIR-IPN Unidad Oaxaca: Oaxaca, México.
189. Jiménez-Quero, V.G., *Efecto de la ceniza de bagazo de caña y ceniza volante en la trabajabilidad, propiedades mecánicas y durabilidad de concretos ternarios* in *Departamento de posgrado*. 2013, Centro de Investigación de Materiales Avanzados, S. C.: Chihuahua, Chih., México.

190. Arenas-Piedrahita, J.C., et al., *Mechanical and durability properties of mortars prepared with untreated sugarcane bagasse ash and untreated fly ash*. Construction and Building Materials, 2016. **105**: p. 69-81.
191. Maldonado García, M., *Efecto de la adición de ceniza de bagazo de caña en la durabilidad del ferrocemento*, in *CIIDIR Oaxaca*. 2012, Instituto Politécnico Nacional: Oaxaca, México.
192. German, R., *In Powder Metallurgy Science: Material Powder Industries Separation*. MPIF, Princeton, 1994. **28**.
193. Khale, D. and R. Chaudhary, *Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review*. Journal of Materials Science, 2007. **42**(3): p. 729-746.
194. Vance, K., *Early Age Characterization and Microstructural Features of Sustainable Binder Systems for Concrete*. 2014, ProQuest, UMI Dissertations Publishing.
195. Svensson, I.L., S. Sjöberg, and L.-O. Öhman, *Polysilicate equilibria in concentrated sodium silicate solutions*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 1986. **82**(12): p. 3635-3646.
196. Wijnen, P., et al., *Silica gel dissolution in aqueous alkali metal hydroxides studied by ^{29}Si NMR*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1989. **109**(1): p. 85-94.
197. Phrommedetch, S. and C. Pattamaprom, *Compatibility improvement of rice husk and bagasse ashes with natural rubber by molten-state maleation*. European Journal of Scientific Research, 2010. **43**(3): p. 411-416.
198. Chandara, C., et al., *The effect of unburned carbon in palm oil fuel ash on fluidity of cement pastes containing superplasticizer*. Construction and Building Materials, 2010. **24**(9): p. 1590-1593.
199. Nematollahi, B. and J. Sanjayan, *Effect of superplasticizers on workability of fly ash based geopolymer*, in *InCIEC 2013*. 2014, Springer. p. 713-719.
200. Jiting Xie and O. Kayali, *Effect of Superplasticizers on Workability enhancement of class F Fly Ash Based Geopolymers*, in *World of Coal Ash*. 2015: Nashville.
201. Nematollahi, B. and J. Sanjayan, *Efficacy of Available Superplasticizers on Geopolymers*. Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology, 2014. **7**(7): p. 1464-1468.
202. Albitar, M., et al., *Assessing behaviour of fresh and hardened geopolymer concrete mixed with class-F fly ash*. KSCE Journal of Civil Engineering, 2015. **19**(5): p. 1445-1455.
203. de Larrard, F., C.F. Ferraris, and T. Sedran, *Fresh concrete: A Herschel-Bulkley material*. Materials and Structures, 1998. **31**(7): p. 494-498.

204. Ferraris, C.F. and J.M. Gaidis, *Connection between the rheology of concrete and rheology of cement paste*. ACI Materials Journal, 1992. **89**(4): p. 388-393.
205. Ferraris, C., F. De Larrard, and N. Martys, *Fresh Concrete Rheology: Recent Developments*. The American Ceramic Society, 2001. **735**: p. 215-241.
206. Gram, A., J. Silfwerbrand, and B. Lagerblad, *Obtaining rheological parameters from flow test — Analytical, computational and lab test approach*. Cement and Concrete Research, 2014. **63**(0): p. 29-34.
207. Saak, A.W., H.M. Jennings, and S.P. Shah, *A generalized approach for the determination of yield stress by slump and slump flow*. Cement and Concrete Research, 2004. **34**(3): p. 363-371.
208. Roussel, N., C. Stefani, and R. Leroy, *From mini-cone test to Abrams cone test: measurement of cement-based materials yield stress using slump tests*. Cement and Concrete Research, 2005. **35**(5): p. 817-822.
209. Roussel, N., *Correlation between yield stress and slump: Comparison between numerical simulations and concrete rheometers results*. Materials and Structures/Materiaux et Constructions, 2006. **39**(288): p. 501-509.
210. Nazari, A., et al., *Production geopolymers by Portland cement: Designing the main parameters' effects on compressive strength by Taguchi method*. Materials & Design, 2012. **41**: p. 43-49.
211. Bentz, D.P., et al., *Influence of particle size distributions on yield stress and viscosity of cement-fly ash pastes*. Cement and Concrete Research, 2012. **42**(2): p. 404-409.
212. Papo, A., L. Piani, and R. Ricceri, *Rheological properties of very high-strength Portland cement pastes: Influence of very effective superplasticizers*. International Journal of Chemical Engineering, 2010. **2010**: p. 1-7.
213. Iler, R.K., *The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*. 1979: Wiley.
214. Bouvet, A., E. Ghorbel, and R. Bennacer, *The mini-conical slump flow test: Analysis and numerical study*. Cement and Concrete Research, 2010. **40**(10): p. 1517-1523.
215. Senff, L., et al., *Mortar composition defined according to rheometer and flow table tests using factorial designed experiments*. Construction and Building Materials, 2009. **23**(10): p. 3107-3111.
216. Wallevik, J.E., *Relationship between the Bingham parameters and slump*. Cement and Concrete Research, 2006. **36**(7): p. 1214-1221.

217. Tregger, N., L. Ferrara, and S.P. Shah, *Identifying viscosity of cement paste from mini-slump-flow test*. ACI Materials Journal, 2008. **105**(6): p. 558-566.
218. Heymann, L., S. Peukert, and N. Aksel, *On the solid-liquid transition of concentrated suspensions in transient shear flow*. Rheologica acta, 2002. **41**(4): p. 307-315.
219. Maron, S.H. and P.E. Pierce, *Application of Ree-Eyring generalized flow theory to suspensions of spherical particles*. Journal of colloid science, 1956. **11**(1): p. 80-95.
220. Komljenović, M., Z. Baščarević, and V. Bradić, *Mechanical and microstructural properties of alkali-activated fly ash geopolymers*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **181**(1-3): p. 35-42.
221. Sanz, M.C., *Nuevos materiales cementantes basados en la activación alcalina de cenizas volantes. Caracterización de geles NASH en función del contenido de sílice soluble. Efecto del Na₂SO₄*. 2007, Universidad Autónoma de Madrid.
222. Lee, W.K.W. and J.S.J. van Deventer, *The effects of inorganic salt contamination on the strength and durability of geopolymers*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002. **211**(2-3): p. 115-126.
223. Lee, W.K.W. and J.S.J. van Deventer, *Use of infrared spectroscopy to study geopolymerization of heterogeneous amorphous aluminosilicates*. LANGMUIR, 2003. **19**(21): p. 8726-8734.
224. Bakharev, T., *Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing*. Cement and Concrete Research, 2005. **35**(6): p. 1224-1232.
225. Swanepoel, J.C. and C.A. Strydom, *Utilisation of fly ash in a geopolymeric material*. Applied Geochemistry, 2002. **17**(8): p. 1143-1148.
226. De Jong, B. and G.E. Brown, *Polymerization of silicate and aluminate tetrahedra in glasses, melts, and aqueous solutions—I. Electronic structure of H₆Si₂O₇, H₆AlSiO₇ 1-, and H₆Al₂O₇ 2-*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1980. **44**(3): p. 491-511.