



**Centro De Investigación Científica De Yucatán, A.C**

**Posgrado en Materiales Poliméricos**

**“Elaboración y caracterización del desempeño mecánico de morteros a base de cementos híbridos de metacaolín y cemento Portland, empleando aglomerante PEVA”**

Tesis que presenta:

**DUNYANSED SARINE BORGES PALOMO**

En opción al título de:

**MAESTRA EN CIENCIAS**

**(MATERIALES POLIMÉRICOS)**

Mérida, Yucatán, México

Diciembre 2021.

*CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.  
POSGRADO EN CIENCIAS MATERIALES POLIMÉRICOS*



**RECONOCIMIENTO**

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de **Ing. Dunyansed Sarine Borges Palomo** titulado “**Elaboración y caracterización del desempeño mecánico de morteros a base de cementos híbridos de metacaolín y cemento Portland, empleando aglomerante PEVA**”, fue realizado en la Unidad de Materiales, línea de investigación en reciclado y procesamiento de materiales, del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., bajo la dirección del Dr. Carlos Rolando Rios Soberanis y codirección de Dr. Carlos Emilio Vinajera Reyna (FI-UADY), y el trabajo pertenece a la Maestría en Ciencias (Materiales Poliméricos) de este Centro.

**Atentamente**



---

**Dra. Cecilia Hernández Zepeda**  
**Directora de Docencia**

Mérida, Yucatán, México, a 19 de noviembre de 2021.

## DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de investigación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se registrarán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.



Firma: \_\_\_\_\_

Nombre: Dunyansed Sarine Borges Palomo

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el financiamiento otorgado durante mis estudios de maestría con número de beca 961351.

Al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., por permitirme usar sus instalaciones y equipos.

Al Dr. Carlos Rolando Ríos Soberanis, por darme la oportunidad de estar en su grupo de trabajo y apoyarme hasta el final de mi tesis.

Al Dr. Carlos Emilio Vinajera Reyna por su apoyo como Codirector en la elaboración de este trabajo.

Al Dr. Emilio Pérez Pacheco y al Dr. Raciél Javier Estrada León por su valiosa colaboración material, académica y científica aportada en esta investigación.

A los MCs. Roberto Anaya Ramírez y José Rodríguez Laviada por su valioso apoyo en la caracterización mecánica de los materiales ensayados, así como en la generación de la información obtenida.

A los técnicos del Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY) que colaboraron en la caracterización química de los materiales.

A los miembros del comité tutorial:

A mis padres por brindarme su apoyo incondicional en este camino y siempre tenderme la mano ante la adversidad.

A mis compañeras de la maestría por nunca negarme su ayuda.

# Índice

Índice.....	i
Índice de figuras .....	v
Índice de tablas .....	viii
Resumen .....	x
Abstract.....	xi
Introducción.....	1
1. Antecedentes.....	3
1.1 Geopolímero .....	3
1.1.1 Geopolimerización .....	4
1.1.2 Activación alcalina .....	5
1.1.3 Propiedades y aplicación de los geopolímeros.....	6
1.2 Puzolanas.....	7
1.3 Cemento.....	8
1.3.1 Aplicaciones .....	9
1.3.2 Composición del cemento .....	10
1.3.3 Proceso de hidratación.....	10
1.3.4 Relación agua/cemento.....	11
1.3.5 Clasificación de los cementos Portland.....	12
1.4 Metacaolín .....	13
1.4.1 El metacaolín como precursor de geopolímero .....	14
1.5 Comportamiento de las puzolanas en el cemento.....	16
1.5.1 Efecto del metacaolín como elemento puzolánico .....	17
1.6 Cementos híbridos .....	19
1.6.1 Proceso de geopolimerización cemento portland-metacaolín .....	21
justificación .....	25

Hipótesis .....	25
Objetivo general .....	25
Objetivos particulares .....	25
2. Materiales y métodos.....	27
2.1 Cemento Portland .....	27
2.2 Poli (etilen-vinil acetato) PEVA.....	28
2.3 Caolín .....	29
2.3.1 Proceso de calcinación del caolín .....	29
2.4 Caracterización química del caolín y metacaolín.....	30
2.4.1 FTIR .....	30
2.4.2 RAMAN .....	30
2.4.3 Distribución de tamaño de partícula.....	31
2.4.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	31
2.5 Preparación de probetas de morteros con cemento híbrido y peva .....	32
2.5.1 Granulometría del agregado fino.....	32
2.5.2 Solución hidróxido de sodio.....	32
2.5.3 Cemento-metacaolín.....	33
2.5.4 Llenado de moldes.....	34
2.6 Caracterización mecánica.....	35
2.6.1 Compresión.....	35
2.6.2 Flexión.....	37
2.6.3 Impacto.....	37
2.6.4 Prueba de emisión acústica (EA).....	38
2.7 Diseño experimental.....	39
3. Resultados.....	41

3.1 Comparación química del caolín y metacaolín .....	41
3.1.2 FTIR .....	41
3.1.3 RAMAN .....	43
3.1.4 Distribución de tamaño de partícula.....	47
3.1.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM) .....	52
3.2 Granulometría del agregado fino.....	53
3.3 Caracterización mecánica a compresión .....	54
3.3.1 Morteros curados a 7 y 14 días sin contenido de metacaolín. ....	56
3.3.2 Morteros curados a 7 días: MK (17.5 y 19.4%), CPO (82.5 y 81.6%) .....	58
3.3.3 Morteros curados a 14 días: MK (17.5 y 19.4%), CPO (82.5 y 81.6%) .....	59
3.3.4 Morteros curados a 7 días: MK (35%), CPO (65%) .....	60
3.3.5 Morteros curados a 14 días: MK (35%), CPO (65%) .....	61
3.3.6 Morteros curados a 7 días: MK (52.5% y 51.8%), CPO (47.5% o 48.2%).....	63
3.3.7 Morteros curados a 14 días: MK (52.5% y 51.8%), CPO (47.5% o 48.2%)...	64
3.3.8 Morteros curados a 7 días: MK (70%), CPO (30%) .....	66
3.3.9 Morteros curados a 14 días: MK (70%), CPO (30%) .....	67
3.4 tipos de falla a compresión .....	68
3.4.1 Morteros curados a 7 y 14 días sin contenido de metacaolín. ....	69
3.4.2 Morteros curados a 7 y 14 días: MK (17.5 y 19.4%), CPO (82.5 y 81.6%) ...	70
3.4.3 Morteros curados a 7 y 14 días: MK (35%), CPO (65%) .....	71
3.4.4 Morteros curados a 7 y 14 días: MK (52.5% y 51.8%), CPO (47.5% o 48.2%)	72
3.4.5 Morteros curados a 7 y 14 días: MK (70%), CPO (30%) .....	72
3.5 Caracterización mecánica a flexión.....	73
3.6 Caracterización mecánica por impacto.....	78
3.8 Caracterización ftir de morteros .....	81
3.9 Caracterización drx de morteros.....	83
3.10 Diseño experimental para compresión .....	85
3.11 Diseño experimental para flexión.....	88

Conclusiones..... 90

Referencias bibliográficas ..... 91

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Estructura del caolín .....	13
Figura 1.2. Estructura del geopolímero .....	16
Figura 1.3. (a) estructura del gel CSH. (b) estructura del gel NASH. García L. et al [37]. .....	21
Figura 2.1. Esquema general del proceso experimental.....	27
Figura 2.2 . Estructura del PEVA donde m corresponde al etileno y n al segmento vinil-acetato. .....	28
Figura 2.3. Proceso de calcinación del caolín. ....	29
Figura 2.4. Análisis FTIR mediante la técnica de ATR. ....	30
Figura 2.5. Equipo Renishaw Invia Raman Microscope.....	30
Figura 2.6. Analizador de distribución de tamaño de partículas (Coulter LS 100Q).....	31
Figura 2.7. Elaboración de muestras y caracterización mediante el empleo del equipo JEOL modelo JSM-6360LV SEM.....	31
Figura 2.8. Tamizado y cribado del polvo fino .....	32
Figura 2.9. Elaboración de la solución activadora. ....	32
Figura 2.10. Homogenización del polvo fino, PEVA y los materiales cementantes. ....	33
Figura 2.11. Vertimiento de la solución de NaOH con una concentración de 10 M para la elaboración de la mezcla. ....	33
Figura 2.12. Elaboración de probetas cilíndricas para pruebas a compresión. ....	34
Figura 2.13. Elaboración de probetas prismáticas para pruebas a flexión e impacto. ....	34
Figura 2.14. Esquema-resumen de la elaboración de las probetas a 7 y 14 días.....	35
Figura 2.15. Esquema de las muestras del mortero a compresión. ....	36
Figura 2.16. Vista frontal de los morteros (Luz: $160 \pm 1$ mm, Canto: $40 \pm 1$ mm). ....	37
Figura 2.17. Esquema de las muestras de mortero experimental a Impacto Izod. ....	38
Figura 2.18. Aplicación de la prueba de Emisión Acústica. ....	39
Figura 3.1. Espectro FTIR del caolín reactivo. ....	42

Figura 3.2. Espectro FTIR del caolín calcinado (metacaolín).....	42
Figura 3.3. Comparación del espectro de los espectros del caolín y metacaolín obtenido en la calcinación a 750°C durante 2 horas. ....	43
Figura 3.4. Espectro Raman del caolín y sus bandas representativas. ....	44
Figura 3.5. Bandas representativas (387, 463, 538, 634, 810 y 1355 cm <sup>-1</sup> ) del caolín sometido a un proceso de calcinación a 750°C, en el que se presentan bandas que pertenecen al metacaolín y al proceso de deshidroxilación. ....	46
Figura 3.6. Espectros Raman del caolín y del metacaolín. ....	47
Figura 3.7. Distribución de partícula del caolín [51]. ....	50
Figura 3.8. Volumen acumulado vs diámetro de partículas. ....	50
Figura 3.9. Gráfica de volumen acumulado, incremento de volumen vs diámetro de partículas del metacaolín. ....	51
Figura 3.10. Observación mediante SEM de cambios en la estructura del caolín al estar sometida a diferentes temperaturas durante dos horas [54]. ....	52
Figura 3.11. SEM de la arcilla en donde a) caolín previo a la calcinación, b) caolín sometido a temperatura de 700°C durante 5 horas [56]. ....	53
Figura 3.12. SEM obtenido del caolín empleado en esta investigación, donde a) previo a la calcinación y b) material sometido a calcinación a 750°C durante 2 horas. ....	53
Figura 3.13. Gráficas de probetas a 7 y 14 días, sin contenido de metacaolín. ....	57
Figura 3.14. Gráficas de probetas a 7 días con porcentaje de 17.125 y 17.5% de MK y 82.5 y 82.875% CPO. Variación del porcentaje PEVA del 0.75 y 2.25% respectivamente. ....	58
Figura 3.15. Gráficas de probetas a 14 días con porcentaje de 17.125 y 17.5% de MK y 82.5 y 82.875% CPO. Variación del porcentaje PEVA del 0.75 y 2.25% respectivamente. ....	59
Figura 3.16. Gráficas de probetas a 7 días con porcentaje del 35% de MK y 65% CPO. Variación del porcentaje PEVA del 0, 1.5 y 3% respectivamente. ....	61
Figura 3.17. Gráficas de probetas a 14 días con porcentaje del 35% de MK y 65% CPO. Variación del porcentaje PEVA del 0, 1.5 y 3% respectivamente. ....	62

Figura 3.18. Gráficas de probetas a 7 días con porcentaje de MK del 52.5% y 51.8% con 47.5% o 48.2% de CPO respectivamente. Variación del porcentaje PEVA del 0.75 y 2.25% respectivamente.....	64
Figura 3.19. Gráficas de probetas a 14 días con porcentaje de MK del 52.5% y 51.75% con 47.5% o 48.25% de CPO respectivamente. Variación del porcentaje PEVA del 0.75 y 2.25% respectivamente.....	65
Figura 3.20. Gráficas de probetas a 7 días con porcentaje del 70% de MK y 30% CPO y Variación del porcentaje PEVA del 0, 1.5 y 3% respectivamente.....	66
Figura 3.21. Gráficas de probetas a 14 días con porcentaje del 70% de MK y 30% CP. Variación del porcentaje PEVA del 0, 1.5 y 3% respectivamente.....	67
Figura 3.22. Fractura de cilindros de concreto típicos en pruebas a compresión. a) Falla por tensión, b) Confinamiento de fuerzas y falla por tensión inferior c) confinamiento en ambos lados. ....	68
Figura 3.23. Falla por tensión y falla por cortante, en formulaciones M-3 Y M-10 a 7 y 14 días de curado.....	69
Figura 3.24. Falla por tensión en el material originada por los esfuerzos a compresión en probetas M-5 y M-7 con tiempos de curado a 7 y 14 días.....	70
Figura 3.25. Falla por tensión y cortante en el material originada por los esfuerzos a compresión en las muestras M-9, M-12 y M-13 en tiempos de curado a 7 y a 14 días.....	71
Figura 3.26. Falla por tensión y cortante en el material originada por los esfuerzos a compresión en probetas M-6 y M-8 en tiempos de curado a 7 y a 14 días.....	72
Figura 3.27. Falla por tensión y falla por cortante ocasionadas por la fuerza de compresión aplicada en probetas M-2, M-4 y M-11 en tiempos de curado a 7 y 14 días.....	73
Figura 3.28. Gráficas esfuerzo-deformación de las probetas con tiempos de curado de 7 días....	75
Figura 3.29. Gráficas esfuerzo-deformación de las probetas con tiempos de curado de 14 días..	76
Figura 3.30. Fractura originada en la zona de aplicación de la fuerza.....	77
Figura 3.31. Prueba de impacto en probetas con tiempos de curado de 7 días.....	79
Figura 3.32. Prueba de impacto en probetas con tiempos de curado de 14 días.....	79
Figura 3.33. Análisis ATR-FTIR de morteros activados alcalinamente con NaOH, en el primer caso sin MK y el segundo caso con el 70% de MK. Comparación con un mortero simple (TESTIGO).....	83

Figura 3.34. Difractograma de las muestras TESTIGO, M-10 y M-2, las cuales contienen 100% CPO hidratado con agua, 100% de CPO con activación alcalina y 70% MK mezclado con 30% CPO activado alcalinamente, respectivamente. (c= calcinita, e= etringita, m= mullita, q= cuarzo y A= alita.)..... 84

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Dependencia en la proporción molar Si/Al de la estructura del geopolímero y su área de aplicación.....	6
Tabla 1.2. Composición química de materiales puzolánicos [21].....	8
Tabla 1.3. Variación de resistencias típicas para relaciones agua-cemento de concreto de cemento portland.....	12
Tabla 1.4. Condiciones de preparación de las pastas realizadas por Fernández et al [30].....	23
Tabla 2.1. Relación de formulaciones siguiendo el diseño de superficie de respuesta.....	40
Tabla 2.2. Relación de formulaciones empleadas en la prueba de flexión. ....	40
Tabla 3.1. Comparación de las bandas teóricas de los autores mencionados anteriormente con las obtenidas en la caracterización de caolín empleado.....	45
Tabla 3.2. Diámetros de los diferentes tipos de suelos dadas por las normas UNE y ASTM. ....	48
Tabla 3.3. Tamaño de partícula en porcentaje [49].....	48
Tabla 3.4. Análisis del caolín y cuarzo mediante la técnica de difracción de láser sin previa preparación de muestra. En la que D10, D50, D90 Y D <sub>v</sub> representan al 10, 50, 90 y al promedio de porcentaje de diámetro de partículas respectivamente [50] .....	49
Tabla 3.5. Cálculo del módulo de finura del polvo fino. ....	54
Tabla 3.6. Resultados de la caracterización mecánica a 14 y 7 días .....	55
Tabla 3.7. Tipos de morteros propuestos por la norma ASTM C 270 (M= alta resistencia, empleados en edificios. S= Moderada resistencia, empleados en muros de carga. N= Cemento de uso generalizado en mamposterías a nivel del suelo. O= Uso generalizado no estructural) [58].	55
Tabla 3.8. Resultados de la prueba de flexión con tiempo de curado de 7 y 14 días.....	74
Tabla 3.9. Formulaciones sometidas a la prueba de impacto.....	78
Tabla 3.10. Velocidad de onda y porcentajes de materiales empleados en las formulaciones a compresión .....	81

Tabla 3.11. Velocidad de onda y porcentajes de materiales empleados en las formulaciones a flexión.....	81
Tabla 3.12. Variables de respuesta correspondientes a 7 y 14 días de curado.....	85
Tabla 3.13. Factores experimentales que varían a 7 y 14 días de curado. ....	85
Tabla 3.14. Factores establecidos y óptimos.....	86
Tabla 3.15. Valores de respuesta y Óptimos.....	86
Tabla 3.16. Matriz de correlación. ....	87
Tabla 3.17. Niveles y valores del diseño factorial. ....	88
Tabla 3.18. Variable dependiente analizada (Esfuerzo, $\sigma$ ).....	88
Tabla 3.19. Variable dependiente analizada (Módulo elástico, $E$ ).....	88
Tabla 3.20. Media de cuadrados mínimo, ajuste para comparación múltiple Tukey. (Esfuerzo, $\sigma$ ). .....	89
Tabla 3.21. Media de cuadrados mínimo, ajuste para comparación múltiple Tukey. (Módulo elástico, $E$ ).....	89

## RESUMEN

La industria cementera tiene una producción de CO<sub>2</sub> en porcentajes significativamente altos, además el concreto es uno de los productos más contaminantes a nivel global. Con base esto, se han realizado investigaciones previas respecto a la producción de material geopolimérico similar al cemento Portland el cual la emisión de CO<sub>2</sub> es mucho menor. Sin embargo, la sustitución parcial o total del cemento Portland con el producto geopolimérico tendrá variación en las propiedades mecánicas del producto final. Materiales y métodos: Se empleó el caolín para su previa calcinación y obtención del metacaolín a temperaturas de 750°C proceso con duración de dos horas, además del empleo del cemento Portland ordinario tipo 1, polvo de piedra y aglomerante PEVA adquirido como VAE. Como activador alcalino se empleó el NaOH a razón de 10 moles en agua destilada. Los porcentajes que variaron para comparar las propiedades mecánicas son las del metacaolín con respecto al cemento Portland, además de la adición del polímero con respecto al porcentaje total del material cementante para el caso de la caracterización mecánica a compresión, por otro lado, en las pruebas de flexión e impacto el valor de PEVA fue constante. Las cantidades que se mantienen constantes en la elaboración de las probetas fueron el agua y la relación cemento-polvo de piedra de 1:4. Las probetas que se elaboraron, se curaron en agua saturada con cal empleando 3 g por litro, en un periodo de tiempo de 7 y 14 días con el objetivo de observar la variación en las propiedades mecánicas. Se realizó el estudio de tres probetas representativas en el FTIR y DRX para observar la estructura química formada. La caracterización mecánica se llevó a cabo en la Maquina Universal de pruebas Shimadzu, en la que se miden las resistencias a compresión y flexión de las probetas, adicionando la técnica no destructiva de emisión acústica. Resultados y Conclusiones: Se realizó la caracterización de la microestructura (FTIR, Raman, DTP y SEM) del caolín con respecto al material calcinado para observar si hubo un cambio en la estructura inicial y determinar si se obtuvo de producto final el metacaolín. Con estas caracterizaciones previas se concluye la obtención del metacaolín para su uso como material en el cemento híbrido con activación alcalina de NaOH. Las gráficas obtenidas en la caracterización mecánica, exhibieron un incremento de la resistencia tanto en compresión, flexión e impacto en tiempos de curado de 7 días, mientras que, para las probetas curadas a 14 días no se observó un cambio significativo en el incremento de la resistencia mecánica de dichas pruebas.

## ABSTRACT

The cement industry produces a significantly high percentage of CO<sub>2</sub>, and concrete is one of the most polluting products globally. Based on this, previous research has been carried out regarding the production of geopolymeric material similar to Portland cement, which has a much lower CO<sub>2</sub> emission. However, the partial or total substitution of Portland cement with the geopolymeric product will have a variation in the mechanical properties of the final product. Materials and methods: Kaolin was used for calcination to obtain metakaolin at temperatures of 750°C, a process lasting two hours, in addition to the use of ordinary Portland cement type 1, stone powder and PEVA binder purchased as VAE. NaOH at 10 moles in distilled water was used as an alkaline activator. The percentages that varied to compare the mechanical properties are those of metakaolin with respect to Portland cement, in addition to the addition of the polymer with respect to the total percentage of the cementitious material for the case of mechanical characterization in compression, on the other hand, in the flexural and impact tests the value of PEVA was constant. The quantities that remained constant in the preparation of the specimens were water and the cement-stone powder ratio of 1:4. The specimens were cured in water saturated with lime using 3 g per liter, in a period of time of 7 and 14 days with the objective of observing the variation in the mechanical properties. Three representative specimens were studied in FTIR and XRD to observe the chemical structure formed. The mechanical characterization was carried out in the Shimadzu Universal Testing Machine, in which the compressive and flexural strengths of the specimens are measured, adding the non-destructive technique of acoustic emission. Results and Conclusions: The characterization of the microstructure (FTIR, Raman, DTP and SEM) of the kaolin with respect to the calcined material was carried out to observe if there was a change in the initial structure and to determine if metakaolin was obtained as the final product. With these previous characterizations, the obtaining of metakaolin for use as a material in the hybrid cement with alkaline NaOH activation is concluded. The graphs obtained in the mechanical characterization showed an increase in compressive, flexural and impact strength at 7-day curing times, while for the specimens cured at 14 days there was no significant change in the increase of mechanical strength in these tests.

## INTRODUCCIÓN

El concreto de cemento Portland es el principal material de ingeniería utilizado en la industria de la construcción. Desde la antigüedad, las mezclas que contienen agua, agregados y compuestos aglomerantes han sido empleadas en la edificación de estructuras, que resisten, incluso después de miles de años, a acciones intempéricas diversas. La elevada resistencia mecánica, junto a factores como costo relativamente bajo, versatilidad de formas y rapidez en la construcción, garantiza el uso del concreto en aplicaciones diversificadas, como edificaciones, puentes, viaductos, túneles, represas y pavimentos [1]. Hay, sin embargo, un desafío a ser enfrentado por la industria del concreto en los días actuales, que consiste en la búsqueda de materiales alternativos al concreto convencional, tales como residuos industriales y algunas adiciones minerales, con el objetivo de disminuir el consumo de cemento Portland, desarrollando proyectos enfocados a reducir los impactos ambientales, tema que ha sido objeto de investigación frecuente en los últimos años.

En el marco de la demanda de estos nuevos materiales sostenibles que poseen igual o mayor estabilidad y durabilidad que los tradicionalmente usados, surgen los cementos geopoliméricos, también llamados Geopolímeros o Polímeros inorgánicos [2,3]. Los geopolímeros son aglutinantes obtenidos mediante la activación alcalina de materiales silicoaluminosos, pudiendo ser estas fuentes, minerales naturales, residuos industriales y otros materiales con características puzolánicas. Los geopolímeros se presentan como materiales superiores de excelentes propiedades físicas y mecánicas, como son su durabilidad superior, resistencia al ataque de ácidos, elevada resistencia mecánica inicial y estabilidad térmica[4–6]. En las últimas décadas, los geopolímeros han sido considerados como una nueva alternativa para sustituir el uso de cemento Portland (CP) en varias aplicaciones, debido a su elevada resistencia mecánica, durabilidad mejorada y bajas emisiones de CO<sub>2</sub> [5, 7]. La producción de materias primas para la elaboración de geopolímeros requiere un bajo nivel de consumo de energía, lo que promueve una menor liberación de gases de efecto invernadero, principalmente CO<sub>2</sub>. De hecho, se considera que la emisión de CO<sub>2</sub> puede ser hasta un 60% menor que la generada durante la producción de un volumen similar de cemento Portland común [8].

Por sus propiedades tipo cerámica, se ha demostrado que los geopolímeros poseen buena capacidad resistente inclusive a altas temperaturas [8, 9]. Debido a esto es probable que, en un futuro próximo, estos materiales puedan colocarse en una posición competitiva, en comparación con el cemento Portland, especialmente para la construcción de infraestructura, con un alto riesgo al fuego, como túneles, puentes, viviendas y edificios de gran altura [10].

El Metacaolín es una de las materias primas más utilizadas en la producción de geopolímeros, una vez que con la transformación del caolín en Metacaolín el material resultante se torna una puzolana mucho más reactiva. El hecho de que este precursor sea producido y comercializado por varias empresas en México facilitaría la producción de los geopolímeros para desenvolver este estudio.

Por otra parte, al adicionar las nanopartículas generalmente se mejoran las propiedades reológicas y mecánicas de los cementos y hormigones, ya que las partículas que tienen tamaños de diámetro más pequeño tienen mayor reactividad al tener mayor superficie de contacto, lo que incrementa su efectividad, estabilidad y propiedades.

En la industria de la construcción, se están llevando a cabo investigaciones exhaustivas para mejorar el rendimiento de varios materiales de construcción y el desarrollo de concreto duradero y sostenible es uno de ellos, lo anterior ha llevado a los investigadores a estudiar diferentes estructuras antiguas, como por ejemplo las pirámides de Egipto y como estos han durado tanto tiempo [11].

# 1. ANTECEDENTES

## 1.1 GEOPOLIMERO

Los 'geopolímeros' también se han descrito en la literatura académica como 'polímeros minerales', 'polímeros inorgánicos', 'vidrios de polímeros inorgánicos', 'cerámica con enlaces alcalinos', 'material de cenizas alcalinas', 'cementos para suelos', 'hidrocerámica' y una variedad de otros nombres. El término geopolímero fue acuñado por el científico e ingeniero francés el Prof. Joseph Davidovits y aplicado a toda clase de material sólido sintetizado por la reacción de un aluminosilicato en polvo con una solución alcalina. Los geopolímeros son materiales poliméricos derivados de la geosíntesis. Este material fue desarrollado originalmente como una alternativa para resistir al fuego funcionando como un polímero orgánico termoendurecible, pero probablemente más apropiadamente referido como un ejemplo de lo que se denomina ampliamente un "polímero inorgánico".

Sin embargo, la aplicación principal para aglutinantes de geopolímeros se ha desplazado a usos en la construcción. Wastiels [12] menciona que es posible generar geopolímeros confiables y de alto rendimiento mediante la activación alcalina de las cenizas volantes, un subproducto de la construcción.

Purdon [13] demostró por primera vez la síntesis de materiales de construcción por activación alcalina de precursores sólidos de cemento que no era portland (generalmente escorias metalúrgicas con alto contenido de calcio). Richardson et al [14], Wang y Scrivener [15] señalan que la activación alcalina de las escorias produce un gel fundamentalmente a base de hidrato de silicato de calcio, con silicio presente principalmente en cadenas unidimensionales y alguna sustitución de Al por Si y Mg por Ca; Duxson et al [9] indica que el gel de geopolímero es una estructura de aluminosilicato alcalino tridimensional.

Probablemente los documentos más valiosos que resumen el trabajo a lo largo de la década de 1980 son las actas de la conferencia celebrada en Francia en 1988 (Davidovits y Orlinski), y un documento de revisión escrito por Davidovits [2].

Poco después de esto, Palomo y Glasser publicaron el primer estudio científico detallado de geopolímeros de metacaolín, seguido poco después por una serie extremadamente valiosa de tres partes de Rahier et al. Estos documentos sentaron las bases para un estudio más amplio y profundo de los geopolímeros de metacaolín en la década siguiente, en particular el trabajo de grupos en España como de Granizo y Blanco, Alonso y Palomo en 2001; en Nueva Zelanda Barbosa y MacKenzie; Alemania Kaps y Buchwald en 2002 y en Australia Yip y van Deventer, Perera, Steveson y Sagoe-Crentsil [2].

Las actas de las conferencias de Geopolímeros celebradas en 1999 Davidovits et al., también proporcionan información valiosa sobre los desarrollos técnicos en el campo y el crecimiento mundial en la investigación de geopolímeros durante este período.

También es necesario tener en cuenta que se han propuesto varias teorías que intentan vincular aspectos de la tecnología de geopolimerización con la construcción de estructuras antiguas, especialmente las pirámides de Egipto Davidovits [11], Barsoum et al [16]. Si bien la veracidad de tales argumentos aún se encuentra bajo un debate bastante intenso en algunos círculos, está claro que, si las Pirámides se construyeron o no como bloques de piedra sintética, la química involucrada en tal fabricación habría estado formada por los sistemas álcali de aluminosilicatos activados que hoy se describen como geopolímeros [16].

### **1.1.1 GEOPOLIMERIZACIÓN**

Es el término utilizado para hacer referencia a la reacción química que se produce al mezclar aluminosilicatos con activadores alcalinos concentrados, comúnmente hidróxidos y/o silicatos alcalinos, con lo cual se obtiene una nueva red molecular polimérica formando materiales denominados geopolímeros [17].

La geopolimerización de óxidos de aluminosilicato con silicatos de metales alcalinos en condiciones fuertemente alcalinas puede considerarse como resultado de la policondensación de monómeros todavía hipotéticos (precursores de geopolímeros) que proporcionan la unidad estructural básica de la estructura macromolecular. La solución de silicato alcalino logra la disolución de Si y Al a partir de los materiales iniciales de Si-Al y mejora la formación de precursores de geopolímeros.

El tiempo de reacción es muy corto y el resultado obtenido es que de la estructura amorfa del material silicoaluminoso pasa a un estado semicristalino tridimensional dependiendo de la temperatura de condensación.

Por ende, los materiales activados alcalinamente o geopolímeros (aunque también se les denomina cementos alcalinos, entre otras nomenclaturas mencionadas) son materiales conglomerantes formados como resultado de un ataque alcalino sobre un material de naturaleza silicoaluminosa, que puede ser amorfo o vítreo, de origen natural o también un subproducto industrial. Cabe mencionar que este polímero a base de silicoaluminatos el término polisialatos es sugerido, en donde sialato es una abreviación para silicon-oxi-aluminato.

La ecuación empírica propuesta para los polisialatos es:



Donde:

*M* es un catión el cual puede ser potasio, sodio o calcio.

*n* es el grado de policondensación.

*z* es 1, 2, 3 o  $\gg 3$ , indicando la proporción Si/Al en la unidad básica del silicoaluminato en el polisialato.

El término polisialato fue uno de los primeros términos que se conocieron antes que el término geopolímero [18].

### 1.1.2 ACTIVACIÓN ALCALINA

Los precursores que se utilizan en la preparación de geopolímero o de los cementos activados alcalinamente son las cenizas volantes procedentes de la combustión de carbón (pobres en calcio) escorias vítreas de alto horno (componentes ricos en calcio) y arcillas activadas térmicamente siendo el metacaolín el más utilizado.

Generalmente los hidróxidos alcalinos son los que se utilizan como activador de los geopolímeros teniendo como productos químicos más empleados NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O•nSi<sub>2</sub> y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. De igual forma se han utilizado compuestos de potasio, sin embargo, es muy limitada la práctica con estos compuestos debido a su disponibilidad y costo. Los compuestos de sodio y potasio tienen propiedades muy similares. Los activadores mencionados anteriormente se pueden emplear en forma líquida y sólida. Cuando se usa en estado sólido se suele preparar cementos incorporando agua como líquido de amasado [19].

### 1.1.3 PROPIEDADES Y APLICACIÓN DE LOS GEOPOLIMEROS

La relación molar Si/Al en las estructuras geopoliméricas determina esencialmente las propiedades y, por lo tanto, los campos de aplicación de los geopolímeros.

Dependiendo de la relación Si/Al, es posible obtener productos con diferentes características y, en consecuencia, para diferentes aplicaciones industriales [2], como se resumen en la Tabla 1.1. Excepto por la relación molar Si/Al, propiedades y aplicaciones de geopolímeros también se deciden las condiciones de curado, fraguado y endurecimiento de las matrices producidas.

**Tabla 1.1** Dependencia en la proporción molar Si/Al de la estructura del geopolímero y su área de aplicación

Proporción Si /Al	Carácter polimérico	Aplicaciones	
		Bajo nivel tecnológico	Alto nivel tecnológico
Si:Al= 1:1	Red tridimensional	Losa	
		Cerámicos	
		Protección contra el fuego	
Si:Al= 2:1		Cementos	
		Concretos	
		Manejo de desperdicios radioactivos y tóxicos	
Si:AL= 3:1	2D Entrecruzamiento	Equipo de fundición	Herramientas para aeronáutica
Si:Al > 3:1		Compuestos de fibra de vidrio resistentes al fuego	Compuestos resistentes al calor
2:1 < Si:Al > 35:1		Protección al fuego	Compuestos de fibra de vidrio resistentes al calor y fuego

Los geopolímeros son excepcionalmente resistentes al fuego, calor, son endotérmicos y resistentes a los ácidos, también exhiben de manera temprana una alta fuerza a la compresión, importante tenacidad de fractura, durabilidad a largo plazo, ligera expansión térmica, aparente porosidad o nano-porosidad, resistencia a la congelación y descongelación.

Los geopolímeros tienen una amplia aplicación en la industria para producir satisfactoriamente cementos, concretos, aglutinantes y compuestos utilizados en materiales de construcción y construcción de carreteras.

Además, son materiales prometedores para aplicaciones medioambientales relacionadas con la gestión de residuos tóxicos y radiactivos y para aplicaciones de alta tecnología relacionadas con los sectores microelectrónico, cerámica avanzada, metalurgia e industria aeronáutica. Aunque algunos factores que rigen la formación de geopolímeros aún no se comprenden completamente, las propiedades físicas, químicas y mecánicas de estos materiales indican que ofrecen opciones atractivas para una amplia gama de aplicaciones industriales [2].

## **1.2 PUZOLANAS**

Son productos naturales o artificiales, silíceos o sílicoaluminosos que en sí mismos poseen poca o ninguna propiedad aglomerante ni de actividad hidráulica, pero finamente molidas, a temperaturas ordinarias y en presencia de agua reaccionan químicamente con el hidróxido de calcio formando compuestos que sí tienen propiedades aglomerantes e hidráulicas.

Las puzolanas pueden clasificarse según su origen en puzolanas naturales y puzolanas artificiales. Entre las primeras se encuentran las Cenizas volcánicas, tobas volcánicas, zeolitas, tierras de diatomeas (diatomitas). Entre las segundas se destacan las cenizas volantes, arcillas activadas térmicamente, microsílíce (humo de sílice), cenizas de cáscara de arroz y escoria de Alto Horno o de fundición [1, 20].

Las Puzolanas Artificiales son generalmente subproductos industriales y materiales tratados térmicamente, tales como el caolín; el cual no presenta ningún tipo de actividad puzolánica hasta el momento en que se destruye o se transforma su estructura cristalina mediante un tratamiento térmico a temperaturas entre 500 y 600°C, cuando se produce la calcinación del material [21].

**Tabla 1.2.** Composición química de materiales puzolánicos [21].

<b>MATERIAL</b>	<b>INTERVALO SiO<sub>2</sub>%</b>	<b>INTERVALO AlO<sub>3</sub>%</b>	<b>INTERVALO Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>%</b>	<b>INTERVALO CaO%</b>
Metacaolín	49.55 - 73.53	23.11 - 45.29	0.57 - 4.32	0.00 - 2.71
Humo de Silice	96.00	0.30	0.20	0.03
Polvo de Perlita	76.89	10.51	2.48	12
Escorias de Alto Horno	32.71	15.75	1.38	42.11
Cenizas Volantes	49.80 - 53.36	26.40 - 26.99	4.94 - 9.30	0.00 - 1.40
Cemento Blanco	15.60 - 22.90	4.14 - 4.89	0.21 - 0.29	67.40 - 74.10
Cemento Gris	19.50 - 28.00	1.52 - 9.47	1.75 - 4.11	51.20 - 65.60

### **1.3 CEMENTO**

Cemento, en general, sustancias adhesivas de todo tipo, pero, en un sentido más estricto, los materiales aglutinantes utilizados en la construcción y la construcción de ingeniería civil. Los cementos de este tipo son polvos finamente molidos que, cuando se mezclan con agua, se convierten en una masa dura. El fraguado y el endurecimiento son el resultado de la hidratación, que es una combinación química de los compuestos de cemento con agua que produce cristales submicroscópicos o un material similar a un gel con un área de superficie alta. Debido a sus propiedades hidratantes, los cementos de construcción, que incluso se fraguarán y endurecerán bajo el agua, a menudo se denominan cementos hidráulicos. El más importante de estos es el cemento portland.

Es un conglomerante hidráulico, esto quiere decir que es un material inorgánico finamente dividido que, amasado con agua, forma una pasta que fragua y endurece debido a reacciones y procesos de hidratación y una vez endurecido conserva una cierta resistencia y estabilidad [22].

El proceso para generar el cemento portland consiste en:

- *Extracción y trituración.* Una vez se extraen las materias primas (calizas y arcillas) de la cantera, se transportan a la planta y se trituran.
- *Prehomogenización:* Una banda transporta el material; éste es analizado por un equipo de rayos gamma; luego pasa al patio de prehomogenización
- *Almacenado y dosificación:* El material es almacenado para recibir minerales de hierro y caliza correctiva alta; se dosifica dependiendo de qué tipo de cemento se necesita.
- *Molienda:* En el molino de crudo se pulveriza el material (harina), luego pasa al silo de homogenización.
- *Fabricación de clínker:* Con altas temperaturas, la harina se transforma en clínker (especie de piedra pequeña cristalizada, redonda, gris, enfriada con rapidez). Se aprovecha para coprocesar residuos industriales.
- *Premolienda:* Tras ser almacenado, el clínker pasa por un molino de rodillos.
- *Molienda:* El clínker se muele con yeso, lo que determina el tipo de cemento [23].

### 1.3.1 APLICACIONES

Los cementos se pueden usar solos (es decir, “limpios” como materiales de lechada), pero el uso normal es en mortero y concreto en el que el cemento se mezcla con material inerte conocido como agregado. El mortero es cemento mezclado con arena o piedra triturada que debe tener menos de aproximadamente 5 mm (3/16 pulgada) De tamaño. El concreto es una mezcla de cemento, arena u otro agregado fino, y un agregado grueso que para la mayoría de los propósitos tiene un tamaño de hasta 19 a 25 mm (3/4 a 1 pulgada), pero el agregado grueso también puede ser tan grande como 150 mm (6 pulgadas) cuando el hormigón se coloca en grandes masas como las presas. Los morteros se usan para unir ladrillos, bloques y piedras en paredes o como representaciones de superficies. El concreto se usa para una gran variedad de propósitos de construcción. Las mezclas de tierra y cemento portland se utilizan como base para carreteras. El cemento Portland también se utiliza en la fabricación de ladrillos, tejas, tejas, tuberías, vigas, amarres de ferrocarril y diversos productos extruidos. Los productos se prefabrican en fábricas y se entregan listos para su instalación [24].

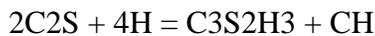
### 1.3.2 COMPOSICIÓN DEL CEMENTO

El cemento Portland está compuesto por cuatro compuestos principales: silicato tricálcico ( $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ), silicato dicálcico ( $2\text{Ca}\cdot\text{SiO}_2$ ), aluminato tricálcico ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y una aluminoferrita tetracálcica ( $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). En una notación abreviada que difiere de los símbolos atómicos normales, estos compuestos se designan como C3S, C2S, C3A y C4AF, donde C representa óxido de calcio (cal), S para sílice, A para alúmina y F para óxido de hierro. Pequeñas cantidades de cal sin combinar y magnesia también están presentes, junto con álcalis y pequeñas cantidades de otros elementos.

$3\text{CaO SiO}_2$  (alita entre el 50-60%),  $2\text{CaO SiO}_2$  (Belita entre el 20-25%),  $3\text{CaO Al}_2\text{O}_3$  (5-10%) y  $4\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \text{Fe}_2\text{O}_3$  (Fase ferrítica) [23].

### 1.3.3 PROCESO DE HIDRATACIÓN

Los componentes hidráulicos más importantes son los silicatos de calcio, C2S y C3S. Al mezclar con agua, los silicatos de calcio reaccionan con las moléculas de agua para formar hidrato de silicato de calcio ( $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) e hidróxido de calcio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Estos compuestos reciben las anotaciones abreviadas CSH (representadas por la fórmula promedio  $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$ ) y CH respectivamente, y la reacción de hidratación puede representarse de manera cruda mediante las siguientes reacciones:



Durante la etapa inicial de hidratación, los compuestos originales se disuelven y la disolución de sus enlaces químicos genera una cantidad significativa de calor. Entonces, la hidratación se detiene. Este período inactivo o inactivo es extremadamente importante en la colocación del hormigón. Sin un período de inactividad no habría camiones de cemento; el vertido tendría que hacerse inmediatamente después de mezclar.

Después del período de inactividad (que puede durar varias horas), el cemento comienza a endurecerse, a medida que se producen CH y CSH. Este es el material cementoso que une el cemento y el concreto.

A medida que avanza la hidratación, el agua y el cemento se consumen continuamente. Afortunadamente, los productos CSH y CH ocupan casi el mismo volumen que el cemento y el agua originales; el volumen se conserva aproximadamente y la contracción es manejable. Aunque las fórmulas anteriores tratan a CSH como una estequiometría específica, con la fórmula  $C_3S_2H_3$ , en absoluto forma una estructura ordenada de composición uniforme. CSH es en realidad un gel amorfo con una estequiometría muy variable. La relación de C a S, por ejemplo, puede variar de 1:1 a 2:1, según el diseño de la mezcla y las condiciones de curado [24].

### **1.3.4 RELACIÓN AGUA/CEMENTO**

En esta relación agua/cemento, la importancia del agua resulta de gran magnitud, ya que ella y su relación con el cemento están altamente ligados a una gran cantidad de propiedades del material final que se obtendrá, en donde usualmente conforme más agua se adicione, aumenta la fluidez de la mezcla y, por lo tanto, su trabajabilidad y plasticidad, lo cual presenta grandes beneficios para la mano de obra; no obstante, también comienza a disminuir la resistencia debido al mayor volumen de espacios creados por el agua libre. El cemento portland endurece al reaccionar con agua, por las denominadas reacciones de hibridación.

El silicato dicálcico y el tricálcico constituyen aproximadamente un 75% en peso del cemento portland, y cuando estos componentes reaccionan con el agua durante el proceso de endurecimiento del cemento, producen como principal producto de hidratación el silicato tricálcico hidratado. Por hidratación del silicato tricálcico y el silicato dicálcico se produce también hidróxido cálcico, que es un material cristalino. De igual manera el curado es muy importante, ya que, si este proceso se hace mal, se podría perder hasta el 30% de la resistencia esperada; por eso, lo recomendable sería hacerlo por 28 días. Cabe resaltar que la resistencia que se le especifica al concreto, aproximadamente el 70%, se genera en los primeros siete días. A los 14 días, la resistencia ha logrado llegar al 85% de lo que se espera en 28 días [23].

**Tabla 1.3.** Variación de resistencias típicas para relaciones agua-cemento de concreto de cemento portland

RESISTENCIA A LA COMPRESION A LOS 28 DIAS (f'cr) (kg/cm <sup>2</sup> )	RELACION AGUA/CEMENTO DE DISEÑO EN PESO	
	CONCRETO SIN AIRE INCORPORADO	CONCRETO CON AIRE INCORPORADO
450	0.38	---
400	0.43	---
350	0.48	0.40
300	0.55	0.46
250	0.62	0.53
200	0.70	0.61
150	0.80	0.71

### 1.3.5 CLASIFICACIÓN DE LOS CEMENTOS PORTLAND

La Sociedad Estadounidense para Pruebas y Materiales (ASTM) estandariza cinco tipos de cemento portland: normal (Tipo I), modificado (Tipo II), de alta resistencia temprana (Tipo III), bajo calor (Tipo IV) y resistente a los sulfatos (Tipo V). En otros países, se omite el Tipo II, y el Tipo III se denomina endurecimiento rápido. El tipo V se conoce en algunos países europeos como cemento Ferrari.

También hay varios otros tipos especiales de cemento portland. Los cementos coloreados se fabrican moliendo del 5 al 10 por ciento de los pigmentos adecuados con cemento portland gris blanco o gris ordinario. Los cementos que incorporan aire se hacen mediante la adición en la molienda de una pequeña cantidad, alrededor del 0,05 por ciento, de un agente orgánico que provoca la incorporación de burbujas de aire muy finas en un concreto. Esto aumenta la resistencia del hormigón al daño por congelación y descongelación en climas fríos. El agente de arrastre de aire se puede agregar alternativamente como un ingrediente separado a la mezcla al hacer el concreto.

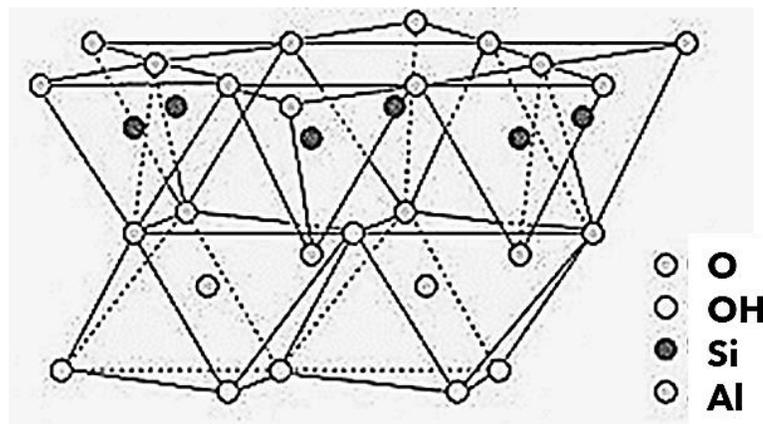
Los cementos bajos en álcali son cementos portland con un contenido total de álcalis no superior al 0.6 por ciento. Estos se usan en concreto hecho con ciertos tipos de agregados que contienen una forma de sílice que reacciona con los álcalis para causar una expansión que puede interrumpir un concreto.

Los cementos de albañilería se utilizan principalmente para morteros. Consisten en una mezcla de cemento portland y piedra caliza molida u otra carga junto con un agente de arrastre de aire o un aditivo repelente al agua. Cemento impermeable es el nombre dado a un cemento Portland al que se le ha agregado un agente repelente al agua. El cemento hidrofóbico se obtiene moliendo el clínker de cemento Portland con una sustancia formadora de película como el ácido oleico para reducir la tasa de deterioro cuando el cemento se almacena en condiciones desfavorables.

Los cementos para pozos petroleros se utilizan para trabajos de cementación en la perforación de pozos petroleros donde están sujetos a altas temperaturas y presiones. Por lo general, consisten en cemento portland o puzolánico con retardadores orgánicos especiales para evitar que el cemento se fragüe demasiado rápido [24].

## 1.4 METACAOLIN

Para comprender la estructura del metacaolín primeramente se debe hablar del caolín y su estructura. El caolín es la arcilla mineral que está más presente en el entorno. El caolín está formado por la alteración de la variedad de rocas cristalinas y amorfas como el feldespato y la ceniza volcánica. Las estructuras de los minerales arcillosos muestran que cada capa de sílice está unida a su capa de alúmina emparejada a través de átomos de oxígeno compartidos, en los que se encuentran ocho grupos hidroxilo. Cada capa emparejada de sílice/alúmina se une al siguiente par a través de enlaces de hidrógeno relativamente débiles [25].



**Figura 1.1.** Estructura del caolín

El metacaolín es un material cementoso suplementario con propiedades puzolánica [25]. Cuando se calienta a 700–900°C, el caolín pierde 14 por ciento en masa como agua hidroxilo, para formar metacaolín. Las capas de alúmina y sílice se arrugan; pierden su orden de largo alcance La deshidroxilación hace que la arcilla se vuelva químicamente reactiva; en particular, es fácilmente atacado por ácidos y álcalis diluidos (pero no por agua) a temperatura ambiente. Otro cambio estructural importante es que gran parte del aluminio en el metacaolín se vuelve tetraédricamente coordinado. Fundamentalmente su aplicabilidad se ha centrado en el aprovechamiento de su composición química y reactividad para usarlo como una puzolana artificial en la producción de morteros y concretos, ya que se reconoce su importante contribución en las resistencias mecánicas, reducción de la permeabilidad y durabilidad [26].

M. Irfan Khan et al. [27] verificaron la conversión de caolín a metacaolín, calentando el precursor a 700°C. Se observó que el caolín tenía tres fases diferentes, caolinita, illita y cuarzo.

La presencia de la caolinita fue confirmada por la caracterización de reflexión a  $2\theta=12.41$ , 20.21 (reflexión múltiple). La reflexión pequeña en 26.5 evidenció la presencia de rastros de cuarzo. Por otro el modelo de XRD de metacaolín mostro reflexión exceptuando una pequeña en  $26.5^\circ 2\theta$  representado al cuarzo. Una curvatura amplia alrededor de  $20^\circ 2\theta$  confirmó la presencia de material amorfo. La conversión de caolinita en metacaolinita se confirma por la ausencia de sus reflejos XRD.

Se realizaron análisis TG de caolín a diferentes velocidades de calentamiento. La temperatura mínima para lograr el 95% de deshidroxilación de caolín fue de 635°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

Las investigaciones sobre la transformación térmica de caolín a metacaolín produjeron energía de activación en el rango de 248–281 kJ mol<sup>-1</sup> y factor pre exponencial en el rango de 31–39 min<sup>-1</sup>, utilizando diferentes modelos y métodos de cinética sin modelo.

#### **1.4.1 EL METACAOLIN COMO PRECRUSOR DE GEOPOLÍMERO**

El proceso de geopolimerización del metacaolín ha sido estudiado por una variedad de técnicas experimentales y modelados por más de dos décadas. La geopolimerización del metacaolín se da de la siguiente manera:

- El ataque alcalino en la estructura de metacaolín da como resultado la liberación de especies de silicato y aluminato en solución. Durante el proceso de disolución, la alta concentración de OH<sup>-</sup> en el sistema, rompe los enlaces de Si-O-Si, Si-Al y Al-O-Al lo cual forma fases de vidrio vítreo de la fuente de aluminio silicato. Ha sido propuesto que la liberación inicial de aluminio puede ser más rápida que la de la sílice.
- Las interacciones entre las pequeñas especies disueltas, y también involucrando cualquier silicato inicialmente suministrado por la solución activadora, conducen a la formación de oligómeros de aluminosilicato, hasta llegar a la precipitación de un gel de aluminosilicatos, al cual se le denomina Gel 1 rico en aluminio (Al). Estos enlaces de O-Al son débiles y se rompen fácilmente y el Al se disuelve rápidamente en la solución formando el gel1, compuesto por a aluminios enlazados con SiO<sub>4</sub>.
- La disolución continúa hasta el punto en que la concentración de aluminato disuelto es suficientemente alta para desestabilizar la solución de silicato, y comienza la precipitación de especies disueltas para formar un gel. se realiza la formación del gel-2 en donde el silicio comienza a disolverse y a incorporarse al gel ya formado. La disolución continúa mientras se produce la gelificación.
- El gel de geopolímero crece hasta el punto en que la suspensión reaccionante se solidifica. El tiempo necesario para esto depende en gran medida del diseño de la mezcla y la temperatura de curado, así como de la presencia de contaminantes.

La configuración puede ser casi instantánea o puede llevar varios días, según el diseño de la mezcla y el entorno de curado. De hecho, los procesos de reacción continúan durante bastante tiempo después del punto de fraguado, como es evidente por el desarrollo continuo de la resistencia y también el crecimiento de cristalitos zeolíticos observables por rayos X en algunas muestras.

En el caso de los geopolímeros de metacaolín, el grado de reacción alcanzable (es decir, la conversión de metacaolín en gel de geopolímero) es en muchos casos bastante alto, particularmente si las muestras se curan en moldes sellados a temperatura ligeramente elevada durante un período de tiempo.

El gel de geopolímero, si se mantiene caliente y sellado, eventualmente comenzará a cristalizarse para formar zeolitas, dando más comúnmente tipos de estructura relativamente simples como los marcos de tipo A de sodalita, faujasita, gismondina y linde. Esto es más notable a relaciones más bajas de Si/Al (es decir, sistemas más alcalinos) [28].

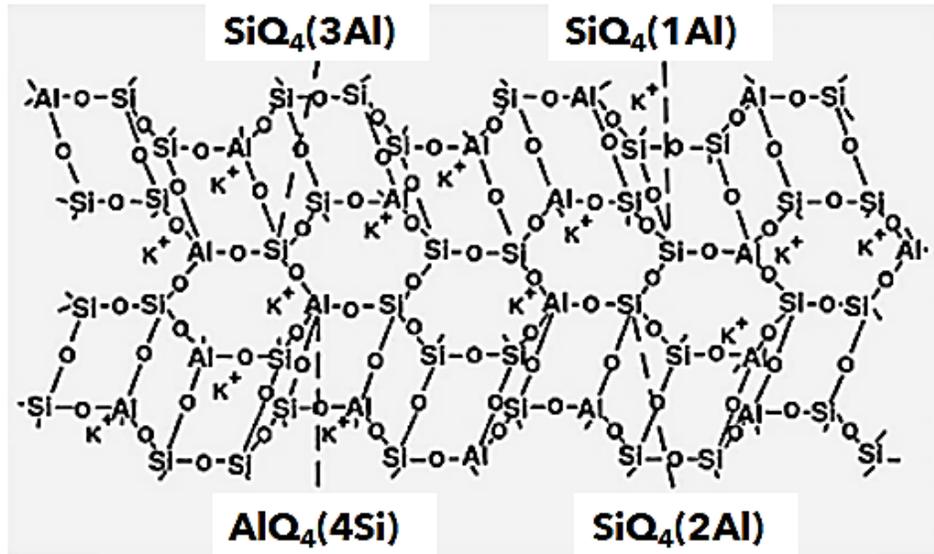


Figura 1.2. Estructura del geopolímero

## 1.5 COMPORTAMIENTO DE LAS PUZOLANAS EN EL CEMENTO

Entre las propiedades que se le pueden atribuir a los cementos con adiciones puzolánicas, consisten en una serie de reacciones ocurridas durante la etapa de fraguado y endurecimiento. Además, contribuyen al aumento de las resistencias mecánicas y de la durabilidad, más allá de las que se alcanzarían sin la adición de puzolanas.

En la actualidad existen trabajos de investigación que hablan de la sustitución parcial o total del cemento portland. Estos pueden ser diversos materiales de reemplazo ricos en sílice, tales como el humo de sílice (SF), la ceniza volante (FA) clase F o la ceniza de cáscara de arroz, los cuales además de proporcionar comportamiento puzolánico, favorecen en la aceleración de las reacciones de hidratación inicial del cemento y mejoran sus propiedades mecánicas.

El Metacaolín de alta reactividad, un mineral puzolánico sintético, reacciona de forma muy vigorosa con el hidróxido cálcico, lo que mejora de forma significativa el rendimiento del hormigón [21]. En el comportamiento del hormigón en estado fresco, elaborado con cementos adicionados, se puede destacar que las características de las partículas puzolánicas, le otorgan una mayor trabajabilidad y cohesión de la matriz, que evita la segregación de los agregados durante su manipulación y colocación [29].

### **1.5.1 EFECTO DEL METACAOLIN COMO ELEMENTO PUZOLANICO**

El metacaolín puede ser activado por hidróxidos de metales alcalinos, por silicatos de metales alcalinos o por hidróxido de calcio, que es uno de los productos de hidratación del cemento portland [30]. Janotka et. al. [31] compararon el efecto en la hidratación del cemento de cuatro metacaolines griegos con un contenido de metacaolín de entre el 38% y el 52% con el efecto de un metacaolín comercial muy puro. En general, se constató el efecto positivo de la sustitución del cemento portland por metacaolín en la resistencia del hormigón a los dos días de curado. Sin embargo, las resistencias de todas las mezclas a los 90 días son muy similares y confirman que la dilución producida por el metacaolín, repercute negativamente en las resistencias a la compresión. Además, se observó que cuanto mayor era el porcentaje de reemplazo, menor era la aportación en resistencia. Obteniendo mejores resultados con los porcentajes de metacaolín de 10 y 5 %.

La caolinita ha sido objeto de gran número de estudios, en los que se afirma que los parámetros del tratamiento térmico como la temperatura, la velocidad y el tiempo de calentamiento, así como los parámetros del enfriamiento al final del ciclo de producción, influyen de manera significativa en el proceso de deshidroxilación. Salah A. et al. [32] analizaron dos tipos de arcillas locales (Egipto) de dos diferentes zonas. Se trataron ambos tipos de caolín térmicamente a cuatro temperaturas (700, 750, 800 y 850°C) durante 4 horas. Con el fin de determinar la temperatura idónea se sustituyó un 30% de cemento portland ordinario (OPC) por las arcillas calcinadas. Se sometieron a compresión probetas cúbicas de (25x25x25 mm) de las pastas endurecidas; durante los primeros 28 días de curado en agua, la evolución de la resistencia a la compresión de las pastas de OPC con MK preparadas a todas las temperaturas de calcinación resultó ser similar a la de las pastas de OPC puro.

A edades mayores, la resistencia de las pastas de OPC-MK fue inferior a la de las pastas de OPC. Sin embargo, dentro de las pastas que presentaron mayores valores de resistencia eran las que contenían MK obtenida a 700 y 850°C. De igual manera los resultados obtenidos en el comportamiento del OPC frente al ataque de sulfato no hubo contribución por parte del metacaolín, pero aumentó la resistencia del OPC al cloruro [32].

Escalante et al. [33] prepararon morteros con relación arena de 2:75:1 con arena de sílice, la relación de agua/ligante se fijó en 0.45 y se agregó 1% de superplastificante, relativo a la masa ligante. Utilizaron dos tipos de caolín (rojo y blanco) con altos contenidos de cuarzo, los cuales se calcinaron a temperaturas entre 550 y 1050°C para evaluar el efecto en el desarrollo de resistencia a la compresión en morteros de cemento portland con 20% de metacaolín. El metacaolín blanco obtuvo una pureza del 50% calcinado a 750°C y se continuó investigando el efecto de este a niveles de sustitución de cemento portland de 0, 10, 20, 30, 40 y 50%. Se observó también que el caolín blanco presentó una cantidad mayor de caolinita que el rojo, por consiguiente, mostró un comportamiento puzolánico superior, alcanzando mejor resistencia a la compresión. Los morteros con 40- 50% de metacaolín desarrollaron resistencia lentamente en los primeros 14 días, sin embargo, en el largo plazo igualaron las resistencias de los morteros del CP puro.

En presencia del metacaolín se redujo la microporosidad de la matriz de productos de reacción, atribuido al consumo de CH en la reacción puzolánica en combinación con el efecto de microrellenador; el cuarzo del metacaolín participó como relleno inerte en el refinamiento y reducción de la porosidad. Se concluyó que es posible utilizar minerales de caolín de baja pureza para producir materiales de construcción de bajo costo y de bajo impacto ecológico.

Cedric Gildas et al. [34] usaron en su estudio el cemento portland tipo II y el metacaolín obtenido de la calcinación de caolín de la localidad de Saaba-Burkina Faso. El proceso de calcinación se llevó a una temperatura de 700°C durante 3 horas; en su composición química final predominó la sílica con el 57.85% y 38.30% de alúmina. Los métodos usados para su caracterización fueron las pruebas de compresión, tensión, Prueba de Pundit: módulo dinámico de elasticidad (usando un probador de velocidad ultrasónico): por último, se realizó la prueba a ataque de ácido.

Los resultados mostraron que el concreto que incorpora metacaolín logra muy buenas propiedades en estado fresco, como una densidad y trabajabilidad superior a 2400 Kg/m<sup>3</sup>. La resistencia a la compresión del concreto con un 25% de sustitución de cemento por metacaolín excedió el valor mínimo requerido para HPC. Sin embargo, a edades tempranas entre 1 y 7 días de curado, el concreto de referencia (PC) presenta mayor resistencia que el concreto con sustituciones de metacaolín.

La incorporación de metacaolín reduce la porosidad accesible al agua, la amplitud capilar y la pérdida de masa debido al ataque de ácido. De este estudio, se puede concluir que el concreto que incorpora un 25% de sustitución de metacaolín logra un rendimiento mecánico y de durabilidad óptimos.

## **1.6 CEMENTOS HÍBRIDOS**

Los cementos de cal/puzolana/escoria activados con álcali pueden no ser lo suficientemente fuertes para usos estructurales. El producto de reacción principal es un gel CASH, aunque se puede formar una mezcla de gel CSH y NASH en entornos altamente alcalinos (la investigación realizada en el Instituto Eduardo Torroja ha demostrado que los geles CSH y NASH son compatibles con la cal activada con álcali - mezclas de metacaolín).

Cemento mezclado Portland activado con álcali: cementos híbridos. Este grupo de materiales puede atraer una mayor atención en el contexto de los cementos del futuro inmediato. De hecho, los materiales cementosos suplementarios como la escoria de alto horno, la escoria de fósforo, las cenizas volantes de carbón y las puzolanas naturales se usan ampliamente en la fabricación de cemento mezclado o como reemplazo de cemento en el concreto (en general, el uso de estos materiales tiende a alargar el fraguado tiempos y menor resistencia a la edad temprana en cemento y hormigón). Muchos investigadores han demostrado que la adición de activadores alcalinos podría mejorar el potencial puzolánico de dichos materiales suplementarios y mejorar las propiedades de los respectivos sistemas cementosos, especialmente a edades tempranas. Se han estudiado muchos sistemas cementosos, que incluyen:

- Cemento de escoria de alto horno Portland activado con álcali

- Cemento de escoria de fósforo Portland activado con álcali
- Cemento de cenizas volantes Portland activado con álcali
- Escoria de alto horno Portland activada por álcalis - cemento de escoria de acero
- Escoria de alto horno Portland activada con álcali - cemento de cenizas volantes
- Cementos mezclados de múltiples componentes activados con álcali

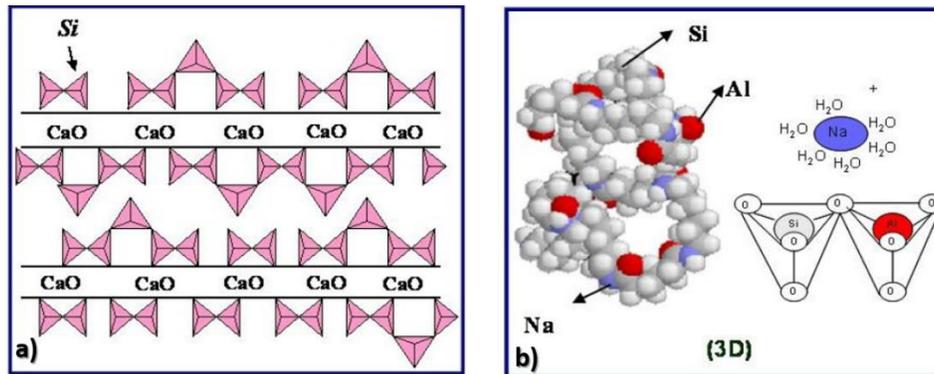
Al momento de escribir esto, el reemplazo global inmediato del cemento Portland por cualquiera de los posibles cementos alcalinos (o cualquier otro aglutinante) es prácticamente imposible. Los problemas técnicos en torno a los cementos alcalinos, como la reología de pasta, mortero y concreto o el suministro de materiales primarios de calidad estandarizados y disponibles universalmente, siguen siendo soluciones viables sobresalientes. Una de las posibilidades que se están considerando en el contexto de los problemas ambientales antes mencionados es diluir el cemento Portland con grandes volúmenes de SCM (Materiales Cementantes Suplementarios). Sin embargo, la dilución del contenido del cemento Portland reduce la efectividad de la activación de SCM, a menos que se pueda agregar un activador alcalino. Esta es la solución adoptada en los sistemas híbridos de aluminosilicato activado con cemento portland.

En consecuencia, la compatibilidad de los dos geles cementosos, CSH (el principal producto de reacción de la hidratación del cemento Portland ordinario) y NASH (el principal producto de la activación alcalina de los materiales de aluminosilicato), puede tener importancia implicaciones tecnológicas para futuros sistemas cementosos en los que cabe esperar que ambos productos precipiten [35].

Es bien sabido que el producto de la reacción en la hidratación del cemento Portland es silicato de calcio hidratado, conocido como gel CSH el cual es el responsable de las propiedades mecánicas del material. La portlandita, etringita y monosulfaluminato de calcio son productos secundarios. Por otro lado, la activación alcalina de sílice y materiales ricos en alúmina (y bajo en calcio) como cenizas volantes y metacaolín conduce a la precipitación del producto de reacción principal, un hidrato de aluminosilicato alcalino amorfo ( $M_n - (\text{SiO}_2) - (\text{AlO}_2)_n \cdot w\text{H}_2\text{O}$ ) conocido como gel NASH y los productos secundarios en esta reacción son las zeolitas como la hidroxisodalita y la faujasita.

Como se puede observar los geles, CSH y NASH tienen una composición y estructura química diferente. García Lodeiro et al. [36] y su investigación realizada sobre geles sintéticos para determinar el efecto de los constituyentes de cada uno sobre el otro ha llevado a la conclusión de que un pH alto y la presencia de aluminato acuoso afectan la composición y estructura de CSH.

Estudios recientes realizados para los mismos autores en "aglutinantes reales" activados con álcali (70% FA+30% OPC mezclas) a corto y largo plazo (28 y 365 días respectivamente) mostraron que la mezcla CSH/NASH de geles que precipitaban no precipitaba en estado puro, sino que su composición se vio afectada por la presencia de especies disueltas. Llegaron a la conclusión que el producto final depende de las condiciones en las que se lleve a cabo la reacción (Alcalinidad, temperatura, pH) y el porcentaje de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaO}$ . El mecanismo de reacción implica una serie de etapas en las que los geles originales se forman en la hidratación OPC, el gel CSH y el gel precipitado en la activación alcalina de aluminosilicatos, gel NASH, evolucionan a CASH y (N, C)ASH respectivamente. Las características de estos nuevos sistemas sugieren que esta nueva generación de cementos puede considerarse como una alternativa a los sistemas OPC tradicionales.



**Figura 1.3.** (a) estructura del gel CSH. (b) estructura del gel NASH. García L. et al [37].

### 1.6.1 PROCESO DE GEOPOLIMERIZACIÓN CEMENTO PORTLAND-METACAOLÍN

Alonso et al.[38] Realizaron dos tipos de proporciones con metacaolín y el hidróxido de calcio. La primera se compuso del 50% de cada uno de estos materiales y la segunda del 70% de metacaolín y 30% de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Las mezclas se llevaron a cabo en un medio húmedo, usando acetona pura como dispersante. El sólido resultante se secó al vacío.

Estas mezclas finalmente fueron activadas con hidróxido de sodio a tres temperaturas diferentes: 35°C, 45°C y 60°C. Obtuvieron que las variables que afectan el producto final fueron la concentración de NaOH, la temperatura y la relación metacaolín/hidróxido de calcio. El primer efecto mencionado es la de la concentración del activador alcalino, la cual a altas concentraciones produjo un alto pH en la fase líquida. Por lo tanto, a partir de un valor de pH en el que la forma molecular no es la más estable, aumenta la dificultad para formar la estructura coagulada. Será más difícil ya que el pH de la fase acuosa está lejos de este valor (menor proporción de ácido sin disociación).

Es importante considerar la movilidad de los iones, que también afecta la velocidad de las reacciones: la formación de la estructura coagulada implica el movimiento de iones disueltos hasta que las unidades responsables de la polimerización se encuentran. A medida que aumenta la concentración del activador, la concentración de especies iónicas también aumenta, lo que limita la movilidad del ion y retrasa la formación de estructuras coaguladas.

Este efecto complementa la explicación sobre el retraso en la formación del polímero a medida que aumenta la concentración del activador. Lo siguiente que afecta al producto final es la temperatura, la cual acelera la activación alcalina de la mezcla de los sólidos metacaolín e hidróxido de calcio como ocurre en la mayoría de las reacciones químicas. A incrementos de temperatura, la velocidad de aparición de productos finales aumenta. Otro factor que considerar es la relación metacaolín/Hidróxido de calcio. Cuando la cantidad de metacaolín aumenta con respecto a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , la polimerización incrementa.

De la misma manera, el aumento de la intensidad de reacción cuando la proporción de metacaolín es mayor, provocando así una mayor cantidad de productos una vez que el proceso de condensación ha comenzado. Debido a esta razón, independientemente de la temperatura de curado, las resistencias mecánicas son más altas con mayores proporciones de metacaolín y a la misma concentración de activador. Por lo que entonces se concluyó que la activación alcalina de metacaolín en presencia de hidróxido de calcio con concentraciones superiores a 10 M de hidróxido de sodio conduce a la formación de un aluminosilicato similar al obtenido en la activación alcalina de metacaolín en ausencia de hidróxido de calcio y la presencia del hidróxido de calcio en el sistema provoca la formación de un tipo de gel CSH como producto de reacción secundario.

El aumento en la concentración de la solución activadora por encima de 10 M induce un retraso en la formación del polímero alcalino como consecuencia de: la estabilidad de las especies y la movilidad iónicas (una mayor concentración de hidróxido de sodio provoca un aumento de cantidad de especies, y una mayor dificultad en la difusión de especies en la fase acuosa). La temperatura acelera el proceso de activación alcalina y disminuye el efecto de movilidad de iones dando más energía a las partículas reactivas. Un aumento de la proporción de metacaolín sobre el hidróxido de calcio conduce a una mayor formación de aluminosilicato alcalino debido al aumento de las especies reactivas disueltas.

Por otra parte, Fernández et al. [30] realizaron mezclas homogéneas de metacaolín y cemento de aluminato de calcio, las cuales fueron activadas en una solución con 8M de NaOH en cada una de las formulaciones. Estas pastas fueron vertidas dentro de cajas de plástico con una pequeña cantidad de agua en el fondo para asegurar la humedad y luego fueron curados por 2 o 20 horas a 85°C.

**Tabla 1.4.** Condiciones de preparación de las pastas realizadas por Fernández et al [30].

Muestra	Mezcla			Activador alcalino	Condiciones de curado
	Relación Si/Al	Metacaolín (%)	CAC (%)		
G1N2H	1.2	100	-	8M NaOH	2 h at 85°C
G1N20H	1.2	100	-	8M NaOH	20 h at 85°C
G2N2H	1.08	90	10	8M NaOH	2 h at 85°C
G2N20H	1.08	90	10	8M NaOH	20 h at 85°C
G3N2H	0.95	80	20	8M NaOH	2 h at 85°C
G3N20H	0.95	80	20	8M NaOH	20 h at 85°C

CAC, cemento de aluminato de calcio

Se demostró que CAC puede usarse como una fuente adicional de Al en la activación alcalina de aluminosilicatos de tipo ceniza volante y MK.

La presencia de pequeñas cantidades de CAC mejora la resistencia mecánica del material. Además, como resultado del proceso de activación (pH alto y presencia de sílice del MK), el CAC reacciona, pero no da lugar a productos de hidratación CAC normales. Más bien, al menos parte de sus átomos de Al y Ca se absorben en el gel de aluminosilicato de sodio.

Como resultado, se forman dos tipos de geles ricos en aluminio y sílice: uno que toma Na (tipo NASH) y el otro Ca (tipo CASH).

## **JUSTIFICACIÓN**

En la actualidad la industria de materiales de la construcción, específicamente la industria cementera, es una de las que aportan un alto porcentaje de emisiones de CO<sub>2</sub> al planeta. Ante esta problemática se buscan nuevas alternativas que sean amigables con el medio ambiente; de entre ellas, parte la investigación basada en la producción de un material geopolimérico, la cual consiste en la activación alcalina empleando un activador metálico alcalino (NaOH) y un material rico en aluminosilicatos conocido como metacaolín, a su vez, producido mediante la calcinación del caolín. Basado en las investigaciones previas respecto a la producción de un volumen de geopolímero similar al de cemento Portland se destaca que el producto geopolimérico puede contribuir a la reducción de un 60% en la emisión de CO<sub>2</sub>. A su vez, la sustitución parcial y total del cemento Portland con el producto geopolimérico tendría un efecto positivo en las propiedades mecánicas del producto final.

## **HIPÓTESIS**

Los morteros de cemento híbrido elaborados a base de cemento Portland convencional (CPO) y metacaolín (MK) activados alcalinamente en solución de NaOH, tendrán mejores propiedades mecánicas al adicionar aglomerante de naturaleza polimérica (PEVA) y al aumentar el porcentaje del material suplementario cementoso (MK).

## **OBJETIVO GENERAL**

Obtención de un material cementante a base de metacaolín y cemento Portland activado alcalinamente con NaOH para la producción de un cemento híbrido, adicionando aglomerante polimérico PEVA, los cuales aporten mejores propiedades mecánicas a los morteros de cemento portland convencionales.

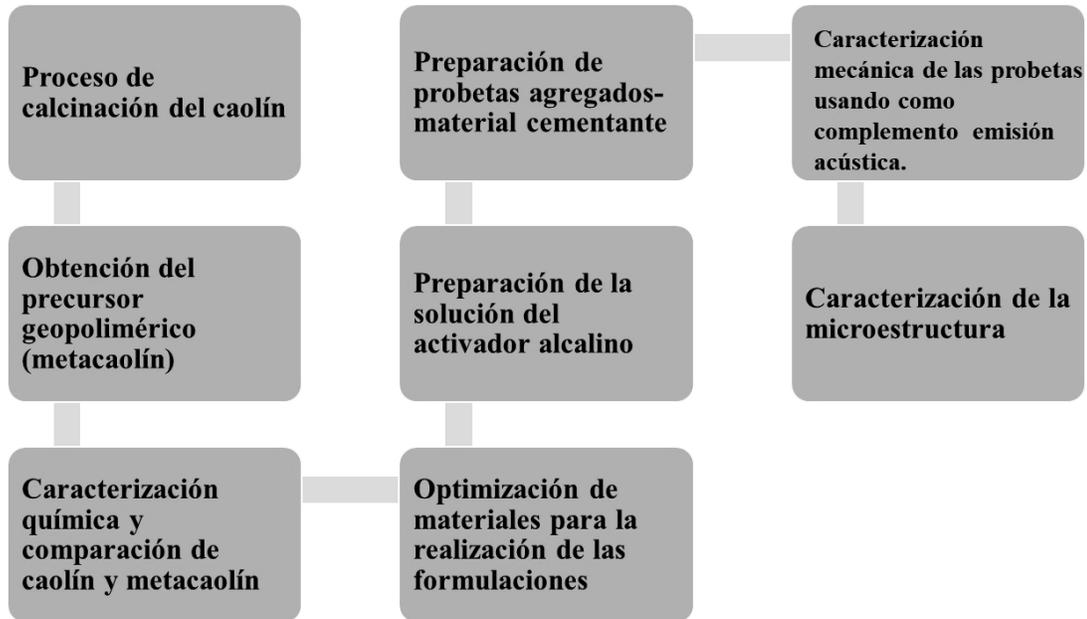
## **OBJETIVOS PARTICULARES**

- Obtención del metacaolín mediante la calcinación del caolín a la temperatura de 750°C, durante 2 horas.
- Optimizar los agregados (Metacaolín, cemento Portland y aglomerante polimérico a base de EVA) como constituyentes esenciales en la manufactura de morteros de cementos híbridos

- Analizar el efecto de la concentración de los agregados en las propiedades mecánicas, en los mecanismos de falla y en la consistencia de los materiales, utilizando la técnica no destructiva de la emisión acústico para observar los mecanismos de falla en el material a ciertos esfuerzos.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

El siguiente esquema muestra el procedimiento que se llevó a cabo para obtener el material cementante a base de geopolímero-cemento Portland para su posterior caracterización química-mecánica.



**Figura 2.1.** Esquema general del proceso experimental

Se utilizaron 2 materiales como base para el cemento híbrido para la producción de los morteros, los cuales son el cemento Portland convencional y el metacaolín.

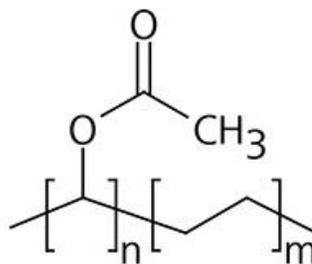
### 2.1 CEMENTO PORTLAND

El tipo o clasificación del cemento empleado en esta investigación es el cemento Portland convencional (CPO) de la marca Moctezuma 30 R, el cual es de uso general en la construcción. Es un cemento producido a base de la molienda de Clinker Portland y usualmente sulfato de calcio  $\text{CaSO}_4$ . La resistencia mínima a la compresión a 28 días es de  $30 \text{ N/mm}^2$ . Cumple con las especificaciones de calidad establecidas en la Norma Mexicana NMX-C-414-ONNCCE-(VIGENTE).

Es adecuado para cualquier tipo de obra donde se requiera resistencia rápida, construcción de estructuras (losas, columnas, trabes, cimientos, zapatas, pisos, castillos, dalas, etc.) y fabricación de productos de concreto (blocks, adoquines, tabicones, tanques y canales para uso de aguas no residuales, etc.).

## 2.2 POLI (ETILEN-VINIL ACETATO) PEVA

Este polímero pertenece a los termoplásticos que se caracterizan por una alta relación resistencia/densidad, propiedades excelentes para el aislamiento térmico y eléctrico y gran resistencia a los ácidos. Su estructura final se caracteriza por tener grandes moléculas lineales ramificadas que le dan la característica de la cristalinidad. El PEVA que se empleó en este trabajo fue de la marca VAE, que consiste en una emulsión en polvo para morteros contribuyendo en la adherencia, flexibilidad, dureza e impermeabilidad de acuerdo con las especificaciones. El polvo de polímero redispersable es un polvo de dispersión soluble en agua, que es un copolímero de etileno y acetato de vinilo con el alcohol polivinílico como coloide protector. Al agregar el polvo de emulsión redispersable, el rendimiento del mortero a base de cemento o yeso puede satisfacer las necesidades de diversas construcciones. Debido a la alta capacidad de unión y las propiedades únicas del polvo de emulsión redispersable VAE, como la resistencia al agua, las propiedades de aplicación y el aislamiento térmico, su rango de aplicación es extremadamente amplio.



**Figura 2.2 .** Estructura del PEVA donde m corresponde al etileno y n al segmento vinil-acetato.

## 2.3 CAOLÍN

El caolín adquirido de los laboratorios Meyer fue empleado como precursor en la generación del metacaolín el cual es considerado un material precursor de geopolímero. El metacaolín es un material silicoaluminoso activado que se obtiene mediante la calcinación a 500-800 °C de la arcilla llamada caolín. Una de las principales propiedades del caolín utilizado en esta investigación es que, al ser un material procesado en laboratorio, no contiene otros componentes o impurezas que pudieran influir en la geopolimerización

### 2.3.1 PROCESO DE CALCINACIÓN DEL CAOLÍN

El proceso de calcinación se llevó a cabo en una mufla Thermo Scientific dentro de la cual se depositó el caolín en crisoles de porcelana que previamente se llevaron a peso constante.

Se colocaron los crisoles en la mufla y se esperó a que esta llegara a la temperatura de 750°C para dar inicio al tiempo de calcinación de 2 horas lo cual ocurrió en un transcurso de 26 minutos aproximadamente con una rampa de calor de 25°C/min.

Al terminar el tiempo de calcinación, se dejó enfriar el material en la mufla durante 24 horas hasta alcanzar la temperatura ambiente para proceder a pesar el material calcinado dejándolo después en un desecador para posteriormente realizar la caracterización química.

La variación del antes y después del peso del caolín y de su calcinación presentó, en todos los casos, una disminución aproximadamente de un gramo finalizando el proceso térmico.

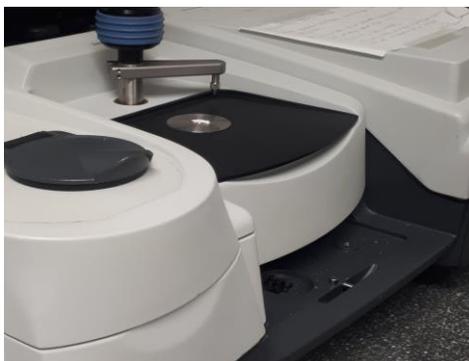


**Figura 2.3.** Proceso de calcinación del caolín.

## 2.4 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DEL CAOLÍN Y METACAOLÍN

### 2.4.1 FTIR

El análisis por espectroscopía FTIR del metacaolín y del caolín, fue realizado en el intervalo espectral entre  $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  utilizando el equipo Nicolet 8700 de la marca Thermo Scientific. Las muestras granulares de caolín y metacaolín fueron colocadas en un cristal de Selenuro de Zinc (ZnSe) de 1.8 mm de diámetro.



**Figura 2.4.** Análisis FTIR mediante la técnica de ATR.

### 2.4.2 RAMAN

El análisis se realizó con el equipo Renishaw Invia Raman Microscope equipado con un microscopio de la marca Leica modelo DM 2700M. Los siguientes parámetros fueron establecidos en el análisis: objetivo 50x, Laser 633 nm, potencia del 100%. La caracterización por Raman verifica mediante el espectro obtenido, la composición del caolín y metacaolín con el fin de identificar cambios en la estructura.



**Figura 2.5.** Equipo Renishaw Invia Raman Microscope.

### 2.4.3 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA

Se empleó el analizador de distribución de tamaños partículas de la marca Coulter LS 100Q. Para la ejecución del análisis se usó una celda la cual se llenó con agua para proceder a calibrar el equipo. Una vez calibrado el equipo se depositó el material representativo pulverizado (aproximadamente 5 gramos) en la celda con agua para comenzar con el estudio de la muestra. Para esto, se midió el grado de oscuración, el cual, debe estar en el intervalo de 8-11% que indica que la cantidad de muestra agregada a la celda es idónea.



**Figura 2.6.** Analizador de distribución de tamaño de partículas (Coulter LS 100Q).

### 2.4.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Esta técnica implica el depósito del polvo a analizar en un porta-muestra de aluminio y cinta de cobre para proceder al metalizado de éste dentro del equipo Denton Vacuum modelo Desk II, el cual recubre de oro las muestras para inducir la conducción de energía y realizar el proceso de barrido en el SEM. El equipo utilizado es de la marca JEOL modelo JSM-6360LV SEM.



**Figura 2.7.** Elaboración de muestras y caracterización mediante el empleo del equipo JEOL modelo JSM-6360LV SEM.

## 2.5 PREPARACIÓN DE PROBETAS DE MORTEROS CON CEMENTO HÍBRIDO Y PEVA

### 2.5.1 GRANULOMETRÍA DEL AGREGADO FINO

Se procedió a la obtención del módulo de finura con el cual se están elaborando las muestras de morteros. En esta prueba se emplearon tamices propuestos por la Norma Mexicana NMX-C-077-ONNCCE, así como la cribadora en un tiempo máximo de funcionamiento de 15 minutos para realizar el adecuado cálculo del módulo de finura.



**Figura 2.8.** Tamizado y cribado del polvo fino

### 2.5.2 SOLUCIÓN HIDRÓXIDO DE SODIO

De acuerdo con lo investigado previamente y analizado por otros autores [36,37], la molaridad con la que se elaboró la solución fue de 10 M, la cual se realizó en un matraz con agitador magnético, funcionando durante 10 minutos aproximadamente, a una velocidad intermedia, hasta obtener la homogeneidad del material.



**Figura 2.9.** Elaboración de la solución activadora.

### 2.5.3 CEMENTO-METACAOLÍN

Se procedió al mezclado del cemento y metacaolín de acuerdo con las dosificaciones propuestas en la Tabla 2.1 y 2.2, así como la adición del polvo de piedra para la realización de morteros en las proporciones indicadas y en su caso el empleo del polímero EVA. Todos estos materiales fueron colocados previamente en una bandeja de aluminio en el cual se realizaron las formulaciones. La mezcla del sistema se llevó a cabo de manera manual con ayuda de una cuchara hasta obtener un material homogéneo.



**Figura 2.10.** Homogenización del polvo fino, PEVA y los materiales cementantes.

Durante el proceso de mezclado se formó un “pozo” con el material homogéneo y se le vertió la solución activadora en el centro (NaOH). Con el apoyo de la cuchara se fue mezclando de manera paulatina hasta obtener el mortero con la formulación correspondiente.



**Figura 2.11.** Vertimiento de la solución de NaOH con una concentración de 10 M para la elaboración de la mezcla.

#### 2.5.4 LLENADO DE MOLDES

Primeramente, se colocó desmoldante en los moldes para evitar que el mortero permanezca adherido en las paredes de este. A continuación, se llevó a cabo el llenado de los moldes en el que se siguió un proceso de compactación por capa de la mezcla, el cual consistió en verter dicha mezcla a tres capas compactándolas con ayuda de un pisón dando por cada capa 20 golpes y por último se enrasó el molde con una regla.

Posteriormente se procedió con el vertimiento de la mezcla en los moldes previamente engrasados. Además de verter la mezcla, se realizó una compactación a tres capas en cada probeta de cada medida para procurar que no existan discontinuidades y estas puedan afectar la resistencia mecánica. Para terminar este proceso, se utilizó la espátula para enrasar los bordes de los moldes.



**Figura 2.12.** Elaboración de probetas cilíndricas para pruebas a compresión.



**Figura 2.13.** Elaboración de probetas prismáticas para pruebas a flexión e impacto.

El secado de las muestras se realizó a temperatura ambiente, este proceso tuvo una duración de 24 horas previas al curado.

El curado de los morteros, se efectuó en un recipiente de agua saturada de cal, con un tirante de agua de 2 cm de la superficie a la parte más alta de la probeta. Es necesario que la cal se encuentre en una concentración de 3 gramos por litro de agua para lograr una correcta saturación. Una vez realizado esto, se colocaron las probetas cuidando que exista una separación entre las paredes del recipiente cercana a los 3 cm, de igual forma se procuró que existiera una separación de 1 cm entre cada una de las muestras.

Para la caracterización mecánica se desmoldaron los morteros procurando que no excediera de 2 horas entre el tiempo de desmolde y la prueba mecánica, esto fue tomado en cuenta para las probetas planeadas a 7 días, por otra parte, para las probetas planeadas a 14 días no debió exceder las 8 horas después de haber sido desmoldadas. Estos tiempos se toman de acuerdo con las normas de la NMX-C-083-ONNCCE-2016 referentes para pruebas mecánicas.



**Figura 2.14.** Esquema-resumen de la elaboración de las probetas a 7 y 14 días

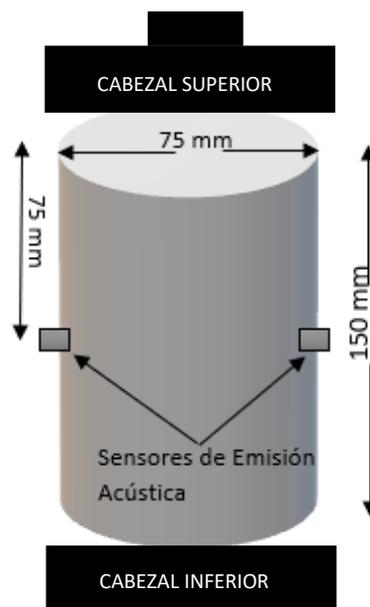
## 2.6 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

### 2.6.1 COMPRESIÓN

Las probetas de mortero de cemento Portland y los materiales adicionados fueron maquilados para obtener muestras cilíndricas con dimensiones de 75 mm de diámetro y 150 mm de altura para las pruebas de compresión (Figura 2.15).

Éstas fueron expuestas a la caracterización por compresión individualmente en una en la Máquina Universal de pruebas (Shimadzu) con los sensores de emisión acústica acoplados en su superficie. Así mismo, fueron tomadas las medidas transversales de las muestras cilíndricas de mortero con el objeto de obtener el esfuerzo resultante de la aplicación de la fuerza sobre el área transversal en cuestión.

Las muestras fueron colocadas en la Máquina Universal y se les adhirió dos sensores de emisión acústica en la superficie para tomar las señales de energía liberada durante los eventos de daño en el material. Tales sensores se colocaron en las caras laterales de la muestra cilíndrica. La velocidad de cabezal empleada durante la compresión será de 5 mm/min.



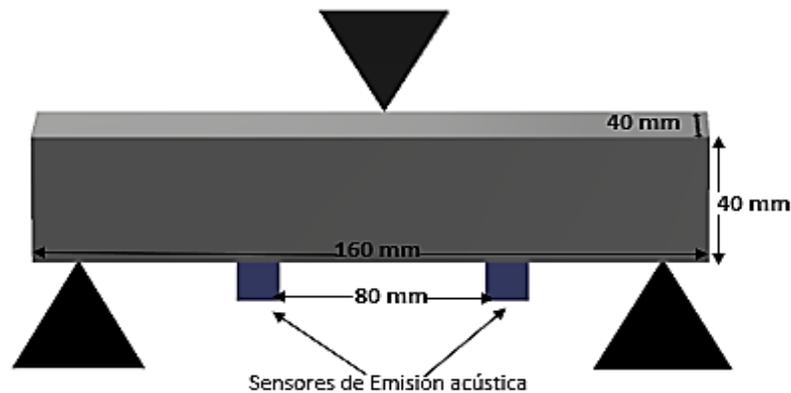
**Figura 2.15.** Esquema de las muestras del mortero a compresión.

Es importante procurar que la colocación del cabezal superior sobre la muestra fuera cuidadosa, tratando de que no toque o emita alguna fuerza sobre el cilindro. Una vez hecho esto se calibró y se procedió al inicio de la prueba de compresión que estuvo a la par con la de emisión acústica. Cabe mencionar que para cada muestra se realizaron dos repeticiones por formulación. El proceso se repitió para cada elemento.

## 2.6.2 FLEXIÓN

Las muestras fueron colocadas en posición horizontal con dos puntos de apoyo y distancias entre estos de 100 mm, con un cabezal con movimiento vertical posicionado en la parte media superior de los morteros. Este cabezal en movimiento aplica una carga de esfuerzo sobre la muestra para provocar fractura idealmente en la sección media, y con ello obtener los parámetros de deformación. La velocidad del cabezal será de 0.8 mm/min.

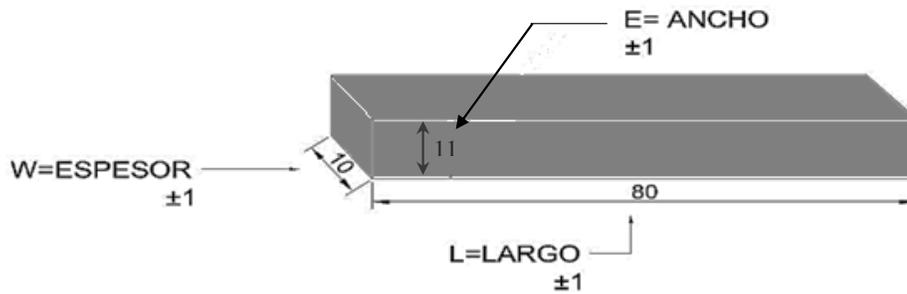
Los sensores acústicos fueron colocados a unas distancias de 80 mm a partir del centro y por debajo de las muestras, empleándose cinta de teflón sobre los sensores para adherirlo a las muestras, y con ello evitar la separación de los sensores de la superficie.



**Figura 2.16.** Vista frontal de los morteros (Luz:  $160 \pm 1$  mm, Canto:  $40 \pm 1$  mm).

## 2.6.3 IMPACTO

Las probetas utilizadas para la prueba de impacto tipo Izod fueron manufacturadas de acuerdo con las dimensiones exhibidas en la Tabla 2.1. Para la ejecución de esta prueba, 5 prismas rectangulares fueron manufacturados por cada formulación.



**Figura 2.17.** Esquema de las muestras de mortero experimental a Impacto Izod.

Una vez obtenida las barras de mortero, se obtuvieron los valores de la sección transversal (ancho y espesor) y se alimentaron los datos al equipo para poder programar el impactómetro, así como también se calibró la energía cinética del péndulo soltándolo 5 veces de manera libre permitiéndole el balanceo completo. La norma que rige esta prueba es la IZOD ASTM D 256. De igual forma se utilizó el péndulo de 0.5 Joules. Las muestras se colocaron de manera vertical, fijadas con un molde.

#### **2.6.4 PRUEBA DE EMISIÓN ACÚSTICA (EA)**

La técnica de EA se basa en la detección de las ondas elásticas producidas por la aparición o crecimiento de un defecto en un material y su conversión a señales eléctricas. Los sensores del equipo son conectados a la estructura a ser medida mecánicamente. La salida de cada sensor piezoeléctrico es amplificada por un preamplificador de ruido bajo, filtrado para eliminar cualquier ruido extraño ajeno a las emitidas por la muestra.

Para el inicio de esta prueba se llevó a cabo la obtención de las velocidades de onda para cada formulación, mediante la ruptura de una puntilla a 45° del lapicero especial (método de Hsu-Nielsen- Source 0.5 ASTM E976). La rotura del lápiz se asemeja al fenómeno real de formación de grietas y emisión acústica, provocando ondas de tensión que se propagaron a través de la muestra y alcanzaron los sensores piezoeléctricos. Para las muestras cilíndricas los sensores se colocaron a la mitad de su altura a una distancia de 75 mm, empleando un umbral de 30 dB (Figura 2.18).



**Figura 2.18.** Aplicación de la prueba de Emisión Acústica.

Para la prueba de flexión, se emplearon las probetas prismáticas rectangulares con las medidas antes mencionadas, en las que los sensores se ubicaron a 4 cm del centro de aplicación de la fuerza en la parte inferior de la barra, esto con el objetivo de medir la tensión que ocurre en la muestra y observar que sucede al ir incrementando la fuerza.

## **2.7 DISEÑO EXPERIMENTAL**

El diseño experimental es una técnica estadística. Esta consiste en manipular intencionalmente las variables independientes de un modelo para observar y medir sus efectos en la variable dependiente. El diseño experimental permitirá:

- Determinar que interacciones entre los componentes tienen mayor influencia sobre las propiedades mecánicas a evaluar en esta investigación

- Modelar las respuestas de interés en función de las proporciones de los componentes de la mezcla.

- El uso del modelo de superficie de respuesta para determinar los porcentajes de cada uno de los componentes para lograr la mezcla con las propiedades deseadas u óptimas.

Por lo tanto, las probetas que se emplearán para la caracterización mecánica, estarán definidas de la siguiente manera.

**Tabla 2.1.** Relación de formulaciones siguiendo el diseño de superficie de respuesta.

Tiempo de curado	CPO (%)	MK (%)	PEVA (%)
7 y 14 días	30	70	0
7 y 14 días	100	0	3
7 y 14 días	30	70	3
7 y 14 días	82.5	17.5	0.75
7 y 14 días	47.5	52.5	0.75
7 y 14 días	80.62	19.38	2.25
7 y 14 días	48.25	51.75	2.25
7 y 14 días	65	35	0
7 y 14 días	100	0	1.5
7 y 14 días	30	70	1.5
7 y 14 días	65	35	3
7 y 14 días	65	35	1.5

POLVO DE PIEDRA (RELACIÓN)	NaOH (MOLARIDAD)
1:4	10

Las relaciones señaladas en la Tabla 2.1, son tomando en cuenta que, de acuerdo con la norma ASTM éstas son las que se deben emplear para morteros de uso estructural, como por ejemplo el pegado de bloques y piedra para mampostería. Complementando lo proporcionado por el diseño experimental, se tiene que los porcentajes observados en la anterior Tabla, se describen de la siguiente manera: los materiales cementantes (cemento Portland y metacaolín) sumaron el 100% y de ahí se parte para tomar en cuenta al polímero el cual tendrá un intervalo para emplear de 0 a 3%, en el caso de la Tabla 2.2 el valor de PEVA se mantiene constante siguiendo un diseño experimental diferente para las probetas de flexión.

**Tabla 2.2.** Relación de formulaciones empleadas en la prueba de flexión.

Tiempo de curado	Formulación	CPO %	MK %	PEVA %
7 y 14 días	M-0	100	0	3
7 y 14 días	M-30	70	30	3
7 y 14 días	M-50	50	50	3
7 y 14 días	M-70	30	70	3

## 3. RESULTADOS

### 3.1 COMPARACIÓN QUÍMICA DEL CAOLÍN Y METACAOLÍN

Mediante el uso de las técnicas de caracterización que se describen a continuación en este capítulo, se observaron las modificaciones químicas del caolín al ser calcinado a la temperatura de 750°C durante dos horas, con el fin de compararlo previo a la calcinación y así identificar la obtención del metacaolín.

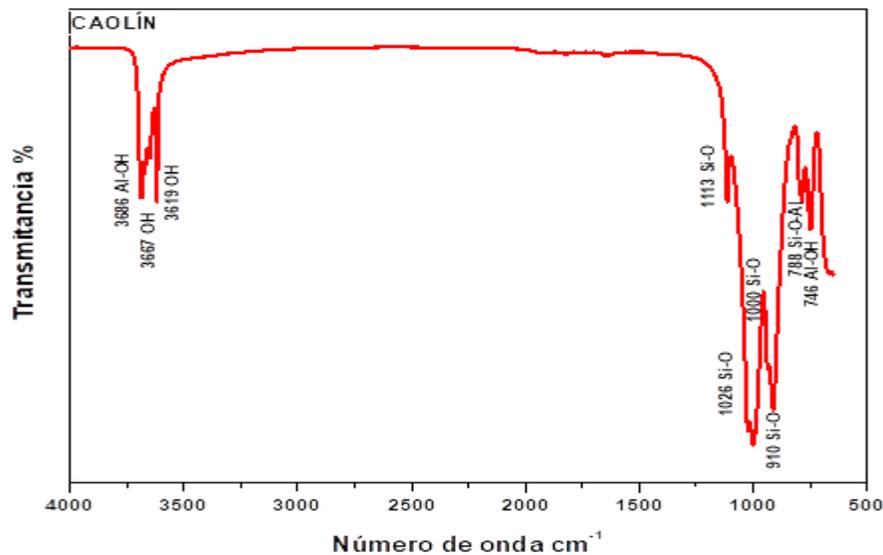
#### 3.1.2 FTIR

En el espectro FTIR (Figura 3.1), la caolinita tiene bandas de absorción entre 3500 y 3750  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a frecuencias de estiramiento de grupos OH [39]. Cuando las cuatro bandas características (3700, 3670, 3650 y 3620  $\text{cm}^{-1}$ ) están bien definidas, se ordena la estructura de caolinita. Cuando la banda a 3670  $\text{cm}^{-1}$  desaparece, la estructura de caolinita es amorfa, esto quiere decir que sus cadenas se encuentran en desorden y es más fácil de deshidratar, de esto depende el grado de cristalinidad de dicho material [40].

En el caso del Caolin reactivo, se observaron las bandas características 3686, 3667, 3650, 3619  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde a los grupos OH de la caolinita. La banda 3686  $\text{cm}^{-1}$  representa los modos de vibración de estiramiento de los 'hidroxilos de la superficie interna' que se encuentran en la superficie de las láminas octaédricas opuestas a los oxígenos tetraédricos de la capa de caolinita adyacente, mientras que la banda a 3619  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada con el modo de vibración de estiramiento de hidroxilos internos que se refiere a grupos OH ubicados en el plano común a las hojas octaédricas y tetraédricas. Las bandas representativas de los grupos Si-O se encuentran en 1113, 1026 y 1002  $\text{cm}^{-1}$ ; las del grupo Al-OH en 931 y 910  $\text{cm}^{-1}$ , por último Si-O-Al en 788, 746  $\text{cm}^{-1}$ .

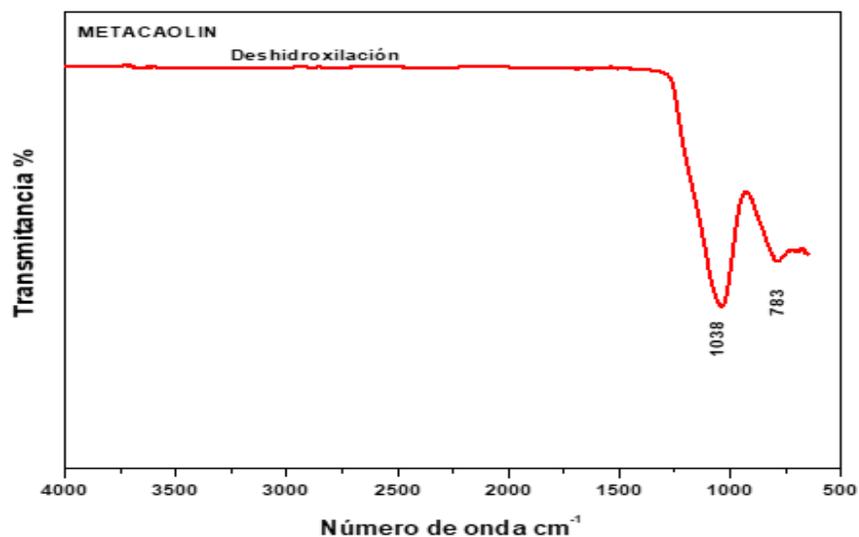
Chakchouk et al. [41] menciona que los espectros FTIR de arcillas calcinadas presentan los siguientes cambios: la ausencia de bandas detectables del enlace OH; la transformación característica de Si-O bandas de caolinita presentes en la arcilla cruda a 1115, 1032 y 1009  $\text{cm}^{-1}$  en una sola banda de absorción a 1082  $\text{cm}^{-1}$  la cual es característico de la sílice amorfa volviendo al caolín más reactivo y dando señal de la conversión a metacaolín.

La transformación Al-O-Si bandas en 789 y 754  $\text{cm}^{-1}$  a una única banda de absorción a 810  $\text{cm}^{-1}$  es otra característica de la fase amorfa; la desaparición de la banda a 534  $\text{cm}^{-1}$  representativa del otro enlace Al-O-Si; y el desplazamiento de la banda de Si-O a 470  $\text{cm}^{-1}$ . Estos espectros en el FTIR confirman la transformación de caolinita a metacaolín, para una temperatura de calcinación de 700°.



**Figura 3.1.** Espectro FTIR del caolín reactivo.

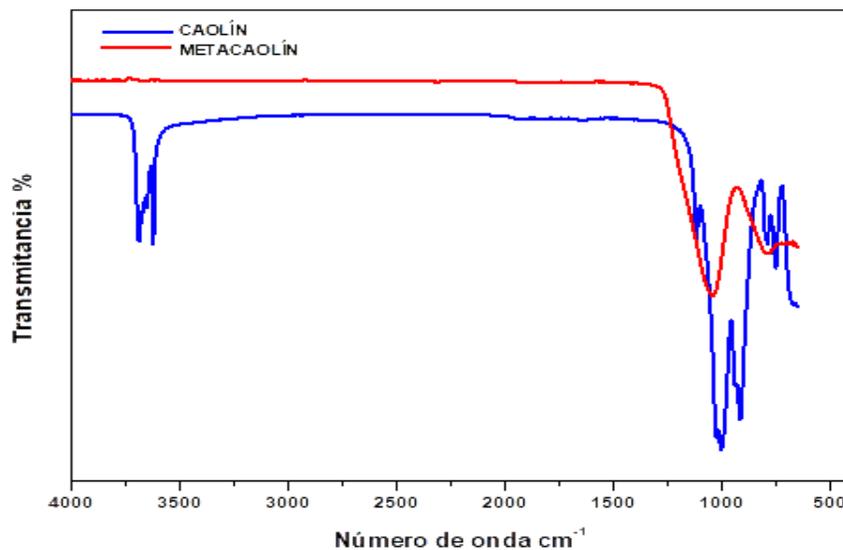
En el caso del caolín calcinado (metacaolín) se percibe una linealidad en el intervalo de 4000 a 1300  $\text{cm}^{-1}$  que representan la pérdida de los grupos OH por deshidroxilación (Figura 3.2).



**Figura 3.2.** Espectro FTIR del caolín calcinado (metacaolín).

Se observó un cambio significativo de las bandas de vibración del enlace Si-O en  $1026\text{ cm}^{-1}$  y  $1000\text{ cm}^{-1}$  que representa a la caolinita, en una sola banda de frecuencia más alta en  $1038\text{ cm}^{-1}$  que representa al enlace Si-O-Si amorfo. La vibración de  $\text{Al}(\text{OH})_6$  está representando a la capa octaédrica de la caolinita y esta se observa en  $746\text{ cm}^{-1}$  pero es sustituida por una banda correspondiente a  $783\text{ cm}^{-1}$  representando al estado amorfo de la estructura Al-O-Si.

En la Figura 3.3 se observa con mayor claridad el proceso de deshidroxilación, así como la unificación de las bandas del caolín de sus enlaces Si-O y Al-OH en las bandas explicadas anteriormente.



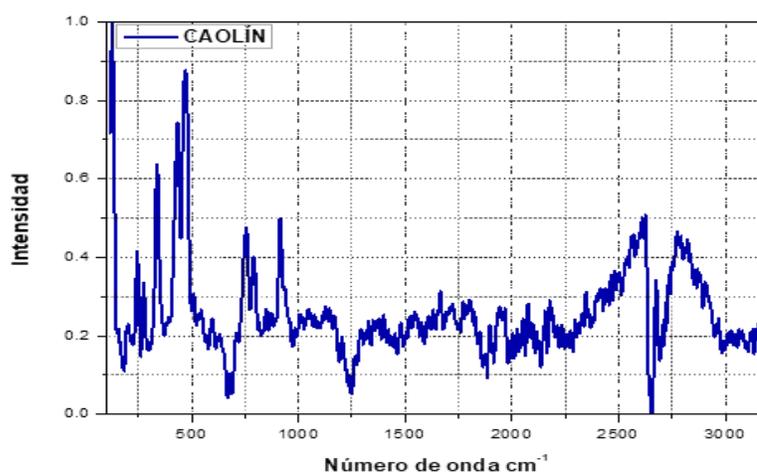
**Figura 3.3.** Comparación del espectro de los espectros del caolín y metacaolín obtenido en la calcinación a  $750^{\circ}\text{C}$  durante 2 horas.

### 3.1.3 RAMAN

La primera publicación con respecto a los espectros Raman de los minerales del grupo caolín fue Wiewiora et al. [42] y Michaelian [43] quienes dieron una interpretación utilizando el enfoque identificado por Loh [44] y los cálculos iniciales de Ishii et al [45].

La asignación de algunas bandas no se ha confirmado definitivamente hasta ahora, en la mayoría de los casos se ha considerado una combinación de los modos de vibración del tetraedro de  $\text{SiO}_4$  y con  $\text{AlO}_6$ .

Ishii et al.[45] calcularon modos vibracionales a 127, 130 y 285  $\text{cm}^{-1}$  para la red hexagonal  $\text{Si}_2\text{O}_5$  ideal; Para la red menos simétrica, los modos predichos estaban en 113, 209 y 290  $\text{cm}^{-1}$ . Se pensó que las bandas calculadas de 127 y 130  $\text{cm}^{-1}$  representaban las bandas de Raman de 130 y 143  $\text{cm}^{-1}$  observadas, respectivamente, para la caolinita informada por Michaelian. Se reportaron bandas similares para el caolín de Keokuk [46] a 120 y 132  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que el caolín de Georgia mostró una sola banda a 141  $\text{cm}^{-1}$ . Una posible asignación de las bandas en esta región sugeridas por Frost es que el número de onda más alto de 143  $\text{cm}^{-1}$  es la vibración de flexión simétrica O-Al-O y la banda de número de onda más baja de 127  $\text{cm}^{-1}$  es la del O-Si-O vibración de flexión simétrica[47]. Michaelian asignó la banda Raman de 197  $\text{cm}^{-1}$  a las vibraciones probablemente del OH que conforma la estructura externa del caolín, aunque también se consideró posible una asignación alternativa al modo 209  $\text{cm}^{-1}$  calculado para la red  $\text{Si}_2\text{O}_5$  [43]. Frost et al. [47] atribuyeron la banda cerca de 200  $\text{cm}^{-1}$  al octaedro  $\text{AlO}_6$ . La banda Raman de 245  $\text{cm}^{-1}$  se relacionó con una mezcla de deformación de silicio-oxígeno y libración o transmisión de OH y la banda a 270  $\text{cm}^{-1}$  con una combinación de deformaciones de silicio-oxígeno y vibraciones del plano octaédrico. En la Figura 3.4 presentada a continuación se observa el espectro que se obtuvo del caolín para un intervalo de 100 a 3200  $\text{cm}^{-1}$ . Se observa la región que representa a los modos de flexión y vibración relacionados con el enlace Si-O en este caso en 339, 430, 468  $\text{cm}^{-1}$ , la banda 514  $\text{cm}^{-1}$  implica vibraciones del enlace Si-O-Al. Estas bandas son características de la parte octaédrica y tetraédrica de la caolinita. Además, se presentan los enlaces O-H-O entre el intervalo más bajo del espectro de 244, 271 y 339  $\text{cm}^{-1}$ .



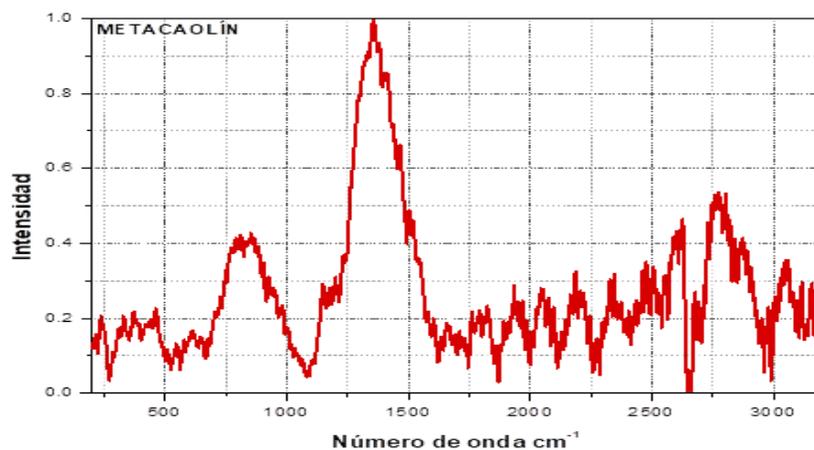
**Figura 3.4.** Espectro Raman del caolín y sus bandas representativas.

**Tabla 3.1.** Comparación de las bandas teóricas de los autores mencionados anteriormente con las obtenidas en la caracterización de caolín empleado.

CAOLINITA								BANDAS OBTENIDAS
BANDAS TEÓRICAS cm <sup>-1</sup>								
Referencias	42	43	44	45	45	46	47	
O-Si-O		120	130	130		129	120	
Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> fuera de plano	138	132					131	
ν <sub>2</sub> (e) del octaedro AlO <sub>6</sub>			141	143		143	141	
	171							
	188							
A <sub>1g</sub> (ν <sub>1</sub> ) del octaedro AlO <sub>6</sub>		200	202	197	205		197	198
		215						
B <sub>2</sub> (ν <sub>3</sub> ) del triángulo O-H-O	244	248	244	245	244		238	244
	260	272	271	270	270		265	271
A <sub>1</sub> (ν <sub>1</sub> ) del triángulo O-H-O	302	338	334	336	335		340	339
					360			
ν <sub>2</sub> (e) del tetraedro SiO <sub>4</sub>			396	394				
ν <sub>2</sub> (e) del tetraedro SiO <sub>4</sub>		420		418		395		
ν <sub>2</sub> (e) del tetraedro SiO <sub>4</sub>	432	434	430	431	430	426		430
	456							
ν <sub>4</sub> (f <sub>2</sub> ) del tetraedro SiO <sub>4</sub>	472	461	462	463	475	469		468
ν <sub>4</sub> (f <sub>2</sub> ) del tetraedro SiO <sub>4</sub>	538		511	516	515	509		514
					560			
emisión Si-O-Al			637	638	655	637	645	
emisión Si-O-Al	709			710	700	704		707
	773	749	752	751	750	752		749
emisión OH	790	791	790	790	790	785		790
libración Al <sub>2</sub> OH <sub>I</sub>	912	916	915	915	890	915		912
libración Al <sub>2</sub> OH <sub>II</sub>	944	935		938	940	936		
						1020		
A <sub>1</sub> (ν <sub>1</sub> ) de Si-O	1051	1048				1043		
A <sub>1</sub> (ν <sub>1</sub> ) de Si-O		1105				1110		

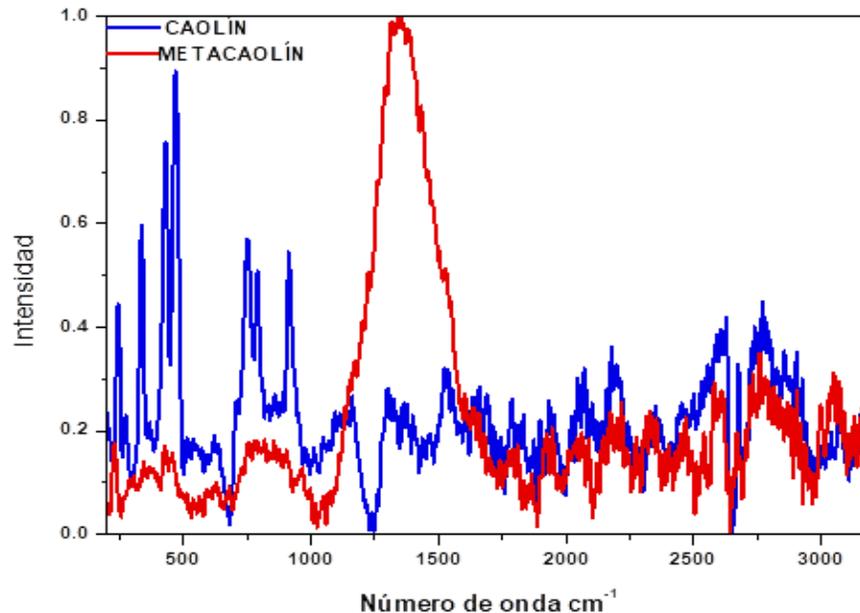
Jing Lan et al.[48] introdujeron el análisis de Raman para identificar la sensibilidad al calor de ciertos materiales entre ellos el caolín en el que descubrieron que las bandas características que surgen al someter al caolín a un proceso térmico son los picos de 390, 461, 512 y 633  $\text{cm}^{-1}$ . Aunque no mencionan si representan a los enlaces Si-O o Si-O-Al, es posible asumir que estas bandas si representan a dichas enlaces solo que con una menor intensidad.

Existe información muy limitada que trata acerca de la transformación del caolín a metacaolín por medio de la calcinación por lo que se menciona más bien de las bandas que se presentan en el proceso de calcinación en una manera general. Sugiriendo algunas bandas en el espectro que se van originando por someter al material a ciertas temperaturas, con base a lo anterior y analizando las bandas obtenidas en la muestra calcinada del caolín reactivo se observan que las bandas 387, 463, 538 y 634  $\text{cm}^{-1}$  exhiben una menor intensidad que las que se encuentran en el mismo intervalo del caolín, esto puede ser debido a que la estructura del caolín al ser sometida a calcinación presenta un desorden en su estructura tetraédrica en los cuales los enlaces son Si-O y Si-O-Al, confirmando la transformación del Caolín, además las bandas que se encuentran entre 810  $\text{cm}^{-1}$  significan un proceso de deshidroxilación como se muestra en la Figura 3.5. De igual manera existe una banda con una alta intensidad en 1355  $\text{cm}^{-1}$  la cual no ha sido reportado en los artículos, sin embargo, observando el espectro Raman con el obtenido FTIR es posible interpretar que representa a la banda del enlace Si-O-Si y que presenta una variación en la cristalinidad de su estructura.



**Figura 3.5.** Bandas representativas (387, 463, 538, 634, 810 y 1355  $\text{cm}^{-1}$ ) del caolín sometido a un proceso de calcinación a 750°C, en el que se presentan bandas que pertenecen al metacaolín y al proceso de deshidroxilación.

En la Figura 3.6 se sobreponen las Figuras 25 y 26, para observar con mayor detalle el cambio que surge en el espectro Raman y las diferencias de intensidad y rango de las bandas del caolín al someterlo a 750°C.



**Figura 3.6.** Espectros Raman del caolín y del metacaolín.

Se observan las variaciones que hay en las zonas de los enlaces importantes de la estructura del caolín los cuales son Si-O, Si-O-Al y O-H-O. Se observa la disminución de intensidad en la zona de los enlaces mencionados, así como un aumento en la zona de 1300 cm<sup>-1</sup>.

### 3.1.4 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA

Es fundamental el conocimiento de la distribución de las partículas o granulometría presentes en el material. Para esto existen las normas UNE 103.101.95 y ASTM D 422-63 que establecen ciertos valores para los tipos de suelos y son de suma importancia en este análisis porque el caolín es un tipo de arcilla (Tabla 3.2).

La distribución de tamaños de partícula del caolín varía mucho dependiendo del suelo de donde se obtuvo o bien del procesamiento al que se sometió para aportar cierto grado de pureza, de acuerdo con la Coordinación General de Minería de la Secretaría de Economía [49].

**Tabla 3.2.** Diámetros de los diferentes tipos de suelos dadas por las normas UNE y ASTM.

• Arcilla:	< 2 $\mu\text{m}$
• Limo:	2 $\mu\text{m}$ – 60 $\mu\text{m}$
○ Fino:	2 $\mu\text{m}$ – 6 $\mu\text{m}$
○ Medio:	6 $\mu\text{m}$ – 20 $\mu\text{m}$
○ Grueso:	20 $\mu\text{m}$ – 60 $\mu\text{m}$
• Arena:	60 $\mu\text{m}$ – 2000 $\mu\text{m}$
○ Fina:	60 $\mu\text{m}$ – 200 $\mu\text{m}$
○ Media:	200 $\mu\text{m}$ – 600 $\mu\text{m}$
○ Gruesa:	600 $\mu\text{m}$ – 2000 $\mu\text{m}$
• Grava:	2000 $\mu\text{m}$ – 60000 $\mu\text{m}$
○ Fina:	2000 $\mu\text{m}$ – 6000 $\mu\text{m}$
○ Media:	6000 $\mu\text{m}$ – 20000 $\mu\text{m}$
• Gruesa:	20000 $\mu\text{m}$ – 60000 $\mu\text{m}$
• Cantos y bolos:	> 6 cm

Las especificaciones para el caolín se presentan en la Tabla 3.3 de acuerdo con su aplicación:

**Tabla 3.3.** Tamaño de partícula en porcentaje [49]  
**Especificaciones para caolín grado relleno para papel**

Tipo de producto	Blancura	Tamaño de la partícula %-2 $\mu$	Viscosidad @ 10 RPM, disco No. 3
Relleno lavado en agua			
Standard	82-84	60-70%	400 cpe @ 70% sol
Premium	84-85	60-65%	400 cpe @ 70% sol
Relleno flotado en aire			
Standard	76-79	50-60%	400 cpe @ 70% sol
Premium	79-83	50-60%	400 cpe @ 70% sol

**Especificaciones para caolín grado cerámico**

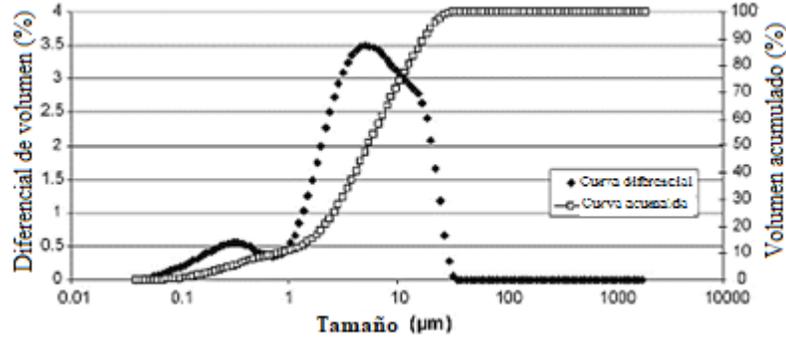
Tipo de producto	Blancura sin hornear	Tamaño de la partícula %-2 $\mu$	Azul de metileno C.E.C. o % de óxido de hierro
Alta resistencia	78-83	55-65%	9-12 meq
Loza para baño	75-80	menos de 60%	menos de 0.5%
Fibra de vidrio	Ninguno	menos de 70%	menos de 0.5%

Santana G. et al [50] realizaron este análisis en caolín y cuarzo con tres diferentes métodos de medición los cuales fueron densímetro, por láser con previa preparación de muestra y con láser sin preparación de muestra. Esto con el objetivo de obtener las diferencias entre cada uno de los métodos y de los materiales. La técnica de difracción láser presentó ventajas tales como: 1) es rápida de realizar y proporciona información más detallada; 2) tiene mejor reproducibilidad; y 3) requiere solo pequeñas cantidades de muestra. Sin embargo, no fue capaz de medir las fracciones de arcilla, limo y arena con alta precisión, de modo que, para el caolín, se identificaron valores altos relacionados con las fracciones de limo y arena, esto sin preparación previa de la muestra. En la Tabla 3.3 se muestran los resultados que se obtuvieron por el método mencionado con anterioridad.

**Tabla 3.4.** Análisis del caolín y cuarzo mediante la técnica de difracción de láser sin previa preparación de muestra. En la que D10, D50, D90 Y  $D_v$  representan al 10, 50, 90 y al promedio de porcentaje de diámetro de partículas respectivamente [50]

MUESTRA	D10 ( $\mu\text{m}$ )	D50 ( $\mu\text{m}$ )	D90 ( $\mu\text{m}$ )	$D_v$ ( $\mu\text{m}$ )
	Método LP			
CAU100	2.13	11.20	46.64	17.94
CUARZO	3.39	30.27	91.52	39.90

Vie R. et al. [51] obtuvieron una gráfica de distribución de partículas en la que sobrepusieron la gráfica de diferencia de volúmenes con el acumulado en la que los resultados de la distribución granulométrica muestran tres modos a 0.3, 5.5 y 13  $\mu\text{m}$  como se representa en la Figura 3.7, en la que existen tres puntos de intersección los cuales son los valores antes mencionados y una dispersión granular ( $d_{95} - d_5$ ) de 22,6  $\mu\text{m}$ .

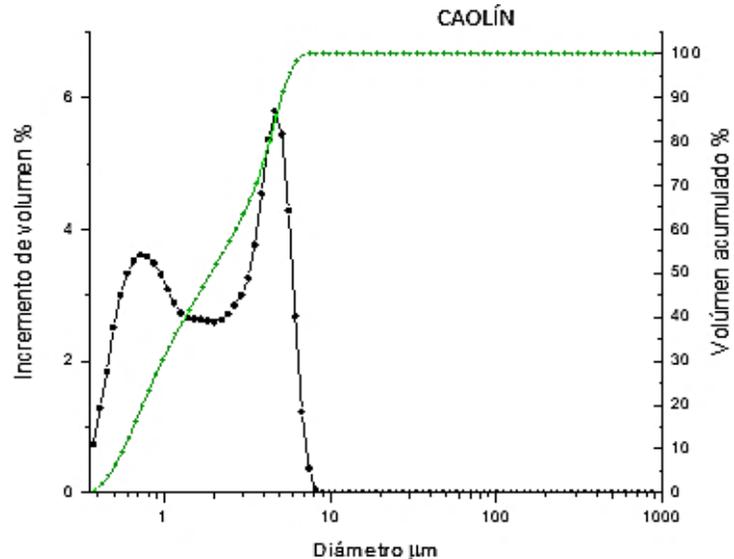


**Figura 3.7.** Distribución de partícula del caolín [51].

Para el caolín empleado en este análisis se obtuvo que su composición con respecto a tamaños fue que el 10 % de las partículas tienen un tamaño menor a 0.609  $\mu\text{m}$ , el 25% menor a 0.907  $\mu\text{m}$ , el 50% menor a 2.052  $\mu\text{m}$ , el 75% menor a 4.257  $\mu\text{m}$  y el 90% menor a 5.487  $\mu\text{m}$ . Esto quiere decir que al menos y según las normas UNE Y ASTM, la mitad de la composición del material es arcilloso y la otra mitad tiende a ser limoso (Figura 3.8).

Esto es debido a que las arcillas laminadas poseen una textura limosa en su parte inferior y una acumulación de partículas finas en su parte superior de acuerdo con lo investigado por García Verduch et al. [52] en su caso el caolín es un silicato laminar por lo que explicaría la presencia de partículas mayores a 2  $\mu\text{m}$ .

Volumen %	Diámetro de partícula $\mu\text{m} <$
10	0.609
25	0.907
50	2.052
75	4.257
90	5.484

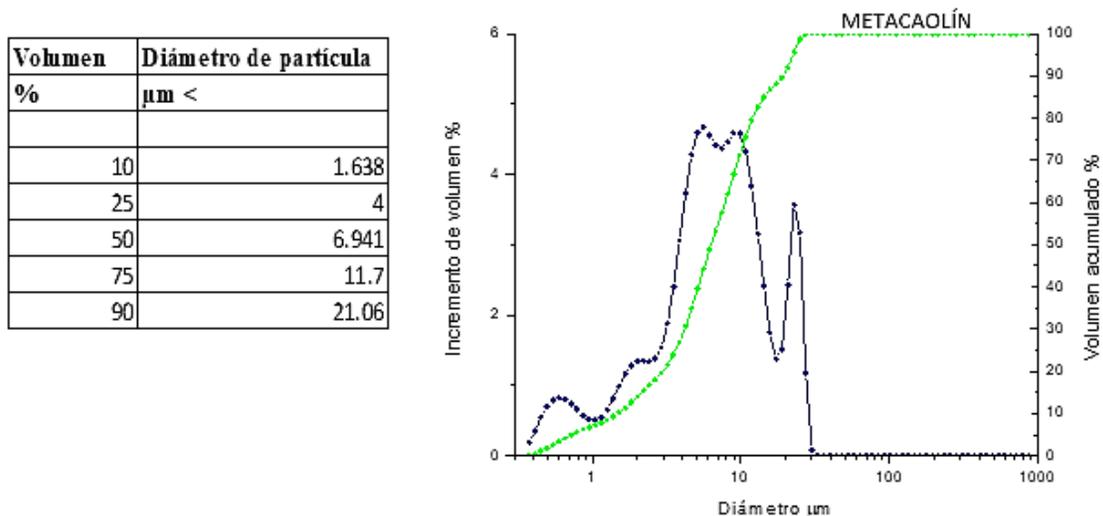


**Figura 3.8.** Volumen acumulado vs diámetro de partículas.

Los resultados obtenidos en el análisis del metacaolín arrojaron un aumento en los tamaños de partículas del material. Esto se debe a que al someter al caolín a altas temperaturas las partículas se dilataron mostrando el aumento antes mencionado. Teniendo en cuenta esto, los porcentajes de tamaño de partícula son los siguientes: el 10 % corresponde a las partículas menores de 1.638  $\mu\text{m}$ , el 25% a las menores de 4  $\mu\text{m}$ , el 50% a las que son menores a 6.941  $\mu\text{m}$ , el 75% a las menores de 11.7  $\mu\text{m}$  y el 90% a las menores de 21.06  $\mu\text{m}$ .

Comparándolo con los resultados que presentaron Restrepo y Djobo el intervalo que se obtuvo tiene una coincidencia en el tamaño de partículas de 20  $\mu\text{m}$  y de manera más aproximada al intervalo del metacaolín de Restrepo[21, 53]. Además de esta comparación, es importante verificar los tamaños de partículas con los intervalos que mencionan las normas de la UNE y ASTM D en la que se encuentra que, para el tamaño de partículas del metacaolín según la clasificación se muestra un material arcilloso a un 10% y a un 90% limoso. Lo anterior indica un cambio en la estructura laminar del caolín.

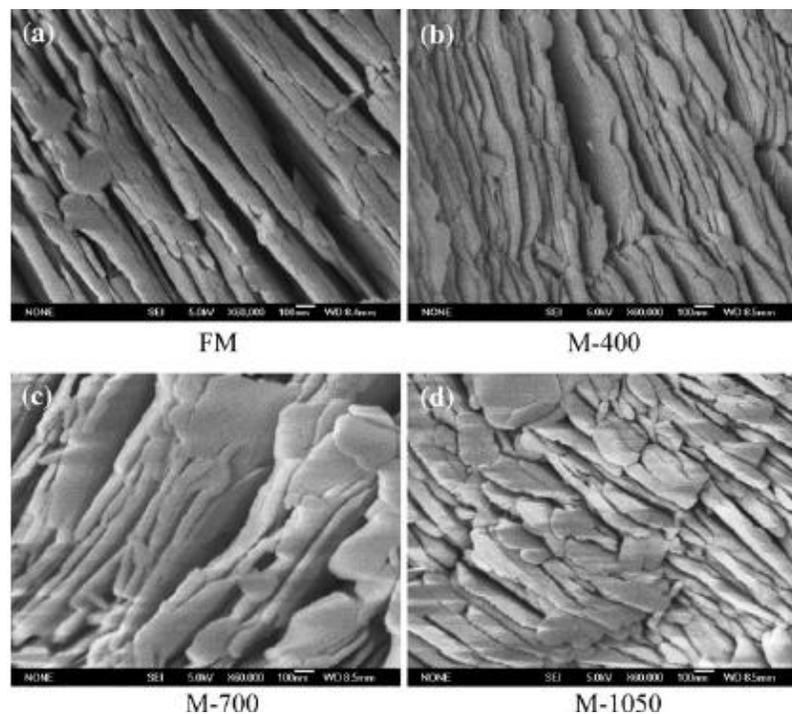
En la Figura 3.9 se muestran los volúmenes porcentuales acumulados y en incremento, así como el diámetro de partícula que corresponde a cada uno de ellos.



**Figura 3.9.** Gráfica de volumen acumulado, incremento de volumen vs diámetro de partículas del metacaolín.

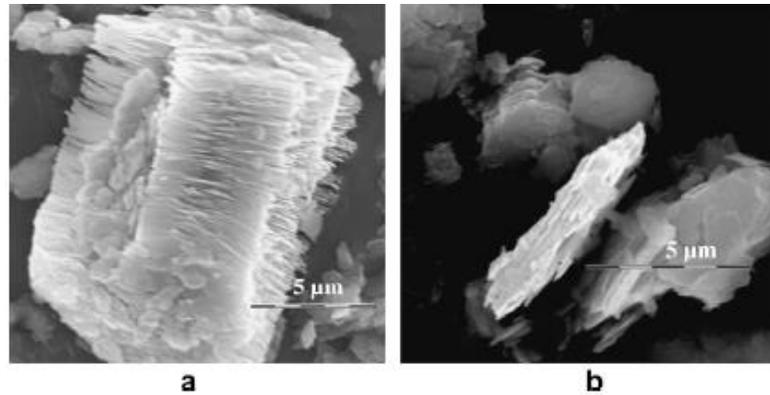
### 3.1.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

El SEM estudió las morfologías de los materiales de caolín. Las imágenes SEM de FM, M-400, M-700 y M-1050 se muestran en la Figura 3.10. El caolín tiene una estructura en capas [54]. La eliminación de la capa se produjo al aumentar las temperaturas de calcinación. Esto indica que una calcinación más alta la temperatura promueve la formación de capas lamelares y un aumento en el área de superficie específica. Sin embargo, la estructura de arcilla colapsó a 1050° C [55].



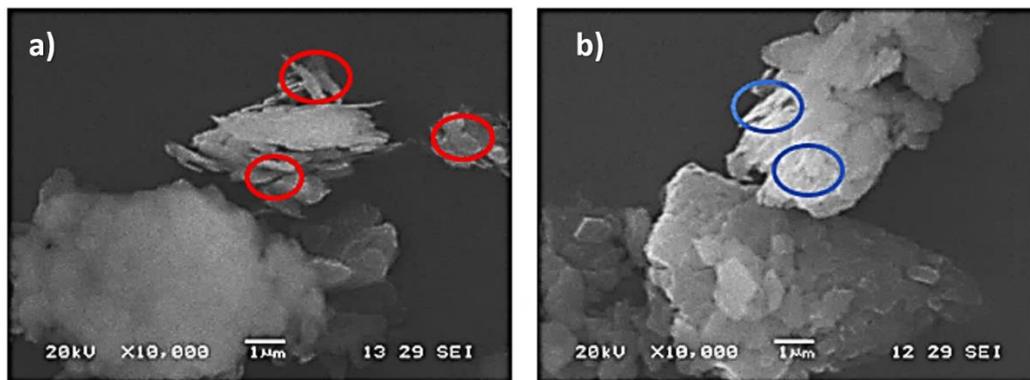
**Figura 3.10.** Observación mediante SEM de cambios en la estructura del caolín al estar sometida a diferentes temperaturas durante dos horas [54].

Konan et al. [56] analizaron una muestra de caolín la cual se calcino a 700°C durante 5 horas en los que la comparación de la imagen obtenida del SEM del antes y después muestran plaquetas hexagonales (Figura 3.11). Por lo tanto, el tratamiento térmico no modifica drásticamente la morfología.



**Figura 3.11.** SEM de la arcilla en donde a) caolín previo a la calcinación, b) caolín sometido a temperatura de 700°C durante 5 horas [56].

Los resultados del SEM obtenidos para las muestras analizadas en este trabajo, presentan una morfología similar, laminar no tan definida, podría ser porque las muestras debieron someterse previamente a una exfoliación para observar con mayor claridad la morfología con mayor detalle (Figura 3.12). No se observan cambios a grandes rasgos de las muestras, por lo que se obtuvo un resultado esperado de acuerdo con la bibliografía citada.



**Figura 3.12.** SEM obtenido del caolín empleado en esta investigación, donde a) previo a la calcinación y b) material sometido a calcinación a 750°C durante 2 horas.

### 3.2 GRANULOMETRÍA DEL AGREGADO FINO

Una vez realizado el correcto cribado del polvo, se procedió al pesado de lo que se retuvo en cada tamiz para la elaboración de la Tabla 3.5, con la cual se calculó el módulo de finura.

**Tabla 3.5.** Cálculo del módulo de finura del polvo fino.

Granulometría del agregado fino			
# Tamiz	Peso retenido g	% Retenido	% Acumulado
4	10.6	1.07	1.07
10	273	27.7	28.77
16	140.8	14.32	43.09
30	147.8	15.03	58.12
50	161.4	16.42	74.54
100	126.2	12.84	87.38
200	82.2	8.36	95.74
Charola	41.2	4.19	100

Mf	2.9297
----	--------

El módulo de finura obtenido fue de 2.93, el cual se encuentra dentro del intervalo que la Norma Mexica antes nombrada, para la elaboración de morteros, ya que dicha norma menciona que debe de ser mayor a 2.3 y el valor máximo de 3.

### 3.3 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA A COMPRESIÓN

Los resultados obtenidos y presentados en la Tabla 3.6, exhiben una tendencia en el aumento de la resistencia en más del 60% de las probetas a 14 días de curado, por otra parte, para el resto de las probetas se observa un valor cercano a las probetas curadas a 7 días; la variación de la resistencia puede deberse a dos factores: el primer factor es el curado de los elementos, en el cual, a mayor tiempo de curado las probetas absorbían mayor cantidad de agua, provocando que cuatro de las formulaciones a 14 días no presenten un aumento en la resistencia. El siguiente factor es el fraguado originado por el contacto del cemento portland ordinario (CPO) con el agua que consiste en una reacción química al igual que el metacaolín (MK) y la activación alcalina originando los geles CSH y NASH respectivamente, ambos productos se precipitan para formar una sola estructura química [36]. Esto origina una variación en las propiedades mecánicas en las formulaciones a 7 y 14 días de curado y, que de acuerdo con Toledo Pereira et al [57], se espera que la resistencia aumente pasando los 28 días de curado.

**Tabla 3.6.** Resultados de la caracterización mecánica a 14 y 7 días

FORMULACIÓN	COMPRESIÓN 14 DÍAS		COMPRESIÓN 7 DÍAS	
	ESFUERZO (MPa)	MÓDULO ELÁSTICO (MPa)	ESFUERZO (MPa)	MÓDULO ELÁSTICO (MPa)
TESTIGO	6.34	385.21	6.54	174.26
M-2	3.97	217.08	4.94	314.77
M-3	2.77	140.86	2.17	97.14
M-4	3.78	246.97	2.82	245.14
M-5	5.05	481.88	4.64	371.22
M-6	5.63	436.96	2.88	224.29
M-7	5.41	563.54	5.97	328.14
M-8	6.49	437.33	7.22	617.21
M-9	7.23	423.91	6.30	324.69
M-10	2.48	104.58	1.65	160.84
M-11	3.65	234.67	3.55	278.14
M-12	4.47	299.69	6.16	491.11
M-13	4.59	283.86	3.40	156.54

El módulo elástico fue calculado mediante la ecuación  $E = \frac{\sigma}{\epsilon}$  y se corroboró en el programa Origin con la pendiente originada en la zona elástica del material (10-30% de esfuerzo).

Uno de los objetivos significantes a cumplir en esta esta investigación es igualar o exceder la resistencia que comúnmente es posible obtener con un mortero convencional para pegado de mampostería que, de acuerdo con la ASTM, la resistencia de estos morteros debe ser similar a la presentada en la Tabla 3.7.

**Tabla 3.7.** Tipos de morteros propuestos por la norma ASTM C 270 (M= alta resistencia, empleados en edificios. S= Moderada resistencia, empleados en muros de carga. N= Cemento de uso generalizado en mamposterías a nivel del suelo. O= Uso generalizado no estructural) [58].

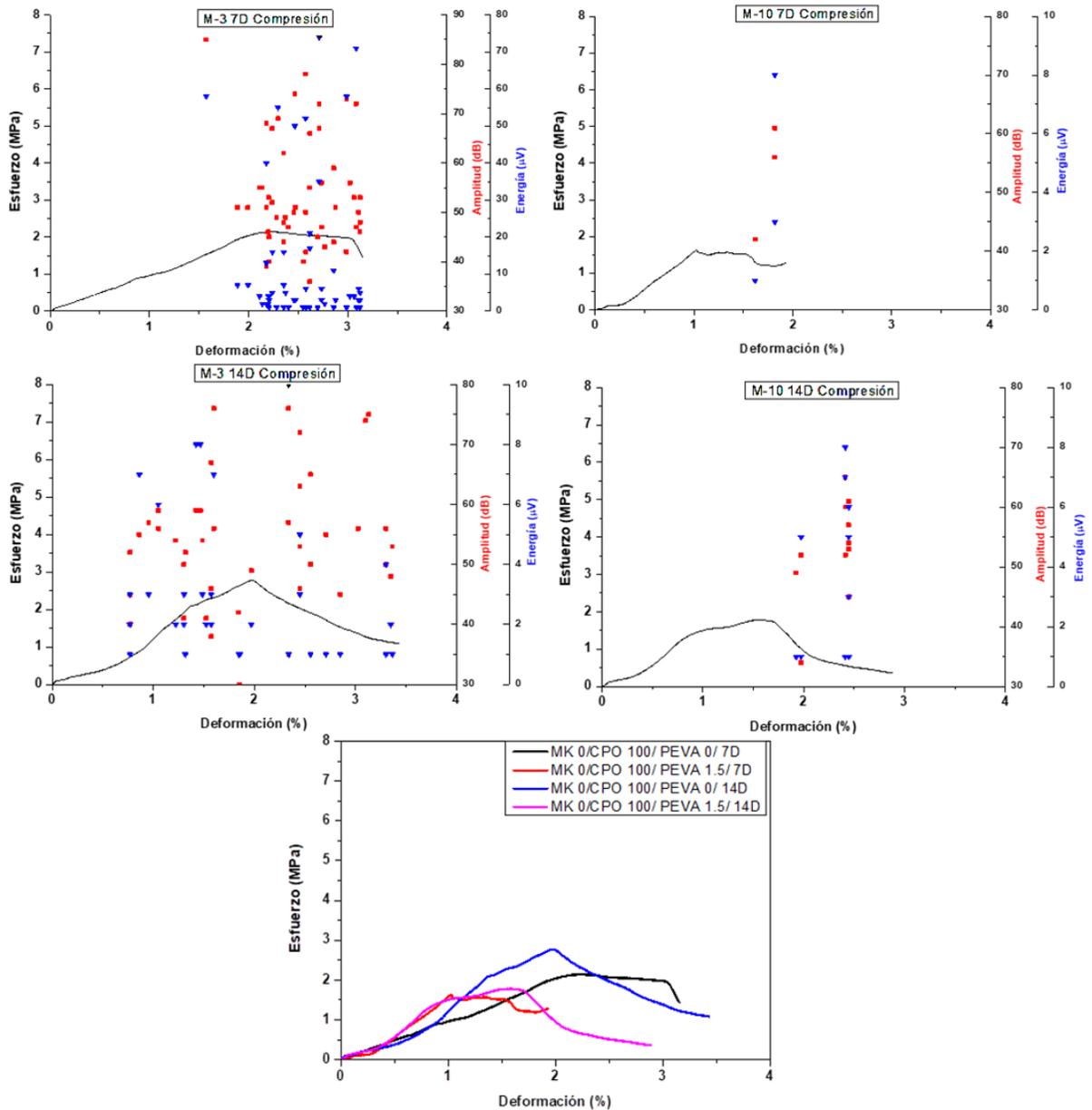
Especificación por Propiedades(ASTM C 270) <sup>A</sup>					
Mortero	Tipo	Resistencia mínima promedio a compresión a 28 días kg/cm <sup>2</sup> (MPa).	Retención mínima de agua (%)	Contenido máximo de aire (%) <sup>B</sup>	Relación de agregados (medida en condición húmeda y suelta)
Cemento-cal	M	176 (17.2)	75	12	No menor que 2.25 y no mayor que 3.5 veces la suma de los volúmenes separados de materiales cementantes.
	S	127 (12.4)	75	12	
	N	53 (5.2)	75	14 <sup>C</sup>	
	O	25 (2.4)	75	14 <sup>C</sup>	
Mortero de cemento	M	176 (17.2)	75	12	
	S	127 (12.4)	75	12	
	N	53 (5.2)	75	14 <sup>C</sup>	
	O	25 (2.4)	75	14 <sup>C</sup>	
Cemento de mampostería	M	176 (17.2)	75	18	
	S	127 (12.4)	75	18	
	N	53 (5.2)	75	20 <sup>D</sup>	
	O	25 (2.4)	75	20 <sup>D</sup>	

La mayoría de las formulaciones presentadas anteriormente en la Tabla 3.6 podrían considerarse para uso constructivo ya que cumplen con la resistencia mínima, correspondiendo al tipo N y O que, de acuerdo con la norma, estos dos grupos son los empleados usualmente para construcciones sencillas de casas de hasta 2 niveles; sin embargo, no se descarta que puedan pertenecer a M y S ya que la resistencia máxima presentada en la Tabla 3.6 es a un tiempo de curado de 7 y 14 días mientras que lo observado en la Tabla 3.7 representa morteros con resistencia reflejada hasta los 28 días. Aunque para 4 de las formulaciones a 14 días se observó una disminución de la resistencia, esto no significa que para los 28 días necesariamente disminuya, ya que, como se mencionó anteriormente, un factor clave en la resistencia de estos morteros será la precipitación y la interacción entre los geles CSH y NASH que se origine en cada formulación.

De acuerdo con lo reportado por García Lodeiro et al [35] se alcanzaría en tiempos prolongados debido a que se empleó únicamente el NaOH como solución activadora y el curado de estos cilindros se realizó a temperatura ambiente aproximadamente a 30°C y no a temperaturas aproximadas a 60°C que es la comúnmente empleada para acelerar el proceso de geopolimerización.

### **3.3.1 Morteros curados a 7 y 14 días sin contenido de metacaolín.**

Los morteros curados a 7 y 14 días con 0% de MK, fueron elaborados con la misma solución que aquellos que contenían metacaolín, para observar el posible efecto favorable de la existencia de un mejoramiento en las propiedades mecánicas con respecto a los morteros convencionales de cemento Portland variando únicamente los porcentajes de polímero.

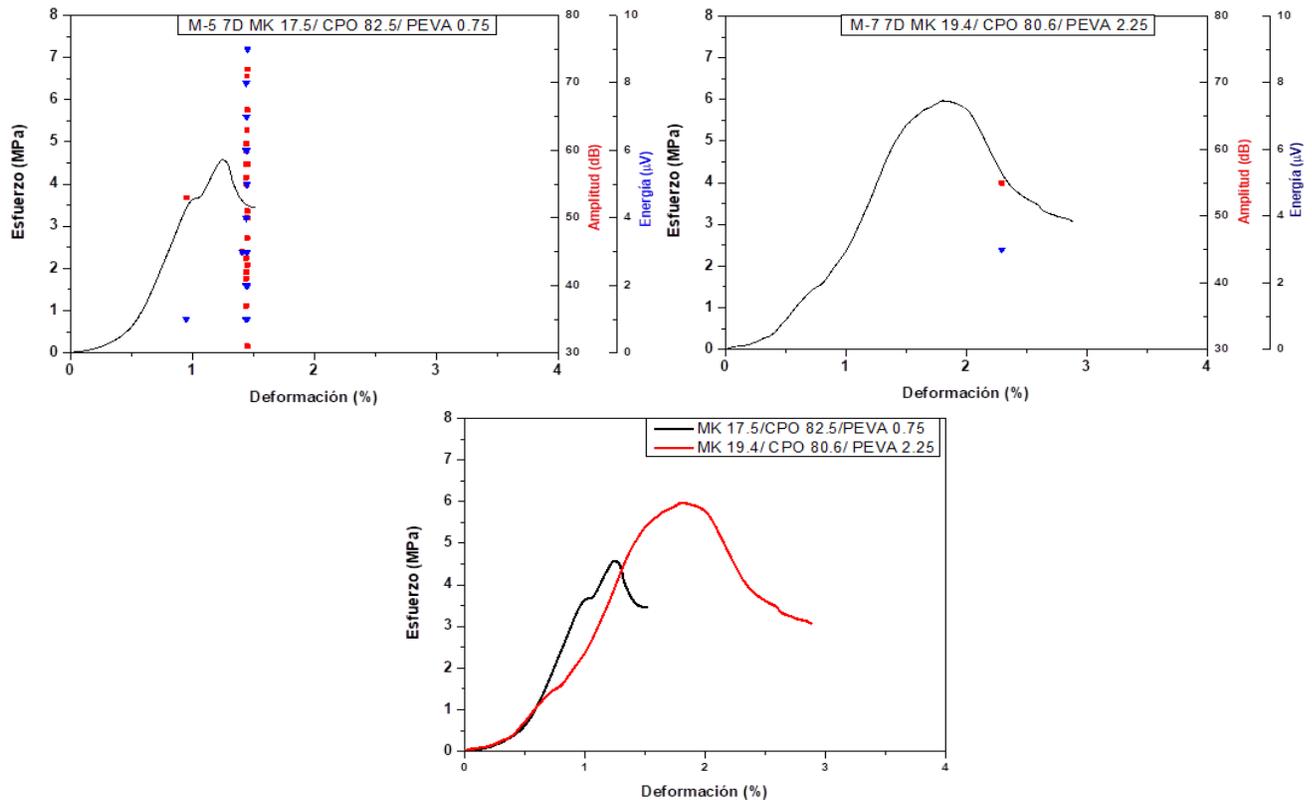


**Figura 3.13.** Gráficas de probetas a 7 y 14 días, sin contenido de metacaolín.

Es posible observar que estas probetas no logran alcanzar resistencias mayores a los 2.5 MPa en general. Además, las deformaciones permanentes son mayores que las que presentan las formulaciones con metacaolín, generando una plasticidad mayor en éstos y, por lo tanto, descartando que la eliminación de la puzolana favorezca a estos morteros.

### 3.3.2 Morteros curados a 7 días: MK (17.5 y 19.4%), CPO (82.5 y 81.6%)

Estas formulaciones contaron con 0.75 y 2.25% de agregado polimérico PEVA. Estos materiales exhibieron una resistencia a la compresión promedio con respecto a las otras formulaciones. Esto indica que los resultados observados no fueron valores altos.

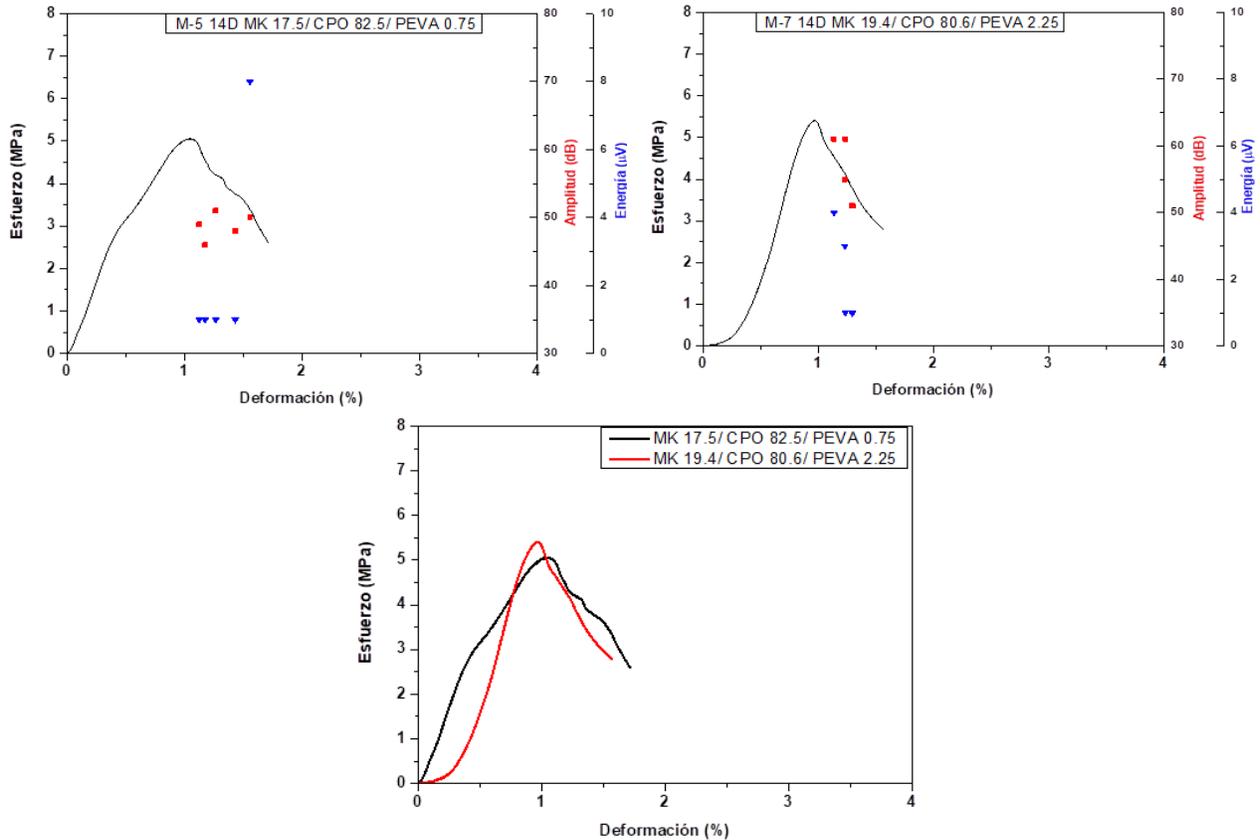


**Figura 3.14.** Gráficas de probetas a 7 días con porcentaje de 17.125 y 17.5% de MK y 82.5 y 82.875% CPO. Variación del porcentaje PEVA del 0.75 y 2.25% respectivamente.

El PEVA al 2.25% confirió mayor rigidez a la formulación M-7, por otro lado, la formulación M-5 con un porcentaje de polímero del 0.75% disminuyó considerablemente en la resistencia, con un resultado de esfuerzo máximo de 4.64 MPa. Las señales elásticas identificadas durante la emisión acústica, exhiben niveles de energía y amplitud en la zona de falla total y deformación última del material para el caso de M-5, de igual forma se presentó un evento significativo al 73% del esfuerzo máximo, en el cual la amplitud fue de 55 dB y de 1  $\mu$ V y es posible asociarlo a un reajuste interno del material ya que se observa una ligera caída en la curva de esfuerzo-deformación inmediatamente después de la aparición de estas señales.

Con lo que respecta a la formulación M-7 se perciben un número escaso de eventos significativos y de muy baja energía, observando estos en la zona plástica del material, lo que confirmaría que esta probeta tiene mayor rigidez que la formulación M-5.

### 3.3.3 Morteros curados a 14 días: MK (17.5 y 19.4%), CPO (82.5 y 81.6%)



**Figura 3.15.** Gráficas de probetas a 14 días con porcentaje de 17.125 y 17.5% de MK y 82.5 y 82.875% CPO. Variación del porcentaje PEVA del 0.75 y 2.25% respectivamente.

Estas formulaciones contaron con 0.75 y 2.25% de agregado polimérico PEVA. La formulación M-5 resulta con un incremento significativo en la resistencia mecánica a compresión con 5.05 MPa, siendo ésta, que, a tiempos de curado de 14 días, fue la que mejor comportamiento mecánico presentó.

Es posible que tal comportamiento esté influenciado por el menor porcentaje presente del metacaolín, provocando que la estructura del CSH sea la que prevalezca y confiera al material la resistencia.

Por otra parte, M-7 presenta una ligera reducción en su esfuerzo máximo, sin embargo, es posible observar que la pendiente que se genera en la zona elástica es mucho mayor a la misma formulación con un tiempo de curado de 7 días, obteniendo un comportamiento más rígido para tiempos de curado a 14 días. La emisión acústica, sin embargo, tiende a presentar comportamientos similares a las formulaciones de los mismos porcentajes, pero en edades de 7 días. Exhibiendo una vez más, que la zona donde el material llega a presentar fisuras internas es en la zona plástica.

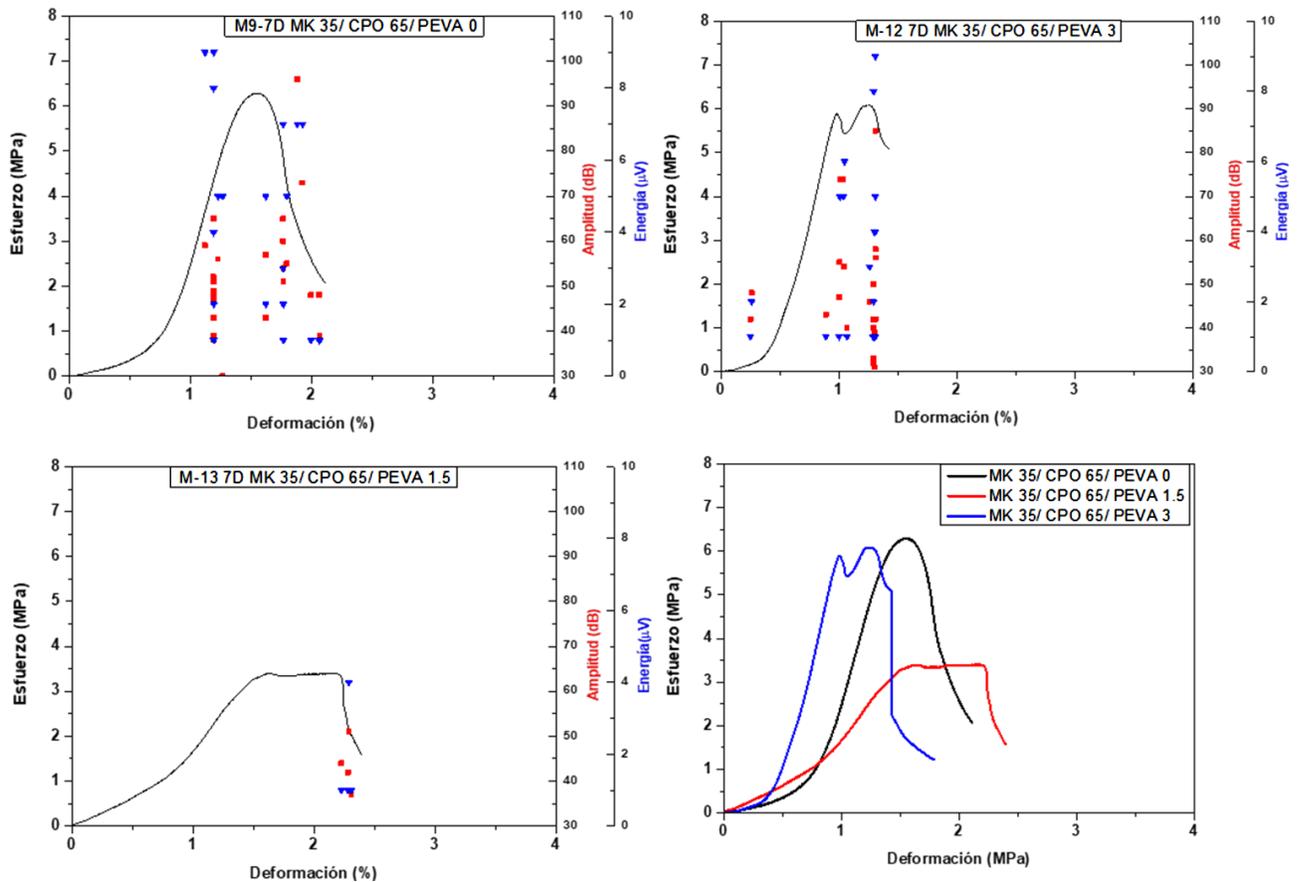
### **3.3.4 Morteros curados a 7 días: MK (35%), CPO (65%)**

Estas formulaciones contaron con 0, 1.5 y 3% de agregado polimérico PEVA. Los resultados en estas probetas, muestran una mejora para el caso en el que se empleó mayor porcentaje de PEVA, el cual, fue el M-12 con un 3% de dicho aditivo, alcanzando una resistencia de 6.16 MPa. Sin embargo, no se puede considerar un factor que pueda influir en la mejora de las propiedades mecánicas, puesto que, para el caso M-9 se presentó un valor muy cercano al obtenido en la formulación M-12 de 6.12 MPa.

Por otro lado, para el caso de M-13 con porcentaje del 1.5% de polímero tan sólo se logró un esfuerzo máximo de 3.4 MPa. La intensidad de energía que se generó y que se exhibe en los resultados de emisión acústica, muestran una tendencia en la generación de grietas internas desde la zona elástica. Esto podría considerarse como el límite elástico al 70% de su esfuerzo máximo para el caso de M-9 debido a que existen numerosos eventos con energías de hasta 9  $\mu\text{V}$  y amplitudes de 65 dB las cuales se van presentando de manera consecutiva.

Por otro lado, en M-12 se visualizan las intensidades más altas en la zona plástica, deduciendo con esto, que el material tiene un comportamiento de mayor elasticidad en comparación con las formulaciones del mismo porcentaje de metacaolín.

Por último, se encuentra que para M-13 los datos más relevantes tanto de amplitud como de energía se empiezan a presentar en la zona plástica del material.

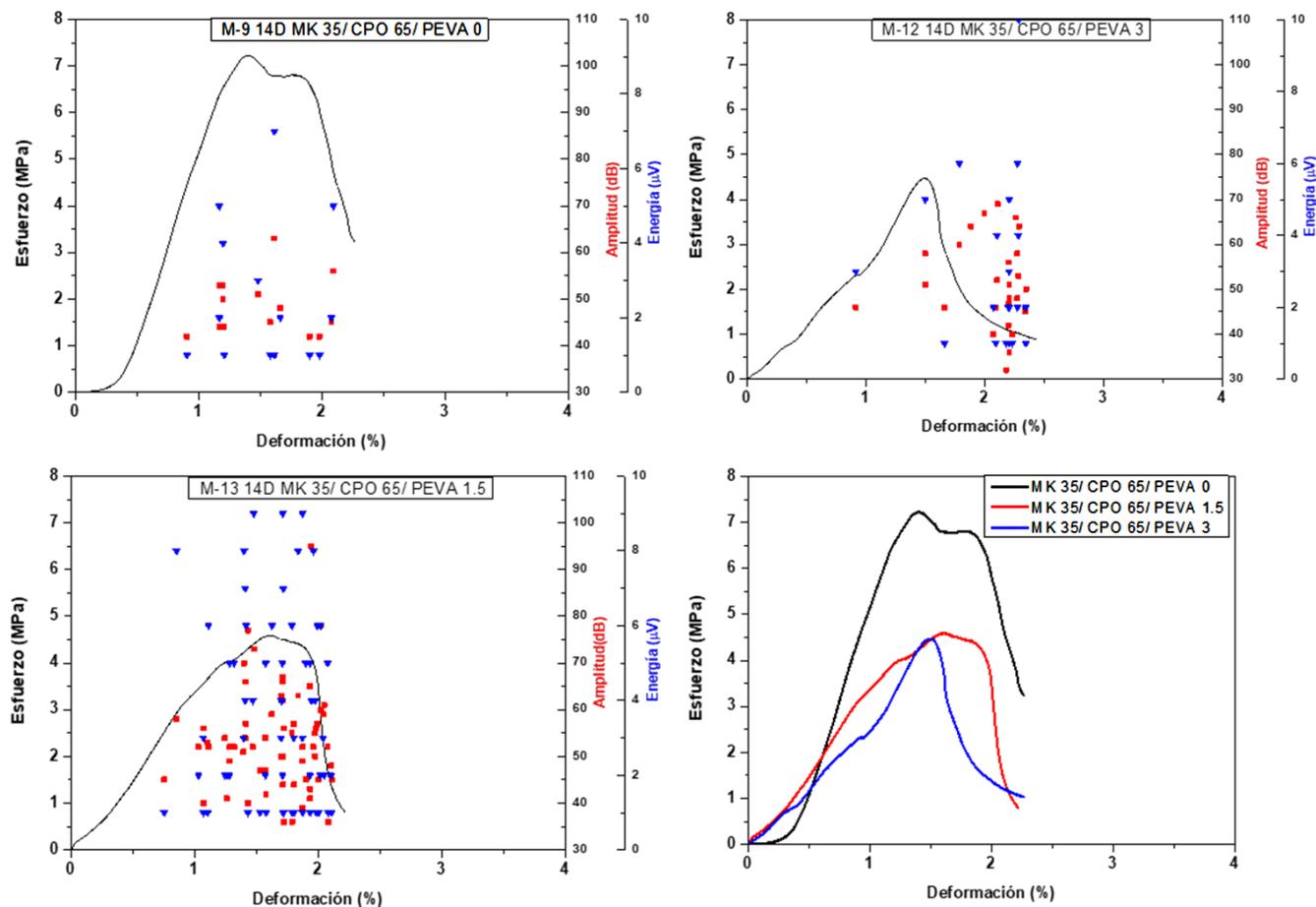


**Figura 3.16.** Gráficas de probetas a 7 días con porcentaje del 35% de MK y 65% CPO. Variación del porcentaje PEVA del 0, 1.5 y 3% respectivamente.

### 3.3.5 Morteros curados a 14 días: MK (35%), CPO (65%)

Estas formulaciones contaron con 0, 1.5 y 3 % de agregado polimérico PEVA. En el caso de estas formulaciones existió un ligero incremento de 1.15 MPa aproximadamente en el esfuerzo máximo tanto para la muestra M-9 como para la M-13 en comparación de las mismas formulaciones curadas a 7 días. Mientras que para la formulación M-12 el comportamiento mecánico fue lo contrario, reduciendo 1.69 MPa su esfuerzo máximo.

Se observó, que el aumento del porcentaje de PEVA no favorece a estas formulaciones en tiempos de curado a 14 días.



**Figura 3.17.** Gráficas de probetas a 14 días con porcentaje del 35% de MK y 65% CPO. Variación del porcentaje PEVA del 0, 1.5 y 3% respectivamente.

Los eventos exhibidos en la emisión acústica tienen una tendencia de amplitudes y energías altas en la zona creciente de la curva para M-9, esto puede ser debido a un reacondicionamiento interno del material, el cual generó grandes fricciones ocasionando grietas internas a partir de un 61% del esfuerzo máximo del material con energía mínima de 1  $\mu\text{V}$  y amplitud de 42 dB, continuando con eventos mayores al 90% del esfuerzo máximo con energías superiores de 4  $\mu\text{V}$  y amplitudes de 50 dB.

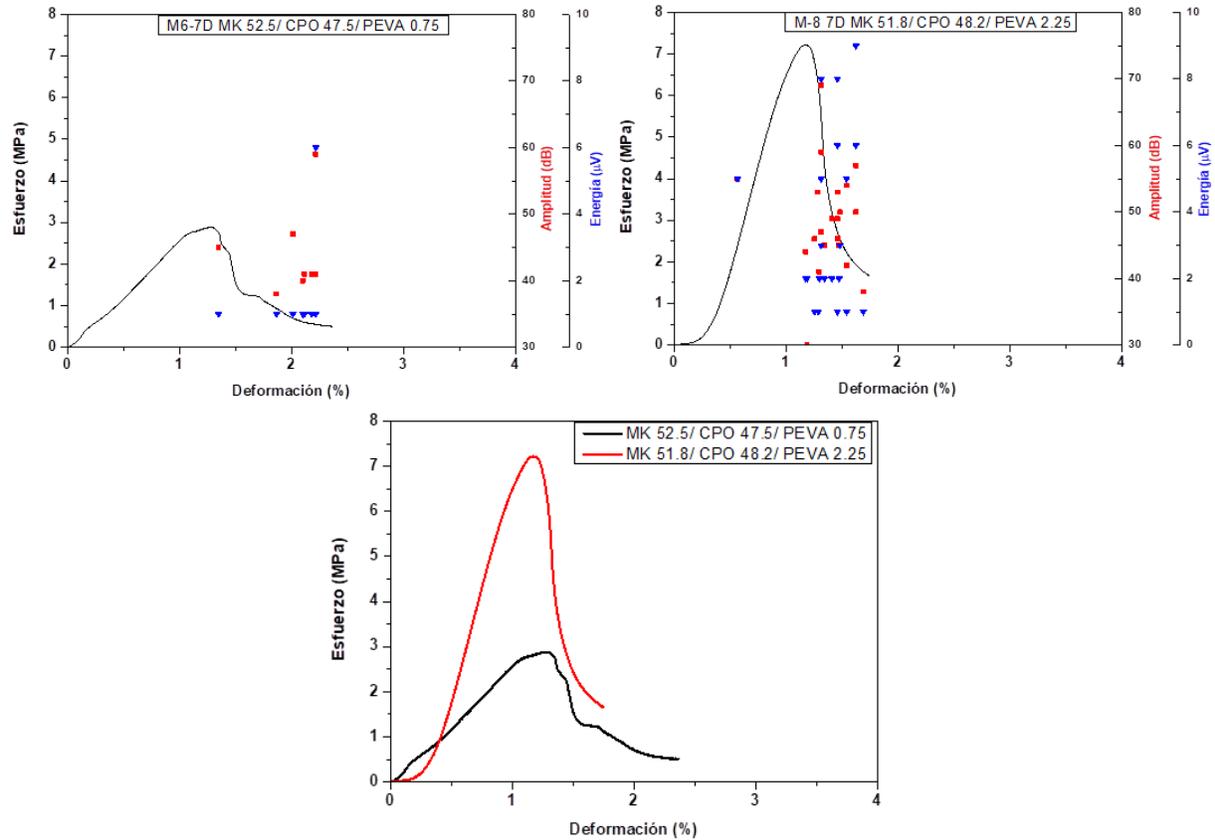
La formulación M-12 presenta un evento en la zona elástica que se debe a una ligera caída de la curva esfuerzo-deformación, en la que se obtuvo una energía mínima de 1  $\mu\text{V}$  con amplitud de 46 dB, puede deberse a un reacondicionamiento interno del material, debido a la oposición que se ejerce a la fuerza que se está sometiendo, de ahí que existe de nueva cuenta el crecimiento de dicha curva.

Por otro lado, para M-13 se observa un número considerable de eventos en la zona elástica, en la que la primera señal generada por la emisión acústica se presenta en 2.52 MPa que representa un 55% del esfuerzo máximo del material, estas señales van en aumento hasta llegar a la que se generó al 95% del esfuerzo máximo con una energía de 9  $\mu$ V y amplitud de 73 dB, que al comparar estos valores con los que se han exhibido previamente en las muestras, se puede llegar a concluir que esta muestra ya presenta daños internos significativos presentando un comportamiento frágil.

### **3.3.6 Morteros curados a 7 días: MK (52.5% y 51.8%), CPO (47.5% o 48.2%)**

Estas formulaciones contaron con 0.75 y 2.25% de agregado polimérico PEVA. Empleando estas formulaciones se presentaron dos muestras experimentales con la mayor resistencia a compresión las cuales fueron para M-6 y M-8 con valores de 6.19 MPa y 7.22 MPa respectivamente. De nueva cuenta es notable que la probeta con mayor porcentaje de polímero a base EVA presenta una mayor oposición a la deformación, en este caso M-8 contiene 2.25% de este material y por otro lado M-6 el 0.75%. Se toma en cuenta que lo que está provocando una mayor resistencia es el polímero ya que, el porcentaje entre el metacaolín y cemento portland no varía considerablemente. Se observa que para la formulación M-6 la amplitud alcanza valores mayores y la energía liberada por la propagación de acontecimientos dentro del material, se empiezan a generar en la zona plástica, así como en el segmento donde se obtiene el esfuerzo último del material.

Por otro lado, en la formulación M-8 se presenta una energía de 5  $\mu$ V y una amplitud de 55 dB al 33% del esfuerzo máximo, sugiriendo que en este punto el material empieza a generar una microgrieta interna y que a pesar de que esta formulación obtuvo un valor de esfuerzo máximo superior a todas las formulaciones anteriores, presenta una tendencia a ser un material frágil.

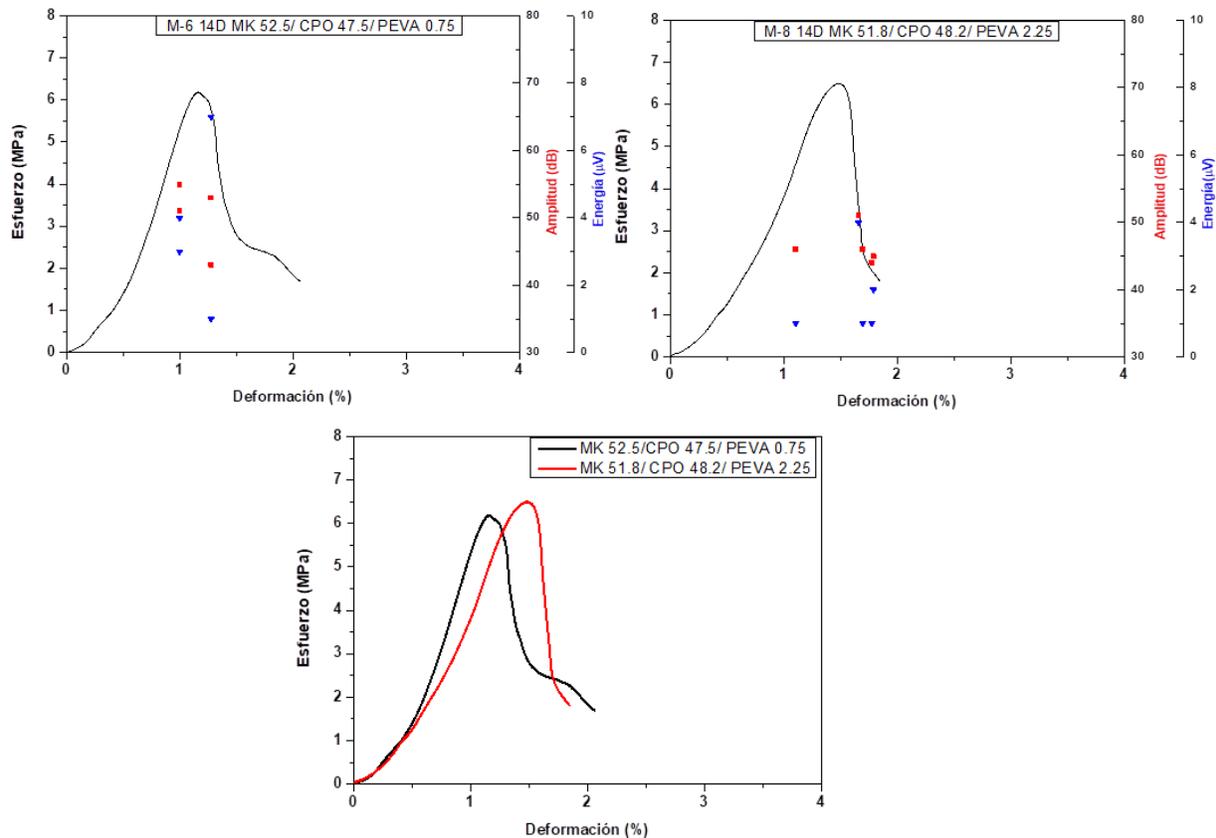


**Figura 3.18.** Gráficas de probetas a 7 días con porcentaje de MK del 52.5% y 51.8% con 47.5% o 48.2% de CPO respectivamente. Variación del porcentaje PEVA del 0.75 y 2.25% respectivamente.

### 3.3.7 Morteros curados a 14 días: MK (52.5% y 51.8%), CPO (47.5% o 48.2%)

Estas formulaciones contaron con 0.75 y 2.25% de agregado polimérico PEVA. La resistencia mecánica incrementó de manera considerable para estas formulaciones, obteniendo una mejor respuesta por parte de la formulación M-6 con una resistencia de 6.19 MPa y en el caso de la formulación M-8 un valor cercano al esfuerzo alcanzado a los 7 días, siendo este de 6.49 MPa. De nueva cuenta se cumple que, para un porcentaje mayor de PEVA el esfuerzo máximo a compresión aumentó.

Las señales recabadas mediante la técnica de emisión acústica exhiben un comportamiento similar a los presentados en las formulaciones de 7 días.

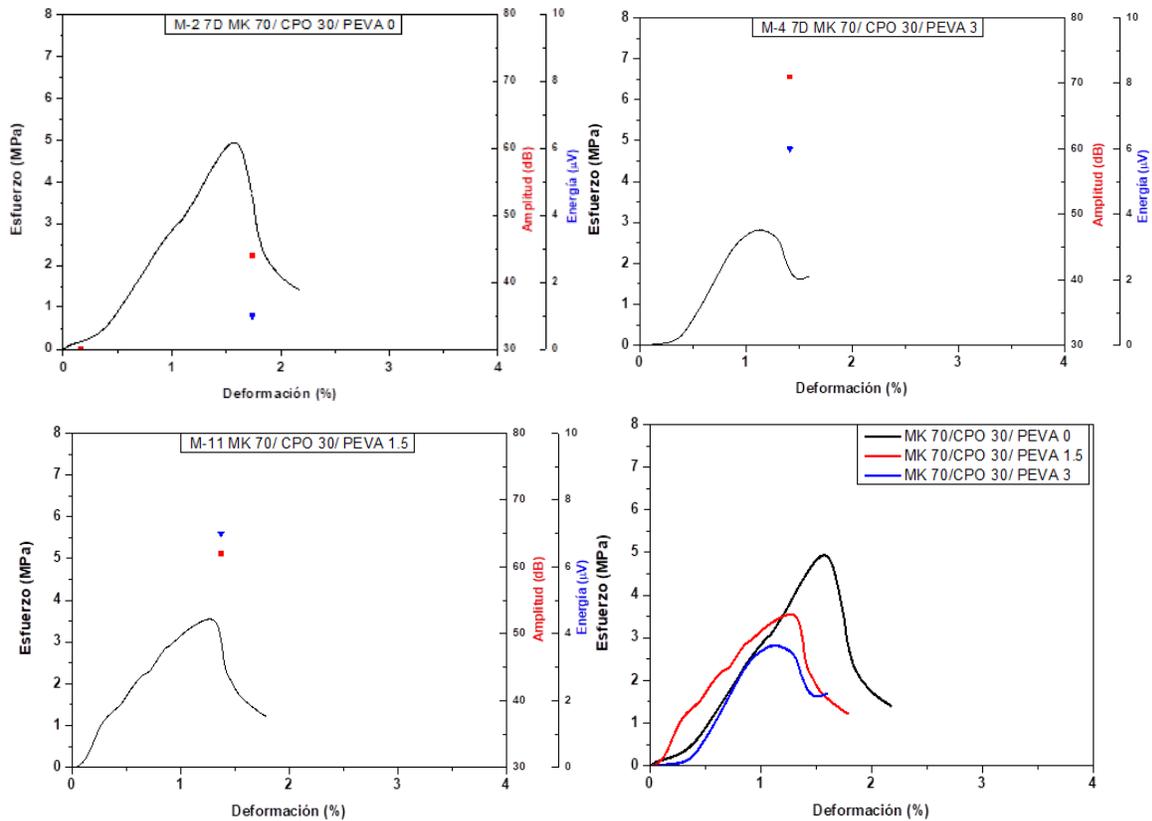


**Figura 3.19.** Gráficas de probetas a 14 días con porcentaje de MK del 52.5% y 51.75% con 47.5% o 48.25% de CPO respectivamente. Variación del porcentaje PEVA del 0.75 y 2.25% respectivamente.

Para M-6 se presentan energías y amplitudes a partir de 5.28 MPa que representa un porcentaje del esfuerzo máximo de 85%. Los eventos que se generan para este porcentaje de esfuerzo máximo fueron los siguientes: energía de 4  $\mu\text{V}$  con amplitud de onda de 55 dB, energía de 3  $\mu\text{V}$  y amplitud de 51 dB, por último, energía de 4  $\mu\text{V}$  y amplitud de 55 dB. Al ser estos eventos consecutivos, es posible deducir que se ha generado una grieta o falla interna en el material. En el caso de M-8, se presentó un evento con energía de 1  $\mu\text{V}$  y de 46 dB de amplitud, al 70% del esfuerzo máximo, con un valor de 4.59 MPa, que podría estar asociado a fricciones internas en el material, al liberar muy poca energía.

### 3.3.8 Morteros curados a 7 días: MK (70%), CPO (30%)

Estas formulaciones contaron con 0, 1.5 y 3% de agregado polimérico PEVA. Las curvas de esfuerzo-deformación-amplitud-energía resultaron con una zona elástica promedio con respecto a las probetas ensayadas anteriormente, teniendo un comportamiento más rígido en la formulación M-2 la cual no contiene porcentaje de PEVA.



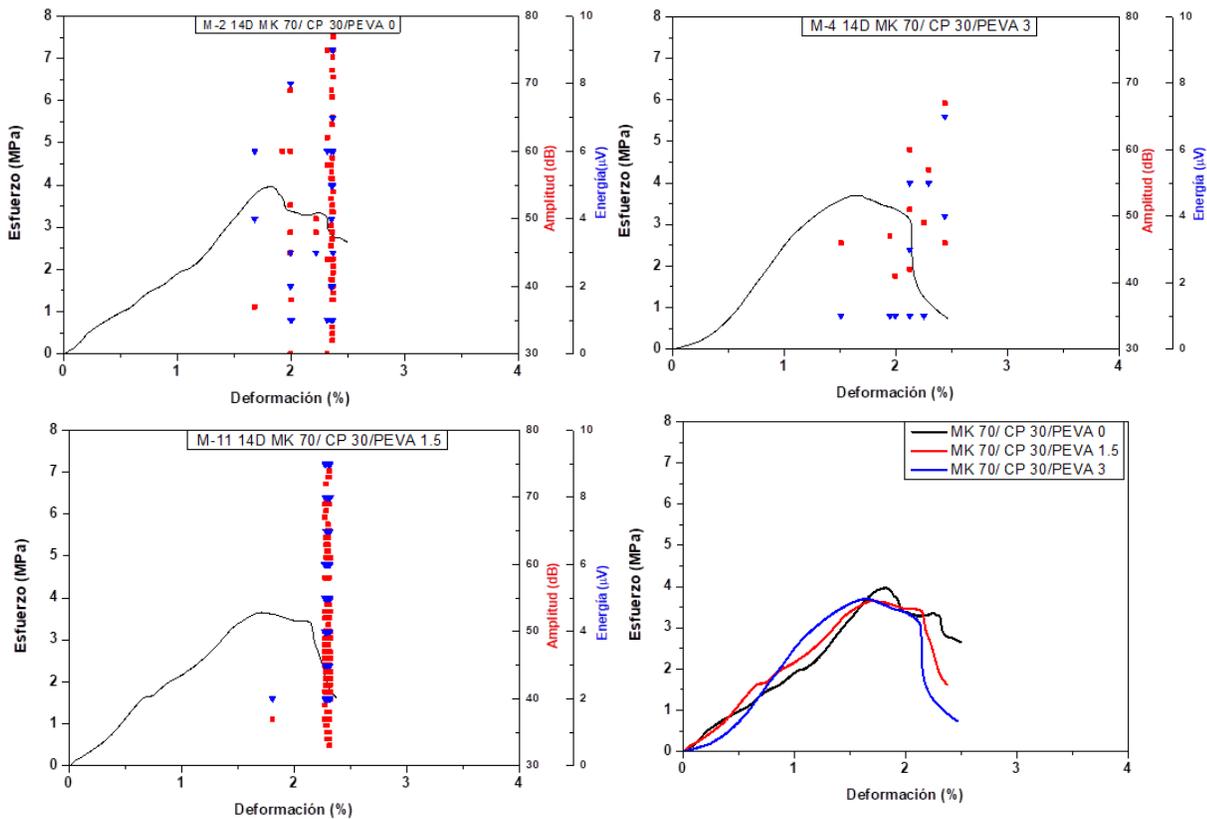
**Figura 3.20.** Gráficas de probetas a 7 días con porcentaje del 70% de MK y 30% CPO y Variación del porcentaje PEVA del 0, 1.5 y 3% respectivamente.

En los resultados de emisión acústica, es posible observar que no existen numerosos eventos, sin embargo, los que se logran identificar se presentan ya sea en una falla que implica una deformación permanente en el material superando la zona elástica de este, o bien en la falla o fractura final de la probeta. Adicionalmente se presenta una disminución de la resistencia mientras mayor sea el porcentaje de PEVA en la formulación.

Esto último genera que el mortero exhiba un comportamiento más frágil y con mayor probabilidad a tener grietas considerables; un ejemplo de lo anterior fue el comportamiento mecánico de la muestra M-4 la cual presenta amplitud y energía de alta intensidad en la zona de fractura total del material, excediendo los 70 dB en amplitud y una energía de 6  $\mu\text{V}$ .

### 3.3.9 Morteros curados a 14 días: MK (70%), CPO (30%)

Estas formulaciones contaron con 0, 1.5 y 3% de agregado polimérico PEVA. Para el caso de estas probetas, se encuentran valores similares en su resistencia a la compresión con respecto a las elaboradas a 7 días de las formulaciones M-2 y M-11. Las señales de emisión acústica para todas las formulaciones presentan una mayor actividad que con los que se curaron a 7 días.



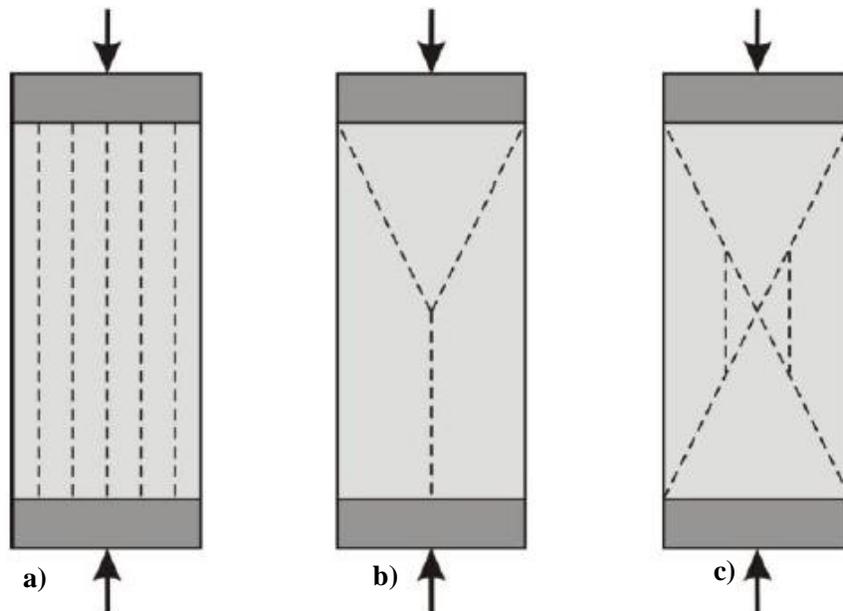
**Figura 3.21.** Gráficas de probetas a 14 días con porcentaje del 70% de MK y 30% CP. Variación del porcentaje PEVA del 0, 1.5 y 3% respectivamente.

El esfuerzo máximo para estas formulaciones fue mayor de 3.6 MPa. Entre estas muestras no se apreció una diferencia significativa con el aditivo PEVA en los porcentajes observados en la Figura 3.21.

Por su parte, las señales detectadas en emisión acústica exhiben eventos en la parte creciente de las curvas M-2 y M-4, exponiendo así que al aproximadamente 90% del esfuerzo máximo de cada una de las probetas ensayadas ya han generado el inicio de agrietamiento en los posibles puntos de concentración de esfuerzos para llevar la fractura total al material bajo cargas de compresión.

### 3.4 TIPOS DE FALLA A COMPRESIÓN

Los tipos de fallas que comúnmente se pueden encontrar en la prueba a compresión se observan en la Figura 3.22.



**Figura 3.22.** Fractura de cilindros de concreto típicos en pruebas a compresión. a) Falla por tensión, b) Confinamiento de fuerzas y falla por tensión inferior c) confinamiento en ambos lados.

El cilindro adopta forma de barril al estar sometido a esfuerzos de compresión un instante antes de su destrucción, provocando una tensión lateralmente, ampliando el ancho y acortando la altura, se conoce este tipo de falla como de tensión o extensional, debido a lo explicado anteriormente. Esta falla es la ideal en un cilindro y se da cuando se genera un plano de falla totalmente vertical. La falla por cortante puede deberse a que existe una combinación de esfuerzos, provocando microgrietas que se expanden en diferentes direcciones. En la Figura 3.22 para el caso b se observa primero un agrietamiento por cortante y luego por tensión del material originando una grieta de manera paralela a la fuerza aplicada. Para el caso de c se produce una falla por cortante simple.

A continuación, se presentan los diferentes tipos de falla originados en las probetas.

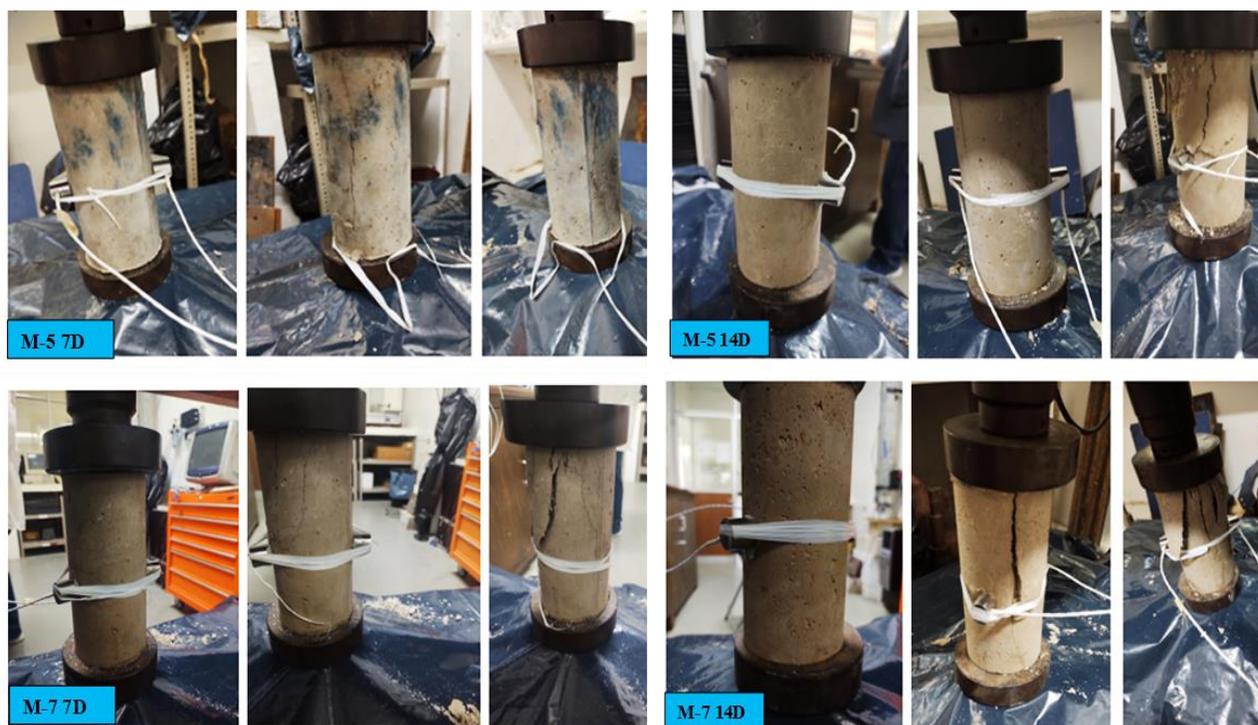
### 3.4.1 Morteros curados a 7 y 14 días sin contenido de metacaolín.



**Figura 3.23.** Falla por tensión y falla por cortante, en formulaciones M-3 Y M-10 a 7 y 14 días de curado.

Se observan dos modos principales de falla en las muestras de mortero de cemento cilíndrico, la primera es la falla por tensión en el material originada por los esfuerzos a compresión en probetas en tiempos de curado a 7 y a 14 días y la segunda falla es por cortante expuestas en las formulaciones M-3 a 7 días y M-10 a 14 días de curado, empezando en la parte inferior y la otra en la parte superior, respectivamente.

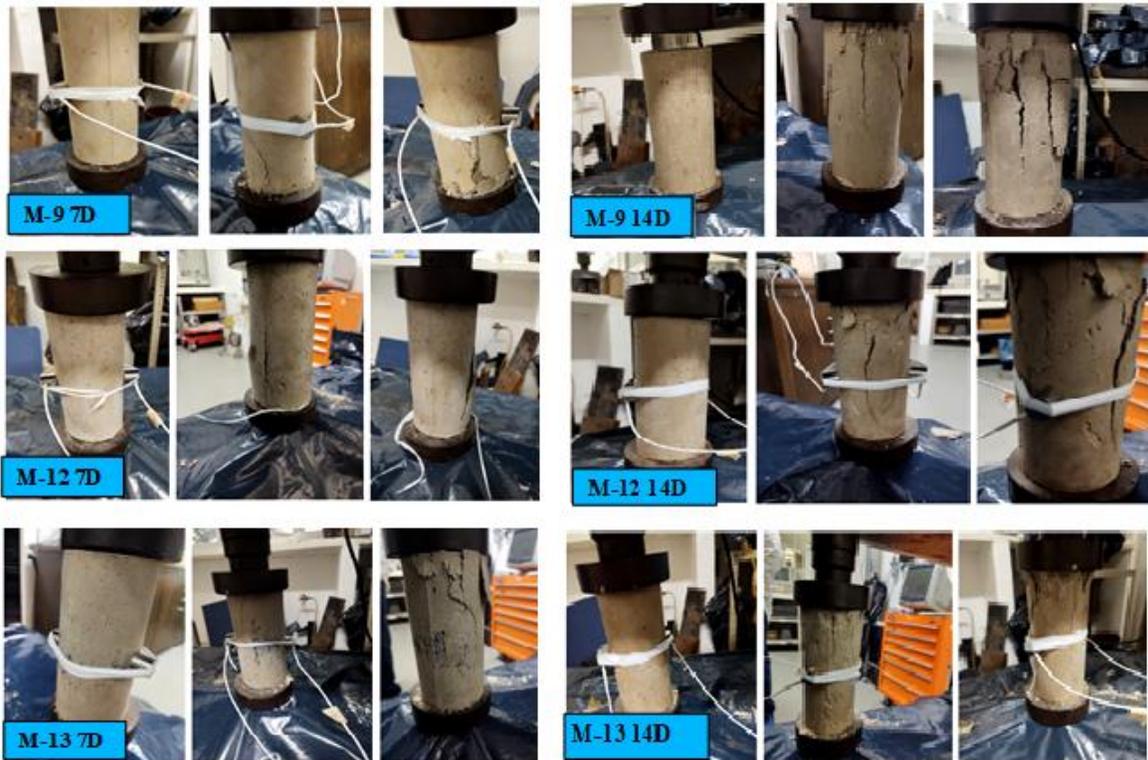
### 3.4.2 Morteros curados a 7 y 14 días: MK (17.5 y 19.4%), CPO (82.5 y 81.6%)



**Figura 3.24.** Falla por tensión en el material originada por los esfuerzos a compresión en probetas M-5 y M-7 con tiempos de curado a 7 y 14 días.

En las probetas M-5 y M-7 curadas a 7 y 14 días se presenta el caso más común de falla que se origina en un material al estar sometido bajo esfuerzos de compresión, la cual consiste en una falla producida por las tensiones que sufren las probetas cilíndricas, en las que se generan agrietamientos verticales y de manera paralela. Los morteros curados a 7 días presentan un número escaso de agrietamientos, por lo contrario, los morteros a 14 días presentan estas grietas bien definidas y con un número mayor de estos.

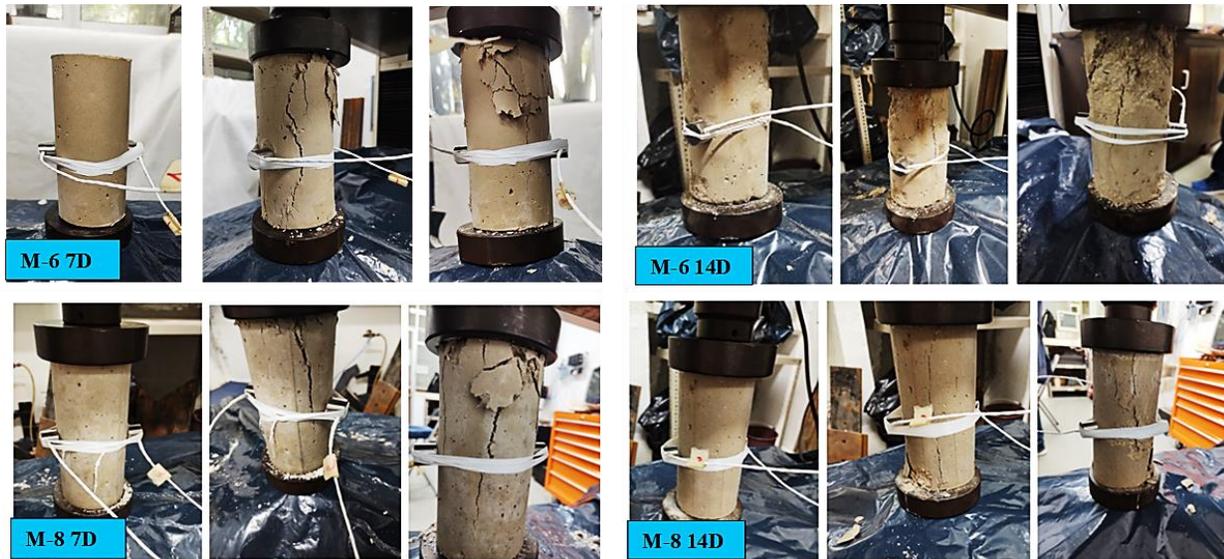
### 3.4.3 Morteros curados a 7 y 14 días: MK (35%), CPO (65%)



**Figura 3.25.** Falla por tensión y cortante en el material originada por los esfuerzos a compresión en las muestras M-9, M-12 y M-13 en tiempos de curado a 7 y a 14 días.

Es posible visualizar la diferencia de agrietamientos presentados entre las probetas curadas a 7 y 14 días, en la que para el grupo de formulaciones curadas a menor tiempo se exhibe menor cantidad de fisuras las cuales se originan en la parte inferior en los cilindros M-9 y M-12 mientras que para la probeta M-13 la grieta tiene un inicio en la parte superior del cilindro; sin embargo, este tipo de falla presentada en estas tres formulaciones pertenece a la falla por cortante, ya que no es de forma vertical, su proceso de crecimiento es de manera diagonal. Las probetas curadas a 14 días presentan en su plano vertical la falla por tensión o extensional del material, exhibiendo grietas de manera paralela. La diferencia entre estas existe en la cantidad originada de los agrietamientos, observando un número menor en la formulación M-12.

### 3.4.4 Morteros curados a 7 y 14 días: MK (52.5% y 51.8%), CPO (47.5% o 48.2%)



**Figura 3.26.** Falla por tensión y cortante en el material originada por los esfuerzos a compresión en probetas M-6 y M-8 en tiempos de curado a 7 y a 14 días.

Las formulaciones M-6 y M-8 curadas a 7 días exhiben fallas por cortante y de tensión del material en el plano vertical, esto puede deberse a la concentración de esfuerzos en la cara superior del cilindro donde se aplica la fuerza, debido a alguna imperfección de esta. El grupo que pertenece a los cilindros curado a 14 días, no presenta un cuantioso número de grietas, sin embargo, las que se observan están bien definidas en el plano vertical de modo paralelo a la aplicación de la fuerza, con esto se deduce que el tipo de falla presentada en estos morteros cilíndricos pertenece a la falla por tensión.

### 3.4.5 Morteros curados a 7 y 14 días: MK (70%), CPO (30%)

Las fallas originadas en las probetas curadas a 7 días tienen un crecimiento paralelo al plano vertical y de aplicación de la fuerza, distinguiendo el origen de agrietamiento en la parte inferior en la probeta M-11 de las otras dos muestras cilíndricas, las cuales se exhiben agrietamientos originados en la parte superior.

En el caso de las probetas curadas a 14 días, la falla por cortante es notoria, además se puede observar que la formulación M-2 pertenece al caso b de falla presentado en la Figura 3.27.



**Figura 3.27.** Falla por tensión y falla por cortante ocasionadas por la fuerza de compresión aplicada en probetas M-2, M-4 y M-11 en tiempos de curado a 7 y 14 días.

### 3.5 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA A FLEXIÓN

Las formulaciones que se sometieron a la prueba de flexión se exhiben en la Tabla 3.8, con los resultados obtenidos de esfuerzo máximo y módulo elástico. Las variables empleadas para este ensayo son el metacaolín (MK) y el cemento Portland (CPO) y como constante el PEVA con el 3% del total del material cementante (MK y CPO).

**Tabla 3.8.** Resultados de la prueba de flexión con tiempo de curado de 7 y 14 días.

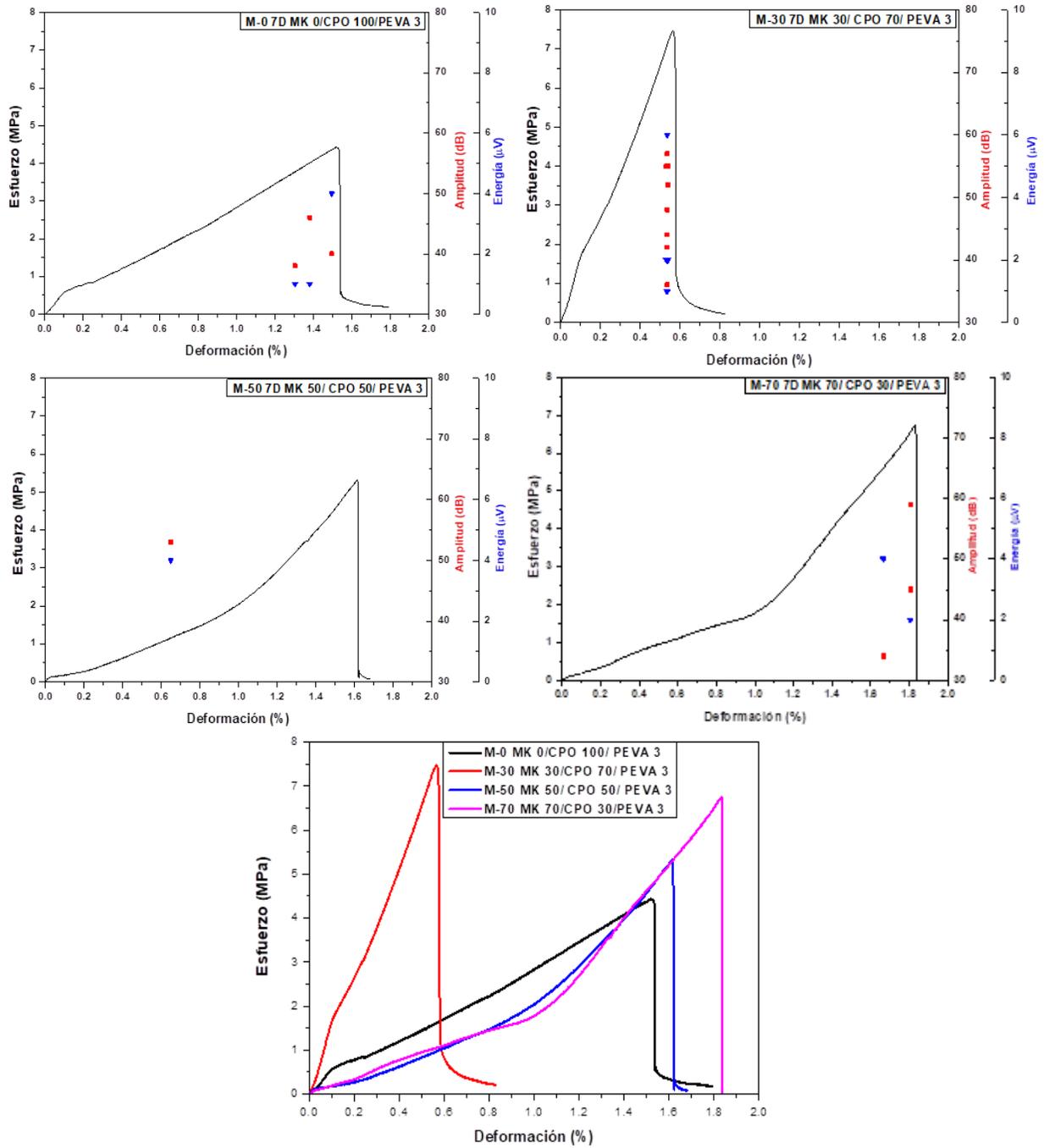
	FLEXIÓN 7 DÍAS		FLEXIÓN 14 DÍAS	
FORMULACIÓN	ESFUERZO (MPa)	MÓDULO ELÁSTICO (MPa)	ESFUERZO (MPa)	MÓDULO ELÁSTICO (MPa)
M-0	4.43	243.62	3.11	242.26
M-30	7.48	1091.50	7.98	585.05
M-50	5.32	266.19	4.80	250.08
M-70	6.75	427.23	3.60	288.28

Los parámetros mecánicos exhiben un comportamiento favorable para las probetas con tiempos de curado a 7 días; esto es debido a lo que se ha mencionado anteriormente en los resultados a compresión. Las altas resistencias a tempranas edades de curado se deben a la compatibilidad del resultado de la reacción entre la hidratación del cemento Portland y la reacción geopolimérica entre el NaOH y el metacaolín, así como los porcentajes de metacaolín presentes en las formulaciones.

A continuación, se analizarán las gráficas de esfuerzo-deformación que se obtuvieron en esta prueba, integrando la prueba de emisión acústica como parte fundamental de este estudio con el objeto de correlacionar los eventos mecánicos con el respectivo esfuerzo aplicado en tiempo real. Los sensores de emisión acústica se colocaron en la cara inferior de la muestra con la intención de detectar las señales inducidas por los esfuerzos de tensión durante la generación del agrietamiento y desarrollo de las fallas.

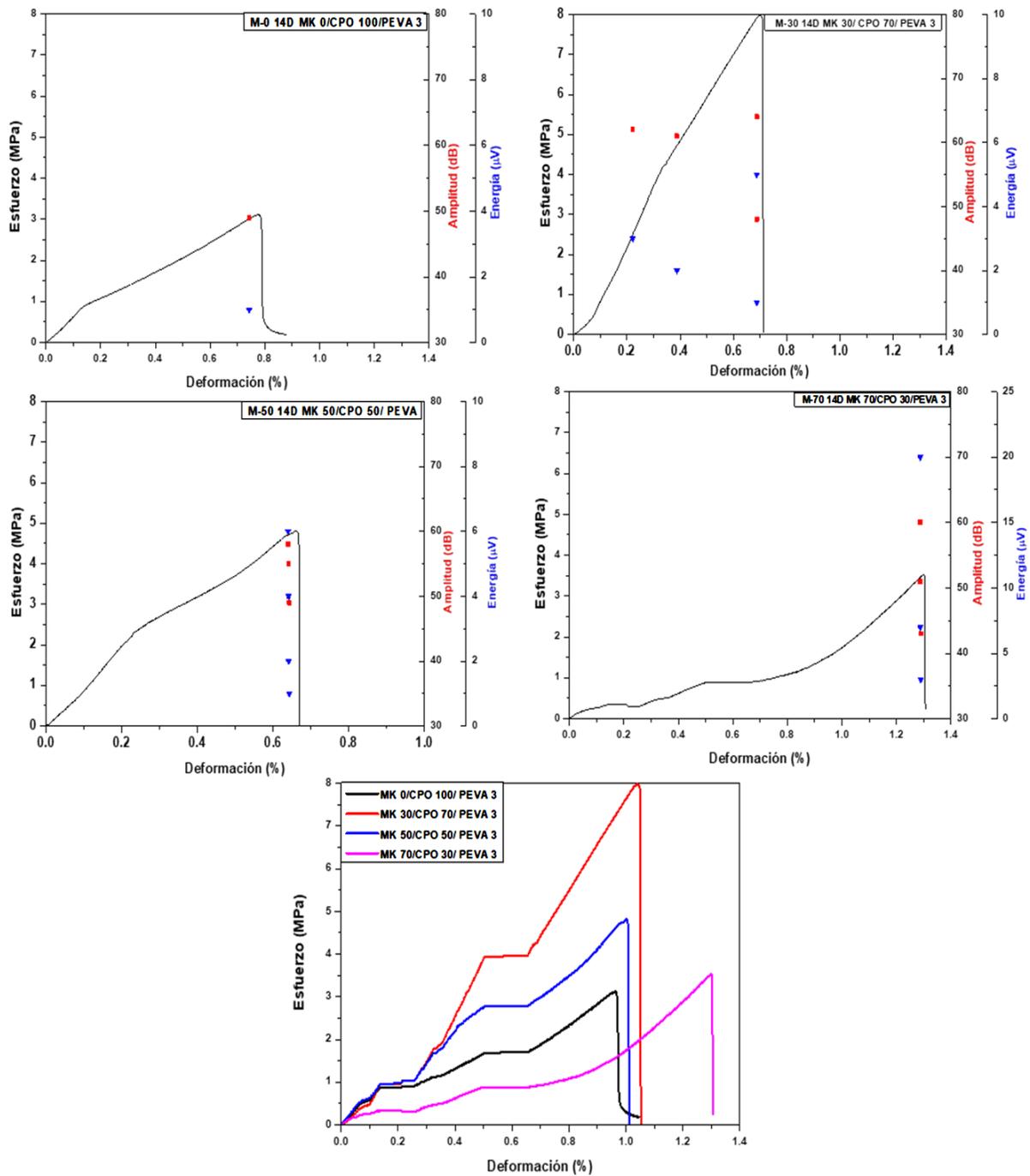
El comportamiento mecánico que exhibe la probeta M-30 tiene un carácter más rígido que las otras tres alcanzando un valor cercano a los 8 MPa de esfuerzo máximo y una deformación menor a 0.6%. Para estas probetas con tiempo de curado de 7 días, la formulación M-0 sin contenido de MK fue la que alcanzó valores menores de resistencia con un esfuerzo máximo de 4.43 MPa.

En el caso de la probeta M-50 el valor de esfuerzo máximo a flexión aumentó con respecto a la formulación sin contenido de MK, sin embargo, solo logró alcanzar los 5.32 MPa. La formulación M-70 por su parte, permitió una mayor deformación en comparación con las otras probetas con un valor cercano al 2% de deformación y un esfuerzo máximo de 6.75 MPa. Los eventos de emisión acústica se observan en todas las formulaciones en la zona de falla del material con valores que no superan los 70 dB y  $8\mu\text{V}$ , sin embargo, la probeta M-50 exhibió eventos de emisión acústica en el 22% de su esfuerzo máximo con amplitud de onda 53 dB y  $4\mu\text{V}$  de energía.



**Figura 3.28.** Gráficas esfuerzo-deformación de las probetas con tiempos de curado de 7 días.

En la Figura 3.29 se presentan las gráficas de esfuerzo-deformación de las probetas con tiempos de curado de 14 días, de igual forma se exhiben los eventos de emisión acústica en cada una de estas.



**Figura 3.29.** Gráficas esfuerzo-deformación de las probetas con tiempos de curado de 14 días.

Las probetas que fueron sometidas a curado durante un tiempo de 14 días, tuvieron una disminución considerable en la resistencia a flexión en casi todas sus formulaciones. Por otro lado, la formulación M-30 presentó un esfuerzo mayor al que exhibió a 7 días de curado, obteniendo un valor de 7.98 MPa y una deformación cercana al 0.8 %, observando un comportamiento menos rígido que a edades tempranas de curado; además se presentaron eventos de emisión acústica dispersos en la zona elástica del material, observando el primer evento de 62 dB de amplitud y  $3\mu\text{V}$  de energía en un valor de esfuerzo máximo del 31%. Esto demuestra que el material ya exhibe microfisuras que continuarán hasta el punto de fractura con incremento de los valores de amplitud y energía. Los eventos de emisión acústica para las otras formulaciones, se presentaron en la zona de fractura del material, sin presentar eventos previos, en los cuales se alcanzaron valores cercanos a los 70 dB y menores a los  $10\mu\text{V}$  de energía, exceptuando a la muestra M-70 en el que se presentó una energía de  $20\mu\text{V}$  en su punto de fractura.

La fractura de los prismas sometidos a esta prueba, se desarrolló en la parte central de las muestras, donde se localizó la aplicación de la fuerza.

La grieta se origina en la cara inferior donde los esfuerzos a tensión separan el material desarrollando el crecimiento de esta grieta modo de fractura tipo bisagra (“*hinge*”). En la Figura 3.30 se observa la grieta que se originó.



**Figura 3.30.** Fractura originada en la zona de aplicación de la fuerza

### 3.6 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA POR IMPACTO

La prueba de impacto tiene como objetivo medir la energía absorbida por el material y a su vez medir la tenacidad la cual es una característica importante debido a que está relacionado con la energía que es capaz de absorber un material antes de la fractura o deformación.

Un material tenaz es capaz de deformarse ante el impacto y no romperse si es capaz de absorber la cantidad de energía suficiente para evitar la fractura. En esta investigación los materiales a ensayar se consideran frágiles, es decir, que se romperán ante el impacto del péndulo. Sin embargo, es fundamental observar cuales formulaciones de las probetas son las que alcanzan valores superiores de energía absorbida y con estos resultados podría vincularse a la existencia de una mejor fuerza de cohesión en sus moléculas. Si bien, la cohesión de un material es aquella fuerza de unión entre las moléculas, siendo así que al estar sometido un material a ciertos esfuerzos esta fuerza se opondrá a tal, hasta el punto en que esta fuerza de oposición no sea lo suficientemente fuerte para soportar estos esfuerzos.

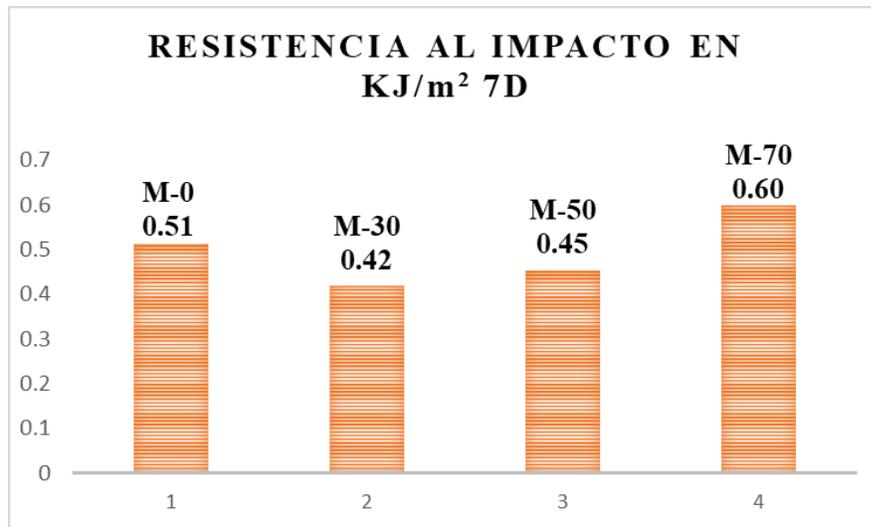
A continuación, en la Tabla 3.9 se muestran las formulaciones que se sometieron a esta prueba.

**Tabla 3.9.** Formulaciones sometidas a la prueba de impacto

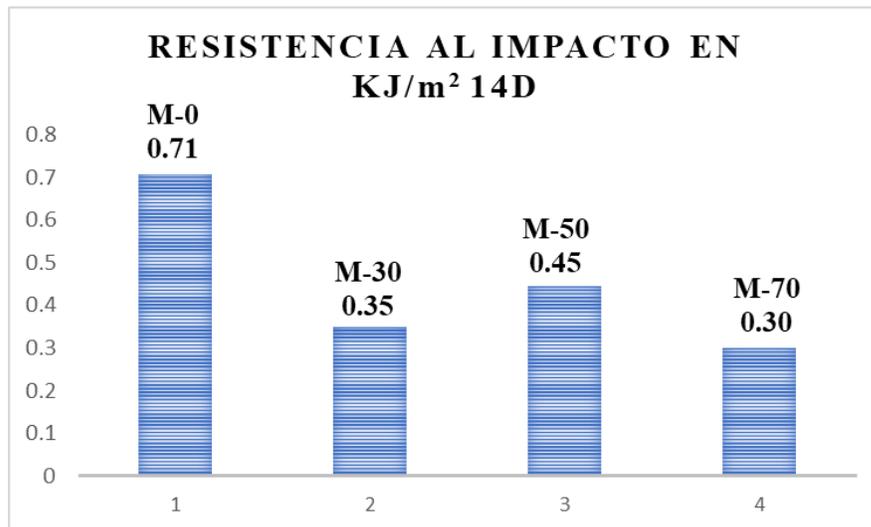
<b>Formulación</b>	<b>CPO</b>	<b>MK</b>	<b>PEVA</b>
	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>%</b>
M-0	100	0	3
M-30	70	30	3
M-50	50	50	3
M-70	30	70	3

Como es posible observar, las formulaciones tienen dos variables, las cuales son el metacaolín y el cemento Portland y como constante el polímero a base EVA empleando el 3% de este con respecto al material cementante (MK y CPO).

Posteriormente se realizaron las gráficas con los resultados de la prueba de impacto, de acuerdo con la energía absorbida del material con respecto al área de impacto.



**Figura 3.31.** Prueba de impacto en probetas con tiempos de curado de 7 días



**Figura 3.32.** Prueba de impacto en probetas con tiempos de curado de 14 días.

Tal y como se ha observado en las pruebas mecánicas anteriores de compresión y flexión, las probetas curadas a 7 días tienden a exhibir una mejor respuesta al someterse a ciertos esfuerzos. En esta prueba, de manera similar, se observa que los valores a edades tempranas de curado exhiben valores equivalentes entre ellos.

Sin embargo, para la probeta M-0 con tiempos de curado a 14 días se obtuvo un valor superior a todas las probetas alcanzando los 0.71 KJ/m<sup>2</sup> presentado una mayor capacidad de deformación antes de la ruptura abrupta del material con una cohesión entre sus moléculas mayor a todas las formulaciones curadas a 14 y a 7 días.

La probeta M-70 curada a 14 días exhibió el segundo valor más alto de todas las formulaciones, la cual obtuvo un valor cercano a los 0.60 KJ/m<sup>2</sup>. Además, exhibe un comportamiento más tenaz que la probeta M-70 con edades tempranas de curado. La probeta antes mencionada (M-70) fue el valor más bajo de todas las probetas sometidas a esta prueba, siendo la menos tenaz de las formulaciones.

### **3.7 Prueba de emisión acústica por el método de Hsu- Nielsen**

Con respecto a los resultados obtenidos mediante la técnica de emisión acústica método de Hsu-Nielsen, primeramente, se obtuvieron las velocidades de onda para cada formulación (Tabla 3.10 y 3.11). La velocidad de onda depende de las propiedades elásticas del medio en el cual se trasladan. Mientras más denso sea el medio la velocidad en la que la onda sonora se propaga será mayor. Así mismo a nivel molecular, un material con alta elasticidad (rígido) se caracteriza por grandes fuerzas entre sus moléculas.

Esto origina que las partículas regresen rápidamente a sus posiciones de equilibrio y estén dispuestas a iniciar de nuevo un movimiento, lo que les permite vibrar a altas velocidades. Por lo tanto, el sonido viaja más rápido a través de medios con mayor elasticidad. Sin embargo, en los sólidos con un mismo volumen, a mayor densidad del material menor velocidad de onda, esto es debido a que las ondas de sonido transportan energía, que es la responsable de la vibración de un medio, y se necesita mayor cantidad de energía para hacer vibrar las moléculas grandes que la requerida para hacer vibrar moléculas más pequeñas [59].

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en la caracterización mecánica mediante una tabla de resumen.

**Tabla 3.10.** Velocidad de onda y porcentajes de materiales empleados en las formulaciones a compresión

Formulación	Velocidad de onda a 7 días (m/s)	Velocidad de onda a 14 días (m/s)	CPO %	MK %	PEVA %
TESTIGO	3420.33	3397.03	100.0	0.0	0.0
M-2	769.23	836.21	30.0	70.0	0.0
M-3	1615.51	1851.32	100.0	0.0	3.0
M-4	729.16	796.57	30.0	70.0	3.0
M-5	2058.82	2109.01	82.5	17.5	0.8
M-6	3963.76	3928.67	47.5	52.5	0.8
M-7	1213.87	1240.96	80.6	19.4	2.3
M-8	3004.29	2963.88	48.3	51.8	2.3
M-9	2658.56	2764.4	65.0	35.0	0.0
M-10	729.16	715.35	100.0	0.0	1.5
M-11	1579.06	1316.11	30.0	70.0	1.5
M-12	2800	2536.43	65.0	35.0	3.0
M-13	3333.33	3155.79	65.0	35.0	1.5

**Tabla 3.11.** Velocidad de onda y porcentajes de materiales empleados en las formulaciones a flexión.

Formulación	Velocidad de onda 7 días (m/s)	Velocidad de onda 14 días (m/s)	CPO %	MK %	PEVA %
M-0	2,634.92	1,593.90	100	0	3
M-30	3,636.36	2,212.12	70	30	3
M-50	4,352.00	2,253.96	50	50	3
M-70	2,142.35	3,277.59	30	70	3

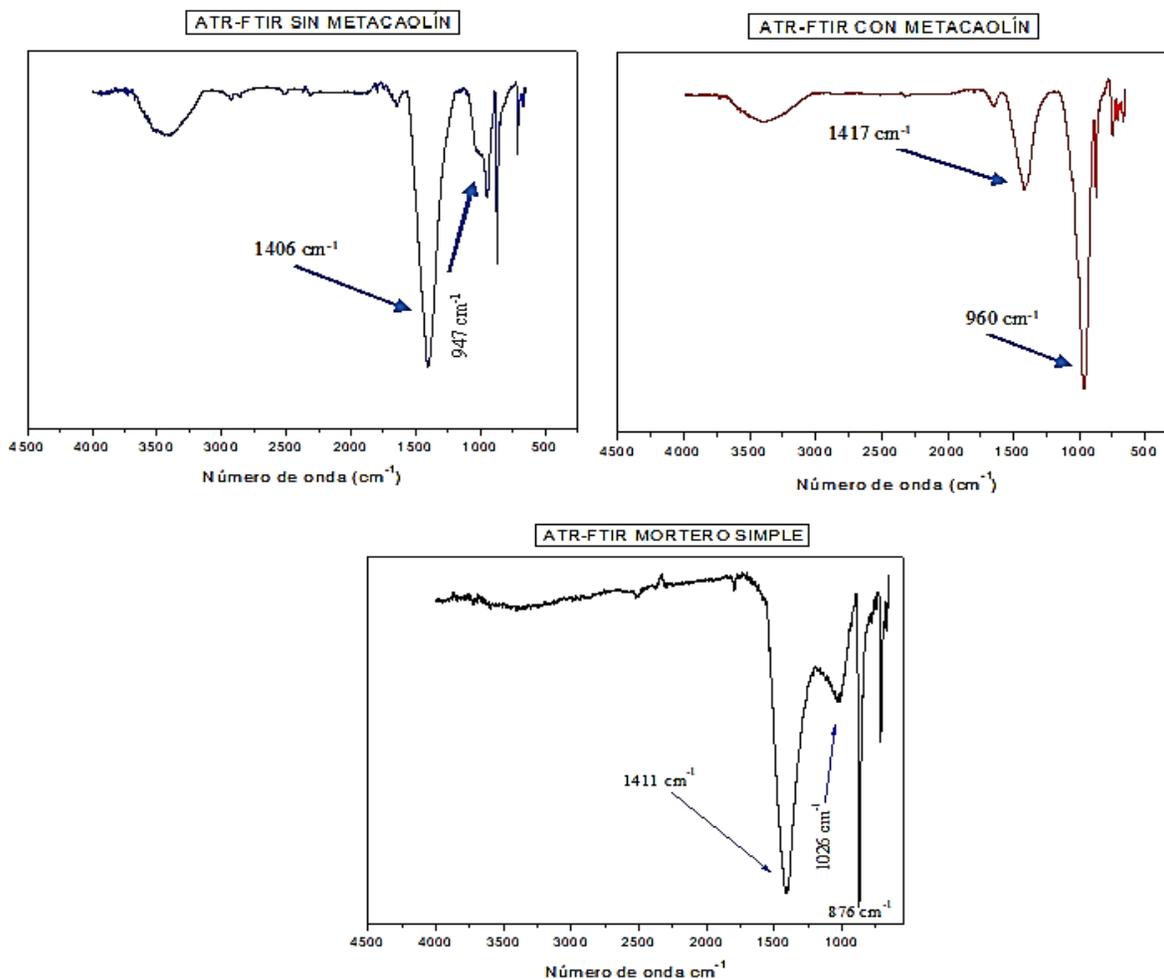
### 3.8 CARACTERIZACIÓN FTIR DE MORTEROS

Se analizaron las bandas características de los componentes de los geles que corresponden a la reacción de hidratación del cemento y la de la activación alcalina del metacaolín, gel CSH y gel NASH respectivamente. Se emplearon tres muestras representativas de los morteros previamente caracterizados mecánicamente a compresión, las cuales contenían 0% y la segunda 70% de metacaolín. Las bandas encontradas en la región de 1009, 870, 693  $\text{cm}^{-1}$  son un indicativo de la presencia de un precursor de zeolita que exhibe una estructura de red amorfa de aluminosilicato, de acuerdo con lo reportado, la banda localizada en 870  $\text{cm}^{-1}$  representa a los enlaces Si-OH y se asigna la banda 693  $\text{cm}^{-1}$  al grupo de tetraedros del enlace  $\text{AlO}_4$  y  $\text{SiO}_4$  [28].

Otra banda notable en la generación del producto entre la activación alcalina y la hidratación del cemento es observable a  $965\text{ cm}^{-1}$ , además se reportó que con el incremento del tiempo de curado la banda se vuelve más alargada y angosta, representando un acomodo del gel resultante que es el CASH, sin embargo, aún no existen antecedentes de que el resultado entre el gel NASH y el gel CSH sea una estructura ordenada como tal [60].

Las bandas localizadas en el intervalo de  $3400\text{ cm}^{-1}$  representan los enlaces O-H y de igual manera la banda localizada entre  $1650\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$ . Por otra parte, las bandas que se encuentran entre los intervalos de  $1450$  y  $1410\text{ cm}^{-1}$  pueden ser atribuidas a la carbonatación y cristalización de  $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$  [28]. En la Figura 3.33 se observan los tres espectros obtenidos con la técnica ATR-FTIR, en la que las dos bandas que tuvieron un cambio notable en su estructura son encontradas en  $960\text{ cm}^{-1}$  y en  $1417\text{ cm}^{-1}$ .

El cambio significativo en la intensidad de la banda  $947\text{ cm}^{-1}$  además de su cambio a la banda  $960\text{ cm}^{-1}$  está asociado al incorporamiento del aluminio a la estructura original del silicato de calcio hidratado. La segunda banda también presenta un cambio en su intensidad y en el número de onda observando que de  $1406\text{ cm}^{-1}$  cambia a  $1417\text{ cm}^{-1}$  dando lugar, en el mortero sin metacaolín, a la carbonatación, proceso que implica la pérdida de pH convirtiendo al hidróxido de calcio con un pH alto a carbonato de calcio con un pH más neutro. En el FTIR de la muestra con metacaolín se hace referencia al proceso de cristalización del  $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$  que menciona Souza Acevedo et al en su investigación [61].

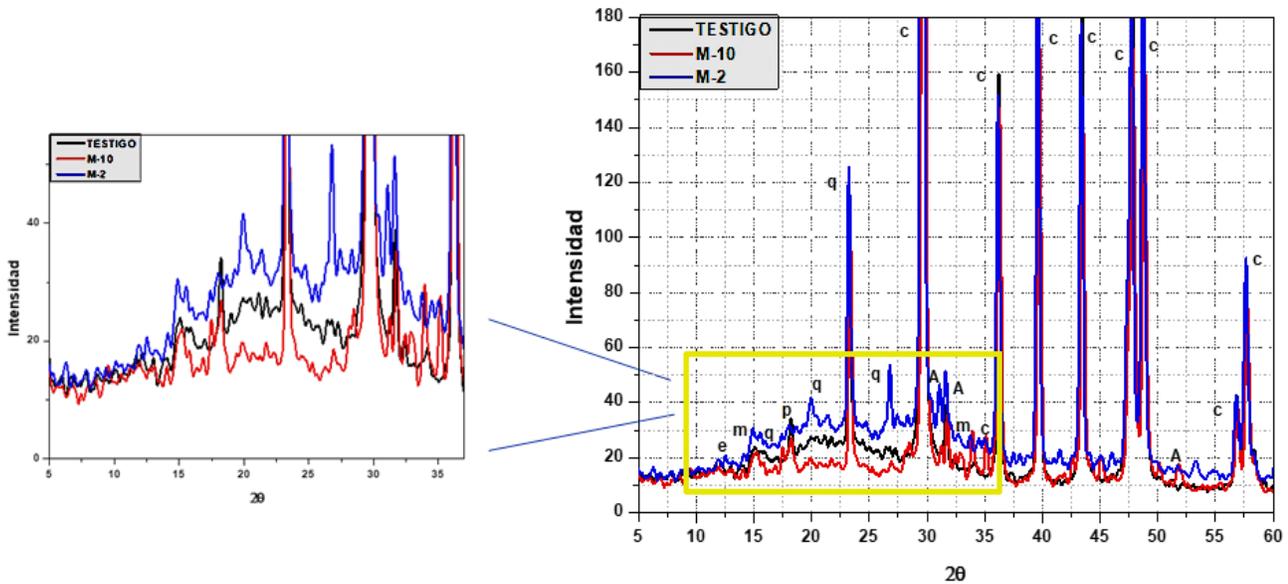


**Figura 3.33.** Análisis ATR-FTIR de morteros activados alcalinamente con NaOH, en el primer caso sin MK y el segundo caso con el 70% de MK. Comparación con un mortero simple (TESTIGO).

### 3.9 CARACTERIZACIÓN DRX DE MORTEROS

Se realizó la técnica de caracterización empleando DRX para identificar el cambio que existe en la estructura química del material activado alcalinamente con respecto a una muestra de mortero de cemento Portland ordinario (CPO).

El procedimiento consistió en obtener muestras de los morteros previamente sometidos a la prueba de compresión, las cuales fueron analizadas en el difractógrafo de la marca SIEMENS D-5000 en un parámetro de  $2\theta$  de 5 a 60 °C.



**Figura 3.34.** Difractograma de las muestras TESTIGO, M-10 y M-2, las cuales contienen 100% CPO hidratado con agua, 100% de CPO con activación alcalina y 70% MK mezclado con 30% CPO activado alcalinamente, respectivamente. (c= calcinita, e= etringita, m= mullita, q= cuarzo y A= alita.)

La zona amorfa marcada en la Figura 3.34, exhibe dos zonas importantes, la primera que se encuentra entre el intervalo de 10 a los 35° C representando la formación del gel CSH y la segunda encontrada en el intervalo que va desde los 25 hasta los 40° C en la cual, se identifica el producto de la reacción de la activación alcalina, además en esta segunda zona se suele observar un ligero desplazamiento a valores mayores después de los 365 días de curado, sin embargo, estas muestras tienen una edad de curado menor por lo que no se observa dicho desplazamiento, lo que indica un nivel escaso de la reacción del metacaolín con la disolución alcalina a temperatura ambiente [37, 62]. La presencia de los picos de alta intensidad que se observan fuera de la zona marcada como amorfa comprendida entre los 10 y 37 °C, corresponde a la calcita que en su mayor parte contiene carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), además se exhibe la presencia de la alita ( $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ) que confirma la existencia de un tipo de silicato cálcico hidratado en las tres muestras. De las principales diferencias que hay entre la muestra M-2 y M-10 con respecto a la muestra testigo, es que no se observa el contenido de la portlandita en ninguna zona de estas muestras siendo uno de los productos principales de la hidratación del cemento observada en la muestra testigo.

Por otra parte, se presenta con mayor intensidad el cuarzo en la muestra M-2, así como la presencia de la mullita ( $Al_6Si_2O_{13}$ ), que es un tipo silicato de alúmina, común en arcilla como el caolín, esto explicaría por qué no está presente en la muestra testigo [37].

### 3.10 DISEÑO EXPERIMENTAL PARA COMPRESIÓN

Los componentes para la mezcla de morteros fueron tres:  $x_1$  = Cemento Portland (CPO),  $x_2$  = Metacaolín (MK),  $x_3$  = PEVA. Las variables de respuesta son las siguientes: fuerza, esfuerzo, módulo elástico y deformación con tiempos de curado de 7 y 14 días. El programa empleado para el desarrollo del diseño experimental fue el software StatAdvisor.

**Tabla 3.12.** Variables de respuesta correspondientes a 7 y 14 días de curado.

<i>Nombre</i>	<i>Unidades</i>	<i>Objetivo</i>
Fuerza ( $F$ )	N	Maximizar
Esfuerzo ( $\sigma$ )	MPa	Maximizar
Modulo ( $E$ )	MPa	Maximizar
Deformación ( $\varepsilon$ )	s/u	Maximizar

Con la implementación del diseño de mezclas se pretende obtener valores que maximicen las variables de respuesta.

**Tabla 3.13.** Factores experimentales que varían a 7 y 14 días de curado.

<i>Nombre</i>	<i>Unidades</i>	<i>Tipo</i>	<i>Papel</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>
A:Cemento	%	Mezcla	Controlable	0.3	1
B:MK	%	Mezcla	Controlable	0	0.7
C:PEVA	%	Mezcla	Controlable	0	0.03

En la Tabla 3.13 se observan los factores experimentales en los que se emplean los valores de CPO en un intervalo de 30 al 100%, MK 0 al 100% y PEVA del 0 al 3%.

A continuación, se presentan los valores optimizados para cada factor experimental con el objetivo de la maximización de las variables de respuesta para morteros curados a 7 y 14 días.

**Tabla 3.14.** Factores establecidos y óptimos.

<i>Factor</i>	<i>Establecimiento</i>
CPO	0.669076
MK	0.329278
PEVA	0.00164541

Los diseños de mezclas con restricciones son utilizados cuando, por razones técnicas o económicas, las fracciones de los componentes de las mezclas se encuentran restringidas a ciertos límites de la siguiente manera:

$$0 \leq a_i \leq x_i \leq b_i \leq 1$$

donde  $a_i$  es el límite inferior de proporción del  $i$ -ésimo componente  $x$  y  $b_i$  es su límite superior de proporción del  $i$ -ésimo componente  $x$ ; en todas las mezclas a probar deben cumplirse estas restricciones a los componentes. Estas restricciones describen un poliedro irregular en una subregión del simplex de  $(q-1)$  dimensiones, el centroide y los vértices de éste describen un conjunto único de puntos experimentales, los cuales pueden ser utilizados para hallar la superficie de respuesta [63].

**Tabla 3.15.** Valores de respuesta y Óptimos.

<i>Respuesta</i>	<i>Optimizado</i>	<i>Predicción</i>	<i>Inferior 95.0% Límite</i>	<i>Superior 95.0% Límite</i>	<i>Deseabilidad</i>
Fuerza ( $F$ )	si	20839.0	15185.7	26492.2	0.760075
Esfuerzo ( $\sigma$ )	si	4.71481	3.43307	5.99655	0.759164
Modulo ( $E$ )	si	262.143	11.6709	512.615	0.455611
Deformación ( $\varepsilon$ )	si	3.25054	1.34257	5.15851	0.559182

Deseabilidad optimizada = 0.619206

La deseabilidad tiene un intervalo de cero a uno. Un valor de uno representa la situación ideal; cero indica que una o más respuestas están fuera de los límites aceptables. Por lo que se puede observar, la deseabilidad obtenida de 0.6192 es diferente de cero, lo que indica que la configuración parece lograr resultados favorables para casi todas las respuestas. Con los factores establecidos anteriormente en la Tabla 3.15 se presenta la columna de predicción para la cual se observan los valores a obtener para cada respuesta.

La matriz de correlación muestra el grado de confusión entre los efectos. Un diseño perfectamente ortogonal mostrará una matriz diagonal con 1's en la diagonal y 0's fuera de ella. Cualquier término distinto de cero implica que los estimados de los efectos correspondientes a esa fila y columna estarán correlacionados. Dado que uno o más pares son mayores o iguales que 0.5, es posible que exista alguna dificultad para separar los efectos unos de otros al analizar los datos. Sin embargo, la confusión es normal en diseños de mezclas.

**Tabla 3.16.** Matriz de correlación.

	A:Cemento	B:MK	C:PEVA	AB
A:Cemento	1.0000	-0.0342	0.4897	<b>-0.5178</b>
B:MK	-0.0342	1.0000	0.2322	-0.2455
C:PEVA	0.4897	0.2322	1.0000	-0.0334
AB	<b>-0.5178</b>	-0.2455	-0.0334	1.0000
AC	<b>-0.5111</b>	-0.2260	<b>-0.9996</b>	0.0434
BC	-0.4843	-0.2462	<b>-0.9998</b>	0.0311

Un valor negativo en la correlación significa que el par de factores interactúan de manera opuesta y valores positivos significan una interacción favorable. Lo interesante del índice de correlación es que  $r$  es en sí mismo una medida del tamaño del efecto, que suele interpretarse de la siguiente manera:

- Correlación **despreciable**:  $r < |0.1|$
- Correlación **baja**:  $|0.1| < r \leq |0.3|$
- Correlación **mediana** :  $|0.3| < r \leq |0.5|$
- Correlación **fuerte o alta**:  $r > |0.5|$

Por lo anterior es posible observar que las interacciones más significativas se encuentran cuando el cemento y el metacaolín interactúan, así como la interacción cemento y PEVA y metacaolín PEVA teniendo valores cercanos o mayores a  $|0.5|$ .

### 3.11 DISEÑO EXPERIMENTAL PARA FLEXIÓN

El diseño factorial, como estructura de investigación, es la combinación de dos o más diseños simples, en el cual se manipulan dos o más variables independientes en un mismo experimento. Para este estudio se determinaron las siguientes variables:

4 formulaciones M-0, M-30, M-50 y M-70 en las que los números indican el porcentaje de metacaolín empleado en cada una de las formulaciones. Éstas a su vez, se estudiaron a 7 y a 14 días de curado.

**Tabla 3.17.** Niveles y valores del diseño factorial.

Información del nivel de clase		
Clase	Niveles	Valores
Días	2	7 14
Formula	4	M-0 M-30 M-50 M-70

**Tabla 3.18.** Variable dependiente analizada (Esfuerzo,  $\sigma$ ).

Fuente	GL	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Días	1	2.2201	2.2201	5.79	0.0427
Fórmula	3	36.61985	12.20661667	31.85	<.0001
Días*Fórmula	3	4.18015	1.39338333	3.64	0.0641

**Tabla 3.19.** Variable dependiente analizada (Módulo elástico,  $E$ ).

Fuente	GL	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
días	1	8228.3041	8228.3041	0.12	0.7416
Fórmula	3	732855.6406	244285.2135	3.46	0.0712
Días*Fórmula	3	320356.1801	106785.3934	1.51	0.2838

$Pr > F$  es el valor p asociado con el estadístico F de una fuente determinada. La hipótesis nula de que el predictor no tiene efecto sobre la variable de resultado se evalúa con respecto a este valor p. Para un nivel alfa dado, si el valor p es menor que alfa, se rechaza la hipótesis nula.

De lo contrario, no se rechaza la hipótesis nula. Este valor se observa en la columna  $Pr > F$ , por lo tanto, se observa en las Tablas anteriores (Tabla 3.18 y Tabla 3.19) que la variable “días” y la interacción de “días\*fórmula” establece una relación significativa con la variable de respuesta “esfuerzo”. Por otro lado, para el caso del módulo elástico se observa que la relación significativa se encuentra con la variable “fórmula” y la interacción entre “días\*fórmula”.

**Tabla 3.20** Media de cuadrados mínimo, ajuste para comparación múltiple Tukey. (Esfuerzo,  $\sigma$ ).

Días	Formula	Esfuerzo LSMEAN	Error estándar	Pr >  t	Número LSMEAN
7	M-0	3.61	0.43777134	<.0001	1
7	M-30	7.3	0.43777134	<.0001	2
7	M-50	5.135	0.43777134	<.0001	3
7	M-70	5.925	0.43777134	<.0001	4
14	M-0	3.115	0.43777134	<.0001	5
14	M-30	7.775	0.43777134	<.0001	6
14	M-50	4.535	0.43777134	<.0001	7
14	M-70	3.565	0.43777134	<.0001	8

**Tabla 3.21.** Media de cuadrados mínimo, ajuste para comparación múltiple Tukey. (Módulo elástico,  $E$ ).

Días	Formula	Modulo LSMEAN	Error estándar	Pr >  t	Número LSMEAN
7	M-0	281.435	187.85156	0.1725	1
7	M-30	1077.845	187.85156	0.0004	2
7	M-50	263.03	187.85156	0.199	3
7	M-70	626.74	187.85156	0.0103	4
14	M-0	288.99	187.85156	0.1625	5
14	M-30	566.585	187.85156	0.0167	6
14	M-50	511.37	187.85156	0.0262	7
14	M-70	700.685	187.85156	0.0058	8

Con respecto a  $Pr > |t|$ , si el valor p es menor que un cierto nivel de significancia ( $\alpha = .05$ ), indica que la variable predictora tiene una relación estadísticamente significativa con la variable de respuesta en el modelo. Se observa que en el caso de la Tabla 3.20 que exhibe los resultados con respecto a esfuerzo, todas las variables tienen un efecto significativo, sin embargo, para el módulo elástico solo cinco interacciones fueron menores (en color rojo) y por lo tanto tienen una relación significativa con el módulo de elasticidad.

## CONCLUSIONES

En la caracterización y comparación química del caolín antes y después de someterse al proceso de calcinación a una temperatura de 750°C en un tiempo de 2 horas, puede observarse los resultados que demuestran la obtención del material reactivo (metacaolín) para su empleo en la elaboración de los morteros de diferentes formulaciones, mediante el empleo de las técnicas de FTIR, Raman, Distribución de partícula y SEM

Con el empleo del diseño experimental, se lograron optimizar los porcentajes de los materiales en cada formulación, tanto para el diseño de superficie de respuesta utilizado en la caracterización mecánica a compresión y el diseño factorial para flexión.

Los valores obtenidos en la caracterización mecánica a compresión en tiempos de curado a 7 y 14 días son cercanos o superiores a los que marca la norma ASTM C 270 para estos tiempos de fraguado. Cabe destacar que dicha norma se basa en morteros a 28 días. Debido a las limitaciones que se originaron en el transcurso de esta investigación, las probetas no se lograron curar a 28 días, sin embargo, se pretende en futuras investigaciones llevar a cabo tiempos de curado superiores. Las probetas sometidas a flexión e impacto lograron exhibir un excelente comportamiento mecánico, logrando así cumplir con el objetivo principal en esta investigación.

Mediante la caracterización química llevada a cabo en tres muestras significativas sometidas previamente a compresión, se observan cambios en las bandas representativas de un mortero simple con respecto a las muestras con la solución activadora NaOH y metacaolín. Estas señales son tomadas en cuenta en la afectación de las propiedades mecánicas de las probetas cementosas.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Gartner Ellis, “Industrially interesting approaches to ‘low-CO<sub>2</sub>’ Cement and Concrete Research, 34, 1489-1498, 2004.
- [2] Davidovits, Joseph, and Joseph Orlinski. '99 Geopolymer International Conference Proceedings. Geopolymer Institute, 1999.
- [3] Barbosa and. MacKenzie K, “Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate,” Mater. Res. Bull., 38 319–331, 2003.
- [4] Burciaga-Díaz, O.; Escalante-García, J. I.; Magallanes-Rivera, R. X. Resistencia a la compresión y evolución microestructural de geopolímeros base metacaolín expuestos a alta temperatura. Revista ALCONPAT 5, 58-73, 2015.
- [5] Reig, Lucía, et al. Properties and microstructure of alkali-activated red clay brick waste. Construction and Building Materials, 43, 98-106, 2013.
- [6] Bernal, Susan A., et al. Performance of refractory aluminosilicate particle/fiber-reinforced geopolymer composites. Composites Part B: Engineering, 43, 1919-1928, 2012.
- [7] Heath, Andrew, Kevin Paine, and Marcelle McManus. "Minimising the global warming potential of clay based geopolymers." Journal of Cleaner Production 78, 75-83, 2014.
- [8] Kong, Daniel LY, Jay G. Sanjayan, and Kwesi Sagoe-Crentsil. "Factors affecting the performance of metakaolin geopolymers exposed to elevated temperatures." Journal of Materials Science 43.3, 824-831, 2008.
- [9] Duxson, Peter; Lukey, Grant C.; VAN DEVENTER, Jannie SJ. Thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 1–Physical evolution. Journal of Non-Crystalline Solids, 352, 5541-5555, 2006.
- [10] J. Provis and J. Van Deventer, “Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications,” Woodhead Publishing Limited, 2009, 1-6.
- [11] Davidovits J. The pyramide an enigma solved Saint-Quentin, France, Second edition, Institut Géopolymère , 2001, 9-27.

- [12] Wastiels, Jan, et al. "Mineral polymer based on fly ash." *Journal of Resource Management and Technology* 22, 135-141, 1994.
- [13] Purdon, A. O. "The action of alkalis on blast-furnace slag." *Journal of the Society of Chemical Industry* 59, 191-202, 1940.
- [14] Richardson I. G., Skibsted J., Black L., and Kirkpatrick R. J., "Characterisation of cement hydrate phases by TEM, NMR and Raman spectroscopy," *Adv. Cem. Res.*, 22, 233–248, 2010.
- [15] Wang S. D., Pu X. C., Scrivener K. L., and Pratt P. L., "Alkali-activated slag cement and concrete: A review of properties and problems," *Adv. Cem. Res.*, 7, 93–102, 1995.
- [16] Barsoum M. W., Ganguly A., and Hug G., "Microstructural Evidence of Reconstituted Limestone Blocks in the Great Pyramids of Egypt," *Wiley Online Libr.*, 89, 3788–3796, Dec. 2006.
- [17] Davidovits J., *Geopolymer Chemistry and Applications*. Saint-Quentin, France, 4<sup>th</sup> edition, Institut Géopolymère 2015, 1-19.
- [18] Davidovits, Joseph, Michel Davidovits, and Nicolas Davidovits. "Process for obtaining a geopolymeric alumino-silicate and products thus obtained." U.S. Patent No. 5,342,595, 1994.
- [19] Torres-Carrasco, M.; Puertas, F. La activación alcalina de diferentes aluminosilicatos como una alternativa al Cemento Portland: cementos activados alcalinamente o geopolímeros. *Revista ingeniería de construcción*, 32, 05-12, 2017
- [20] Torres, Janneth, et al. "Análisis comparativo de caolines de diferentes fuentes para la producción de metacaolín." *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* 31, 35-43, 2011.
- [21] Restrepo Gutiérrez J., Restrepo Baena O., And Tobón J., "Effects of the Addition of Metakaolin in Portland Cement," *Dyna*, 73, 150, 131–141, 2006.
- [22] Sanjuán Á. and Chinchón S., *Introducción a la fabricación y normalización del Cemento Portland*, Ed. Universidad de Alicante, San Vicente, 2006, 15-21.

- [23] Moavenzadeh F. and Cahn R., "Concise encyclopedia of building and construction materials," Ed. MIT Press, 1990, 4.
- [24] Guevara Fallas G., Hidalgo Madrigal C., Pizarro García M., Rodríguez Valenciano I., L. Rojas Vega D., and Segura Guzmán G., "Efecto de la variación agua/cemento en el concreto," *Rev. Tecnología. en Marcha*, 25, 80-86, 2012.
- [25] Roy, Della M. "Structure and Performance of Cements, J. Bensted, P. Barnes (Eds.), Spon Press, 11 New Fetter Lane, London EC4P 4EE (2002), 29 West 35th Street, New York, NY 10001." 2005, 265-271.
- [26] Torres-Agreto, Janneth, Ruby Mejía-de-Gutiérrez, and Silvio Delvasto-Arjona. "Efecto del porcentaje de adición de metacaolín en las propiedades finales del concreto adicionado." *Ingeniería y universidad* 15, 77-90, 2011.
- [27] Irfan Khan M. et al., "The pyrolysis kinetics of the conversion of Malaysian kaolin to metakaolin," *Appl. Clay Sci.*, 146, 152–161, 2017.
- [28] Palomo A., Blanco-Varela M. T., Granizo M. L., Puertas F., Vazquez T., and Grutzeck M. W., "Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin," *Cem. Concr. Res.*, 29, 997–1004, 1999
- [29] Dejaeghere I., Sonebi M., and De Schutter G., "Influence of nano-clay on rheology, fresh properties, heat of hydration and strength of cement-based mortars," *Constr. Build. Mater.*, 222, 73–85, 2019.
- [30] Fernández-Jiménez A., Palomo Á., Vazquez T., Vallepú R, Terai T., and Ikeda K., "Alkaline activation of blends of metakaolin and calcium aluminate," *J. Am. Ceram. Soc.*, 91, 1231–1236, 2008.
- [31] Janotka I., Puertas F., Palacios M., Varga C., and Krajčí L., "Arena metacaolínica. Material promotor como adición al cemento Portland," *Mater. Constr.*, 60, 73–88, 2010.
- [32] Abo-El-Enein S. A., Abbas R., and Ezzat E. S., "Propiedades y durabilidad de los cementos adicionados con metacaolín," *Mater. Constr.*, 60, 21–35, 2010.
- [33] Escalante-García J. I., Navarro A., and Gómez-Zamorano L. Y., "Caracterización de

- morteros de cemento portland substituido por metacaolín de baja pureza,” *Rev. ALCONPAT*, 1, 149–161, 2011.
- [34] A. M. W. Gildas Cédric DOUAMBA, Abdou LAWANE, Latifou BELLO, “Effect of Metakaolin as Partial Substitution to Portland Cement on the Mechanical and Durability Properties of High Performance Concrete,” *Am. J. Civ. Eng. Archit.*, 6, 253–259, 2018.
- [35] Shi C., A. Jiménez F., and Palomo A., “New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement,” *Cem. Concr. Res.*, 41, 750–763, 2011.
- [36] García-Lodeiro I., Maltseva O., Palomo Á., and Fernández-Jiménez A., “Hybrid alkaline cements. Part I: Fundamentals,” *Rev. Rom. Mater. Rom. J. Mater.*, 42, 330–335, 2012.
- [37] Garcia-Lodeiro I., Palomo A., Fernández-Jiménez A., and D. MacPhee E., “Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram  $\text{Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,” *Cem. Concr. Res.*, 41, 923–931, 2011.
- [38] Alonso S. and Palomo A., “Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: Influence of temperature, activator concentration and solids ratio,” *Mater. Lett.*, 47, 55–62, 2001.
- [39] Madejová, J. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational spectroscopy*, 31, 1-10, 2003.
- [40] Bich, Christelle. Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin: évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique. Tesis Doctoral. Lyon, INSA, 2005.
- [41] Chakchouk, Ahlem, et al. Formulation of blended cement: Effect of process variables on clay pozzolanic activity. *Construction and Building Materials*, 23, 1365-1373, 2009.
- [42] Wiewiora, A.; Wieckowski, T.; Sokolowska, A. The Raman spectra of kaolinite sub-group minerals and of pyrophyllite. *Archiwum Mineralogiczne*, 135, 14, 1979.
- [43] Michaelian, K. H. "The Raman spectrum of kaolinite# 9 at 21 C." *Canadian Journal of Chemistry* 64, 285-294, 1986.
- [44] Loh, E. Optical vibrations in sheet silicates. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 6, 1091, 1973.

- [45] Ishii, M., T. Shimanouchi, and M. Nakahira. "Far infra-red absorption spectra of layer silicates." *Inorganica Chimica Acta* 1, 387-392, 1967.
- [46] Shoval, S., et al. "Hydroxyl-stretching bands in polarized micro-Raman spectra of oriented single-crystal Keokuk kaolinite." *Clays and Clay Minerals* 50, 56-62, 2002.
- [47] Frost, R. L.; Tran, T. H.; Kristof, J. The structure of an intercalated ordered kaolinite—a Raman microscopy study. *Clay Minerals*, 32, 587-596, 1997.
- [48] Lan J., Lv J., and Feng J., "Identification of Chrome Pigments in Paints with Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Confocal Raman Microscopy, and Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive Spectrometer," *Environ. Forensics*, 14, 81–86, 2013.
- [49] [https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/419264/Perfil\\_Caol\\_n\\_2018\\_\\_T\\_.pdf](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/419264/Perfil_Caol_n_2018__T_.pdf).
- [50] Santana G. L., Brasileiro C. T., Azeredo G. A., Ferreira H. C., Neves G. A., and Ferreira H. S., "A comparative study of particle size distribution using analysis of variance for sedimentation and laser diffraction methods," *Ceramica*, 65, 452–460, 2019.
- [51] Azema R. Vie, N., Quantin J. C., Touraud E., and Fouletier M., "Study of suspension settling: A approach to determine suspension classification and particle interactions," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 298, 192–200, 2007.
- [52] Garcia Verduch, A. "Origen y composición de las arcillas cerámicas." *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 24.6, 395-404, 1985.
- [53] Djobo J. N. Y., Tchadjie L. N., Tchakoute H. K., Kenne B. B. D., Elimbi A., and Njopwouo, D. "Synthesis of geopolymer composites from a mixture of volcanic scoria and metakaolin," *J. Asian Ceram. Soc.*, 2, 387–398, 2014.
- [54] H. Wang, C. Li, Z. Peng, and S. Zhang, "Characterization and thermal behavior of kaolin," *J. Therm. Anal. Calorim.*, 105, 157–160, 2011.
- [55] Kakali, G., et al. Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. *Applied clay science*, 20, 73-80, 2001.
- [56] Konan K. L., Peyratout C., Smith A., Bonnet J. P., Rossignol S., and Oyetola, S.

- “Comparison of surface properties between kaolin and metakaolin in concentrated lime solutions,” *J. Colloid Interface Sci.*, 339, 103–109, 2009.
- [57] Toledo Pereira, Diegles Simoes, et al. "Comparative analysis between properties and microstructures of geopolymeric concrete and portland concrete." *Journal of Materials Research and Technology* 7, 606-611, 2018.
- [58] BAG, Coffee Bean Packaging Plastic. American Society for Testing and Materials–ASTM. (2007). ASTM F 1927: Prefabricated Steel Structure Beam Frame Factory Offer Commercial Building, permeability and permeance at controlled relative humidity through barrier materials using a coulometric detector, 14.
- [59] Fernández, Nicolás Mujica. *Caracterización acústica de materiales*. 2007. Tesis Doctoral. Universidad Austral de Chile.
- [60] Walkley, Brant, et al. "Phase evolution of C-(N)-ASH/NASH gel blends investigated via alkali-activation of synthetic calcium aluminosilicate precursors." *Cement and Concrete Research* 89, 120-135, 2016
- [61] Azevedo A. G. S., Strecker K., Barros L. A., Tonholo L. F., and Lombardi C. T., “Effect of curing temperature, activator solution composition and particle size in Brazilian fly-ash based geopolymer production,” *Mater. Res.*, 22. 1–12, 2019.
- [62] Criado, Maria, Willian Aperador, and Isabel Sobrados. "Microstructural and mechanical properties of alkali activated Colombian raw materials." *Materials* 9, 158, 2016.
- [63] Lema, William B., and Edison Castillo. "Relaciones agua-cemento en diseño de vértices extremos aplicado a mortero." *Maskana* 9, 125-140, 2018.