

Cementos activados alcalinamente basados en piedra caliza-ceniza volante: Efecto de la activación con MgO-NaOH, resistencia a la compresión y productos de reacción

I. E. Betancourt-Castillo¹ , O. Burciaga-Díaz^{2*} 

*Autor de Contacto: oswaldo.bd@saltillo.tecnm.mx

DOI: <https://doi.org/10.21041/ra.v14i2.737>

Recibido: 25/04/2024 | Correcciones recibidas: 12/05/2024 | Aceptado: 14/05/2024 | Publicado: 15/05/2024

RESUMEN

Este estudio investiga los efectos de la activación alcalina con MgO-NaOH sobre la resistencia a la compresión y los productos de reacción de los cementos activados alcalinamente con polvo de piedra caliza (PCLz) y ceniza volante de Clase C (CV). Los resultados mostraron que las sustituciones de 25%<PCLz<75% permitieron 25-76 MPa a los 360 días de curado, obteniendo la mayor resistencia con 25%PCLz-75%CV y 50%PCLz-50%CV con 10 y 12% NaOH-MgO respectivamente. Los resultados sugieren que el PCLz participa en las reacciones de hidratación como agente de relleno y nucleante mientras que la CV es el principal contribuyente al avance de las reacciones químicas. La difracción de rayos X (XRD), el análisis térmico (TA) y microscopía electrónica de barrido (SEM) indicaron la formación de productos del tipo M-S-H y C, N-A-S-H, además de fases carbonatadas como hidrotalcita, gaylussita y pirssonita. No se observaron trazas de MgO sin reaccionar, lo que indica su completa incorporación en los productos de reacción.

Palabras clave: Cementos activados alcalinamente; polvo de caliza; ceniza volante; activación alcalina; propiedades mecánicas; caracterización microestructural.

Citar como: Betancourt-Castillo, I. E., Burciaga-Díaz, O. (2024), “Cementos activados alcalinamente basados en piedra caliza-ceniza volante: Efecto de la activación con MgO-NaOH, resistencia a la compresión y productos de reacción”, Revista ALCONPAT, 14 (2), pp. 141 – 156, DOI: <https://doi.org/10.21041/ra.v14i2.737>

¹ División de Estudios de Posgrado e Investigación, Tecnológico Nacional de México/I.T. de Saltillo, Saltillo, Coahuila, México

Contribución de cada autor

En este trabajo el autor I.E. Betancourt-Castillo contribuyó con la escritura del borrador original, investigación, recopilación de datos, análisis formal de resultados, interpretación y discusión de resultados, el autor O. Burciaga-Díaz con la idea original, revisión y edición del artículo, conceptualización, supervisión del proyecto y adquisición de fondos.

Licencia Creative Commons

Los derechos de autor (2022) son propiedad de los autores. Este trabajo es un artículo de acceso abierto publicado bajo los términos y condiciones de una licencia internacional Creative Commons Attribution 4.0 International License ([CC BY 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)).

Discusiones y correcciones posteriores a la publicación

Cualquier discusión, incluyendo la réplica de los autores, se publicará en el primer número del año 2025 siempre y cuando la información se reciba antes del cierre del tercer número del año 2024.

Alkali-activated cements based on limestone-fly ash: Effect of the MgO-NaOH activation, compressive strength and reaction products

ABSTRACT

This study investigates the effects of alkaline activation with MgO-NaOH on the compressive strength and reaction products of alkali activated cements of limestone powder (PCLz) and Class C fly ash (CV). Results showed that substitutions of 25%<PCLz<75% allowed 25-76 MPa at 360 days of curing, obtaining the highest strength with 25%PCLz-75%CV and 50%PCLz-50%CV with 10 and 12% NaOH-MgO, respectively. The results suggest that PCLz participates in hydration reactions as a filler and nucleating agent while the CV is the main contributor to the advance of the chemical reactions. X-ray diffraction (XRD), Thermal analysis (TA) and Scanning Electron Microscopy (SEM) indicated the formation of M-S-H, and C, N-A-S-H-type products, in addition to carbonate phases such as hydrotalcite, gaylussite, and pirssonite. Traces of unreacted MgO were not observed indicating its whole incorporation into the reaction products.

Keywords: alkali-activated cements; limestone powder; fly ash; alkaline-activation; mechanical properties; microstructural characterization.

Cimentos ativados alcalinamente à base de calcário-cinzas volantes: Efeito da ativação com MgO-NaOH, resistência à compressão e produtos de reação

RESUMO

Este estudo investiga os efeitos da ativação alcalina com MgO-NaOH na resistência à compressão e nos produtos de reação dos cimentos ativados alcalinamente com pó de calcário (PCLz) e cinzas volantes de Classe C (CV). Os resultados mostraram que substituições de 25% < PCLz < 75% permitiram resistências à compressão de 25-76 MPa aos 360 dias de cura, obtendo a maior resistência com 25% PCLz-75% CV e 50% PCLz-50% CV com 10 e 12% NaOH-MgO respectivamente. Os resultados sugerem que o PCLz participa das reações de hidratação como agente de enchimento e nucleante, enquanto o CV é o principal contribuinte para o avanço das reações químicas. A difração de raios-X (XRD), análise térmica (TA) e microscopia eletrônica de varredura (SEM) indicaram a formação de produtos do tipo M-S-H e C, N-A-S-H, além de fases carbonatadas como hidrotalcita, gáilussita e pirssonita. Vestígios de MgO não reagido não foram observados, indicando sua completa incorporação nos produtos de reação.

Palavras-chave: Cimentos ativados alcalinamente; pó de calcário; cinza volante; ativação alcalina; propriedades mecânicas; caracterização microestrutural.

Información Legal

Revista ALCONPAT es una publicación cuatrimestral de la Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción, Internacional, A. C., Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida, Yucatán, C.P. 97310, Tel.5219997385893, alconpat.int@gmail.com, Página Web: www.alconpat.org

Reserva de derechos al uso exclusivo No.04-2013-011717330300-203, eISSN 2007-6835, ambos otorgados por el Instituto Nacional de Derecho de Autor. Editor responsable: Dr. Pedro Castro Borges. Responsable de la última actualización de este número, Unidad de Informática ALCONPAT, Ing. Elizabeth Sabido Maldonado.

Las opiniones expresadas por los autores no necesariamente reflejan la postura del editor.

La reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación se realiza en apego al código COPE y a la licencia CC BY 4.0 de la Revista ALCONPAT.

1. INTRODUCCIÓN

La industria del cemento está experimentando actualmente una transformación significativa, impulsada por un esfuerzo colectivo para adoptar prácticas sostenibles y reducir el impacto ambiental. Este cambio implica un enfoque multidisciplinario destinado a promover la reutilización de materiales de desecho, implementar tecnologías de bajo impacto ambiental, optimizar el diseño de materiales para mayor eficiencia y reducir el factor de clinker, como un componente primario de la producción de cemento tradicional (Villagrán-Zaccardi et al., 2022).

Un avance notable es el desarrollo de cementos activados alcalinamente, que incorporan materiales como piedra caliza pulverizada y otras alternativas como subproductos industriales. Estos cementos han surgido como una alternativa más sostenible al cemento Portland, ofreciendo numerosas ventajas en diversos aspectos de la sostenibilidad. Se ha demostrado que reducen costos, disminuyen los requisitos de energía de producción, disminuyen las emisiones de CO₂ y contribuyen a los objetivos de economía circular a través de principios de diseño eficientes (Alsaman et al., 2021; Mendoza-Rangel et al., 2023). Además, los cementos activados alcalinamente exhiben propiedades mecánicas y de durabilidad favorables, lo que mejora aún más su consideración como materiales de construcción sostenibles.

De particular interés ha sido uso de subproductos como la ceniza volante para mejorar la sostenibilidad de estos materiales cementosos (Mohamed et al., 2023). Este enfoque no solo ayuda a minimizar los residuos, sino que también resalta el compromiso de la industria con la maximización de la eficiencia de recursos y la minimización del impacto ambiental (Juenger et al., 2019).

La piedra caliza es un mineral naturalmente abundante en la corteza terrestre con alta cristalinidad y la ceniza volante (CV) es un subproducto industrial derivado de la quema de carbón mineral en plantas de generación de energía con una producción anual de aproximadamente 750 millones de toneladas, de las cuales el 80% se deposita en vertederos (Temujin et al., 2019). Estos materiales ofrecen propiedades interesantes y son una alternativa viable al cemento Portland tradicional al reducir las emisiones de carbono asociadas con la producción de clinker (R.M. Andrew, 2018). La piedra caliza se usa comúnmente para producir cemento Portland, sin embargo, en los últimos años ha ganado interés como precursor cementante en cementos activados alcalinamente (Chan y Zhang et al., 2023). Su uso en cementos substituidos también parece ser prometedor ya que pueden exhibir una durabilidad mejorada y un rendimiento a largo plazo, lo que los hace atractivos para una variedad de aplicaciones de construcción; sin embargo, se necesita más investigación (Hosam M. Saleh y Samir B. Eskander, 2020; Díaz-Aguilera, 2024).

La activación alcalina de cementos mezclados utilizando una combinación de óxido de magnesio (MgO) e hidróxido de sodio (NaOH) ha sido poco explorada como una estrategia prometedor para mejorar la reactividad y el rendimiento de las materias primas. La activación alcalina implica la disolución y recombinación de fases amorfas contenidas en la ceniza volante, lo que lleva a la consolidación de productos cementicios estables. Ambos procesos resultan en la precipitación de geles del tipo C,N-A-S-H y otras fases secundarias que contribuyen a la resistencia mecánica y durabilidad (O. Burciaga-Díaz et al., 2018). La incorporación de polvo de piedra caliza también beneficia las propiedades mecánicas debido al efecto de relleno y nucleación experimentado bajo el ambiente alcalino; además, este es un material ampliamente abundante y de bajo costo.

El uso de MgO en combinación con NaOH ofrece varias ventajas. El MgO actúa como un catalizador, acelerando las reacciones de disolución y polimerización durante la activación alcalina. También promueve la formación de geles del tipo M-S-H, lo que mejora las propiedades mecánicas (Juan et al., 2021; Jiang et al., 2023). Por otro lado, el NaOH es un fuerte activador alcalino que mejora la reactividad de diversos materiales cementantes suplementarios (SCMs por sus siglas en inglés).

El uso de activadores de NaOH y MgO en cementos representa un aspecto fundamental de las prácticas de construcción sostenible. Si bien ambos activadores contribuyen al proceso de activación alcalina, es imperativo evaluar su idoneidad desde el punto de vista de la sostenibilidad. En ciertas regiones geográficas, la producción de MgO puede implicar un menor impacto ambiental en comparación con el NaOH, ofreciendo así una ventaja potencial en términos de sostenibilidad (Mendes et al., 2021; Hongqiang et al., 2023). Esta consideración subraya la importancia de evaluar y discutir las implicaciones ambientales asociadas con la elección de los agentes activantes en procesos de activación alcalina.

A pesar de los potenciales beneficios de la activación alcalina, la optimización del proceso de activación y la caracterización de los materiales resultantes siguen siendo un desafío clave. Las propiedades de los cementos activados están influenciadas por varios factores, incluida la composición de la mezcla, la relación MgO/NaOH, las condiciones de curado y la concentración del activador. Comprender las interacciones entre estos factores es esencial para adaptar las propiedades de los cementos activados para cumplir con requisitos específicos de rendimiento. Por lo tanto, este estudio tiene como objetivo investigar los efectos de las mezclas de MgO-NaOH como activadores alcalinos en la evolución de la resistencia a la compresión y la microestructura de cementos de polvo de piedra caliza y ceniza volante mezclados, variando sistemáticamente los parámetros de activación y caracterizando los materiales resultantes. Los resultados obtenidos se basaron en el uso de DRX, MEB y análisis térmico gravimétrico que permitieron la evaluación detallada de la microestructura y composición de fases de pastas activadas alcalinamente, proporcionando información sobre su desempeño en tiempos de curado prolongados. El objetivo principal fue comprender los mecanismos involucrados en el proceso de activación alcalina y su efecto sobre las propiedades de cementos activados de piedra caliza-CV hasta 360 días de curado. Los hallazgos contribuyen al desarrollo de materiales cementicios sostenibles que incorporan altas cantidades de materiales de bajo costo y disponibles.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Para la preparación de las pastas activadas alcalinamente, se utilizaron piedra caliza comercial y ceniza volante Clase C-CV como los principales precursores sólidos. La Tabla 1 muestra la composición química determinada por fluorescencia de rayos X para ambos materiales. Se observa que el polvo de caliza (PCLz) está compuesto principalmente por CaO en forma de calcita, con una densidad de 2.8 g/cm³ (medida en base a la norma ASTM C 188-17, 2017) y un área superficial de 450 m²/kg determinada por el ensayo de permeabilidad al aire Blaine (ASTM C204 - 11, 2011). Por otro lado, la CV contiene SiO₂ y Al₂O₃ con área superficial de 525 m²/kg y cantidades menores de MgO contenidas en la fase vítrea del subproducto. El PCLz, se obtuvo mediante molienda de arena caliza comercial con tamaño de partícula <4mm durante 25 minutos en un molino de bolas, para reducir el tamaño de partícula del material y mejorar su reactividad, mientras que la ceniza volante Clase C se utilizó tal como se recibió.

Tabla 1. Composición química (determinada por Fluorescencia de rayos x) y propiedades físicas de los precursores solidos utilizados

	Oxidos (% en peso)										Densidad, (kg/m ³)	PPI*	Area sup. m ² /kg
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	TiO ₂	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO	Na ₂ O			
PCLz	56.84	1.052	---	0.28	---	---	0.63	0.054	--	0.052	2.8	41	450
CV	19.4	42.23	23.03	3.47	2.02	1.24	0	4.42	--	--	---	0.06	525

*PPI= Perdidas por ignición

La Figura 1a) muestra los patrones de difracción de rayos X del polvo de caliza y la CV. Se observaron fases cristalinas de calcita para PClz con diferentes intensidades, con uno de los picos más prominentes alrededor de $29^\circ 2\theta$. En contraste, la CV mostró un halo amorfo entre $20-40^\circ 2\theta$, que relacionado con la estructura vítrea presente en el material. Se ha reportado que la fase amorfa está relacionada con la reactividad del material bajo condiciones alcalinas para formar fases cementicias. Por lo tanto, se podría anticipar que el contacto de la CV con una solución alcalina promoverá la ruptura de la estructura molecular para formar nuevas fases cementantes (Guanqi et al., 2023). Algunas fases cristalinas adicionales detectadas fueron cuarzo, mullita y hematita (Vivek et al., 2019) como se puede ver en la Figura (a). Por otro lado, la Figura (b) muestra información sobre la distribución del tamaño de partícula para ambos materiales. Se observa que la CV tiene un $d_{50}=10.9 \mu\text{m}$ mientras que el PClz es más grueso con un $d_{50}=17.9 \mu\text{m}$. Las partículas de caliza mostraron una morfología irregular mientras que la CV exhibió una morfología esférica típica como se observa en las Figuras (c) y (d) respectivamente. Como activantes alcalinos, se utilizaron polvo de MgO y pellets de NaOH; ambos grado reactivo. La reactividad del MgO fue de 32 s medida por el ensayo de ácido acético descrito previamente por (Shand, 2006).

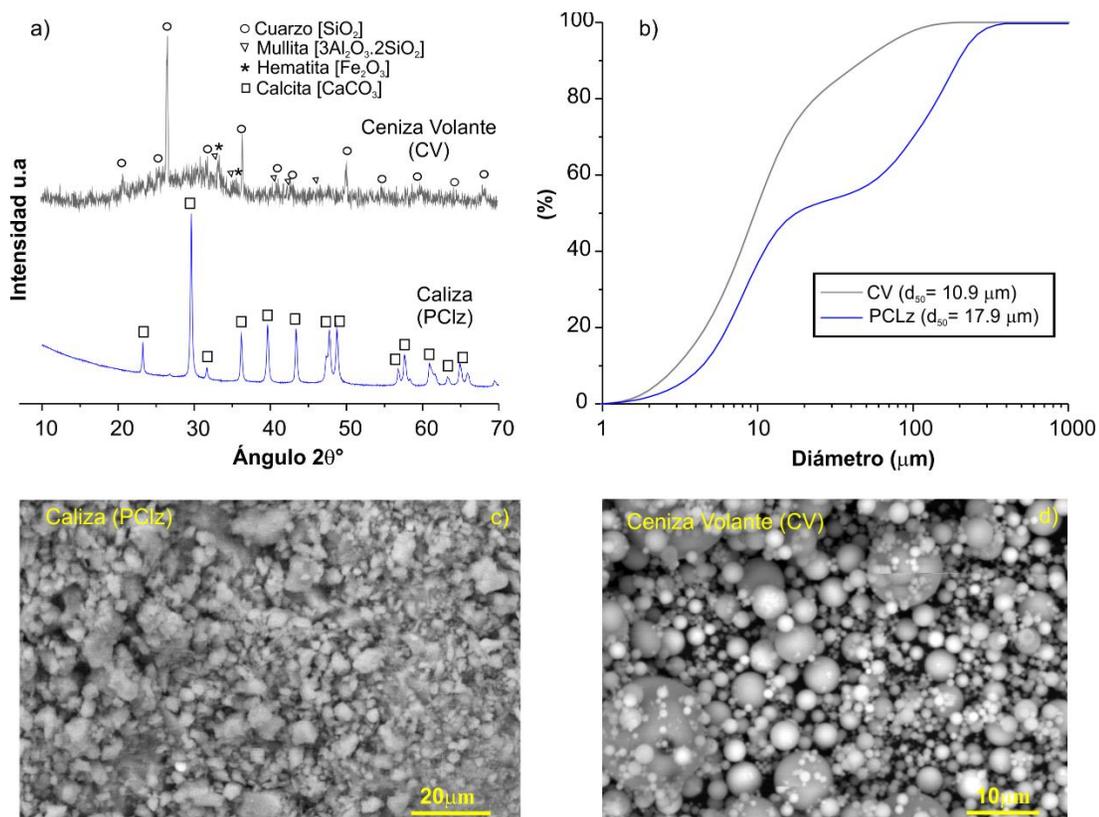


Figura 1. Patrones de DRX de PClz y CV clase C a), resultados de distribución de tamaño de partícula (Burciaga-Díaz et al. 2023), morfología del PClz c) y morfología de la CV d).

2.2 Preparación de muestras

Para la activación química de los materiales, se utilizó una mezcla de MgO:NaOH en una proporción de 1:1 como agente activador, acompañado de agua para disolver los precursores sólidos, en una proporción de agua/ligante = 0.25 relativa a la masa del ligante (PClz + CV). Las mezclas frescas se curaron a 40°C durante 24 horas, seguido de un curado posterior a 20°C hasta 360 días. Las concentraciones del activador alcalino utilizado se presentan en la Tabla 2. Se evaluaron nueve formulaciones de pastas, variando las proporciones de PClz/CV de 100/0, 75/25,

50/50, 25/75, a 0/100. Las pastas se activaron con 8%, 10%, 12%, 14% y 16% de MgO-NaOH (en proporción 1:1) y se representaron con la nomenclatura MO-NH en la línea de ID. Para el estudio, se utilizaron muestras de referencia correspondientes a las pastas con 100% CV (MO-NH-0-12) y 100% PClz (MO-NH-100-12) para comparar el rendimiento de las formulaciones activadas alcalinamente que incorporan diferentes cantidades de PClz/CV.

Tabla 2. Composición de las pastas formuladas.

ID	PCl _z (% peso)	CV (% peso)	Mezcla activantes relación 1:1 (% peso)
MO-NH-25-10	25	75	10
MO-NH-25-14	25	75	14
MO-NH-75-10	75	25	10
MO-NH-75-14	75	25	14
MO-NH-50-8	50	50	8
MO-NH-50-16	50	50	16
MO-NH-0-12	0	100	12
MO-NH-100-12	100	0	12
MO-NH-50-12	50	50	12

Las soluciones alcalinas se prepararon disolviendo MgO y NaOH en agua en proporciones apropiadas para cada formulación. Posteriormente, las pastas se prepararon agregando los precursores en polvo a la solución previamente preparada con agitación constante durante 3 minutos. Las pastas se vaciaron a moldes cúbicos de 2.5 cm. Las pastas se vibraron durante 20 segundos para eliminar el aire atrapado, y los moldes se cubrieron con paños húmedos y plástico para evitar pérdidas de humedad. Posteriormente, los cementos activados alcalinamente se colocaron en una cámara isotérmica a 40°C. Después de 24 horas, las muestras cúbicas se desmoldaron y se almacenaron en bolsas de plástico, continuando con su curado hasta 360 días a 20°C.

Después de 1, 7, 14, 28, 90, 180 y 360 días, se utilizó una prensa hidráulica con una velocidad de carga constante de 300 N/s para medir la resistencia a la compresión de 4 cubos seleccionados al azar, reportando el valor promedio. Después de las pruebas, se recogieron fragmentos sólidos y se sumergieron en acetona. Después de 24 horas, se retiró la acetona y los fragmentos recogidos se secaron en horno durante 2 días a 40°C para detener las reacciones de hidratación. Varios artículos en la literatura han informado sobre la interrupción de la hidratación del cemento cuando se expone a solventes orgánicos como la acetona, lo cual ha demostrado ser efectivo. Sin embargo, vale la pena mencionar que los solventes pueden inducir interacciones físicas con los hidratos, lo que resulta en contracciones microestructurales y la condensación potencial de productos secundarios. Sin embargo, las técnicas de caracterización disponibles no proporcionan suficiente información sobre la formación de subproductos que pudieran dificultar una interpretación adecuada (Zhang y Scherer, 2021).

2.3 Caracterización

Los fragmentos recolectados fueron pulverizados manualmente en un mortero de ágata y tamizados a través de un tamiz #140 para su posterior caracterización por difracción de rayos X (DRX) (PANalytical, Empyrean) en un rango de 10°-80° (2θ) con una velocidad de paso de 0.03°/s utilizando radiación CuKα. Para el análisis termogravimétrico, se utilizó un analizador térmico simultáneo ATG/ADT SDT Q-600 con un crisol de alúmina, con una velocidad de calentamiento

de 10°C/min hasta 900°C para evaluar los cambios de masa y los eventos exotérmicos y endotérmicos asociados con la descomposición y formación de productos de reacción. Las muestras seleccionadas fueron montadas en resina epoxi, pulidas y analizadas bajo un microscopio electrónico de barrido (MEB) (JEOL JSM-6610 LV) con un accesorio de espectroscopía de dispersión de energía (EDS) (Oxford Instruments X-max) de 20 mm². Las imágenes se obtuvieron de áreas representativas en el modo de electrones retrodispersados (BSE) a 500x con una corriente de 20 kV en modo de alto vacío

3. RESULTADOS

3.1 Resistencia a la compresión

La Figura 1 muestra los resultados de resistencia a la compresión (RC) para los cementos activados alcalinamente PClz-CV como precursores sólidos, basados en la cantidad de caliza y % MgO-NaOH, hasta 360 días de curado. Para la mayoría de los sistemas, se observó un aumento en la RC desde el primer día de curado, lo que sugiere que la combinación de agentes alcalinos promovió una disolución efectiva de especies reactivas y la condensación de productos de reacción con buenas propiedades mecánicas. Sin embargo, el sistema con 100% caliza (MO-100-12) no mostró ningún aumento en la resistencia en ninguna fecha de curado, lo que sugiere que las condiciones de activación para este sistema no favorecieron la disolución de la caliza y la formación de productos cementantes.

El gráfico muestra que a medida que aumenta la presencia de PClz en la formulación, del 25% al 50%, las propiedades mecánicas disminuyeron, incluso para adiciones de 75% (MO-NH-75-10, MO-NH-75-14). Se ha reportado que la adición de PClz del 30% promovieron ganancias efectivas de resistencia a la compresión en sistemas de cemento Portland, debido al Ca²⁺ liberado de la caliza que participa en reacciones de hidratación y por su efecto de relleno según Gao et al. (2015).

Por otro lado, la pasta MO-NH-25-10 (con 25% PClz-75% CV) desarrolló la mayor resistencia a la compresión (CS) de 76 MPa a los 360 días de curado. Además, las formulaciones que contenían 50% PClz-50% CV con 8% y 16% de activador lograron niveles de RC entre 7.4-11.7 MPa y 48.3-49.2 MPa a 1 y 360 días de curado, respectivamente, lo cual es interesante considerando la alta cantidad de PClz (50%) presente en las formulaciones. Es importante destacar que la pasta MO-NH-50-12 se elaboró dos veces para confirmar la reproducibilidad de la experimentación. La resistencia a la compresión se mantuvo muy similar hasta los 360 días, con una desviación estándar de aproximadamente 5 MPa, lo que demuestra una buena reproducibilidad de los resultados. La tendencia positiva en el desarrollo de la resistencia a la compresión indicó que el uso de MgO combinado con NaOH favorece la formación de cementos estables, incluso hasta los 360 días de curado. Los resultados son interesantes, considerando que la mayoría de los reportes en la literatura suelen centrarse en propiedades evaluadas dentro de períodos de curado de hasta 28 días. Estudios adicionales que evalúen propiedades a tiempos más prolongados (es decir, hasta 360 días) como se propone en esta investigación son necesarios para comprender mejor los efectos de PClz y las mezclas de NaOH-MgO en la estabilidad de los cementos activados alcalinamente. En este sentido, las muestras evaluadas demostraron estabilidad dimensional a pesar de la presencia de MgO, que se sabe que puede formar fases expansivas como la brucita (Mg(OH)₂) en ligantes base cemento Portland, lo que sugiere su papel significativo en la formación de productos de reacción estables.

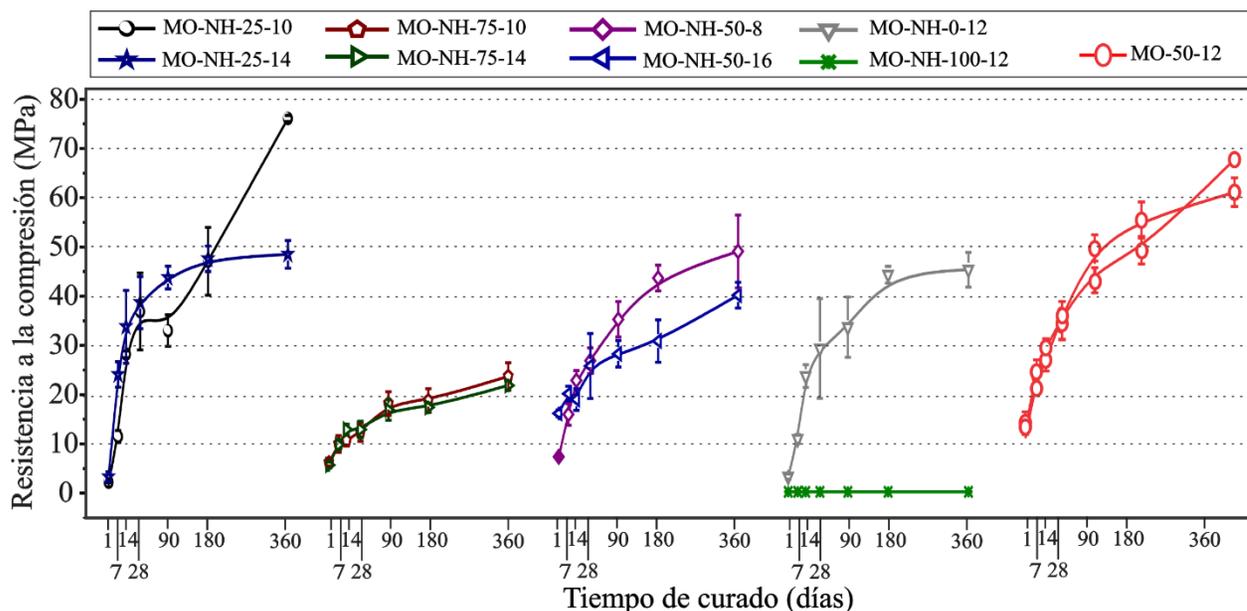


Figura 1. Resistencia a la compresión vs tiempo de pastas activadas con MgO-NaOH hasta 360 días de curado.

3.2 Difracción de rayos-X (DRX)

La Figura 2 muestra los patrones de difracción de rayos X (DRX) de las pastas MO-0-12, MO-25-10 y MO-50-12, a 28 y 180 días de curado; como referencia, se incluyen los patrones caliza y CV sin reaccionar. Las pastas analizadas fueron elegidas en función de los niveles más altos de resistencia a la compresión observados a 360 días. Después del proceso de activación química de los precursores sólidos, los patrones no experimentaron diferencias importantes en comparación con los precursores iniciales (PCLz y ceniza volante). Las reflexiones de la calcita permanecieron y se observó un halo amorfo entre $25\text{-}35^\circ 2\theta$ a partir de los 28 días de curado en adelante, que se asoció con la fase vítrea de la CV y la posible formación de productos de reacción desordenados como geles de silicatos de calcio hidratados (C-S-H) con incorporación de Na y Al en su estructura. En cementos activados alcalinamente, el C-S-H ($5\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) se ha reportado a $29.4^\circ 2\theta$ (CaCO_3 , PDF # 01-086-2340), dificultando su detección debido a su naturaleza poco cristalina/amorfa y por la superposición con los picos de calcita (CaCO_3) (Mobasher et al. 2016). Sin embargo, según los resultados de resistencia a la compresión en ambas fechas de curado, esta fase podría formarse, ya que es la fase principal responsable de las propiedades mecánicas en los cementos activados alcalinamente, según lo informado por Taewan Kim y Yubin Jun (2018). Cuando la cantidad de PCLz aumentó al 50% en los cementos activados alcalinamente, la intensidad del halo amorfo disminuyó debido a un efecto de disolución causado por la adición de la caliza en la que la cantidad de calcita cristalina atenuó los productos amorfos, como se puede observar en la formulación MO-50-12 en comparación con MO-0-12 y MO-25-10.

También se detectaron algunas reflexiones menores de gaylusita [$(\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$; PDF # 002-0122)] y pirsonita [$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; PDF # 24-1065] en todas las pastas, las cuales se formaron debido a la disolución parcial de la calcita con los activadores químicos (Ortega-Zavala et al. 2019; Firdous et al. 2021). Además, en todos los patrones de difracción, se detectaron algunas reflexiones cristalinas de baja intensidad de hidrotalcita [$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$; PDF # 014-0191] en. Fei Jin et al. (2015) reportaron que esta fase llena los poros de la microestructura y aumenta las propiedades mecánicas, lo que también podría haber contribuido a los valores de resistencia a la compresión observados en diferentes fechas de curado; la hidrotalcita se forma comúnmente en cementos activados alcalinamente que contienen Mg en su composición (Shade et al. 2022). Por

último, se identificaron reflexiones de cuarzo, que pueden estar presentes en la materia prima y actuar como relleno inerte.

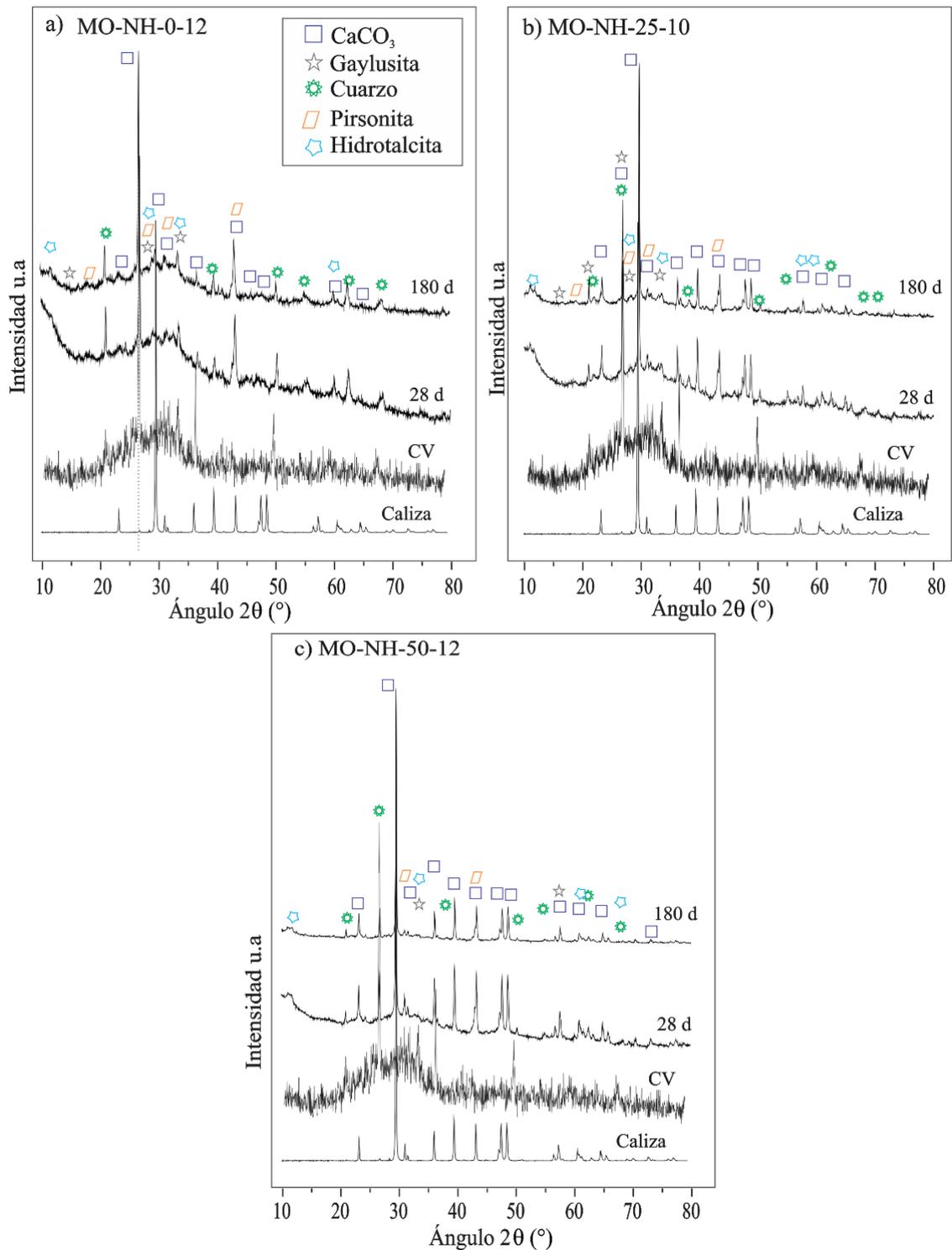


Figure 2. XRD patterns for different pastes MO-0-12 (a), MO-25-10 (b) and MO-50-12 at 28 and 180 days of curing.

3.3 Análisis térmico

La Figura 3 muestra los resultados de análisis termogravimétrico para los sistemas de caliza y CV activados alcalinamente a 28 y 180 días de curado, en términos de pérdida de peso y su derivada. Para ambas fechas de curado y para todos los sistemas, se observaron diversas pérdidas de peso correspondientes a eventos endotérmicos. Hasta los 200°C, ocurrió la deshidratación progresiva de productos como el C-S-H. Esta es la fase principal responsable de la ganancia de propiedades mecánicas en los cementos hidratados. Además, puede ocurrir la descomposición de fases hidratadas como Mg-(A)-S-H intermezcladas con C-S-H. En las pastas que contenían más del 25% de PClz, también se observó la descomposición de pirsonita y gaylussita. La presencia de estas fases sugiere que, durante las reacciones de hidratación y con el tiempo, la piedra caliza se disolvió parcialmente, liberando iones Ca^{2+} y CO_3^{2-} favoreciendo la formación de los carbonatos mencionados (pirsonita y gaylussita) además de C-S-H, en acuerdo con Wang, D. et al. 2018.

A medida que la temperatura aumentó hasta los 400°C, ocurrió la descomposición de hidrotalcita, también conocida como hidróxidos de doble capa de Mg-Al. Burciaga-Díaz et al. (2018) reportaron pérdidas de peso similares entre 550-600°C en cementos de escoria de alto horno activados con una mezcla de 4-8% de MgO-NaOH, que relacionaron con la deshidroxilación de grupos hidroxilo (Mg-OH) unidos a iones Mg^{2+} presentes en fases de silicato de magnesio hidratado (M-S-H) formadas por la interacción del MgO añadido con la sílice reactiva de la estructura amorfa de la CV en el ambiente alcalino. Se observa que la presencia de MgO detectada previamente en el análisis químico en la CV sin reaccionar se encapsula dentro de la fase vítrea del precursor, como indicó previamente la ausencia de cualquier fase cristalina discernible en el análisis de difracción de rayos X (XRD). Más que funcionar como un activador alcalino, el MgO se considera como un aditivo en este contexto. Cuando se combina con NaOH, el MgO ejerce un efecto sinérgico, facilitando la formación de fases cementantes clave como geles de M-S-H (Hidrato de Silicato de Magnesio) e hidrotalcita. Estas fases contribuyen significativamente a la resistencia mecánica y durabilidad de los cementos activados alcalinamente, mejorando sus características de rendimiento general (Xinyuan et al. 2017). Alrededor de los 750°C, el pico endotérmico detectado se relacionó con la descomposición de CaCO_3 presente en la PClz no reactiva utilizada como precursor cementante (caliza) en base a la siguiente reacción $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ (Karunadasa et al., 2019). A los 180 días de curado, los termogramas no presentaron cambios significativos, pero las pérdidas de masa fueron mayores en el rango de 50-250°C en comparación con las de los 28 días. Esto sugiere que a edades tardías, la formación de productos como el C,N-A-S-H fue mayor, en acuerdo con el aumento de la resistencia a la compresión observado en las diferentes formulaciones.

Aparentemente, la relación PClz-CV influyó en la formación de M-S-H como se puede observar en las muestras MO-NH-25-10 y MO-NH-50-12 en comparación con MO-NH-0-12, que no mostró su formación. Todas las fases discutidas se observaron mejor en las curvas derivadas, que muestran señales endotérmicas bien definidas correspondientes a las etapas de descomposición de los productos precipitados.

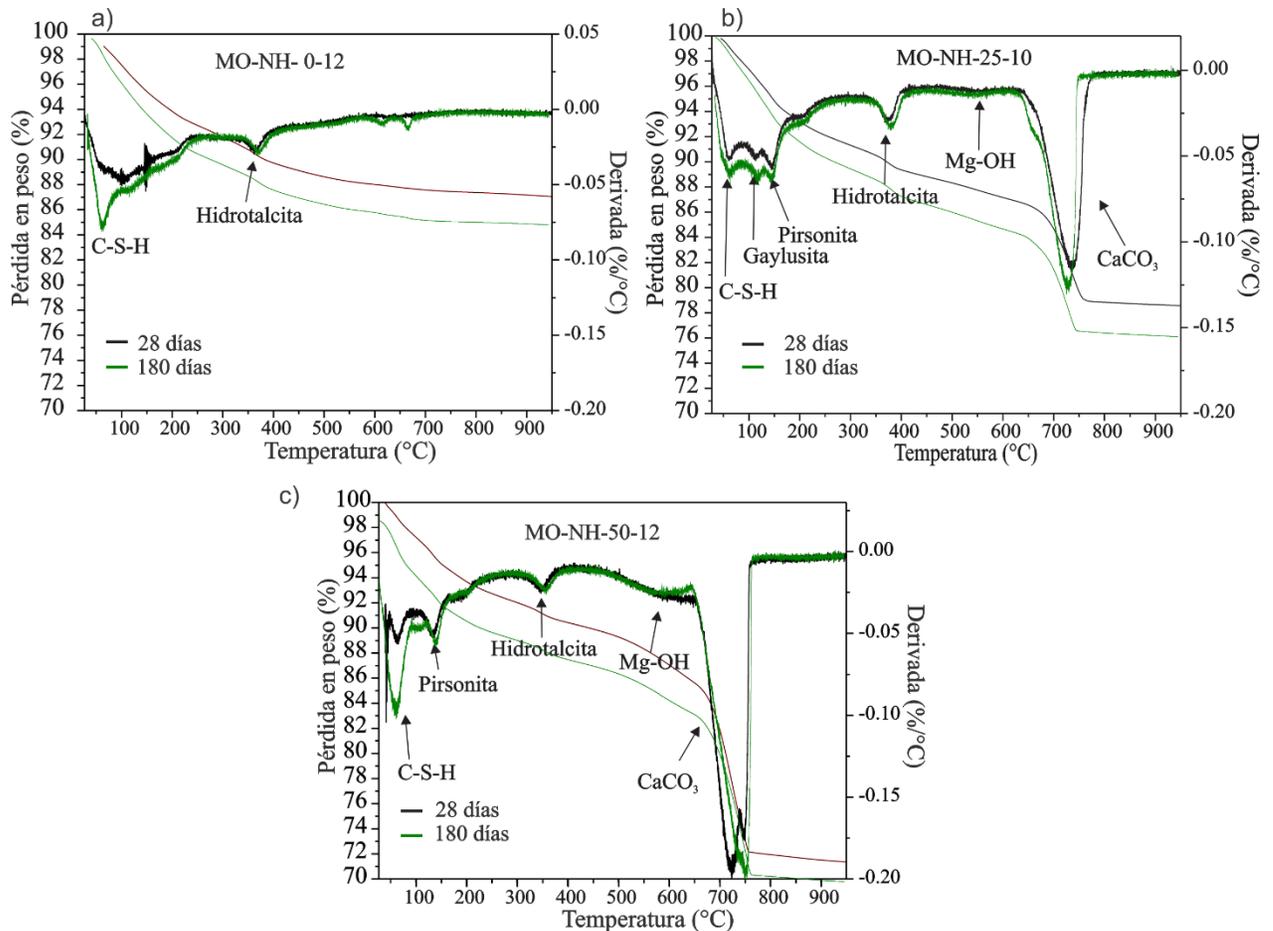


Figura 3. Resultados de análisis térmico gravimétrico y su derivada de las pastas MO-0-12 (a), MO-25-10 (B) y MO-50-12 (C) a 28 y 180 días.

3.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La Figura 4 muestra microestructuras por electrones retrodispersados a los 28 días de curado para las pastas MO-0-12, MO-25-10 y MO-50-12; su elección se consideró en base a su alta resistencia a la compresión. En general, se pudieron observar partículas de caliza identificadas por su morfología irregular y lisa, mientras que las partículas de CV presentaron morfología esférica y tono gris claro, encontradas parcialmente y totalmente reaccionadas. En la pasta MO-NH-0-10, la microestructura contiene partículas de CV sin reaccionar dispersas homogéneamente en una matriz de productos de reacción de tono gris oscuro. Alrededor de algunas partículas de CV se identificaron anillos de reacción correspondientes a fases cementantes precipitadas producidas por la interacción de la CV con la solución de MgO-NaOH, especialmente en las pastas MO-NH-25-10 y MO-NH-50-12. La baja porosidad observada en las diferentes pastas fue consistente con los valores de resistencia a la compresión observados a 28 días, que superaron los 29 MPa. Con PClz por encima del 25% en sustitución de CV, la microestructura fue más densificada, lo que sugiere que las condiciones de activación favorecieron la disolución de especies reactivas y la formación de productos de reacción que mejoraron la resistencia mecánica. Un estudio previo (Kalinkin et al. 2020) vinculó la presencia de PClz en pastas de CV con una reacción más intensiva y acelerada que en ausencia de PClz, lo que sugiere la aceleración del proceso de geopolimerización por la participación activa de CaCO_3 como sitios de nucleación en concordancia con la consolidación observada en las microestructuras. Por otro lado, para la formulación MO-50-12, se observó una interfase densa entre las fronteras de grano de caliza y la matriz de producto de reacción, lo que

permitió que su resistencia a la compresión estuviera entre los valores más altos obtenidos dentro de estas formulaciones.

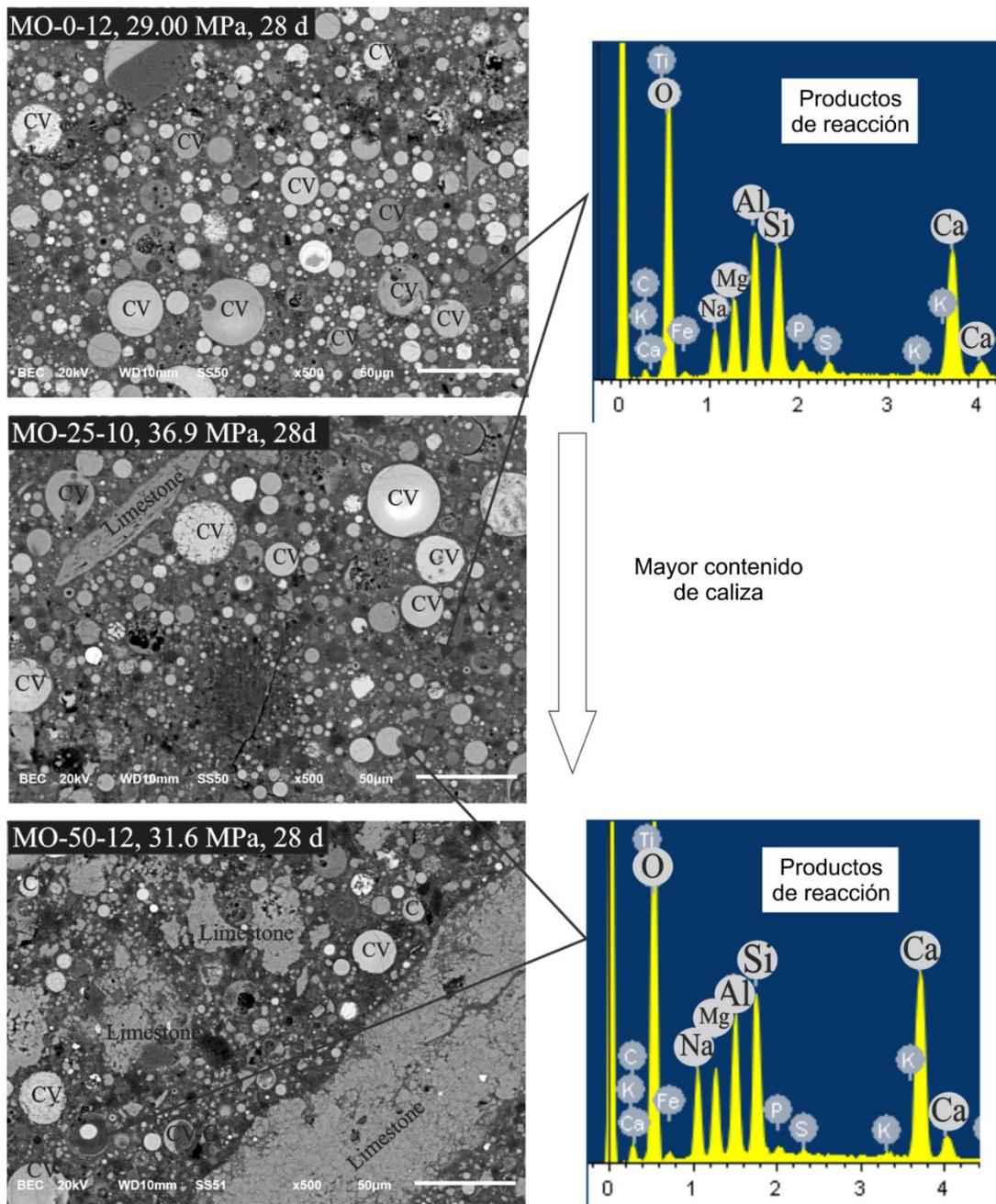


Figura 4. Resultados de microscopía electrónica de barrido de muestras MO-0-12, MO-25-10 y MO-50-12 a 28 días.

La cantidad relativamente alta de caliza no reaccionada en la pasta MO-50-12 podría haber actuado como relleno, reforzando las microestructuras. Este efecto ocurrió debido a que las partículas de caliza llenaron los espacios disponibles entre partículas, densificando las microestructuras, como lo reportado previamente por Li et al. (2020). Sin embargo, es posible que el PClz haya participado parcialmente en los procesos de hidratación al formar C,N-A-S-H, actuando como agente de nucleación, en acuerdo con Xiang et al. (2018). Los resultados de espectroscopía por energía dispersiva confirmaron la formación de productos de reacción con alta concentración de Al, Si, Ca,

Mg y Na, en acuerdo con la precipitación de geles de tipo C,N-A-S-H (Walkley et al., 2016). Los anillos de reacción alrededor de las partículas de CV mostraron concentraciones más altas de Ca que los productos de reacción, indicando diferencias en la composición química de las fases precipitadas.

Finalmente, no se identificaron partículas de MgO sin reaccionar, lo que indica su participación efectiva en las reacciones químicas e incorporación en los productos para formar geles de tipo M-S-H y fases de hidrotalcita (Bernard et al. 2017; Lauermannová et al. 2020), como se discutió anteriormente.

4. CONCLUSIONES

Considerando los resultados de resistencia a la compresión, el uso de MgO-NaOH facilitó la disolución efectiva de la mezcla caliza y CV. Especialmente, las muestras con 50% de PClz-50% de CV y 25% de PClz-75% de CV, con 12% y 10% de NaOH-MgO respectivamente, exhibieron resistencias a la compresión de 69 y 76 MPa, respectivamente, lo que sugiere la participación activa tanto de la CV como PClz en las reacciones de hidratación. Los resultados de DRX y análisis térmico indicaron la disolución parcial de PClz en condiciones alcalinas, dando lugar a la formación de fases carbonatadas, mientras que la CV actuó como el material más reactivo que contribuye al aumento de la resistencia.

Las observaciones por MEB en etapas revelaron que PClz mejoró la resistencia mediante un efecto de relleno, lo que resultó en una densificación de la microestructura. Sin embargo, concentraciones de PClz superiores a 75% ocasionaron una reducción sustancial en la resistencia a la compresión debido a efectos de dilución. El análisis por MEB y EDS sugirió la formación de microestructuras de baja porosidad caracterizadas por altas concentraciones de Si, Al, Ca, Mg y Na, asociadas con la formación de C-S-H (con incorporación de Al y Na), M-S-H, gaylusita, pirsonita e hidrotalcita. Además, la presencia de MgO como aditivo no mostró efectos perjudiciales en las pastas activadas alcalinamente dentro del período de curado de 360 días. Estos hallazgos destacan el potencial del PClz para utilizarse en sustitución parcial de la CV. En general, este estudio presenta resultados que pueden servir de base para formular otros cementos activados alcalinamente que incorporan PClz en combinación con precursores cementosos más reactivos.

5. AGRADECIMIENTOS

I.E. Betancourt Castillo agradece al CONACYT por la beca doctoral 711629 otorgada para cursar estudios de posgrado en el TecNM campus Saltillo. Los autores también agradecen el apoyo financiero otorgado por el proyecto 5609.15 del Tecnológico Nacional de México y las instalaciones proporcionadas por el Instituto Tecnológico de Saltillo para el desarrollo de la investigación.

6. REFERENCIAS

- Villágran-Zaccardi, Y., Pareja, R., Rojas, L., Irassar, E., Torres-Acosta, A., Tobón, J., Jhon. V. M. (2022). *Overview of cement and concrete production in Latin America and the Caribbean with a focus on the goals of reaching carbon neutrality*. RILEM Technical Letters, 7: 30-46.
- Alsaman, A., Assi, L. N., Kareem, R. S., Carter, K., Ziehl, P. (2021). *Energy and CO2 emission assessments of alkali-activated concrete and Ordinary Portland Cement concrete: A comparative analysis of different grades of concrete*, Cleaner Environmental Systems, 3, 100047, <https://doi.org/10.1016/j.cesys.2021.100047>.
- Mendoza-Rangel, J. M., Díaz-Aguilera, J. H. (2023). *Circular economy in the Latin American*

- cement and concrete industry: a sustainable solution of design, durability, materials, and processes. *Revista ALCONPAT*, 13(3), 328 - 348. <https://doi.org/10.21041/ra.v13i3.697>
- Mohamed, O. A., Najm, O., Ahmed, E. (2023) *Alkali-activated slag & fly ash as sustainable alternatives to OPC: Sorptivity and strength development characteristics of mortar*, *Cleaner Materials*, 8, 100188, <https://doi.org/10.1016/j.clema.2023.100188>.
- Juenger, M. C. G., Snellings, R., Bernal, S. A. (2019), *Supplementary cementitious materials: New sources, characterization, and performance insights*, *Cement and Concrete Research*, 122, 257-273, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.05.008>.
- Temuujin, J., Surenjav, E., Ruescher, C. H., Vahlbruch, J. (2019), *Processing and uses of fly ash addressing radioactivity (critical review)*, *Chemosphere*, 216, 866-882, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.112>.
- Chan, C. L., Zhang, M. (2023), *Effect of limestone on engineering properties of alkali-activated concrete: A review*, *Construction and Building Materials*, 362, 129709, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129709>.
- Ortega-Zavala, D. E., Santana- Carrillo, J. L., Burciaga Díaz, O. Escalante-García. J. I. (2019). *An initial study on alkali activated limestone binders*. *Cement and Concrete Research*. 120, 267-278. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.04.002>
- Dehui Wang, Caijun Shi, Nima Farzadnia, Zhenguang Shi, Huangfei Jia, Zhihua Ou. (2018). *A review on use of limestone powder in cement-based materials: Mechanism, hydration and microstructures*. *Construction and Building Materials*. 181, 659-672. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.075>
- Fei Jin, Kai Gu, Adel Abdollahzadeh, and Abir Al-Tabbaa (2015). *Effects of different reactive MgOs on the hydration of MgO-Activated GGBS paste*. *J. Mater. Civ. Eng.* 27. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001009](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001009)
- Saleh, H. M., Eskander, S. B. (2020). *18 – Innovative cement-based materials for environmental protection and restoration*, in: *Samui Pijush, Kim, Dookie, R. Iyer Nagesh, Chaudhary Sandeep* (Eds.), *New Materials in Civil Engineering*, Butterworth-Heinemann, pp. 613-641. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03623.x>
- Díaz-Aguilera, J. H. (2024). *Estudio del diseño eficiente, optimización, durabilidad y sostenibilidad de una pasta de mortero activado alcalinamente con base en metacaolín y piedra caliza*. Doctorado thesis, Universidad Autónoma de Nuevo León. <http://eprints.uanl.mx/id/eprint/27180>
- Xiang, J., Liu, L., Cui, X., He, Y., Zheng, G., Shi, C. (2018). *Effect of limestone on rheological, shrinkage and mechanical properties of alkali – Activated slag/fly ash grouting materials*. *Construction and Building Materials*. 191, 1285-1292. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.209>
- Burciaga-Díaz, O., Betancourt-Castillo, I. E. (2018). *Characterization of novel blast-furnace slag cement pastes and mortars activated with a reactive mixture of MgO-NaOH*. *Cement and Concrete Research*. 105, 54-63. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.01.002>
- Kalinkin, A. M., Gurevich, B. I., Myshenkov, M. S. Chislov, M. V., Kalinkina, E. V., Zvereva, I. A., Cherkezova-Zheleva, Z., Paneva, D., Petkova, V. (2020). *Synthesis of Fly Ash-Based Geopolymers: Effect of Calcite Addition and Mechanical Activation*. *Minerals*. 10(9):827. <https://doi.org/10.3390/min10090827>
- Juan, H., Weihao, Z., Wenbin, B., Tingting, H., Junhong, H., Xuefeng, S. (2021). *Effect of reactive MgO on hydration and properties of alkali-activated slag pastes with different activators*, *Construction and Building Materials*, 271, 121608, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121608>
- Jiang, Y., Jia, Y., Zou, X., Zhang, J., Zou, Y. (2023). *Evolution mechanism of the low-carbon MgO-*

- based alkali-activated system under different heat-treatment conditions. *Materials Science and Technology*, 39(18), 3220–3228. <https://doi.org/10.1080/02670836.2023.2245659>.
- Mendes, B. C., Pedroti, L. G., Maurício, C., Vieira, F., Marvila, M., Azevedo, A. R. G. Franco de Carvalho, J. F., Ribeiro, J. C. L. (2021) *Application of eco-friendly alternative activators in alkali-activated materials: A review*, *Journal of Building Engineering*, 35, 2021, 102010, <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2020.102010>.
- Hongqiang, M., Xiaomeng L., Xuan, Z., Xiaoyan N., Youliang F. (2022) *Effect of active MgO on the hydration kinetics characteristics and microstructures of alkali-activated fly ash-slag materials*, *Construction and Building Materials*, 361, 129677, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129677>.
- ASTM C188-17. (2017). *Standard Test Method for Density of Hydraulic Cement*, ASTM international, West Conshohocken, PA.
- ASTM C204 – 11. (2011). *Standard Test Methods for Fineness of Hydraulic Cement by Air-Permeability Apparatus*. ASTM international, West Conshohocken, PA.
- Guanqi, W., Biqin, D., Guohao, F., Yanshuai W. (2023). *Understanding reactive amorphous phases of fly ash through the acidolysis*, *Cement and Concrete Composites*, 140, 105102, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2023.105102>.
- Vivek, G., Salman, S., Sandeep, C. (2019) *Characterization of different types of fly ash collected from various sources in Central India*, *Materials Today: Proceedings*, 18, Part 7, 5076-5080, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.503>.
- Shand, M. A. (2006). *The Chemistry and Technology of Magnesia*, Wiley, Hoboken, NJ, USA.
- Zhang, Z., Scherer, G. W. (2021), *Physical and chemical effects of isopropanol exchange in cement-based materials*, *Cement and Concrete Research*, 145, 106461, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106461>.
- Wang, D, Gao, X., Wang, R., Larsson, S., Benzerzour, M. (2020). *Elevated curing temperature-associated strength and mechanisms of reactive MgO-activated industrial by-products solidified soils*. *Marine Georesources & Geotechnology*, 38(6), 659–671. <https://doi.org/10.1080/1064119X.2019.1610817>
- Xinyuan K, Bernal, S. A., Provis, J. L. (2017). *Uptake of chloride and carbonate by Mg-Al and Ca-Al layered double hydroxides in simulated pore solutions of alkali-activated slag cement*, *Cement and Concrete Research*, 100, 1-13, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.05.015>.
- Karunadasa, K. S. P., Manoratne, C. H., Pitawala, H.M., Rajapakse, R.M.G. (2019). *Thermal decomposition of calcium carbonate (calcite polymorph) as examined by in-situ high temperature X-ray powder diffraction*, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 134, 21-28. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.05.023>.
(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369719301970>)
- Wang, Z., Park, S., Khalid, H. R., Lee, H. K. (2021) *Hydration properties of alkali-activated fly ash/slag binders modified by MgO with different reactivity*, *Journal of Building Engineering*, 44, 103252. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.103252>.
- Firdous, R., Hirsch, T., Klimm, D., Lothenbach, B., Stephan, D. (2021). *Reaction of calcium carbonate minerals in sodium silicate solutions and its role in alkali-activated systems*. *Minerals Engineering*. 165, 106849. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.106849>.
- Schade, T., Bellmann, F., Middendorf, B. (2022). *Quantitative analysis of C-(K)-A-S-H-amount and hydrotalcite phase content in finely ground highly alkali-activated slag/silica fume blended cementitious material*, *Cement and Concrete Research*, 153, 2022, 106706, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106706>.
- Burciaga-Díaz, O., Betancourt-Castillo, I. E., Escalante-García, J. I. (2023). *Limestone and class C fly ash blends activated with binary alkalis of Na₂CO₃-NaOH and MgO-NaOH: Reaction products and environmental impact*. *Cement and Concrete Composites*, 137, 104949.

<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2023.104949>

Andrew, R. M. (2019), *Global CO₂ emissions from cement production*, Earth Science Data (1928-2018), <http://doi.org/10.5194/essd-2019-152>.

Mobasher, N., Bernal, S. A., Provis, J. L. (2016) *Structural evolution of an alkali sulfate activated slag cement*, Journal of Nuclear Materials, Volume 468, 97-104. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.11.016>.

Li, C. H., Jiang, L. (2020). *Utilization of limestone powder as an activator for early-age strength improvement of slag concrete*, Construct. Build. Mater. 253, 119257. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119257>.

Lauermannová, A-M., Paterová, I., Patera J., Skrbek, K., Jankovský, O., Bartůněk, V. (2020) *Hydrotalcites in Construction Materials*. Applied Sciences. 10(22):7989. <https://doi.org/10.3390/app10227989>

Walkley, B., San Nicolas, R., Sani, M. A., Rees, G. R., Hanna, J. V., van Deventer, J. S. J., John L. Provis, J. L. (2016). *Phase evolution of C-(N)-A-S-H/N-A-S-H gel blends investigated via alkali-activation of synthetic calcium aluminosilicate precursors*, Cement and Concrete Research, 89, 2016, 120-135, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.08.010>.

Bernard, E., Lothenbach, B., Rentsch, D., Pochard, I., Dauzères, A. (2017). *Formation of magnesium silicate hydrates (M-S-H)*. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 99, 2017,142-157, <https://doi.org/10.1016/j.pce.2017.02.005>.

Taewan Kim and Yubin Jun. (2018). *Mechanical Properties of Na₂CO₃-Activated High-Volume GGBFS Cement Paste*. Advances in Civil Engineering. Vol. 2018, Article ID 8905194, 9 pages. <https://doi.org/10.1155/2018/8905194>

Ávila-López, U., Almanza-Robles, J.M., Escalante-García, J. I. (2015). *Investigation of novel waste glass and limestone binders using statistical methods*. Constr. Build Mater. 82, 296-303. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.02.085>

Gao, X., Yu, Q. L., Brouwers. H. J. H. (2015). *Properties of alkali activated slag-fly ash blends with limestone addition*. Cement and Concrete Composites, 59, 119-128. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.01.007>