

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

VALORIZACIÓN DE RESIDUOS INDUSTRIALES
DE VIDRIO EN LA OBTENCIÓN DE UN
ACTIVADOR ALTERNATIVO PARA LA
FABRICACIÓN DE UN CEMENTO ÁLCALI
ACTIVADO

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

DE LA ROSA MONTIEL JOHAN SAMUEL



CDMX

2022





UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.







JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dra. Chávez García María de Lourdes

VOCAL: Dr. García Reynoso José Agustín

SECRETARIO: Dra. García Mejía Tania Ariadna

1er. SUPLENTE: Dr. García González Sergio Adrián

2° SUPLENTE: M. en C. Mendoza Campos Alejandra

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

-Laboratorio de Ingeniería Ambiental del Instituto de Ingeniería de la UNAM que cuenta con certificado de conformidad otorgado por el organismo acreditado Certificación Mexicana, S.C., por haber implementado y mantener un Sistema de Gestión de la Calidad de conformidad con los requisitos de la norma internacional ISO 9001:2015 No. de certificado CMX C SGC 209 2020, válido en el período del 12 de noviembre de 2020 al 11 de noviembre de 2023.

-Laboratorio de Cerámica de la Facultad de Química de la UNAM.

Asesor:
Dra. García Mejía Tania Ariadna
Supervisor técnico:
Dra. Ramírez Zamora Rosa María

Sustentante

De la Rosa Montiel Johan Samuel





El presente trabajo se presentó en:

- XXIX Congreso Internacional de Investigación de Materiales. México. Cancún. 2021. Use of industrial glass waste in obtaining an alternative activator used in the preparation of an alkali-activated cement. Modalidad cartel.
- X Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química. Universidad Autónoma Metropolitana. Unidad Azcapotzalco. CDMX. 2019. Uso de residuos industriales y metacaolinita para la síntesis de geopolímeros. Modalidad cartel.





Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por todas las oportunidades y enseñanzas que me ha brindado desde Iniciación Universitaria hasta la finalización de la carrera.

Se agradece el financiamiento de este proyecto a través del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica PAPIIT IT101419.

A la UNAM-DGAPA por la beca otorgada para la conclusión de estudios a través del Proyecto PAPIIT IT101419 y al Dr. Efraín Ovando Shelley por su apoyo y confianza para la realización del presente trabajo.

Agradezco a la Comisión Federal de Electricidad, CFE, Plutarco Elías Calles, Generación IV, en especial al Ing. Zapién Tapia Armando, por las facilidades otorgadas para la donación de las cenizas volantes.

Agradezco a la empresa Grupo Pavisa S.A, por la donación de los residuos de vidrio para el desarrollo de la presente investigación. En especial, al M en I. Cuando Cerón Carlos Eduardo por su apoyo en la gestión de la donación de los residuos.

A los integrantes del Jurado, la Dra. Chávez García María de Lourdes y al Dr. García Reynoso José Agustín por su tiempo, comentarios, recomendaciones y oportunas aportaciones, que ayudaron a fortalecer y mejorar el presente trabajo.

A la Dra. Rosa María Ramírez Zamora por todo su tiempo y apoyo brindado desde el servicio social hasta la finalización de este proyecto.

A la Dra. María de Lourdes Chávez por haberme permitido trabajar en su laboratorio y brindado todas las facilidades que permitieron complementar la realización de los experimentos y pruebas.

A Suárez Meneses Jesús Valerio por todo el tiempo invertido en este proyecto, por sus valiosos consejos y enormes aportaciones a lo largo de todo el desarrollo de esta tesis.

Al laboratorio de Minas y Metalurgia de la Facultad de Ingeniería, al M en I. José Santos Jallath y en especial al laboratorista Carlos Martínez Fuentes, por su apoyo invaluable en la molienda y tamizado de los diferentes materiales.

Al Laboratorio de Estructuras y Materiales del Institutito de Ingeniería, a cargo del Dr. Marcos Mauricio Chávez Cano por las facilidades otorgadas para la realización de los ensayos de resistencia a la compresión simple y acceso a la cámara de curado. En especial al Ing. Yusef Zavalza Cabello y el Ing. Víctor Hugo Torres Romero por su apoyo técnico.





Al Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía, LANGEM del Instituto de Geología de la UNAM, Laboratorio de Fluorescencia de rayos X, en especial al Q. Rufino Lozano Santa Cruz, por su apoyo en la realización del análisis.

Al Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía, LANGEM del Instituto de Geología de la UNAM, Laboratorio de Difracción de Rayos X, en especial a la Dra. Teresa Pi Puig, por su valioso apoyo en el análisis y caracterización de los precursores.

Al Laboratorio de Análisis Químico Elemental del Instituto de Investigaciones en Materiales, en especial a la M en C. Francisca García López, por su apoyo en el análisis por ICP-MS.

Al Laboratorio de Ingeniería Ambiental del Instituto de Ingeniería, en especial a la Dra. Susana Saval Bohórquez y el apoyo técnico de Q.F.B Denise Reyes García, M en I.A. Diana García Aguirre y el Ing. Roberto Sotero Briones Méndez.

A la M. en C. Leticia García Montes de Oca por su apoyo logístico en la adquisición de materiales, reactivos y equipo de laboratorio.

En especial a la Dra. García Mejía Tania Ariadna, por aceptarme en su equipo de trabajo, por sus enseñanzas, paciencia, consejos, tiempo invertido, por su confianza y dedicación desde un inicio hasta el final de este proyecto.





Contenido

Resumen	9
Objetivo General	11
Objetivos Particulares	11
Marco Teórico	12
1.1 Cemento Portland ordinario	13
1.1.1 Proceso de producción del CPO	14
1.1.2 Problemática ambiental del CPO	16
1.2 Materiales álcali activados	18
1.2.1 Mecanismo general de la activación alcalina	23
1.2.2 Mecanismo de activación alcalina para precursores con bajo conte en calcio: Ceniza volante	
1.2.3 Variables principales en la activación alcalina	27
1.3 Precursores	29
1.3.1 Cenizas Volantes	31
1.3.2 Problemática ambiental de las Cenizas Volantes	34
1.4 Activadores	38
1.4.1 Hidróxido de sodio (NaOH)	39
1.4.1 Silicato de sodio (Na ₂ SiO ₃)	40
1.4.2 Problemática ambiental del silicato de sodio	43
1.5 Activador alternativo basado en residuos de vidrio	45
1.5.1 Problemática ambiental del vidrio	45
1.5.2 Los residuos de vidrio en la industria de la construcción	47
Metodología experimental	50
2.1 Metodología experimental	51
2.2 Material y Equipo	52
2.3 Obtención y Acondicionamiento de las cenizas volantes	54
2.4 Obtención y Acondicionamiento de los residuos industriales de vidrio (RI	V)55
2.5 Caracterización fisicoquímica de las cenizas volantes y los residuos de v	
2.5.1 Análisis granulométrico láser	57





	2.5.2 Fluorescencia de rayos X	57
	2.5.3 Difracción de rayos X	57
	2.5.4 Espectroscopia de absorción infrarroja por transformada de Fourireflectancia total atenuada (FTIR-ATR)	
	2.5.5 Análisis por UV-Vis	58
	2.6 Obtención del activador alternativo a base de residuos industriales de	
	2.6.1 Diseño de experimentos	58
	2.7 Obtención de los cementos álcali activados	61
	2.8 Activación alcalina de las cenizas volantes	62
	2.8.1 Activación con el activador alternativo	62
	2.8.2 Activación con el activador comercial	63
	2.9 Propiedades mecánicas. Ensayo de resistencia a la compresión	63
	2.10 Caracterización de los materiales álcali activados	63
Re	esultados y Discusión	64
	3.1 Caracterización fisicoquímica de las cenizas volantes	65
	3.1.1 Análisis granulométrico	65
	3.1.2 Fluorescencia de rayos X	
	3.1.3 Difracción de rayos X	67
	3.1.4 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier con reflectotal atenuada	
;	3.2 Caracterización fisicoquímica de los residuos industriales de vidrio	70
	3.2.1 Análisis granulométrico	70
	3.2.2 Fluorescencia de rayos X	72
	3.2.3 Difracción de rayos X	73
	3.2.4 Microscopía electrónica de barrido	74
	3.3 Obtención del activador alcalino alternativo. Estudio de solubilidad de lo RIV en medio alcalino.	
	3.3.1 Análisis estadístico del diseño de experimentos 2 ^k	
	3.3.2 Análisis de la varianza ANOVA	
	3.3.3 Diagrama de Pareto	79
	3.3.4 Superficie de respuesta	80





3.4 Evaluación del activador alcalino alternativo en la elaboración de álcali activado de ceniza volante	
3.6 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier con reflecta atenuada de un CAA	
3.7 Evaluación de las emisiones de CO2 del CPO y el CAA	88
3.7.1 Alcance del estudio	89
3.7.2 Producción de cilindros de pasta de CPO	92
3.7.3 Producción de cilindros de pasta de CAA de CV utilizando un adalternativo y un activador comercial	
Conclusiones	99
Recomendaciones	102
Anexos	103
Anexo A. Espectroscopia ultravioleta-Vis	103
Anexo B. Cálculos en la producción de cilindros de pasta de CPO	105
Anexo C. Cálculos en la producción de cilindros de pasta de CAA de utilizando un activador alternativo	
Anexo D. Cálculos adicionales en la producción de cilindros de pasta CV utilizando un activador comercial	
Referencias	119





Resumen

El consumo de cemento en el mundo es cada vez mayor, por lo que cada año se fabrican aproximadamente 4.4 teragramos (Tg) de cemento, que representan del 5% al 8% de las emisiones de CO2. Lo anterior, ha incentivado el desarrollo de materiales de construcción con una menor huella de carbono, sustentables, con propiedades mecánicas y durabilidad similares a las del cemento tradicional. Los cementos álcali activados o cementos activados con álcali (CAAs) se han posicionado como materiales sustitutos del cemento Portland ordinario (CPO). Los CAAs son el producto de la activación química de un aluminosilicato en un medio álcali concentrado [1]. Generalmente, en la activación alcalina se utiliza una mezcla de hidróxido y silicato de metales alcalinos [2] [4] [5]. Si bien, el empleo de los CAA ha permitido reducir el 9.6% de las emisiones de CO₂ en comparación con el CPO [1, 6], las emisiones asociadas a los CAAs están directamente relacionadas con el activador alcalino; donde el 48.8% corresponden al uso de silicato y el 10.6% al hidróxido [6]. Por este motivo, es necesario evaluar otros activadores alcalinos que permitan, por un lado, disminuir las emisiones de CO₂ y por otro el desarrollo de CAAs con prestaciones mecánicas similares a las obtenidas con activadores comerciales.

El presente trabajo plantea la posibilidad de la utilización de los residuos industriales de vidrio (RIV) como fuente alternativa de silicio soluble en la obtención de un activador alcalino para la producción de un CAA a base de cenizas volantes (CVs). Esto permitirá disminuir la acumulación de los RIV y las CVs, al mismo tiempo que se produce un material con una resistencia a la compresión similar e incluso más alta a la que exhiben los CAA obtenidos con activadores comerciales.

Con este fin se evaluó el uso de los RIV, un residuo de la industria de la manufactura de envases de vidrio, como materia prima. Debido a su composición química basada principalmente en óxidos de silicio, aluminio y calcio; sin la presencia de material cristalino. Con fines comparativos, también se evaluó el desempeño de las disoluciones de NaOH y NaOH/Na₂SiO₃, como activadores alcalinos comerciales, que han demostrado su eficiencia en la producción de CAA con resistencias a la compresión ≥ a 20 MPa.

Los RIV fueron obtenidos de la empresa Grupo Pavisa, mientras que las cenizas volantes (CVs) se obtuvieron de la termoeléctrica Plutarco Elías Calles de la Comisión Federal de Electricidad. Previo a su caracterización fisicoquímica y microestructural, por las técnicas analíticas de difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX), microscopia electrónica de barrido (MEB) y







espectroscopia de absorción infrarroja (FTIR), fueron acondicionados mediante un lavado, secado, molienda y tamizado.

Con el objetivo de determinar las condiciones que permitan alcanzar la cantidad máxima de silicio soluble, se realizó un diseño de experimentos tipo factorial 2^K, evaluando el tipo y tamaño de partícula de los RIV, así como la temperatura y tiempo de agitación. Bajo las condiciones del diseño experimental, el modelo estadístico obtenido, indicó una cantidad máxima de silicio de 35,468.91 ppm a 95 °C, un tiempo de agitación de 6 h y un tamaño de partícula ≤ 38 μm. El análisis estadístico indicó que es posible emplear la mezcla de RIV, sin una separación previa por color. Las disoluciones alcalinas presentaron valores de pH >14, [OH⁻]: 12.81-12.83 y módulos Ms= SiO₂/Na₂O de 0.05 a 0.24.

Al evaluar las disoluciones alcalinas, los resultados mostraron que al utilizar la mezcla de RIV con un módulo Ms de 0.16, los CAAs exhibieron la mayor resistencia a la compresión: 31.65 MPa y 53.88 MPa a 7 y 14 días, respectivamente. Incluso, mostraron una resistencia mayor a la obtenida de la activación con NaOH y NaOH/Na₂SiO₃. Por otra parte, la caracterización por FTIR indicó la formación del gel de aluminosilicato alcalino, principal componente de los CAAs, identificado por la banda estiramiento asimétrico de Si-O-T (990-979 cm⁻¹). Su desplazamiento a números de onda más bajos, señalan cambios en el grado de polimerización de la red como consecuencia del tipo de activador alcalino empleado: NaOH, NaOH/Na₂SiO₃ y activador alternativo. Mostrándose un desplazamiento mayor a números de onda más bajos, para los CAAs obtenidos con el activador alternativo. La posición, el ancho y la intensidad de esta banda está relacionada con su resistencia a la compresión. Un desplazamiento mayor a números de onda más bajos fue indicativo de una mayor resistencia a la compresión.

El Análisis de Ciclo de Vida de los CAAs permitió determinar su impacto ambiental y las emisiones de CO₂ derivadas de su fabricación. El proceso de precurado y la obtención del propio activador son los procesos que más contribuyen a la emisión de CO₂. En todos los casos, el NaOH es el de mayor contribución. En consecuencia, una de las estrategias para disminuir las emisiones de CO₂, consiste en disminuir la dependencia del uso de NaOH y optimizar su volumen requerido en la obtención de este tipo de materiales.

Los RIV son considerados como un material de rechazo en algunos procesos, por lo que, su empleo en la producción de CAAs significa una ventaja económica contra el uso de silicatos alcalinos comerciales, así mismo, ofrece otras ventajas como es la disminución del consumo de materias primas, así como la dependencia del uso de Na₂SiO₃ y de sitios adecuados para su disposición final.





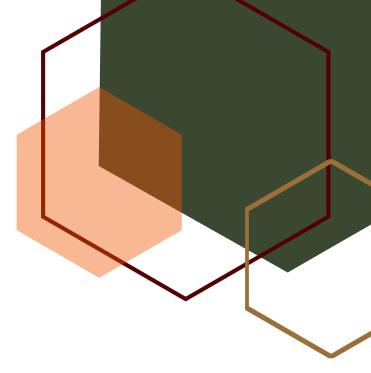
Objetivo General

Evaluar la viabilidad del uso de los residuos industriales de vidrio en la obtención de un activador alcalino alternativo empleado en la preparación de un cemento álcali activado de ceniza volante con una resistencia mecánica a la compresión similar a la obtenida por activación con NaOH/Na₂SiO₃ (activador comercial).

Objetivos Particulares

- Evaluar el potencial de utilización de los residuos industriales de vidrio para la obtención de una disolución alcalina con SiO₂ disuelto con base en su caracterización fisicoquímica.
- Evaluar la influencia del tamaño de partícula, la temperatura, el tiempo de contacto y tipo de residuo industrial de vidrio sobre la solubilidad de SiO₂ en hidróxido de sodio empleando un diseño de experimentos.
- Determinar los factores significativos del tratamiento químico de los residuos industriales de vidrio con hidróxido de sodio que permitan la solubilidad de SiO₂.
- Evaluar la resistencia a la compresión de un cemento álcali activado obtenido de la activación alcalina de cenizas volantes con la disolución obtenida del tratamiento químico de los residuos industriales de vidrio.
- Estimar la huella de carbono de la fabricación de cilindros de cemento álcali activado obtenidos de la activación alcalina de las cenizas volantes con la disolución obtenida del tratamiento químico de los residuos industriales de vidrio con hidróxido de sodio.

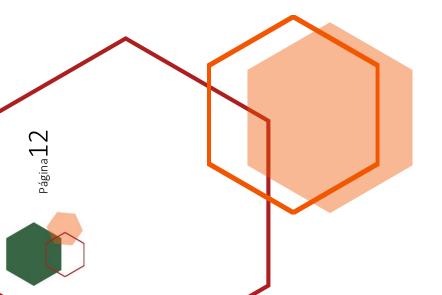


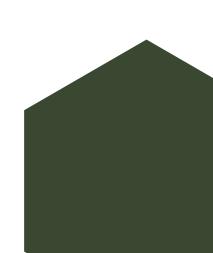


Capítulo 1

Marco Teórico.

El presente capítulo expone la problemática ambiental del proceso de fabricación del cemento Portland ordinario (CPO) y de cómo la reutilización de residuos industriales de vidrio y las cenizas volantes, son una alternativa viable, como materias primas, en la obtención de un material con propiedades mecánicas similares a las del CPO.







1.1 Cemento Portland ordinario

El cemento Portland ordinario (CPO) es un polvo fino que al mezclarse con el agua forma una pasta que fragua y endurece (conglomerante hidráulico), conformada principalmente por silicato de calcio hidratado (gel C-S-H, C= CaO, S= SiO₂ y H= H₂O). Una vez endurecida, mantiene su solidez, resistencia y estabilidad incluso bajo el agua [3]. El CPO es considerado el material por excelencia en la industria de la construcción, debido a su rendimiento, relación calidad/precio, versatilidad, fácil manejo y a la disponibilidad de las materias primas [4].

El componente principal en el cemento es el clínker (Figura 1). Se forma tras la calcinación de roca caliza, arcilla y minerales de hierro a temperaturas mayores a 1,200 °C y está compuesto, en general, por 67% de óxido de calcio (CaO), 22% de óxido de silicio (SiO₂), 5% de óxido de aluminio (Al₂O₃), 3% de óxido férrico (Fe₂O₃), y el 3% restante lo componen otros óxidos (MgO, MnO, K₂O, Na₂O, TiO₂, SO₃). Los óxidos presentes en el clínker se encuentran bajo la forma de cuatro fases mineralógicas, que constituyen el 97% de la masa total [5] [4]:

- C₃S, Silicato tricálcico o Alita (3CaO·SiO₂), 37 a 60%.
- C₂S, Silicato bicálcico o Belita (2CaO·SiO₂), 15 a 37%.
- C₃A, Aluminato tricálcico (3CaO·Al₂O₃), 7 a 15%.
- C₄AF, Ferrito aluminato tetracálcico o Celita (4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃), 10 al 18%.

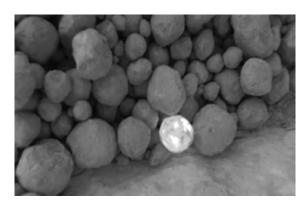


Figura 1. Clínker de cemento Portland ordinario [6].





1.1.1 Proceso de producción del CPO

El proceso de producción del CPO (Figura 2) inicia con la extracción de las materias primas (roca caliza, arcillas y minerales de hierro) de las canteras. Estos materiales son transportados y triturados (pre-homogenización) para disminuir su tamaño de partícula (~2 mm). Posteriormente, son mezclados en un molino para homogenizar y reducir su tamaño hasta el orden de 0.5 mm. En este proceso, se obtiene la "mezcla cruda" [7], la cual ingresa al horno rotatorio a temperaturas comprendidas entre 1,200-1,500 °C [8], lo que permite la fusión parcial de los materiales de partida y la formación de gránulos de 1 a 3 cm de diámetro, conocidos como clínker. Después, este material es enfriado utilizando grandes cantidades de aire. Esta etapa es importante en la formación de las fases mineralógicas, ya que definirán el rendimiento y las propiedades del cemento. Una vez frío, se mezcla con un 4-5% de yeso (CaSO₄), para controlar el fraguado. En esta penúltima etapa, se muele y homogeniza hasta obtener un polvo gris denominado cemento Portland ordinario (CPO) [1]. Finalmente, el producto obtenido se almacena en los silos, para su posterior empaque y transporte.

A continuación, se presentan las reacciones que se llevan a cabo durante el proceso de producción del cemento en función de la temperatura [1] [9] [10] :

- 1) Deshidratación 100 a 400 °C. Eliminación de agua libre en los minerales arcillosos.
- Descarbonatación-Deshidroxilación 500 a 900 °C. A partir de los 500 °C comienza la deshidroxilación de los minerales arcillosos y la descomposición del carbonato de calcio (proceso endotérmico).

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

3) Reacciones en fase sólida 500 a 1,200 °C. – En esta etapa se forman las fases Belita, Celita y Aluminato tricálcico (proceso endotérmico).





$$3CaO + Al_2O_3 \rightarrow C_3A$$

$$2CaO + SiO_2 \rightarrow C_2S$$

$$4CaO + Al_2O_3 + Fe_2O_3 \rightarrow (CaO)_4Al_2O_3Fe_2O_3$$

4) Reacciones en fase líquida 1,250 a 1,400 °C. – En esta etapa la Belita reacciona con el óxido de calcio para formar la Alita.

$$CaO + C_2S \rightarrow C_3S$$

5) Enfriamiento. – Durante el enfriamiento tiene lugar la cristalización de las fases.

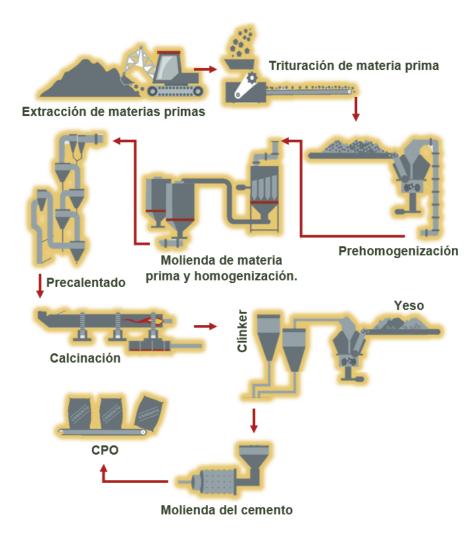


Figura 2. Proceso de fabricación del cemento Portland ordinario [11].





En el proceso de fabricación de cemento (Figura 2), se requieren de varias etapas de procesamiento y cada etapa tiene un consumo de energía asociada. En términos generales, el requerimiento energético para producir un Mg de clínker es aproximadamente 6 GJ. Además, se requieren de 1.7 Mg de roca caliza y arcilla para producir un Mg de cemento [12].

En cuanto a las emisiones de CO₂ asociadas, el 60% provienen de la calcinación de la roca caliza, etapa donde el carbonato de calcio se descompone en óxido de calcio (descarbonatación). Por lo tanto, es la etapa que genera las mayores emisiones de CO₂, por cada Mg de cemento se emiten entre 0.66 y 0.82 Mg de dióxido de carbono [12] [13].

1.1.2 Problemática ambiental del CPO

La industria del cemento es la segunda con mayor generación de emisiones de CO₂ a la atmósfera y es superada únicamente por el sector energético [14].

En la primera mitad del siglo XX, el uso del CPO en el mundo incrementó exponencialmente y, a partir de la Segunda Guerra Mundial, su producción ha experimentado un incremento constante. Actualmente, existen pocos países que no tienen al menos una planta de CPO. El mayor crecimiento en la producción de cemento se encuentra en Asia, que representa más de la mitad de la producción mundial [7]. De acuerdo con el Programa de Recursos Minerales del Servicio Geológico de los Estados Unidos (USGS, United States Geological Survey) [89], los países con más producción de CPO en el año 2018 fueron China, India, Estados Unidos, Japón y la República de Corea (Figura 3). La producción total de cemento en ese año fue de 4.05 Tg (Teragramos), lo que representó un consumo de 24.3 PJ de energía y la explotación de 6.88 Tg de materias primas [14]. Se estimó que, las emisiones de dióxido de carbono fueron alrededor de 3.64 Gg, lo que representó entre el 5-8% de las emisiones a nivel mundial [4] [12] [14] [15]. Las principales emisiones provienen de la calcinación (60%), de la combustión de los combustibles (30-40%) como: coque, lodos de Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales





(PTAR), biomasa vegetal, neumáticos fuera de uso (NFU), combustibles derivados de residuos (CDR), disolventes orgánicos, y en menor cantidad, a los procesos de molienda y transporte (10%) [4].



Figura 3. Producción mundial de CPO en el año 2018 [89].

De acuerdo con el Servicio Geológico de los Estados Unidos, México ocupa el lugar número 15 en la producción de CPO [12]. En donde, el mercado mundial del cemento está dominado por algunos grandes productores: LafargeHolcim (Francia-Suiza), HeidelbergCement (Alemania), Cemex (México) e Italcementi (Italia-Alemania). Si bien, las empresas chinas son líderes en términos de volúmenes de producción, continúan operando en gran medida en su mercado interno [16].

En México, la industria del cemento está integrada por 6 empresas, siendo Cemex la más importante con 15 plantas. La producción anual de cemento, en el año 2018, se estimó en 41 Tg, con un consumo de 325 kg por habitante por año y un valor aproximado de 2.5 MXN por kg, de acuerdo con datos de la CANACEM (Cámara Nacional del Cemento) [16].





Año con año la producción de CPO ha ido en aumento, si esta tendencia continúa así, se espera que la producción aumente cada año entre 0.8 y 4.4 Tg. Para el año 2050, se ha estimado una emisión de 2.34 Tg de gases de efecto invernadero (GEI) [4].

Debido a que, cada año se utilizan más de 10 Tg de concreto, es considerado el segundo material con mayor consumo en el mundo, después del agua; siendo el cemento el principal insumo en su fabricación [16]. Por lo tanto, la industria del cemento también es responsable indirecta de la generación de los residuos denominados Residuos de la Construcción y la Demolición (CDW, Construction and Demolition Waste). Tan solo en México, la industria de la construcción generó en el 2011 aproximadamente 6 Tg de residuos en promedio (CMIC, Cámara Mexicana de la Industria de la Construcción, 2011) [17]. En el mismo año, en la Ciudad de México se generaron en promedio 14 Gg diarios, de los cuales solo el 1.8% fueron reciclados. Generalmente, estos residuos son acumulados en banquetas, bajo puentes, terrenos baldíos, barrancas, arroyos, cañadas y tiraderos a cielo abierto; lo que representa un problema *ambiental* (contaminación del suelo, afectación de zonas de recarga de agua subterránea), *urbano* (azolve, inundaciones, impacto visual) y *de salud* (proliferación de polvo y fauna nociva) [18].

1.2 Materiales álcali activados

Con el objetivo de aportar mayores beneficios a la sociedad en general, respecto al medio ambiente y a los efectos sociales adversos, la industria de la construcción debe transformarse. Lo anterior, permitirá abatir las emisiones de CO₂, la sobreexplotación de los recursos naturales, así como el consumo de energía eléctrica y de combustibles fósiles. En la Figura 4 se presentan algunas de las alternativas de mitigación que se han propuesto para las diferentes etapas de la cadena de producción del cemento.





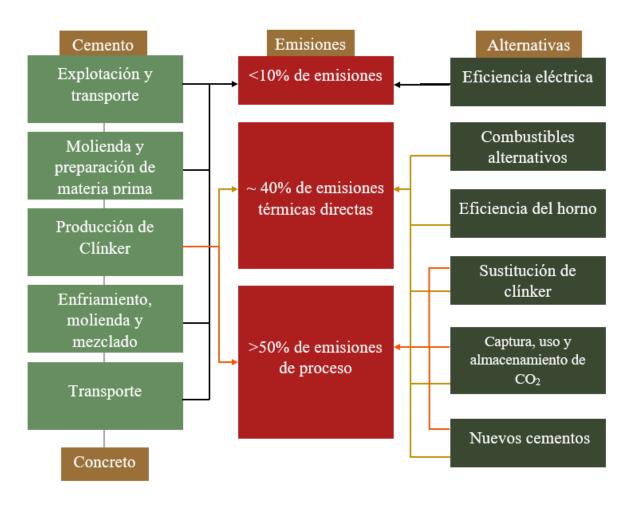


Figura 4. Emisiones y alternativas de mitigación a lo largo de la cadena de suministro del cemento [19].

Debido a que más del 50% de las emisiones de CO₂ están intrínsecamente vinculadas al proceso de producción del clínker, estas emisiones no se reducen significativamente simplemente cambiando el combustible o incrementando la eficiencia de la planta. Por esta razón, se han empleado los materiales cementantes suplementarios (SCM, supplementary cementitious materials), que tienen por objetivo reemplazar parcialmente al cemento Portland ordinario (10-40%) en la fabricación de concretos y morteros. Entre los SCM, se encuentran las escorias de alto horno, las cenizas volantes, las cenizas de cáscara de arroz, las cenizas de incineración municipal, puzolanas naturales, arcillas calcinadas, residuos de vidrio, humo de sílice y caliza [19, 20, 21]. No obstante, el uso de los SCM está limitado, ya que requieren de un transporte adicional, disponibilidad local y cumplir con ciertas





propiedades para incorporarse; por lo tanto, requieren de un proceso de acondicionamiento. Además, dependiendo del SCM utilizado, se requiere del rediseño de las dosificaciones en el concreto. En años recientes, la investigación se ha centrado en el desarrollo de nuevos aglutinantes, lo que ha dado lugar a los materiales álcali activados (MAAs). En particular los cementos álcali activados (CAAs).

Los CAAs se obtienen de la activación química de aluminosilicatos (precursor) en un medio altamente alcalino [4]. Los precursores son pobres o ricos en calcio. En el caso de la fuente alcalina (activador), se incluyen hidróxidos, silicatos, carbonatos, sulfatos, aluminatos y óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos; básicamente cualquier sustancia capaz de incrementar el pH del medio, proporcionar cationes de metales alcalinos y acelerar la disolución del precursor es apto para emplearse como activador [23]. Si el precursor tiene un contenido bajo en calcio, se han clasificado como geopolímeros (GP), como es el caso de la activación alcalina de las cenizas volantes tipo F y la metacaolinita [23]. En la Figura 5, se muestra la clasificación de los CAAs y su comparación con el CPO.

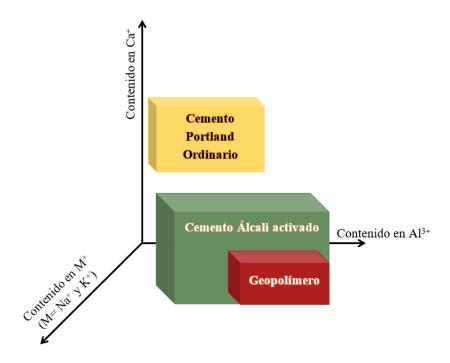


Figura 5. Comparación de la composición química de los materiales álcali activados con el cemento Portland ordinario [23].





La activación alcalina (AA) da lugar a un material con alta resistencia mecánica (compresión >40 MPa), química (cloruros, ácidos y sulfatos) y térmica (> 900°C) [24], bajo calor de hidratación [2], resistencia a condiciones ambientales (temperatura, humedad, radiación UV) [25] [26], adecuada adherencia a matrices metálicas y no metálicas, así como una contracción baja [15]. Los CAAs ofrecen, en muchos casos, propiedades similares o incluso superiores, a las que presenta el CPO. Lo anterior, pone de manifiesto su potencial para ser empleados en diferentes campos, entre ellos, en el sector de la construcción en el reemplazo parcial o total de CPO en concretos y morteros.

Desde el descubrimiento de los materiales álcali activados (a finales del siglo XIX y principios del siglo XX, Whiting y Kühl patentaron diversos aglutinantes basados en la mezcla de escoria molida y compuestos alcalinos), se han utilizado en diversos proyectos de construcción a gran escala en algunos países como Estados Unidos, Australia, España, Inglaterra y Alemania [27]. En los últimos 40 años, se han adquirido mejores perspectivas de diseño, producción y aplicación, lo que resulta útil para el desarrollo y la aplicación de estos materiales. En el año 2000, un grupo de científicos en Ucrania estudió diferentes estructuras construidas con MAAs a base de escorias, entre las cuales destacan pozos de ensilaje, terraplenes ferroviarios, túneles y edificios de hasta 15 pisos (Figura 6). En todos estos casos, se encontró que las construcciones son funcionales, excediendo la durabilidad del concreto a base de CPO producido localmente [23]. En años recientes, un grupo de científicos españoles y australianos desarrollaron hormigones de cenizas volantes activadas alcalinamente para su aplicación en durmientes para ferrocarril, paneles prefabricados, losas, muros de contención y tuberías. Estos nuevos concretos, no solo presentaron mayores resistencias mecánicas que los concretos de CPO, sino que también, mostraron un excelente comportamiento de unión con los refuerzos de acero, además, de una excelente estabilidad dimensional. En el año 2017, el Reino Unido adoptó la norma estándar PAS 8820:2016 "Materiales de construcción. Especificación de materiales cementosos activados con álcalis y hormigón", lo que da lugar a nuevas perspectivas para estos materiales de construcción [23]. El





edificio del Instituto del Cambio Global de la Universidad de Queensland y el aeropuerto Brisbane West Wellcamp son los ejemplos más recientes de su aplicación en proyectos de ingeniería civil [28].







Figura 6. (a) El primer edificio residencial hecho de concreto de cemento activado por álcalis sin ningún CPO. (Edificio residencial de 20 pisos, Lipetsk, Federación de Rusia, 1987–1989); b) Uno de los dos edificios residenciales de 9 pisos, Mariupol, Ucrania, 1960 [29]; y c) Instituto del Cambio Global [28].



1.2.1 Mecanismo general de la activación alcalina

Existe una variedad de cementos álcali activados, dependiendo del precursor y del activador utilizados, las condiciones de activación son diferentes y los productos de reacción también (Figura 7). En general, la reacción del aluminosilicato con la disolución alcalina es un proceso exotérmico, en el cual tiene lugar un sistema complejo de reacciones de disolución, polimerización y solidificación que permiten la formación de un gel denominado M-A-S-H (M= MO, A= Al₂O₃, S= SiO₂, H= H₂O donde M= Na₂O, K₂O, CaO); el cual al solidificarse es un material mecánicamente resistente [14] [30] [31]. Si el precursor tiene un contenido bajo en calcio, se forma el gel N-A-S-H (N= Na₂O), mientras que un contenido alto, promueve la formación del gel C-A-S-H (C= CaO). Ambos geles presentan microestructuras diferentes, lo que explica las propiedades finales de los CAAs [32]. Por lo tanto, los mecanismos de reacción son diferentes en cada caso [33].

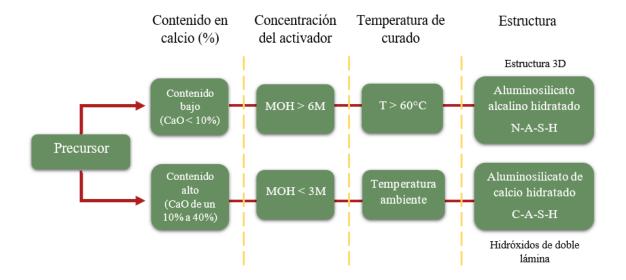


Figura 7. Esquema general del proceso de activación alcalina.

De manera general, la activación química de los precursores se produce en condiciones alcalinas. Esto, promueve la disolución del precursor en unidades tetraédricas de [SiO₄]⁻ y [AlO₄]⁻. Posteriormente, estas unidades se unen dando





lugar a oligómeros, los cuales se polimerizan por condensación, formando enlaces -O-Si-O-Al-O-. La polimerización permite la formación del gel M-A-S-H, el cual bajo condiciones de temperatura y humedad constantes (proceso de curado) fragua y endurece [18] [34] [32].

En la Figura 8 se presenta de forma general las reacciones que ocurren durante la activación alcalina:

Cadena polimérica principal del CAA

Figura 8. Reacción general de formación de los CAAs [35].

Es importante destacar, que la activación alcalina del precursor se realiza a temperatura y presión ambiente, lo que reduce significativamente los requisitos de energía, combustibles y la emisión de CO₂ por calcinación [13]. Así también, el empleo de residuos y subproductos industriales como precursores permite, además, disminuir su inventario y acumulación en grandes volúmenes en vertederos o depósitos.





1.2.2 Mecanismo de activación alcalina para precursores con bajo contenido en calcio: Ceniza volante

A continuación, se describe el mecanismo general de la activación de las cenizas volantes con bajo contenido en calcio o tipo F (precursor empleado en este trabajo).

Disolución: La ceniza volante (CV) al estar en contacto con la disolución alcalina, promueve la disolución de la fase amorfa. Los iones OH⁻ presentes en la disolución alcalina, redistribuyen su densidad electrónica alrededor de los átomos de silicio y aluminio, lo que debilita los enlaces haciéndolos propensos a la ruptura. La velocidad con la que se hidroliza el precursor está condicionada por el pH del medio y la concentración del activador [36].

1. Polimerización: Cuando la disolución está saturada de monómeros de silicato y aluminato, éstos comienzan a reorientarse. Después, se aglutinan y polimerizan por condensación, formando el gel de aluminosilicato.

Cuando la disolución alcanza la saturación, el gel N-A-S-H precipita. La nucleación y el crecimiento del gel conduce a la formación de productos de reacción tanto adentro como afuera de las partículas de la CV, dando lugar a una microestructura final que contiene partículas de CV en la superficie con diversos grados de reacción (Figura 9). Durante la polimerización, los átomos de silicio y aluminio en coordinación tetraédrica con el oxígeno se unen para formar una estructura reticulada. La sustitución de silicio (Si⁴⁺) por aluminio (Al³⁺) dentro de la red, genera una carga negativa, la cual es compensada por los cationes del metal alcalino o alcalinotérreo [32]. El gel recién formado es rico en aluminio, a medida que progresa la reacción, aumenta la concentración de especies de silicato provenientes de la CV. Posteriormente, el gel se reorganiza y se enriquece progresivamente en silicio, debido a que inicialmente el medio es más rico en aluminio que en silicio, ya que los enlaces Al—O (512 kJ/mol) al ser más débiles que los enlaces Si—O (798 kJ/mol), se hidrolizan rápidamente [1] [36] [37].





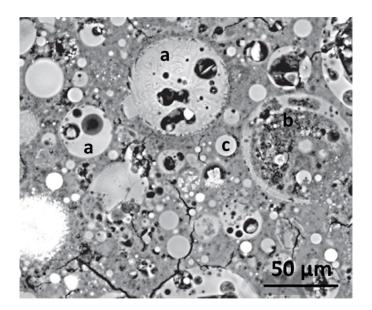


Figura 9. Imagen de electrones retrodispersados de un CAA obtenido por activación alcalina de CV. Esta imagen muestra partículas de CV (esféricas) (a) que han reaccionado parcialmente, (b) otras contienen productos de reacción (gel) y (c) esferas de CV más pequeñas sin reaccionar [32].

2. Crecimiento: En esta etapa trascurre la polimerización. Después, tiene lugar la solidificación y endurecimiento, lo que permite la formación de una estructura tridimensional. Esta etapa es importante, ya que determina la composición final y la microestructura (homogénea, compacta) del CAA [1].

En la Figura 10 se presenta el mecanismo general de la activación alcalina de las cenizas volantes de bajo contenido en calcio o tipo F [38] [35].



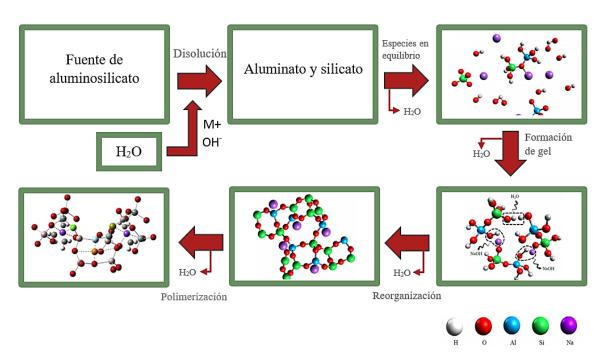


Figura 10. Mecanismo de activación alcalina de una CV tipo F [38].

1.2.3 Variables principales en la activación alcalina

Es de consenso general, que la activación alcalina es un proceso complejo que está determinado por varios factores: i) la composición química y mineralógica del precursor, ii) el contenido de material amorfo en el precursor (sílice y alúmina reactiva), iii) el tipo y la concentración del activador, iv) la finura del precursor y v) las condiciones del proceso de curado [31]. Estos factores se han clasificado en tres categorías generales: I) las características del precursor, II) las condiciones de activación y III) el proceso de curado.

I) En cuanto a las características del precursor, el tamaño de partícula y finura (área Blaine, área BET) de la CV son importantes, ya que los procesos de reacción tienen lugar en su superficie, una ceniza volante con mayor tamaño de partícula reaccionará lentamente en comparación con una partícula de menor tamaño. En el caso particular de la CV, el contenido alto de carbón sin quemar (> 10%) incrementa el requerimiento de líquido, debido a que se absorbe en las partículas de carbono, las cuales se caracterizan por su porosidad alta. La





composición química y mineralógica, es otro factor importante. Las fases cristalinas (mullita, cuarzo y magnetita) son relativamente inertes en las primeras etapas de la activación alcalina, mientras que la fase amorfa se disuelve rápidamente. La CV debe reaccionar rápidamente dentro de las primeras 24 h para producir un material con un tiempo de fraguado corto, para su aplicación como material de construcción [36]. En consecuencia, las condiciones de síntesis no deben establecerse en función de la composición química total, sino en función del contenido de las fases reactivas (sílice, alúmina). Se ha propuesto, un mínimo de 40% de sílice (SiO₂) reactiva para clasificar a las CVs como reactivas frente a la activación alcalina [39]. Así también, el contenido de alúmina reactiva disponible es crucial, ya que el aluminio induce la reticulación de la red. Generalmente, CVs con una relación molar Si/Al de 1.5 forman productos de reacción reticulados [32].

II) En la activación alcalina, la naturaleza y la cantidad de activador utilizado tienen una influencia importante en la cinética de reacción, así como en la composición, la microestructura y la resistencia mecánica final del CAA. Entre los activadores más comunes se encuentran los silicatos y los hidróxidos alcalinos, los cuales conducen a una mayor resistencia mecánica (~80 MPa a 28 días) y menor porosidad. El módulo Ms= SiO₂/Na₂O, la relación molar Si/Al, así como la relación líquido/sólido son considerados factores importantes, y sus valores están en función del precursor utilizado. Un aumento en la relación molar Si/Al mejora la resistencia mecánica del CAA, ya que se incrementa el número de enlaces Si-O-Si en la red polimérica. Cuando se emplea como activador una mezcla de silicato/hidróxido, se observa un incremento en las propiedades mecánicas en comparación con la activación con hidróxido. El SiO2 soluble presente en el silicato, se incorpora rápidamente en el gel M-A-S-H, incrementando el grado de polimerización; de tal forma que, el módulo Ms es otro factor crucial. La relación en masa líquido/sólido (L/S) determina la fluidez de la pasta. Si bien, una relación L/S alta, mejora la trabajabilidad, también conduce a una menor resistencia mecánica y una retracción por secado, ya que se requiere una temperatura mayor y/o tiempo de curado. Otro parámetro



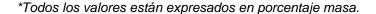
- importante, es el pH. La hidrólisis y la disolución del precursor dependen del pH, un pH mayor a 13 incrementa la velocidad de disolución [23] [26] [31] [40].
- III) En cuanto a las condiciones de curado, la temperatura y el tiempo influyen en el grado de polimerización del gel y la densificación de la estructura. La resistencia mecánica y el módulo elástico dependen de estos dos parámetros. En el caso particular de las CVs, se requiere de una temperatura mayor a 60 °C y tiempos de precurado entre 20 y 24 h. A una menor temperatura y menor tiempo, se tiene una menor densificación, por lo que presentan mayor porosidad y, en consecuencia, una menor resistencia mecánica [12] [31] [40].

1.3 Precursores

Los precursores empleados en la elaboración de los CAAs se caracterizan por su contenido en silicio y aluminio (reactivos), así como por la presencia de material amorfo. Los precursores son de origen natural, como la metacaolinita o bien, un residuo o subproducto industrial, como las escorias metalúrgicas, los residuos de vidrio, el humo de sílice, las cenizas de cascarilla de arroz, los relaves mineros y las cenizas volantes. En la Tabla 1 se presenta la composición química y mineralógica de algunos de estos precursores [41].

Tabla 1. Composición química de algunos precursores [42] [43] [44] [45] [46].

Compuesto	Cenizas volantes	Cascarilla de arroz	Escorias de alto horno	Humo de sílice	Ceniza de combustible de aceite de palma
SiO_2	38-55	>90	30-40	>85	>80
Al_2O_3	20-40	>9	5-20	<2	16-18
Fe_2O_3	6-16	>2.8	<2	<1	8-10
CaO	1.8-10	1-2.2	35-40		5-18
MgO	1-5	>1	5-18		>1.2
Minerales	Mullita (3Al ₂ O ₃ :2SiO ₂), Cuarzo (SiO ₂), Magnetita ((Fe ₃ O ₄), Hemetita (Fe ₂ O ₃), Calcita (CaCO ₃)	Cuarzo (SiO ₂), Cristobalita (SiO ₂), Tridimita (SiO ₂)	Akermanita (Ca ₂ MgSi ₂ O ₇), Cuarzo (SiO ₂), Calcita (CaCO ₃)	Carburo de silicio (SiC), Dolomita (CaMg(CO ₃) _{2,} Cristobalita (SiO ₂).	Cuarzo (SiO ₂), Grafito (C), Carbonato de amonio (NH ₄) ₂ CO ₃







El uso de estos precursores como materias primas en la elaboración de materiales de construcción no es reciente. En el caso particular de las cenizas volantes, su uso tiene como antecedente a las cenizas volcánicas empleadas en la antigua Roma y Grecia. Las cenizas volcánicas provenientes de la localidad de Pozzuoli (Nápoles) se utilizaron como materia prima en diversas construcciones como el Coliseo y la Acrópolis (Figura 11). El origen y las propiedades particulares de estas cenizas volcánicas, dieron lugar al término puzolana, el cual se utiliza para clasificar a un grupo de materiales que presentan propiedad puzolánica y se utilizan como adición en el concreto [41] [47].

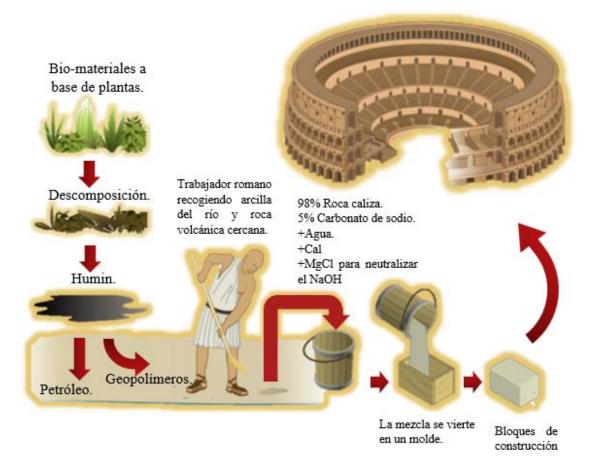


Figura 11. Producción de geopolímeros en la antigua era romana [41].





En el caso de las cenizas volantes (CVs), en 1937 Davis R.E. informó por primera vez su utilización en el concreto. Sus estudios establecieron que las cenizas volantes presentaban la propiedad de puzolanidad, la cual se describe como la capacidad potencial que tiene la sílice contenida en el material para reaccionar, a temperatura ambiente, con el hidróxido de calcio (Portlandita) formado en la hidratación del cemento Portland ordinario [41]. Diez años más tarde, en la década de los años 40, las CVs se comenzaron a utilizar en los E.U.A. La presa Hoover, localizada entre los estados de Arizona y Nevada, es uno de los mayores proyectos de ingeniería y construcción del siglo XX, es el ejemplo más emblemático y tangible de la utilización de las cenizas volantes en el concreto. Su uso fue esencial para reducir el calor de hidratación e incrementar la cohesión entre los diferentes componentes del concreto, la trabajabilidad y la durabilidad [48]. Dando lugar a un considerable número de investigaciones y desarrollos tecnológicos entorno a las cenizas volantes.

1.3.1 Cenizas Volantes

Las cenizas volantes (CVs) son un residuo de la combustión del carbón en las centrales térmicas, que se caracteriza por ser un material constituido por partículas finas con diferentes morfologías (esférica, vesicular) y tamaños de partícula entre 0.5 y 100 micras; las cuales están constituidas por material amorfo (30-50%), cristalino (15%) y carbón sin quemar (0-10%). La cantidad de ceniza que se genera, así como su composición química y mineralógica dependen del proceso de combustión, así como de la calidad y el tipo de carbón utilizado [5] [8].

Dentro de la central termoeléctrica, se alimenta de carbón a una serie de molinos para pulverizarlo y generar un polvo fino. Este polvo, es colocado en una caldera para quemarlo y producir calor. El vapor producido es utilizado para la generación de energía eléctrica. Durante el proceso de combustión, los minerales en el carbón se fusionan para formar esferas de silicato de aluminio. Estas esferas permanecen en suspensión dentro del gas de combustión de la caldera y posteriormente son recogidas por precipitadores electrostáticos o mecánicos (Figura 12) [12] [31] [49].





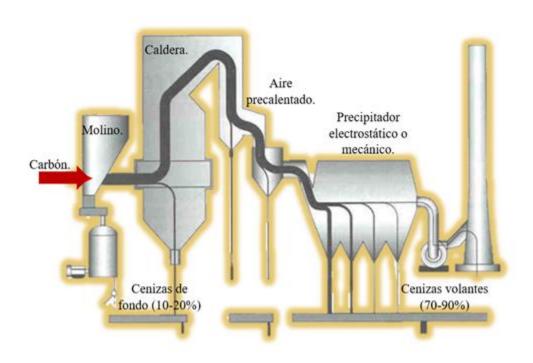


Figura 12. Proceso de generación de cenizas volantes en una central termoeléctrica [49].

Las cenizas volantes se caracterizan por ser un polvo fino, suave al tacto y de color marrón oscuro a gris claro, que depende del porcentaje de carbono no quemado. Cuanto más claro sea el color, menor es el contenido de carbón. De acuerdo con su aspecto morfológico, es posible inferir su origen, formación y composición química. Se han documentado alrededor de 11 tipos de morfologías, donde la esférica es la más característica. Las esferas pueden ser huecas (cenoesferas) o bien estar llenas de otras esferas (pleroesferas), tener una superficie rugosa o lisa, así como ser opacas o no; lo que describe su heterogeneidad y complejidad microestructural [50].

La composición química de las cenizas volantes es variable. Los componentes en mayor proporción son los óxidos de: silicio (SiO₂), aluminio (Al₂O₃), calcio (CaO) y hierro (Fe₂O₃). Generalmente menos del 5% en peso, se encuentran los óxidos de: magnesio (MgO), sodio (Na₂O), titanio (TiO₂), potasio (K₂O) y azufre (SO₃). Además, de otros elementos traza como Ti, V, Cr, Co, As, Sr, Pb y Hg, así como dioxinas y compuestos aromáticos policíclicos como el benzofluoranteno y alquil nitrofluoreno (cancerígenos). En algunos casos, las CVs se han considerado un residuo peligroso





[31] [51] [52]. En la Tabla 2 se presenta el intervalo de composición química para las cenizas volantes.

En las CVs, se tiene carbón no quemado, y su contenido se determina experimentalmente por la pérdida de masa a 750-950 °C, conocido como pérdida por calcinación (PXC). La PXC es un parámetro importante, cuando es superior al 12 %, se incrementa la demanda de agua [53].

Tabla 2. Composición química de las cenizas volantes [53].

Óxidos	Valores (%)		
Oxidos	Mínimo	Máximo	
SiO ₂	32.30	63.70	
Al_2O_3	21.00	35.20	
Fe_2O_3	5.10	26.00	
CaO	1.30	12.50	
MgO	0.50	2.70	
SO_3	0.20	2.60	
Na_2O	0.03	0.70	
K_2O	0.40	4.00	
PXC	0.50	10.00	

Entre las fases cristalinas presentes en las CVs se tiene cuarzo (5-13%), mullita (8-14%), magnetita (3-10%), sulfato de calcio, gelenita y melilita [29].

La Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM por su siglas en inglés) ha clasificado a las CVs en tres clases, de acuerdo con su composición química y al origen del carbón (ASTM C 618) [42]:

- ♦ Clase N: puzolanas naturales como las cenizas volcánicas, arcillas calcinadas, metacaolín y ceniza de cáscara de arroz.
- ◆ Clase F: producidas al quemar antracita o carbón bituminoso con propiedades puzolánicas. La suma de SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃ representan como mínimo el 70% de la composición total de la CV y presentan un bajo contenido en óxido de calcio.





◆ Clase C: producidas al quemar lignito o carbón sub bituminoso con propiedades puzolánicas y cementantes. La suma de SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃ representa cerca del 50% de la composición total de la CV y tienen un alto contenido en óxido de calcio.

En la Tabla 3 se muestra la composición química de las cenizas volantes clase C y F.

Tabla 3. Composición química de las cenizas volantes tipo C y F [23].

Óxido	Clase C	Clase F
SiO ₂	34.1	42.6-59.8
Al_2O_3	14.2	21.8-34.5
Fe_2O_3	7.20	6.3-18.1
CaO	38.00	2.8-7
SO_3	4.2	0.19-1.9
MgO	1.50	1.2-2.6
K_2O	1.40	0.38-6.0
Na_2O	0.44	0.15-0.94
Sílice reactiva	30.90	0.94
Cal libre	17.10	0-0.74
Carbono total	0.34	0.27-3.9

1.3.2 Problemática ambiental de las Cenizas Volantes

El carbón es el combustible más utilizado en el mundo para la generación de electricidad y se prevé que así sea, al menos en los siguientes 30 a 50 años. Tan solo en el año 2017, el 38% de la electricidad a nivel mundial fue generada en centrales térmicas que utilizan al carbón como combustible. Las economías más importantes del mundo encuentran en el carbón su principal fuente de energía (Figura 13) [54].



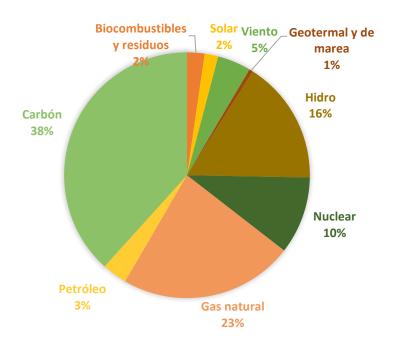


Figura 13. Producción mundial bruta de electricidad por fuente [54].

Lo anterior, pone de manifiesto que se deben gestionar con eficiencia los inconvenientes asociados a la generación de energía en las centrales térmicas. Debido a que, consumen carbón y generan miles de millones de toneladas de cenizas volantes al año, que se depositan y acumulan en vertederos; y que, requieren de una eliminación adecuada. No obstante, las cenizas volantes son un nicho de oportunidad para aportar alternativas a los diversos sectores industriales.

En los últimos años, la cantidad de cenizas volantes que se generan va en aumento, tan solo en el año 2005, la generación de cenizas volantes fue de 500 Gg y para el año 2015 de 750 Gg. Como se muestra en la Figura 14, los países con mayor generación de cenizas volantes son China, India y Estados Unidos, lo que representa el 60% del total de las cenizas que se generan en el mundo. Un dato importante, es que la reutilización global de estas cenizas es solo una cuarta parte de la producción, donde Europa es el continente con la mayor reutilización (47%) [31]. En la Figura 15 se presentan los usos que diversos países le han dado a las CVs, así como el porcentaje de utilización en cada caso.





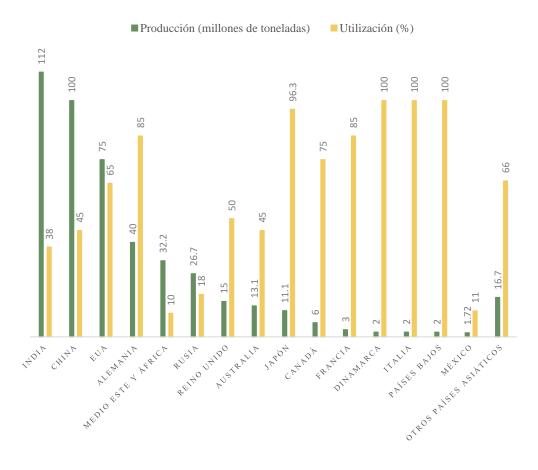


Figura 14. Producción y utilización anual de cenizas volantes en el mundo [31].





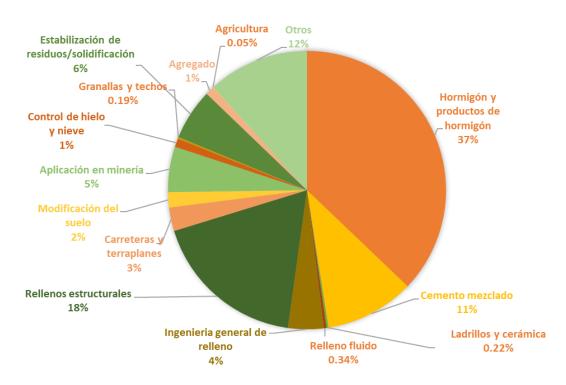


Figura 15. Utilización de las cenizas volantes [31].

Las cenizas volantes se almacenan en extensiones de terreno a cielo abierto donde se acumulan diariamente. Esto, representa un problema ambiental, ya que el contacto con el agua, el suelo y el aire genera problemas de contaminación que afectan la salud y la supervivencia de los seres vivos. Debido a su pequeño tamaño de partícula y contenido en SiO₂ representa un problema de salud, ya que puede dar lugar a patologías respiratorias [19] [55].

En México, desde 1960, la Comisión Federal de Electricidad (CFE) es la empresa mexicana que se encarga de la energía eléctrica del país. Su capacidad instalada está integrada mediante una diversificación de fuentes de generación, siendo las centrales termoeléctricas las que tienen una mayor participación con 45.1%, las hidroeléctricas un 21.9%, las carboeléctricas un 5.1% y la única central nucleoeléctrica con el 2.7%, el resto de la energía se obtiene de otros tipos de plantas y generadores independientes [56].





En la Figura 16 se muestra la ubicación de las plantas termoeléctricas en nuestro país, de acuerdo con la Secretaría de Energía (SENER) [57]. De las cuales, tres utilizan carbón como combustible: CFE Central Termoeléctrica Plutarco Elías Calles (Guerrero), CFE CT Carbón II y CFE CT José López Portillo (Chihuahua). Estas centrales son las responsables de la generación de aproximadamente 2,700 Mg de cenizas volantes diariamente.

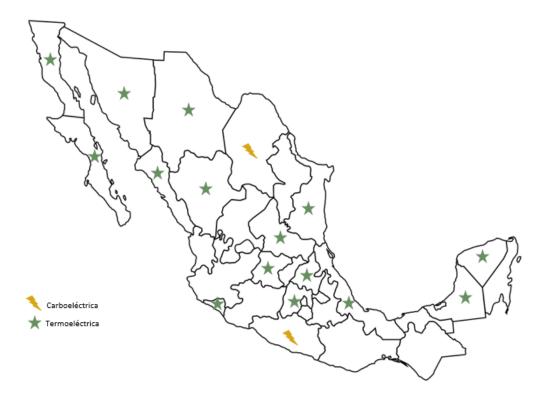


Figura 16. Termoeléctricas de CFE distribuidas en el territorio nacional.

1.4 Activadores

La disolución alcalina tiene principalmente dos funciones básicas: (1) disolver enlaces Si-O y Al-O y posterior restructuración en la red, y (2) el equilibrio de cargas en la red. Por lo tanto, su naturaleza como su dosificación tienen un efecto importante sobre la cinética de reacción, la composición y la resistencia mecánica del CAA. En la activación alcalina se emplean tanto activadores sólidos como líquidos. Entre los activadores líquidos más comunes se encuentran el hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de potasio (KOH), sulfato de sodio (Na₂SO₄) y carbonato





de potasio (K₂CO₃). En sólido, el metasilicato de sodio (Na₂SiO₃), el carbonato de sodio (Na₂CO₃) y el hidróxido de potasio (KOH) son los principales activadores. Sin embargo, los activadores líquidos como los hidróxidos y silicatos son los más utilizados, ya que incrementan rápidamente el pH del medio. En general, los activadores a base sodio, son los más utilizados, debido a su disponibilidad, menor costo y reactividad [58]. Se ha observado que, la combinación de silicato/hidróxido mejora sus propiedades físicas y químicas, dado que inicialmente se tiene una cantidad de SiO₂ soluble disponible para formar la red [2]. No obstante, su uso contribuye de forma importante a la huella de carbono asociada a la fabricación de estos materiales, debido a que se obtienen a partir de procesos industriales contaminantes.

1.4.1 Hidróxido de sodio (NaOH)

El NaOH es un compuesto inorgánico, alcalino, de color blanco, inodoro, corrosivo e higroscópico, conocido también como sosa cáustica [59]. En la fabricación de los CAAs, es un activador utilizado con frecuencia por su viscosidad baja, alcalinidad alta y bajo costo. Se estima que, en la producción de 1 kg de hidróxido de sodio se consumen aproximadamente 75 Wh y se emiten 28 kg de CO₂. Sin embargo, su naturaleza altamente corrosiva limita su uso en grandes volúmenes [12].

El proceso de producción de hidróxido de sodio se presenta en la Figura 17. El NaOH se obtiene a partir de la electrólisis de la salmuera (NaCl), que se extrae del mar o de depósitos de origen natural. Antes de someterlo a la electrólisis, se debe someter a operaciones de purificación para eliminar iones, como Ca²⁺, Mg²⁺ o Fe²⁺; los cuales son separados por precipitación en forma de carbonatos o hidróxidos. Posteriormente, la salmuera se vuelve a saturar utilizando una sal libre de iones [60].

Una vez purificada, se introduce en la celda electrolítica. La electrólisis de la disolución de NaCl da como resultado la formación de hidróxido de sodio, hidrógeno molecular (H₂) y cloro (Cl₂).





$$2NaCl + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + Cl_2 + H_2$$

Finalmente, se obtiene NaOH concentrado al 12% y para comercializarlo se concentra utilizando sistemas de evaporación. Este proceso, permite transformar un compuesto abundante y económicamente asequible, en un producto básico con gran demanda a nivel mundial [60].

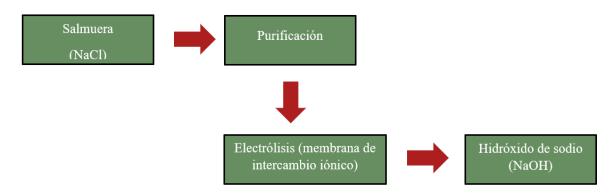


Figura 17. Proceso de producción del NaOH.

1.4.1 Silicato de sodio (Na₂SiO₃)

Los silicatos y el óxido de silicio son de los compuestos más abundantes en la Tierra y sus combinaciones representan cerca del 90% de la corteza terrestre [61].

Los silicatos de sodio, también conocidos como vidrios solubles, son disoluciones acuosas obtenidas de la combinación de óxido de silicio y carbonato de sodio en diferentes proporciones, produciendo una disolución alcalina. Los silicatos de sodio se representan por la fórmula Na₂O·nSiO₂, n= 1.6 a 3.85 [61] [62].

El silicato de sodio tiene diversas propiedades útiles que no se obtienen con ninguna otra sal alcalina y un bajo costo, lo que ha permitido que sea empleado en una gran cantidad de procesos industriales. Por ejemplo, en la obtención de detergentes, jabones, papel y cartón, tratamiento de agua, aislamiento de tuberías, fundición, defloculantes, adhesivos, excavación de suelos de pozos petroleros, limpieza de metales, flotación de minerales, ingeniería civil, cementos, entre otros [61]. En el





caso de los cementos álcali activados, el silicato de sodio se emplea como una fuente de sílice soluble en las etapas iniciales de la reacción [4] [13].

En la Tabla 4 se muestran algunos de los productores de Na₂SiO₃. En el año 2007 se estimó que la producción anual a nivel mundial de silicato fue de aproximadamente 1.4 Tg [61].

Tabla 4. Productores de Na₂SiO₃ a nivel mundial [61].

Productor	Capacidad	Participación
PQ	500	34.0%
OxyChem	260	17.7%
PPG	200	13.6%
J.M. Huber, Etowah, Tenn	140	9.5%
Albemarle	110	7.5%
W.R. Grace	85	5.8%
INEOS Silicas	65	4.4%
DuPont	40	2.7%
Vinings Industries	35	2.4%
Chemical Products	25	1.7%
Englehaard	7	0.5%
Z-Tech	3	0.2%
Total	1,470	

^{*}Unidades de capacidad en Tg al año.

La producción de silicato de sodio está basada en dos procesos: en seco y en húmedo. A continuación, se describen brevemente los dos procesos:





Proceso seco

En este proceso se preparan mezclas de arena de sílice y carbonato de sodio puros en las proporciones requeridas, las cuales son colocadas en hornos calentados por combustóleo o gas a una temperatura de 1,300 °C [61] [63] [64].

$$Na_2CO_3 + nSiO_2 \rightarrow Na_2O \cdot nSiO_2 + CO_2$$

El material fundido fluye a través del fondo, las piezas fundidas se enfrían mientras son transportadas y se obtiene un material con una apariencia semisólida. En este punto, se añade una cantidad adecuada de agua al contenedor de calentamiento, el cual está a una presión de vapor por debajo de 6 kg/cm² y 150 °C hasta su disolución. Esta disolución es colocada en una fosa de sedimentación para precipitar la mayor parte de las impurezas. Posteriormente, es transferido a un tanque filtrador para una filtración fina. Después, se realiza un proceso de blanqueado o decolorado para clarificar la disolución (Fig. 18) [61].

Proceso húmedo

El proceso húmedo es semejante al proceso seco. En este caso, el carbonato de sodio y la sílice son colocadas en un contenedor a presión, el cual es calentado a 150 °C para promover la reacción química y formar el silicato de sodio; logrando un importante ahorro energético, respecto al primer proceso, ya que no es necesario llegar a la temperatura de fusión de la sílice [65] [61].

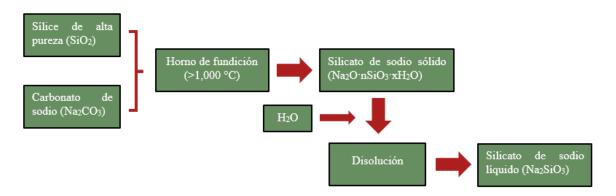


Figura 18. Proceso seco de producción del Na₂O·nSiO₃ [4].





1.4.2 Problemática ambiental del silicato de sodio

Como se observa en la Tabla 5, la producción de silicato de sodio es un proceso industrial contaminante desde un punto de vista ambiental y energético, debido a las altas temperaturas utilizadas para la fusión de la sílice (> 1,000 °C). Un estimado de las emisiones totales de CO₂ por kilogramo de silicato de sodio producido, se deben principalmente a la calcinación del carbonato de sodio y al combustible utilizado, las cuales son de aproximadamente 1.5 kg, sin considerar la energía empleada durante la extracción de las materias primas [4].

Tabla 5. Consumo de energía y emisiones de CO₂ derivadas de la producción de Na₂SiO₃ [4].

	Energía	Emisiones
	J/g	g CO ₂ /g
Emisiones derivadas de la en	ergía utiliza	ida durante su
fabricac	ción	
Electricidad	3,118	1.065
Carbón	296	0.027
Petróleo (pesado)	9	0.001
Petróleo (ligero)	456	0.033
Gasóleo	144	0.010
Gas	1,270	0.076
Otros	78	0.009
Subtotal	5,371	1.222
Emisiones causadas por el tr	ansporte	
Dióxido de carbono		0.289
Metano		0.003
Subtotal		0.292
Total g CO₂/g		1.514





En la elaboración de los CAAs, el silicato de sodio es el componente de mayor costo y contribución a la huella de carbono de estos materiales. Diversos estudios han demostrado, que la elaboración de los CAAs con silicato disminuyen las emisiones de CO₂ en comparación con el CPO [64] [66]. Sin embargo, como se observa en la Figura 19 el silicato de sodio contribuye con el 48.75% del total de las emisiones de CO₂ asociadas al proceso de elaboración de un concreto de CAA a base de ceniza volante.

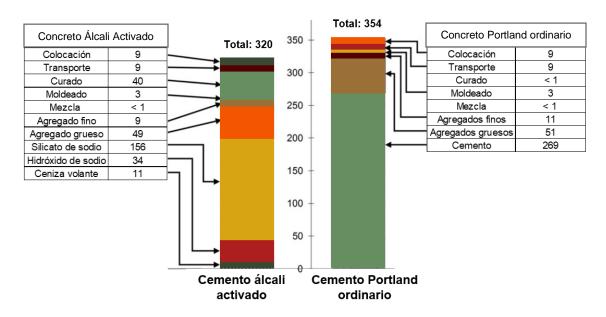


Figura 19. Resumen de CO₂-eq para un concreto de CPO y un concreto álcali activado a base de CV [67].

Por lo anterior, se requiere del estudio de activadores alcalinos alternivos, que permitan disminuir sus efectos ambientales generados durante su fabricación. Con el fin de obtener un material ecoeficiente y ambientalmente amigable, el presente trabajo tienen como objetivo la reutilización de residuos industriales de vidrio, debido a que su composición química basada en SiO₂ y Na₂O, así como su disponibilidad, los hacen viables para la obtención de una disolución de sílice soluble en un medio alcalino.



1.5 Activador alternativo basado en residuos de vidrio

1.5.1 Problemática ambiental del vidrio

El 90% del vidrio fabricado es del tipo sódico-cálcico, el cual contiene una composición química basada principalmente en SiO₂ (65-75%), CaO (6-12%), Na₂O (12-15%), Al₂O₃ (0.5-5%) y Fe₂O₃ (0.1-3%) [2] [68].

Entre el 80-85% de la producción mundial del vidrio se destina a la elaboración de contenedores para la industria alimenticia y farmacéutica, así como vidrio plano para la construcción de edificios y la fabricación de automóviles. En el año 2014, la producción de vidrio en todo el mundo fue de aproximadamente 77 Gg y en México fue de 2.65 Gg [68].

Los principales impactos ambientales en la producción de vidrio son debidos al requerimiento energético para la fusión por lotes de las materias primas, donde las fuentes de energía predominantes son los aceites combustibles y el gas natural, lo que se traduce en emisiones de gases de combustión [68].

Para transformar la sílice pura en vidrio de alta calidad, se requiere de temperaturas por arriba de los 2,000 °C, a esta temperatura su viscosidad se reduce a un estado líquido adecuado para la etapa posterior. Al añadir óxido de sodio (Na₂O), el punto de fusión se reduce aproximadamente a 1,500 °C. Sin embargo, el sodio modifica su solubilidad en agua. Por esta razón, se agrega óxido de calcio (CaO), obtenido de la piedra caliza (CaCO₃), para obtener un vidrio químicamente resistente y durable. El óxido de magnesio (MgO) y el óxido de aluminio (Al₂O₃) también suelen emplearse para mejorar la durabilidad química, mientras que otros óxidos son añadidos para proporcionar color [68], como cobre (azul), cadmio (amarillo), hierro y cromo (verdes) [69] [70].

En general, la energía necesaria para mezclar los componentes del lote de materias primas representa más del 75% de la energía total requerida para la fabricación de vidrio. Las principales emisiones del proceso de fusión resultan de la combustión del combustible y de la descomposición del CaCO₃, lo que genera 145 kg de CO₂





por tonelada de vidrio. Por la adición de otras materias primas, también se emiten, en menor cantidad, óxidos de azufre y nitrógeno [68].

En el caso de los recipientes y envases elaborados al 100% de vidrio, son retroalimentados en el ciclo de entrada de materia prima. En consecuencia, todo el vidrio podría ser utilizado para producir nuevos envases. Suponiendo una tasa global de reciclaje del 35%, una producción mundial (2014) de 77 Gg de envases de vidrio con una eficiencia térmica global del 50% en el lote fundido, y un 80% de la reutilización del vidrio se obtendrían 58 PJ de energía ahorrada por año y la reducción en las emisiones de CO₂ sería aproximadamente de 8.8 Gg por año, lo que representa un ahorro del 27% en energía (3.3GJ) y una reducción de los gases de efecto invernadero del 37% por tonelada métrica de vidrio [6] [71]. Por tanto, al reciclar recipientes de vidrio para producir nuevos, tendría grandes beneficios.

Reciclar los envases de vidrio implica cargas ambientales y financieras que limitan su reciclado al 100%, ya que requiere previamente de la recolección, limpieza y esterilización, clasificación por color y trituración hasta un tamaño adecuado para su utilización en el lote de fusión. El vidrio reciclado es una mezcla de vidrio con composiciones químicas diversas, lo que limita su reutilización en la fabricación específica de nuevos materiales (libres de color). Debido a esto, entre un 10-30% de los residuos de vidrio no se reciclan [71]. Una revisión del estado actual del reciclaje de vidrio en todo el mundo revela que, cualquier límite teórico sobre el uso de vidrio reciclado en la producción de envases de vidrio está lejos de ser alcanzado [68].

La cantidad de residuos de vidrio aumenta gradualmente, debido al uso cada vez mayor de productos de vidrio (envases, recipientes, ventanas, recubrimientos cerámicos o metálicos, vidrio plano, templado, laminado, blindado, termoacústico). La mayor parte de los residuos de vidrio que se generan, son colocados en vertederos o bien en carreteras, calles y lotes baldíos. Los vertederos no proporcionan una solución ecológica [72] debido a su creciente escasez y al hecho de que el vidrio no es biodegradable. De acuerdo con datos de la SEMARNAT, en el año 2017 se generaron en México 2,718.3 Mg de residuos de





vidrio y sólo se reutilizaron el 35.1% (INEGI). De tal forma, que se tienen a disposición una gran cantidad de vidrio para ser reutilizado en otras aplicaciones.

1.5.2 Los residuos de vidrio en la industria de la construcción

En la industria, el vidrio que es reciclado generalmente es utilizado como materia prima en la producción de abrasivos, como polvo de vidrio para limpiar metales, como agregado en concretos, en la producción de fibra de vidrio y en la industria cerámica. En los últimos años, se ha buscado ampliar su aplicación en la industria de la construcción, y recientemente como precursor en la síntesis de cementos álcali activados [25] [71].

Una de las propiedades más destacadas del vidrio, además de su transparencia, es su alta resistencia a ataques químicos, no obstante, a pH alto (9 a 10.7) es soluble [2] [72]. Su composición química basada principalmente en SiO₂, Na₂O, Al₂O₃ y CaO, junto con su propiedad puzolánica hacen de estos residuos, una materia prima viable para la obtención de una disolución alcalina rica en sílice (activador alternativo) [73]. En la Tabla 6 se presentan los trabajos desarrollados por Palomo y col. [33], Puertas y Torres-Carrasco [2], y König y col. [74], en los que se emplearon residuos de vidrio (botellas, lámparas) para la obtención de un activador alcalino empleado en la producción de CAAs. En estos trabajos, se estudió la solubilidad del SiO₂ en los residuos de vidrio en diferentes medios alcalinos (concentraciones de álcali y valores de pH (10 a 14)).





Tabla 6. Estudios de la obtención de activadores alternativos empleados en la elaboración de CAAs.

Autores Referencia	Use of glass waste as an activator in the preparation ok alkali-activated slag. Mechanical strength and paste characterization. Puertas y Torres-Carrasco [2]	Alkali-activated fly ashes: A cement for the future. Palomo, Grutzeck y Blanco [33]	Evaluation of locally available amorphous waste materials as a source for alternative alkali activators. König, Traven, Pavlin y Ducman [74]
Objetivo Au	Evaluar la viabilidad de utilizar residuos de vidrio como fuente de sílice para reemplazar el Na ₂ SiO ₃ en la activación alcalina de escoria de alto horno.	Estudiar la activación alcalina de una CV y establecer la similitud del proceso en comparación con la activación alcalina del metacaolín.	varios materiales vitreos de
Fuente de Silicio	Residuos de Vidrio.	Silicato de sodio.	y escorias de alto horno. Vidrios de botellas, lana de vidrio, lana de roca y vidrio de tubos de rayos catódicos.
Estudio de solubilidad	 Mezcla 50% NaOH con Na₂SiO₃ y pH de 13.6. Na₂SiO₃ comercial. Disoluciones de NaOH con Na₂SiO₃ al 50% con diferentes cantidades de residuos de vidrio disuelto (de 1 a 25 g en 100 ml de disolución). 	 NaOH 12M KOH 18M NaOH/Na₂SiO₃ (SiO₂/Na₂O = 1.23) KOH/K₂SiO₃ (SiO₂/K₂O = 0.63). 	Residuos de vidrio (5 y 20 g) en 200 ml de NaOH 10 M).
Metodología	Se estudió la solubilidad de 1, 10, 15, 20 y 25 g de residuos de vidrio (45 µm) en NaOH/Na ₂ SiO ₃ , en agitación a 80 °C durante 2 horas.	Se estudió la activación de la CV con un activador de NaOH 12M, KOH 18M, NaOH/Na ₂ SiO ₃ y KOH/K ₂ SiO ₃ y se siguió la reacción mediante pruebas calorimétricas. A los productos se les caracterizó mecánica y mineralógicamente	Se estudió la solubilidad de 5 y 20 g de los residuos de vidrio (63 y 90 µm) en 200 ml de NaOH 10M con una relación 0.025 y 0.1 g/mL, a 120°C a 400 rpm durante 4 y 24 h.





Preparación de la pasta de

Resultados

Como precursor se empleó escoria de alto horno. Se cm, relaciones L/S de 0.4 y 0.44, con una humedad relativa del 99% a una temperatura de 20 ± 2 °C, durante 1, 2, 7 y 28 días.

Como precursor se empleó CV. Se usaron moldes de usaron moldes de 1x1x6 1x1x6 cm, relaciones L/S de 0.25 y 0.3, se hizo la mezcla durante 2 minutos y se colocó en recipientes sellados con una humedad relativa de 100% a una temperatura de 65 y 85 °C, durante 2, 5 y 24 horas.

Como precursor se emplearon CV y escorias de alto horno. Se usaron moldes de 8x2x2 cm, relaciones L/S de 0.27, se mezclaron las durante 2 minutos y se colocaron en una atmósfera natural a 70 °C durante 72 horas.

Los valores de resistencia a la compresión más altos, a todas las edades. se registraron para los CAAs preparados con la disolución alternativa. Además, a mayor cantidad de vidrio disuelto, mayor fue su resistencia obtenida. Sin embargo, ninguna fue tan alta como la del CAA preparado solo con Na₂SiO₃ (El CAA de disolución alternativa con 25 g de RV obtuvo 34 MPa después de un día y el que se preparó con Na₂SiO₃ obtuvo 50 MPa).

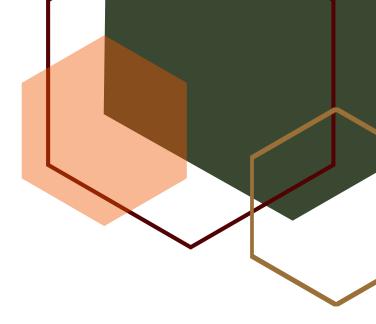
El valor más alto de resistencia (68.7 MPa) se para obtuvo el material sintetizado con la relación L/S = 0.3 y una disolución de NaOH/Na₂SiO₃, a 85 °C una durante hora. Los factores importantes que afectan las resistencias mecánicas son la temperatura y el tipo de activador.

En el caso de las CVs, al analizar las resistencias obtenidas con el activador alternativo y compararlas con NaOH 10M, solo en el caso del activador de lana de roca se observó un ligero aumento en la resistencia a la compresión (38.98 y 40.37 MPa respectivamente).

Con las escorias, resistencias obtenidas con NaOH 10M fueron más bajas que con las CVs, se observó un aumento en las propiedades mecánicas cuando se usaron activadores de vidrio de botella y lana de vidrio (2.01, 3.35 y 3.47 MPa respectivamente).

Con base en lo anterior, los residuos de vidrio ofrecen un área de oportunidad para la obtención de una disolución alcalina que pueda sustituir parcial o totalmente a los activadores comerciales y/o tradicionales que se emplean en la preparación de los cementos álcali activados. Su composición química basada en SiO₂, CaO, Al₂O₃ y Na₂O y su solubilidad en medio alcalino permiten obtener SiO₂ altamente soluble, que es requerido para la formación del gel aluminosilicato alcalino, principal responsable de las propiedades de los CAAs. Además, su disponibilidad y reutilización representan una salida alternativa, que podría minimizar su problemática ambiental (acumulación en vertederos).

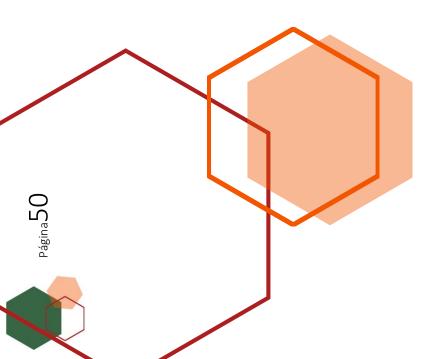


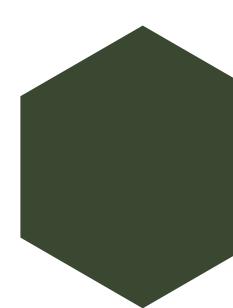


Capítulo 2

Metodología experimental

En este capítulo se presenta la metodología experimental para obtener un activador alcalino alternativo a partir residuos industriales de vidrio y su posterior utilización en la elaboración de un cemento álcali activado de cenizas volantes.







2.1 Metodología experimental

La metodología empleada para la obtención del activador alcalino alternativo y la elaboración de un cemento álcali activado de cenizas volantes se realizó en siete etapas generales:

- Obtención de los residuos industriales de vidrio (RIV) y las cenizas volantes (CVs).
- 2. Acondicionamiento de los residuos industriales de vidrio y las cenizas volantes.
- 3. Caracterización fisicoquímica y microestructural de los residuos industriales de vidrio y las cenizas volantes.
- 4. Obtención del activador alcalino alternativo.
- 5. Evaluación del activador alcalino alternativo en la producción de un cemento álcali activado de cenizas volantes.
- 6. Caracterización microestructural de los CAAs.
- 7. Análisis de Ciclo de Vida de los CAAs.

En el siguiente diagrama se presenta un resumen general de la metodología experimental desarrollada para la obtención del activador alternativo y los CAAs.

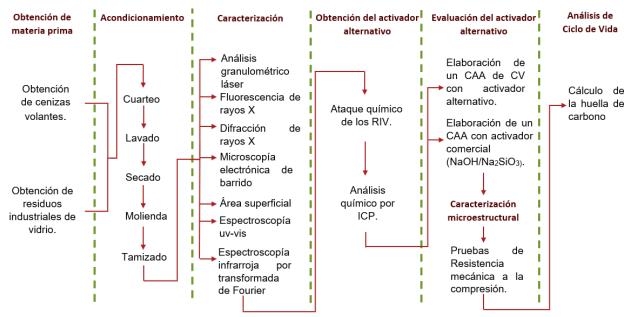


Figura 20. Desarrollo experimental.





2.2 Material y Equipo

En las Tablas 7, 8 y 9 se describen los reactivos, equipos y técnicas de caracterización empleadas en cada una de las etapas experimentales.

Tabla 7. Reactivos utilizados.

Reactivo	Características
Hidróxido de Sodio (NaOH)	Marca J.T. Baker, 97%,
Silicato de sodio (Na ₂ SiO ₃)	Silicatos y Derivados, S.A de C.V.
Agua destilada tipo I	18.2 MΩ.cm @ 25 °C, 2 ppb TOC y 26 °C
Ácido clorhídrico (HCI)	Marca J.T. Baker, 1N, normalizado
Disolución Buffer pH 4	Marca Meyer, pH 4.00 ± 0.01.
Disolución Buffer pH 7	Marca Meyer, pH 7.00 ± 0.01.
Disolución Buffer pH 10	Marca Meyer, pH 10.00 ± 0.01.

Tabla 8. Equipos empleados.

Equipo	Características
Balanza analítica	Ohaus E1RR80
Potenciómetro	Oakon pH700
Electrodo	Conductronic
Centrífuga	Solbat C-600
Cámara climática	T= 22±3°C; %HR= 98-100
Analizador de tamaño de partícula	Mastersizer 2000 (0.02-2000µm), Malvern Instrument
Espectrómetro secuencial de rayos X	Rigaku Primus II
Difractómetro de rayos X	Empyrean con detector PIXel 3D.
Microscopio electrónico de barrido	Philips XL20



Equipo de fisisorción	BelSorp Mini II, Bel-Japan
Espectrofotómetro	Cary 5000 (Varian, 175 a 3300 nm) con detector InGaAs de alto rendimiento
Espectrómetro.	Perkin Elmer 400 con transformada de Fourier equipado con una unidad de reflectancia total atenuada (ATR).
Espectrómetro de masas de plasma acoplado por inducción.	Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS.

Tabla 9. Técnicas empleadas en la caracterización.

Técnica empleada	Característica
Análisis granulométrico láser	Analizador de tamaño de partícula. Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAII). Facultad de Química, UNAM.
Fluorescencia de rayos X (FRX)	Espectrómetro secuencial de rayos X. Instituto de Geología, UNAM.
Difracción de rayos X (DRX)	Difractómetro. Instituto de Geología, UNAM.
Equipo de fisisorción	Adsorción de N ₂ a 77 k. Técnica BET. Instituto de Ingeniería
Espectroscopía Ultravioleta-Visible	Espectrofotómetro. Instituto de física, UNAM.
Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)	Espectrómetro. Instituto de Ingeniería, UNAM.
Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP)	Espectrómetro de masas de plasma acoplado por inducción. Instituto de Materiales, UNAM.





2.3 Obtención y Acondicionamiento de las cenizas volantes

En este trabajo se emplearon las cenizas volantes provenientes del patio de apilamiento emergente de la termoeléctrica de CFE Generación IV, Petacalco, Guerrero. En el sitio de disposición de las cenizas se tomaron muestras en diversos puntos hasta obtener una muestra de 100 kg (Figura 21). A partir de esta muestra, se utilizó el Método de Cuarteo NMX-AA-15-1992 para obtener una muestra representativa y homogénea de la ceniza volante (10 kg) para su posterior acondicionamiento y caracterización.

El acondicionamiento de las cenizas volantes consistió en el secado de la muestra a 110 °C hasta peso constante y posteriormente se realizó la determinación granulométrica por cribado siguiendo las normas NMX-AA-16 y ASTM D-422. Las cenizas volantes con un tamaño de partícula ≤ 38 μm fueron seleccionadas para la elaboración de los cementos álcali activados. Finalmente, las cenizas volantes fueron caracterizadas por granulometría láser, difracción de rayos de polvos (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX) y espectroscopia de absorción infrarroja (FTIR-ATR).



Figura 21. Planta termoeléctrica de CFE generación IV, Petacalco, Guerrero.





En la Figura 22 se presenta la metodología empleada en el acondicionamiento de las CVs.

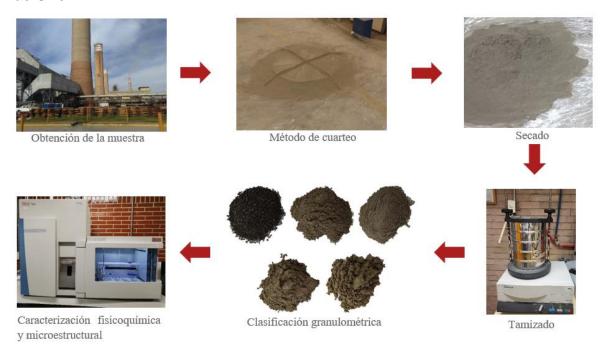


Figura 22. Metodología empleada en la obtención de una muestra representativa y en el acondicionamiento de las CVs.

2.4 Obtención y Acondicionamiento de los residuos industriales de vidrio (RIV)

Los residuos industriales de vidrio empleados provienen de Grupo Pavisa, empresa de manufactura de envases de vidrio. Los residuos de vidrio proporcionados corresponden a pedacería y rechazo, los cuales son clasificados por color y colocados en un contenedor específico para su disposición final. En el sitio de disposición se tomaron muestras de residuos de vidrio de color azul (10 kg), verde (10 kg) y rústico (10 kg) de diversos puntos. Se utilizó el Método de Cuarteo NMX-AA-15-1992 para obtener una muestra representativa y homogénea de los RIV de cada color para su posterior acondicionamiento y caracterización (Figura 23).







Figura 23. RIV rústico, verde y azul obtenidos de Grupo Pavisa.

El acondicionamiento de los RIV consistió en un lavado con agua y jabón para eliminar cualquier suciedad (arena, grasa, polvo) y un secado a 80 °C por 24 h. Posteriormente, se llevó a cabo la reducción del tamaño de partícula a 38 y 75 µm, para determinar la influencia del tamaño de partícula de los RIV sobre la solubilidad de SiO2 en medio alcalino (disolución de NaOH). Para la reducción del tamaño de partícula se utilizó un molino de bolas de acero (Denver). Se molieron 2 kg de los RIV durante 2 h para obtener un tamaño de partícula \leq 75 µm y 4 h para un tamaño de partícula \leq 38 µm, seguido de un proceso de tamizado en un equipo Ro-Tap (Retsch AS 200) en intervalos de 10 minutos por 1 hora, empleando tamices del No. 200 y No. 400 (Tyler ASTM) (Figura 24). Finalmente, se determinó el tamaño de partícula promedio a través de su análisis por granulometría láser.



Figura 24. Método de acondicionamiento de los RIV.





2.5 Caracterización fisicoquímica de las cenizas volantes y los residuos de vidrio

Para determinar la viabilidad de los RIV y las CV en la obtención del activador alcalino alternativo y el cemento álcali activado, respectivamente; se realizó su caracterización fisicoquímica empleando las siguientes técnicas analíticas:

2.5.1 Análisis granulométrico láser

Para determinar el tamaño de partícula promedio de los residuos industriales de vidrio y de las cenizas volantes, después del proceso de molienda y/o tamizado, fueron analizados por granulometría láser. Para el análisis, se utilizó un difractómetro Mastersizer 2000 con un intervalo de medición 0.02-2000 µm, Malvern Instruments, con módulo de dispersión hydro 2000MU y un módulo de vía seca Scirocco 2000. Previamente, se suspendieron en agua y se dispersaron en un ultrasonido para su análisis.

2.5.2 Fluorescencia de rayos X

La composición química de los RIV y las CVs se determinó por espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX). Para el estudio, se empleó un espectrómetro secuencial de rayos X, Rigaku Primus II con tubo generador de rayos X de rodio y ventana de berilio de 125 μ m. Cada una de las muestras fueron analizadas en pastilla.

2.5.3 Difracción de rayos X

A través de difracción de rayos X de polvos (DRX) se determinó la composición mineralógica y la presencia de material amorfo, empleando un difractómetro Empyrean con filtro de níquel, $\lambda_{\text{Cu}}=1.5406$ Å, detector PIXcel3D, a 45 kV y 40 mA, un tamaño de paso de 0.002 ° (2 θ) y un tiempo de integración de 50s/paso en un intervalo de 5 a 60° de 2 θ .

2.5.4 Espectroscopia de absorción infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)

La técnica de espectroscopia infrarroja fue empleada para determinar los cambios en la estructura de los RIV y las CVs después de la activación alcalina y la posterior caracterización de los CAAs, a través de los diferentes desplazamientos de las bandas asociadas a: Si-O, Al-O, CO₃²⁻. Los análisis por FTIR-ATR se realizaron en un espectrofotómetro Perkin Elmer 400 con transformada de Fourier equipado con una unidad de reflectancia total atenuada (ATR), una resolución de 2 cm⁻¹ y 64





barridos a una velocidad de 5Hz, analizando cinco puntos diferentes para cada muestra. El software OMNIC Macros\Basic fue utilizado para el análisis de los espectros.

2.5.5 Análisis por UV-Vis

El análisis por UV-Vis se empleó para identificar la especie cromófora que determina el color en los residuos industriales de vidrio. Para este análisis se utilizó un espectrofotómetro Cary 5000 (Varían, 175 a 3300 nm) con detector InGaAs de alto rendimiento, empleando un barrido de 200 a 800 nm y un soporte para muestras sólidas.

2.6 Obtención del activador alternativo a base de residuos industriales de vidrio

Para la obtención de la disolución que será empleada como activador alcalino alternativo en la elaboración del cemento álcali activado de ceniza volante, se estudió la solubilidad de SiO₂ en los RIV en un medio alcalino, a diferentes condiciones experimentales, a través de un diseño de experimentos (DE) tipo factorial. Los factores estudiados fueron los siguientes:

a) Tipo de vidrio: azul y mezcla de vidrios (azul, verde y rústico).

b) Tamaño de partícula: 38 y 75 µm

c) Temperatura: 75 y 95 °C

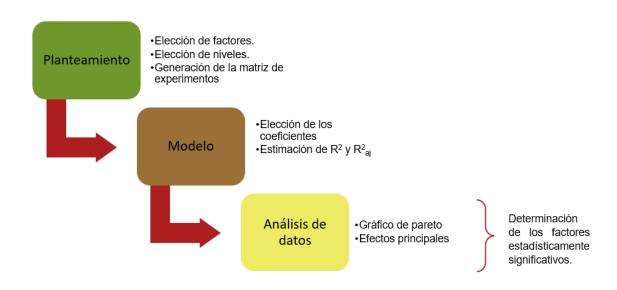
d) Tiempo: 4 y 6 h

2.6.1 Diseño de experimentos

Mediante un diseño de experimentos, tipo factorial 2^k con K= 4 factores y dos niveles -1 y 1, se realizaron los experimentos para determinar el factor o conjunto de factores que tienen un efecto significativo sobre la solubilidad de SiO₂ (variable de respuesta, ppm de SiO₂) en el medio alcalino (NaOH). En la Figura 25 se muestran las etapas del DE.







 R^2_{aj} = Coeficiente de determinación ajustado para los grados de libertad.

Figura 25. Metodología empleada en el diseño de experimentos.

En la Tabla 10 se presentan los factores y sus niveles estudiados en sus valores reales y codificados.

Tabla 10. Factores y niveles de estudio para la obtención del activador alternativo.

Footor	Niveles	
Factor	-1	1
Temperatura de reacción [°C]	75	95
Tiempo de reacción [h]	4	6
Tamaño de partícula [μm]	38	75

Factor		Гіро
Tipo de vidrio	Azul	Mezcla de azul, verde y rústico.

Un total de 16 experimentos se llevaron a cabo, de acuerdo con la ecuación 1.

La matriz de experimentos (Tabla 11) se generó con el software Statgraphics 18[®] para determinar las condiciones de cada experimento, mediante la combinación de todos los factores y sus niveles.



Tabla 11. Matriz de diseño de experimentos para la obtención del activador alternativo.

Muestra	Tipo de Vidrio	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Tamaño de partícula (µm)
A967	Azul	1	1	1
A743	Azul	-1	-1	-1
A747	Azul	-1	-1	1
M963	Mezcla	1	1	-1
M943	Mezcla	1	-1	-1
M747	Mezcla	-1	-1	1
M967	Mezcla	1	1	1
A963	Azul	1	1	-1
A943	Azul	1	-1	-1
A767	Azul	-1	1	1
M743	Mezcla	-1	-1	-1
M767	Mezcla	-1	1	1
M947	Mezcla	1	-1	1
A763	Azul	-1	1	-1
A947	Azul	1	-1	1
M763	Mezcla	-1	1	-1
M943	Mezcla	1	-1	-1
A963	Azul	1	1	-1
M767	Mezcla	-1	1	1
A747	Azul	-1	-1	1
A763	Azul	-1	1	-1
M747	Mezcla	-1	-1	1
M947	Mezcla	1	-1	1
A967	Azul	1	1	1

La metodología empleada en el estudio de la solubilidad del SiO₂ consistió en mezclar los RIV y una disolución de NaOH 10 M en un matraz Erlenmeyer bajo agitación a temperatura constante. Terminado el tiempo de reacción se utilizó una centrifugadora para separar la disolución y el residuo de vidrio (2 min, 300 rpm). La disolución obtenida se filtró a vacío empleando papel filtro Whatman 41. Finalmente, se determinó el pH de la disolución y se analizó por espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP) para determinar el contenido de SiO₂ disuelto.





Figura 26. Esquema del procedimiento de obtención del activador alternativo.

El análisis por ICP se llevó a cabo en un espectrómetro Thermo Scientific ICP-MS iCAP Q. Los resultados obtenidos se expresaron en ppm, los cuales posteriormente fueron registrados en el software para su análisis estadístico.

El pH de las disoluciones se obtuvo por medición directa de los moles H⁺ no neutralizados, lo que permite estimar la concentración de [OH⁻]. Para lo cual, se tomó una alícuota de 1 mL y se realizó una titulación ácido-base con HCl 1N normalizado, empleando como indicador fenolftaleína.

2.7 Obtención de los cementos álcali activados

En el esquema de la Figura 27 se presenta un resumen de la activación alcalina de las CVs empleando como activador una disolución de Na₂SiO₃/NaOH y la disolución obtenida de los RIV.





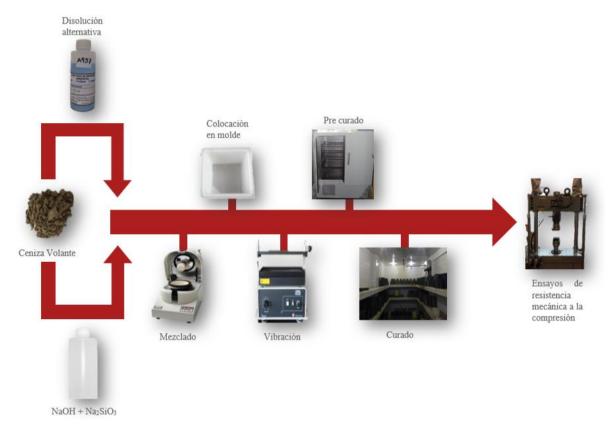


Figura 27. Esquema del procedimiento de la activación alcalina a partir de una disolución alternativa y una disolución comercial.

2.8 Activación alcalina de las cenizas volantes

2.8.1 Activación con el activador alternativo

La activación alcalina de las CVs consistió en mezclar la CV con la disolución activadora alternativa por 5 min a 80 rpm (Fritsh Pulverisette 2), empleando una relación en masa líquido/sólido (L/S) = 0.3. La pasta obtenida fue colocada en un molde cilíndrico (2.35x4.70 cm). Posteriormente, el molde fue sometido a vibración en un vortex (Glas-Rol) durante 10 min a 100 rpm para expulsar el aire ocluido. Después, los especímenes se sometieron al proceso de precurado a 85 °C y HR= 98-100% (humedad relativa) durante 20 h en una cámara climática (HINOTEK LHS-100CH) (Figura 28 a). Terminado el tiempo de precurado, las probetas fueron desmoldadas y colocadas en la cámara de curado a 22±3 °C y HR > 98% hasta la realización de los ensayos de resistencia a la compresión a 7 y 14 días (edad de curado) (Figura 28 b).





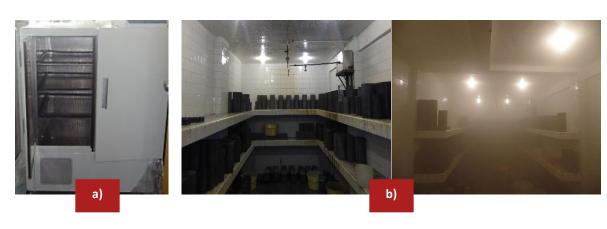


Figura 28. a) Cámara climática de precurado. b) Cámara de curado.

2.8.2 Activación con el activador comercial

El activador alcalino "comercial" consiste en una disolución alcalina con un módulo Ms=0.2 (Ms=SiO₂/Na₂O) obtenida de la mezcla de gránulos de hidróxido de sodio, silicato de sodio y agua desionizada. La disolución obtenida se mantuvo en condiciones de laboratorio a una temperatura 20±3 °C durante 24 h, antes de ser empleada. La activación de las CVs con esta disolución se realizó siguiendo el procedimiento descrito en el punto 3.8.1.

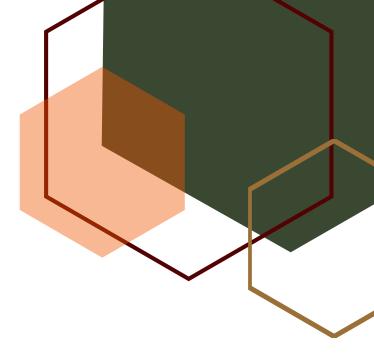
2.9 Propiedades mecánicas. Ensayo de resistencia a la compresión

Concluido el tiempo de curado, los ensayos de resistencia a la compresión se realizaron por triplicado, utilizando una máquina universal MTS 20T con una precarga de 3 kg y una carga por desplazamiento a una velocidad constante de 5 mm/min. El valor de la resistencia a la compresión se expresó como el valor promedio de la resistencia a la edad de 7 y 14 días de curado.

2.10 Caracterización de los materiales álcali activados

Después de los ensayos, los fragmentos resultantes fueron lavados (acetona/etanol, 1:1 en volumen) y secados a 120 °C durante 24 h, para detener las reacciones de hidratación/activación, y posteriormente fueron colocados en vacío en un desecador hasta su caracterización por FTIR-ATR y DRX.

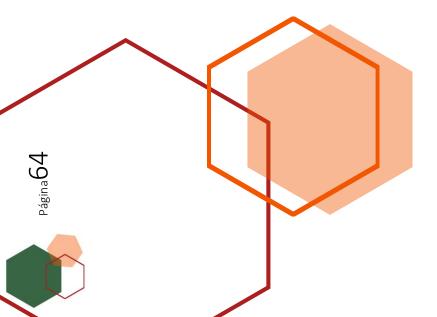


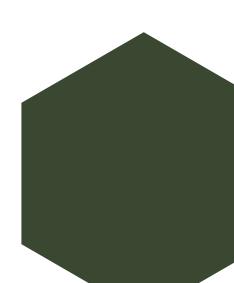


Capítulo 3

Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización fisicoquímica de las cenizas volantes y los residuos industriales de vidrio, el estudio de solubilidad de los residuos industriales de vidrio y el desempeño mecánico (resistencia a la compresión) de los cementos álcali activados obtenidos de la activación de las cenizas volantes, empleando el activador alternativo obtenido a partir de residuos industriales de vidrio.







3.1 Caracterización fisicoquímica de las cenizas volantes

3.1.1 Análisis granulométrico

De acuerdo con la Norma ASTM C-618, los materiales empleados como reemplazo del cemento Portland ordinario no deberán retener más del 35% de las partículas que pasan por la malla No. 325 (45 μ m). Este es un parámetro importante, ya que determina la finura del material, y por tanto su reactividad puzolánica. A mayor finura mayor será su reactividad.

El análisis granulométrico de la ceniza volante determinó que el 66.8% de las partículas tienen un tamaño ≤ a 45 micras (Figura 29), lo que indica que la ceniza volante presenta reactividad puzolánica y se consideró adecuada para su activación alcalina.

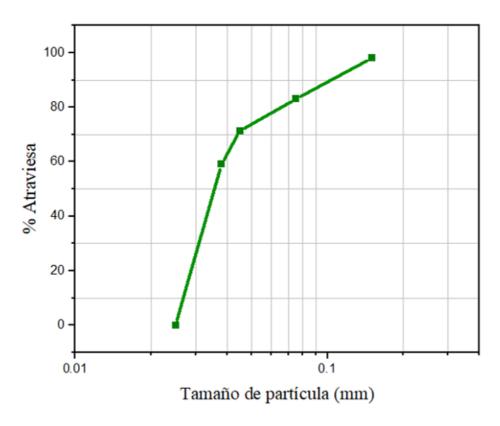


Figura 29. Distribución granulométrica de las cenizas volantes.





3.1.2 Fluorescencia de rayos X

La composición química de las cenizas volantes se presenta en las Tablas 12 y 13. En la Tabla 12 se muestra que la CV tiene como óxidos mayoritarios: óxido de silicio aluminio y hierro, y en menor proporción óxido de calcio y magnesio. De acuerdo con las especificaciones de la Norma ASTM C-618, la CV corresponde a una ceniza tipo F, debido a su bajo contenido en óxido de calcio menor al 10%, y a que la suma de los óxidos (SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃) es mayor al 70% en masa [53]. La Tabla 13 muestra la concentración de elementos traza presentes en las CVs, el Ba y Sr son elementos que están presentes en concentración mayor, 1485 y 587 ppm, respectivamente.

El contenido de carbón en las CVs depende de la eficiencia de la tecnología de combustión de la central termoeléctrica y su contenido está relacionado con la pérdida por calcinación (PXC). Un valor alto de PXC indica un contenido alto de carbón no quemado (inquemados) en la CV [75]. De acuerdo con la norma ASTM C 618-91, la pérdida por calcinación no debe ser mayor al 6% para la ceniza clase F. Cuando la PXC es superior al 12%, se produce un aumento en la demanda de líquido en la mezcla (pasta), lo que se traduce en un fraguando lento [76] [77].

Tabla 12. Composición química de las cenizas volantes.

Componente	Unidades (% masa)
SiO ₂	60.72
TiO ₂	0.88
Al_2O_3	20.29
Fe ₂ O ₃	7.42
MnO	0.04
MgO	1.3
CaO	1.35
Na ₂ O	0.78
K_2O	1.2
P_2O_5	0.19
PXC	5.04





Tabla 13. Composición química de las cenizas volantes en término de elementos traza.

Componente	Unidades (ppm)
Rb	95
Sr	587
Ba	1,485
Y	53
Zr	252
Nb	12
V	313
Cr	199
Со	21
Ni	94
Cu	101
Zn	160
Th	14
Pb	33

3.1.3 Difracción de rayos X

El análisis por DRX (Figura 30) confirmó la presencia de material amorfo, identificado en el difractograma por el levantamiento de la línea base y el halo amplio de 15-35° de 2θ. La presencia de material amorfo es un indicativo de la reactividad de la ceniza volante y es una característica importante para la activación en medio alcalino [78] [64] [47]. Así mismo, se observaron las señales características de cuarzo, SiO₂ (ICDD 01 070 3755), mullita, Al₂O₃•2SiO₂ (ICDD 01 080 9776) y magnetita, Fe²⁺Fe³⁺₂O₄ (ICDD 98 00 99 330).

El análisis por DRX y FRX corroboraron que las CVs presentan una composición química y mineralógica similar a otras cenizas volantes utilizadas como precursores en la elaboración de cementos álcali activados [1] [79] [33] [25].





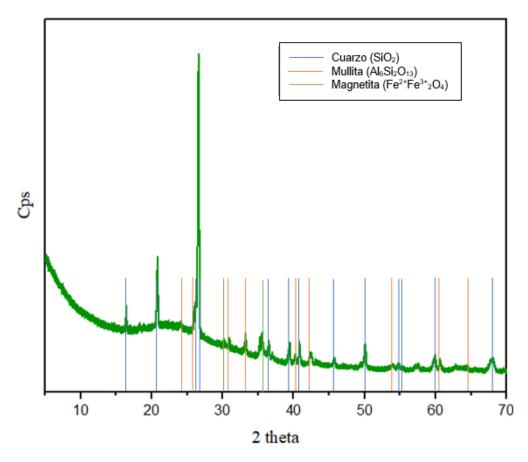


Figura 30. Difractograma de la ceniza volante.

3.1.4 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada

En la Figura 31 se presenta el espectro FTIR-ATR correspondiente a la CV. El espectro FTIR-ATR exhibe dos bandas principales anchas e intensas, características de las vibraciones internas de los tetraedros TO₄ (T= Si, Al). La primera se encuentra alrededor de 1,033 cm⁻¹, asociada con la vibración de estiramiento asimétrico del enlace Si-O-T y la segunda en 422 cm⁻¹, correspondiente a la vibración de deformación del enlace Si-O. Las bandas características de cuarzo, mullita y de material amorfo se superponen en el intervalo de 1,200-900 cm⁻¹, generando la banda ancha e intensa en el espectro de la CV [1]. La Figura 32 muestra la deconvolución gaussiana de esta banda (r²= 0.9996), identificándose cinco señales fundamentales que permiten su asignación: la serie de bandas de menor intensidad ubicadas en 1,109, 790-780 (doblete) y 694 cm⁻¹ son características de cuarzo. Mientras que, las bandas en 1,173 y 560-550 cm⁻¹ (asociada con Al octaédrico) corresponden a mullita. Las bandas ubicadas en 984 y 928 cm⁻¹ se atribuyen a la fase amorfa [64] [79].





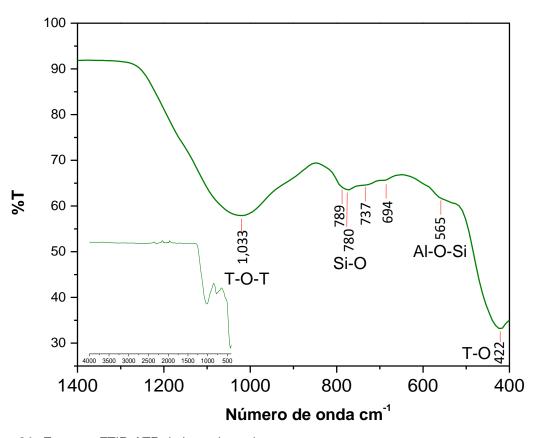


Figura 31. Espectro FTIR-ATR de la ceniza volante.

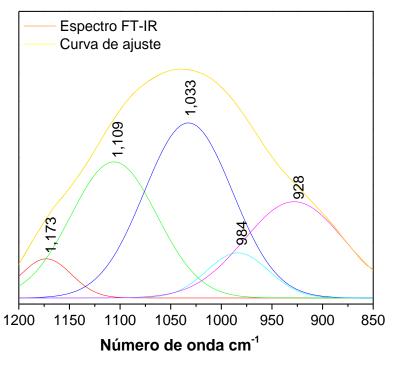


Figura 32. Deconvolución de la banda asociada con la vibración de estiramiento asimétrico del enlace Si-O-T (1,033 cm⁻¹).





3.2 Caracterización fisicoquímica de los residuos industriales de vidrio

3.2.1 Análisis granulométrico

En la Figura 33 se muestra el RIV azul, antes y después del proceso de molienda y tamizado a diferentes No. de malla o tamiz (400 y 200). La imagen muestra el cambio en la textura y el color del polvo de los RIV, debido a la disminución del tamaño de partícula. Este mismo comportamiento se observó para la mezcla de los RIV (azul, verde y rústico).

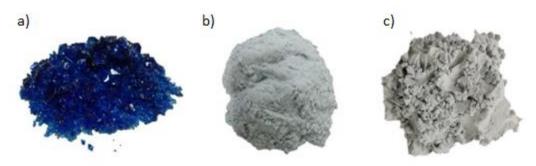


Figura 33. RIV azul: a) sin moler, b) tamizado \leq 75 μ m (Malla No. 200) y c) tamizado \leq 38 μ m (Malla No. 400).

El análisis de la distribución granulométrica en función del tamaño de partícula (75 µm y \leq 38 µm) de los RIV azul y la mezcla de los RIV se muestra en la Figura 34. Como se observa, los RIV azul y la mezcla de los RIV tamizados a malla No. 400 presentaron una distribución monomodal con una señal ancha e intensa entre 0.6 µm-60 µm y entre 1-62 µm, respectivamente. En contraste, los RIV azul y la mezcla de RIV tamizados a malla No. 200 presentaron una distribución trimodal: una señal ancha y débil correspondiente a los tamaños de partícula entre 0.06-2 µm, una señal ancha de mediana intensidad entre 3-14 µm y una señal intensa localizada entre 19-158 µm.

El análisis por difracción láser indicó que el 90% de los RIV azul tienen un tamaño promedio de partícula de 91.4 μ m y 31.0 μ m, después del proceso de molienda y tamizado a malla No. 200 y 400, respectivamente. Mientras que, para la mezcla de RIV, el 90% de las partículas presentó un tamaño promedio de 89.30 μ m y 30.03 μ m. Estos valores indicaron, que los RIV (azul y mezcla) tamizados a malla No. 200 tienen un tamaño de partícula mayor al esperado (75 μ m). La micrografía obtenida por MEB corroboró que las partículas de los RIV, tamizados a malla No. 200, son alargadas y estrechas con longitudes > 90 μ m, lo que explica la facilidad con la que atraviesan la malla (Figura 35).





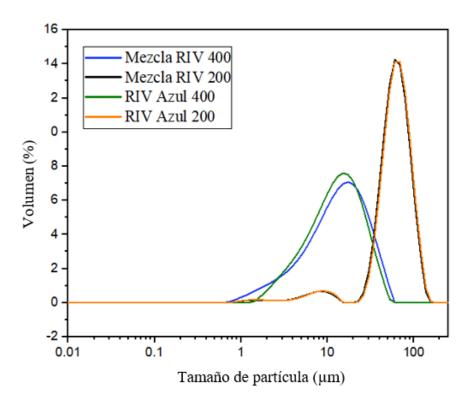


Figura 34. Distribución granulométrica de los residuos industriales de vidrio.

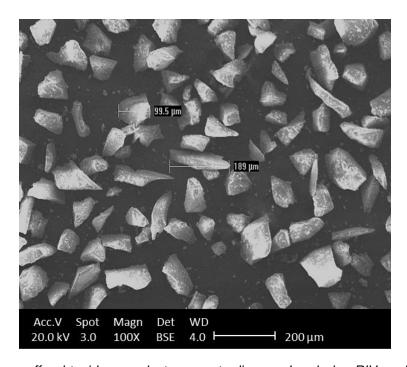


Figura 35. Micrografía obtenida con electrones retrodispersados de los RIV azul después de la molienda y tamizado a malla No. 200.





3.2.2 Fluorescencia de rayos X

El análisis químico por FRX muestra que los RIV están constituidos en mayor proporción por SiO₂ (71.6-71.9%), Na₂O (14.6-15.0%) y CaO (9.3-10.2%). Corroborando que los RIV son del tipo sódico-cálcico y su alto contenido en silicio los hacen viables para emplearse como fuente de silicio (Tabla 14). Es importante señalar que, la composición química de los RIV es similar a la observada para otros residuos de vidrio urbanos e industriales: SiO₂ (65-75%), CaO (6-12%), Na₂O (12-15%), Al₂O₃ (0.5-5%) y Fe₂O₃ (0.1-3%) [71].

Los resultados también indicaron que los elementos presentes en cantidades trazas, en mayor proporción son cobre (9,575 ppm) en el RIV azul, bario (203 ppm) y cromo (173 ppm) en el RIV verde, y zirconio (188 ppm) para el RIV rústico (Tabla 15). Estos elementos, son los que generalmente determinan el color de los vidrios. Su color se debe a la absorción y/o dispersión de la radicación visible de los iones presentes (cromóforos), dependiendo de su estado de oxidación y concentración. La presencia de varios cromóforos modifica la coloración de los vidrios sin alterar su composición química. La espectrofotometría UV-Vis permite obtener espectros de transmitancia o reflectancia característicos de cada cromóforo. Además, con esta técnica no solo es posible identificar el cromóforo principal, si no también identificar las contribuciones de especies menos intensas cromáticamente, que modifican la coloración final del vidrio [80]. En el Anexo A se presentan los espectros obtenidos por espectrofotometría visible. Los resultados indicaron como especies cromóforas: Co²+ y Cu²+ en los RIV azul, Fe²+/Fe³+ para los RIV verde y los RIV rústico (menor proporción, señales débiles).

Tabla 14. Composición química de los residuos industriales de vidrio (óxidos).

Componente	Unidades	Vidrio azul	Vidrio rústico	Vidrio verde	Mezcla
SiO ₂	masa %	71.547	71.899	71.877	71.774
TiO ₂	masa %	0.118	0.072	0.2	0.130
Al_2SO_3	masa %	1.745	1.54	1.644	1.643
Fe_2O_3	masa %	0.382	0.278	0.491	0.384
MnO	masa %	800.0	0.007	0.008	0.008
MgO	masa %	1.056	0.904	1.004	0.988
CaO	masa %	9.344	10.16	9.282	9.595
Na ₂ O	masa %	15.011	14.593	14.793	14.799
K_2O	masa %	0.555	0.374	0.497	0.475
P_2O_5	masa %	0.004	0.003	0.003	0.003
PXC	masa %	0.13	0.17	0.2	0.167





Tabla 15. Composición química de los residuos industriales de vidrio (elementos en traza).

Componente	Unidades	Vidrio azul	Vidrio rústico	Vidrio verde	Mezcla
Rb	ppm	6	5	6	6
Sr	ppm	32	34	32	33
Ba	ppm	inferido por Cu	187	203	195
Υ	ppm	11	3	3	6
Zr	ppm	166	188	141	165
Nb	ppm	6	4	7	6
V	ppm	38	35	42	38
Cr	ppm	6	5	173	61
Co	ppm	74	1	3	26
Ni	ppm	11	12	12	12
Cu	ppm	9,575	18	16	3,203
Zn	ppm	9	9	12	10
Th	ppm	3	3	3	3
Pb	ppm	6	2	5	4

3.2.3 Difracción de rayos X

El análisis por DRX confirmó su carácter amorfo (bajo orden estructural de corto alcance), sin la presencia de material cristalino. El halo amplio de 20-40 ° de 2θ en el difractograma es característico de su naturaleza amorfa. La posición e intensidad máxima de este halo están estrechamente relacionadas con el contenido de calcio presente en el vidrio, por ejemplo, se ha determinado que su desplazamiento a ángulos mayores (23° a 27° de 2θ) es indicativo del creciente contenido de calcio [81] [82].





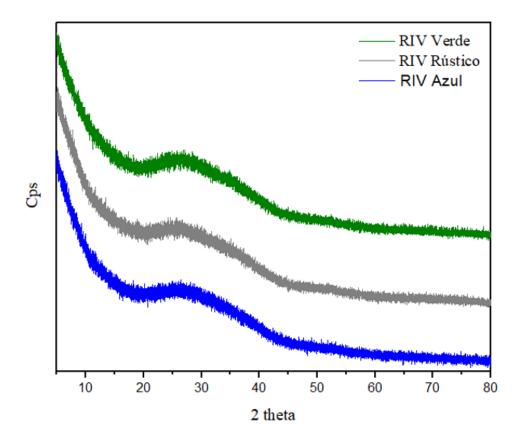


Figura 36. Difractogramas de los residuos industriales de vidrio.

3.2.4 Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 37, se presentan las micrografías obtenidas por MEB de los RIV de color azul. Las micrografías confirmaron la disminución del tamaño de las partículas de los RIV después del proceso de molienda y muestran que están conformados por partículas angulares e irregulares. Estas mismas características también fueron observadas para los RIV de color verde y rústico.





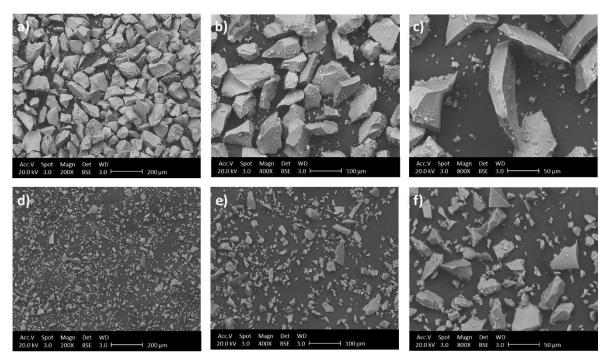


Figura 37. Micrografías del polvo de los residuos industriales de vidrio azul a 200X, 400X y 800X: a-c) Malla No. 200 a y d-f) Malla No. 400.

3.3 Obtención del activador alcalino alternativo. Estudio de solubilidad de los RIV en medio alcalino.

De acuerdo con las condiciones experimentales establecidas por el Software Statgraphics 18® para el diseño de experimentos propuesto (Tabla 11), en la Tabla 16 se presentan los resultados obtenidos, la cantidad de SiO₂ disuelto (valor obtenido del análisis por ICP) en cada experimento y la determinación del pH para cada disolución obtenida.





Tabla 16. Diseño de experimentos 2^K para la obtención de un activador alternativo.

Experimento	*Tipo de vidrio	Temperatura	Tiempo	Tamaño de partícula	SiO ₂	рН	[OH ⁻]
		(°C)	(h)	(µm)	(ppm)		
A963	1	1	1	-1	35,468.91	15.37	12.81
A763	1	-1	1	-1	24,752.61	14.81	12.81
A743	1	-1	-1	-1	24,037.90	14.94	12.83
M747	2	-1	-1	1	7,980.46	15.4	12.81
M743	2	-1	-1	-1	23,629.71	14.92	12.83
M943	2	1	-1	-1	33,421.18	15.43	12.81
A767	1	-1	1	1	9,361.19	15.45	12.81
A943	1	1	-1	-1	33,857.26	15.5	12.81
M967	2	1	1	1	24,573.12	15.52	12.81
M963	2	1	1	-1	35,883.05	15.44	12.81
A947	1	1	-1	1	18,707.66	14.78	12.83
M767	2	-1	1	1	9,186.24	15.3	12.82
M947	2	1	-1	1	19,633.94	14.79	12.83
M763	2	-1	1	-1	24,752.61	15.32	12.81
A747	1	-1	-1	1	8,407.71	15.36	12.81
<u>A967</u>	1	11	1	1	20,961.76	15.01	12.82

Tipo de vidrio 1= RIV azul) y 2= Mezcla de RIV azul, verde y rústico. Los valores -1 y 1 representan los niveles alto y bajo de la temperatura (75 y 95 °C), el tiempo (4 y 6 h) y el tamaño de partícula (38 y 75 µm).

En la Tabla 16, se observa que la cantidad de SiO₂ disuelto es directamente proporcional a la temperatura y al tiempo de contacto, e inversamente proporcional al tamaño de partícula. Por lo que, la mayor cantidad de SiO2 disuelto se obtiene cuando los RIV presentan un tamaño de partícula de 38 µm, a 95 °C y 6 h. Lo anterior, se observa al comparar la muestra M963 (35,883.05 pm) y la muestra M967 (24,573.12 ppm), en donde la diferencia de solubilidad corresponde al 31.52%. En cuanto al tipo de RIV, al comparar las cantidades de SiO2 disuelto, los resultados sugieren un ligero incremento en la solubilidad del SiO2 al utilizar la mezcla, por ejemplo, si se comparan M963 y A963 se tienen un incremento del 1.15%, para M967 y A967 del 14.70%, y para M747 y A747 del 5.08%. A partir de estos resultados, se recomienda utilizar la mezcla de RIV, lo que ofrece mayores ventajas. ya que no se requiere de una separación previa para su utilización. En cuanto al tiempo, al comparar las muestras M963 y M943 se observa que, al incrementar el tiempo de contacto de 4 a 6 h, la diferencia es menor al 10%. Por lo tanto, reducir el tiempo de contacto se traduce en un ahorro de energía y tiempo. Respecto al tamaño de partícula, los resultados también confirmaron la importancia que tiene este factor en el proceso de solubilidad del SiO2 en medio alcalino. Cuando el tamaño de partícula disminuye de 75 a 38 µm se obtiene una mayor solubilidad, ya que a menor tamaño de partícula mayor área de superficie específica (0.18 a 0.71





m²/g), lo que incrementa la superficie de contacto entre los RIV y la disolución de NaOH.

Los resultados confirmaron que la solubilidad de SiO₂ tiene lugar cuando los RIV se encuentran en el medio alcalino concentrado con NaOH, en donde el mecanismo está regido por los grupos OH⁻:

La reacción con los grupos OH- (ataque nucleofílico de los sitios Si-O-Si) promueven la apertura de puentes de oxígeno, originando la destrucción parcial de la red del vidrio. Por este motivo, es un proceso de despolimerización, en el que la destrucción total de la red y la disolución de los residuos industriales de vidrio tiene lugar [70][83][84]. La ruptura de la red genera diferentes especies químicas en disolución con diferentes grados de polimerización, que tienen un efecto sobre la cinética de reacción y la naturaleza del gel que se forma tras la activación química de las CVs [85].

3.3.1 Análisis estadístico del diseño de experimentos 2^k

Para determinar la significancia estadística de cada factor estudiado, así como su influencia sobre la solubilidad del SiO₂, los resultados obtenidos fueron analizados y corroborados estadísticamente.

El análisis estadístico de los resultados se realizó a través del software Statgraphics Centurion 18®, empleando como herramientas estadísticas, test de Fischer (significancia estadística: valor-P < 0.05 a un nivel de confianza del 95%), el análisis de la varianza ANOVA y el análisis de los efectos estandarizados (Gráfico de Pareto).

3.3.2 Análisis de la varianza ANOVA

El análisis por ANOVA es una herramienta básica para el estudio del efecto de uno o más factores (con dos o más niveles cada uno) sobre la media aritmética de una variable continua, es decir, se utiliza para comparar las varianzas entre las medias aritméticas (o promedios) de diferentes grupos; esto se realiza bajo la hipótesis nula de que las observaciones de los distintos grupos proceden de la misma población y por lo tanto tienen la misma media y varianza [86] [87].

Un dato que arroja esta herramienta y es utilizado en este estudio es el coeficiente de determinación (R²), el cual es una medida estadística de que tan cerca están los datos de la línea de regresión ajustada, es decir, es el porcentaje de la variación en la variable de respuesta que es explicado por un modelo estadístico lineal. Cuanto





mayor sea su valor, mejor será el ajuste de los datos. Otro dato es el valor-P, el cual es la probabilidad que mide la evidencia en contra de la hipótesis nula. Las probabilidades más bajas proporcionan una evidencia más fuerte en contra de la hipótesis nula. Este valor es comparado con un nivel de significancia α =0.05 que indica un riesgo del 5% de concluir que existe una diferencia cuando no hay una diferencia real. Si el valor-P es menor o igual a α , se concluye que no todas las medias de la población son iguales y se rechaza la hipótesis nula [86] [87].

El análisis de la varianza para la cantidad de SiO₂ disuelto (Tabla 17) muestra que cuatro efectos tienen un valor-P < 0.05, indicando con un 95.0% de confianza que son estadísticamente significativos sobre la variable de respuesta; estos efectos son: temperatura, tiempo, tamaño de partícula y la interacción temperatura—tamaño de partícula. El coeficiente de determinación, R², indica que el modelo explica 99.79% de la variabilidad en el SiO₂ disuelto.

Tabla 17. ANOVA para SiO₂ disuelto.

Fuente	Suma de Cuadrados	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Tipo de vidrio	562,376.0	562,376.0	0.95	0.3745
B:Temperatura	505,045,000.0	505,045,000.0	853.02	0
C:Tiempo	15,542,000.0	15,542,000.0	26.25	0.0037
D:Tamaño de partícula	862,844,000.0	862,844,000.0	1457.33	0
AB	2,273,870.0	2,273,870.0	3.84	0.1073
AC	851,083.0	851,083.0	1.44	0.2843
AD	1,483,040.0	1,483,040.0	2.5	0.1743
BC	2,859,720.0	2,859,720.0	4.83	0.0793
BD	3,988,960.0	3,988,960.0	6.74	0.0485
CD	538,663.0	538,663.0	0.91	0.384
Error total	2,960,350.0	592,070.0		
Total (corr.)	1,398,950,000.0			

 $R^2 = 99.79\%$

 R^2 (ajustada por g.l.) = **99.37%**

Error estándar del estimador = 769.46

Error absoluto medio = 351.27





3.3.3 Diagrama de Pareto

El diagrama de Pareto fue empleado para determinar la magnitud de los efectos que presenta cada uno de los factores sobre el factor de respuesta. En este diagrama se ven representados los efectos de cada factor, desplegados en orden decreciente de su magnitud absoluta con un nivel de confianza del 95% (α = 5%). Aquellos factores que se encuentran por arriba de la línea α se consideran estadísticamente significativos y el color de las barras indica si el efecto del factor es positivo (gris) o negativo (azul). Si un factor es positivo, indica que al aumentar su nivel se tiene un incremento en la variable de respuesta, mientras que un factor negativo, indica que al incrementar su nivel se obtiene una disminución en la variable de respuesta.

En la Figura 38 se observa que los efectos significativos sobre la disolución de SiO₂ en orden decreciente son: el tamaño de partícula, la temperatura, el tiempo y la interacción temperatura—tamaño de partícula, respectivamente; en donde el tamaño de partícula es el único factor que presenta un efecto negativo.

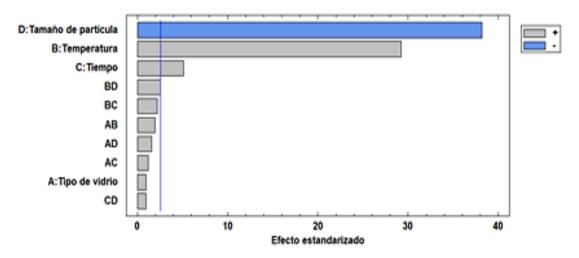


Figura 38. Diagrama de Pareto Estandarizado para SiO₂ disuelto.

El análisis ANOVA y el diagrama de Pareto confirmaron las observaciones que se realizaron a partir de los resultados desplegados en la Tabla 16. En la Figura 38, se observa que el incremento en el tiempo (4 a 6 h) no tiene un efecto tan significativo como la temperatura y el tamaño de partícula, y que el tipo de vidrio no es un factor estadísticamente significativo.





3.3.4 Superficie de respuesta

La respuesta obtenida para cada una de las diferentes combinaciones entre los factores estudiados sobre la solubilidad de SiO_2 se presenta en la Figura 39. El gráfico de superficie respuesta estimada de la solubilidad de SiO_2 se presenta en términos de los factores principales: el tamaño de partícula y la temperatura, fijando el tiempo y el tipo de vidrio en sus niveles -1, que maximizan la variable de respuesta. De este modo, es posible tener una aproximación del comportamiento de la variable de respuesta en función de los niveles de cada factor.

La Figura 39, indica la trayectoria de máximo ascenso de la variable de respuesta en función de los factores estadísticamente significativos. Se observa que para incrementar la solubilidad de SiO₂ se tendría que incrementar la temperatura y disminuir el tamaño de partícula de los RIV.

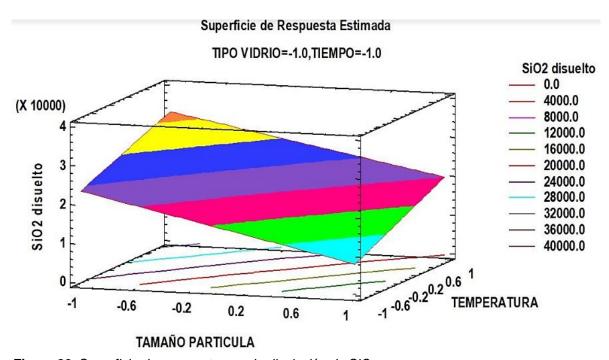


Figura 39. Superficie de respuesta para la disolución de SiO₂.

Considerando las ventajas que ofrece la mezcla de RIV respecto a los RIV de color azul, al no requerir una separación previa, en la Tabla 18 se presentan los valores del módulo Ms=SiO₂/Na₂O para las disoluciones obtenidas a partir de la mezcla de los RIV. El módulo Ms es uno de los factores más importantes que determina la resistencia mecánica de los cementos álcali activados.





Tabla 18. Módulos Ms de las disoluciones obtenidas a partir de la mezcla de RIV.

Muestra								
SiO ₂ * (ppm)	0.03	0.03	0.07	0.09	80.0	0.09	0.12	0.13
Na ₂ O* (ppm)	0.52	0.52	0.53	0.53	0.53	0.53	0.54	0.54
Ms	0.05	0.06	0.13	0.16	0.16	0.17	0.22	0.24

^{*}Valores obtenidos por ICP

En la Tabla 18, se observa que las disoluciones obtenidas a partir de la mezcla de RIV presentan diferentes valores de Ms, desde 0.05 hasta 0.24. El valor del módulo Ms depende directamente de la cantidad de SiO₂ disuelto y la cantidad de Na₂O presente en el medio, en función de las condiciones experimentales (Tablas 10 y 11). En el caso de los silicatos de sodio comerciales, los silicatos son disoluciones en agua preparadas en proporciones variadas de óxido de sodio y óxido de silicio, con una relación molar SiO₂/Na₂O (Ms) que no excede de 3.5, generalmente se encuentran entre 1.6-3.25. El módulo Ms determina las propiedades físicas y químicas (pH, viscosidad, densidad) de los silicatos [62].

En la Tabla 19 se presentan algunos valores del Módulo Ms que se han utilizado en la activación alcalina de cenizas volantes. En este caso, los valores del módulo Ms obtenidos a partir de la mezcla de RIV se encuentran dentro del intervalo de valores que han sido utilizados para la activación de CV, empleando como activador alcalino silicato e hidróxido de sodio.

Tabla 19. Módulos Ms estudiados en la literatura para la activación de CV.

Autor	Módulo Ms (SiO₂/Na₂O)	RC a 7 días (MPa)	RC a 14 días (MPa)
	0.8	7.11	8.84
	1.5	41.83	40.56
Bocullo et al. (2021) [88]	2	45.2	45.67
	2.3	45.23	48.77
	3.1	15.36	2.44
	8.0	30.3	_
Cho et al. (2017) [89]	1.4	39.1	-
	2	21.4	
	0.19		_
Criado et al. (2007) [90]	0.69	-	-
	1.17		





3.4 Evaluación del activador alcalino alternativo en la elaboración de un cemento álcali activado de ceniza volante

Con base en las Tablas 18 y 19, se eligieron las disoluciones con módulos Ms: 0.05 (M747), 0.13 (M947), 0.16 (M743) y 0.22 (M943) para evaluar su viabilidad como activador alcalino.

En la Figura 40 se muestran los valores de resistencia a la compresión (RC) de los CAAs a 7 y 14 días de curado. Como se observa, los CAAs exhibieron un intervalo amplio de valores comprendidos entre 2.45-32.5 MPa a 7 días y de 2.08-53.88 MPa a 14 días. La RC más alta obtenida se observó para los CAAs obtenidos por activación alcalina de las CVs con la disolución M743 que tiene módulo Ms= 0.16 y los valores más bajos para la activación con la disolución M943 con un módulo Ms= 0.22. Los resultados muestran una disminución significativa de la resistencia a la compresión cuando el valor del módulo Ms se encuentra por arriba de un valor umbral crítico del módulo Ms > 0.16. El módulo Ms determina el grado de polimerización de las especies químicas en disolución [88]. Por lo tanto, cuando el módulo Ms incrementa se tiene una mayor cantidad de SiO2 disponible para participar en la polimerización y dar lugar a la formación de enlaces Si-O-Si, lo que mejora su resistencia a la compresión. Sin embargo, cuando el módulo Ms aumenta de 0.16 a 0.22 se observa una disminución significativa de la resistencia a la compresión. Lo anterior, sugiere que la cantidad de SiO2 y de Na2O debe ser la adecuada para la conformación de la red y mantener la electroneutralidad de la estructura por la sustitución de silicio por aluminio, de lo contrario podría presentarse un efecto inverso, debido a la saturación de iones libres Na⁺ y Si⁴⁺, generando cambios en el grado de polimerización, la cinética de reacción y la velocidad de cristalización [26] [31] [89] [90]. De tal manera que, la relación molar SiO₂/Na₂O (módulo Ms) tiene una influencia significativa en las propiedades mecánicas de los CAAs a base de CV.





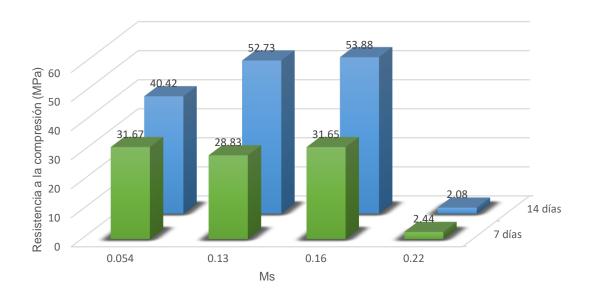


Figura 40. Resistencia a la compresión de CAA a los 7 y 14 días de curado.

En la Figura 41 se presentan los valores de la resistencia a la compresión de los CAAs obtenidos de la activación alcalina de la CV con el activador alternativo (Ms=0.16, M743), y los activadores comerciales: NaOH y NaOH/Na₂SiO₃. Como se observa, los CAAs en los que se emplea el activador alternativo presentaron una mayor resistencia a 7 y 14 días que los elaborados con los activadores comerciales. Al comparar los valores de la RC de los CAAs utilizando el activador alternativo y la disolución de NaOH como activador, se observó un aumento del 46.6 % a 7 días y del 58.6 % a 14 días. Mientras que, al emplear NaOH/Na₂SiO₃ como activador, se obtuvo un incremento del 4.9 % a 7 días y del 33.4 % a 14 días. Estos resultados sugieren que la incorporación de SiO₂ soluble presente en la disolución de los RIV permite la rápida formación de gel aluminosilicato alcalino, debido a que el silicio es principal constituyente del esqueleto estructural del gel, lo que mejora su resistencia a la compresión. Estos resultados confirman la viabilidad de los RIV para ser empleados como materia prima en la obtención de una disolución alcalina con el contenido de sílice soluble adecuado para promover la disolución de la ceniza volante y la polimerización de las especies que conformarán el gel de aluminosilicato alcalino; lo anterior, permite el desarrollo de una resistencia a la compresión igual e incluso superior a la desarrollada por el CAA obtenido con los activadores comerciales.





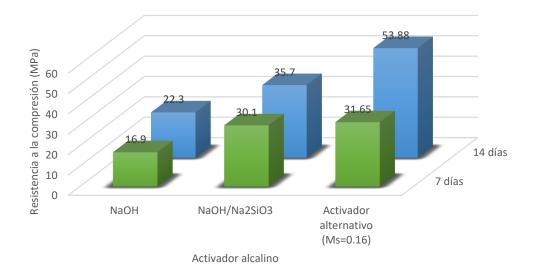


Figura 41. Resistencia a la compresión de CAA a los 7 y 14 días de curado comparando con un activador comercial y uno alternativo.

3.6 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada de un CAA

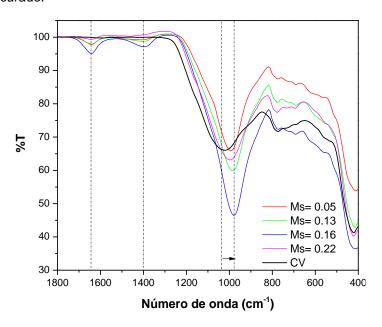
En la Figura 42 se presentan los espectros FTIR-ATR de los CAAs a 7 y 14 días, los espectros muestran cinco importantes grupos de bandas localizados en: 1) 1,640-1,650 cm⁻¹ (intensidad baja) correspondiente a la vibración de flexión de los grupos OH, que indica la presencia de H₂O en la estructura; **2)** 1,410-1,400 cm⁻¹ (intensidad baja) se atribuye a la vibración de estiramiento simétrico del enlace C-O (CO_3^{2-}) y sugieren la formación de carbonato; **3)** 990-979 cm⁻¹ (ancha y la de mayor intensidad), 4) 800-600 cm⁻¹ y 5) 600-400 cm⁻¹ (anchas e intensas) referidas a la presencia de aluminosilicatos y corresponden a la vibración de estiramiento asimétrico de Si-O-T, estiramiento simétrico de Al-O-Si/Si-O-Si y de flexión del enlace T-O (T= Si, Al). Los espectros de los CAAs confirmaron la disolución de la CV y la formación del gel de aluminosilicato alcalino (N-A-S-H), debido al desplazamiento a números de onda más bajos de la banda asignada al estiramiento asimétrico del enlace Si-O-T. Esta banda es considerada como la banda principal o característica de los CAAs, que confirma la formación del gel y la cual, es particularmente sensible a cambios en la estructura y a la incorporación de aluminio a la red. Al comparar los espectros de los CAAs (7 días) con el espectro de la CV, la banda correspondiente al enlace Si-O-T se desplaza de 1,033 cm⁻¹ a





990-979 cm⁻¹. La posición de esta banda está directamente relacionada con el grado de polimerización (unidades Qn, n=0, 1, 2, 3, 4) e indica la presencia de oxígenos no puente (NBO= Non-Bridging Oxygen), como consecuencia de la incorporación de Al³⁺ en posiciones tetraédricas de la red. Cuanto mayor es la sustitución, mayor será el desplazamiento a números de onda más bajos, debido a la menor fuerza del enlace Al-O [2] [4] [33] [90]. El espectro del CAA con la resistencia a la compresión más alta (Ms= 0.16, M743) muestra un mayor desplazamiento de la banda debida al enlace Si-O-T (1,033 a 979 cm-1). El ancho e intensidad indican una mayor proporción del gel de aluminosilicato, en comparación con el CAA obtenido con un Ms= 0.22 (1,033 a 983 cm⁻¹), lo que explica su alta resistencia a la compresión [4] [33]. Al comparar los espectros a 7 y 14 días, se observa que a 14 días el desplazamiento de la banda principal se encuentra entre 994-987 cm⁻¹, así como un ligero incremento en su intensidad para los CAAs obtenidos con un Ms= 0.05, 0.13 y 0.16, mientras que para el CAA obtenido con un Ms= 0.22 permanece sin cambios significativos. Como se observa, el desplazamiento a números de onda más bajos de la banda principal es menor, en comparación al observado a 7 días de curado, lo que sugiere que conforme aumentan el tiempo, la banda se desplaza a números de onda más altos debido a la formación de nuevos enlaces Si-O-T. Lo anterior, indica cambios en la microestructura de los CAAs como consecuencia del progreso de la polimerización de la red con el tiempo (crecimiento de las cadenas poliméricas Si-O-Si/Si-O-Al), incrementando su resistencia a la compresión de 7 a 14 días [91].

a) 7 días de curado.







b) 14 días de curado.

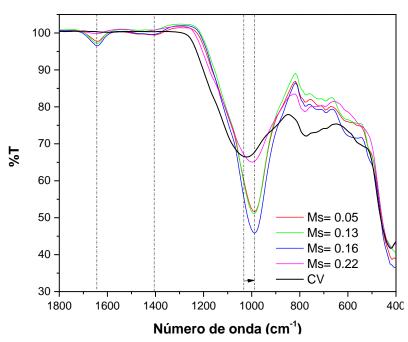


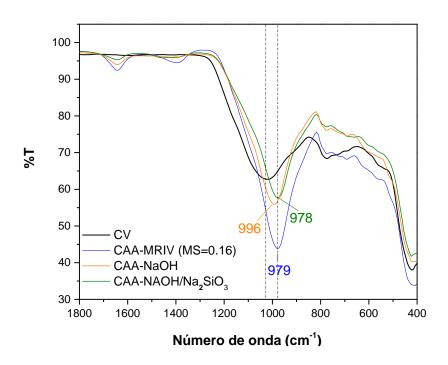
Figura 42. Espectros FTIR-ATR del cemento álcali activado. a)7 días de curado y b) 14 días de curado.

Los espectros FTIR-ATR de los CAAs obtenidos de la activación alcalina de la CV con los tres diferentes activadores: NaOH, NaOH/Na₂SiO₃ y los RIV (Ms= 0.16) a 7 y 14 días, se presentan en la Figura 43. Los espectros muestran la influencia del activador en la formación del gel a través de los cambios en la banda principal de los CAAs. Al llevar a cabo la activación alcalina de la CV con NaOH, el espectro FTIR-ATR (7 días) muestra un ligero desplazamiento de la banda principal de 1033 a 996 cm⁻¹, mientras que la activación con NaOH/Na₂SiO₃ y la disolución de la mezcla de los RIV (Ms= 0.16) muestran un desplazamiento a números de onda más bajos, 978 y 979 cm⁻¹, respectivamente. Como se observa, la posición de esta banda es similar para la activación con el activador comercial y el activador alcalino alternativo, sin embargo, la intensidad y el ancho es mayor para este último, lo que confirma no solo una cantidad mayor de gel, sino también la condensación del gel (relativamente rico en aluminio) [92], lo que incrementa su resistencia a la compresión.





a) 7 días de curado.



b) 14 días de curado.

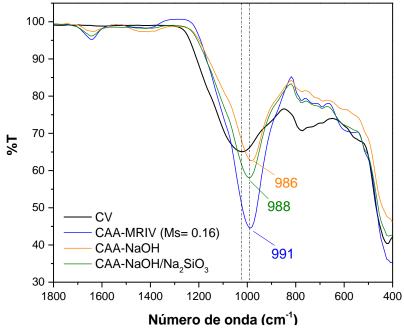


Figura 43. Espectros FTIR-ATR de los CAAs a: a)7 días de curado y b) 14 días de curado.





3.7 Evaluación de las emisiones de CO₂ del CPO y el CAA

La concientización sobre las amenazas que conlleva el calentamiento global es lo que ha llevado a una preocupación creciente por el impacto de las emisiones antropogénicas de carbono. La concentración actual de dióxido de carbono en la atmósfera es aproximadamente 380 ppm y se prevé que incremente a más de 800 ppm para finales de siglo [93][94]. En este sentido, la producción mundial de cemento genera una emisión de carbono de aproximadamente 0.81 kg de CO₂ por kg de cemento producido. En promedio, se produce 1 Mg de concreto cada año por cada ser humano en el mundo [93][95]. Por lo tanto, el cemento es uno de los materiales manufacturados más importantes del mundo. Para productos de importancia mundial como el CPO, el Análisis de Ciclo de Vida (ACV) es una herramienta valiosa en la determinación de su impacto y en la optimización del proceso.

El presente estudio tiene como objetivo determinar el impacto ambiental y las emisiones de gases de efecto invernadero derivadas de la fabricación de los CAAs y su comparación con el CPO. Se utilizó el método de evaluación ACV para evaluar el impacto ambiental de las tecnologías "desde la cuna hasta la tumba". Entre sus beneficios se encuentra la capacidad de evaluar la eficiencia energética y proporcionar puntos de referencia para la optimización o mejora del proceso [12][96][97]. Es importante considerar que, la producción de CPO implica el consumo de grandes cantidades de materias primas, energía y calor, además de generar una cantidad significativa de desechos sólidos y emisiones de gases. Su proceso de fabricación es complejo, involucra varias etapas de piroprocesamiento y la utilización de diferentes fuentes de combustibles; por lo anterior, los análisis ACV para el CPO son generalmente complejos.

La metodología ACV empleada en este estudio se basó en las siguientes etapas:

- a) Determinación del alcance y los límites de la evaluación.
- b) Análisis de inventario (equipos, insumos y energía) [12][96][97][98][99][100].
- c) Evaluación de los datos de impacto ambiental.
- d) Análisis de resultados.





3.7.1 Alcance del estudio

El alcance general de este estudio incluye desde la obtención de las materias primas hasta su procesamiento y la fabricación del producto. La unidad funcional de análisis en el estudio fue un Mg de producto, que es la cantidad que se emplea en los informes de consumo energético y de los materiales, así como de las emisiones generadas. Con el fin de proporcionar información que pueda escalarse a cualquier aplicación, se consideró la producción de pastas de CPO y pastas de CAA.

Para el análisis, se definieron dos alcances: 1) el Impacto directo y 2) el Impacto indirecto de la fabricación de cilindros (2.35x4.70 cm) de pastas de CPO y CAA.

En el alcance 1 se consideraron las emisiones directas de las actividades relacionadas con la fabricación de los cilindros de pasta de CPO y CAA. En la fabricación de cilindros de pasta de CPO se consideró la recepción del cemento CEMEX desde la planta de Barrientos, Estado de México y para la fabricación de los cilindros de pasta de CAA se consideró el transporte de las CVs desde la planta termoeléctrica Plutarco Elías Calles de la CFE generación IV, Petacalco, Guerrero hasta las instalaciones del Instituto de Ingeniería, UNAM. También se consideró la recolección de las materias primas (RIV, H₂O destilada, NaOH y Na₂SiO₃). En el caso particular de las CVs y los RIV se consideró el proceso de acondicionamiento (trituración y/o tamizado).

En el alcance 2 solo se consideraron las emisiones indirectas derivadas de la fabricación de las materias primas: NaOH y Na₂SiO₃ [12].

A partir de las etapas del proceso y los límites establecidos para la elaboración de los cilindros, se realizó la recopilación de datos (teóricos y del proceso de laboratorio realizado en la presente investigación) relacionados con las cantidades de material y la energía requerida en el ciclo de vida y los factores de emisión de los combustibles utilizados. Para determinar la cantidad de kg de CO₂ equivalentes (CO₂ eq.) para un Mg de cilindros de pasta de CPO y CAA se utilizó el procedimiento establecido por CFE, en la Guía para Determinar el Factor de Emisión de CO₂ eq. para el Sistema Eléctrico Nacional [98].

En las Figuras 44, 45 y 46 se resumen las etapas del alcance del estudio.





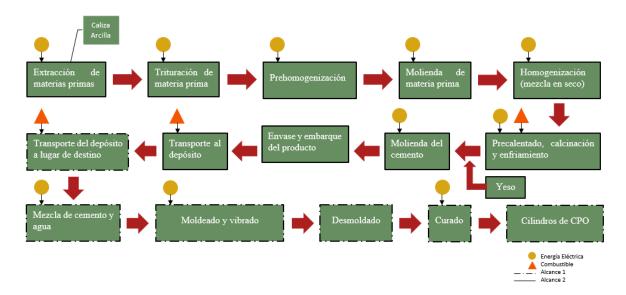


Figura 44. Proceso de producción de cilindros de CPO.

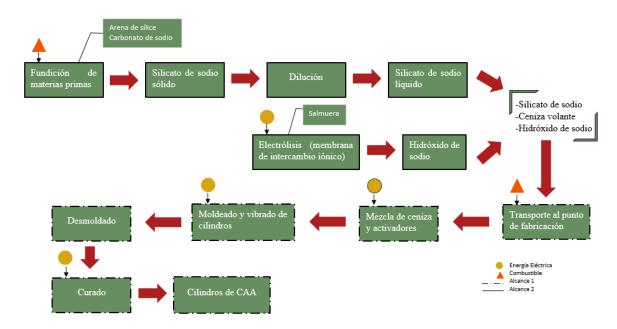


Figura 45. Proceso de producción de cilindros de CAA con activador comercial.





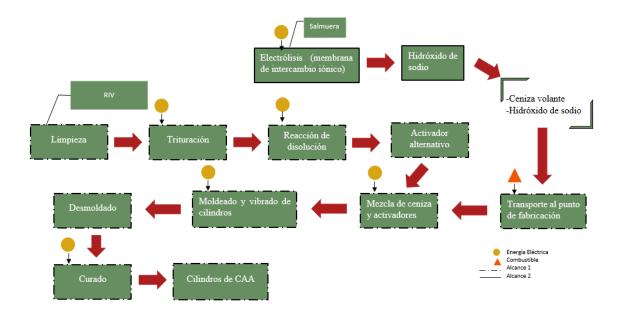


Figura 46. Proceso de producción de cilindros de CAA con activador alternativo.

Los cálculos generales se realizaron utilizando las fórmulas del Panel Intergubernamental de Cambio Climático (IPCC), considerando el tipo de combustible, poder calorífico y el factor de emisión establecido para los diferentes combustibles (Ver Anexo B-C). Los poderes caloríficos se obtuvieron de la lista de combustibles que se consideran para identificar a los usuarios con un patrón de alto consumo, así como sus factores de emisión para determinar las equivalencias en términos de barriles equivalentes de petróleo (Diario Oficial de la Federación) [99].

Las fórmulas del IPCC que se utilizaron son las siguientes:

1)
$$E_{CO_2(IPCC)} = \sum_i C_i x Pc_i x FE_{CO_2,i}$$

O bien
1) $E_{CO_2(IPCC)} = \sum_i E_i x FE_{CO_2,i}$

Donde

i = Tipo de combustible

 $E_{CO2(IPCC)} = Emisión total de CO₂ (Mg)$

C = Consumo de combustible i (m³ o Mg)

Pc = Poder calorífico del combustible i (MJ/m³ o MJ/Mg)

FE = Factor de emisión de CO₂ del IPCC para el combustible i (Mg/MJ o kg/MJ)

E = Energía consumida por el combustible





2)
$$FE_{CO_2eq\ (IPCC)} = \frac{E_{CO_2(IPCC)}}{GB\ total}$$

Donde

FE_{CO2eq(IPCC)} = Factor de emisión de CO₂ equivalente para el sistema eléctrico nacional (SEN) con emisiones calculadas con factores de emisión del AP-42 de la US-EPA (Mg/MWh)

E_{CO2eq(IPCC)} = Emisión de dióxido de carbono equivalente (Mg) GB total = Generación Bruta total (MWh)

Los factores de emisión considerados para realizar los cálculos son los siguientes:

- Gas natural 5.61x⁻⁵ Mg/MJ
- Carbón 9.46x10⁻⁵ Mg/MJ
- Gasolina 6.93x10⁻⁵ Mg/MJ

Los poderes caloríficos empleados son los siguientes:

- Gas natural 0.037 MJ/m³
- Carbón 19.405 MJ/Mg
- Gasolina 6.429 MJ/bl

3.7.2 Producción de cilindros de pasta de CPO

De acuerdo con las consideraciones anteriores y los cálculos que se presentan en el Anexo B, en la Tabla 20 se presentan los resultados a manera de resumen de la fabricación de los cilindros de CPO. Se puede observar que la mayor cantidad de emisiones de CO₂ se genera en la etapa de fabricación del CPO, representando el 89.5% de las emisiones totales de CO₂.





Tabla 20. Energía y emisiones de CO₂ derivadas de la fabricación de cilindros a partir de CPO.

	Etapa o proceso	Energía MWh	Emisiones de CO ₂ -eq
Alcance 2	Trituración de materia prima Prehomogenización Molienda de materia prima Homogenización (mezcla en seco) Precalentamiento, calcinación y enfriamiento Molienda del cemento Envase y embarque del producto	1.667	0.900
	, ,	1.667	0.900
	Transporte de materia prima a laboratorio	0.061	2.186x10 ⁻⁵
ce 1	Mezcla de cemento	9.867x10 ⁻³	1.993x10 ⁻³
Alcance	Moldeado y vibro-comprimido	0.005	0.001
Ĭ	Curado	0.476	0.096
		0.552	0.099
	Total	2.219	0.999

3.7.3 Producción de cilindros de pasta de CAA de CV utilizando un activador alternativo y un activador comercial

A continuación, se presentan los resultados de los cálculos (Anexo B) para determinar la cantidad de energía y las emisiones de CO₂ asociadas a cada uno de los procesos o etapas para la producción de cilindros de pasta de CAA de CV con el activador alcalino alternativo, considerando: el transporte de las materias primas (CV, RIV, NaOH y agua destilada), tamizado de las materias primas, proceso de mezclado de las CVs con el activador alternativo, el moldeado y vibrado, precurado y curado.

Los cálculos realizados se llevaron a cabo considerando la preparación de un Mg de pasta de CAA de CV con el activador alternativo.





Tabla 21. Energía consumida y emisiones de CO₂ derivadas de la fabricación de cilindros de pasta de CAA de CV con el activador alternativo.

	Etapa o proceso	Energía MWh	Emisiones de CO ₂ -eq
Alcance 2	Electrólisis de salmuera (NaOH)	7.509x10 ⁻³	0.195
_ ∀		7.509x10 ⁻³	0.195
	Transporte de materia prima al laboratorio	1.103	3.692x10 ⁻⁴
	Tamizado de CV	0.138	0.028
	Molienda de RIV	1.152x10 ⁻²	2.330x10 ⁻³
7	Tamizado de RIV	8.650x10 ⁻³	1.700x10 ⁻³
Alcance 1	Obtención del activador alternativo	1.268	0.256
Nca	Mezcla de CV y activador	1.233x10 ⁻³	2.500x10 ⁻³
1	Moldeado y vibrado	0.006	0.001
	Precurado	8.250	1.666
	Curado	0.173	0.035
		10.959403	1.993
	Total	10.967	2.188

Finalmente, los resultados obtenidos de la cantidad de energía consumida y las emisiones de CO₂ para la preparación de cilindros de pasta de CAA de CV con el activador alternativo fueron comparados con la preparación de cilindros obtenidos utilizando un activador comercial (Na₂SiO₃/NaOH). Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 22, los cálculos (Anexo C) se realizaron siguiendo el mismo procedimiento descrito para los cilindros de CAA obtenidos de la activación de CV con la disolución alternativa (Ms= 0.16).



Tabla 22. Energía consumida y emisiones de CO₂ derivadas de la fabricación de cilindros de pasta de CCA de CV v un activador comercial.

	Etapa o proceso	Energía MWh	Emisiones de CO ₂ -eq
e 2	Fundición de arena de sílice y carbonato de calcio (Na ₂ SiO ₃)	0.078	0.086
Alcance 2	Electrólisis de salmuera (NaOH)	8.890x10 ⁻³	0.231
		0.087	0.317
	Transporte de materia prima al laboratorio	1.033	3.223x10 ⁻⁴
_	Tamizado de CV	0.108	0.022
	Mezcla de CV y activador	1.233x10 ⁻³	2.500x10 ⁻³
Alcance	Moldeado y vibrado	0.006	0.001
¥	Precurado	8.250	1.666
	Curado	0.173	0.035
		9.571	1.727
	Total	9.658	2.044

En la Figura 47 se presenta una comparación de las emisiones de CO₂ generadas en la fabricación de cilindros de pastas: de CPO, de CAA con el activador comercial (CAA-AC) y de CAA con el activador alternativo (CAA-AA). Los valores obtenidos muestran que el proceso con la mayor cantidad de emisiones de CO₂ a la atmósfera corresponde a la fabricación de cilindros de pasta de CAA utilizando el activador alternativo (2.188 Mgco2-eq). Si bien el proceso de elaboración de CAA a partir de la activación de CV con el activador alcalino genera un 6.6% más de emisiones de CO₂ en comparación con el activador comercial, es importante mencionar que el uso de los RIV es una alternativa viable para su reutilización, en el que no se requiere una separación previa por color. Lo anterior, no solo permite disminuir su acumulación en vertederos, sino también ofrece varias ventajas como es la disminución del consumo de materias primas, la gestión integral de los residuos industriales de vidrio, así como la dependencia del uso de silicato de sodio y de sitios para su disposición final. Por tanto, los CAAs son materiales que exhiben buena resistencia mecánica y ofrecen otros beneficios relacionados a la disminución de su impacto al medio ambiente.

De acuerdo con el Alcance 1 (emisiones directas), en la fabricación de CAA con el activador alternativo, son los procesos de precurado (1.666 Mgco_{2-eq}) y la obtención del propio activador alcalino (0.256 Mgco_{2-eq}) los que más contribuyen a las emisiones de CO₂ a la atmósfera, mientras que, en los CAAs obtenidos con el activador comercial, el precurado es el principal generador de emisiones. El proceso





de precurado, es una etapa crucial para el desarrollo de la resistencia a la compresión de los CAAs de CV a diferentes edades de curado, principalmente entre 1 y 7 días, ya que este proceso acelera la reacción de polimerización [91]. Como estrategia para disminuir las emisiones generadas durante este proceso, se propone la optimización del tiempo y la temperatura del precurado, considerando que estos dos factores experimentales están en función del precursor y el activador empleados.

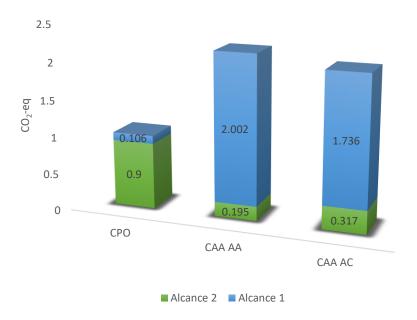
En el caso particular de la obtención de cilindros de CAA utilizando el activador alternativo, uno de los puntos de mejora es la obtención del propio activador. Considerando la variabilidad del proceso a escala laboratorio y escala industrial, estos valores podrían reducirse significativamente, como resultado, el presente estudio es una primera estimación para su comparación con el CPO.

De acuerdo con el Alcance 2, al comparar el CPO, los CAA-AC y los CAA-AA se observa que la mayor cantidad de emisiones indirectas de CO₂ corresponde al CPO. Estas emisiones están fuera del alcance del proceso, sin embargo, deben considerarse dentro del contexto de la totalidad de las emisiones del proceso de fabricación de los cilindros. En el caso de los CAA (Figura 47), se observa que el NaOH es el que más contribuye a este tipo de emisiones, con un valor más alto para el caso de los CAA-AC (0.231 Mgco_{2-eq}). Con base en los resultados, una de las estrategias para mejorar el impacto de la producción de CAA es reducir la dependencia del uso de hidróxido de sodio y optimizar el volumen requerido para la obtención de los CAAs.

Si bien, las emisiones asociadas al transporte de las materias primas no son significativas, la métrica de las emisiones, específicamente para los RIV y las CVs, dependen de la distancia y del modo de transporte. En consecuencia, la proximidad de la fuente de los RIV y las CVs en el punto de uso podría contribuir a la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero y a la contaminación del aire por partículas suspendidas.







*CAA-AA (cemento álcali activado con activador alternativo), CAA-AC (cemento álcali activado con activador comercial).

Figura 47. Emisiones de CO2 eq en la fabricación de cilindros de CPO, CAA-AA y CAA-AC.

Respecto al consumo energético total (Figura 48), los resultados muestran un consumo del orden de 4 a 5 veces el consumo de la energía eléctrica empleada en la elaboración de cilindros de pasta CAA-AA y CAA-AC en comparación con el CPO. De acuerdo con el Alcance 1, la etapa donde se consume mayor energía eléctrica es en el proceso de precurado. Para este proceso, el equipo de mayor consumo energético fue la cámara climática (8.250 MWh). En el caso particular del proceso de obtención del activador alternativo, la parrilla eléctrica empleada en el tratamiento químico de los RIV con NaOH fue el equipo de mayor consumo energético (1.268 MWh), después de la cámara de curado. Estos valores indicaron que los puntos de mejora en el proceso de obtención de los CAA-AA para la mitigación de las emisiones de CO₂ eg a la atmósfera son el proceso de precurado y la obtención del mismo activador. Utilizar una cámara de curado y una parrilla de calentamiento de mayor capacidad con menor consumo de energía eléctrica (modernización tecnológica) podría ser una medida de mitigación para reducir su impacto ambiental, así como la implementación del uso cámaras de curado solares es otra medida de mitigación que podría implementarse. El consumo energético derivado del transporte de las CVs es otra etapa del proceso que contribuye al total del consumo de la energía con 1.103 MWh.

De acuerdo con el Alcance 2, el CPO fue el de mayor consumo energético derivado de la obtención de las materias primas para su fabricación. En el caso de los CAA-





AA y CAA-AC, se observa que su consumo energético es significativamente menor, sobre todo en los CAA-AA. Lo que demuestra que, a partir de la disolución obtenida de los RIV es posible disminuir el consumo energético proveniente la fabricación del Na₂SiO₃ y que es posible disminuir la dependencia del uso de los activadores comerciales en la obtención de CAAs, sobre todo de la utilización del Na₂SiO₃.

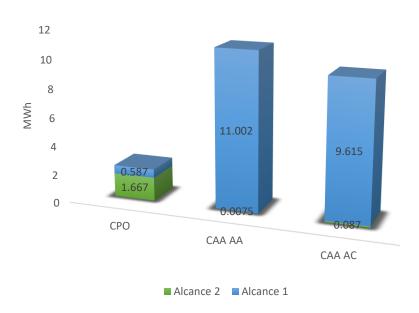
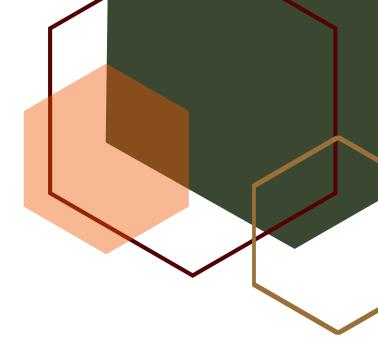


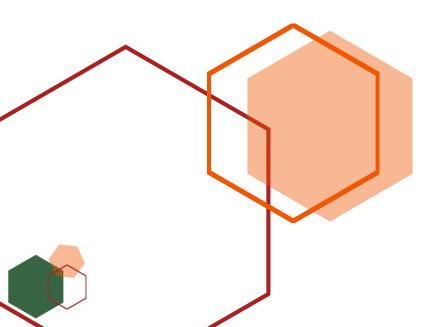
Figura 48. Consumo energético (MWh) en la fabricación de cilindros de CPO, CAA-AA y CAA-AC

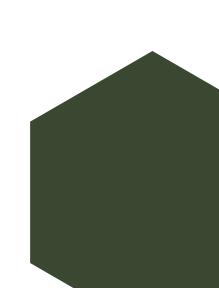


Capítulo 4

Conclusiones

En este capítulo se presentan las conclusiones extraídas en el presente estudio, así como las recomendaciones y futuras líneas de investigación.









En el presente trabajo se evaluó la viabilidad del uso de los residuos industriales de vidrio en la obtención de un activador alcalino alternativo. Se determinó que los RIV obtenidos de la manufactura de envases y botellas son un sustituto viable del silicato de sodio comercial conocido como waterglass, que es comúnmente utilizado en la preparación de cementos álcali activados de cenizas volantes.

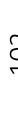
- La caracterización fisicoquímica de los residuos industriales de vidrio determinó que su naturaleza amorfa y composición química basada en óxido de silicio (71-72%), oxido de sodio (14-15%) y óxido de calcio (9-10%) los hacen candidatos potenciales como fuente de SiO₂ soluble.
- El tamaño de partícula, la temperatura y el tiempo son factores estadísticamente significativos sobre la solubilidad de SiO₂ de los RIV. El tamaño de partícula es el factor con mayor significancia estadística. Al disminuir el tamaño de partícula de 75 a 38 μm se incrementa la solubilidad de SiO₂, debido a una mayor área superficial, lo que mejora el contacto entre la disolución de NaOH y los RIV. El incremento de la temperatura de 75 a 95 °C y el tiempo de contacto de 4 a 6 horas favorece la solubilidad de SiO₂.
- El análisis estadístico de los resultados indicó que el tipo de vidrio no tiene un efecto significo en la solubilidad del SiO₂, mientras que los resultados obtenidos por ICP demostraron un incremento de hasta el 14.70% en la solubilidad de SiO₂ con la mezcla de los RIV.
- El análisis estadístico confirmó que las condiciones que maximizan la solubilidad de SiO₂ de los residuos industriales de vidrio son: un tamaño de partícula ≤ 38 µm, un tiempo de contacto de 6 h y una temperatura de 95 °C.
- Lo resultados confirmaron que la disolución alcalina obtenida por tratamiento químico de los RIV con NaOH (Ms= SiO₂/Na₂O de 0.16) es un activador alcalino adecuado en la preparación de CAA de cenizas volantes con resistencias a la compresión de 31.65 MPa en 7 días y 53.88 MPa a 14 días.
- Los CAAs obtenidos por la activación alcalina de las CVs con la disolución alternativa mostraron una resistencia a la compresión (31.7 MPa a 7 días y 53.7 a 14 días) igual e incluso superior a la resistencia obtenida con activadores comerciales: NaOH (16.9 MPa a 7 días y 22.3 MPa a 14 días) y con Na₂SiO₃/NaOH (30.1 MPa a 7 días y 35.7 MPa a 14 días), respectivamente.
- Más allá de los límites de este estudio, el presente trabajo ofrece una primera aproximación cuantitativa de las emisiones de CO₂ generadas y del consumo energético requerido en cada etapa del proceso de fabricación de los CAAs, particularmente en el que se emplea un activador alcalino alternativo obtenido a





partir de residuos industriales de vidrio. La estimación de las emisiones permitió identificar el tipo de fuente de emisión directa e indirecta, de tal forma que, para las emisiones directas la fuente principal corresponde al proceso de precurado, y dentro de las emisiones indirectas, las derivadas principalmente a la fabricación de NaOH. El ACV es sin duda una herramienta poderosa, que no solo permite la determinación del impacto ambiental que, aunque conlleva un valor particular de incertidumbre dependiendo de la calidad de los datos proporcionados, ofrece información valiosa para identificar aquellas etapas del proceso de fabricación de los CAAs en los que se generan mayores impactos en el ambiente, así como identificar las etapas que se podrían optimizar y las acciones que podrían implementarse en la mitigación del impacto generado en el proceso de elaboración del activador alcalino alternativo y la fabricación de los cilindros de CAA.







Recomendaciones

Debido a los alcances del presente trabajo, se presentan las recomendaciones y las futuras líneas de investigación que se podrían realizar tomando como base los resultados obtenidos y la experiencia adquirida en el desarrollo del presente documento:

- Utilizar un tiempo de contacto de 4 h, una temperatura de 75 °C y un tamaño de partícula de 38 µm para el tratamiento químico de la mezcla de RIV con NaOH ofrece varias ventajas, como son un menor costo y consumo de energía, además de que no requiere de una clasificación previa por color.
- Los datos utilizados para el inventario fueron extraídos de un número de fuentes limitadas, por lo que se recomienda una amplia revisión y la comparación de los datos del inventario con datos reales en los que se utilicen las tecnologías y equipos mencionados.
- Determinar la posibilidad de reutilización de residuos industriales de vidrios después del tratamiento químico alcalino con hidróxido de sodio, como agregados finos en la elaboración de materiales álcali activados como concretos, morteros, bloques de pavimento, entre otros.
- La diferente naturaleza de las disoluciones obtenidas de los residuos industriales de vidrio requiere de su caracterización estructural para determinar el grado de polimerización de las especies química presentes.
- La caracterización de los cementos álcali activados por diferentes técnicas analíticas (DRX, RMN, MEB, FTIR-ATR) proporcionará información sobre la microestructura, la composición química del gel formado y la determinación el grado de reacción de las CVs. Lo anterior, permitirá compararlos con los obtenidos a partir de activadores comerciales.





Anexos

Anexo A. Espectroscopia ultravioleta-Vis

Para determinar la especie cromófora que determina el color del vidrio, se realizó el análisis UV-Vis, empleando un espectrofotómetro Cary 5000 (Varian, 175 a 3300 nm) con detector InGaAs de alto rendimiento. Se realizó un barrido de 200 a 800 nm utilizando un soporte para muestras sólidas.

En la Figura A1 se presentan los espectros de absorción UV-Vis de cada uno de los RIV. Los espectros muestran diferencias importantes para cada vidrio. El espectro de absorción visible del RIV color verde presentó una banda ancha e intensa 370-440 nm, donde se superponen varias bandas. El tono verde olivo se debe principalmente a presencia de iones Fe³+ /Fe²+, identificados por las bandas de absorción características en 420 y 440 nm, mientras que el Cr⁶+ presenta una banda cercana a los 447 nm [84]. En el caso del RIV azul se observan cuatro bandas localizadas en 538, 592, 665 y 773 nm, las tres primeras se atribuyen a la presencia de Co²+ y la banda cercana a 800 nm se asocia a la presencia de Cu²+, los cuales son los responsables del intenso color azul [69]. En el caso particular del RIV rústico, también es posible observar las bandas de absorción del par Fe³+/Fe²+, las cuales son muy débiles. La presencia de óxidos de hierro se debe a las impurezas de la arena de sílice utilizada para elaboración (Figura A2). La asignación de los cromóforos mediante espectrometría visible es consistente con los resultados obtenidos por FRX.





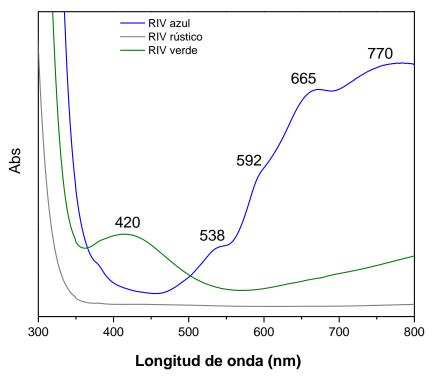


Figura A1. Espectros de absorción UV-Vis de los fragmentos de los Residuos industriales de vidrio.

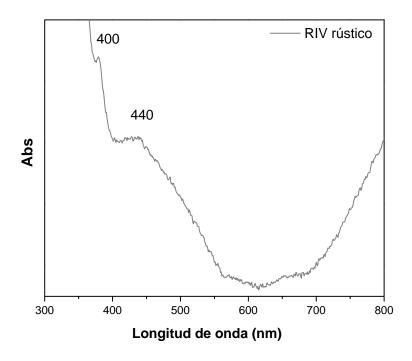


Figura A2. Espectros de absorción UV-Vis de los RIV rústicos.





Anexo B. Cálculos en la producción de cilindros de pasta de CPO.

A continuación, se presentan cada uno de los cálculos realizados para la fabricación de un Mg de cilindros de pasta de CPO (2.35 x 4.70 cm):

- **1.-** Los datos de las emisiones del CO₂ derivados de la fabricación del cemento fueron obtenidos del artículo Alkali activated slag cements using waste glass as alternative activators. Rheological behaviour. En el artículo se menciona que en la producción de un Mg de cemento se generan 0.9 Mg de CO₂, de los cuales el 33% provienen de la quema de combustóleo (63 kg) y el 66% del proceso de calcinación [6].
- **2.-** Para el transporte de materia prima se tomaron en cuenta las siguientes consideraciones:
 - El CPO fue transportado desde la planta Cemento Barrientos, Estado de México (36 km de distancia).
 - Se consideró el uso de un camión de carga de 4 cilindros con capacidad de carga de 1.5 Mg, con gasto de combustible entre 12 a 17 km/L (valor promedio), utilizados comúnmente en el transporte de este tipo de materiales.
- **3.-** Cálculo de emisiones de CO₂ asociadas con el transporte de cemento, así como la energía generada y el combustible empleado:

$$Combustible \ empleado = 72 \ km \ \left(\frac{1 \ L}{14.5 \ km}\right) = 4.966 \ L$$

$$E_{CO_2(IPCC)} = 4.966 \ L \ \left(\frac{1 \ bl}{158.987 \ L}\right) \left(\frac{6.429 \ MJ}{bl}\right) \left(\frac{6.93 x 10^{-5} \ Mg}{MJ}\right) = 1.392 x 10^{-5} Mg_{CO_2}$$

*Energía de la gasolina: 0.0122 MWh/kg

*Densidad: 0.680 kg/L

$$GB = 4.966 L \left(\frac{0.680 kg}{1 L} \right) \left(\frac{0.0122 MWh}{1 kg} \right) = 0.041 MWh$$





- **4.-** Para el transporte del agua utilizada en el proceso de mezclado se tomaron en cuenta las siguientes consideraciones:
 - El agua fue transportada desde la alcaldía Benito Juárez hasta el Instituto de ingeniería, UNAM. (14.3 km de distancia).
 - Se consideró su transporte en un vehículo 4 cilindros con capacidad de 10.1 km/L aproximadamente.
- **5.-** Cálculo de emisiones de CO₂ asociadas con el transporte de agua, así como la energía generada:

Combustible empleado = 28.6 km
$$\left(\frac{1 L}{10.1 \text{ km}}\right)$$
 = 2.832 L

$$E_{CO_2(IPCC)} = 2.832 L \left(\frac{1 bl}{158.987 L} \right) \left(\frac{6.429 MJ}{bl} \right) \left(\frac{6.93x10^{-5}Mg}{MJ} \right) = 7.936x10^{-6} Mg_{CO_2}$$

*Energía de la gasolina: 0.0122 MWh/kg

*Densidad: 0.680 kg/L

$$GB = 2.832 L \left(\frac{0.680 kg}{1 L}\right) \left(\frac{0.0122 MWh}{1 kg}\right) = 0.020 MWh$$

- **6.-** Para el cálculo del mezclado se tomaron en cuenta las siguientes consideraciones:
 - Molino de 0.37 kW.
 - Capacidad máxima de carga de 5 kg
 - Masa total de la mezcla de CPO = 1,000 kg
 - Tiempo de mezclado de 8 min.

No. de mezclas =
$$\left(\frac{1,000 \text{ kg}}{5 \text{ kg}}\right)$$
 = 200 mezclas

Tiempo total de mezcla = 200 m x 8 min = 1,600 min $\left(\frac{1h}{60 \text{ min}}\right)$ = 26.667 h

 $Energia\ empleada = 0.37\ kW\ x\ 26.667\ h = 9.867\ kWh$





- De acuerdo con datos del CENACE, la energía suministrada a la CDMX se debe principalmente a la tecnología de centrales de turbo gas, la cual utiliza como combustible el gas natural. Lo anterior, fue considerado para los cálculos del alcance 1 [100].
- **7.-** Para la determinación de las emisiones de CO₂ y energía consumida en el mezclado, se consideró:

$$9.867 \, kWh \left(\frac{1 \, J}{2.778 \, x \, 10^{-7} \, kWh}\right) \left(\frac{1 \, MJ}{1,000,000 \, J}\right) = 35.518 \, MJ$$

$$E_{CO_2(IPCC)} = 35.518 \, MJ \left(\frac{5.61 x \, 10^{-5} Mg}{MJ}\right) = 1.993 x \, 10^{-3} Mg_{CO_2}$$

$$GB = 9.867 \, kWh \left(\frac{0.001 \, MWh}{1 \, kWh}\right) = 9.867 x \, 10^{-3} \, MWh$$

- **8.-** En las emisiones de CO₂ en el proceso de moldeado y vibrado se consideró lo siguiente:
 - Mesa vibradora de 500 x 500 mm ZDP-2530 de 0.5 kW
 - Capacidad de carga de 5 kg
 - Tiempos de vibración de 1 min
 - Peso del molde + mezcla = 33.333 g.

Total de cilindros =
$$\frac{1,000 \text{ kg}}{0.033 \text{ kg}}$$
 = 30,000 cilindros

*En un ciclo, se pueden elaborar 50 cilindros.

$$Total\ de\ ciclos = \frac{30,000\ cilindros}{50\ cilindros} = 600\ ciclos$$

Tiempo total de vibración =
$$(600 \ ciclos)(1 \ min) \left(\frac{1h}{60 \ min}\right) = 10 \ h$$





9.- El cálculo para la energía consumida y las emisiones de CO₂ durante la elaboración de los cilindros y su posterior vibrado se determinó a partir de:

$$Energia\ empleada = 0.5\ kW\ x\ 10\ h = 5\ kWh$$

$$5\ kWh\left(\frac{1\ J}{2.778\ x10^{-7}kWh}\right)\left(\frac{1\ MJ}{1,000,000\ J}\right) = 18.000\ MJ$$

$$E_{CO_2(IPCC)} = 18.00\ MJ\ \left(\frac{5.61x10^{-5}Mg}{MJ}\right) = 0.001\ Mg_{CO_2}$$

$$GB = 5\ kWh\ \left(\frac{0.001\ MWh}{1\ kWh}\right) = 0.005\ MWh$$

- **10.-** Para el proceso de curado se realizaron las siguientes consideraciones (Condiciones constantes de 22±3 °C y 98% HR (humedad relativa)):
 - Calentador de depósito para gas LP de 40 L y 3 kW.
 - Humedad con aspersor conectado a compresor y temporizador.
 - Aspersor encendido cada 10 min durante 3 minutos, por lo tanto, en 24 horas está activa por 332.308 minutos.
 - Bomba de aspersor de 2.24 kW.
 - 14 días de curado.

$$Tiempo\ de\ bomba\ encendida = 14\ días\ \bigg(\frac{24\ h}{1\ día}\bigg)\bigg(\frac{332.308\ min}{24\ h}\bigg)\bigg(\frac{1\ h}{60\ min}\bigg) = 77.539\ h$$

11.- La energía consumida y las emisiones de CO₂ asociadas al funcionamiento del a) aspersor que genera la humedad y b) el calentador de agua:

a)

Energía empleada = 2.24 kW x 77.539 h = 173.687 kWh
$$173.687 \, kWh \left(\frac{1 \, J}{2.778 \, x 10^{-7} kWh} \right) \left(\frac{1 \, MJ}{1,000,000 \, J} \right) = 625.225 \, MJ$$

$$E_{CO_2(IPCC)} = 625.225 \, MJ \left(\frac{5.61 x 10^{-5} Mg}{MJ} \right) = 0.035 \, Mg_{CO_2}$$

$$GB = 173.687 \, kWh \left(\frac{0.001 \, MWh}{1 \, kWh} \right) = 0.174 \, MWh$$





b) Se consideró que el calentador de agua se prende 3 veces (durante 12 minutos cada vez que lo hace) en 2 horas de acuerdo con su capacidad.

Veces que se enciende el boiler = 14 días
$$\left(\frac{24h}{1dia}\right)\left(\frac{3 \ veces}{2h}\right)$$
 = 504 veces
Horas encendido el boiler = 504 veces $\left(\frac{12 \ min}{1 \ veces}\right)\left(\frac{1 \ h}{60 \ min}\right)$ = 100.800 h

Energía empleada =
$$3 kW x 100.800 h = 302.400 kWh$$

$$302.400 kWh \left(\frac{1 J}{2.778 x 10^{-7} kWh}\right) \left(\frac{1 MJ}{1,000,000 J}\right) = 1,088.553 MJ$$

$$E_{CO_2(IPCC)} = 1,088.553 MJ \left(\frac{5.61 x 10^{-5} Mg}{MJ}\right) = 0.061 Mg_{CO_2}$$

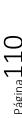
$$GB = 302.4 kWh \left(\frac{0.001 MWh}{1 kWh}\right) = 0.302 MWh$$

13.- Por último, se suman los valores obtenidos de la energía consumida y las emisiones de CO₂ en la etapa de curado.

$$E_{CO_2(IPCC)} = (0.035 + 0.061) Mg_{CO_2} = 0.096 Mg_{CO_2}$$

 $GB = (0.174 + 0.302)MWh = 0.476 MWh$







Anexo C. Cálculos en la producción de cilindros de pasta de CAA de CV utilizando un activador alternativo.

En este anexo se presentan los cálculos realizados para determinar la cantidad de energía y las emisiones de CO₂ asociadas a cada una de las etapas para la producción de cilindros de pasta de CAA de CV con el activador alcalino alternativo, considerando: el transporte de las materias primas (CV, RIV, NaOH y agua destilada), tamizado de las materias primas, proceso de mezclado de las CVs con el activador alternativo, el moldeado y vibrado, precurado y curado.

Los cálculos realizados se llevaron a cabo considerando la preparación de un Mg de pasta de CAA de CV con el activador alternativo.

1.- Para la determinación de la cantidad de CO₂ producido por el transporte de la CV al laboratorio de Ingeniería Ambiental se tomó en cuenta que la distancia en carretera entre el Instituto de Ingeniería UNAM y la planta de CFE es de 613 km y la utilización de un vehículo de 4 cilindros (camioneta Toyota Hilux).

$$Combustible \ empleado = 1,226 \ km \ \left(\frac{1 \ L}{10.1 \ km}\right) = 121.386 \ L$$

$$E_{CO_2(IPCC)} = 121.386 \ L \ \left(\frac{1 \ bl}{158.987 \ L}\right) \left(\frac{6.429 \ MJ}{bl}\right) \left(\frac{6.93 x 10^{-5} Mg}{MJ}\right) = 3.402 x 10^{-4} Mg_{CO_2}$$

$$GB = 121.386 \ L \ \left(\frac{0.680 \ kg}{1 \ L}\right) \left(\frac{0.0122 \ MWh}{1 \ kg}\right) = 1.007 \ MWh$$

2.- El proceso de tamizado para 1 Mg de CV se realizó en un tamizador Ro-Tap de 0.173 kW de capacidad de 2 kg. Para tamizar una cantidad de 1.5 kg de CV durante una hora se tomaron en cuenta las características físicas de la CV, debido a que es un polvo muy fino y tiende a aglomerarse; por lo tanto, se divide la cantidad de CV en seis partes, cada una de las partes es tamizadas por 10 minutos hasta cumplir 1 hora.

$$No.\,de\,Tamizaciones = \frac{1200\,kg}{1.5\,kg} = 800\,tamizados$$

$$Tiempo\,\,de\,\,tamizado = 1\,h\,x\,800\,\,tamizados = 800\,h$$

$$Energía\,\,empleada = 0.173\,kW\,\,x\,800\,h = 138.4\,kWh$$

$$\left(\frac{1\,J}{2.778\,x10^{-7}kWh}\right) \left(\frac{1\,MJ}{1,000,000\,J}\right) = 498.20\,MJ$$





$$E_{CO_2(IPCC)} = 498.20 \, MJ \left(\frac{5.61 \times 10^{-5} Mg}{MJ} \right) = 0.028 \, Mg_{CO_2}$$

$$GB = 138.20 \, kWh \left(\frac{0.001 \, MWh}{1 \, kWh} \right) = 0.138 \, MWh$$

3.- La siguiente etapa fue la recolección de los RIV desde Grupo Pavisa (Naucalpan, Edo. de México) hasta CU, Instituto de Ingeniería UNAM (22 km). Se consideró el uso de camioneta Toyota Hilux de 4 cilindros para calcular la energía y las emisiones de CO₂ generadas en esta etapa:

$$Combustible \ empleado = 44 \ km \ \left(\frac{1 \ L}{10.1 \ km}\right) = 4.356 \ L$$

$$E_{CO_2(IPCC)} = 4.356 \ L \ \left(\frac{1 \ bl}{158.987 \ L}\right) \left(\frac{5.542 \ MJ}{bl}\right) \left(\frac{6.93 x 10^{-5} Mg}{MJ}\right) = 1.051 x 10^{-5} Mg_{CO_2}$$

$$GB = \ 4.356 \ L \ \left(\frac{0.680 \ kg}{1 \ L}\right) \left(\frac{0.0122 \ MWh}{1 \ kg}\right) = 0.036 \ MWh$$

4.- Con los RIV en las instalaciones del Instituto de Ingeniería, en la siguiente etapa se realizaron tres procesos: trituración, tamizado y tratamiento químico; a continuación, se presentan los cálculos de las emisiones de CO₂ y la energía consumida para cada uno de estos procesos.

Para la realización de los cálculos asociados a la trituración, se consideró lo siguiente:

- Molino de 0.16 kW, 200-240 V y 0.8 A.
- Capacidad máxima de carga de 2 kg.
- Masa total del RIV = 36.4 kg.
- Tiempo de triturado de 4 h.
- Numero de ciclos de trituración= 18.

$$\begin{split} \textit{Tiempo total de trituración} &= 18\ ciclos\ x\ 4\ \text{h} = 72\ h \\ &\quad \textit{Energía empleada} = 0.16\ kW\ x\ 72\ h = 11.52\ kWh \\ &\quad 11.52\ kWh \left(\frac{1\ J}{2.778\ x10^{-7}kWh}\right) \left(\frac{1\ MJ}{1,000,000\ J}\right) = 41.470\ MJ \\ &\quad E_{CO_2(IPCC)} = 41.47\ MJ\ \left(\frac{5.61x10^{-5}Mg}{MJ}\right) = 2.330x10^{-3}Mg_{CO_2} \end{split}$$





$$GB = 11.52 \, kWh \, \left(\frac{0.001 \, MWh}{1 \, kWh}\right) = 1.152 x 10^{-2} \, MWh$$

5.- El tamizado de los RIV se realizó en un equipo Ro-Tap, durante una hora para una cantidad de 0.73 kg de RIV (mismo procedimiento que el punto 2).

$$Tamizadas = \frac{36.4 \ kg}{0.73 \ kg} = 49.86 = 50 \ tamizadas$$

$$Tiempo \ de \ tamizado = 1 \ h \ x \ 50 \ moliendas = 50 \ h$$

$$Energía \ empleada = 0.173 \ kW \ x \ 50 \ h = 8.65 \ kWh$$

$$8.65 \ kWh \left(\frac{1 \ J}{2.778 \ x \ 10^{-7} \ kWh}\right) \left(\frac{1 \ MJ}{1,000,000 \ J}\right) = 31.14 \ MJ$$

$$E_{CO_2(IPCC)} = 31.14 \ MJ \left(\frac{5.61 x \ 10^{-5} Mg}{MJ}\right) = 1.700 x \ 10^{-3} \ Mg_{CO_2}$$

$$GB = 8.65 \ kWh \left(\frac{0.001 \ MWh}{1 \ kWh}\right) = 8.650 x \ 10^{-3} \ MWh$$

- **6.-** Para la obtención del activador alternativo se hicieron las siguientes consideraciones:
 - El tratamiento químico de los RIV (NaOH) se llevó a cabo por 6 h a 95 °C.
 - Parrilla de calentamiento D0320. 120 V, 0.695 kW y capacidad de agitación de 5 L.
 - Matraz Erlenmeyer de 1000 mL.
 - 304 tratamientos químicos se realizaron para la obtención de 243 L del activador alternativo.

Los cálculos para esta etapa son los siguientes:

Tiempo total de reacción = 304 reacciones
$$x$$
 6 h = 1824 h
Energía empleada = 0.695 kW x 1824 h = 1267.68 kWh
1267.68 kWh $\left(\frac{1 J}{2.778 \, x 10^{-7} \, kWh}\right) \left(\frac{1 \, MJ}{1,000,000 \, J}\right)$ = 4,563.28 MJ
 $E_{CO_2(IPCC)}$ = 4,563.28 MJ $\left(\frac{5.61 x 10^{-5} Mg}{MJ}\right)$ = 0.256 Mg_{CO_2}
 GB = 1267.68 kWh $\left(\frac{0.001 \, MWh}{1 \, kWh}\right)$ = 1.268 MWh





- **7.-** En la etapa anterior se utilizó NaOH por lo que, en el cálculo de las emisiones de CO₂ generadas en la fabricación del NaOH se consideró que 1 kg de NaOH genera 1.950 kg de CO₂ y se consumen 75 Wh/kg [12].
 - NaOH 10M → 41.2465g de NaOH

$$\begin{split} NaOH &= 243 \ L \ activador \left(\frac{0.0412 \ kg \ NaOH}{0.1 \ L \ activador} \right) = 100.12 \ kg \ NaOH \\ E_{CO_2(IPCC)} &= 100.12 \ Kg \ NaOH \ \left(\frac{1.950 \ kg \ CO_2}{1 \ kg \ NaOH} \right) \left(\frac{1.0 \ Mg_{CO_2}}{1,000 \ kg \ CO_2} \right) = \ 0.195 \ Mg_{CO_2} \\ GB &= 100.12 \ kg \ NaOH \ \left(\frac{75 \ Wh}{1 \ kg \ NaOH} \right) \left(\frac{1x10^{-6} \ MWh}{1 \ Wh} \right) = 7.509x10^{-3} \ MWh \end{split}$$

8.- Para su transportación (almacén proveedor-CU) se consideraron 22 km y el uso de camioneta Toyota Hilux de 4 cilindros.

$$\begin{split} Combustible \ empleado &= 44 \ km \ \left(\frac{1 \ L}{10.1 \ km}\right) = 4.356 \ L \\ E_{CO_2(IPCC)} &= 4.356 \ L \ \left(\frac{1 \ bl}{158.987 \ L}\right) \left(\frac{5.542 \ MJ}{bl}\right) \left(\frac{6.93 x 10^{-5} Mg}{MJ}\right) = 1.052 x 10^{-5} Mg_{CO_2} \\ GB &= 4.356 \ L \ \left(\frac{0.680 \ kg}{1 \ L}\right) \left(\frac{0.0122 \ MWh}{1 \ kg}\right) = 0.036 \ MWh \end{split}$$

9.- El agua destilada es una materia prima importante en la preparación de las pastas y para la obtención del activador alternativo. A continuación, se presenta el cálculo de emisiones de CO₂ asociadas con la transportación del agua destilada, así como la energía generada. Se consideró que el agua fue transportada desde la alcaldía Benito Juárez hasta el Instituto de ingeniería, UNAM. (14.3 km de distancia) y su transportación se realizó en una camioneta Toyota Hilux 4 cilindros con capacidad de 10.1 km/L aproximadamente.

$$Combustible \ empleado = 28.6 \ km \ \left(\frac{1 \ L}{10.1 \ km}\right) = 2.832 \ L$$

$$E_{CO_2(IPCC)} = 2.832 \ L \ \left(\frac{1 \ bl}{158.987 \ L}\right) \left(\frac{6.429 \ MJ}{bl}\right) \left(\frac{6.92 x 10^{-5} Mg}{MJ}\right) = 7.925 x 10^{-6} Mg_{CO_2}$$

*Energía de la gasolina: 0.0122 MWh/kg

*Densidad: 0.680 kg/L





$$GB = 2.832 L \left(\frac{0.680 kg}{1L}\right) \left(\frac{0.0122 MWh}{1 kg}\right) = 0.024 MWh$$

- **10.-** En el proceso de mezclado de la CV con el activador alternativo se consideraron las siguientes especificaciones para el uso de los equipos y la obtención de la pasta para el moldeado:
 - Molino de 0.37 kW.
 - Capacidad máxima de carga de 5 kg
 - Masa total de la mezcla de CV = 1,000 kg
 - Tiempo de mezclado de 8 min.

No. de mezclas =
$$\left(\frac{1,000 \text{ kg}}{4 \text{ kg}}\right)$$
 = 250 mezclas

Tiempo total de mezcla = 250 mezclas x 8 min = 2,000 min $\left(\frac{1h}{60\text{min}}\right)$ = 33.33 hEnergía empleada = 0.37 kW x 33.33 h = 12.33 kWh

11.- Para la determinación de las emisiones de CO₂ y energía consumida en el proceso de mezclado:

$$12.33 \, kWh \left(\frac{1 \, J}{2.778 \, x 10^{-7} kWh}\right) \left(\frac{1 \, MJ}{1,000,000 \, J}\right) = 44.39 \, MJ$$

$$E_{CO_2(IPCC)} = 44.39 \, MJ \left(\frac{5.61 x 10^{-5} Mg}{MJ}\right) = 2.500 x 10^{-3} Mg_{CO_2}$$

$$GB = 12.33 \, kWh \left(\frac{0.001 \, MWh}{1 \, kWh}\right) = 1.233 x 10^{-2} \, MWh$$

- **12.-** Para las emisiones de CO₂ en el proceso de moldeado y vibrado se consideró lo siguiente:
 - Mesa vibradora de 500 x 500 mm ZDP-2530 de 0.5 kW
 - Capacidad de carga de 10 kg
 - Tiempos de vibración de 8 min

Total de cilindros =
$$\frac{1,000 \text{ kg}}{0.0333 \text{ kg}}$$
 = 30,030 cilindros





*En un ciclo, se pueden moldear y vibrar 40 cilindros.

$$Total\ de\ ciclos = \frac{30,030\ cilindros}{40\ cilindros} = 751\ ciclos$$

Tiempo total de vibración =
$$(751 \ ciclos)(1 \ min)\left(\frac{1 \ h}{60 \ min}\right) = 12.52 \ h$$

13.- El cálculo para la energía consumida y las emisiones de CO₂ durante su moldeado y vibrado se determinó a partir de:

$$\begin{split} Energia\ empleada &= 0.5\ kW\ x\ 12.52\ h = 6.260\ kWh \\ 6.26\ kWh \left(\frac{1\ J}{2.778\ x10^{-7}kWh}\right) \left(\frac{1\ MJ}{1,000,000\ J}\right) = 22.530\ MJ \\ E_{CO_2(IPCC)} &= 22.56\ MJ \left(\frac{5.61x10^{-5}Mg}{MJ}\right) = 0.001\ Mg_{CO_2} \\ GB &= 6.26\ kWh \left(\frac{0.001\ MWh}{1\ kWh}\right) = 0.006\ MWh \end{split}$$

- **14.-** Con la obtención de los especímenes de CAA, se calculó la energía consumida y las emisiones de CO₂ de los siguientes procesos: 1) precurado y 2) curado, para el primer proceso se consideró lo siguiente:
 - 20 horas de precurado a 80 °C con una HR del 99%
 - Se utilizó una Cámara climática HINOTEK LHS-100CH.
 - Fuente de alimentación 110-120 V.
 - Potencia de entrada de 1.65 kW.
 - Se pueden colocar dentro de la cámara de precurado 120 muestras a la vez.

No. de ciclos en el que se utiliza la cámara = $\frac{30,030 \text{ cilindros totales}}{120 \text{ cilindros}} = 250 \text{ veces}$





15.- La energía consumida y las emisiones de CO₂ asociadas al proceso de precurado son:

Energía empleada = 1.65 kW x 20 h x 250 veces = 8,250 kWh
$$(3J \frac{1J}{2.778 \times 10^{-7} kWh}) (\frac{1 MJ}{1,000,000 J}) = 29,697.62 MJ$$

$$E_{CO_2(IPCC)} = 29,697.62 MJ \left(\frac{5.61 \times 10^{-5} Mg}{MJ}\right) = 1.666 Mg_{CO_2}$$

$$GB = 8,250 kWh \left(\frac{0.001 MWh}{1 kWh}\right) = 8.250 MWh$$

- **16.-** Finalmente, para el proceso curado se tomaron en cuenta las siguientes consideraciones:
 - Calentador de depósito para gas LP de 40 L y 3 kW.
 - Humedad con aspersor conectado a compresor y temporizador.
 - Aspersor encendido cada 10 minutos durante 3 minutos, por lo tanto, en 24 horas se activa por 331.2 minutos.
 - Bomba de aspersor de 2.24 kW.
 - 14 días de curado a 22±3 °C y HR del 98%.

Tiempo de bomba encendida = 14 días
$$\left(\frac{24 \text{ h}}{1 \text{ día}}\right) \left(\frac{331.2 \text{ min}}{24 \text{ h}}\right) \left(\frac{1 \text{ h}}{60 \text{ min}}\right)$$
 = 77.28 h

17.- La energía consumida y las emisiones de CO₂ asociadas al funcionamiento del aspersor que genera la humedad se obtuvieron a partir de:

$$Energia\ empleada = 2.24\ kW\ x\ 77.28\ h = 173.11\ kWh$$

$$173.11\ kWh\left(\frac{1\ J}{2.778\ x10^{-7}kWh}\right)\left(\frac{1\ MJ}{1,000,000\ J}\right) = 623.14\ MJ$$

$$E_{CO_2(IPCC)} = 623.14\ MJ\left(\frac{5.61x10^{-5}Mg}{MJ}\right) = 0.035\ Mg_{CO_2}$$

$$GB = 173.11\ kWh\left(\frac{0.001\ MWh}{1\ kWh}\right) = 0.173\ MWh$$





18.- La energía consumida y las emisiones de CO₂ asociadas al funcionamiento del calentador de agua se calcularon de la siguiente manera:

**Se consideró que el calentador se prende 3 veces (durante 12 minutos cada vez que lo hace) en 2 horas de acuerdo con su capacidad.

Veces que se enciende el boiler = 14 días
$$\left(\frac{24h}{1dia}\right)\left(\frac{3 \text{ veces}}{2h}\right)$$
 = 504 veces
Horas encendido = 504 veces $\left(\frac{12 \text{ min}}{1 \text{ veces}}\right)\left(\frac{1 \text{ h}}{60 \text{ min}}\right)$ = 100.800 h

$$Energia\ empleada = 3\ kW\ x\ 100.800\ h = 302.400\ kWh$$

$$302.400\ kWh\left(\frac{1\ J}{2.778\ x10^{-7}kWh}\right)\left(\frac{1\ MJ}{1,000,000\ J}\right) = 1,088.553\ MJ$$

$$E_{CO_2(IPCC)} = 1,088.553\ MJ\ \left(\frac{5.61x10^{-5}Mg}{MJ}\right) = 0.061\ Mg_{CO_2}$$

$$GB = 302.4\ kWh\ \left(\frac{0.001\ MWh}{1\ kWh}\right) = 0.302\ MWh$$

19.- Por último, se suman los valores obtenidos de la energía consumida y las emisiones de CO₂ en la etapa de curado.

$$E_{CO_2(IPCC)} = (0.035 + 0.061) Mg_{CO_2} = 0.096 Mg_{CO_2}$$

 $GB = (0.174 + 0.302)MWh = 0.476$





Anexo D. Cálculos adicionales en la producción de cilindros de pasta de CAA de CV utilizando un activador comercial.

Los cálculos de la cantidad de energía consumida y las emisiones de CO₂ para la preparación de cilindros de pasta de CAA de CV con el activador comercial se realizaron siguiendo el mismo procedimiento descrito para los cilindros de CAA obtenidos de la activación de CV con la disolución alternativa (Ms= 0.16).

Adicionalmente, se llevó a cabo el cálculo de las emisiones de CO₂ y la energía consumida en la fabricación del Na₂SiO₃ y NaOH.

1.- Para determinar la cantidad de emisiones de CO₂ en la fabricación de Na₂SiO₃ se realizó el siguiente cálculo considerando que 1 kg de Na₂SiO₃ genera 1.514 kg de CO₂ y que en la generación de 56.632 kg de silicato se consumen 0.207 MWh [61].

$$E_{CO_2(IPCC)} = 56.632 \, kg \, Na_2 SiO_3 \, \left(\frac{1.514 \, kg \, CO_2}{1 \, kg \, Na_2 SiO_3}\right) \left(\frac{1 \, Mg}{1.000 \, kg}\right) = 0.086 \, Mg_{CO_2}$$

$$GB = 56.632 \ kg \ Na_2SiO_3 \left(\frac{0.207 \ MWh}{151 \ kg \ Na_2SiO_3}\right) = 0.078 \ MWh$$

2.- Para estimar la cantidad de emisiones de CO₂ en la fabricación de NaOH se realizó el siguiente cálculo considerando que, 1 kg de NaOH genera 1.95 kg de CO₂ y que se consumen 75 Wh/kg [6] [12].

$$E_{CO_2(IPCC)} = \ 118.537 \ kg \ NaOH \ \Big(\frac{1.950 \ kg \ CO_2}{kg \ NaOH}\Big) \Big(\frac{0.001 \ Mg}{1 \ kg}\Big) = \ 0.231 \ Mg_{CO_2}$$

$$GB = 118.537 \ kg \ NaOH \ \left(\frac{75 \ Wh}{1 \ kg \ NaOH}\right) \left(\frac{1x10^{-6} \ MWh}{1 \ Wh}\right) = 8.890x10^{-3} \ MWh$$





Referencias

- [1] M. Rendón Belmonte, A. Fernández Jiménez, Á. Palomo Sánchez, M. Martínez Madrid, A. Torres Acosta, and J. T. Pérez Quiroz, "Desarrollo de nuevos cementos: 'Cementos alcalinos y cementos híbridos,'" pp. 1–88, 2015.
- [2] F. Puertas and M. Torres-Carrasco, "Use of glass waste as an activator in the preparation of alkali-activated slag. Mechanical strength and paste characterisation," *Cem. Concr. Res.*, vol. 57, pp. 95–104, 2014.
- [3] RAE. (2021) Cemento, [Online] Disponible en https://dle.rae.es/cemento.
- [4] M. Torres-Carrasco, C. Rodríguez-Puertas, M. Del Mar Alonso, and F. Puertas, "Alkali activated slag cements using waste glass as alternative activators. Rheological behaviour," *Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr.*, vol. 54, no. 2, pp. 45–57, 2015.
- [5] Y. Wu, S. Ma. "Building materials in civil engineering". Woodhead Publishing, 2010.
- [6] B. Geslin *et al.*, "B112 Clínker CPO," *Acta Oecologica*, vol. 105, no. March, p. 103556, 2020.
- [7] H. Van Oss, "Background Facts and Issues Concerning Cement and Cement Data. US Department of the Interior," *US Geol. Surv. Available pubs. usgs. gov/of/* ..., 2005.
- [8] N. Toniolo and A. R. Boccaccini, "Fly ash-based geopolymers containing added silicate waste. A review," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 17, pp. 14545–14551, 2017.
- [9] P. Del Strother, *Manufacture of Portland cement*, 5th ed. Elsevier Ltd., 2019.
- [10] H. I. Abdel-Shafy and M. S. M. Mansour, "Proceso químico del CPO," *Egypt. J. Pet.*, vol. 27, no. 4, pp. 1275–1290, 2018.
- [11] F. Landi et al., "the Geriatrician: the Frontline Specialist in the Treatment of Covid-19 Patients," J. Am. Med. Dir. Assoc., 2020.
- [12] L. C. Prieto, A. A. Montaño, A. Parra, and J. D. Puerto-Suárez, "Mechanical and environmental assessment of the use of fly ash with alkaline activation as an alternative to total replacement of cement in the manufacture of prefabricated tablets," *Inf. Tecnol.*, vol. 30, no. 3, pp. 67–82, 2019.
- [13] C. Carreño-gallardo, A. Tejeda-ochoa, O. I. Perez-ordonez, and J. E. Ledezma-sillas, "Journal of Environmental Chemical Engineering In the CO 2 emission remediation by means of alternative geopolymers as substitutes for cements," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 4, pp. 4878–4884, 2018.
- [14] S. J. Chithambaram, S. Kumar, and M. M. Prasad, "Thermo-mechanical characteristics of geopolymer mortar," *Constr. Build. Mater.*, vol. 213, no.





- 2019, pp. 100–108, 2020.
- [15] W. C. Wang, B. T. Chen, H. Y. Wang, and H. C. Chou, "A study of the engineering properties of alkali-activated waste glass material (AAWGM)," *Constr. Build. Mater.*, vol. 112, pp. 962–969, 2016.
- [16] F. C. Zhu *et al.*, "Producción de china," *Lancet*, vol. 395, no. 10240, pp. 1845–1854, 2020.
- [17] M. A. Ing and A. Ch, "Plan nacional de manejo de residuos de la construcción y la demolición," pp. 1–7, 2013.
- [18] Cámara Mexicana de la Industria de la Construcción, "Plan de manejo de residuos de la construcción y la demolición C," *Cámara Mex. la Ind. la Construcción*, vol. 4, pp. 1–30, 2014.
- [19] J. Lehne and F. Preston, "Making Concrete Change; Innovation in Low-carbon Cement and Concrete," *Chatham House Rep.*, pp. 1–122, 2018.
- [20] M. C. G. Juenger, R. Snellings, and S. A. Bernal, "Supplementary cementitious materials: New sources, characterization, and performance insights," *Cem. Concr. Res.*, vol. 122, no. May, pp. 257–273, 2019.
- [21] J. Skibsted and R. Snellings, "Reactivity of supplementary cementitious materials (SCMs) in cement blends," *Cem. Concr. Res.*, vol. 124, no. May, p. 105799, 2019.
- [22] E. T. Bueno, J. M. Paris, K. A. Clavier, C. Spreadbury, C. C. Ferraro, and T. G. Townsend, "A review of ground waste glass as a supplementary cementitious material: A focus on alkali-silica reaction," *J. Clean. Prod.*, vol. 257, p. 120180, 2020.
- [23] M. Torres-Carrasco and F. Puertas, "Alkaline activation of different aluminosilicates as an alternative to Portland cement: Alkali activated cements or geopolymers," *Rev. Ing. Constr.*, vol. 32, no. 2, pp. 5–12, 2017.
- [24] G. Habert, J. B. D'Espinose De Lacaillerie, and N. Roussel, "An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: Reviewing current research trends," *J. Clean. Prod.*, vol. 19, no. 11, pp. 1229–1238, 2011.
- [25] J. X. Lu and C. S. Poon, "Use of waste glass in alkali activated cement mortar," *Constr. Build. Mater.*, vol. 160, pp. 399–407, 2018.
- [26] B. Singh, G. Ishwarya, M. Gupta, and S. K. Bhattacharyya, "Geopolymer concrete: A review of some recent developments," *Constr. Build. Mater.*, vol. 85, pp. 78–90, 2015.
- [27] M. L. Rurangwa and R. J. Whittaker, "B111 Obras realizadas," *J. Nat. Conserv.*, vol. 54, no. June 2019, p. 125797, 2020.
- [28] S.a., "Geopolymer Institute," 2022. [Online]. Available: https://www.geopolymer.org/applications/.
- [29] A. Palomo, A., Krivenko, P., Garcia-Lodeiro, I., Kavalerova, E., Maltseva, O. y Fernández-Jiménez, "Una revisión sobre la activación alcalina: nuevas





- perspectivas analíticas," vol. 64, no. 315, pp. 1–25, 2014.
- [30] J. L. Provis and J. S. J. van Deventer, "Geopolymerisation kinetics. 2. Reaction kinetic modelling," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 62, no. 9, pp. 2318–2329, May 2007.
- [31] A. R. K. Gollakota, V. Volli, and C. M. Shu, "Progressive utilisation prospects of coal fly ash: A review," *Sci. Total Environ.*, vol. 672, pp. 951–989, 2019.
- [32] J. L. Provis and J. S. J. Van Deventer, *Geopolymers and other alkali-activated materials*, 5th ed. Elsevier Ltd., 2019.
- [33] A. Palomo, M. W. Grutzeck, and M. T. Blanco, "Alkali-activated fly ashes: A cement for the future," *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 8, pp. 1323–1329, 1999.
- [34] K. Higuchi, T., Morioka, M., Yoshioka, I., and Yokozeki, "Development of a new ecological concrete with CO2 emissions below zero," *Constr. Build. Mater.*, vol. 67 (Part C, pp. 338–343, 2014.
- [35] N. B. Singh and B. Middendorf, "Geopolymers as an alternative to Portland cement: An overview," *Constr. Build. Mater.*, vol. 237, p. 117455, 2020.
- [36] Y. Ling, K. Wang, X. Wang, and S. Hua, "Effects of mix design parameters on heat of geopolymerization, set time, and compressive strength of high calcium fly ash geopolymer," *Constr. Build. Mater.*, vol. 228, pp. 1–14, 2019.
- [37] J. A. Dean, Lange's Hendbook of CHEMISTRY, 15th ed. 1999.
- [38] W. W. Yanguang Wu, Bowen Lu, Tao Bai, Hao Wang, Feipeng Du, Yunfei Zhang, Lu Cai, Can Jiang, "Geopolymer, green alkali activated cementitious material: Synthesis, applications and challenges," *Constr. Build. Mater.*, vol. 224, no. November, pp. 930–949, 2019.
- [39] R. V. R. San Nicolas, B. Walkley, and J. S. J. van Deventer, *Fly ash-based geopolymer chemistry and behavior*. Elsevier Ltd., 2017.
- [40] A. Fernández-Jiménez and A. Palomo, "Factors affecting early compressive strength of alkali activated fly ash (OPC-free) concrete | Factores que afectan al desarrollo inicial de resistencias a compresión en hormigones de ceniza volante activados alcalinamente (sin OPC)," *Mater. Constr.*, vol. 57, no. 287, pp. 7–22, 2007.
- [41] Y. H. M. Amran, R. Alyousef, H. Alabduljabbar, and M. El-Zeadani, "Clean production and properties of geopolymer concrete; A review," *J. Clean. Prod.*, vol. 251, 2020.
- [42] C. Crespillo-Andújar *et al.*, "Characteristics of Zika virus infection among international travelers: A prospective study from a Spanish referral unit," *Travel Med. Infect. Dis.*, vol. 33, no. December 2019, p. 101543, 2020.
- [43] X. Liu *et al.*, "Thermal stability and microstructure of metakaolin-based geopolymer blended with rice husk ash," *Appl. Clay Sci.*, vol. 196, no. July, p. 105769, 2020.
- [44] P. R. de Matos *et al.*, "Use of air-cooled blast furnace slag as supplementary cementitious material for self-compacting concrete production," *Constr. Build.*





- Mater., vol. 262, p. 120102, 2020.
- [45] Y. Jeong, S. H. Kang, M. O. Kim, and J. Moon, "Acceleration of cement hydration from supplementary cementitious materials: Performance comparison between silica fume and hydrophobic silica," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 112, p. 103688, 2020.
- [46] K. Adebayo Mujedu, M. A. Ab-Kadir, and M. Ismail, "A review on self-compacting concrete incorporating palm oil fuel ash as a cement replacement," *Constr. Build. Mater.*, vol. 258, p. 119541, 2020.
- [47] S. Marinković and J. Dragaš, Fly ash. 2018.
- [48] Y. H. Kwak, J. Walewski, D. Sleeper, and H. Sadatsafavi, "Hoover Dam project," *Int. J. Proj. Manag.*, vol. 32, no. 2, pp. 256–264, 2014.
- [49] J. Hua, X. Cao, Y. Yi, and J. Lin, "Time-frequency damage index of Broadband Lamb wave for corrosion inspection," *J. Sound Vib.*, vol. 464, p. 114985, 2020.
- [50] G. . Fisher and F. . Natusch, Size dependence of the physical and chemical properties of coal fly ash. In: Karr C Jnr. (ed) Analytical methods for coal and coal products, vol. 3. ACADEMIC PRESS, INC., 1979.
- [51] X. Y. Zhuang *et al.*, "Fly ash-based geopolymer: Clean production, properties and applications," *J. Clean. Prod.*, vol. 125, pp. 253–267, 2016.
- [52] T. Hemalatha and A. Ramaswamy, "A review on fly ash characteristics-Towards promoting high volume utilization in developing sustainable concrete T.," *J. Clean. Prod.*, vol. 147, pp. 546–559, 2017.
- [53] S. Valencia and L. Elena, "Caracterización física, química y mineralógica de las cenizas volantes," 2001.
- [54] S. Farrell et al., "Conejos," Prev. Vet. Med., vol. 176, p. 104924, 2020.
- [55] B. Zou, W. Pu, X. Hu, X. Zhou, A. Zheng, and F. Zeng, "Daños de las CV," *Fuel*, vol. 265, no. October 2019, p. 116949, 2020.
- [56] L. De Jesús Ramos-Gutiérrez and M. Montenegro-Fragoso, "Generation of electric energy in Mexico," *Tecnol. y Ciencias del Agua*, vol. 3, no. 4, pp. 197– 211, 2012.
- [57] T. R. Smith, A. E. Parrish, C. Creamer, M. Rossettie, and M. J. Beran, "B100 Generación de energía," *Cognition*, vol. 199, no. August 2019, 2020.
- [58] M. Nodehi and V. M. Taghvaee, "Alkali-Activated Materials and Geopolymer: a Review of Common Precursors and Activators Addressing Circular Economy," *Circ. Econ. Sustain.*, vol. 2, no. 1, pp. 165–196, 2022.
- [59] J. A. Young, "Sodium hydroxide," J. Chem. Educ., vol. 78, no. 4, p. 447, 2001.
- [60] H. Gao, J. Wang, G. Zhao, M. Zhu, Y. He, and A. Xin, "Substitution 3A protein of foot-and-mouth disease virus of attenuated ZB strain rescued the viral replication and infection in bovine cells," *Res. Vet. Sci.*, vol. 128, no. October 2019, pp. 145–152, 2020.





- [61] Universidad Nacional de Córdoba, "Producción Conjunta de Silicatos de Sodio y Derivados," p. 182, 2007.
- [62] S.A, "Silicato de sodio," HOJA TECNICA DEL SILICATO DE SODIO, 2000. [Online]. Available: https://sydney2000.com.mx/pdfs/ficha-tecnica-silicato-de-sodio-tipo-gd-38-1.pdf.
- [63] M. Fawer, M. Concannon, and W. Rieber, "Life cycle inventories for the production of sodium silicates," *Int. J. Life Cycle Assess.*, vol. 4, no. 4, pp. 207–212, 1999.
- [64] K. T. Tong, R. Vinai, and M. N. Soutsos, "Use of Vietnamese rice husk ash for the production of sodium silicate as the activator for alkali-activated binders," *J. Clean. Prod.*, vol. 201, pp. 272–286, 2018.
- [65] B. Vásquez and S. Corrales, "Industrie Du Cimenta U Mexique: Analyse Des Déterminants," *Probl. Desarro.*, vol. 48, no. 188, pp. 113–138, 2017.
- [66] A. Passuello *et al.*, "Evaluation of the potential improvement in the environmental footprint of geopolymers using waste-derived activators," *J. Clean. Prod.*, vol. 166, pp. 680–689, 2017.
- [67] L. K. Turner and F. G. Collins, "Carbon dioxide equivalent (CO2-e) emissions: A comparison between geopolymer and OPC cement concrete," *Constr. Build. Mater.*, vol. 43, pp. 125–130, 2013.
- [68] J. H. Butler and P. Hooper, Glass Waste, 2nd ed. Elsevier Inc., 2011.
- [69] F. H. Elbatal, M. S. Selim, S. Y. Marzouk, and M. A. Azooz, "UV-vis absorption of the transition metal-doped," vol. 398, pp. 126–134, 2007.
- [70] F. Agua et al., "Cerámica y Vidrio tardorromanos del Museo Arqueológico Regional," Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr., vol. 54, no. 2, pp. 58– 68, 2015.
- [71] J. F. Rivera, Z. I. Cuarán-Cuarán, N. Vanegas-Bonilla, and R. Mejía de Gutiérrez, "Novel use of waste glass powder: Production of geopolymeric tiles," *Adv. Powder Technol.*, vol. 29, no. 12, pp. 3448–3454, Dec. 2018.
- [72] A. M. Rashad, "Recycled waste glass as fine aggregate replacement in cementitious materials based on Portland cement," *Constr. Build. Mater.*, vol. 72, pp. 340–357, 2014.
- [73] A. M. Matos and S. C. Joana, "Waste glass powder in cement: Macro and micro scale study," *Adv. Cem. Res.*, vol. 28, no. 7, pp. 423–432, 2016.
- [74] V. D. Katja Konig, Katja Traven, Majda Pavlin, "Evaluation of locally available amorphous waste materials as a source for alternative alkali activators," *Ceram. Int.*, no. June, 2020.
- [75] M. Moreno, Natàlia; Querol, Xavier; Ayora, Carles; Pereira, Constantino Fernández; Janssen-Jurkovicová, "Caracterización De Las Cenizas Volantes," *Util. Zeolites Synth. from Coal Fly Ash Purif. Acid Mine Waters*, pp. 33–72, 2001.





- [76] C. Chávez and Y. Guerra, "Producción, propiedades y uso de los residuos de la combustión del carbón de termotasajero," p. 130, 2015.
- [77] J. G. Javed B, Luis Graf, F. M. Miller, "La ceniza volante con alto contenido de carbón y de cemento." [Online]. Available: http://www.imcyc.com/cyt/septiembre03/ceniza.htm.
- [78] V. Gupta, D. K. Pathak, S. Siddique, R. Kumar, and S. Chaudhary, "Study on the mineral phase characteristics of various Indian biomass and coal fly ash for its use in masonry construction products," vol. 235, 2020.
- [79] A. Medina *et al.*, "Fly ash from a Mexican mineral coal I: Mineralogical and chemical characterization," *J. Hazard. Mater.*, vol. 181, no. 1–3, pp. 82–90, 2010.
- [80] F. Pinakidou *et al.*, "Transition metal chromophores in glass beads of the classical and Hellenistic period: Bonding environment and colouring role," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 171, no. July, p. 105928, 2020.
- [81] C. Shi and K. Zheng, "A review on the use of waste glasses in the production of cement and concrete," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 52, no. 2, pp. 234–247, 2007.
- [82] D. M. Roy, K. Luke, and S. Diamond, "Characterization of Fly Ash and Its Reactions in Concrete.," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 43, pp. 3–20, 1985.
- [83] P. Chartier, "Cerámica y Vidrio La superficie del vidrio: bases para la investigación industrial."
- [84] R. F. de C. de S. I. Carmona, N, Garcia-Heras, M, Centro Nacional de Investigacion Metalurgica, "Ceramica y Vidrio," *Bol. la Soc. Española Ceram. y Vidr.*, pp. 251–258.
- [85] María Criado, "Nuevoa Materiales Cementantes Basados en la Activacion Alcalina de Cenizas Volantes, Caracterizacion de Geles N-A-S-H en funcion del contenido de silice soluble. Eefecto Na2 SO4," *Tesis Dr.*, pp. 1–356, 2007.
- [86] S.A, "ANOVA de un factor," Statistical Discovery From SAS, 2021. [Online]. Available: https://www.jmp.com/es_mx/statistics-knowledge-portal/one-way-anova.html.
- [87] R. Joaquín, "ANOVA análisis de varianza para comparar múltiples medias," 2016. .
- [88] M. Torres-Carrasco, J. G. Palomo, and F. Puertas, "Sodium silicate solutions from dissolution of glasswastes. Statistical analysis," *Mater. Constr.*, vol. 64, no. 314, 2014.
- [89] W. D. A. Rickard, J. Temuujin, and A. Van Riessen, "Thermal analysis of geopolymer pastes synthesised from five fly ashes of variable composition," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 358, no. 15, pp. 1830–1839, Aug. 2012.
- [90] R. Vinai and M. Soutsos, "Production of sodium silicate powder from waste glass cullet for alkali activation of alternative binders," *Cem. Concr. Res.*, vol.





- 116, no. June 2018, pp. 45-56, 2019.
- [91] S. K. Nath, S. Maitra, S. Mukherjee, and S. Kumar, "Microstructural and morphological evolution of fly ash based geopolymers," *Constr. Build. Mater.*, vol. 111, pp. 758–765, May 2016.
- [92] M. Król, P. Rożek, D. Chlebda, and W. Mozgawa, "Influence of alkali metal cations/type of activator on the structure of alkali-activated fly ash ATR-FTIR studies," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 198, pp. 33–37, Jun. 2018.
- [93] R. A. Feely, C. L. Sabine, K. Lee, and W. Berelson, "Impact of anthropogenic CO₂ on the CaCO₃ system in the oceans," *Science (80-.).*, vol. 305, no. 5682, pp. 362–366, 2004.
- [94] C. L. Sabine *et al.*, "The oceanic sink for anthropogenic CO2," *Science (80-.).*, vol. 305, no. 5682, pp. 367–371, 2004.
- [95] S. Lippiatt, B & Aham, "Mesuring the life-cycle environmental and economic performance of concrete: the BEES aproach.," *Int. Work. Sustain. Dev. concret Technol.*, vol. 305, no. 7, pp. 1–356, 2004.
- [96] D. N. Huntzinger and T. D. Eatmon, "A life-cycle assessment of Portland cement manufacturing: comparing the traditional process with alternative technologies," *J. Clean. Prod.*, vol. 17, no. 7, pp. 668–675, 2009.
- [97] B. C. McLellan, R. P. Williams, J. Lay, A. Van Riessen, and G. D. Corder, "Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement," *J. Clean. Prod.*, vol. 19, no. 9–10, pp. 1080–1090, 2011.
- [98] (CFE) Comisión Federal de Electricidad, "Guía para Determinar el Factor de Emisión de Bióxido de Carbono Equivalente para el Sistema Eléctrico Nacional," 2016. [Online]. Available: https://lapem.cfe.gob.mx/normas/pdfs/t/SPA00-63.pdf.
- [99] E. Pedraza, "Lista de combustibles que se considerarán para identificar a los usuarios con un patrón de alto consumo, así como sus factores para determinar las equivalencias en términos de barriles equivalentes de petróleo.," 2010. [Online]. Available: http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5128000&fecha=14/01/2010&prin t=true
- [100] Centro Nacional de Control de Energía (CENACE), "Informe de la tecnología de generación de referencia," pp. 1–29, 2020.

