



Certificación ISO 9001:2008 ‡

Desarrollo de nuevos cementos: “Cementos alcalinos y cementos híbridos”

Mariela Rendón Belmonte
Ana Fernández Jiménez
Ángel Palomo Sánchez
Miguel Martínez Madrid
Andrés Torres Acosta
José Trinidad Pérez Quiroz

**Publicación técnica núm. 444
Sanfandila, Qro., 2015**

SECRETARÍA DE COMUNICACIONES Y TRANSPORTES
INSTITUTO MEXICANO DEL TRANSPORTE

Desarrollo de nuevos cementos:
“Cementos alcalinos y cementos híbridos”

Publicación técnica núm. 444
Sanfandila, Qro., 2015

Esta investigación fue realizada en la Coordinación de Ingeniería Vehicular e Integridad Estructural del Instituto Mexicano del Transporte, en conjunto con el Instituto de Ciencias de la Construcción “Eduardo Torroja”, por la Dra. Mariela Rendón Belmonte, la Dra. Ana Fernández Jiménez y el Dr. Ángel Palomo Sánchez.

Se agradecen las observaciones y recomendaciones técnicas del Dr. Andrés Antonio Torres Acosta, encargado del Área de Materiales, el Dr. José Trinidad Pérez Quiroz, investigador titular y el Dr. Miguel Martínez Madrid, coordinador de Ingeniería Vehicular e Integridad Estructural del Instituto Mexicano del Transporte.

Contenido

Resumen		iii
Abstract		v
Resumen	Ejecutivo	vii
Capítulo 1.	Introducción	1
Capítulo 2.	Antecedentes	3
Capítulo 3.	Desarrollo del estudio	25
Capítulo 4.	Resultados	37
Capítulo 5.	Conclusiones	65
Bibliografía		67

Resumen

Esta investigación describe la capacidad de activación alcalina de materiales silicoaluminosos de procedencia mexicana: ceniza volante y escoria de cobre, para generar cementos alcalinos y cemento híbridos. Contiene, asimismo, la caracterización física, química y microestructural de los productos de reacción. Las técnicas empleadas fueron: fluorescencia de rayos X (FRX), calorimetría de conducción isoterma, difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja de transformada de fourier (FTIR) y microscopia electrónica de barrido (SEM). Incluye, también, resultados de pruebas mecánicas a 2 y 28 días.

Los resultados muestran que la ceniza volante y escoria de cobre pueden emplearse como materia prima para generar cementos alcalinos o cementos híbridos.

Abstract

This research describes the ability of alkaline activation of Mexican silicoaluminous materials, such as: fly ash and copper slag, to generate hybrid alkaline cements and cement. It contains the physical, chemical and microstructural characterization of the reaction products. The techniques used were: X-ray fluorescence (XRF), isothermal conduction calorimetry, X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy fourier transform (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). It includes as well the results of mechanical tests over 2 and 28 days.

The results show that fly ash and slag from copper may be used as feedstock for generating alkaline cements and/or hybrid cement.

Resumen ejecutivo

Una de las líneas de investigación del Instituto Mexicano del Transporte (IMT) es desarrollar morteros y concretos de altas prestaciones, para emplearlos en reparación de infraestructura de la Secretaría de Comunicaciones y Transportes, tales como puentes y muelles. Este tipo de estructuras deben evaluarse constantemente para prevenir cualquier tipo de accidente que ponga en riesgo vidas humanas y la integridad de las estructuras. Se ha determinado que diversos factores como el diseño, el material, junto con el proceso de fabricación y operación revisten una gran importancia para determinar la integridad de los elementos estructurales. Por esta razón, en el Instituto se está explorando el desarrollo de morteros y concretos durables a partir de *nuevos cementos*, constituidos básicamente por materiales silicoaluminosos existentes en México, tales como ceniza volante y escoria de cobre.

En esta investigación se preponderan dos opciones:

- 1) Cementos alcalinos: producto de la activación alcalina de *aluminosilicatos* (mineral que contiene óxido de aluminio $[Al_2O_3]$ y sílice $[SiO_2]$).
- 2) Cementos híbridos (CHY). Estos cementos son materiales conglomerantes que surgen de la simbiosis de los conocimientos del cemento Pórtland + cementos alcalinos. Esto permite elaborar cementos con bajos contenidos en clínker (30-20%) y elevados contenidos de adiciones minerales, sin que ello repercuta en el desarrollo mecánico-resistente a edades tempranas y en el tiempo de fraguado, gracias al empleo de un activador alcalino.

1 Introducción

Actualmente el principal problema que afecta a la industria del cemento Pórtland es, sin duda, la creciente sensibilización social ante las repercusiones medioambientales que tiene la fabricación de dicho material. La producción de este conglomerante va acompañado de la emisión a la atmósfera de grandes cantidades de CO₂ debido principalmente a la descomposición de las calizas empleadas en la manufactura de este material (emisiones de proceso) y también, aunque en menor medida, al consumo de los combustibles necesarios para llevar a cabo dicho proceso. La producción de clínker acarrea la emisión a la atmósfera de aproximadamente 0.9 toneladas de CO₂/tonelada de cemento, lo que sitúa a la industria del cemento en uno de los principales agentes emisores de gases de efecto invernadero.

Con el objetivo de reducir las emisiones de CO₂, la industria cementera ha introducido múltiples mejoras en el proceso de producción de cemento dirigidas, principalmente, hacia la modernización de sus instalaciones, el empleo de combustibles alternativos y la sustitución parcial de clínker por otros materiales o subproductos industriales que supongan una reducción de las emisiones de CO₂, sin que con ello se vean afectadas las prestaciones mecánicas y durables de dicho conglomerante. No obstante, la mayoría de las emisiones de CO₂ derivadas de la fabricación de cemento Pórtland son del proceso: *proviene de la descarbonatación de las calizas necesarias para fabricar clínker (0.54 ton)*. Considerando la problemática expuesta anteriormente, se deduce que es necesario fabricar nuevos materiales que supongan una alternativa al empleo de cemento Pórtland y, a su vez, garanticen prestaciones mecánicas y durables similares a las que ofrece dicho conglomerante.

Con base en lo anterior, esta investigación describe la caracterización de materiales silicoaluminosos existentes en México para conocer su capacidad de activación y potencial de generar nuevos cementos.

2 Antecedentes

2.1 Cemento Pórtland

El cemento Pórtland se fabrica a partir de la calcinación de una mezcla de caliza y arcilla u otros materiales de composición similar a temperaturas comprendidas entre los 1300 y 1500 °C, lo que provoca una fusión parcial o sinterización de los materiales de partida. El producto que se obtiene tras la calcinación recibe el nombre de clínker, que una vez molido con una pequeña cantidad de yeso, recibe el nombre de cemento. El yeso se incorpora con el fin de retardar ligeramente las reacciones iniciales de hidratación y evitar así el fraguado prematuro o relámpago del cemento (Ruiz C., 2013; Taylor H. F. W., 1967).

El clínker de cemento Pórtland está compuesto, en general, por un 67% de óxido de calcio (CaO), un 22% de óxido de silicio (SiO₂), un 5% de óxido de aluminio (Al₂O₃) y un 3% de óxido férrico (Fe₂O₃) aproximadamente; el 3% restante lo componen otros óxidos. Los óxidos mayoritarios del clínker se encuentran bajo la forma de cuatro fases mineralógicas principales:

Alita: **C₃S** o silicato tricálcico (3CaO·SiO₂) de 50 a 70%.

Belita: **C₂S** silicato bicálcico (2CaO·SiO₂): de 15 a 30%.

Fase aluminato: aluminato tricálcico **C₃A** (3CaO·Al₂O₃): de 5 a 10%

Ferrito aluminato tetracálcico **C₄AF** (Ca₄Al₂Fe₂O₁₀): de 3 al 10%.

El proceso de clinkerización se divide en varias etapas dependiendo de la temperatura (Taylor H. F. W., 1967):

- a) Reacciones a temperaturas inferiores a 1300 °C: por debajo de 1300 °C se produce la deshidroxilación de las arcillas presentes en el crudo, la descarbonatación de la calcita, dando lugar a cal (CaO) y la reacción entre los minerales de la arcilla, el cuarzo y la cal, generando fundamentalmente belita, fase aluminato y fase ferrito.

Respecto a los minerales de la arcilla, su comportamiento con la temperatura va a depender, básicamente de la estructura, tamaño de cristal, composición y grado de cristalinidad de los mismos. Por lo general, entre 100-250 °C se pierde el agua interlamilar y el agua adsorbida a estos materiales. El proceso de deshidroxilación (pérdida de agua estructural) comienza sobre los 300-400 °C y alcanza su máximo a temperaturas comprendidas entre los 500-600 °C. Mediante este proceso, los minerales de la arcilla pierden cristalinidad en mayor o menor medida, lo que les otorga una mayor reactividad.

La descomposición de los carbonatos comienza a ser significativa a partir de los 500 °C, si la presión parcial de CO₂ es suficientemente baja o la calcita se encuentra íntimamente mezclada con los minerales de la arcilla (ya deshidroxilados) y el cuarzo. Esto permite que el óxido de calcio resultante de la descarbonatación de la calcita, reaccione con los minerales de la arcilla y el cuarzo originando la belita, la fase aluminato y fase ferrito, como ya se ha mencionado. La belita (C₂S) posee carácter hidráulico y es la fase responsable de las resistencias mecánicas del cemento Pórtland a largo plazo ya que, su proceso de hidratación es un proceso lento. Durante esta etapa se forma una pequeña fracción de fase fundida. Esta fase líquida —aun estando presente en muy pequeña cantidad— es responsable del adecuado progreso de las reacciones mencionadas anteriormente.

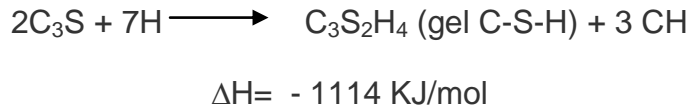
- b) Reacciones a temperaturas comprendidas entre los 1300-1450 °C. En este intervalo de temperaturas se produce la clinkerización propiamente dicha. En esta etapa, la cantidad de fase fundida gira en torno al 20-30% de la mezcla inicial y está compuesta principalmente por las fases aluminato y ferrito. En presencia de este fundido, la belita y la cal —que aún no se han combinado— reaccionan entre sí formando alita (C₃S). A partir de este momento, el material empieza a nodulizar para formar el clínker.
- c) Reacciones producidas durante el enfriamiento: la importancia de esta etapa radica en que durante la misma, se definen las propiedades físicas finales que va a presentar el clínker. Esto es debido a que la velocidad de enfriamiento condiciona la microestructura y composición de las distintas fases presentes en el clínker. Así, un enfriamiento demasiado lento provoca la formación de cristales de alita y belita de tamaño considerable, lo que ralentiza su hidratación. Lo mismo ocurre con las fases aluminato y ferrítica. A su vez, parte de la alita se puede descomponer dando lugar a belita y cal (T ~ 1250 °C). Esto origina una disminución de las resistencias mecánicas que el cemento es capaz de desarrollar a cortas y largas edades. Por el contrario, un enfriamiento demasiado rápido bloquea la cristalización y hace que una gran parte de la fase líquida producida durante la clinkerización solidifique en estado vítreo.

2.1.1 Hidratación del cemento Pórtland

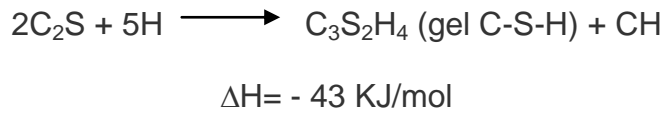
La hidratación del cemento Pórtland consiste en una secuencia de reacciones entre el agua, el clínker y el sulfato cálcico que dan lugar a una pasta inicialmente plástica y trabajable que, con el tiempo, fragua y endurece (Ruiz C., 2013; Taylor H. F. W., 1967; Criado Sanz M., 2007).

La hidratación del silicato tricálcico (C_3S) desde edades tempranas (ecuación 1) y del silicato bicálcico (C_2S) a mayores edades (ecuación 2), genera hidróxido cálcico (portlandita, CH) y un gel prácticamente amorfo y de baja permeabilidad denominado gel C-S-H. Este gel juega un papel dominante en el fraguado y endurecimiento de la pasta de cemento, siendo, por lo tanto, responsable de las propiedades mecánicas de la pasta, una vez que ha endurecido. Las ecuaciones no estequiométricas que representan de manera aproximada la hidratación de estas fases se muestran a continuación (Ruiz C., 2013):

ecuación 1



ecuación 2

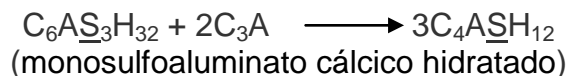


La mayor parte del aluminato tricálcico (C_3A) reacciona con los sulfatos provenientes del yeso que se añade al clínker con el fin de evitar un fraguado relámpago, dando como resultado etringita (ecuación 3). Si la concentración de sulfatos es deficiente, la etringita se descompone y forma monosulfoaluminato cálcico hidratado (ecuación 4).

ecuación 3



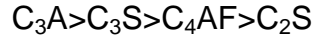
ecuación 4



El efecto retardante del sulfato se debe a la adsorción de esta especie sobre los puntos reactivos presentes en la superficie de las partículas de C_3A , lo que dificulta la difusión de especies de aluminato y los iones de calcio y ralentiza el progreso de la reacción. La fase ferrito se comporta de una manera muy similar a la fase aluminato, solo que esta última reacciona más rápidamente. La fase ferrito en presencia de sulfatos también da lugar a etringita (sulfato de calcio hidratado de aluminio) pero, en este caso, con hierro en su composición.

La velocidad con que reaccionan las distintas fases del cemento con el agua se ve afectada por factores tales como la temperatura, la relación agua/cemento, la superficie específica, la presencia de aditivos, etc. No obstante, para unas condiciones experimentales dadas, la velocidad con la que se hidrata cada fase no

es la misma, siendo el aluminato tricálcico la fase que reacciona con mayor rapidez. Por el contrario, la belita (fundamentalmente β - C_2S) es la fase que reacciona con mayor lentitud. La ordenación de estas fases, atendiendo a la velocidad con que reaccionan con el agua, es la siguiente: (Criado Sanz M., 2007).



El motivo por el cual el silicato bicálcico reacciona con el agua más lentamente que el silicato tricálcico es que los iones están empaquetados más densamente en el caso del silicato dicálcico, mientras que la estructura del silicato tricálcico tiene huecos que pueden explicar por qué este último es atacado por el agua con mayor facilidad.

La hidratación del cemento Pórtland es un proceso complejo en el que las múltiples reacciones de disolución-precipitación resultantes de la hidratación individual de cada una de las fases mineralógicas que conforman el cemento se suceden simultáneamente. La disolución de las fases anhidras (sin agua) da lugar a la formación de compuestos menos solubles que los de partida, lo que provoca la precipitación de hidratos cristalinos y coloidales en el sistema. El progreso de la hidratación del cemento Pórtland se puede seguir mediante la curva de la evolución del calor de dicho proceso. Ver figura 1.

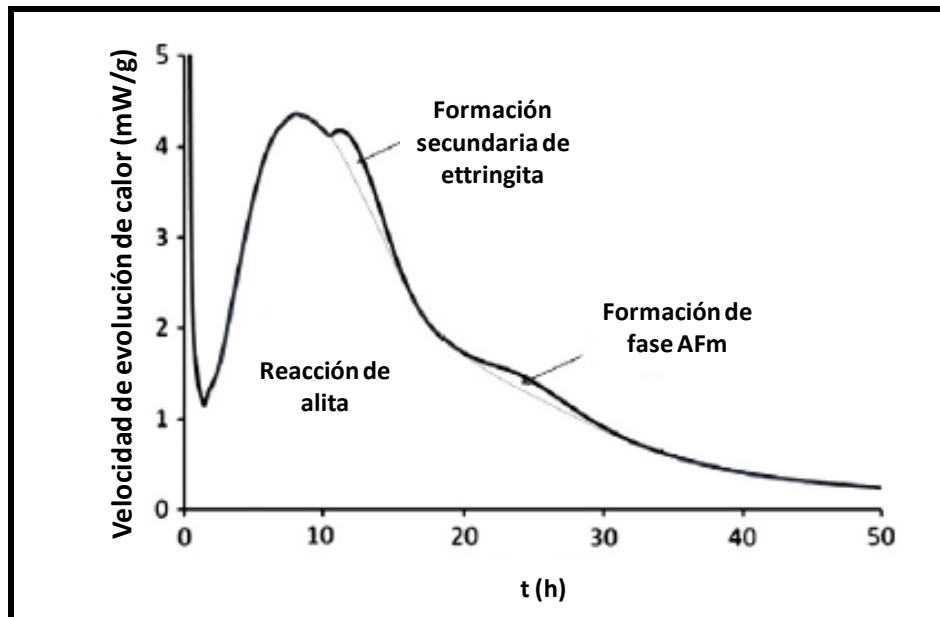


Figura 1. Velocidad de la evolución del calor durante la hidratación del cemento Pórtland (Bullard Jeffrey W. *et al.*, 2011).

Cuando el cemento y el agua entran en contacto, se produce un intercambio de especies iónicas entre la fase sólida y la líquida, aumentando rápidamente la concentración de estas especies en la fase líquida (etapa de preinducción). En esta etapa, el aluminato tricálcico reacciona con los sulfatos presentes en el medio dando lugar a la aparición de cristales de ettringita. La aportación de las distintas

especies iónicas en función de las fases del clínker se muestra en la tabla 1 (Ruiz C., 2013).

Tabla 1. Aportación de las distintas especies iónicas en función de las fases del clínker

Fase anhidra	Especies iónicas
Silicatos cálcicos	Ca^{2+} , SiO_4^{2-}
Aluminatos cálcicos y fase ferrítica	Ca^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, Fe^{3+}
Sulfatos cálcicos	Ca^{2+} , SO_4^{2-}

Durante el período de inducción, la concentración de iones Ca^{2+} provenientes del clínker continúa aumentando hasta alcanzar la sobresaturación y, consecuentemente, comienza la nucleación y crecimiento del gel C-S-H y los cristales de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

La precipitación de los primeros productos de reacción sobre las partículas de clínker (inicio del fraguado) origina una disminución de la concentración de Ca^{2+} en la fase líquida y, como consecuencia de esta disminución, se produce un incremento de la velocidad de disolución de alita (C_3S) y por lo tanto, un aumento considerable del calor desprendido por el sistema (etapa de aceleración). Durante esta etapa, debido a la precipitación continua de gel C-S-H y otros productos de hidratación, la porosidad total del sistema disminuye y la pasta comienza a perder plasticidad (fin del fraguado).

La etapa final del proceso de hidratación (período de desaceleración) se caracteriza por presentar un bajo intercambio de calor y una ralentización de las velocidades de reacción. Esto es debido a que las reacciones químicas pasan a estar controladas por procesos de difusión. A partir de este momento, la hidratación de la belita (C_2S) comienza a ser significativa.

2.1.2 Estructura del gel C-S-H

El principal producto de la hidratación del C_3S desde cortas edades y del C_2S a edades más largas es un silicato cálcico hidratado (gel C-S-H), responsable de las buenas propiedades del cemento Pórtland una vez que ha endurecido. Este gel es prácticamente amorfo y su composición varía con el tiempo de hidratación, de ahí que se formule genéricamente como " $x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ". Generalmente presenta una relación $\text{Ca}/\text{Si} > 1.7$, mezcla de C-S-H con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Ruiz C., 2013; Taylor H. F. W., 1967; Criado Sanz M., 2007).

Durante los últimos 55 años, se han publicado multitud de modelos intentando dar respuesta a la nanoestructura del gel C-S-H (Taylor H. F. W., 1986; Richardson I. G. y Groves G. W., 1992; Taylor H. F. W., 1993; Richardson I. G. *et al.*, 1993; Jennings H. M., 2000; Chen J. J. *et al.*, 2004, Andersen M. D. *et al.*, 2004;

Richardson I. G., 2008; Jennings H. M., 2008). La mayoría de estos modelos coinciden en que la estructura del gel C-S-H presente en las pastas de cemento Pórtland ya endurecido presenta similitudes con la estructura de la tobermorita (silicato hidroxilado e hidratado de calcio) (1.4 nm) y la jennita (silicato hidroxilado de calcio), de ahí que dichos modelos reciban el nombre de "modelos tobermorita-jennita" o modelos "T/J". La publicación de las estructuras refinadas de la tobermorita (1.4 nm) y de la jennita por parte de Bonaccorsi y Merlino entre los años 2004 y 2005 (Bonaccorsi E. y S. Merlino 2004:2005) supusieron un enorme avance en la comprensión de la estructura del gel C-S-H. La jennita, al igual que la tobermorita (1.4 nm), presenta una estructura basada en una capa central de CaO enlazada por ambas caras con cadenas de tetraedros de sílice mediante compartición de oxígenos, aunque la relación Ca/Si de la jennita es sensiblemente superior al de la tobermorita. En ambos casos, las cadenas silicatadas son del tipo "dreierketten"; es decir, la disposición de los tetraedros de silicio en el espacio se repite a intervalos de tres tetraedros de manera que dos de ellos quedan enlazados a la capa central de Ca-O por compartición de un oxígeno entre el Ca^{2+} y el Si^{4+} (par tetraédrico) y un tercero queda sin enlazar (tetraedro puente); sin embargo, la jennita presenta en su estructura grupos OH sustituyendo a tetraedros de sílice en la cadena "dreierketten" que origina una ondulación de la capa de CaO.

De los modelos publicados, los más significativos son los propuestos por Taylor (Taylor H. F. W., 1986:1993) y por Richardson y Groves (Richardson I. G. y Groves G. W., 1992; Richardson I. G. *et al.*, 1993; Richardson I. G., 2008). Ambos modelos se basan en que el gel C-S-H presenta una estructura de capas desordenadas formadas por unidades estructurales que derivan de la jennita y, en menor medida, de la tobermorita (1.4 nm). La principal diferencia entre ambos modelos se halla en el hecho de que el modelo de Taylor no contempla la posible sustitución de iones Si^{4+} por iones Al^{3+} . Según el modelo de Richardson y Groves (Richardson I. G. y Groves G. W., 1992), el aluminio se incorpora sustituyendo tetraedros de silicio puente únicamente. La carga negativa generada tras la sustitución del silicio por el aluminio queda compensada por la presencia de cationes alcalinos o cationes Ca^{2+} .

El modelo de Richardson y Groves fue representado posteriormente por Andersen *et al.* en 2004, tras un pormenorizado estudio sobre la incorporación de aluminio en las cadenas silicatadas de gel C-S-H mediante resonancia magnética nuclear (NMR) (Andersen M. D. *et al.*, 2004). En la representación de Andersen se incluye la posible sustitución de Si^{4+} por el ión Al^{3+} , así como los distintos entornos estructurales que puede presentar el silicio en dicho gel. Ver figura 2.

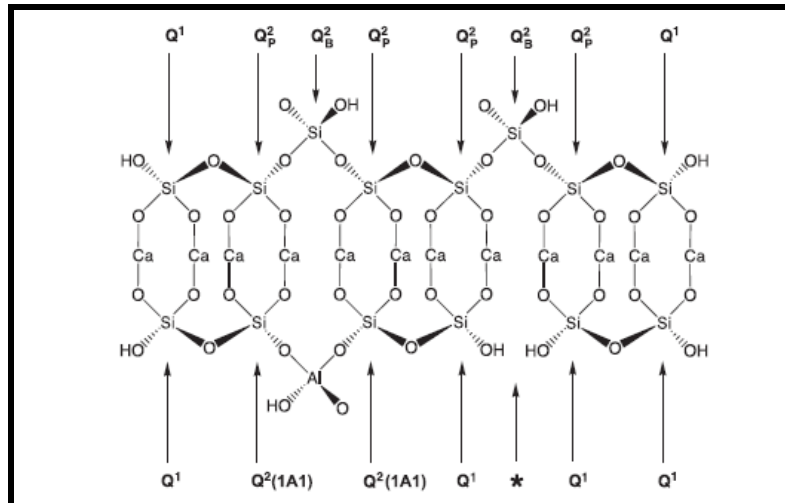


Figura 2. Representación esquemática del modelo estructural del gel C-(A)-S-H planteado por Andersen *et al.* (2004).

2.2 Cementos alcalinos

Los cementos alcalinos, son producto de la activación alcalina de *aluminosilicatos* (mineral que contiene óxido de aluminio [Al_2O_3] y sílice [SiO_2]). La reacción de un aluminosilicato sólido con una disolución de hidróxido alcalino produce un material mecánicamente resistente, llamado “geopolímero”, “aluminosilicatos vítreos sintetizados a bajas temperaturas”, “cementos activados alcalinamente”, “geocementos”, “hidrocerámicas” y “polímero inorgánico”, entre otros (Davidovits, 1991; Bao Y. *et al.*, 2005; Sofi M. *et al.*, 2006; Palomo A. y De la Fuente J. I. J., 2003). A pesar de la variedad de denominaciones, todos describen materiales sintetizados a partir de un proceso químico similar, que puede interpretarse como un sistema complejo de reacciones de disolución y precipitación en un sustrato acuoso de elevada alcalinidad.

La activación alcalina es un proceso químico a partir del cual materiales de origen natural o procedentes de subproductos industriales que presentan estructuras amorfas o vítreas (que pueden ser materiales ricos en calcio como escorias de alto horno o materiales pobres en calcio como cenizas volantes), al ser mezclados con activadores alcalinos fraguan y endurecen para dar lugar a un material con buenas propiedades conglomerantes.

- Los materiales ricos en CaO , SiO_2 y Al_2O_3 son representados principalmente por las escorias vítreas de alto horno. La activación de estos materiales se da en condiciones de alcalinidad relativamente suave, dando lugar a un proceso de destrucción de la estructura vítrea de la escoria, seguida por un proceso de polimerización-cristalización de los productos de hidratación formados, constituyendo principalmente un *gel de silicato cálcico hidratado denominado como C-A-S-H*, similar al gel formado en la hidratación del cemento Pórtland (C-S-H), pero que incorpora en su

estructura un importante porcentaje de aluminio (Fernández Jiménez A. *et al.*, 1999; Shi C. *et al.*, 2006). Ver la figura 3.

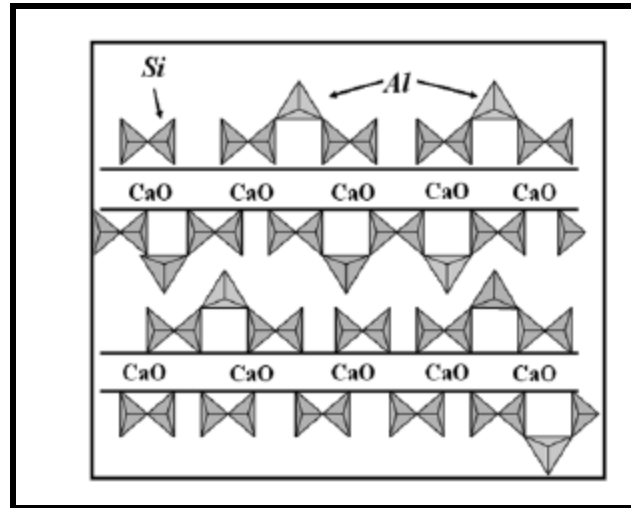


Figura 3. Representación esquemática del modelo estructural del gel C-A-S-H (*Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes*, 2015)

- Por otro lado, cuando se da la activación de los materiales ricos en SiO_2 y Al_2O_3 (con relaciones $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 \sim 1-2$) y bajos contenidos en CaO , la alcalinidad es más alta y a menudo requiere un curado térmico y, como consecuencia de la activación alcalina, se obtiene como principal producto de reacción un aluminosilicato alcalino amorfo, gel tipo N-A-S-H que presenta una estructura tridimensional que hace que pueda ser considerada como un precursor zeolítico. El gel N-A-S-H ($x\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) es considerado como una masa sólida densa, compacta, duradera y resistente, responsable de las buenas propiedades mecánicas, físicas y químicas que presentan estos materiales. Este gel contiene silicios y aluminios tetraédricos distribuidos al azar a lo largo de las cadenas poliméricas que están entrecruzadas, proporcionando cavidades adecuadas para acomodar a los cationes alcalinos y así compensar el déficit de carga que se genera al producirse la sustitución de Si (IV) por Al(III). Además, unos grupos hidroxilo terminales están presentes en la superficie del gel, aunque es insignificante su presencia en el contexto de la estructura del material. Como producto secundario de reacción, en estos sistemas cristalizan zeolitas de distinta naturaleza (Ruiz C., 2013). Ver la figura 4.

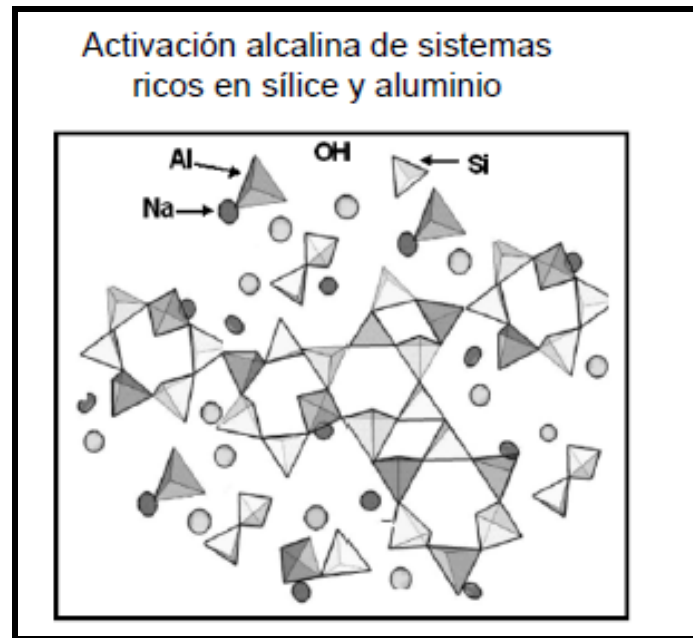


Figura 4. Representación esquemática del modelo estructural del gel N-A-S-H (*Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes*, 2015)

Los cementos alcalinos ofrecen, en muchos casos, comportamientos durables similares o incluso mejores, que los que ofrecen los cementos de Pórtland tradicionales. Cabe destacar su buena resistencia al ataque por sulfatos (Bakharev T., 2005; Fernández Jiménez A. *et al.*, 2007) y mejor resistencia ante ataques ácidos (clorhídrico, sulfúrico, acético) (Bakharev T., 2005; Fernández Jiménez A. *et al.*, 2007). Además, no presentan los problemas de expansión derivados de la reacción “árido-álcali” que se produce, bajo determinadas condiciones, en el caso de morteros y concretos de cemento Pórtland (Fernández Jiménez A. *et al.*, 2007) y sí presentan una muy buena adherencia con las estructuras de acero (Miranda J. M. *et al.*, 2005; Fernández Jiménez A. *et al.*, 2010). Estudios han puesto de manifiesto que estos materiales mantienen sus buenas propiedades a altas temperaturas y pueden actuar como inmovilizadores de determinados residuos tóxicos o peligrosos, e incluso de residuos nucleares (Deja J., 2002; Shi C. y Fernández Jiménez A., 2006). De todo esto se deduce que estos materiales poseen un enorme potencial para ser empleados, no sólo en el sector de la construcción, sino en otros muchos campos.

La activación alcalina de los aluminosilicatos transcurre a través de un complejo mecanismo que, en realidad, es una sucesión de fenómenos físicos y químicos que se producen por etapas en las que, por la acción de un medio fuertemente alcalino, se rompen las estructuras existentes en los materiales de partida y se forman nuevas estructuras a partir de procesos de precipitación y policondensación. En el rendimiento global de este proceso, así como en la composición de los productos de reacción obtenidos, influyen factores tales como la composición y microestructura de los materiales de partida, la incorporación de sílice soluble en el activador alcalino o el pH. Sin embargo, el mecanismo general por el cual un aluminosilicato se transforma en un material con buenas

propiedades cementantes, es independiente de que para ello se parta de una ceniza volante, un metacaolín o cualquier otra fuente de silicio y aluminio (Ruiz C., 2013).

El primer modelo para describir los mecanismos que regulan la activación alcalina de aluminosilicatos fue propuesto por Glukovsky en la década de los 1950 (Glukovsky V. D., 1955). Este modelo consta de tres etapas diferenciadas:

1. Etapa de destrucción-coagulación

En el momento en el que los aluminosilicatos de partida entran en contacto con la disolución alcalina, comienza a producirse la hidrólisis de los enlaces Al—O—Si y Si—O—Si; en ese instante, distintas especies de pequeño tamaño pasan del sólido de partida a la disolución que les rodea.

En medios fuertemente alcalinos, el Al^{+3} (aq.) se encuentra casi exclusivamente tetraédricamente coordinado y bajo la forma de $Al(OH)_4^-$. El Si^{+4} posee una mayor carga y un menor radio que el Al^{+3} , por lo que presenta un carácter más ácido. Esto hace que, a diferencia del $Al(OH)_4^-$, el ácido silícico ($Si(OH)_4$) se encuentre desprotonado en medio básico $(OH)_{4-x} SiO_x$. El hecho de que el $Al(OH)_4^-$ permanezca protonado, incluso en medios fuertemente alcalinos, favorece que tome parte en los procesos de condensación (Swaddle T. W., 2001).

El catión M^+ ($M = Na, K$) procedente del activador alcalino empleado para generar un medio lo suficientemente básico compensa la carga negativa de estas especies.

2. Etapa de coagulación-condensación

En esta etapa, la cantidad de productos disgregados se ha incrementado considerablemente, lo que provoca un mayor contacto entre los mismos y, por consiguiente, la formación de una estructura de coagulación. La cercanía entre las distintas especies favorece, por lo tanto, las reacciones de condensación, dando lugar a especies oligoméricas cada vez más grandes.

Estas reacciones de condensación se ven muy favorecidas por el bajo contenido de agua presente en el sistema cementante (Ruiz C., 2013).

3. Etapa de condensación-cristalización

En esta etapa se suceden las reacciones de policondensación y aparecen en el sistema las primeras micropartículas. Estas micropartículas, al igual que las partículas de la fase sólida inicial que no han reaccionado, actúan como germen de cristalización promoviendo la precipitación de los productos de reacción (Ruiz C., 2013).

2.2.1 Mecanismo de activación alcalina de ceniza volante tipo F

De manera general, el mecanismo por el cual transcurre el proceso de activación alcalina de un aluminosilicato con bajo contenido en calcio (como una *ceniza volante tipo F*) consta de las siguientes etapas (Fernández Jiménez A. *et al.*, 2005; Duxson P. *et al.*, 2007)

- a) *Disolución*: Los grupos hidroxilos provenientes de la disolución alcalina hidrolizan los enlaces Si—O—Al y Si—O—Si de la fase vítrea de la ceniza volante, originando la aparición de especies iónicas en el medio de reacción. La carga negativa de las especies silicato y aluminato se compensa con los metales alcalinos M⁺ (M = Na, K) de la disolución activadora. Estudios calorimétricos han demostrado que la disolución de la fase vítrea de la ceniza comienza tan pronto como entra en contacto la fase sólida con la disolución alcalina (Richardson I. G. *et al.*, 1999; Alonso S. y Palomo A., 2001), si bien la velocidad con la que se hidroliza dicha fase está fuertemente condicionada por el pH del medio y la temperatura de curado.
- b) *Polimerización*: Las pequeñas moléculas resultantes de la hidrólisis del material de partida comienzan a aglutinarse y a condensar, dando lugar a moléculas de tamaños cada vez mayores que, finalmente, precipitan en forma de gel. El silicio y el aluminio están tetraédricamente coordinados con el oxígeno y distribuidos aleatoriamente formando enlaces del tipo Si—O—Al y Si—O—Si mediante compartición de oxígeno, dando lugar a una estructura tridimensional en la que quedan huecos de tamaño suficiente para alojar los cationes metálicos (M⁺) encargados de compensar la carga negativa derivada de la coordinación tetraédrica del aluminio. Para el caso de la activación alcalina de cenizas volantes, estudios mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y resonancia magnética nuclear (MAS NMR) (Fernández Jiménez A. y Palomo A., 2005; Fernández Jiménez A. *et al.*, 2006) se ha demostrado que, inicialmente, el gel que precipita en el sistema es rico en aluminio y presenta un radio Si/Al ≈ 1 (gel tipo I) pero, según transcurren las reacciones, dicho gel se reorganiza y enriquece progresivamente en silicio, alcanzando un radio Si/Al próximo a 2 (gel tipo II). Esto es debido a que, en un principio, el medio es más rico en aluminio que en silicio, ya que los enlaces Al—O son más débiles que los enlaces Si—O, es decir, se hidrolizan con mayor rapidez. A medida que progresan las reacciones, aumenta la concentración de especies silicato provenientes del sólido de partida, lo que favorece un enriquecimiento progresivo del gel en silicio. El radio Si/Al del gel N-A-S-H juega un papel muy importante en el desarrollo de resistencias mecánicas.
- c) *Crecimiento*: En esta etapa se suceden las reacciones de polimerización dando lugar a una estructura tridimensional compacta. Esta etapa determina la

composición final del cemento obtenido y es decisiva en cuanto a la microestructura y distribución de poros en el material. Estos factores son críticos en el desarrollo de las propiedades físicas de material resultante. Debido a la escasez de líquido en el sistema, el progreso de esta etapa es muy lento.

En la Figura 5 se representa el mecanismo por el cual transcurre el proceso de activación alcalina de un aluminosilicato con bajo contenido en calcio (como una ceniza volante tipo F).

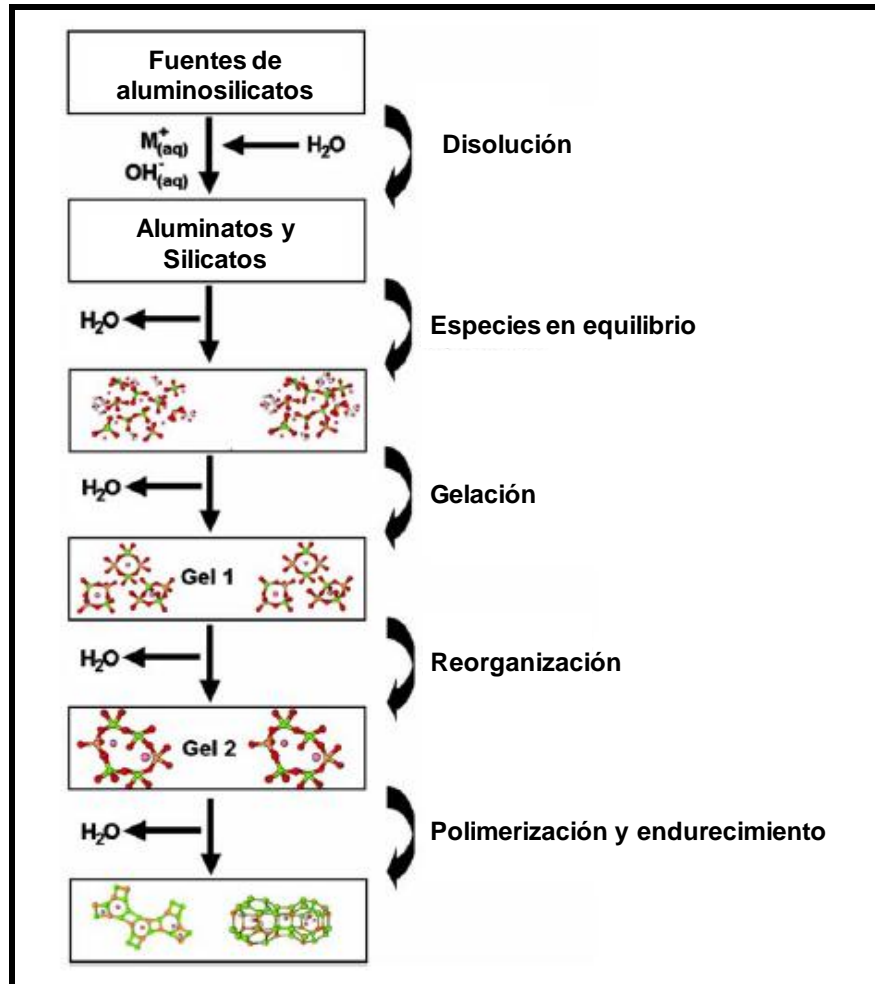


Figura 5. Modelo conceptual de polimerización en el proceso de activación alcalina de cenizas volantes (Duxson P. *et al.*, 2007)

2.2.2 Activador alcalino

Los activadores alcalinos son compuestos —ya sea en estado líquido o sólido—, capaces de generar en el medio una basicidad lo suficientemente elevada como para hidrolizar satisfactoriamente los aluminosilicatos de partida. Los activadores alcalinos más comúnmente empleados son las disoluciones de hidróxido sódico e

hidróxido potásico y es muy frecuente la incorporación de una pequeña cantidad de silicato sódico o “*waterglass*” en dichas disoluciones.

Se ha observado que, para una misma concentración de hidróxido alcalino, las propiedades de los materiales cementantes obtenidos varían sustancialmente dependiendo del tipo de catión metálico. La elección de uno u otro catión juega también un papel importante en este proceso (Ruiz C., 2013). Estudios al respecto, ya sean en torno a la activación alcalina de cenizas volantes u otros aluminosilicatos de origen natural, ponen de manifiesto que el grado de hidrólisis alcanzado es mayor cuando se emplea hidróxido de sodio (NaOH). En principio, cabría esperar que el KOH presentase una mayor actividad disolvente debido a su mayor alcalinidad; sin embargo, la realidad demuestra que es el NaOH el que posee una mayor capacidad de liberación de monómeros de silicato y aluminato. Todo apunta a que la diferencia de tamaño entre estos iones es un factor determinante en la cinética de reacción (Ruiz C., 2013; Fernández Jiménez A. *et al.*, 2006). Hay que recordar que el grado de hidrólisis alcanzado está relacionado con la cantidad de gel N-A-S-H que precipita en el sistema y, por lo tanto, con las resistencias mecánicas que el cemento obtenido sea capaz de desarrollar.

En cuanto a la composición y morfología de los productos de reacción Fernández y Palomo (Fernández Jiménez A. y Palomo A., 2005) observaron que, al emplear activadores alcalinos potásicos, la matriz cementante generada a partir de la ceniza volante era más porosa y, por tanto, menos resistente que la generada al emplear activadores sódicos. Asimismo, observaron que, en presencia de Na^+ , el gel N-A-S-H tiende a enriquecerse en silicio con el tiempo de curado; sin embargo, esta pauta no está tan clara cuando la activación alcalina transcurre en presencia de K^+ . Otros autores llegan a la conclusión de que el potasio favorece la incorporación de un mayor contenido de aluminio en los productos de reacción, lo que justificaría la disminución de las resistencias mecánicas en presencia de este catión (Duxson P. *et al.*, 2005; Duxson P. *et al.*, 2007). Xu y Van Deventer (Xu H. y J. S. J. Van Deventer, 2000) observaron una mejora de las resistencias mecánicas obtenidas en presencia de K^+ tras activar una serie de aluminosilicatos de origen natural, pese a obtener un menor grado de hidrólisis con este activador. Esto lleva a pensar que el efecto del catión puede estar condicionado, a su vez, por la naturaleza de los materiales de partida. En general se observa que el grado de zeolitización es superior en presencia de Na^+ .

En relación con el silicato sódico, múltiples estudios ponen de manifiesto que la incorporación de una pequeña cantidad de silicato soluble en la disolución alcalina mejora las propiedades mecánicas del cemento obtenido, ya que se incorpora una mayor cantidad de silicio en los productos de reacción y la matriz cementante obtenida es más compacta (H. Xu, J. S. J. Van Deventer, 2000; Fernández Jiménez A. y Palomo A., 2005; Criado M. *et al.*, 2008). Pese a que su incorporación puede provocar una disminución del grado de reacción, los materiales cementantes obtenidos en presencia de silicato sódico presentan mejores propiedades mecánicas, ya que las matrices obtenidas son más compactas y la relación Si/Al de los productos de reacción es mayor. Además, se

ha observado que el aumento de la cantidad de silicato sódico en el activador alcalino puede llegar a dificultar la cristalización de especies zeolíticas (el grado de zeolitización también influye en las propiedades finales del material obtenido) (Criado M. *et al.*, 2007; Fletcher R. A. *et al.*, 2005).

En relación con la cantidad de silicato sódico incorporado, Criado *et al.* observaron que el grado de polimerización de la sílice presente en el silicato sódico aumenta conforme se incrementa la cantidad de dicho compuesto incorporado en el activador alcalino (Criado M. *et al.*, 2007; 2008). El mayor o menor grado de polimerización incide en la cinética de la reacción y en la naturaleza del gel N-A-S-H inicialmente formado de la siguiente manera:

- 1) La presencia de sílice monomérica y dimérica en menor medida (poco polimerizada) acorta el tiempo necesario para que comience la precipitación del gel.
- 2) Un incremento en la cantidad de sílice dimérica acelera aún más la precipitación del gel, pero el gel formado bajo estas condiciones es termodinámicamente menos estable.
- 3) La presencia de trímeros cíclicos da lugar a la formación de geles inicialmente más estables pero retardan el progreso de la reacción.

El empleo de carbonatos también ha sido objeto de estudio debido a su actuación como promotores de la condensación, pero se ha constatado que su empleo induce una disminución de las resistencias mecánicas, ya que reacciona muy rápido con especies silicato y con los OH⁻ provocando acidificación del medio y, por tanto, una disminución del grado de reacción (Fernández Jiménez A. y Palomo A., 2005; Criado M. *et al.*, 2005).

2.2.3 Tiempo y temperatura de curado

Las condiciones de curado también presentan un efecto significativo en el desarrollo de la microestructura y las propiedades mecánicas de los cementos alcalinos con base silicoaluminosa (Criado M. *et al.*, 2005; Kovalchuck G. *et al.*, 2007; Criado M. *et al.*, 2010). Por lo general, el proceso de activación alcalina de aluminosilicatos se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 50 y 90 °C con el fin de favorecer la disolución del aluminosilicato de partida, ya que, a temperatura ambiente, la velocidad de disolución de este tipo de materiales es considerablemente lenta.

Distintos autores han concluido que las resistencias mecánicas de los cementos alcalinos aumentan conforme se incrementa la temperatura de curado, especialmente, durante las primeras horas de reacción. Esto obedece a que un aumento en la temperatura afecta la cinética de reacción al acelerarla, por lo que, ya desde muy cortas edades, el cemento obtenido es capaz de desarrollar

resistencias mecánicas considerables. No obstante, esto es así hasta un determinado punto, a partir del cual el incremento de las resistencias mecánicas deja de ser significativo como consecuencia del incremento de la temperatura (Rovnaník P., 2010).

El factor temperatura está íntimamente relacionado con el factor tiempo, de manera que un mayor tiempo de curado térmico se traduce en una mejora significativa de las propiedades mecánicas (Fernández Jiménez *et al.*, 2005; Criado M. *et al.*, 2007; Criado M., 2010). Al igual que sucedía con el factor temperatura, a partir de cierto punto, la mejora de las propiedades mecánicas con el tiempo no es tan relevante porque el grado de reacción es ya alto y los mecanismos de difusión (lentos) controlan el final de las reacciones (Fernández Jiménez A. *et al.*, 2005). En algunos estudios se ha podido observar que con el tiempo de curado se incrementa el grado de zeolitización del sistema (Criado M. *et al.*, 2007). Además del tiempo y la temperatura, las condiciones de humedad relativa en los procesos iniciales de curado inciden en el transcurso de las reacciones de activación alcalina (Criado M. *et al.*, 2005; Kovalchuck G. *et al.*, 2007; Criado M. *et al.*, 2010). Por lo general, es recomendable trabajar en condiciones de humedad relativa superior al 90% ya que, de esta manera, se evita la posible carbonatación del cemento por la acción del CO₂ atmosférico (Criado M. *et al.*, 2005). La carbonatación tiene como consecuencia principal la acidificación del medio, lo que reduce la velocidad de activación del material de partida y, por lo tanto, su desarrollo mecánico-resistente.

Tras realizar un estudio pormenorizado relacionado con la influencia del tipo de curado sobre la activación alcalina de cenizas volantes para un mismo tiempo y temperatura de curado, Kovalchuck *et al.* concluyeron que este factor determina la disponibilidad de agua en la matriz cementante durante el fraguado y endurecimiento de la misma y, por lo tanto, influye directamente sobre la cinética, el grado de reacción y la microestructura final del cemento obtenido (Kovalchuck G. *et al.*, 2007). En este estudio se observó una disminución de las resistencias mecánicas de los cementos curados en ausencia de humedad debido a la pérdida de agua del sistema por evaporación. Esta pérdida de agua provoca una disminución del grado de reacción de la ceniza lo que, a su vez, se traduce en la formación de geles con un mayor contenido de aluminio. Como se ha comentado con anterioridad, ello juega en contra del desarrollo mecánico-resistente del cemento obtenido. Por otro lado, la ausencia de humedad también conlleva la generación de poros de mayor tamaño a los observados cuando el curado se realiza en condiciones de humedad relativa alta o se evita la pérdida del agua de la pasta por evaporación.

2.2.4 Granulometría y superficie específica

La susceptibilidad de los aluminosilicatos de partida ante el proceso de activación alcalina depende, en gran medida, de la cantidad de fase amorfa/vítrea presente

en las mismas, ya que son estas fases y no las fases cristalinas, las que se hidrolizan en medio básico, al menos de manera significativa.

Aun así, independientemente de la cantidad de fase amorfa o vítrea presente en los materiales de partida, las reacciones involucradas en este proceso no transcurren satisfactoriamente si la granulometría de los mismos no es la adecuada y esto es así, independientemente de las características composicionales o de procesamiento de dichos materiales. Es decir, una granulometría inadecuada disminuye la aptitud inicial de un material para emplearse como fuente de silicio y aluminio en la síntesis de los cementos alcalinos.

Para que el rendimiento de la activación alcalina de las cenizas volantes sea el adecuado, es requisito que en torno al 80 % de las partículas que componen dicho material presenten un diámetro de partícula inferior a 45 μm (Fernández Jiménez A. y Palomo A., 2003).

Distribuciones granulométricas compuestas por partículas de mayor tamaño hacen que la ceniza no desarrolle todo su potencial como material cementante en el proceso de activación alcalina.

2.2.5 Premisas básicas que deben cumplir las cenizas volantes para su activación alcalina

Las cenizas volantes son un subproducto industrial de centrales termoeléctricas alimentadas por carbón. La activación alcalina de cenizas volantes es un proceso químico que permite la transformación de determinadas estructuras, parcial o totalmente amorfas o metaestables, en compactos esqueletos cementantes (*Gel N-A-S-H*) (García Lodeiro I. *et al.*, 2013).

Fernández Jiménez y Palomo sugieren premisas básicas que deben cumplirse para lograr la activación alcalina de los aluminosilicatos: la solubilidad del material debe ser elevada en medios fuertemente alcalinos y la disponibilidad de aluminio y sílice reactiva en el medio debe ser alta (Fernández Jiménez A. y Palomo A., 2003). Para el caso de la activación de las cenizas volantes tipo F, estos autores recomiendan cumplir las siguientes características para lograr una activación alcalina óptima:

- porcentaje de inquemados <5%
- concentraciones de Fe_2O_3 y $\text{CaO} \leq 10\%$
- SiO_2 reactiva > 40%
- tamaño de partícula < 45 μm 80-90%
- contenido en fase vítrea > 50%
- Al_2O_3 reactiva $\geq 18\%$

2.3 Cementos híbridos

Estos cementos son materiales conglomerantes que surgen de la simbiosis de los conocimientos del cemento Pórtland + cementos alcalinos. Esto permite elaborar cementos con bajos contenidos en clínker (30-20%) y elevados contenidos de adiciones minerales, sin que ello repercuta en el desarrollo mecánico-resistente a edades iniciales y en el tiempo de fraguado, gracias al empleo de un activador alcalino (Kong D. L. Y. *et al.*, 2007; Palomo A. *et al.*, 2007; García Lodeiro I. *et al.*, 2011; Fernández Jiménez A. *et al.*, 2013; García Lodeiro I. *et al.*, 2013).

Los cementos híbridos se presentan como una alternativa tecnológicamente viable a la industria cementera tradicional (basada exclusivamente en el cemento Pórtland) y por ello está siendo objeto de creciente interés a escala mundial. Esta tecnología es relativamente nueva y, aunque todavía está en fase de desarrollo y optimización, existen investigaciones que han demostrado resistencia mecánica comparable a la de los cementos Pórtland de uso habitual (Palomo A. *et al.*, 2007; García Lodeiro I. *et al.*, 2011; Caijun Shi *et al.*, 2011; Fernández Jiménez A. *et al.*, 2013; García Lodeiro I. *et al.*, 2013). Cabe hacer notar que la diferencia de estos materiales con las adiciones establecidas en la Norma UNE EN 197-1 (máximo 35%), se centra en el uso de cantidades superiores de material en sustitución al clínker (UNE EN-197-1 2000). Este grupo de materiales bien puede atraer mayor atención en el contexto de los cementos del futuro inmediato. Materiales cementicios tales como escoria de alto horno, ceniza y puzolanas naturales son ampliamente utilizados en la fabricación de cemento mezclado o como un reemplazo de cemento en concreto. Muchos investigadores han demostrado que la adición de alcalina activadores puede mejorar las propiedades de un cemento tradicional, especialmente en edades tempranas. Por mencionar algunos sistemas de cemento que se han estudiado, incluyen: cemento Pórtland de escoria de alto horno activado alcalinamente; cemento Pórtland de ceniza volante activado alcalinamente; cemento Pórtland con escoria de alto horno activado alcalinamente; cemento Pórtland de escoria de alto horno-escoria de acero activado alcalinamente; cemento Pórtland de escoria de alto horno-ceniza volante activado alcalinamente; cemento de múltiples componentes activado alcalinamente (Caijun Shi *et al.*, 2011).

Los cementos híbridos alcalinos son mezclas cementicias complejas con contenidos iniciales de CaO , SiO_2 y Al_2O_3 de 20%. Sus productos de reacción son mezclas complejas de diferentes geles (el tipo de producto formado depende en gran parte de las condiciones de reacción). Los productos de reacción formados durante la activación alcalina de cemento y las mezclas de ceniza son un área de perspicacia científica y de interés tecnológico, y la compatibilidad entre los principales geles cementicios, N-A-S-H y C-S-H induce el interés de estudio en los dos sistemas (*Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes*, 2015).

Estudios previos han mostrado que la coprecipitación de estos dos geles en cementos híbridos es posible (Alonso S. y Palomo A., 2001), aunque

investigaciones recientes han revelado que los dos productos no se desarrollan individualmente como dos geles separados: estos interactúan pero sufren cambios estructurales y composicionales en el proceso (García Lodeiro I. *et al.*, 2011).

García Lodeiro *et al.* (García Lodeiro *et al.*, 2009, 2010, 2011) realizaron estudios en geles sintéticos para explorar la compatibilidad de los dos geles a diferentes valores de pH y el efecto de la adición de Al y Na para geles de tipo C-S-H y Ca para geles tipo N-A-S-H. Sus estudios demostraron que: 1) valores altos de pH y la presencia de especies de aluminio en la fase acuosa tenían un efecto sustancial sobre la estructura y la composición del gel C-S-H; el aluminio fue considerado en la estructura del gel; 2) la presencia de calcio disuelto modificó geles tipo N-A-S-H, con sustitución parcial de sodio por calcio y la formación de geles (N,C) -A-S-H; y 3) estos procesos de sustitución dependieron en gran medida del valor del pH. En la presencia de suficiente calcio y $\text{pH} > 12$, la formación del gel C-A-S-H se favorece sobre la formación de N-A-S-H. Sin embargo, se mencionó que los experimentos se realizaron en condiciones de equilibrio, que normalmente no se presentan durante la hidratación de la mezcla, sobre todo en las primeras etapas de la reacción.

En 2005, Yip *et al.*, estudiaron la coexistencia de los dos geles, C-S-H y el geopolímero, en la activación alcalina de la mezcla de escoria + metacaolín. Utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM), estos autores demostraron que la coprecipitación de los dos geles fue posible, aunque altamente condicionada por la alcalinidad del sistema (Yip C. K. *et al.*, 2005). Los dos geles sólo se coprecipitan a valores de pH bajos. En presencia de altas concentraciones de NaOH (7,5 M), el geopolímero predominó y tomó pequeñas cantidades de calcio. Por otra parte, se observaron las dos fases solamente cuando una fuente suficiente de calcio reactivo estaba presente.

Palomo *et al.* estudiaron tanto el comportamiento mecánico como los productos de reacción generados en sistemas híbridos que contenían proporciones de clínker de cemento Pórtland menores (30%) y altos contenidos de ceniza volante (70%) (Palomo A. *et al.*, 2007). Los materiales cementicios fueron mezclados con agua desionizada (W) y dos soluciones alcalinas y curadas a temperatura ambiente. El desarrollo mecánico alcanzado por los sistemas cementicios varió en gran medida con la hidratación de los líquidos utilizados. Pastas hidratadas con agua y NaOH mostraron valores similares de 28 días de alrededor de 24-28 MPa, mientras que el material 28 días activado con silicato de sodio alcanzó valores de 37 MPa, es decir, mayor que el requerido por la norma europea EN 197-1: 2000 para el cemento tipo 32,5. Estos resultados confirmaron que la hidratación del cemento Pórtland se ve afectada por el contenido de álcalis (concentración de OH-) y la presencia de sílice soluble. Además, la activación de las cenizas volantes a temperatura ambiente fue acelerada por la presencia de clínker del cemento Pórtland. Este efecto beneficioso puede explicarse por el calor liberado durante la hidratación del cemento. La energía favoreció las reacciones químicas que indujeron la disolución de cenizas, fraguado y endurecimiento.

La caracterización micro y nanoestructural de las pastas generada en el sistema mencionado anteriormente mostró que una mezcla compleja de geles amorfos (C-A-S-H + (N, C) -A-S-H) precipita en sistemas activados (ver figura 2.9). Se observó coprecipitación de los dos geles (C-S-H + N-A-S-H) solamente en edades tempranas (28 días como máximo) (Alonso S. y Palomo A.. 2001; Palomo A. *et al.*, 2007).

García Lodeiro *et al.* (García Lodeiro I. *et al.*, 2013) reportaron que mezclas de 70% de ceniza volante y 30% CPO después de un año, revelaron la presencia de diferentes geles en su mayoría geles de tipo C-A-S-H (ver la figura 2.9 (a)). También observaron, que geles (N, C)-A-S-H desarrollaron en sus composiciones un mayor contenido de calcio y un menor contenido de aluminio (ver figura 2.9 (b)); estos hallazgos guardan consonancia con literatura reportada sobre la compatibilidad del gel N-A-S-H y el gel C-A-S-H en condiciones de equilibrio (García Lodeiro I. *et al.*, 2011).

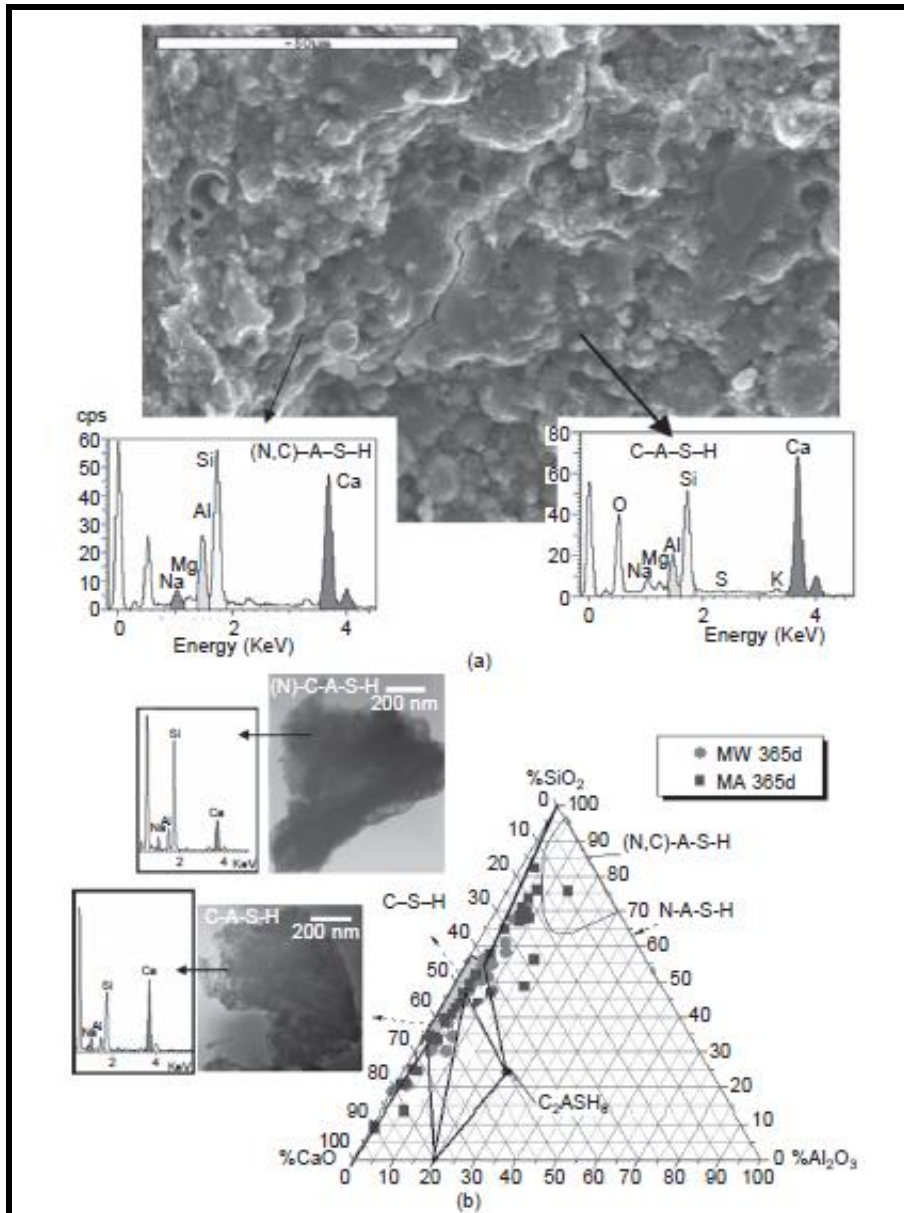


Figura 6. a) Micrografía SEM/EDX de mezcla de 70% ceniza volante + 30% de cemento Pórtland a un año de activación con NaOH + "Waterglass" en cámara; b) Análisis de EDX (con micrografías de TEM) proyectado sobre el diagrama ternario SiO₂-Al₂O₃-CaO para los geles detectados en el sistema 70% ceniza volante + 30% de hidratados con solución alcalina y agua después de un año más de los análisis EDX que se localizaron dentro del gel tipo C-A-S-H (García Lodeiro I. *et al.*, 2013).

García Lodeiro *et al.*, (García Lodeiro I. *et al.*, 2013) —sobre la base de su propia experiencia en el análisis de la compatibilidad de los dos geles sintéticos (García Lodeiro I. *et al.* 2011; García Lodeiro I. *et al.*, 2013), de mezclas de cemento (70% FA + 30% OPC activado con NaOH + Wg) y en los datos extraídos de la literatura sobre sistemas híbridos (Alonso S. y Palomo A., 2001; Yip C. K. *et al.*, 2005;

Palomo A. *et al.*, 2007) proponen un modelo conceptual que describe las etapas de activación desde las primeras horas hasta un año completo de mezclas de alto contenido en sílice, alúmina y bajo contenido de calcio, Ver la figura 7.

De acuerdo con ese modelo, el proceso comienza con la disolución de las fuentes de aluminosilicatos de calcio y en la solución alcalina a través de la ruptura de los enlaces T-O-T (T: Si o Al) en la ceniza volante y los enlaces Ca-O y Si-O en el cemento, que conducen a una amplia variedad de especies disueltas (etapa A). Cuando la solución alcanza la saturación, N-A-S-H, un gel de aluminosilicato precipita (etapa B). Este gel adopta inicialmente una forma composicionalmente metaestable con un alto contenido de aluminio (Fernández Jiménez A. *et al.*, 2006). Análogamente, el Ca^{2+} y especies de silicio resultantes de la disolución de cemento Pórtland reaccionan para formar un gel tipo C-S-H. A medida que la reacción progresa, más grupos Si-O se disuelven tanto desde el aluminosilicato original (cenizas volantes) como desde el silicato de calcio en el cemento, y se observa un aumento de la concentración de silicio en el medio de reacción y con ello la absorción de silicio en ambos geles. Por lo tanto, el gel N-A-S-H haría cambio de un gel de tipo 1 (gel 1, relación Si / Al \approx 1) a un gel de tipo 2 (gel 2, relación Si / Al \approx 2) (Fernández Jiménez A. *et al.*, 2006). En el gel C-S-H, a su vez, la absorción de Si mejora la polimerización del gel (que comprende cadenas de tetraedros de sílice tetraédrico para cambiar con cinco o más enlaces, es decir, geles con un mayor porcentaje de Q2 que unidades de Q1) (etapa C). Las etapas B y C pueden tener lugar a un ritmo bastante rápido en estos sistemas híbridos y conducen directamente a la siguiente etapa. Como las reacciones progresan, iones de Ca y Al presentes en la solución acuosa comienzan a difundirse a través de la matriz cementicia formada. Un pequeño número de iones de Ca (que no participan en los C-S-H gel) interactúan con el gel N-A-S-H para formar un gel (N, C)-A-S-H. Dado que el radio iónico y potencial electronegativo es similar en iones de sodio y calcio, el calcio sustituye a los iones de sodio vía intercambio de iones, reminiscencia de los mecanismos observados en arcilla y zeolitas (Engelhardt G. y Michel D., 1987), manteniendo la estructura tridimensional del gel (N,C)-A-S-H (García Lodeiro I. *et al.*, 2010). De manera similar, el gel C-S-H formado a partir de los silicatos en el cemento toma aluminio en su composición (preferentemente) en posiciones de puente zeolitas (Engelhardt G. y Michel D., 1987), dando lugar a geles C-(A)-S-H C-A-S-H a medida que aumenta el contenido de aluminio. La presencia de aluminio tetraédrico en la posición del puente puede favorecer una cadena de reticulación, lo que genera estructuras de dos dimensiones. Esta es la situación que prevalece en cementos híbridos a 28 días (etapa D). Cuando se dispone de cantidad de calcio suficiente, esto continúa para difundirse en los poros de la matriz e interactuar con el gel (N,C)-A-S-H. El efecto polarizante del Ca^{2+} (para formar enlaces Si-O-Ca) distorsiona los enlaces Si-O-Al, induciendo estrés y en última instancia la ruptura. Como el N-A-S-H gel libera aluminio, menos polimerizado de estructuras de gel C-A-S-H se forman. Al mismo tiempo, el gel C-A-S-H que se formó en etapas anteriores es capaz de tomar hasta más iones de silicio y aluminio en posiciones del puente (Richardson I. G. *et al.*, 1994). Cementos híbridos de un año estudiados aquí estarían en esta etapa de la reacción (etapa E). Por último, en la etapa hipotética en la que finaliza la

hidratación (que puede tomar años), el sistema evolucionaría, dando el tiempo suficiente y las condiciones experimentales necesarias (la concentración de calcio y pH adecuados [García Lodeiro I. *et al.*, 2011]) para que el gel sea más estable termodinámicamente, con un gel tipo C-A-S-H.

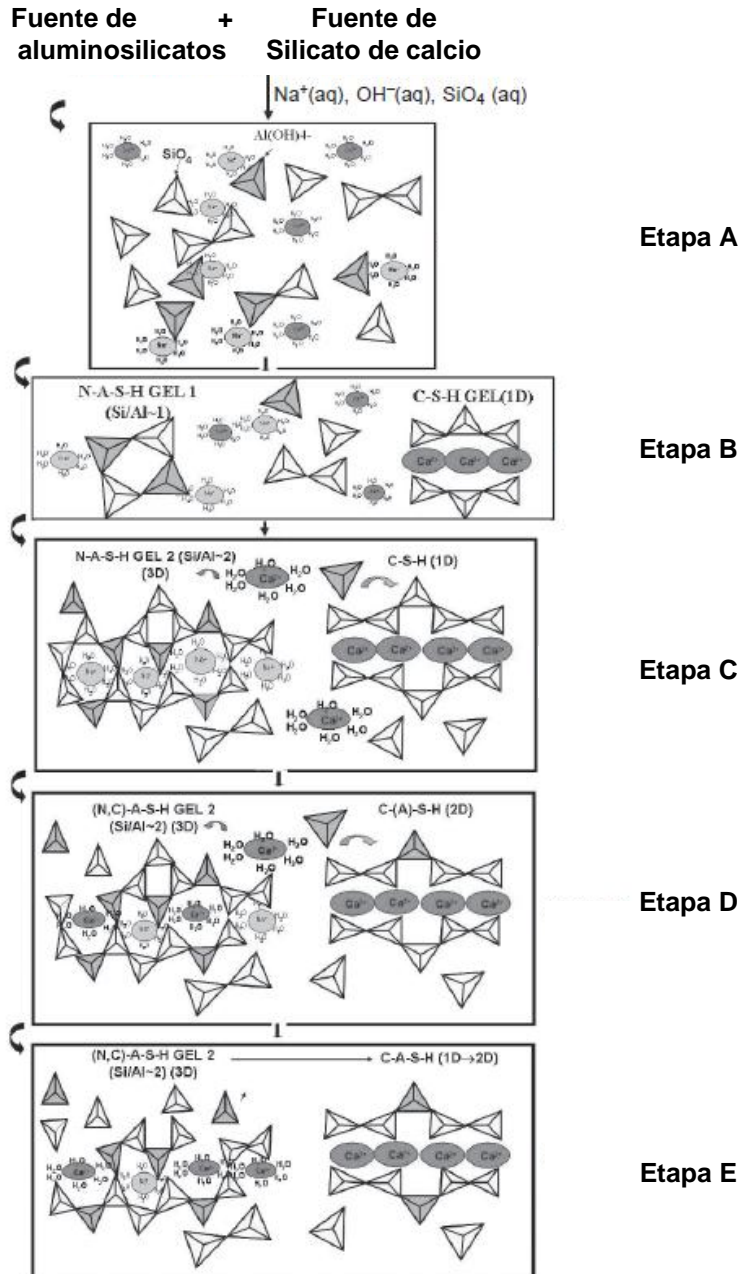


Figura 7. Modelo de activación alcalina para mezclas de cementos con alto contenido de sílice y aluminio y bajos contenidos de calcio (40% ceniza volante + 30% de cemento Pórtland, con activador NaOH+ "waterglass") (García Lodeiro I. *et al.*, 2013).

3 Desarrollo del estudio

De manera general la figura 8 describe el desarrollo experimental seguido en esta investigación.

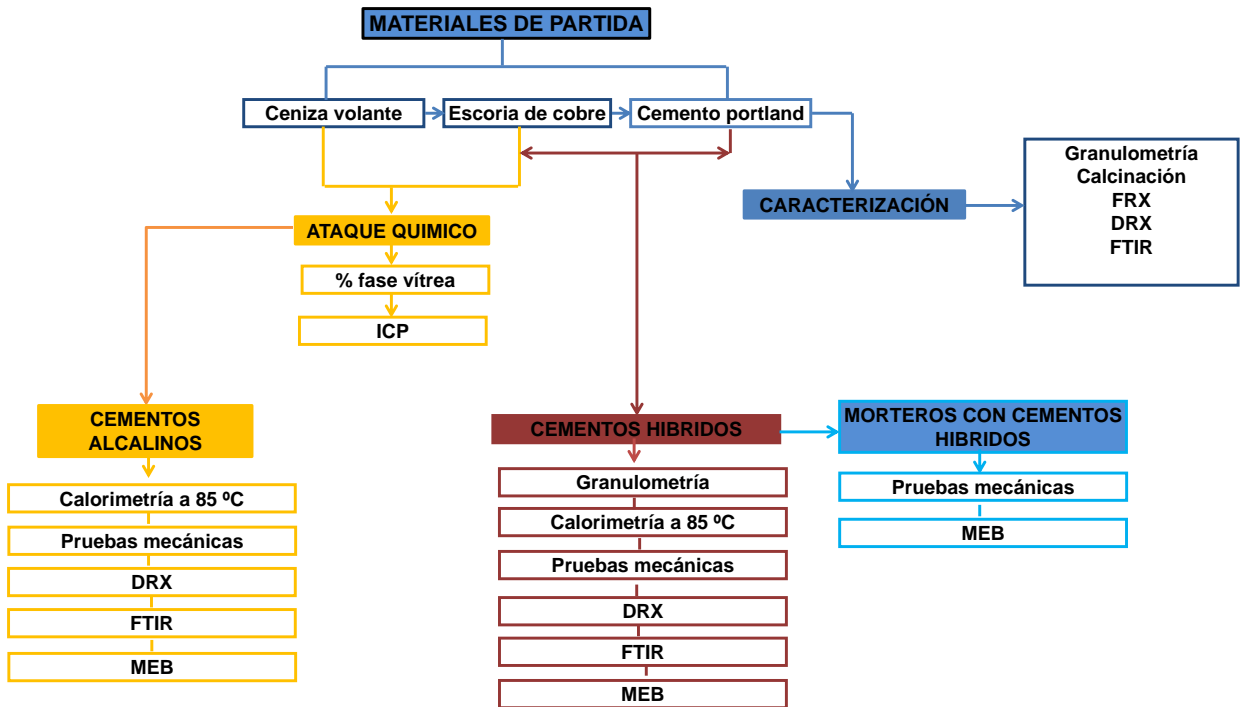


Figura 8. Desarrollo experimental

3.1 Cementos y activadores

En la tabla 2 se describen las características de las disoluciones empleadas como activadores para la obtención de cementos alcalinos y cementos híbridos.

Tabla 2. Características de las disoluciones utilizadas como activadores alcalinos.

DATOS DE REACTIVO QUÍMICO DE PARTIDA	ACTIVADOR	DESIGNACIÓN	pH
NaOH en forma de lentejas Scharlau ACS-ISO de pureza 98.5%	NaOH 8M	DN8	≥14
NaOH en forma de lentejas Scharlau ACS-ISO de pureza 98.5%	NaOH 4M	DN4	13.8
NaCl Scharlau ACS-ISO de pureza 99.5%	NaCl al 5%	DN5	7.78
NaCl Scharlau ACS-ISO de pureza 99.5% y Silicato sódico Peroxychem pH 11.40 y 1,368 g/cm ³	NaCl al 5%+ 10% silicato sódico	*DN5W	11.04
Destilador marca Millipore modelo Milli-Q	Agua desionizada	AD	7

En la tabla 3 se describen las condiciones y la denominación de los cementos alcalinos, cementos híbridos y morteros estudiados. Cabe mencionar que tanto en los cementos alcalinos como en los cementos híbridos se fabricaron pastas de 1x1x6 cm, y para el caso de los morteros las muestras fueron de 4x4x16 cm.

Tabla 3. Descripción de los cementos alcalinos, cementos híbridos y morteros fabricados

NOMBRE	MATERIAL	ACTIVADOR	REL A/C	CURADO
CPO	CPO	AD	0,3	20 h a 22 °C 98% HR
CVDN8	CV	DN8	0,3	20 h a 85 °C 98% HR
CVDN5W	CV	DN5W	0,3	20 h a 85 °C 98% HR
ECUDN4	ECU	DN4	0,3	20 h a 22 °C 98% HR
ECUDN8	ECU	DN8	0,3	20 h a 85 °C 98% HR
ECUDN5W	ECU	DN5W	0,3	20 h a 85 °C 98% HR
ECU:CVDN8	ECU y CV	DN8	0,3	20 h a 85 °C 98% HR
BINDER 1	80% CV+20% + CPO mezclados por 30' en Turbula	DN5W	0,3	20 h a 85 °C 98% HR

3.2 Materiales de partida

Los materiales de partida y origen mexicano para generar los cementos alcalinos y cementos híbridos fueron:

- *ceniza volante mexicana (CV)*
- *escoria de cobre (ECU)*
- *cemento Pórtland ordinario tipo CPO 40 conforme a la Norma Mexicana NMX-C-414-ONNCCE (CPO)*

La composición química de todos los materiales obtenida por fluorescencia de rayos X en polvo se presenta en la tabla 4.

Tabla 4. Composición química de los materiales de partida

	CO ₂	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	CuO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	K ₂ O	MnO	SO ₃	otros
CV	1.14	1.55	1.92	23.9	8.633	0.0119	6.577	1.14	52.54	-	0.0448	0.783	1.756
ECU	-1.2	1.44	4	11.94	11.64	0.6054	15.74	0.492	47.7	1.52	3.09	0.203	1.6295
CPO	3.2	0.201	1.71	3.51	66.07	0.0473	3.41	0.23	16.32	1.066	0.0293	3.928	0.2482

3.3 Pruebas y técnicas de caracterización

Las pruebas y técnicas empleadas para la caracterización de los materiales y cementos generados se describen a continuación:

3.3.1 Determinación de la pérdida por calcinación

Esta prueba consistió en pesar en un crisol previamente calcinado y tarado 1 ± 0.05 g de cada material de partida. Posteriormente, se colocó el crisol en un horno a temperatura estabilizada de 975 ± 25 °C durante una hora. Transcurrido este tiempo se dejó enfriar el crisol en un desecador a temperatura ambiente y se obtuvo el peso final. En la figura 9 se muestra esta prueba. La pérdida por calcinación bruta se calculó por medio de la expresión:

$$\text{Pérdida por calcinación bruta} = \frac{(m_1 - m_2)}{M_1} * 100 \quad (\%)$$

m_1 = masa de la muestra de ensayo inicial (g); m_2 = masa de la muestra de ensayo calcinada (g)



Figura 9. Descripción general de la determinación de la pérdida por calcinación

3.3.2 Fluorescencia de rayos X

Esta técnica se utilizó para determinar la composición química de los materiales. El análisis de la muestra se llevó a cabo en muestra de polvo y se utilizó un espectrofotómetro Bruker S8 Tiger.

3.3.3 Difracción de rayos X

Esta técnica se utilizó para caracterizar cuantitativamente los materiales y determinar la composición mineralógica cualitativa de los materiales de partida y productos de reacción generados tras la hidratación de las pastas y morteros realizados. Se utilizó un difractómetro BRUKER D8 ADVANCE. Este equipo consta de un generador de alta tensión 4 kW, un tubo de rayos X con ánodo de Cu que trabaja de 40 KV y 30 mA con rendija automática de divergencia, monocromador de grafito y portamuestras automático. El registro de los difractogramas se realizó en todos los casos en el intervalo de 5° y $60^{\circ} 2\theta$. El tamaño de paso fue de $0,02^{\circ} 2\theta$.

3.3.4 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

Esta técnica se empleó para complementar la información de composición mineralógica y microestructura de los materiales de partida y de las pastas

fabricadas y curadas después de 2 y 28 días. El espectrofotómetro utilizado fue un FTIR NICOLET 6700. Las muestras se prepararon por el método de comprimido (pastilla) de KBr. En la preparación de las pastillas se utilizó una cantidad de muestra a analizar que osciló entre 0.6 y 0.8 mg. La cantidad de KBr fue constante y de alrededor de 2 mg. El barrido de frecuencia se realizó en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} . Ver figura 10.



Figura 10. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

3.3.5 Análisis granulométrico por difracción de rayos láser

El equipo empleado fue el modelo Mastersizer de la casa MALVERN Instruments Ltd. La medición se realizó por el análisis de *laser scattering*. La suspensión de partículas se preparó en etanol, empleando como medio de dispersión un baño ultrasónico durante cinco minutos. Se empleó la aproximación Fraunhofer.

3.3.6 Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido empleado fue marca Hitachi modelo S-4800. Esta técnica se empleó para conocer la morfología de los materiales de partida y pastas de cementos alcalinos e híbridos a 2 y 28 días en algunos casos.

3.3.7 Calorimetría de conducción isoterma

El objetivo de emplear esta técnica fue determinar el desprendimiento de calor asociado a las reacciones químicas que tienen lugar en el proceso de reacción de los cementos alcalinos y cementos híbridos. Los ensayos de calorimetría se realizaron con el equipo THERMOTRIC TAMAIR. Se realizaron calorimetrías a 25 y 85 °C de acuerdo con los cementos. Todas las pastas se amasaron de manera manual con relación disolución/material cementicio de 0,3 durante tres minutos y posterior a este tiempo se inició el ensayo calorimétrico manteniendo constante la temperatura correspondiente (25 u 85 °C). En todos los casos se utilizó agua destilada como sistema de referencia.

3.3.8 Ataque químico de la ceniza volante y escoria de cobre

Este ataque se llevó a cabo para evaluar el potencial reactivo de la ceniza volante y escoria de cobre, puesto que la cantidad de fase vítrea (fase reactiva ante el proceso de activación alcalina) condiciona de manera significativa la reactividad de este material.

El procedimiento consistió en pesar 1 ± 0.05 gramo de muestra que posteriormente se colocó en 100 ml de HF al 1% en volumen. Se agitó con una varilla de plástico de manera continua por cinco horas a temperatura ambiente en un recipiente de plástico. Una vez concluido el ataque químico, se separó el sólido y el líquido mediante filtración (150 de poro $5,4 \mu\text{m}$). Se lavó el residuo sólido con agua destilada a pH neutro. El papel se secó durante 2 h a 100 °C y a continuación se calcinó en crisol de platino a 1100 °C durante una hora. Con estos pesos se calculó el porcentaje de fase vítrea. Ver la figura 11.

$$\% \text{ fase vítrea} = (\text{peso de muestra inicial} - \text{peso fase cristalina} / \text{peso muestra inicial}) * 100$$

El líquido resultante de la filtración (~ 900 ml) se aforó a 1 litro y de éste se tomó una alícuota de 400 ml para realizar el análisis por espectrometría de masas (ICP) para determinar la cantidad de silicio y aluminio disuelto. Conocida la cantidad de silicio y aluminio solubilizado (reactivo), se calculó la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

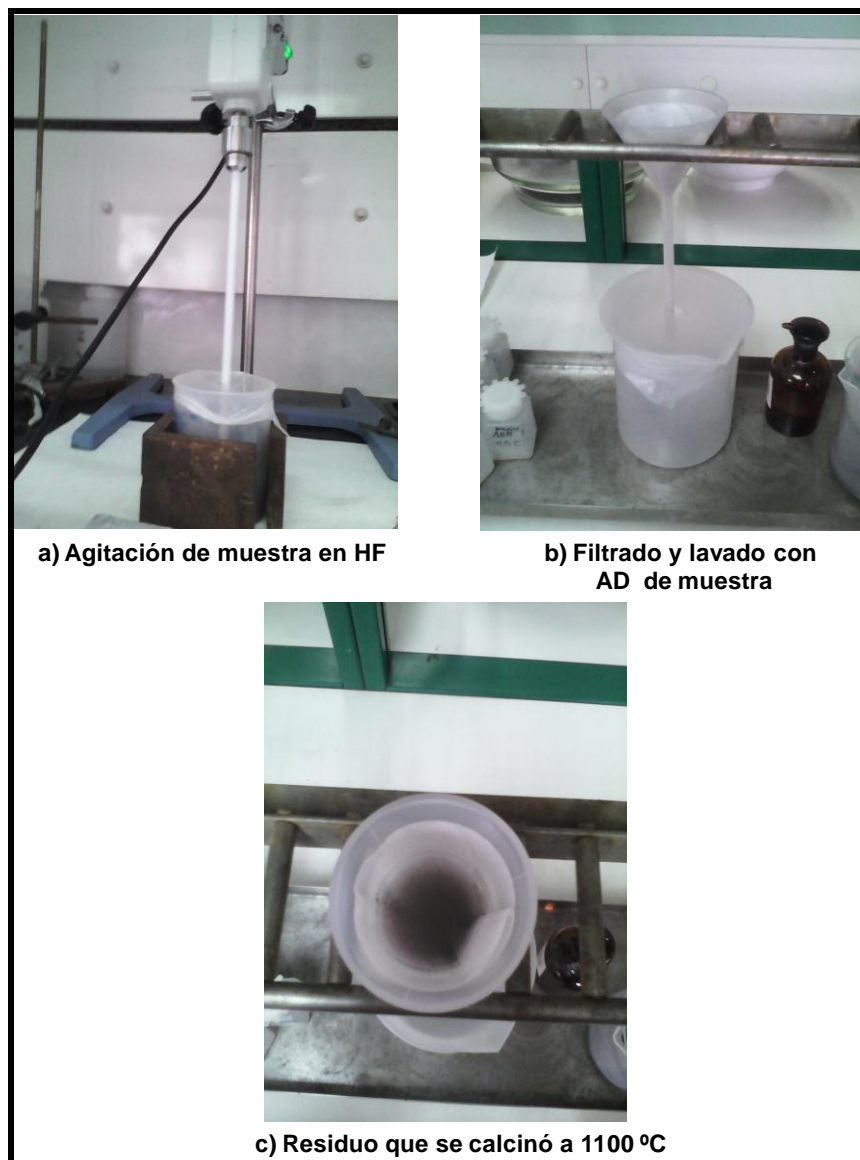


Figura 11. Ataque con HF de ceniza volante y escoria de cobre

3.3.9 Fabricación de pastas

El procedimiento de fabricación de las pastas consistió en pesar 150 g de material. En un recipiente se agregaron 45 ml de solución activadora más los 150 g de material y se mezclaron a una velocidad constante por tres minutos. Posteriormente la mezcla se vació en los moldes metálicos en dos capas; cada capa se homogenizó con 60 golpes con la ayuda de la mesa de fluidez. Después del llenado, el tiempo de curado fue de 20 h y posterior a este tiempo se desmoldó y las muestras se mantuvieron en cámara húmeda (22 °C con 98% HR) hasta

alcanzar el tiempo determinado para las pruebas de resistencia mecánica (2 y 28 días).

En la figura 12, se describe el procedimiento de fabricación de las pastas de cementos híbridos y cementos alcalinos.



Figura 12. Fabricación de pastas de cementos alcalinos y cementos híbridos

3.3.10 Ensayos mecánicos

Todas las pastas de cementos alcalinos, cementos híbridos y morteros se sometieron a ensayos por flexión y compresión después de 2 y 28 días con una prensa IBERTEST AUTOTEST-200/10 SW. Ver la figura 13.



Figura 13. Ensayos mecánicos

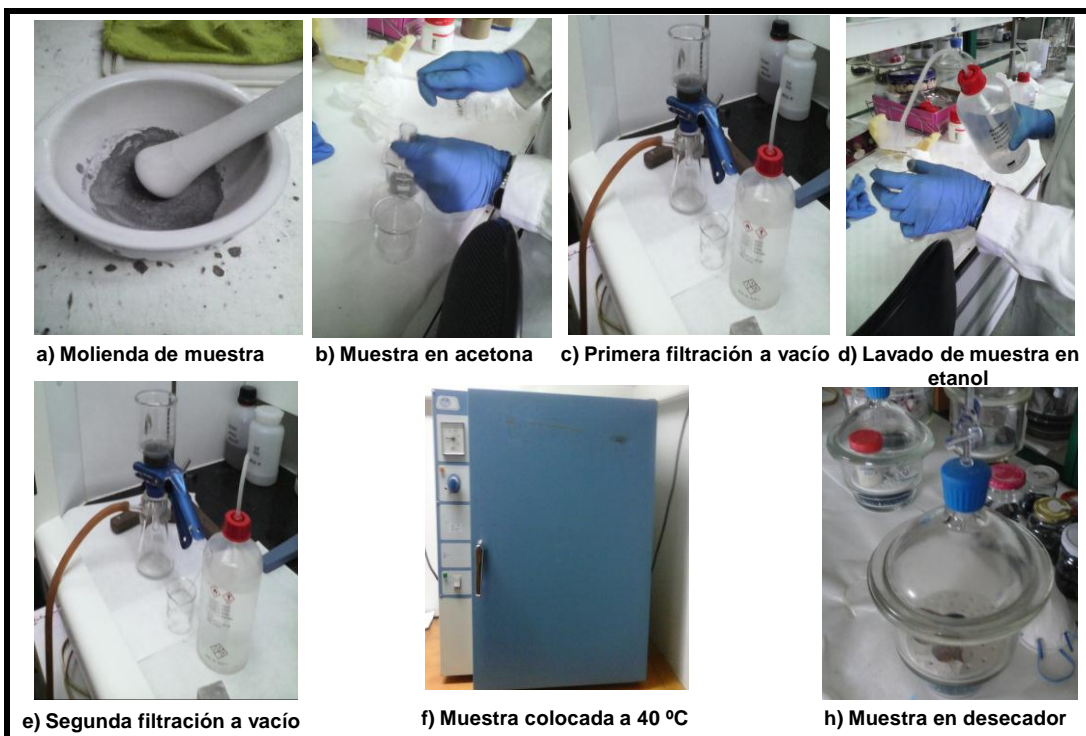
3.3.11 Congelamiento de muestras

El congelamiento de muestras en acetona se realizó en muestras de polvo y muestras sólidas; ambas se obtuvieron de los restos de los ensayos mecánicos. Para el caso de la muestra en polvo, ésta se lavó con acetona agitando por 45 s, después se filtró en vacío, se lavó y agitó nuevamente pero esta vez con etanol por 15 s, y se filtró en vacío nuevamente para someterse a 40 °C por 24 h. El procedimiento de congelamiento del sólido consistió en colocar el trozo de muestra en acetona durante seis horas. Posterior a este tiempo se retiró de la acetona y se colocó por 24 h a 40 °C. Al finalizar las 24 h, en ambos casos las muestras se colocaron por una hora en un desecador y se conservaron en bolsas herméticas hasta la fecha de los análisis correspondientes (DRX, FTIR y SEM). En la figura 14a, se describe de manera general el procedimiento de congelación de la muestra sólida.



14a)

En la figura 14b se describe de manera general el procedimiento de congelación de la muestra en polvo.



14b)

Figura 14. Descripción del procedimiento de congelamiento de muestras en acetona

4 RESULTADOS

4.3 Caracterización de materiales de partida

4.3.1 Pérdida por calcinación

Considerando los resultados de la prueba de pérdida por calcinación reportados en la tabla 4, el cemento de referencia (CPO) mostró una pérdida por calcinación de 3%, valor que se cumplió conforme a la Norma UNE-EN 196-2, que establece que deber ser $\leq 5\%$. Para la ceniza volante se obtuvo el 1.14 %, valor que cumplió con lo recomendado para obtener una activación alcalina ($< 5\%$). Para la escoria de cobre fue de -0.97% y se observó un signo negativo, indicando ganancia de peso. Ésta es una característica de las escorias en esta prueba, dado que, por su contenido de hierro, la transformación de estos óxidos puede generar ganancia de oxígeno y, como consecuencia, peso.

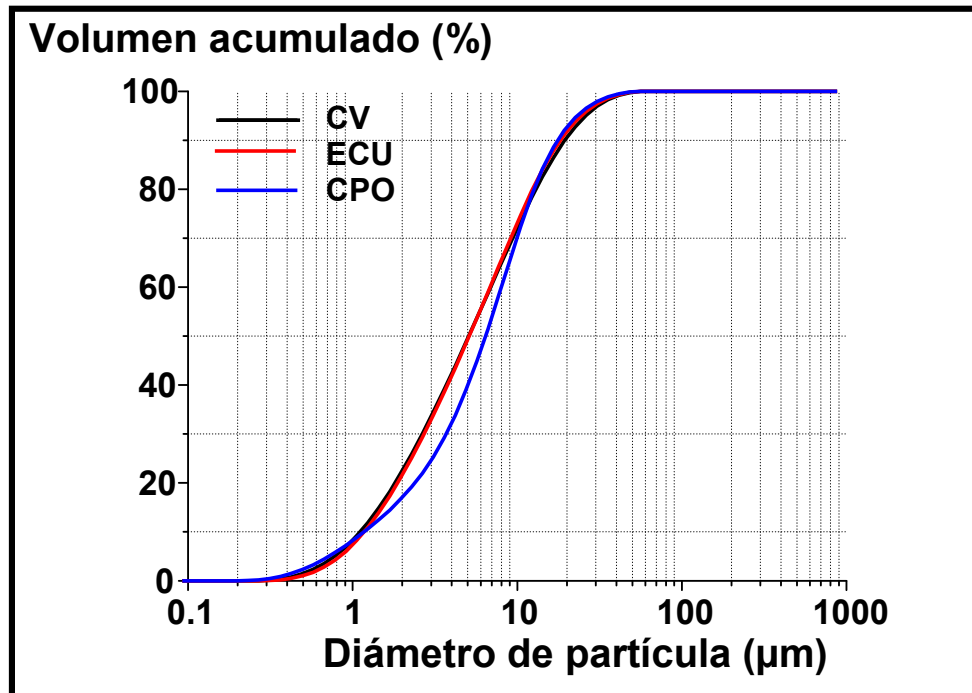
4.3.2 Composición química

De acuerdo con la Norma Europea EN 197-1 (2000), las cenizas volantes pueden ser de naturaleza silicoaluminosa o silicocalcárea y, considerando la Norma ASTM C618 (2003), las cenizas están clasificadas en tres grupos: N, F y C. Con base en esto y de acuerdo con la composición química reportada en la tabla 4, la ceniza volante de partida estudiada corresponde a una *ceniza volante silicoaluminosa o tipo F*. Las concentraciones de Fe_2O_3 y CaO son $\leq 10\%$, criterio que se cumple para obtener una activación alcalina (Fernández Jiménez A. *et al.*, 2007).

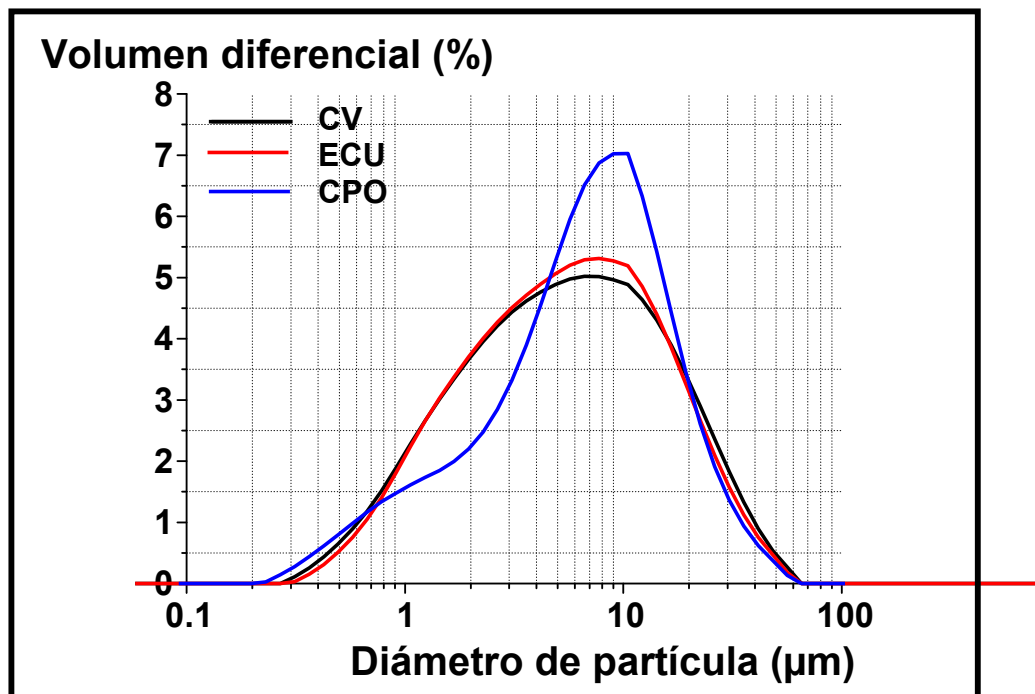
El contenido de óxido de hierro de la escoria en estudio reportada en la tabla 4 fue mucho menor ($\sim 16\%$) respecto al reportado en literatura para escorias de cobre ($\sim \text{Fe}_2\text{O}_3 > 35\%$); sin embargo, su contenido de Al_2O_3 y SiO_2 fue mayor a valores reportados (Bipra G. *et al.*, 2003; Khalifa S. *et al.*, 2009, y Mostafa K. *et al.*, 2009). La cantidad de SiO_2 y CaO fue similar a la determinada en CV, aunque el contenido de Al_2O_3 de CV fue mayor en $\sim 50\%$ (ver tabla 4). Considerando esto, la escoria de cobre se estudió de la misma manera que la CV.

4.3.3 Análisis granulométrico

La distribución y tamaño de partícula de los materiales de partida se muestra en la figura 15.



15a) Tamaño de partícula de los materiales de partida



15b) Distribución de partícula de los materiales de partida

Figura 15. a) Tamaño de partícula y b) Distribución de partícula de los materiales de partida

Los resultados muestran que el tamaño de partícula de los tres materiales es muy similar, dado que el cemento de referencia (CPO) está formado por partículas centradas en densidad de 10 μm , mientras la ceniza volante y escoria de cobre por partículas centradas en densidad de 8 μm . En los tres materiales el 95% de las partículas presentaron un tamaño $<45 \mu\text{m}$. Cabe mencionar, que el tamaño original de la escoria de cobre se redujo con ayuda del molino de anillos por un tiempo de dos minutos de molienda a 700 rpm, para obtener una granulometría adecuada para su activación.

4.3.4 Porcentaje de fase vítrea

El porcentaje de fase vítrea de la ceniza volante fue de 69%, contenido que cumplió con la recomendación para lograr la activación alcalina ($> 50\%$). Además, el porcentaje de SiO_2 disuelto calculado con base en los resultados de análisis de ICP fue del 70 % del total y para el Al_2O_3 del 66% del total, valores que también cumplen (Fernández Jiménez A. y Palomo A., 2003). La relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ fue de 2.3.

El porcentaje de fase vítrea de la escoria de cobre fue del 99 %. El porcentaje de SiO_2 disuelto calculado con base en los resultados de análisis de ICP fue del 99% del total y para el Al_2O_3 del 100%. La relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ fue de 3.9.

4.4 Cementos alcalinos

A continuación se describen los resultados de los cementos alcalinos descritos en la tabla 5.

4.4.1 Pruebas mecánicas

Los resultados de pruebas mecánicas de pastas de cementos alcalinos después de 2 y 28 días se presentan en la tabla 5.

Tabla 5. Resultados de pruebas mecánicas de cementos alcalinos

CEMENTO ALCALINO	2 DÍAS		28 DÍAS	
	FLEXIÓN	COMPRESIÓN	FLEXIÓN	COMPRESIÓN
CVDN8	5.37	33.70 ±0.90	7.15 ± 0.81	33.85 ± 0.95
CVDN5W	*	0.55 ± 0.0	*	0.55 ± 0.0
ECUDN4	0.54 ± 0.10	2.57 ± 0.10	1.42 ± 0.12	4.82 ± 0.90
ECUDN8	5.29 ± 0.10	18.40 ± 0.40	6.74 ± 0.16	20.83 ± 0.43
ECUDN5W	*	0.50 ± 0.10	*	0.50 ± 0.10
ECU:CVDN8	6.06 ± 0.10	27.08 ± 0.50	6.06 ± 0.10	27.08 ± 0.45

**Al desmoldarse, las pastas se partieron, lo que imposibilitó determinar la flexión de estas muestras.*

Los resultados mostrados en la tabla 5 indican que las mejores resistencias mecánicas a flexión y compresión se obtuvieron con los cementos alcalinos CV, ECU: CV y ECU curados a 85 °C. Se observó claramente que los cementos activados con el activador DN5W (pH = 11.04) no tuvieron la alcalinidad adecuada para lograr su activación o reacción de estos materiales. Por el contrario, con el activador DN8 (pH = 13.93) se obtuvieron los mejores resultados. La reacción de la ceniza volante con el activador DN8 fue mayor respecto a la escoria de cobre. Esto se vio reflejado en los valores obtenidos y mostrados en la figura 16. Aunque la escoria de cobre es reactiva, los valores alcanzados con el cemento ECU:CV confirmaron que la presencia de la ceniza volante mejoró las propiedades mecánicas.

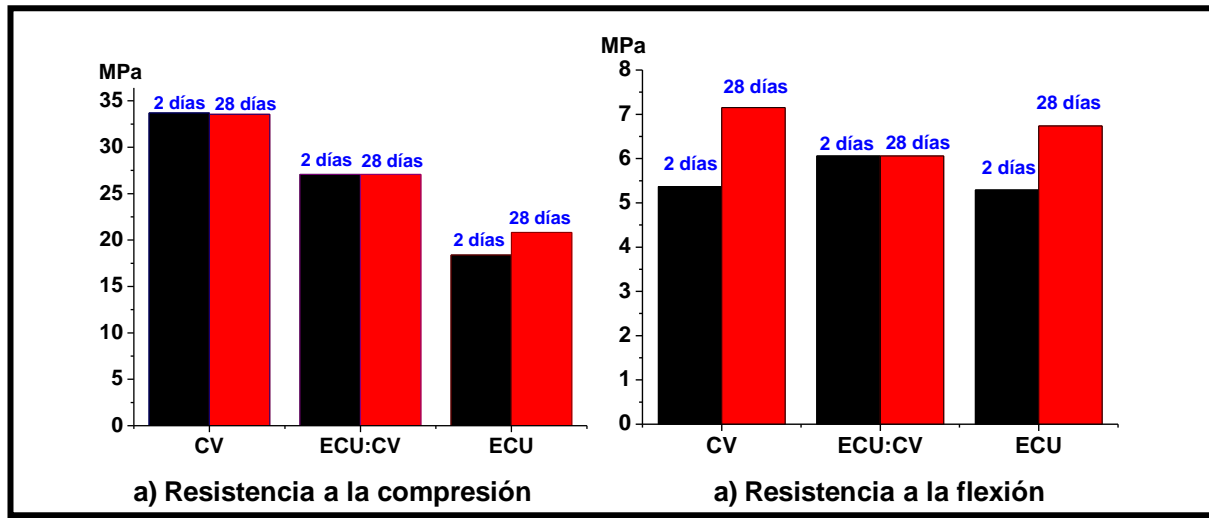
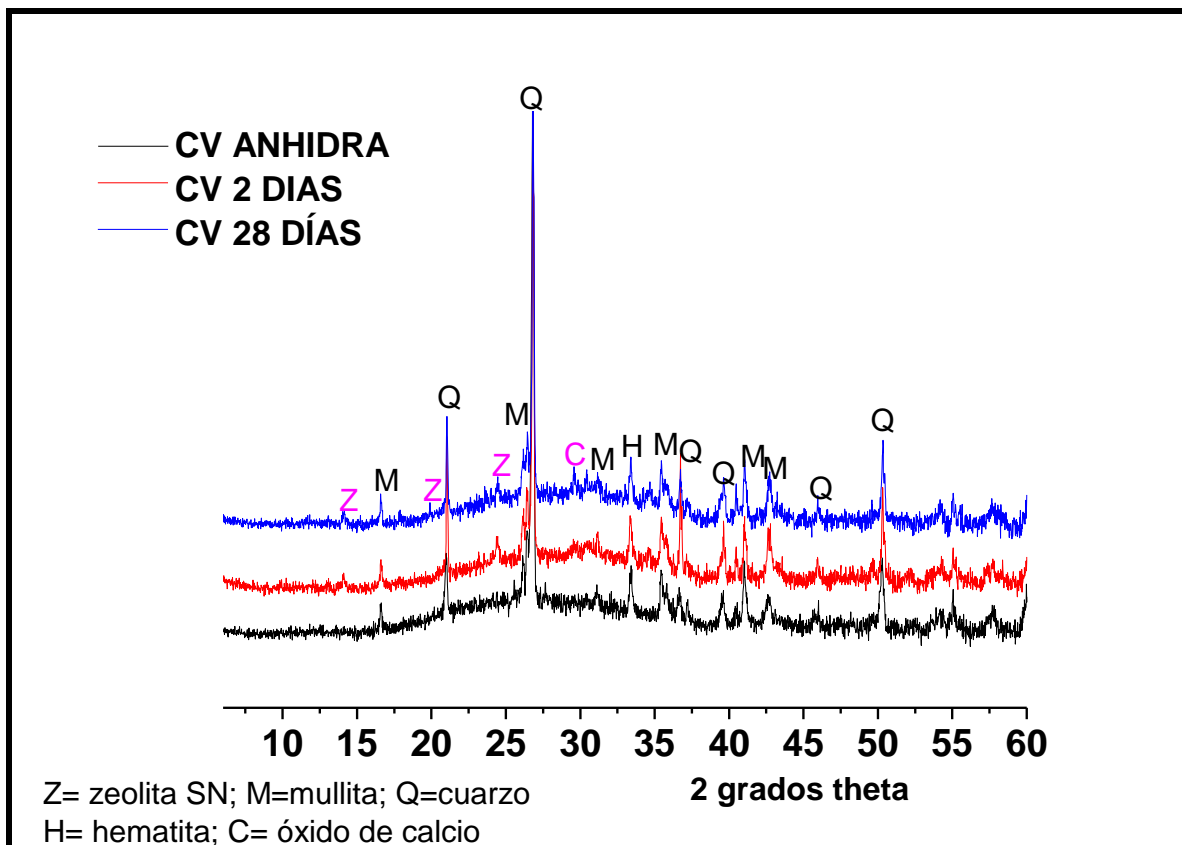


Figura 16. Resultados de propiedades mecánicas de cementos alcalinos activados con activador DN8

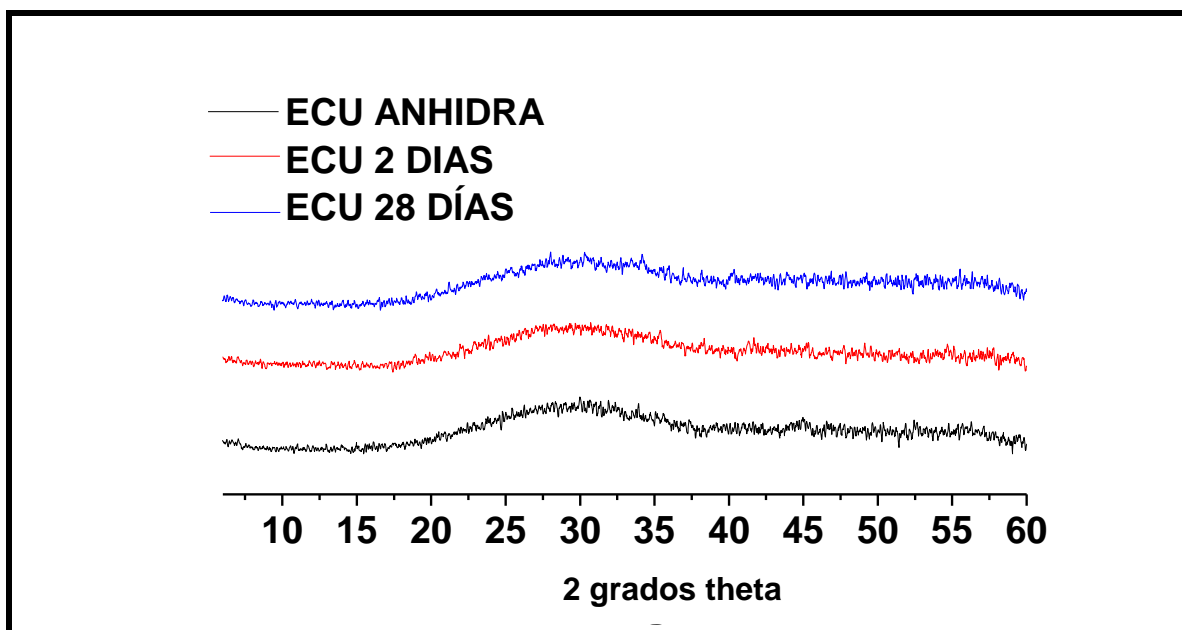
Los valores de resistencia a la compresión alcanzados a dos días con el cemento alcalino CV fueron comparables con valores de un cemento Pórtland ordinario de 32.5, que conforme a la Norma UNE EN 197-1, debe alcanzar valores ≥ 32.5 MPa a 28 días (UNE EN-197-1 Parte 1 2000).

4.4.2 Difracción de rayos X

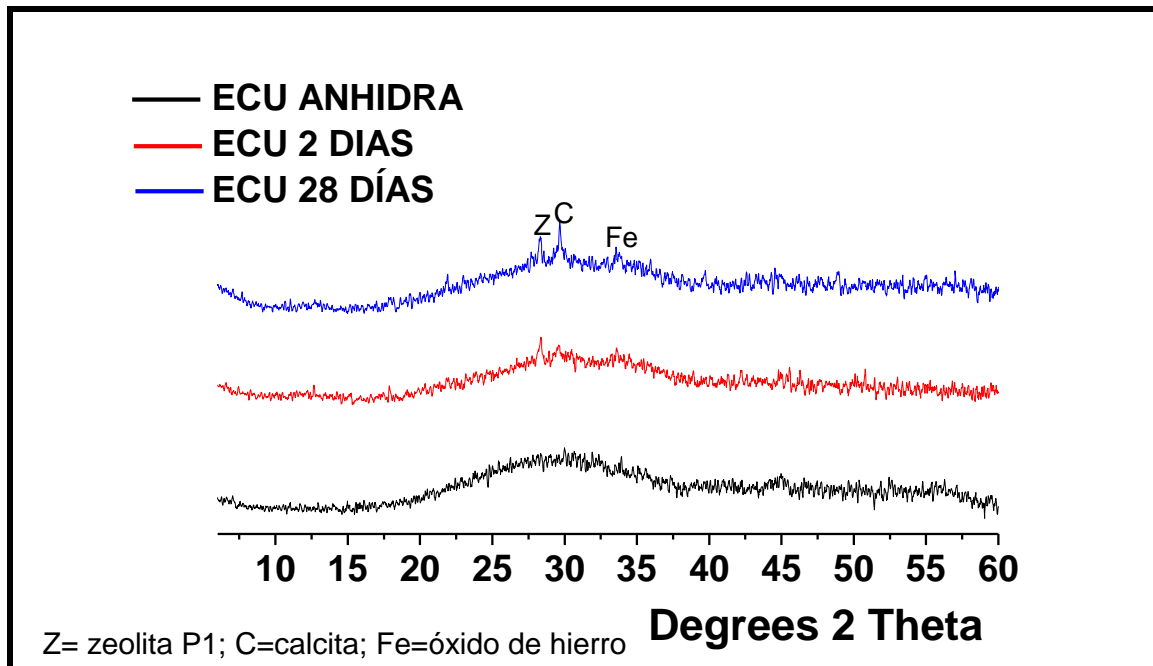
Los resultados de análisis de difracción de rayos X después de 2 y 28 días de los cementos alcalinos se muestran en las figuras 17a-17c.



17a) CV con activador DN8



17b) ECU con activador DN4



17c) ECU con activador DN8

Figura 17. Difractogramas de los materiales de partida y cementos alcalinos después de 2 y 28 días; a) CV, b) ECU con DN4 y c) ECU con DN8

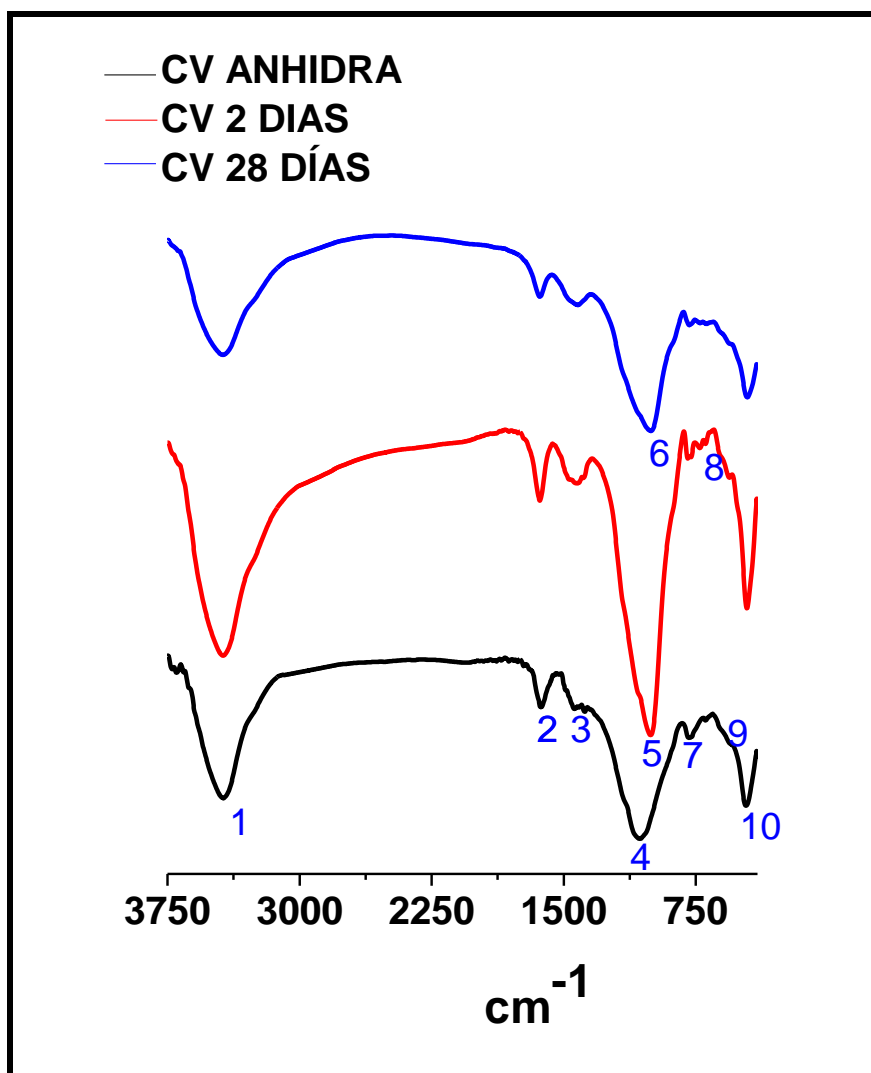
Los difractogramas de la ceniza volante mostraron la presencia de un halo comprendido entre $2\theta \sim 15-35^\circ$ asociado con fases carentes de orden estructural o que se trata de un material vítreo conforme a literatura reportada (Fernández Jiménez A. y Palomo A., 2003; Criado M., 2013). Posterior a la activación con DN8 se apreció que el halo se desplazó hacia ángulos mayores respecto a la ceniza volante de partida (figura 17a), desplazamiento atribuido a la reacción de la ceniza y, en consecuencia, la formación del gel de aluminosilicatos (Fernández Jiménez A. y Palomo A., 2003). En la ceniza volante anhidra y en la ceniza activada después de 2 y 28 días, se determinó también la presencia de fases cristalinas tales como: M=mullita, Q= cuarzo, H=hematita y C= óxido de calcio, lo que indicó que estas fases fueron prácticamente inactivas frente a la activación alcalina. Además, en la ceniza activada después de 28 días se detectó una fase cristalina nueva, identificada como zeolita.

Por otro lado, en los difractogramas de la escoria de cobre mostrados en la figura 17b, previo y posterior a su activación con DN4 no se detectó la presencia de algún compuesto cristalino; solo se percibió un halo comprendido en $2\theta \sim 20-40^\circ$, asociado con un material vítreo. Para el caso de la activación realizada con DN8 (figura 17c), se percibió también la presencia del halo ($2\theta \sim 20-40^\circ$), pero, para este caso, se notó un ligero desplazamiento a valores menores después de 28 días de activación, lo que indicó un grado de activación de la escoria de cobre.

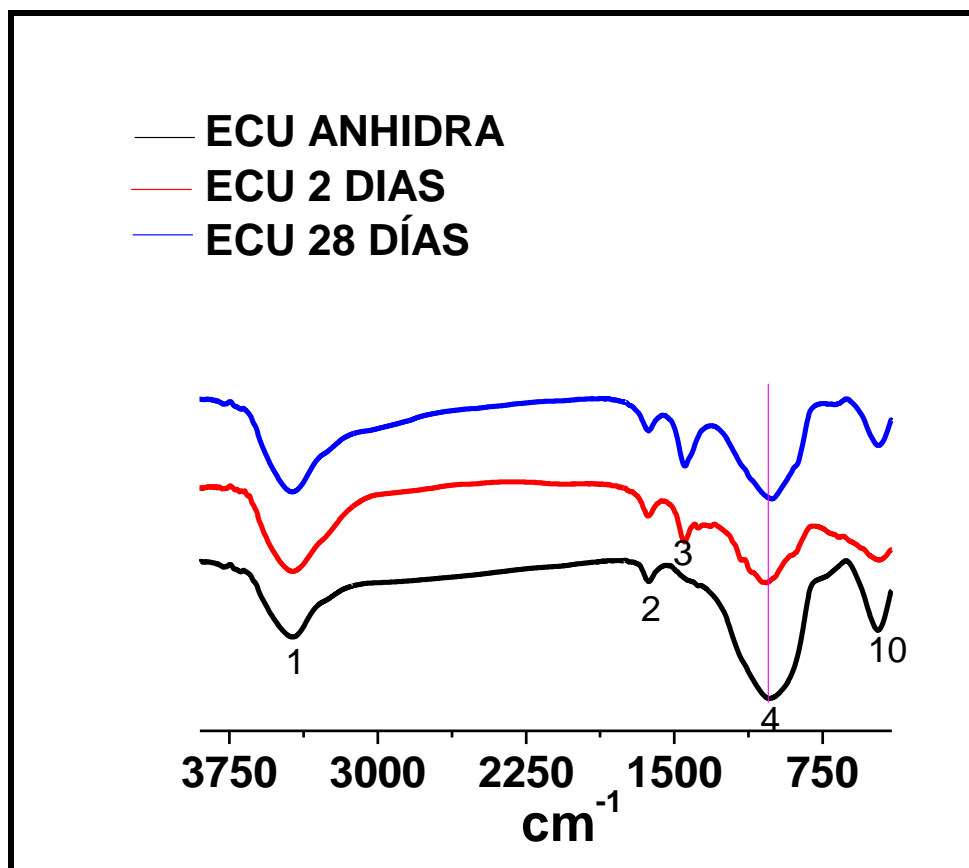
Se determinó también la presencia de fases cristalinas tales como: Z=zeolita P1, C= calcita y Fe= óxido de hierro.

4.4.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

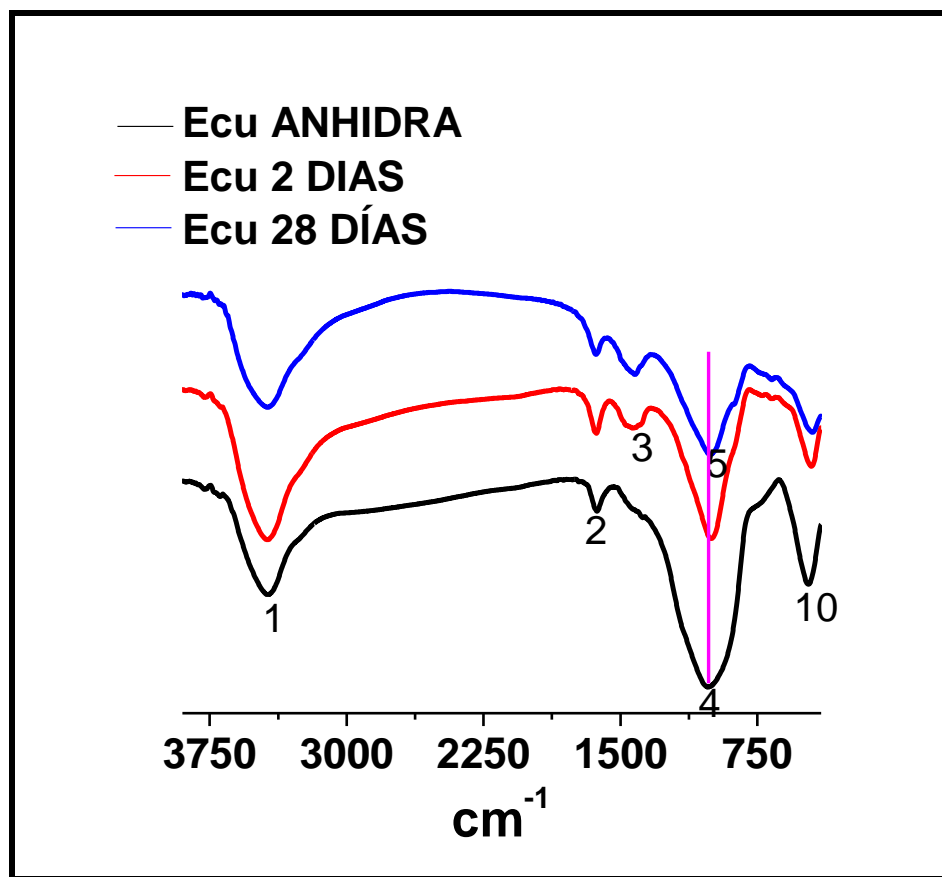
Los resultados de análisis por infrarrojo después de 2 y 28 días de los cementos alcalinos se muestran en las figuras 18a-18c.



18a) CV con activador DN8



18b) ECU con activador DN4



18c) ECU con activador DN8

Figura 18.- Espectros de infrarrojo de los materiales de partida, después de 2 y 28 días de activación alcalina: a) CV con DN8, b) ECU con DN4 y c) ECU con DN8

Las bandas identificadas en las figuras 18a-18c se describen en la tabla 6.

Tabla 6. Identificación de bandas de los espectros de la figura 18a-18c.

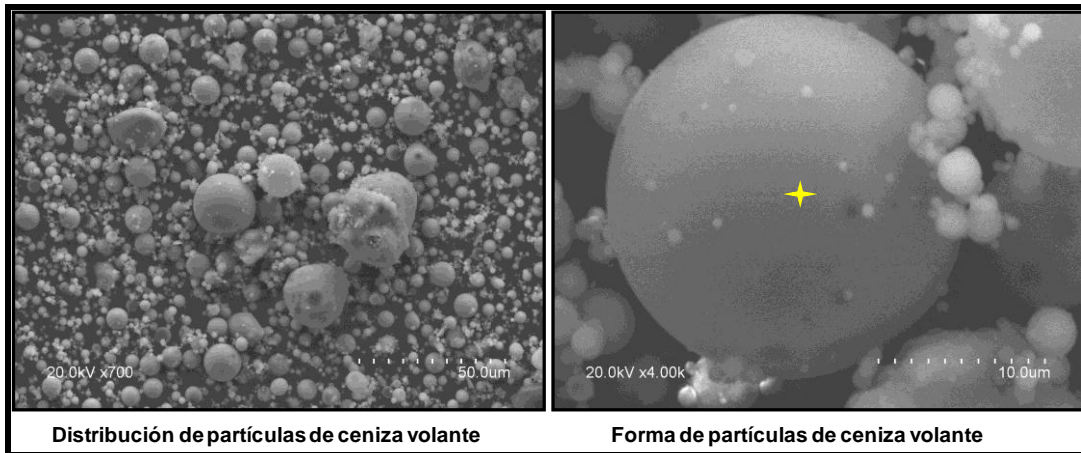
Banda	cm ⁻¹	Asignación
1	3429	Grupo OH ⁻
2	1630	Grupo OH ⁻
3	1424, 1426	Banda de carbonatos
4	1067, 1016	Tensión asimétrica de los enlaces T-O (T= Si o Al)
5 y 6	1011, 1012,1002,999	Tensión asimétrica (T-O T= Si o Al), gel aluminosilicato alcalino
7 y 8	793,779	Banda del cuarzo
9	559	Banda de la mullita
10	465, 461,463	Banda de deformación O-Si-O

En los espectros de la ceniza volante mostrados en la figura 18a se observan bandas atribuidas a la presencia del grupo OH⁻, mullita, cuarzo, banda de deformación, pero fundamentalmente la banda asociada con la tensión asimétrica T-O se desplazó de 1067 cm⁻¹ (ceniza anhidra) a 1011 y a 999 cm⁻¹ después de 2 y 28 días de activación. Esto indicó que, como consecuencia de la activación alcalina, se generó la formación de un gel de aluminosilicatos, responsable de las propiedades mecánicas mostradas en la tabla 5. Esto coincide con estudios realizados de ceniza volante por Fernández y Palomo (Fernández Jiménez A. y Palomo A., 2005).

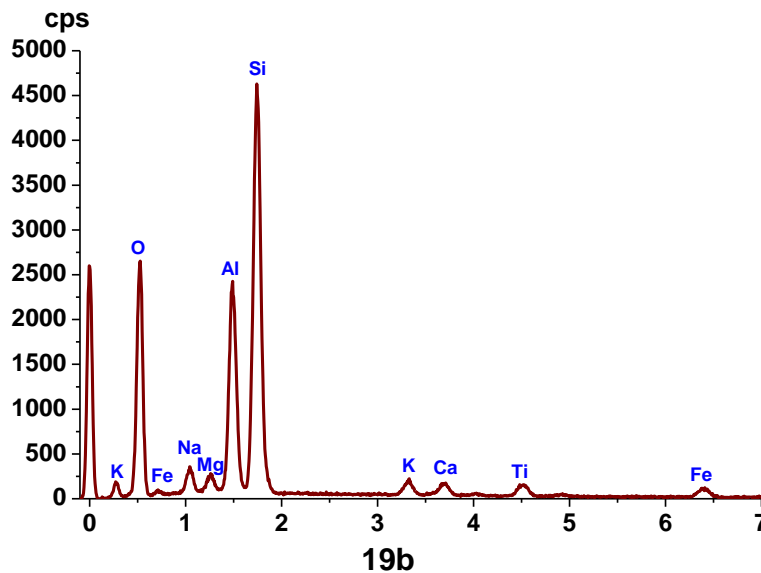
Para el caso del cemento alcalino ECU activado con DN4 y DN8, figura 18b y 18c, se observaron también las bandas atribuidas al grupo OH, cuarzo, banda de deformación y la banda asociada a la tensión asimétrica T-O (T=Si o Al), pero para el caso de la escoria activada con DN4, no se notó un desplazamiento significativo de esta banda, dado que osciló de 1016 (escoria anhidra) a 1012 cm⁻¹ después de 28 días de activación. Esto indicó que la reacción de los aluminosilicatos es muy lenta con este activador. Por otro lado, el cemento ECU activado con DN8 mostró un desplazamiento de la banda de tensión asimétrica, que osciló de 1016 a 1002 cm⁻¹ después de 2 y 28 días. La reacción con DN8 fue más rápida respecto al activador DN4 pero inferior a la alcanzada con CV. La falta de reacción de los aluminosilicatos se notó evidentemente en los resultados de las propiedades mecánicas mostradas en la tabla 5.

4.4.4 Microscopia electrónica de barrido

Se realizaron análisis de microscopia de la ceniza volante de partida y un análisis semicuantitativo, mostrados en las figuras 19a-19c. Se determinó que la forma de la partícula de la ceniza volante es esférica y está constituida básicamente de aluminio y sílice, resultados que concuerdan con estudios realizados por Criado (Criado M., 2013).



19a)

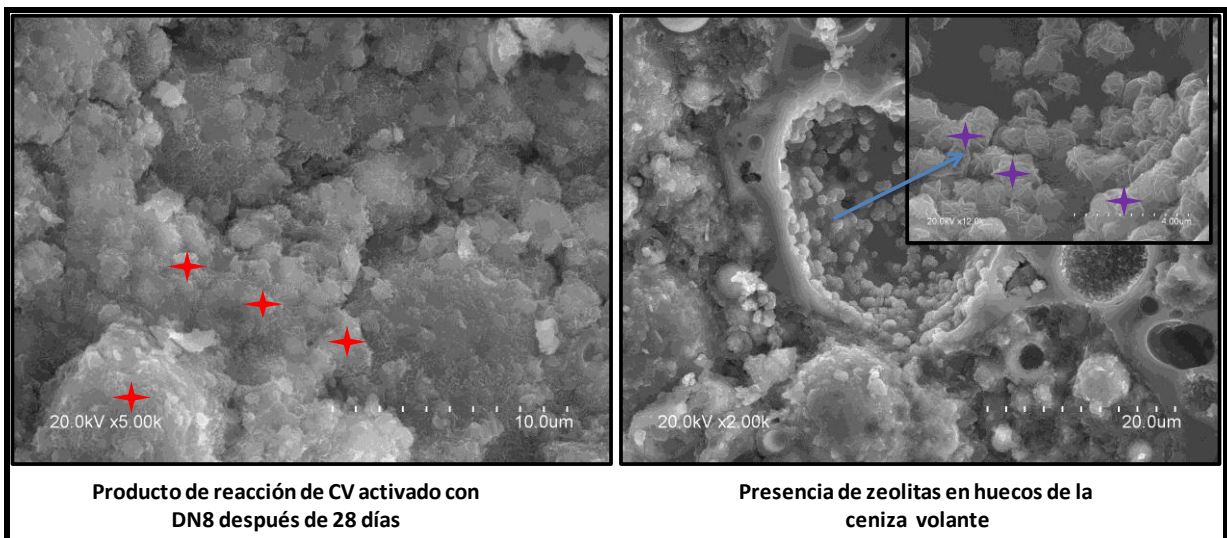
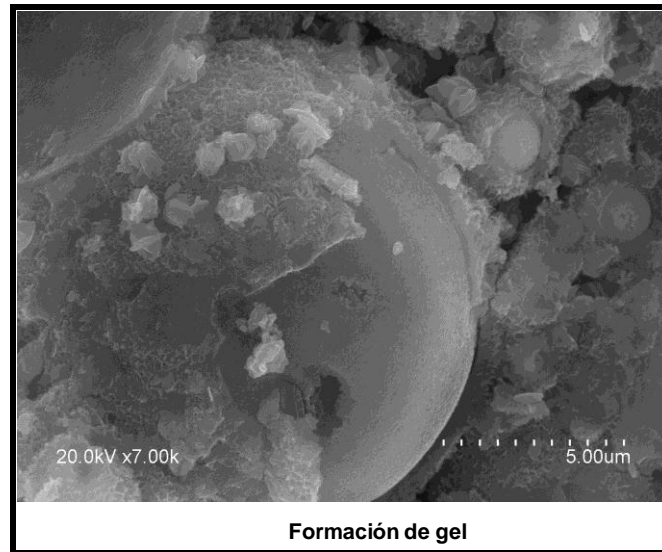


19b)

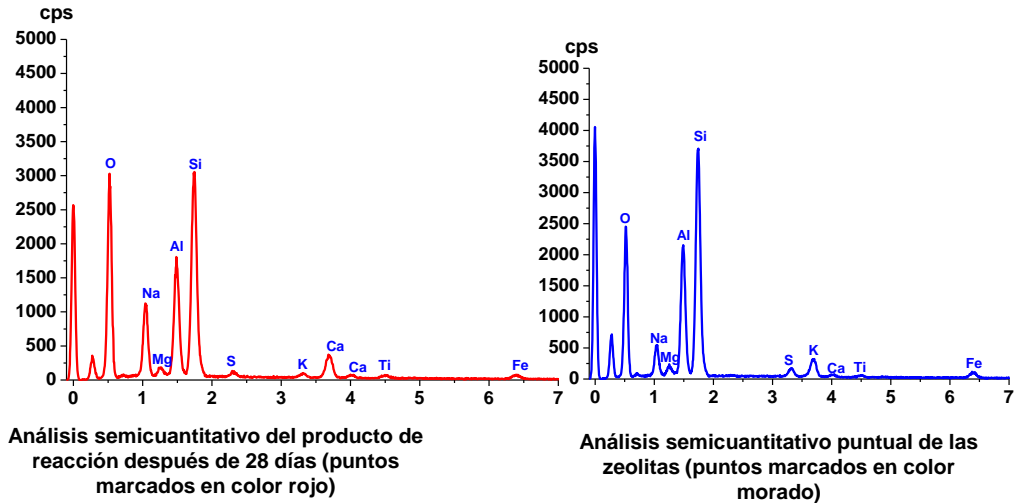
Análisis semicuantitativo puntual de la ceniza volante (punto marcado en color amarillo)

Figura 19. a) Micrografía de la ceniza volante de partida y b) Análisis semicuantitativo sobre la partícula de ceniza volante

Después de 28 días de activación con DN8 se observó la presencia de producto de reacción (gel de aluminosilicatos), distribuido uniformemente en algunas zonas, y en otros casos, recubriendo de manera parcial partículas de ceniza volante. Se observó también la presencia de zeolitas y partículas de ceniza volante sin reaccionar. Esto puede apreciarse en las figuras 20a-20b y los resultados obtenidos son similares a los reportados por Criado (Criado M., 2013).



20a)



20b)

Figura 20. a) Micrografía de CV después de 28 días de activación con DN8 y b) Análisis semicuantitativo del producto de reacción y zeolitas después de 28 días

Para conocer el radio de Si/Al existente en la ceniza volante original (CV), zeolitas y producto de reacción formados durante la reacción de CV con el activador DN8, se realizó una semicuantificación en diferentes puntos de la muestras y se calculó la media y la desviación estándar para cada caso, que se muestran en la figura 21. Como dato adicional se calculó también la relación Si/Al, considerando los resultados obtenidos por ICP posterior al ataque de la ceniza volante con HF (procedimiento descrito en el punto 3.3.8.).

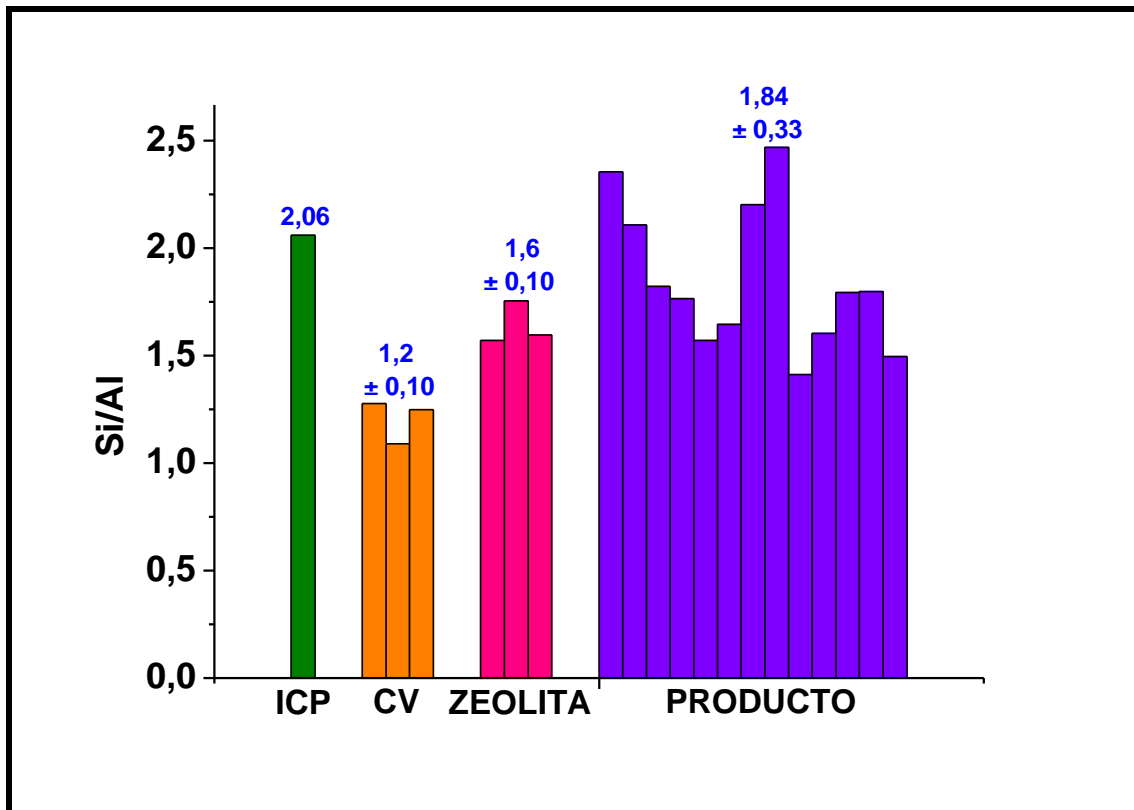
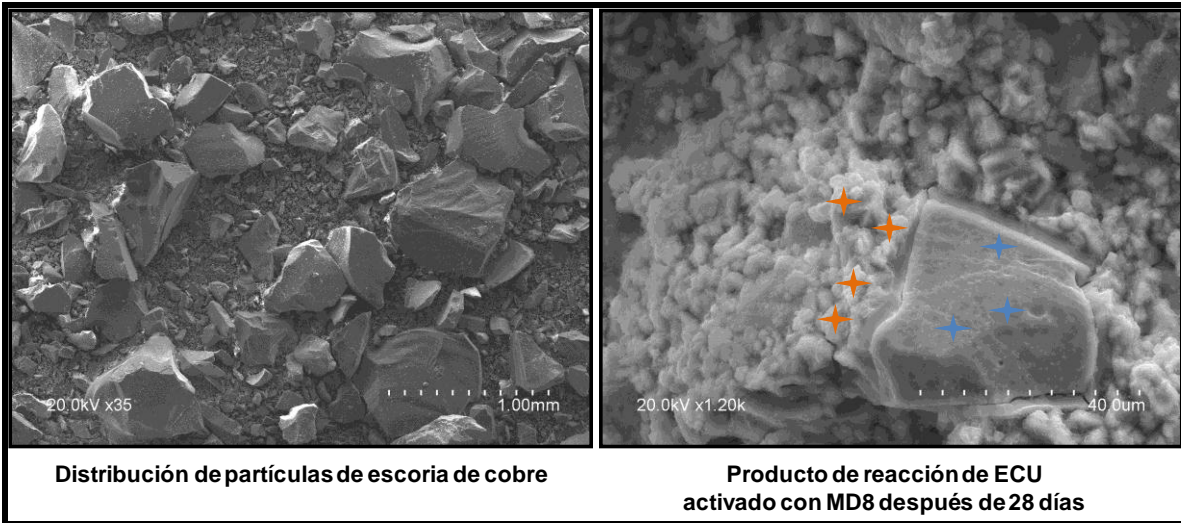


Figura 21. Radio Si/Al de CV de partida, zeolitas y producto formado después de 28 días de activación con DN8

A partir de la figura 21, se dedujo que el radio Si/Al en el producto formado después de 28 días de activación de CV con DN8 fue mayor respecto al radio de la CV de partida, corroborando así la activación de los aluminosilicatos de la CV. Es importante hacer notar que el radio calculado a partir de resultados de ICP (2.06) y el valor medio obtenido del producto después de 28 días osciló alrededor de 1.84; esto indicó que la activación de la CV a 28 días es cercana al valor teórico estimado de máxima reactividad del Si/Al.

Para el caso de ECU, solo se incluyen resultados de microscopia de ECU activado con DN8, considerando que con este activador se obtuvieron mejores resultados respecto al DN4.

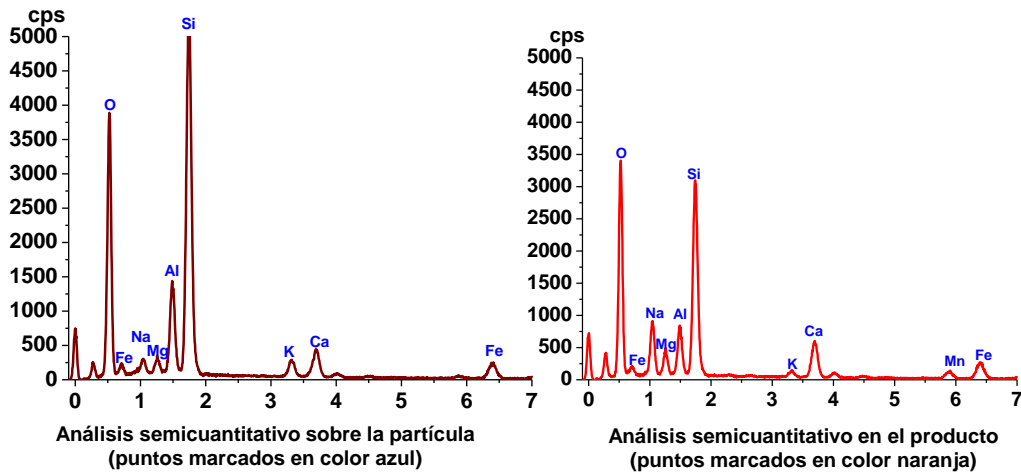
En la figura 22a, se aprecia que la forma de la partícula de la escoria de cobre de partida es irregular y después de 28 días de activación con DN8 se observaron aglomeraciones atribuidas al producto de reacción formado, que para este caso no mostró un aspecto de “adherencia” o “compactidad” como en el caso de CV, cuya reacción se observó de manera localizada. La figura 22b muestra una semicuantificación sobre puntos del producto formado en ECU después de 28 días.



Distribución de partículas de escoria de cobre

Producto de reacción de ECU activado con MD8 después de 28 días

22a)



Análisis semicuantitativo sobre la partícula (puntos marcados en color azul)

Análisis semicuantitativo en el producto (puntos marcados en color naranja)

22b)

Figura 22. a) Micrografía de partícula de ECU y después de 28 días de activación con DN8; b) Análisis semicuantitativo del producto de reacción después de 28 días

En la figura 23, se observa que la relación Si/Al estimado a partir de resultados de ICP fue de 3.4 y el valor medio obtenido del producto después de 28 días fue muy similar (3.2); esto demuestra que existió activación de los aluminosilicatos de ECU, pero la diferencia de la relación Si/Al entre ECU de partida y el producto formado después de 28 días de activación con DN8 fue menor respecto a la obtenida en CV (~0.64) con el mismo activador (DN8).

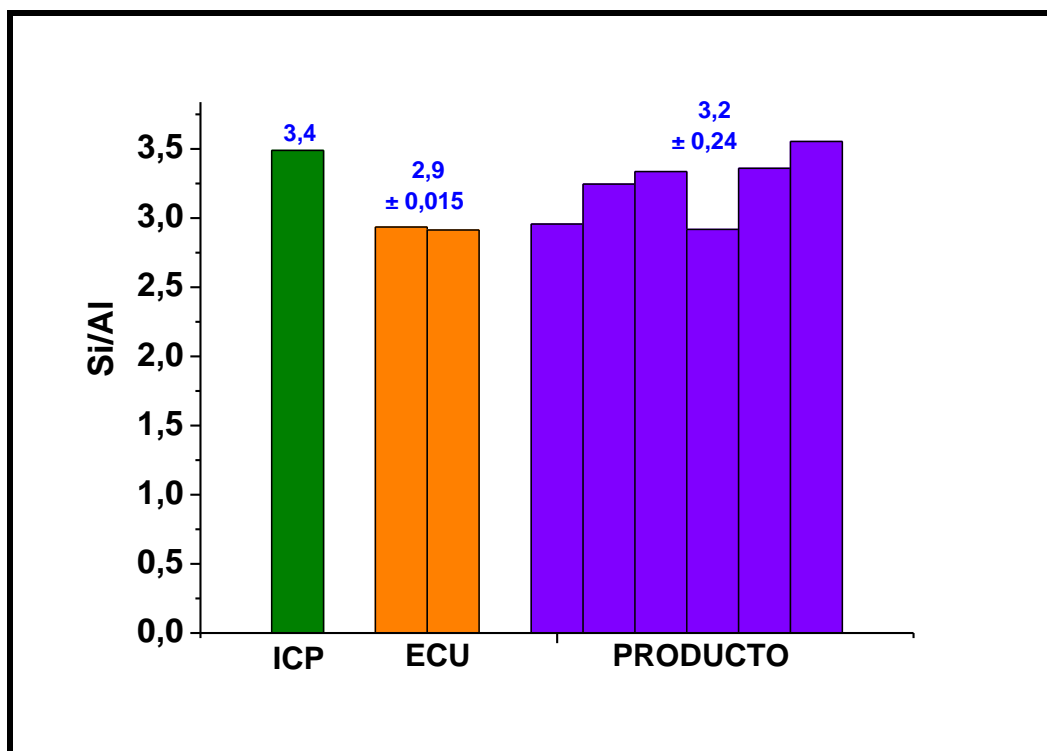


Figura 23. Relación Si/AI de ECU de partida y producto formado después de 28 días de activación con DN8

4.4.5 Calorimetría a 85 °C

En la figura 24 se muestran las curvas de velocidad de reacción obtenidas a 85 °C con CV y ECU con activador DN8 y ECU con activador DN4.

Para los tres casos, se observó la presencia de un pico dentro de la primera hora de la prueba, lo que indica que en los tres casos existió reacción de los materiales con el activador empleado; sin embargo, el pico menos agudo o intenso correspondió a ECU con DN4. Ello reveló que este material fue poco reactivo ante tal activador. Cuando se activó Cu con DN8, el pico fue más agudo y después de cinco horas se observó una “protuberancia”, indicando una segunda reacción del material a este tiempo. Para el caso de CV, solo se determinó un pico y se asocia con la rápida reacción de este material con el activador DN8.

Tomando en cuenta estos resultados, el orden de reacción fue: 1) CV con DN8, 2) ECU con DN8 y 3) ECU con DN4, lo que sustenta los resultados de resistencias mecánicas obtenidos y la formación de productos de reacción observada después de 28 días.

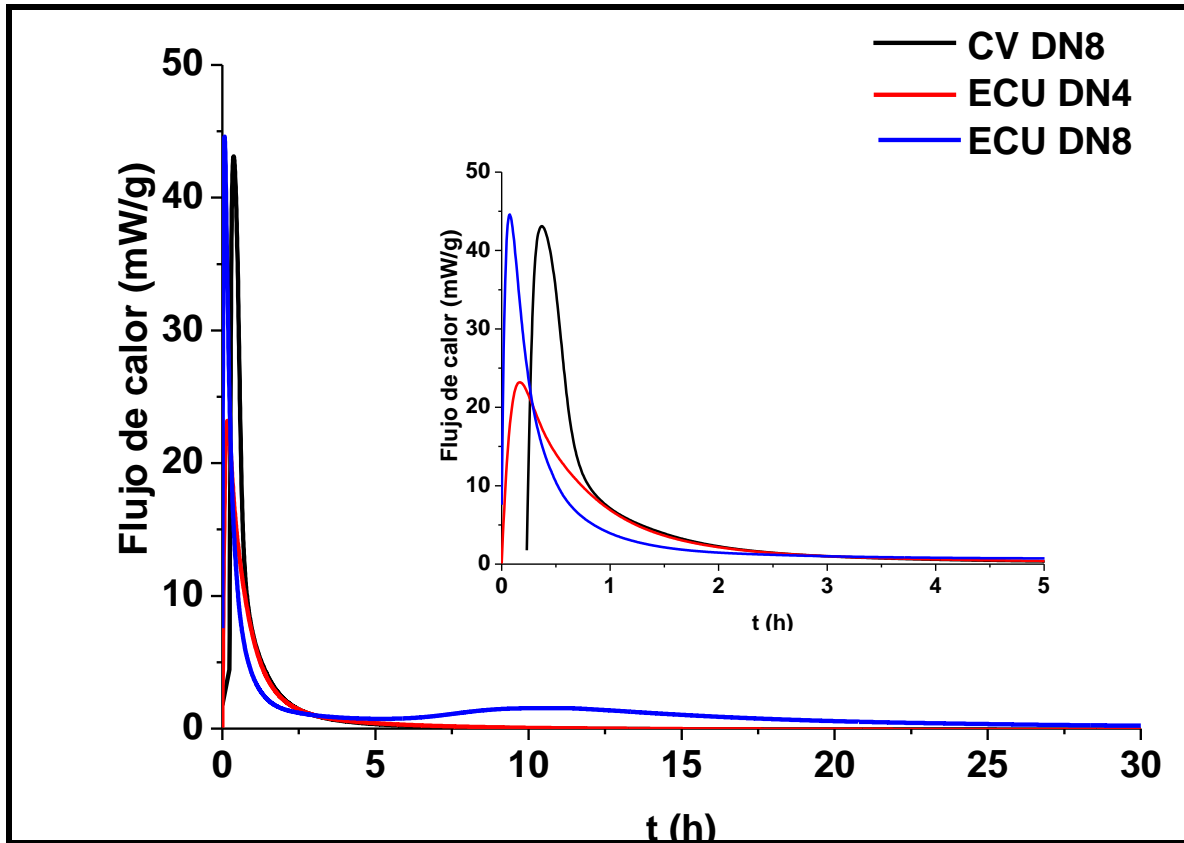


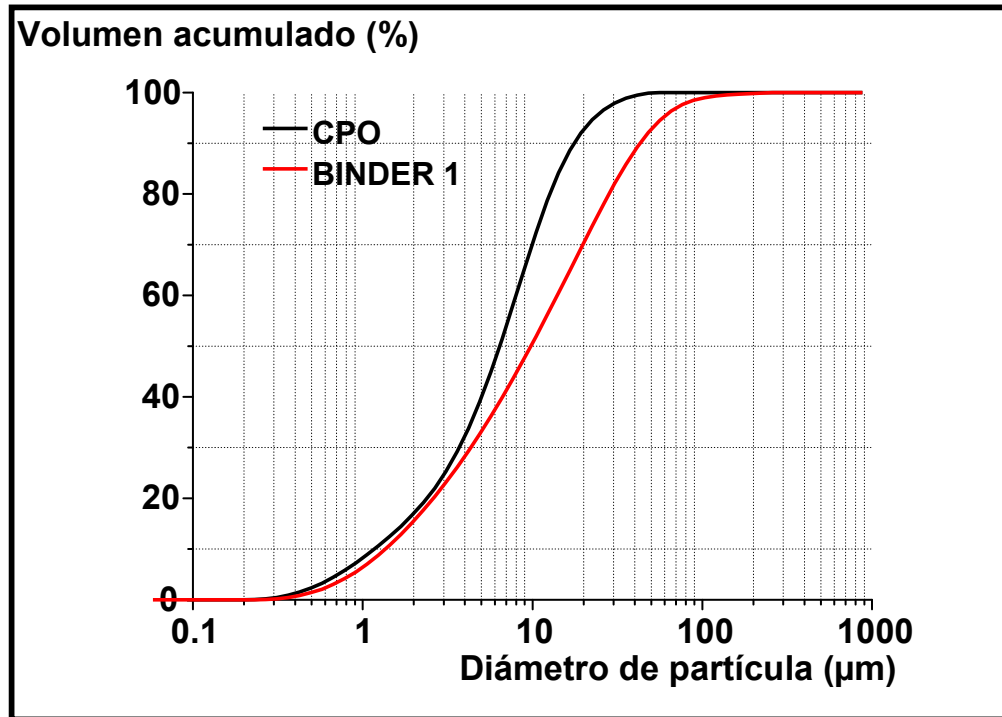
Figura 24. Calorimetría a 85 °C de CU con activador DN4, CV y ECU con activador DN8

4.5 Cementos híbridos

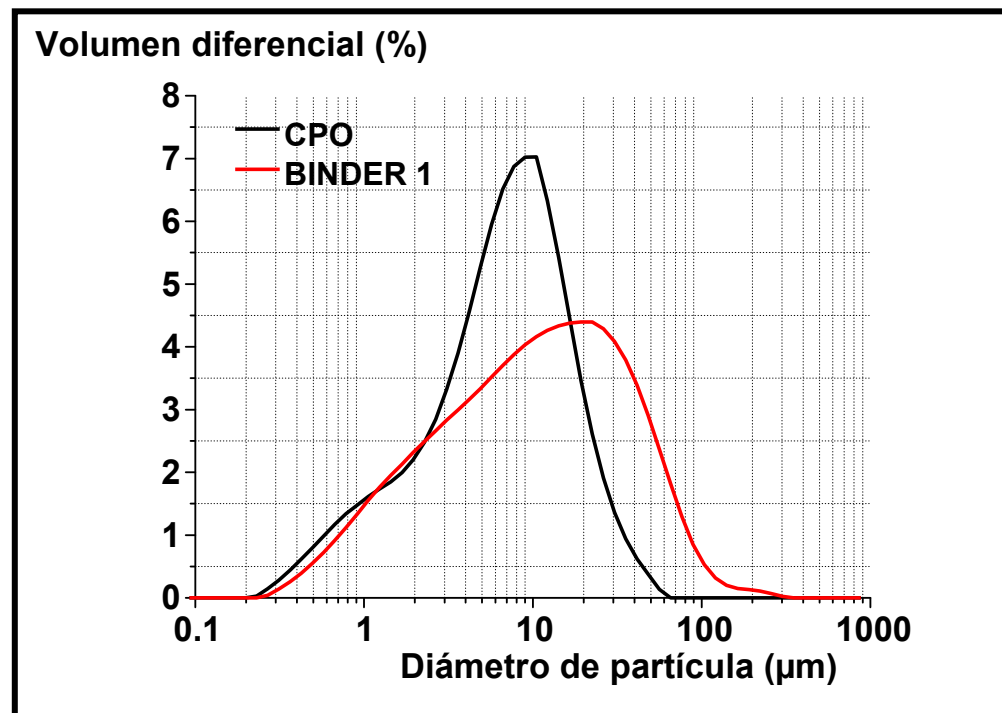
A continuación se describen los resultados del cemento híbrido descrito en la tabla 3.

4.5.1 Granulometría

En la figura 25 se muestran las granulometrías del CPO (cemento Pórtland ordinario como referencia) y Binder 1.



a) Tamaño de partícula de Binder 1 y CPO de referencia



b) Distribución de tamaño de partícula de Binder 1 y OPC de referencia

Figura 25. Granulometría de los cementos híbridos y cemento OPC de referencia

Considerando las granulometrías mostradas en la figura 25, el cemento de referencia (CPO) está formado por partículas de menor tamaño respecto al Binder 1. Para el primer caso, las partículas están centradas en una densidad de 10 μm y para el Binder 1 se centran en una densidad de $\sim 20 \mu\text{m}$ (figura 25b). En la figura 25a se observa también que el 98% de las partículas del CPO presentan un tamaño $<45 \mu\text{m}$, mientras que en el Binder 1 es de $\sim 87\%$.

4.5.2 Pruebas mecánicas

Los resultados de flexión y resistencia mecánica después de 2 y 28 días se presentan en la tabla 7.

Tabla 7. Resultados de flexión y resistencia mecánica del cemento de referencia y Binder 1

MATERIAL	2 DÍAS		28 DÍAS	
	FLEXIÓN	COMPRESIÓN	FLEXIÓN	COMPRESIÓN
CPO	5.14 ± 0.35	37.71 ± 5.24	5.26 ± 0.41	59.97 ± 5.20
Binder 1	4.50 ± 0.30	24.17 ± 2.20	4.67 ± 0.35	24.90 ± 2.33

Los resultados mostrados en la tabla 7 indican que las resistencias alcanzadas con el Binder 1 fueron inferiores a las alcanzadas con el cemento de referencia. Las diferencias son evidentes en la figura 26.

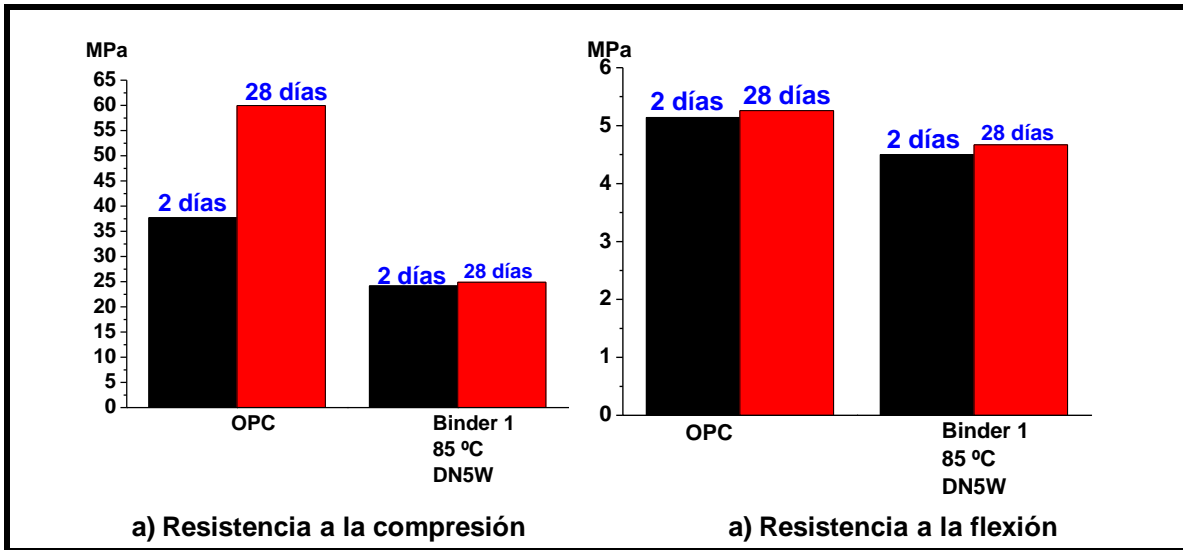
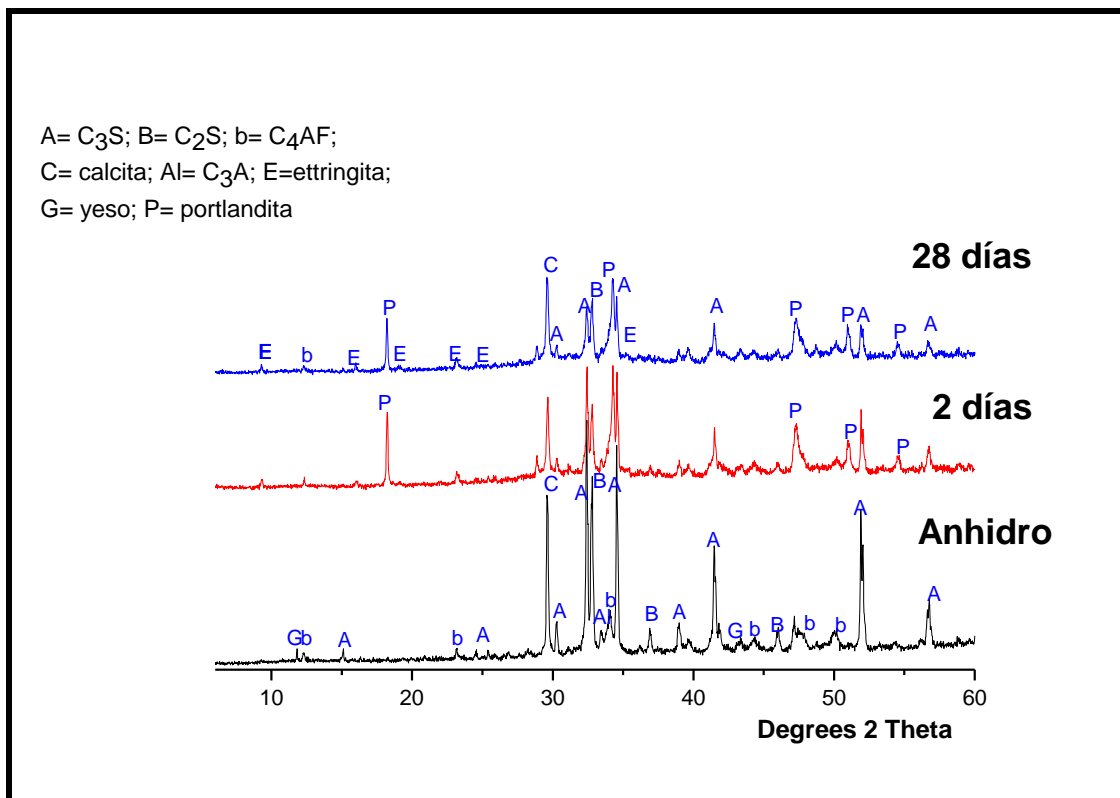


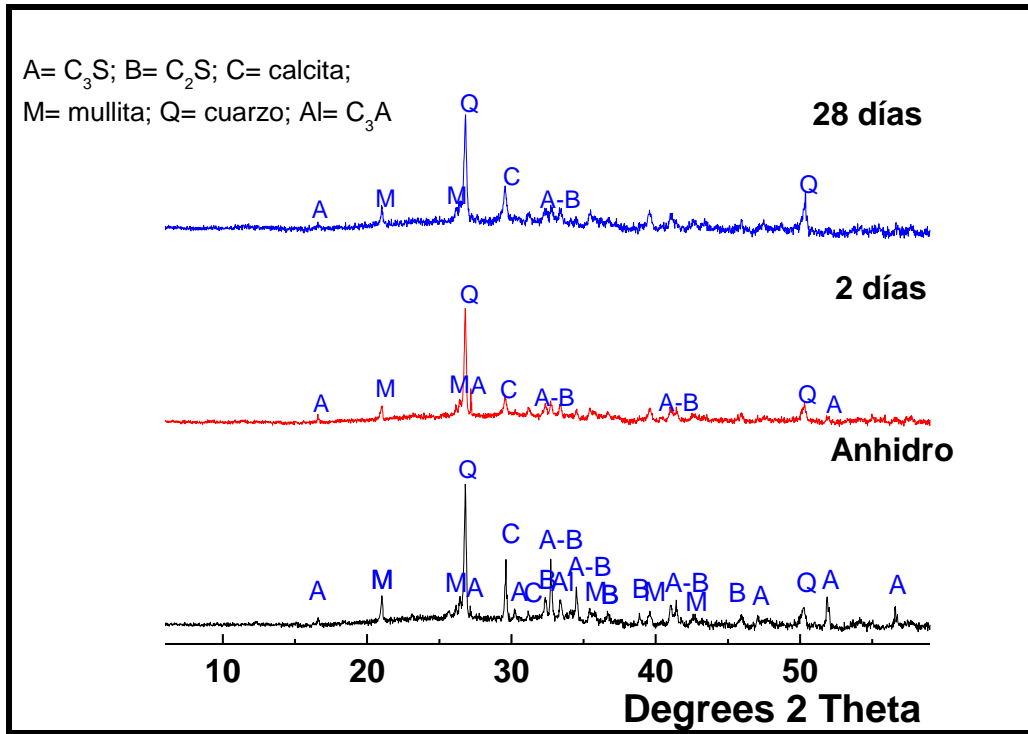
Figura 26. Resultados de propiedades mecánicas de CPO y Binder 1

4.5.3 Difracción de rayos X

Los resultados de análisis de difracción de rayos X después de 2 y 28 días de los cementos híbridos y cemento de referencia se muestran en las figuras 27a-27b.



27a) Cemento de referencia (CPO)



27b) Binder 1 con DN5W

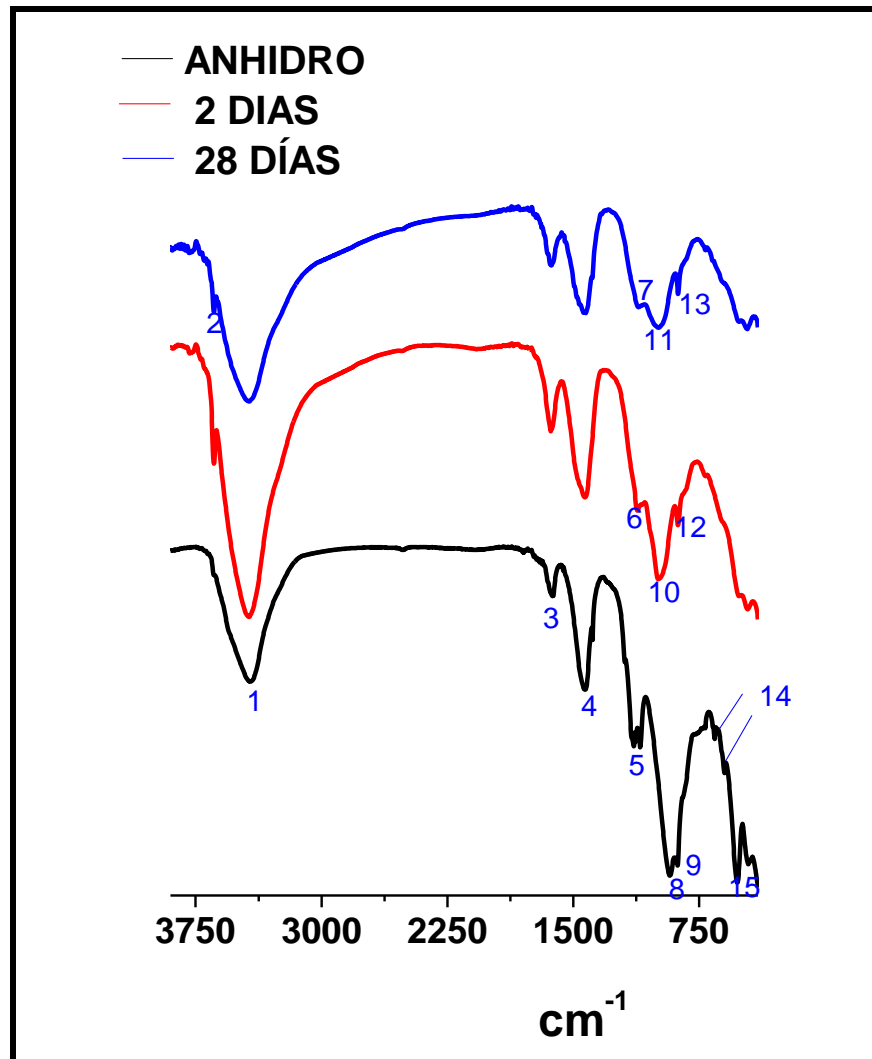
Figura 27. Difractogramas de cementos después de 2 y 28 días: a) CPO y b) Binder 1

De acuerdo con la figura 27a, se observa que las fases principales del OPC fueron alita y belita; fases que disminuyeron después de 2 y 28 días. Después de dos días se observó la presencia de nuevas fases: ettringita y portlandita, fases que, de acuerdo con el proceso de hidratación descrito en el punto 2.1.1 de este reporte, son comunes en el proceso de hidratación del cemento Portland ordinario (CPO).

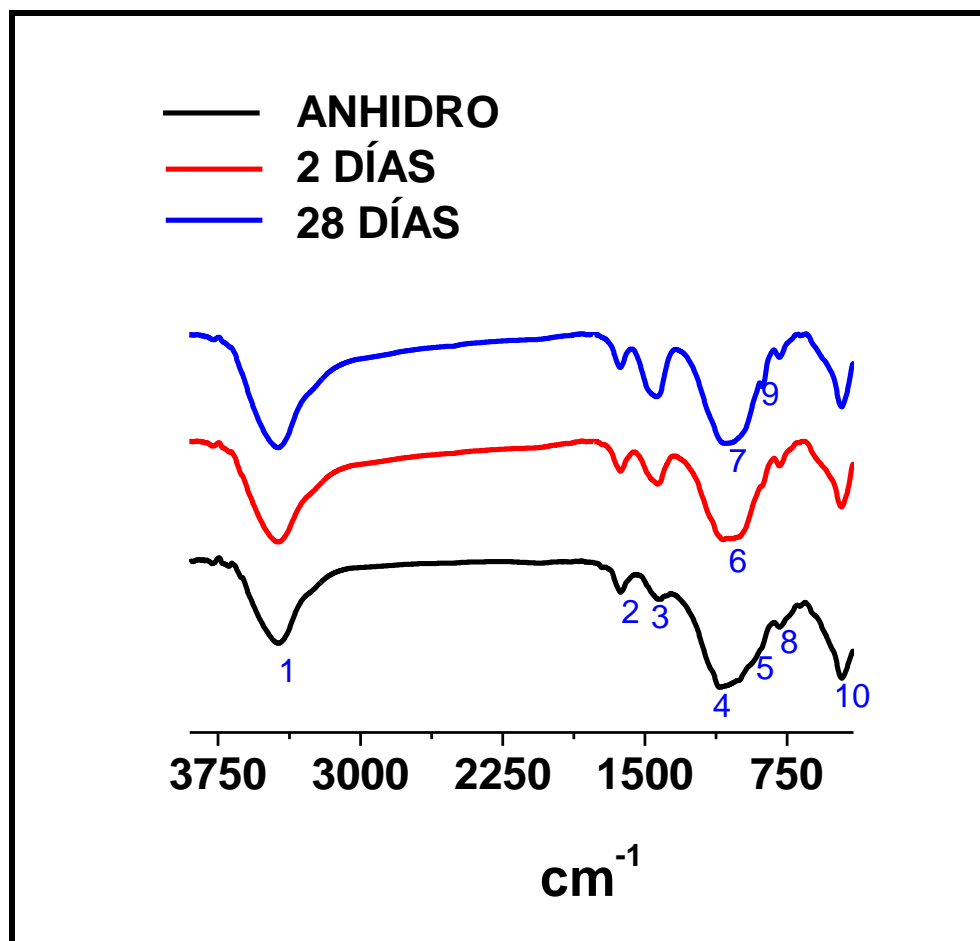
En el Binder 1, tanto en el anhidro como en el posterior a 2 y 28 días, se identificaron la mullita, cuarzo, calcita, fases aluminato, belita y alita; sin embargo, se observó que las últimas tres fases disminuyeron notablemente durante el proceso de hidratación (figura 27b), índice de reacción del Binder 1 con DN5W.

4.5.4 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

Los resultados de análisis por infrarrojo después de 2 y 28 días de los cementos híbridos y cemento de referencia se muestran en las figuras 28a-28b.



28a) Cemento de referencia (CPO)



28b) Binder 1 con DN5W

Figura 28. Espectros de infrarrojo de CPO y Binder 1

Las bandas identificadas y enumeradas en las figuras 28a-28b se describen en la tabla 8.

Tabla 8. Identificación de bandas de los espectros de la figura 28a-28b.

Banda	1 y 3	2	4, 12 y 13	5	6 y 7	8	9	10 y 11	14	15
Cemento CPO	Grupo OH-	Portlandita	Carbonatos	Sulfatos	Etringita	C ₃ S	C ₂ S	Hidratación de silicatos (Gel C-S-H)	FeO ₄	SiO ₄
Binder 1	1 y 2	3 y 9	4	5	6 y 7	8	10			
	Grupo OH-	Carbonatos	Tensión asimétrica de los enlaces T-O (T=Si o Al) de la ceniza volante	Silicatos del cemento Pórtland	Hidratación de silicatos de la ceniza volante y cemento	Cuarzo	Deformación O-Si-O			

El espectro de CPO mostrado en la figura 28a inicialmente mostró bandas asociadas con el grupo OH⁻, carbonatos, sulfatos, alita, belita, ferritos y silicios. Después de dos días de hidratación, se observaron nuevas bandas asociadas con la presencia de portlandita y ettringita. Se distinguió también un desplazamiento de la banda asociada con la hidratación de los silicatos de valores de 994 a 1000 cm⁻¹ después de 2 y 28 días (banda 10 y 11), desplazamiento asociado con la reacción de los silicatos o formación del gel tipo C-S-H (Raki L. *et al.*, 2010; Puertas F. *et al.*, 2011).

Para el caso del Binder 1 mostrado en la figura 28b, en el anhidro se observaron bandas asociadas con el grupo OH⁻, carbonatos, silicatos, cuarzo, deformación de enlace O-Si-O y bandas de tensión asimétrica de los enlaces T-O (característicos de la ceniza volante) (Criado M., 2013). Posterior a 2 y 28 días se observó principalmente un desplazamiento de la banda 4 (tensión asimétrica de los enlaces T-O) a valores inferiores y desaparición del hombro asociado con los silicatos del cemento Pórtland (banda 5). Las bandas 6 y 7 se atribuyen a la reacción de los silicatos del clínker del cemento Pórtland y ceniza volante para la formación del gel C-(A)-S-H.

4.5.5 Microscopia electrónica de barrido

Se realizaron análisis de microscopia después 28 días de hidratación del cemento de referencia (CPO) y análisis semicuantitativos puntuales mostrados en las figuras 29a-29c.

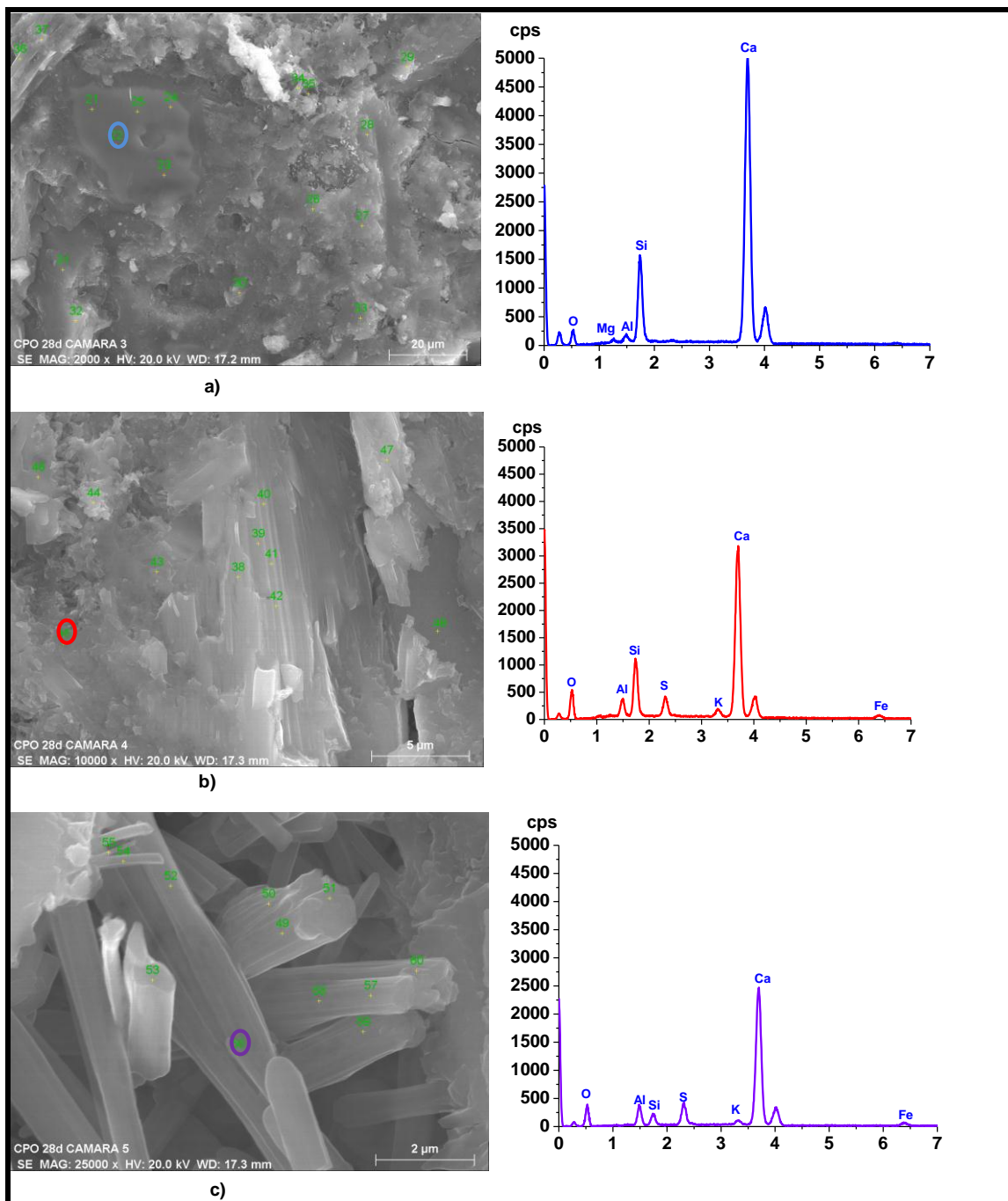


Figura 29. a), b) y c) Micrografías y análisis semicuantitativos puntuales del producto formado después 28 días de hidratación del CPO con AD

En las figuras 29a y 29 b se observa producto de reacción compacto y adherente que, de acuerdo con los análisis puntuales realizados (puntos indicados con color azul y rojo), contiene principalmente Ca y Si, lo que indica que se trata de un gel C-S-H (Raki L. *et al.*, 2010). La figura 29c y el análisis semicuantitativo (punto

color morado) indican la presencia de portlandita mal cristalizada en el producto de reacción.

Para el Binder 1, se realizaron análisis de microscopía y análisis semicuantitativos puntuales después de 28 días de hidratación con el activador DN5W, mostrados en la figura 30a-30b.

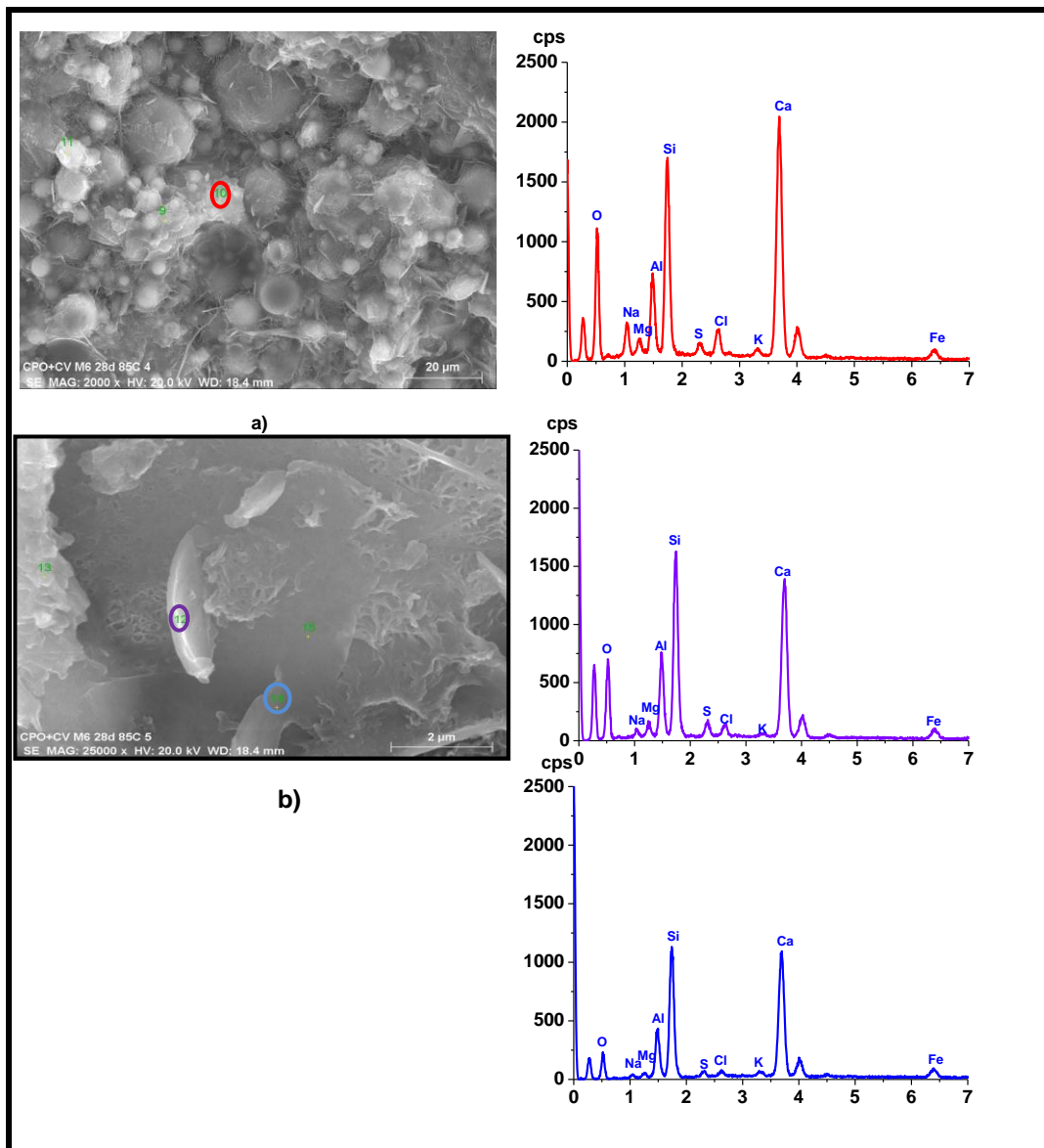


Figura 30. a) Micrografía y análisis semicuantitativos puntuales del producto formado después 28 días de activación de Binder 1 con DN5W; b) Micrografía y análisis semicuantitativos puntuales del producto a 25000 x.

En la figura 30a se observan cenizas aún sin reaccionar y formación de producto de reacción de manera “localizada”; conforme al análisis semicuantitativo realizado sobre éste, los principales elementos encontrados son Ca, Si y Al. Observando este producto a mayores aumentos (figura 30b), tiene apariencia adherente pero

aún está en proceso de reacción. Considerando los análisis semicuantitativos, se considera que es un gel tipo C-A-S-H.

4.5.6 Calorimetría a 85 °C

En la figura 31, se muestra la curva de velocidad de reacción obtenida a 85 °C del Binder 1 con DN5W.

Dentro de la primera hora de prueba se observó un pico definido, señal de que el Binder 1 tuvo reacción con el activador DNW5.

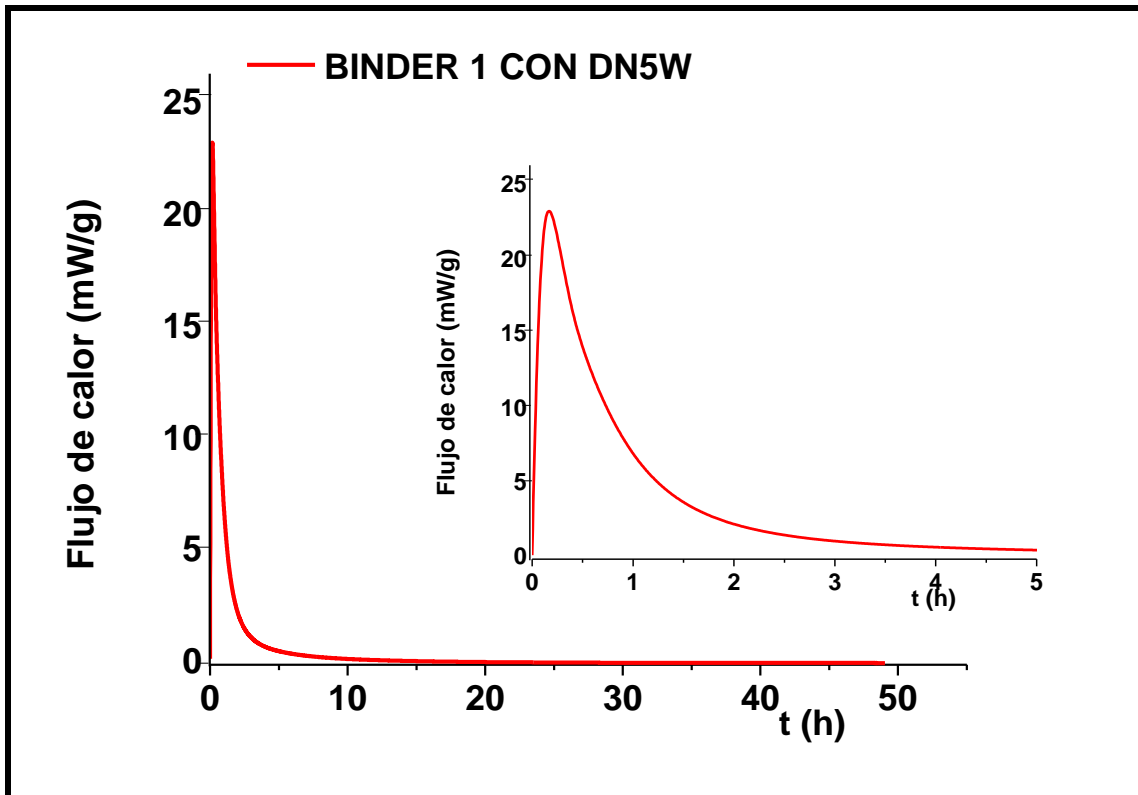


Figura 31. Calorimetría a 85 °C de Binder 1 con activador DN5W

Con base en todos los resultados descritos, se deduce que aun cuando el Binder 1 reaccionó con el activador DN5W, su activación no fue suficiente para desarrollar un gel C-A-S-H adherente, uniforme y con propiedades mecánicas comparables con un cemento Pórtland ordinario. Este resultado se atribuye principalmente a la diferencia del tamaño de partícula presentada en la figura 25.

5 CONCLUSIONES

Conclusiones de cementos alcalinos

- La ceniza volante y la escoria de cobre de origen mexicano demostraron capacidad de activación alcalina. Estos materiales pueden servir de materia prima para generar cementos alcalinos.
- Las mejores resistencias mecánicas se alcanzaron con el cemento alcalino CVDN8. Las resistencias alcanzadas a dos días son comparables con resistencias de cementos ordinarios clase 32.5 a 28 días.
- La escoria de cobre mostró mayor grado de reacción con el activador DN8 respecto a DN4. Este resultado se atribuye a la mayor alcalinidad del activador DN4.
- Con base en los resultados obtenidos a partir de FTIR, DRX, SEM y calorimetría, se determinó que existió mayor reactividad de los aluminosilicatos en CV, originando productos de reacción más homogéneos y adherentes, conocidos como gel tipo N-A-S-H.
- La reacción de activación fue más rápida en el cemento alcalino CVDN8 respecto a ECUDN4 y ECUDN8 (figura 24), diferencia atribuida principalmente al contenido de Al_2O_3 , dado que CV contiene ~ 50% más respecto a ECU.

Conclusiones de cemento híbrido (Binder 1)

- A partir de la ceniza volante mexicana fue posible lograr un cemento híbrido (Binder 1).
- Los análisis de DRX, FTIR y calorimetría demostraron activación del Binder 1 con DN5W.
- Por SEM se señaló la presencia de gel tipo C-A-S-H, gel característico de cementos híbridos, mientras que en el cemento de referencia se identificó el gel C-S-H.
- Los resultados de las pruebas mecánicas no fueron comparables con el cemento Pórtland ordinario. Aunque existió activación del Binder 1 con DN5W, ésta no fue suficiente. La falta de reacción del Binder 1 con DN5W se atribuye principalmente a su tamaño de partícula.

BIBLIOGRAFÍA

Alonso S., Palomo A. (2001), *Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxidemetakaolin solid mixtures*, *Cement and Concrete Research* núm. 31, p. 25-30 .

Alonso S. y Palomo A. (2001), *Alkaline activation of metakaolin-calcium hydroxide solid mixtures: influence of temperature, activator concentration and metakaolin/Ca(OH)₂ ratio*, *Materials Letters* núm. 47, p. 55-62 .

Andersen M. D., Jakobsen H. J. y Skibsted J. (2004), *Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by ²⁷Al and ²⁹Si MAS-NMR spectroscopy*, *Cement and Concrete Research* núm. 34, p. 857-868 .

ASTM C 618 (2003), *Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete* .

Bakharev T. (2005), *Durability of geopolymers materials in sodium and magnesium sulfate solutions*, *Cement and Concrete Research* vol. 35, núm. 6, p. 1233-1246 .

Bakharev T. (2005), *Resistance of geopolymers materials to acid attack*, *Cement and Concrete Research* vol. 35, núm. 4, p. 658-670 .

Bao Y., Grutzeck M. W. y Jantzen C. M. (2005), *Preparation and properties of hydroceramics waste forms made with simulated Hanford low-activity waste*, *Journal of the American Ceramic Society* vol. 88, p. 3287-3302 .

Bipra Gorai, R. K. Jana, Premchand (2003), *Characteristics and utilisation of copper slag a review*, *Resources, Conservation and Recycling* vol. 39, p. 299-313 .

Bonaccorsi E., Merlino S. y Taylor H. F. W. (2004), *The crystal structure of jennite, Ca₉Si₆O₁₈(OH)₆, 8H₂O*, *Cement and Concrete Research* vol. 34, p. 1481-1488 .

Bonaccorsi E. y Merlino S. (2005), *The crystal structure of Tobermorite 14 Å (Plombierite), a C-S-H phase*, *Journal of the American Ceramic Society* vol. 88, núm. 3, p. 505-512 .

Jennings H. M. (2000), *A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste*, *Cement and Concrete Research* vol. 30, núm. 1, p. 101-116 .

Caijun Shi, A. Fernández Jiménez y A. Palomo (2011), *New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement*, *Cement and Concrete Research* vol. 41, p. 750-763 .

Criado Sanz M. (2007), "Nuevos materiales cementantes basados en la activación alcalina de cenizas volantes; Caracterización de geles N-A-S-H en función del contenido de sílice soluble; Efecto del Na_2SO_4 ", tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias, Departamento de Química Inorgánica e Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, Madrid.

Criado M., Fernández Jiménez A. y Palomo A. *Alkali activation of fly ash; Effect of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio; Part I: FTIR study, Microporous and Mesoporous Materials* vol. 106, p. 180-191 .

Criado M., Fernández Jiménez A. y Palomo A. (2008), *Effect of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio on the alkali activation of fly ash. Part II: ^{29}Si MAS-NMR Survey. Microporous and Mesoporous Materials* vol. 109, p. 525-534 .

Criado M., Fernández Jiménez A., de la Torre A. G., Aranda M. A. G. y Palomo A. (2007), *An XRD study of the effect of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio on the alkali activation of fly ash, Cement and Concrete Research* vol. 37, p. 671-679 .

Criado M., Palomo A., Fernández Jiménez A. (2005), *Alkali activation of fly ashes; Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products, Fuel* vol. 84, p. 2048-2054 .

Criado M., Fernández Jiménez A. y Palomo A. (2010), *Alkali activation of fly ash; Part III: Effect of curing conditions on reaction and its graphical description, Fuel* vol. 89, p. 3185-3192 .

Chen J. J., Thomas J. J., Taylor H. F. W. y Jenings H. M. (2004), *Solubility and structure of calcium silicate hydrate, Cement and Concrete Research* vol. 34, núm. 9, p. 1499-1519 .

Davidovits J. (1991), *Geopolymers. Inorganic polymerical new materials. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* vol. 37, p. 1633-1656 .

Deja J. (2002), *Inmobilization of Cr^{6+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} in alkali activated slag binders, Cement and Concrete Research* vol. 32, p. 1971-1979 .

Duxson P., Fernández Jiménez A., Provis J. L., Lukey G. C., Palomo A. y Van Deventer J. S. J. (2007), *Geopolymer technology: The current state of art, Journal of Materials Science* vol. 42, p. 2917-2933 .

Duxson P., Lukey G. C., Separovic F., Van Deventer J. S. J. (2005), *Effect of alkali cations on aluminum incorporation in geopolymeric gels. Industrial and Engineering Chemistry Research* vol. 44, p. 832-839 .

Duxson P., Mallicoat S. W., Lukey G. C., Kriven W. M. y Van Deventer J. S. J. (2007), *The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* vol. 292, núm. 1, p. 8-20 .

Engelhardt G. y Michel D. (1987), *High resolution solid state RMN of silicates and zeolites*, John Wiley & Sons, Nueva Delhi .

Fernández Jiménez A., Palomo J. G. y Puertas F. (1999), *Alkali-activated slag mortars: Mechanical strength behaviour*, *Cement and Concrete Research* vol. 29, núm. 8, p. 1313-1321 .

Fernández Jiménez A., García Lodeiro I. y Palomo A. (2007), *Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials*, *Journal of Materials Science* vol. 42, p. 3055-3065 .

Fernández Jiménez A., Pastor J. Y., Martín A. y Palomo A. (2010), *High-temperature resistance in alkali activated cement*, *Journal of the American Ceramic Society* vol. 93, núm. 10, p. 3411-3417 .

Fernández Jiménez A., García Lodeiro I. y Palomo A. (2007), *Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials*. *Journal of Materials Science* vol. 42, p. 3055-3065 .

Fernández Jiménez A., Miranda J. M., González J. A. y Palomo A. (2010), *Steel passive state stability in activated fly ash mortars*, *Mater. Constr.* vol. 60, núm. 300, p. 51-65 .

Fernández Jiménez A., Palomo A. y Criado M. (2005), *Microstructure development of alkali activated fly ash cement: A descriptive model*, *Cement and Concrete Research* vol. 35, p. 1204-1209 .

Fernández Jiménez A. y Palomo A. (2005), *Mid-infrared spectroscopic studies of alkaliactivated fly ash structure*, *Microporous and Mesoporous Materials* vol. 86, p. 207-214 .

Fernández Jiménez A., Palomo A., Sobrados I. y Sanz J. (2006), *The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes*, *Microporous and Mesoporous Materials* vol. 91, núm. 1-3, p. 111-119 .

Fernández Jiménez A., Palomo A. y Criado M. (2006), *Alkali activated fly ash binders. A comparative study between sodium and potassium activators*, *Mater. Constr.* vol. 56, núm. 281, p. 51-65 .

Fernández Jiménez A. y Palomo A. (2005), *Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator*, *Cement and Concrete Research* vol. vol. 35, p. 1984-1992 .

Fernández Jiménez A., Zibouche F., Boudissa N., García Lodeiro I., Abadlia M. T y Palomo A. (2013), *Metakolin- Slag-Clinker Blends. The Role of Na⁺ or K⁺ as alkaline activators of these ternary blends*, *Journal of the American Ceramic Society* vol. 96, núm. 6, p. 1991-1998 .

Fletcher R. A., Mackenzie K. J. D., Nicholson C. L. y Shimada S. (2005), *The composition range of aluminosilicate geopolymers*. *Journal of the European Ceramic Society* vol. 25, p. 1471-1477 .

Fernández Jiménez A. y Palomo A. (2003), *Characterization of fly ashes: Potential reactivity as alkaline cements*, *Fuel* vol. 82, p. 2259-2265 .

García Lodeiro I., Fernández Jiménez A. y Palomo A. (2013), *Hydration kinetics in hybrid binders: Early reaction stages*, *Cement and Concrete Composites* vol. 39, p. 82-92 .

García Lodeiro I., Palomo A., Fernández Jiménez A., Macphee D. E. (2011), *Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels: Study in the ternary diagram Na₂O–CaO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O*, *Cement and Concrete Research* vol. 41, p. 923-931 .

García Lodeiro I., Fernández Jiménez A. y Palomo A. (2013), *Variation in hybrid cements over time: Alkaline activation of fly ash-portland cement blends*, *Cement and Concrete Research* vol. 52, p. 112-122 .

García Lodeiro I., Palomo A., Fernández Jiménez A. y Macphee D. E. (2011), *Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels: study in the ternary diagram Na₂O–CaO–Al₂O₃– SiO₂–H₂O*, *Cement and Concrete Research* vol. 41, p. 923-931 .

García Lodeiro I., Macphee D. E., Palomo A. y Fernández Jiménez A. (2009), *Effect of alkalis on fresh C-S-H gels: FTIR analysis*, *Cement and Concrete Research* vol. 39, p. 147-153 .

García Lodeiro I., Fernández Jiménez A., Palomo A. y Macphee D. E. (2010a), *Effect on fresh C-S-H gels of the simultaneous addition of alkali and aluminium*, *Cement and Concrete Research* vol. 40, p. 27-32 .

García Lodeiro I., Fernández Jiménez A., Palomo A. y Macphee D. E. (2010b), *Effect of calcium additions on N–A–S–H cementitious gel*, *Journal of the American Ceramic Society* vol. 93, p. 1934-1940 .

García Lodeiro I., Fernández Jiménez A. y Palomo A. (2013a), *Variation in hybrid cements over time: alkaline activation of fly ash–Portland cement blends*, *Cement and Concrete Research* vol. 52, p. 112-122 .

- Glukovsky V. D. (1959), "Soil Silicates" (en ruso), *tesis doctoral*, Kiev, Ucrania.
- F. Pacheco Torgal, J. A. Labrincha, C. Leonelli, A. Palomo y P. Chindaprasirt (eds.) (2015), *Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes*, Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering: núm. 54, ISBN 978-1-78242-276-1 .
- Jeffrey W. Bullard, Hamlin M. Jennings, Richard A. Livingston, Andre Nonat, George W. Scherer, Jeffrey S. Schweitzer, Karen L. Scrivener y Jeffrey J. Thomas (2011), *Mechanisms of cement hydration*, *Cement and Concrete Research* vol. 41, p. 1208-1223 .
- Jennings H. M. (2008), *Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II*, *Cement and Concrete Research* vol.38, núm. 3, p. 275-289 .
- Khalifa S. Al-Jabri, Makoto Hisada, Salem K. Al-Oraimi, Abdullah H. Al-Saidy (2009), *Copper slag as sand replacement for high performance concrete*, *Cement & Concrete Composites* vol. 31, p. 483-488 .
- Kong D. L. Y., Sanjayan J. G., Sagoe Crentsil K. (2007), *Comparative performance of geopolymers made with metakaolin and fly ash after exposure to elevated temperatures*, *Cement and Concrete Research* vol. 37, p. 1583-1589 .
- Kovalchuck G., Fernández Jiménez A. y Palomo A. (2007), *Alkali-activated fly ash: Effect of thermal curing conditions on mechanical and microstructural development-Part II*, *Fuel* vol. 86, p. 315-322 .
- Miranda J. M., Fernández Jiménez A., González J. A. y Palomo A. (2005), *Corrosion resistance in activated fly ash mortars*, *Cement and Concrete Research* vol. 35, p. 1210-1217 .
- Mostafa Khanzadi y Ali Behnood (2009), *Mechanical properties of high-strength concrete incorporating copper slag as coarse aggregate*, *Construction and Building Materials* vol. 23, p. 2183-2188 .
- Palomo A. y de la Fuente J. I. J. (2003), *Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes: Part I; Stabilisation of boron*, *Cement and Concrete Research* vol. 33, núm. 2, p. 281-288 .
- Palomo A., Fernández Jiménez A., Kovalchuk G., Ordoñez L. M. y Naranjo M. C. (2007), *OPC-fly ash cementitious systems: study of gel binders produced during alkaline hydration*, *Journal of Materials Science* vol. 42, p. 2958-2966 .
- Puertas F., Palacios M., Manzano H., Dolado J. S., Rico A. y Rodríguez J. (2011), *A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements*, *Journal of the European Ceramic Society* vol. 31, p. 2043-2056 .

Raki L., Beaudoin J. J., Alizadeh R., Makar J. M. y Sato T. (2010), *Cement and concrete nanoscience and nanotechnology*, des publications du CNRC .

Richardson I. G., Brough A. R., Brydson R., Groves G. W. y Dobson C. M. (1993), *Location of aluminum in substituted calcium silicate hydrate (C-S-H) gels as determined by ^{29}Si and ^{27}Al NMR and EELS*, *Journal of the American Ceramic Society* vol. 76, p. 2285-2288 .

Richardson I. G. (2008), *The calcium silicate hydrates*, *Cement and Concrete Research* vol. 38, p. 137-158 .

Richardson I. G., Brough A. R., Brydson R., Groves G. W. y Dobson C. M., *Location of aluminum in substituted calcium silicate hydrate (C-S-H) gels as determined by ^{29}Si and ^{27}Al NMR and EELS*, *Journal of the American Ceramic Society* vol. 76, p. 2285-2288 .

Richardson I. G., Groves G. W. (1992), *Models for the composition and structure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened tricalcium silicate pastes*, *Cement and Concrete Research* vol. 22, p. 1001-1010 .

Richardson I. G., Brough A. R., Groves G.W. y Dobson C. M. (1994), *The characterisation of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (C-S-H)*, *Cement and Concrete Research* vol. 5, p. 813-829 .

Ruiz Santa y Quiteria Gómez C. (2013), *Materias primas alternativas para el desarrollo de nuevos cementos: activación alcalina de vidrios silicoaluminosos*, tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias, Departamento de Química Inorgánica e Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, Madrid.

Shi C., Krivenko P. V. y Roy D. M. (2006), *Alkali-activated cements and concretes*, Taylor and Francis, Londres, ISBN: 0-4157-0004-3 .

Shi C. y Fernández Jiménez A. (2006), *Stabilization/solidification of hazardous and radioactive wastes with alkali-activated cements*, *Journal of Hazardous Materials* vol. 11, núm. 137 (3), p. 1656-1663 .

Sofi M., Van Deventer J. S. J., Mendis P. A. y Lukey G. C. (2006), *Engineering properties of inorganic polymer concretes (IPCs)*, *Journal of Materials Science* vol. 37, núm. 2, p. 251-257 .

Swaddle T. W. (2001), *Silicate complexes of aluminum (III) in aqueous systems*, *Coordination Chemistry Reviews* p. 219-221 y 665-686 .

Taylor H. F. W. (1986), *Proposed structure for calcium silicate hydrate gel*. *Journal of the American Ceramic Society* vol. 69, núm. 6, p. 464-467 .

Taylor H. F. W. (1993), *Nanostructure of C-S-H: Current status, Advanced Cement Based Materials* vol. 1, p. 38-46 .

Taylor H. F. W. (1996), *Chemistry of Cements* 2a. ed., Thomas Telford Publishing, ISBN: 0-7277-2592-0 .

UNE EN-197-1 Parte 1, *Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes* (2000).

UNE-EN 196-2. *Métodos de ensayo de cementos Parte 2: Análisis químico de cementos* (2000).

Xu H., Van Deventer J. S. J. (2000), *The geopolymerisation of alumino-silicate minerals, International Journal of Mineral Processing* vol. 59, núm. 3, p. 247-266 .

Yip C. K., Lukey G.C. and Deventer J.S.J. (2005), *The coexistence of geopolymeric and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation, Cement and Concrete Research* vol. 35, p. 1688-1697 .



Carretera Querétaro-Galindo km 12+000
CP 76700, Sanfandila
Pedro Escobedo, Querétaro, México
Tel +52 (442) 216 9777 ext. 2610
Fax +52 (442) 216 9671

publicaciones@imt.mx

<http://www.imt.mx/>