



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**Departamento de Química Inorgánica**

**REUTILIZACIÓN DE RESIDUOS VÍTREOS URBANOS E  
INDUSTRIALES EN LA FABRICACIÓN DE CEMENTOS  
ALCALINOS. ACTIVACIÓN, COMPORTAMIENTO Y  
DURABILIDAD**

**Memoria para optar al grado de doctor  
presentada por**

**Manuel Torres Carrasco**

**Bajo la dirección de la Profesora de Investigación**

**Francisca Puertas Maroto**

**Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (IETcc-CSIC)**



**Madrid, 2015**



La realización del presente trabajo ha sido posible gracias al apoyo económico prestado a través del proyecto BIA2010-15516 y a la concesión de una beca de Formación de Personal Investigador (FPI, BES-2011-043554) del Ministerio de Economía y Competitividad (anteriormente Ministerio de Ciencia e Innovación).



A mis padres, a mi hermana y  
a mis sobrinos, Alejandro y Alba

A Irene

*"Algún día miraremos atrás y  
todo nos parecerá gracioso"*

*Bruce Springsteen*



## ***-Agradecimientos-***

He de suponer que a estas alturas del camino los sentimientos encontrados son normales. Tras cuatro años dedicados a la investigación de la presente Tesis Doctoral, me encuentro en la situación de exponer ante la comunidad científica el trabajo que ha ocupado mi tiempo. Han sido buenos los momentos vividos a lo largo de estos años, con alegrías, emociones... de los que siempre me acordaré con el paso del tiempo. Sin embargo, ahora empieza una nueva etapa, quizás con cierta incertidumbre y común para todos los jóvenes que iniciamos nuestra carrera científica, sobre todo si tenemos en cuenta los tiempos difíciles por los que está atravesando la investigación en nuestro país. Sé con certeza que a pesar de aquellos impedimentos políticos que se nos vengán encima o a aquellas etiquetas que nos quieran poner- ya sea la "movilidad exterior", la "fuga de cerebros" o el "nomadismo científico"-, siempre habrá investigadores dispuestos a conseguir que la Ciencia en España continúe sobreviviendo dignamente.

Durante estos cuatro años he tenido la oportunidad de cruzarme con alguno de estos investigadores que han contribuido a mi formación y a los que les estoy muy agradecido. Destacar en primer lugar, a la Prof. Francisca Puertas, directora de este trabajo. Sin ella yo nunca hubiera tenido la oportunidad de llegar a este punto en donde me encuentro. Una gran científica y mujer. Por tu dedicación, por todo lo que me has enseñado a lo largo de estos años y por la confianza depositada en mi para futuros proyectos, muchas gracias.

También me gustaría agradecer al Prof. Vicente Fernández la oportunidad que hace cuatro años me comentó para realizar la Tesis Doctoral y por lo que siempre le estaré muy agradecido.

Gracias a la profesora Isabel Cuadrado, tutora de este trabajo, por su tiempo, apoyo y colaboración.

Son también muchos otros investigadores y docentes que han contribuido a mi formación durante todo este tiempo. En especial mencionar a la Dra. María Teresa Blanco, a la Dra. Ana Fernández, a la Dra. Mar Alonso y al Dr. Ángel Palomo, considerándoles una parte importante en este trabajo. Mi más sincero agradecimiento al Dr. Gabriel Palomo, a la Dra. Sagrario Martínez y a la Dra. Isabel Sobrados por su apoyo y amistad. También agradecer a la Prof. Ruby Mejía y a la Dra. Marta Palacios por sus consejos y sugerencias.

A mi amiga Laura. Son muchos los años que llevamos siendo amigos. Desde aquella revisión de un examen, siempre ha sido la persona que tantas veces ha ejercido de estrella polar; primero durante la carrera, después en el Máster, ahora en la Tesis, y lo que es más importante, en el día a día. Gracias por estar siempre en todo momento, por apoyarme y por ser como eres.

A todos mis compañeros de departamento. Son muchos los que han ido pasando y con los que he tenido la suerte de coincidir y aprender cosas de cada uno de ellos: Maite, Inma, MJ, Cris, Ivelisse, Sara, Olga Burgos, Olga Matselva, Shane, Kamel, Nuria, Qu bo, Salma, Paula, Gloria, Patricia, Alfredo, Paco y José Antonio. Gracias Celia e Inés por todo lo que me habéis ayudado estos años y por los buenos ratos que he pasado con vosotras. En especial quisiera mencionar a Patry (la rubia, como se la conoce) por ser la que más me ha tenido que aguantar. Gracias por ayudarnos y hacer con tu sonrisa que todo sea más fácil y divertido. Y a mi AMIGO, Eloy, con el que no sólo he compartido una Tesis, sino muchos momentos divertidos dentro y fuera del Torroja y sé que seguiremos teniéndolos durante mucho tiempo.

Gracias a todas aquellas personas del Instituto Eduardo Torroja que durante este tiempo me han ayudado enormemente: José Lluca, Marga, Cristina



Carrillo, José Polvorosa, Belén, Maite, Antonio, Virtu y Álvaro. A mis compañeros de la Asociación Cultural Deportiva Torroja con los que hemos conseguido cosas muy importantes para el Instituto: Paz (la presi), David y Javi. De una manera muy especial, quisiera agradecer a María Grande y Esther por todos los momentos de risas que hemos pasado y por las "chuches" que me han dado en estos cuatro años.

Je tiens à remercier le Professeur Arezki Tagnit-Hamou de m'avoir accordé l'opportunité de passer un séjour de recherche à l'Université de Sherbrooke (Sherbrooke, Québec, Canadá). Ce séjour de cinq mois m'a permis d'apprendre énormément de ce grand chercheur au niveau professionnel et personnel. Je tiens par la même occasion à remercier Monique pour son dévouement, la patience d'être une grande personne et j'espère qu'un travail de recherche nous rassemblera dans le futur, merci pour tout.

Je tiens à remercier toutes personnes que j'ai rencontré lors de mon séjour pour leur chaleur et hospitalité: Behrouz, Masoud, Sihem, Fabien, Jules, Dady, David, et en particulier ma colocataire Marie-Claude Lépine, qui est une femme merveilleuse dont sa bonté, sa gentillesse et son amabilité m'ont fait sentir chez elle à la maison. Une sage personne avec qui on peut apprendre énormément de chose dans la vie. Plus qu'une amie, je la considère une partie de ma famille. Merci Marie.

No quiero olvidarme de las personas que hicieron posible mi adaptación en Canadá: los españoles de Sherbrooke!! Gracias a Josep y Ana por ayudarme desde el principio, incluso antes de llegar. Unas personas excepcionales a las que siempre les estaré agradecido por todo lo que hicieron. A Yolanda, Enrique, Nuria y Transi por todos los momentos y viajes que hicimos juntos. Y sobre todo, a Cesc. Él, al igual que yo, decidimos coger el mismo tren de la investigación y plantearnos estrategias de futuro cada mañana en el café de las 10:00 a.m. Con sus sabios consejos me supo apoyar en mi Tesis y despertó en

mi interior el afán por continuar en la investigación. Como gran amante de Joaquín Sabina que eres, tan sólo decirte que algún día cojas otro tren y *"te bajes en Atocha, te espero en Madrid"*.

No me quiero olvidar de las personas tan estupendas que pude conocer durante mi estancia en la Universidad de Sheffield y a los que considero mis amigos: el Prof. John L. Provis y la Dra. Susan Bernal. Gracias por vuestro excelente recibimiento, aportación científica y por darme vuestro voto de confianza para embarcarnos juntos en futuros proyectos.

A mis amigos de siempre: César, Sergio, Lorena, Bel, Paula, Sara, Germán y José, gracias por contar con vuestra amistad durante todos estos años. Gracias también por el apoyo de mis amigos del "Grupo Molón": Luis, Lázaro, Marta, Arantxa, Mónica, Nuria, Sara, Elsa, Tina y Charlotte. Como dijo Bruce Springsteen, *"la amistad te impide resbalar al abismo"*.

Como no, a mis padres, Manuel y Teresa. Gracias por inculcarme vuestros principios y haberme proporcionado la mejor educación y lecciones de vida. Siempre me dijisteis que con esfuerzo, trabajo y constancia todo se consigue, y que en esta vida nadie regala nada. Sin vuestro apoyo no habría llegado hasta aquí. A mi hermana, Isabel, a mi cuñado, Juan, y a mis sobrinos, Alejandro y Alba, por vuestro apoyo y cariño.

Finalmente, agradecer a una de las personas más importantes de mi vida: Irene. Sabes que sin tu apoyo nada de esto hubiera sido posible. A pesar de los momentos que hemos vivido separados debido a las estancias, siempre has estado ahí ayudándome y preocupándote por mí, por mi trabajo y has hecho, con tu forma de ser, que todo pareciera fácil. Sin ti nada de esto hubiera sido posible. Te quiero peque.

A tod@s, muchas gracias!!

## *-Resumen-*

La presente Tesis Doctoral se enmarca dentro del ámbito científico-técnico que pone en evidencia la necesidad de buscar materiales cementantes alternativos al cemento Portland mediante el empleo de subproductos industriales, como es el caso de los cementos de escorias y cenizas activadas alcalinamente. Estos cementos, morteros y hormigones destacan por presentar ciertas ventajas frente a los productos derivados del cemento Portland, ya sea desde un punto de vista medioambiental y energético, así como desde el punto de vista de sus propiedades mecánicas y durables.

En los procesos de activación alcalina de esas escorias vítreas y cenizas volantes se emplean disoluciones alcalinas de distinta naturaleza, como NaOH, KOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  o silicatos alcalinos (especialmente sódicos) hidratados, denominados "*waterglass*". De todas ellas, el silicato sódico hidratado es el que mejores prestaciones mecánicas y durables proporciona en estos sistemas alternativos. Sin embargo, ésta disolución se obtiene mediante unos procesos industriales calificados como costosos económica y medioambientalmente hablando. Por ello, nos planteamos la pregunta de que si verdaderamente estos conglomerantes alternativos al cemento Portland, que durante los últimos años se han estado investigando, se pueden considerar materiales eco-eficientes en su totalidad o si, todavía aún, se puede seguir investigando en el desarrollo de nuevos activadores alternativos a los tradicionalmente utilizados con el fin de minimizar, en la medida de lo posible, los efectos medioambientales provocados en la fabricación del silicato sódico tradicional.

El objetivo principal de la presente Tesis Doctoral es evaluar una vía de mejorar el balance económico y medioambiental de los cementos alcalinos mediante la búsqueda de sustitutos (parciales o totales) de los activadores alcalinos tradicionales ("*waterglass*"), mediante la re-utilización de residuos

vítreos urbanos e industriales, dado que su composición química está basada fundamentalmente en  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Na}_2\text{O}$ , y pueden considerarse potenciales activadores alcalinos de la familia de los "*waterglass*".

Para alcanzar este objetivo principal se plantearon una serie de objetivos parciales, desarrollados en diferentes etapas, con el fin de conocer las mejores condiciones que nos permitieran obtener unos conglomerantes de escorias y cenizas activadas alcalinamente con la disolución alternativa procedente del residuo vítreo.

El primer objetivo parcial planteado fue conocer y establecer las mejores condiciones de solubilidad de los residuos vítreos en diferentes medios fuertemente alcalinos. Los resultados obtenidos proporcionó la información necesaria para establecer las condiciones óptimas de solubilidad del  $\text{SiO}_2$  del vidrio para posteriormente emplear dicha disolución como activador de los diferentes aluminosilicatos (escorias de alto horno y cenizas volantes). Las condiciones establecidas como óptimas fueron: un vidrio mezcla con un tamaño de partícula  $< 45 \mu\text{m}$  en una disolución 50/50 Molar de  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  (de concentración 5%  $\text{Na}_2\text{O}$  por masa de escoria,  $\approx 3\text{M}$ ) y una disolución de  $\text{NaOH}$  10M, durante 6 horas en agitación magnética y con una temperatura de  $80 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ , cuando el silicoaluminato a activar era la ceniza volante. Los resultados obtenidos fueron corroborados mediante un análisis estadístico.

Una vez establecidas las mejores condiciones de solubilidad del residuo vítreo, se plantearon otros objetivos parciales sobre la viabilidad y comportamiento de esos activadores alternativos en la preparación de pastas, morteros y hormigones. La activación de los silicoaluminatos empleados en la presente investigación con la disolución alcalina procedente tras el tratamiento del residuo vítreo nos proporcionó resultados muy semejantes a los obtenidos con un silicato sódico comercial. Dicha valoración se realizó desde el punto de vista mecánico-resistente y sobre la naturaleza de los principales productos de

reacción formados en ambos sistemas (gel C-A-S-H para el caso de la escoria vítrea y gel N-A-S-H en el caso de la ceniza volante).

Finalmente, se ha estudiado la durabilidad de hormigones de escoria activada alcalinamente preparados con activadores alternativos de residuos vítreos y convencionales (“*waterglass*”) frente a diferentes medios agresivos (cloruros, carbonatación, hielo-deshielo). Se ha demostrado el mejor comportamiento durable de estos sistemas activados en comparación con un hormigón de cemento Portland convencional. Nuevamente se ha comprobado que los hormigones preparados a partir de activadores con residuos vítreos exhiben un comportamiento comparable a los sistemas preparados con activadores convencionales. También se ha valorado el empleo del residuo vítreo como un sustituto parcial del árido del hormigón; demostrándose que su inclusión proporciona una serie de ventajas frente a algunos ensayos de durabilidad, tales como los ciclos hielo-deshielo.



## *-Abstract-*

This study was conducted against the backdrop of the need for alternative binders, i.e., other than Portland cement, made from industrial by-products such as alkali-activated blast furnace slag or fly ash. The mortars and concretes made from such binders are less environmentally harmful and entail lower energy demands than the respective Portland-based products, while exhibiting higher mechanical strength and durability.

Solutions containing NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> or sodium silicate hydrates (waterglass) are the alkalis most commonly used for these purposes. Of the three, sodium silicate hydrate generates alternative systems with the highest mechanical strength and durability. Waterglass manufacture, however, is CO<sub>2</sub> emission-intensive and calls for high fusion temperatures. The question that should be posed, then, is whether recent research on alternative binders has delivered truly eco-efficient materials globally considered, or whether further study is required to develop activators other than the ones conventionally used with a view to minimising the environmental impact of the manufacture of sodium silicates.

The ultimate aim of the research conducted on the occasion of this PhD. thesis was to find a way to improve the economic and environmental balance of alkaline cements by partially or wholly replacing traditional alkaline activators such as waterglass with urban and industrial waste glass. As an amorphous material with a chemical composition consisting essentially of SiO<sub>2</sub> and Na<sub>2</sub>O, such waste may potentially form part of the waterglass family of alkaline activators.

This primary aim was pursued through a series of partial objectives which sought to determine the conditions in which blast furnace slag and fly ash would be most effectively activated with the alternative waste glass solution.

The first such objective was to ascertain waste glass solubility in highly alkaline media. That information was then used to establish the optimal conditions for dissolving  $\text{SiO}_2$  out of the glass and the resulting solution was applied to activate blast furnace slag and fly ash. The conditions defined were: mixed glass; particle size,  $<45$  microns; solvent, for blast furnace slag, 50/50 molar  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution (5 %  $\text{Na}_2\text{O}$  by slag mass) and for fly ash 10-M  $\text{NaOH}$  solution; magnetic stirring time, 6 hours; temperature,  $80 \pm 2$  °C. These results were corroborated by statistical analysis. The aforementioned optimal conditions for waste glass solubility were applied to determine the feasibility of using such solutions as activators in the preparation of alternative pastes, mortars and concretes. In the study of the performance of these materials, their mechanical strength was found to be similar to the strength of materials activated with a commercial sodium silicate. Furthermore, characterisation of the main hydration products, C-A-S-H gel in the blast furnace slag system and N-A-S-H gel in fly ash, showed that the gels forming in the systems activated with the alternative solution were very similar to the ones present in the sodium silicate hydrate-activated materials.

Lastly, durability studies based on exposure to aggressive media such as chlorides, carbonation and freeze-thaw showed that alkali-activated slag concretes performed as well as or better than conventional Portland cement concrete. The concretes activated with waste glass solutions delivered results comparable to those for conventionally activated materials, and proved to be even more resistant to freeze-thaw stress.



## ***-Abreviaturas-***

### Nomenclatura empleada en la química del cemento:

C = CaO

S = SiO<sub>2</sub>

A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

F = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

s = SO<sub>3</sub>

M = MgO

N = Na<sub>2</sub>O

K = K<sub>2</sub>O

H = H<sub>2</sub>O

P = P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

***OPC***: Cemento Portland

***C-S-H***: Silicoaluminato hidratado (estructura lineal)

***C-A-S-H***: Silicato cálcico hidratado que incorpora aluminio en su composición (suele mantener la estructura lineal del gel C-S-H, si bien la entrada de aluminio puede favorecer la formación de unidades más polimerizadas)

***N-A-S-H***: Silicoaluminato alcalino hidratado (estructura 3D)

***MLC***: Longitud media de cadena (unidades; eslabones, donde cada eslabón representa un tetraedro de silicio)

### Otras abreviaturas de las técnicas instrumentales empleadas:

***BET***: Método de Brunauer, Emmet y Teller

***FRX***: Fluorescencia de Rayos X

***DRX***: Difracción de Rayos X

***FTIR***: Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier

***ATD***: Análisis Térmico Diferencial

***ATG***: Análisis Termogravimétrico

***SEM***: Microscopía Electrónica de Barrido

***EDX***: Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X

***ICP-AES***: Espectroscopia de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo

***NMR-MAS***: Resonancia Magnética Nuclear en sólidos por Spin de ángulo Mágico

A lo largo de toda la memoria se emplea el **punto como símbolo de separador decimal.**



## *-Índice de contenido-*

<b><i>CAPÍTULO 1: Motivación de la investigación y objetivos</i></b>	<b><i>3</i></b>
1.1 Motivación de la investigación.....	3
1.2 Objetivos.....	6
<b><i>CAPÍTULO 2: Estado del arte</i></b>	<b><i>11</i></b>
2.1 ¿Por qué la activación alcalina?.....	13
2.1.1 Proceso convencional de producción de Cemento Portland.....	18
2.1.1.1 Datos de producción de cemento Portland.....	23
2.1.2 El cemento Portland y los gases de efecto invernadero .....	25
2.1.3 Fuentes de generación de CO <sub>2</sub> en el proceso de producción de cemento Portland .....	28
2.1.4 Perspectiva global: otros problemas medioambientales .....	34
2.1.5 Activación alcalina a través de la historia.....	36
2.1.6 Aplicaciones de los cementos alcalinos.....	39
2.2 Química de las disoluciones activadoras alcalinas.....	42
2.2.1 Hidróxidos alcalinos .....	43
2.2.1.1 Producción y problemática del NaOH.....	43
2.2.1.2 Propiedades del hidróxido de sodio.....	45
2.2.2 Carbonatos alcalinos .....	46
2.2.2.1 Producción y problemática del Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	47
2.2.2.2 Propiedades del carbonato sódico.....	47
2.2.3 Silicatos alcalinos.....	48
2.2.3.1 Producción y problemática del silicato sódico .....	49
2.2.3.2 Estructura y propiedades del silicato sódico sólido.....	52
2.2.3.3 Estructura y propiedades del silicato sódico líquido .....	53
2.2.4 Otros activadores.....	57
2.3 Reutilización de residuos vítreos en el sector de la construcción.....	59

2.3.1	Problemática ambiental de los residuos vítreos.....	59
2.3.2	El empleo de residuos de vidrio en la producción de cemento y hormigón.....	60
2.3.3	¿Posible uso como activador alcalino? .....	62
2.4	Componentes cementantes en la activación alcalina .....	65
2.4.1	Materiales activados alcalinamente con altos contenidos en Ca: escorias vítreas de alto horno .....	66
2.4.1.1	Escorias vítreas de alto horno: producción y características. 67	
2.4.1.2	Activadores en los sistemas de escoria activada alcalinamente: efecto en la estructura y composición química del gel C-A-S-H.....	72
2.4.2	Materiales activados alcalinamente con bajos contenidos en Ca: cenizas volantes .....	83
2.4.2.1	Cenizas volantes: producción y características.....	84
2.4.2.2	Mecanismos de reacción.....	87
2.4.2.3	Estructura y composición química del gel N-A-S-H: influencia del activador.....	91
2.5	Propiedades de los cementos alcalinos en pastas, morteros y hormigones.....	93
2.5.1	Resistencias mecánicas .....	94
2.5.2	Calor de hidratación.....	94
2.5.3	Fraguado.....	95
2.5.4	Comportamiento reológico.....	96
2.6	Durabilidad de los cementos alcalinos en pastas, morteros y hormigones.....	97
2.6.1	Durabilidad de carácter químico .....	99
2.6.1.1	Resistencia a sulfatos y medios ácidos .....	99
2.6.2	Durabilidad relacionada con mecanismos de transporte .....	103
2.6.2.1	Resistividad a la penetración de cloruros.....	104
2.6.2.2	Corrosión.....	106
2.6.2.3	Carbonatación.....	111
2.6.3	Durabilidad de carácter físico .....	115
2.6.3.1	Resistencia a los ciclos hielo-deshielo.....	115
2.6.3.2	Comportamiento frente a altas temperaturas .....	118

2.7 Referencias .....	120
-----------------------	-----

### ***CAPÍTULO 3: Técnicas instrumentales, normas y métodos de ensayo***

**139**

---

3.1 Técnicas Instrumentales .....	140
3.1.1 Caracterización química .....	140
3.1.1.1 Composición elemental de los materiales de partida: FRX .	140
3.1.1.2 Análisis elemental de muestras líquidas: ICP-AES .....	141
3.1.2 Caracterización física .....	142
3.1.2.1 Porosimetría de Intrusión de Mercurio (MIP).....	142
3.1.2.2 Granulometría de difracción de rayos láser.....	144
3.1.2.3 Isotermas de adsorción. Cálculo de la superficie específica	145
3.1.3 Determinación de resistencias mecánicas .....	146
3.1.3.1 Prensa de rotura de pastas y morteros .....	146
3.1.3.2 Prensa de rotura de hormigones .....	147
3.1.4 Caracterización mineralógica y microestructural .....	148
3.1.4.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier: FTIR.....	148
3.1.4.2 Difracción de Rayos X: DRX.....	149
3.1.4.3 Resonancia Magnética Nuclear: RMN .....	152
3.1.4.3.1 Resonancia magnética nuclear de sólidos de ángulo mágico (RMN-MAS).....	152
3.1.4.3.2 Resonancia magnética nuclear de líquidos.....	154
3.1.4.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y análisis por energías dispersivas (EDX).....	156
3.1.4.5 Calorimetría de conducción isoterma.....	157
3.1.4.6 Análisis termogravimétrico (TG) y termodiferencial (ATD).....	158
3.2 Normas .....	160
3.3 Métodos de ensayo .....	161
3.3.1 Determinación del contenido en fase vítrea de la escoria: microscopía óptica de luz transmitida polarizada .....	161
3.3.2 Determinación del contenido en fase vítrea de la ceniza .....	162

3.3.3	Determinación del porcentaje de productos de reacción por ataque con HCl (1:20) .....	163
3.4	Referencias .....	166

## ***CAPÍTULO 4: Caracterización de los materiales***

***171***

---

4.1	Parte experimental. Metodología y resultados.....	172
4.1.1	Caracterización del cemento Portland, de la escoria vítrea de alto horno y de la ceniza volante.....	172
4.1.1.1	Análisis químico.....	173
4.1.1.2	Determinación de la distribución del tamaño de partícula y de la superficie específica .....	174
4.1.1.2.1	Granulometría láser .....	175
4.1.1.2.2	BET .....	178
4.1.1.2.3	Método Blaine.....	178
4.1.1.3	Caracterización mineralógica: XRD y FTIR .....	179
4.1.1.4	Análisis térmico diferencia (ATD) y termogravimétrico (TG).....	184
4.1.1.5	Caracterización estructural: RMN MAS <sup>29</sup> Si y <sup>27</sup> Al.....	186
4.1.2	Caracterización de los residuos vítreos .....	189
4.1.2.1	Análisis químico.....	192
4.1.2.2	Determinación de la distribución del tamaño de partícula y de la superficie específica .....	193
4.1.2.2.1	Granulometría láser .....	193
4.1.2.3	Caracterización mineralógica: XRD y FTIR .....	196
4.1.2.4	Análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG).....	198
4.1.2.5	Caracterización estructural: RMN MAS <sup>29</sup> Si y <sup>27</sup> Al.....	199
4.2	Referencias .....	202

***CAPÍTULO 5: Tratamiento y solubilidad de los residuos vítreos. Estudio estadístico*** **209**

---

5.1	Características químicas y estructurales del vidrio.....	210
5.2	Ensayos de solubilidad de los residuos vítreos en medios fuertemente alcalinos.....	213
5.3	Resultados y discusión del tratamiento y solubilidad de los residuos vítreos.....	218
5.3.1	Proceso químico a temperatura ambiente ( $22 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ).....	218
5.3.2	Proceso químico a alta temperatura ( $80 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ).....	227
5.3.3	Proceso Mecano-químico a temperatura ambiente ( $22 \pm 2^{\circ}\text{C}$ )....	233
5.3.4	Formación de una disolución de silicato sódico procedente del residuo vítreo: estudio por Resonancia Magnética Nuclear ( $^{29}\text{Si}$ ).....	234
5.4	Resultados y discusión del estudio estadístico.....	236
5.4.1	Análisis estadístico de los valores obtenidos en el proceso químico a temperatura ambiente.....	238
5.4.2	Análisis estadístico de los valores obtenidos en el proceso químico con temperatura.....	241
5.4.3	Análisis estadístico de los valores obtenidos en el proceso mecano-químico.....	243
5.4.4	Análisis estadístico teniendo en cuenta el proceso de disolución empleado.....	244
5.5	Conclusiones parciales.....	252
5.6	Referencias.....	254

***CAPÍTULO 6: Escorias activadas alcalinamente a partir de activadores con residuos vítreos. Optimización de mezclas y procesos*** **259**

---

6.1	Estudio, caracterización y discusión en sistemas de pastas y morteros de escorias activadas alcalinamente. Empleo del vidrio como activador.....	260
6.1.1	Metodología de trabajo.....	260
6.1.1.1	Preparación de las disoluciones activadoras.....	261
6.1.1.2	Preparación de las probetas de pastas y de morteros.....	263

6.1.2	Comportamiento mecánico, porosidad y calorimetrías de conducción de las pastas de escorias activadas alcalinamente. Evolución con el tiempo .....	266
6.1.2.1	Comportamiento mecánico.....	266
6.1.2.2	Porosimetría de intrusión de mercurio (MIP).....	269
6.1.2.3	Calorimetrías de conducción de las pastas de escorias.....	272
6.1.3	Caracterización mineralógica y microestructural de los productos de reacción.....	276
6.1.3.1	Caracterización mineralógica por difracción de Rayos X (DRX).....	276
6.1.3.2	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	278
6.1.3.3	Estudio microestructural y composicional del gel C-A-S-H (SEM y BSEM/EDX) .....	280
6.1.3.4	Resonancia magnética nuclear (RMN): $^{29}\text{Si}$ y $^{27}\text{Al}$ MAS NMR.....	285
6.1.3.4.1	Determinación del grado de reacción y longitud media de cadena mediante NMR MAS .....	290
6.2	Conclusiones parciales .....	292
6.3	Bibliografía .....	293

***CAPÍTULO 7: Cenizas activadas alcalinamente a partir de activadores con residuos vítreos. Optimización de mezclas y procesos*** **299**

---

7.1	Estudio, caracterización y discusión en sistemas de pastas de ceniza activadas alcalinamente. Empleo de residuos vítreos como activador alternativo.....	300
7.1.1	Metodología de trabajo .....	300
7.1.1.1	Preparación de las disoluciones activadoras.....	301
7.1.1.2	Preparación de las probetas de pastas.....	302
7.1.2	Comportamiento mecánico y porosidad de las pastas de ceniza activadas alcalinamente. Evolución con el tiempo.....	303
7.1.3	Caracterización mineralógica y microestructural de los productos de reacción.....	308
7.1.3.1	Caracterización mineralógica por difracción de Rayos X ....	309



7.1.3.2	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.....	311
7.1.3.3	Estudio microestructural y composicional del gel N-A-S-H (BSEM/EDX y SEM).....	314
7.1.3.4	Resonancia magnética nuclear (NMR): <sup>29</sup> Si y <sup>27</sup> Al MAS NMR.....	321
7.1.4	Determinación del grado de reacción: HCl 1:20.....	327
7.2	Conclusiones parciales.....	329
7.3	Bibliografía.....	332

***CAPÍTULO 8: Durabilidad de hormigones de escoria activados alcalinamente preparados a partir de residuos vítreos como activador alternativo y como árido fino*** **337**

---

8.1	Metodología de trabajo.....	338
8.1.1	Preparación de las probetas de hormigón.....	338
8.2	Comportamiento mecánico, porosidad y análisis microestructural de los hormigones OPCC y AASC.....	343
8.3	Comportamiento durable de los hormigones OPCC y AASC.....	349
8.3.1	Ensayo de penetración de cloruros (ASTM C1202) y resistividad en AASC y OPCC.....	351
8.3.1.1	Parte experimental. Metodología.....	351
8.3.1.2	Resultados y Discusión.....	354
8.3.2	Hielo-deshielo (ASTM C666).....	360
8.3.2.1	Parte experimental. Metodología.....	360
8.3.2.2	Resultados y Discusión.....	362
8.3.3	Carbonatación.....	367
8.3.3.1	Parte experimental. Metodología.....	368
8.3.3.2	Resultados y Discusión.....	369
8.4	Conclusiones parciales.....	372
8.5	Referencias.....	374

9.1 Final remarks

9.2 Future lines of research

## *-Índice de Figuras-*

### *CAPÍTULO 2: Estado del arte*

---

- Fig. 2.1-1** Algunos de los libros publicados sobre la activación alcalina: a) Alkali-activated cements and concretes (Caijun Shi, P. Krivenko, D. Roy, 2006); b) Geopolymer. Chemistry & Applications (J. Davidovist, 2008); c) Geopolymer, structure, processing, properties and industrial applications (J. Provis and J.S.J. van Deventer, 2009); d) Alkali activated materials State-of-the-art Report, RILEM (J. Provis and J.S.J van Deventer, 2014); e) Handbook of Alkali-activated cements, mortars and concretes (Pacheco Torgal, Labrincha & Leonelli & Palomo & Chindaprasit, 2015). \_\_\_\_\_ 14
- Fig. 2.1-2** Clasificación de los materiales activados alcalinamente, con comparaciones entre el OPC y los sulfoaluminatos cálcicos. El sombreado indica el contenido en álcalis aproximado, en donde, el sombreado más oscuro corresponde a mayores concentraciones de Na y/o K. \_\_\_\_\_ 16
- Fig. 2.1-3** Producción de cemento a nivel mundial durante el año 2013(OFICEMEN, 2014) \_ 24
- Fig. 2.1-4** Evolución de la producción de cemento (millones de toneladas) a nivel mundial en el periodo comprendido entre 2001-2013 \_\_\_\_\_ 24
- Fig. 2.1-5** Balance de masas en un proceso típico de producción de cemento (Ali et al., 2011) \_\_\_\_\_ 30
- Fig. 2.1-6** Emisiones globales de CO<sub>2</sub> en una planta de cemento desde 1990 a 2050 (Benhelal et al., 2013) \_\_\_\_\_ 33
- Fig. 2.1-7** Contribución de los 10 principales países a las emisiones de CO<sub>2</sub> en el año 2008 (Benhelal et al., 2013) \_\_\_\_\_ 33
- Fig. 2.1-8** (a) Edificio construido con hormigones de escoria activada alcalinamente, Berezina Street 2, Lipetsk, Rusia, 1994 [fotos obtenidas del Prof. Pavel Krivenko]; (b) Canalización construida entre 1962-1964; (c) Traviesas de hormigón pretensado producido por activación alcalina de escorias. Línea Moscú-San Petesburgo (Rusia), construida en 1989 [Prof. Pavel Krivenko] \_\_\_\_\_ 40
- Fig. 2.1-9** Hormigones de ceniza volante activadas alcalinamente a) Traviesas de ferrocarril (Palomo et al., 2004a); b) Tubos para la red de alcantarillado (1500 mm de diámetro) (Gourly and Johnson, 2005) \_\_\_\_\_ 41
- Fig. 2.2-1** Diagrama de emisiones de CO<sub>2</sub> en la producción del hidróxido de sodio \_\_\_\_\_ 44

<b>Fig. 2.2-2</b>	Diagramas de Flujo en la planta de producción del Silicato sódico _____	51
<b>Fig. 2.2-3</b>	Espectros de $^{29}\text{Si}$ NMR de las disoluciones activadoras y del silicato sódico con el que se preparan dichas disoluciones. Desplazamiento químico del $^{29}\text{Si}$ ( $\delta$ ) de los aniones silicato en estas disoluciones, identificadas según la bibliografía (Criado et al., 2008). _	56
<b>Fig. 2.3-1</b>	Resumen comparativo de las emisiones de $\text{CO}_2$ en la producción de hormigón con cemento Portland y hormigones basados en geopolímeros (Turner and Collins, 2013) _	64
<b>Fig. 2.4-1</b>	Diagrama ternario $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ _____	66
<b>Fig. 2.4-2</b>	Reproducción esquemática de la producción de una escoria de alto horno _____	69
<b>Fig. 2.4-3</b>	Posiciones en el diagrama ternario $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ de las escorias vítreas de alto horno en función de su carácter ácido o básico (Puertas, 1993). _____	72
<b>Fig. 2.4-4</b>	Modelo estructural de los geles C-A-S-H (Myers et al., 2013) _____	74
<b>Fig. 2.4-5</b>	Cinéticas de las reacciones de activación de la escoria de alto horno en función del activador alcalino empleado (Shi et al., 2006). _____	78
<b>Fig. 2.4-6</b>	Resistencias a compresión a los 28 días en morteros de escoria activada con silicato sódico, curados a $20^\circ\text{C}$ en función del módulo de la disolución. Relación L/S = 0.41 y relación arena/escoria = 2.0 (Wang et al., 1994) _____	81
<b>Fig. 2.4-7</b>	Esquema de la producción de las cenizas volantes _____	85
<b>Fig. 2.4-8</b>	Modelo descriptivo de la activación alcalina de aluminosilicatos (Shi et al., 2011) _	90
<b>Fig. 2.4-9</b>	Vista en proyección planta de la estructura tridimensional del gel N-A-S-H (García-Lodeiro et al., 2014) _____	92
<b>Fig. 2.6-1</b>	Esquema del proceso de corrosión del hormigón armado (Criado, 2014) _____	108
<b>Fig. 2.6-2</b>	Diferencias en el conjunto de las fases calculadas a partir de simulaciones termodinámicas de carbonatación en una disolución de NaOH en función de la concentración de NaOH y de la presión parcial de $\text{CO}_2$ (S. A. Bernal et al., 2012). ____	114

### ***CAPÍTULO 3: Técnicas instrumentales, normas y métodos de ensayo***

---

<b>Fig. 3.1-1</b>	Espectrómetro FRX empleado (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC) _____	141
<b>Fig. 3.1-2</b>	Espectrómetro de emisión VARIAN 725-ES ICP (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC). _____	142

- Fig. 3.1-3** Equipo de porosimetría de intrusión de mercurio (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC). \_\_\_\_\_ 143
- Fig. 3.1-4** Difractómetro Sympatec (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC) \_\_\_\_\_ 144
- Fig. 3.1-5** Equipo de isoterma de adsorción ASAP 2420 Micromeritics (Instituto de Catálisis y Petroquímica, CSIC) \_\_\_\_\_ 146
- Fig. 3.1-6** a) Equipo Netzsch, 401-2 para los ensayos a flexión de probetas 1x1x6 cm; b) prensa modelo Ibertest Autotest (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC) \_\_\_\_\_ 147
- Fig. 3.1-7** (a) Prensa hidráulica de rotura de hormigones (Universidad de Sherbrooke); (b) adquisidor de datos de la marca GENEQ \_\_\_\_\_ 148
- Fig. 3.1-8** (a) Espectrómetro NICOLET 6700 y (b) prensa empleada para la preparación de las pastillas de KBr (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC) \_\_\_\_\_ 149
- Fig. 3.1-9** Difractómetro D8 Advance (Bruker-AXS). (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC) \_\_\_\_\_ 150
- Fig. 3.1-10** Difractómetro D8 Advance (Bruker) (Universidad de Sheffield) \_\_\_\_\_ 151
- Fig. 3.1-11** Espectrómetro de resonancia magnética nuclear, Bruker MSL 400 (Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid, CSIC) \_\_\_\_\_ 153
- Fig. 3.1-12** Microscopio electrónico de barrido JEOL 5400 (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC). \_\_\_\_\_ 157
- Fig. 3.1-13** Calorímetro de conducción isoterma TAM Air de Thermometric (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC) \_\_\_\_\_ 158
- Fig. 3.1-14** (a) Universidad de Sheffield (b) Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC \_\_\_\_\_ 159
- Fig. 3.3-1** Esquema del procedimiento experimental seguido para cuantificar el porcentaje en peso de fase potencialmente reactiva y el ratio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  reactivo de los aluminosilicatos de partida (Ruiz-Santaquiteria, 2013). \_\_\_\_\_ 163
- Fig. 3.3-2** Esquema del procedimiento experimental seguido para cuantificar el grado de reacción de los cementos alcalinos producidos y el ratio  $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$  de los productos de reacción generados durante el proceso de activación alcalina (Ruiz-Santaquiteria, 2013; Ruiz-Santaquiteria et al., 2013). \_\_\_\_\_ 165

## *CAPÍTULO 4: Caracterización de los materiales*

---

- Fig. 4.1-1** a) volumen acumulado; b) volumen diferencial de partículas en función del diámetro de partícula de los materiales cementantes empleados. \_\_\_\_\_ 177
- Fig. 4.1-2** Difractogramas de A) cemento Portland CEM I 52.5R; B) escoria vítrea de alto horno; C) ceniza volante \_\_\_\_\_ 180
- Fig. 4.1-3** Espectros de FTIR correspondientes a: A) cemento Portland CEM I 52.5R; B) escoria vítrea de alto horno; C) ceniza volante \_\_\_\_\_ 183
- Fig. 4.1-4** Curvas de ATD/TG de A) cemento OPC anhidro y B) escoria vítrea de alto horno anhidra \_\_\_\_\_ 185
- Fig. 4.1-5** Espectros de  $^{29}\text{Si}$  NMR MAS de A) cemento OPC anhidro, B) escoria anhidra y C) ceniza volante anhidra \_\_\_\_\_ 188
- Fig. 4.1-6** Espectros de  $^{27}\text{Al}$  NMR MAS de A) cemento OPC anhidro, B) escoria anhidra y C) ceniza volante anhidra \_\_\_\_\_ 189
- Fig. 4.1-7** Montañas de residuos vítreos procedentes de los iglús de recolección sin ningún tipo de tratamiento \_\_\_\_\_ 190
- Fig. 4.1-8** Esquema representativo del tratamiento de los residuos vítreos A: blanco, B: verde, C: topacio y D: mezcla procedentes de la planta de tratamiento de Ajalvir antes de emplearlos para su caracterización química y estructural y su posterior empleo en los diferentes ensayos de la investigación \_\_\_\_\_ 191
- Fig. 4.1-9** a) c) y e) Volumen acumulado (% de partículas) en función del tamaño de partícula de los vidrios por debajo de 45, 90 y 125 micras respectivamente; b) d) y f) Volumen diferencial en función del diámetro de partícula de los vidrios por debajo de 45, 90 y 125 micras \_\_\_\_\_ 195
- Fig. 4.1-10** Difractogramas correspondientes a los vidrios empleados: A) vidrio blanco, B) vidrio verde, C) vidrio topacio, D) vidrio mezcla \_\_\_\_\_ 196
- Fig. 4.1-11** Espectros FTIR correspondientes a los vidrios empleados: A) vidrio blanco, B) vidrio verde, C) vidrio mezcla, D) vidrio topacio \_\_\_\_\_ 197
- Fig. 4.1-12** Curvas de ATD/TG y derivada del peso del residuo vítreo empleado \_\_\_\_\_ 199
- Fig. 4.1-13** Espectros de NMR MAS de los vidrios blanco (A), verde (B), topacio (C) y mezcla (D) empleados en la investigación. a) NMR MAS  $^{29}\text{Si}$  y b) NMR MAS  $^{27}\text{Al}$  \_\_\_\_\_ 201

## *CAPÍTULO 5: Tratamiento y solubilidad de los residuos vítreos. Estudio estadístico*

---

- Fig. 5.1-1** a) Estructura del cuarzo; b) de un vidrio silíceo y; c) un vidrio silicato Na-Ca\_\_\_\_\_ 212
- Fig. 5.2-1** Esquema del montaje para el proceso de solubilidad química a temperatura ambiente ( $22 \pm 2^\circ\text{C}$ ) \_\_\_\_\_ 215
- Fig. 5.2-2** Esquema del montaje para el proceso de solubilidad química con temperatura ( $80 \pm 2^\circ\text{C}$ ) \_\_\_\_\_ 216
- Fig. 5.2-3** Esquema del montaje para el proceso de solubilidad Mecano-Química a temperatura ambiente ( $22 \pm 2^\circ\text{C}$ ) \_\_\_\_\_ 217
- Fig. 5.3-1** Porcentaje de  $\text{SiO}_2$  solubilizado procedente del vidrio blanco en agua. Efecto del tamaño de partícula del vidrio en la solubilidad. \_\_\_\_\_ 220
- Fig. 5.3-2** Solubilidad química a temperatura ambiente. Solubilidad de los óxidos de Si, Al, Ca y Mg en el vidrio blanco en los medios alcalinos (A) en NaOH (B) en  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  \_\_\_\_ 222
- Fig. 5.3-3** Solubilidad química a temperatura ambiente. Solubilidad de los óxidos de Si, Al, Ca y Mg en el vidrio verde en los medios alcalinos (A) en NaOH (B) en  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ . \_\_\_\_ 224
- Fig. 5.3-4** Solubilidad química a temperatura ambiente. Solubilidad de los óxidos de Si, Al, Ca y Mg en el vidrio topacio en los medios alcalinos (A) en NaOH (B) en  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ . \_ 225
- Fig. 5.3-5** Solubilidad química a temperatura ambiente. Solubilidad de los óxidos de Si, Al, Ca y Mg en el vidrio topacio en los medios alcalinos (A) en NaOH (B) en  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ . \_ 226
- Fig. 5.3-6** Solubilidad química con temperatura. Solubilidad de los óxidos de Si, Al, Ca y Mg en la disolución de NaOH (A) vidrio topacio (B) vidrio mezcla. \_\_\_\_\_ 228
- Fig. 5.3-7** Solubilidad química con temperatura. Solubilidad de los óxidos de Si, Al, Ca y Mg en la disolución de  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  (A) vidrio topacio (B) vidrio mezcla. \_\_\_\_\_ 229
- Fig. 5.3-8** Gramos de sílice soluble (columnas) y  $[\text{OH}^-]$  (curva roja) de los activadores alcalinos obtenidos en función de las condiciones experimentales (ver **Tabla 5.3-2**) \_\_\_\_\_ 231
- Fig. 5.3-9** Comparación de las solubilidades de los óxidos de Si, Al, Ca y Mg en el vidrio mezcla entre los procesos de disolución química a temperatura ambiente, disolución mecano-química y disolución química con temperatura. \_\_\_\_\_ 233
- Fig. 5.3-10** A) Espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR del residuo vítreo con un tamaño de partícula  $< 45 \mu\text{m}$ ; B) espectros de  $^{29}\text{Si}$  NMR de la disolución de  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  tras el tratamiento de solubilidad del residuo vítreo a las 2, 4 y 6 horas de agitación a una temperatura de  $80 \pm 2^\circ\text{C}$ . \_\_\_\_\_ 234

- Fig. 5.4-1** Principales factores significativos para la solubilidad del  $\text{SiO}_2$  en el proceso químico a temperatura ambiente: A) tiempo de agitación; B) tipo de disolución; C) tipo de residuo vítreo empleado y D) tamaño de partícula \_\_\_\_\_ 240
- Fig. 5.4-2** Interacción binaria tamaño de partícula-tiempo de disolución en la solubilidad del óxido de silicio (A) y del óxido de aluminio (B) durante el proceso de disolución química con temperatura \_\_\_\_\_ 243
- Fig. 5.4-3** Comparación de los distintos procesos de disolución empleados basándonos en las principales solubilidades de los óxidos estudiados: A) óxido de silicio; B) óxido de aluminio; C) óxido de calcio; D) óxido de magnesio \_\_\_\_\_ 247

***CAPÍTULO 6: Escorias activadas alcalinamente a partir de activadores con residuos vítreos. Optimización de mezclas y procesos***

---

- Fig. 6.1-1** A) resistencias a flexión y B) resistencias a compresión de las pastas de escoria activadas alcalinamente con las diferentes disoluciones \_\_\_\_\_ 267
- Fig. 6.1-2** Resistencias a compresión de los morteros de escorias activadas alcalinamente con los diferentes activadores \_\_\_\_\_ 268
- Fig. 6.1-3** Distribución de los tamaños de poro en las pastas de escoria activadas alcalinamente con las disoluciones  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  (AAS N/C), waterglass (AAS WG) y  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  con el residuo vítreo (AAS N/C-25) \_\_\_\_\_ 270
- Fig. 6.1-4** Relación entre las resistencias a compresión y la porosidad total en los sistemas de pastas de escorias activadas alcalinamente con A)  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  (AAS N/C) , B) waterglass (AAS WG) y C)  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  con el residuo vítreo (AAS N/C-25) \_\_\_\_\_ 271
- Fig. 6.1-5** A) Velocidad de evolución de calor; B) calor de hidratación de las pastas de escoria activadas alcalinamente con las disoluciones  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  (AAS N/C), waterglass (AAS WG) y  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  con el residuo vítreo (AAS N/C-25) \_\_\_\_\_ 275
- Fig. 6.1-6** Difractogramas de rayos X de la escoria anhidra y de las pastas de escoria activadas con los diferentes activadores (AAS N/C, AAS WG y AAS N/C-25) \_\_\_\_\_ 277
- Fig. 6.1-7** Espectros de infrarrojo de las pastas de escoria activadas con  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  (AAS N/C), waterglass (AAS WG) y con  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  con el residuo vítreo (AAS N/C-25) \_ 279
- Fig. 6.1-8** Micrografías SEM de las diferentes pastas de escorias activadas alcalinamente con los diferentes activadores A) AAS N/C; B) AAS WG y C) AAS N/C-25 \_\_\_\_\_ 283



<b>Fig. 6.1-9</b> Imágenes BSEM/EDX de las pastas de escoria activadas: A) AAS N/C; B) AAS WG y C) AAS N/C-25 _____	284
<b>Fig. 6.1-10</b> Espectros de resonancia magnética nuclear de la escoria anhidra y las pastas a los 7 días de activación: A) $^{29}\text{Si}$ MAS NMR y B) $^{27}\text{Al}$ MAS NMR _____	287

***CAPÍTULO 7: Cenizas activadas alcalinamente a partir de activadores con residuos vítreos. Optimización de mezclas y procesos***

---

<b>Fig. 7.1-1</b> A) resistencias a flexión y B) resistencias a compresión de las pastas de ceniza activadas alcalinamente con las diferentes disoluciones _____	305
<b>Fig. 7.1-2</b> Distribución de los tamaños de poro en las pastas de ceniza activadas alcalinamente con las disoluciones NaOH 8M (AAFA N8), NaOH 10M + 15% WG (AAFA WG) y NaOH 10M + 15g de residuo vítreo (AAFA N10-15) _____	307
<b>Fig. 7.1-3</b> Difractogramas de rayos X de la ceniza volante anhidra y de las pastas de ceniza activadas con los diferentes activadores (AAFA N8, AAFA WG y AAFA N10-15) _____	310
<b>Fig. 7.1-8</b> Espectros de FTIR de la ceniza anhidra y las pastas de ceniza activadas con las diferentes disoluciones (AAFA N8, AAFA WG y AAFA N10-15) a los 7 días de curado__	313
<b>Fig. 7.1-4</b> Imágenes BSEM/EDX de las pastas de ceniza activadas: A) AAFA N8 ; B) AAFA WG y C) AAFA N10-15 a los 7 días de curado _____	317
<b>Fig. 7.1-5</b> Microestructura de las pastas de ceniza volante activada con la disolución NaOH 8M (AAFA N8) tras los 7 días de curado _____	318
<b>Fig. 7.1-6</b> Microestructura de las pastas de ceniza volante activada con la disolución NaOH 10M + 15% WG (AAFA WG) tras los 7 días de curado _____	319
<b>Fig. 7.1-7</b> Microestructura de las pastas de ceniza volante activada con la disolución NaOH 10M + 15 g de vidrio (AAFA N10-15) tras los 7 días de curado _____	320
<b>Fig. 7.1-9</b> Espectro de resonancia magnética nuclear $^{29}\text{Si}$ de la ceniza anhidra _____	322
<b>Fig. 7.1-10</b> Espectros de resonancia magnética nuclear ( $^{29}\text{Si}$ NMR MAS) de las pastas de ceniza a los 7 días de activación: A) AAFA N8; B) AAFA WG y C) AAFA N10-15 _____	322
<b>Fig. 7.1-11</b> Espectros de $^{27}\text{Al}$ MAS NMR de la ceniza anhidra (A) y las pastas de ceniza activada con las disoluciones NaOH 8M (AAFA N8), NaOH 10 M +15% WG (AAFA WG) y con NaOH 10M + 15 g de residuo vítreo (AAFA N10-15) _____	326

*CAPÍTULO 8: Durabilidad de hormigones de escoria activados alcalinamente preparados a partir de residuos vítreos como activador alternativo y como árido fino*

---

- Fig. 8.1-1** Esquema de la preparación de los hormigones de escoria activados alcalinamente con las diferentes disoluciones y el hormigón OPC (Universidad de Sherbrooke, Québec, Canadá) \_\_\_\_\_ 342
- Fig. 8.1-2** Aspecto físico de las probetas de hormigón 200 x 100 mm para cada uno de los sistemas de hormigón estudiados: OPCC, AASC N/C, AASC WG y AASC N/C-25 \_\_\_\_\_ 342
- Fig. 8.2-1** A) resistencias a compresión B) distribución de los tamaños de poro de los hormigones de escorias activados alcalinamente y del hormigón de cemento Portland \_\_\_\_\_ 345
- Fig. 8.2-2** Relación entre las resistencias a compresión y la porosidad total de los hormigones estudiados a los 28 días \_\_\_\_\_ 346
- Fig. 8.2-3** Imágenes de BSEM de los hormigones de escoria activados alcalinamente con A) NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; B) waterglass y C) NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> con el residuo vítreo \_\_\_\_\_ 347
- Fig. 8.3-1** Montaje del ensayo de penetración de cloruros en hormigones (ASTM C1202) \_\_ 352
- Fig. 8.3-2** Esquema del montaje para la medida de la resistividad de los hormigones \_\_\_\_\_ 353
- Fig. 8.3-3** Resultados del ensayo de penetración rápida de cloruros a los 28, 56 y 90 días de los hormigones de escoria activados alcalinamente y del cemento Portland \_\_\_\_\_ 357
- Fig. 8.3-4** A) Relación entre la resistividad a la penetración de los iones cloruro frente a la penetración de los iones cloruro en los hormigones activados alcalinamente con los diferentes activadores y el hormigón preparado con cemento Portland; B) relación entre la resistividad de penetración de los iones cloruro frente a la porosidad total de los hormigones a los 28 días \_\_\_\_\_ 359
- Fig. 8.3-5** Variación de A) módulo dinámico relativo de elasticidad en función del número de ciclos hielo-deshielo y B) porcentaje de la pérdida de masa (%) tras los ciclos de hielo-deshielo de los hormigones AASC N/C, AASC WG, AASC N/C-25 y OPCC \_\_\_\_\_ 364
- Fig. 8.3-6** A) Equipo empleado para el ensayo de los ciclos hielo-deshielo en la Universidad de Sherbrooke, B) apariencia física de las probetas de hormigón en cada sistema tras sufrir los ciclos de hielo-deshielo \_\_\_\_\_ 365

- Fig. 8.3-7** A) Cámara climática de carbonatación empleada en la Universidad de Sherbrooke, Québec, Canadá; B) Esquema típico del funcionamiento de una cámara climática de carbonatación \_\_\_\_\_ 368
- Fig. 8.3-8** Secciones transversales de los hormigones OPCC, AASC N/C, AASC WG y AASC N/C-25 tras la carbonatación a los 56 días \_\_\_\_\_ 371



## *-Índice de Tablas-*

### *CAPÍTULO 2: Estado del arte*

---

<b>Tabla 2.1-1</b> Reacciones químicas y físicas en el proceso de producción de cemento _____	22
<b>Tabla 2.1-2</b> Concentración y tiempo de vida de los gases de efecto invernadero en la Troposfera (Benhelal et al., 2013). _____	27
<b>Tabla 2.1-3</b> Emisiones de carbono globales en la producción de cemento (Ali et al., 2011) __	31
<b>Tabla 2.2-1</b> Emisiones estimadas en el proceso de obtención de NaOH _____	45
<b>Tabla 2.2-2</b> Emisiones estimadas debidas a la energía consumida durante la fabricación del silicato sódico (Turner and Collins, 2013). _____	52
<b>Tabla 2.2-3</b> Propiedades físicas y termodinámicas de silicatos sódicos anhidros e hidratados (Shi et al., 2006) _____	53
<b>Tabla 2.4-1</b> Composición química de escorias de alto horno de diferentes países en el mundo (% en masa) _____	70
<b>Tabla 2.4-2</b> Especificaciones para las cenizas según la Norma ASTM C 618 _____	86

### *CAPÍTULO 4: Caracterización de los materiales*

---

<b>Tabla 4.1-1</b> Composiciones químicas de los materiales cementantes empleados (% en peso) determinados mediante FRX. _____	173
<b>Tabla 4.1-2</b> SiO <sub>2</sub> y Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> reactivo contenido en la ceniza volante _____	174
<b>Tabla 4.1-3</b> Distribución del tamaño de partícula de los materiales cementantes empleados	176
<b>Tabla 4.1-4</b> Superficies específicas determinadas por el método Blaine _____	179
<b>Tabla 4.1-5</b> Composición mineralógica cuantitativa del cemento Portland 52.5R (% peso) __	180
<b>Tabla 4.1-6</b> Composición química determinada mediante FRX de los diferentes residuos vítreos empleados en la investigación (% peso) _____	192
<b>Tabla 4.1-7</b> Composición química determinada mediante FRX de los elementos minoritarios (elementos traza, ppm) presentes en los diferentes residuos vítreos _____	193

## *CAPÍTULO 5: Tratamiento y solubilidad de los residuos vítreos. Estudio estadístico*

---

<b>Tabla 5.3-1</b> Solubilidad de SiO <sub>2</sub> y Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) tras 6 horas de agitación en H <sub>2</sub> O, NaOH y NaOH/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> para un tamaño de partícula < 45 μm _____	221
<b>Tabla 5.3-2</b> Variables experimentales establecidas en el estudio de la solubilidad del vidrio _____	230
<b>Tabla 5.4-1</b> Factores considerados y niveles asociados a cada factor en el proceso de disolución química a temperatura ambiente _____	238
<b>Tabla 5.4-2</b> Factores considerados y niveles asociados a cada factor en el proceso de disolución química con temperatura y disolución mecano-química _____	238
<b>Tabla 5.4-3</b> Factores considerados y niveles asociados a cada factor para un análisis estadístico completo (considerando los tres procesos de activación) _____	245
<b>Tabla 5.4-4</b> p-valores de las solubilidades de los distintos óxidos presentes en los vidrios para el proceso de disolución química a temperatura ambiente _____	248
<b>Tabla 5.4-5</b> p-valores de las solubilidades de los distintos óxidos presentes en los vidrios para el proceso de disolución química con temperatura _____	249
<b>Tabla 5.4-6</b> p-valores de las solubilidades de los distintos óxidos presentes en los vidrios para el proceso de disolución mecano-químico _____	250
<b>Tabla 5.4-7</b> p-valores de las solubilidades de los distintos óxidos presentes en los vidrios teniendo en cuenta el factor del proceso de disolución empleado _____	251

## *CAPÍTULO 6: Escorias activadas alcalinamente a partir de activadores con residuos vítreos. Optimización de mezclas y procesos*

---

<b>Tabla 6.1-1</b> Gramos de SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO y MgO disueltos procedentes del residuo vítreo tras su tratamiento en 100 mL de una disolución de 50% en peso de NaOH/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (g/100 mL) _____	262
<b>Tabla 6.1-2</b> Pastas preparadas y condiciones de activación _____	264
<b>Tabla 6.1-3</b> Morteros preparados y condiciones de activación _____	264
<b>Tabla 6.1-4</b> Porosidad total y tamaño de poro en las pastas activadas con las diferentes disoluciones activadoras _____	269
<b>Tabla 6.1-5</b> Valores correspondientes al tercer pico de velocidad de evolución de calor de reacción en función del activador empleado en la activación de la escoria _____	274

<b>Tabla 6.1-6</b> Frecuencias de absorción por FTIR de las pastas de escoria activadas en función de la naturaleza de los diferentes activadores empleados _____	280
<b>Tabla 6.1-7</b> Determinación de la relación atómica mediante EDX _____	282
<b>Tabla 6.1-8</b> Resultados de las deconvoluciones de los espectros de $^{29}\text{Si}$ NMR MAS de las pastas de escorias activadas con los diferentes activadores a los 7 días _____	286
<b>Tabla 6.1-9</b> Resultados de las deconvoluciones de los espectros de $^{27}\text{Al}$ NMR MAS de las pastas activadas con los diferentes activadores a los 7 días _____	288
<b>Tabla 6.1-10</b> Diferentes parámetros obtenidos a partir de los espectros de $^{29}\text{Si}$ y $^{27}\text{Al}$ NMR MAS de las pastas activadas en función del tipo de activador empleado _____	291

### *CAPÍTULO 7: Cenizas activadas alcalinamente a partir de activadores con residuos vítreos. Optimización de mezclas y procesos*

---

<b>Tabla 7.1-1</b> $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CaO y MgO (g/100 mL) disuelto procedente del residuo vítreo tras el tratamiento en 100 mL de NaOH 10M _____	302
<b>Tabla 7.1-2</b> Pastas preparadas y condiciones de activación _____	303
<b>Tabla 7.1-3</b> Bandas de vibración de los espectros de infrarrojo de las cenizas activadas con los diferentes activadores alcalinos _____	312
<b>Tabla 7.1-4</b> Composición química del gel aluminosilicato sódico mediante BSEM/EDX obtenida tras la activación de la ceniza con las diferentes disoluciones a la edad de 7 días _____	315
<b>Tabla 7.1-5</b> Resultados de las deconvoluciones de los espectros de $^{29}\text{Si}$ NMR MAS de las pastas de ceniza activadas con los diferentes activadores a los 7 días _____	324
<b>Tabla 7.1-6</b> Grados de reacción, porcentaje de sílice y alúmina disuelta tras el ataque selectivo de los sistemas activados alcalinamente con HCl 1:20. Módulo $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los productos de reacción _____	328

### *CAPÍTULO 8: Durabilidad de hormigones de escoria activados alcalinamente preparados a partir de residuos vítreos como activador alternativo y como árido fino*

---

<b>Tabla 8.1-1</b> Distribución del tamaño de partícula de los áridos empleados _____	339
<b>Tabla 8.1-2</b> Hormigones preparados y condiciones de activación _____	339

<b>Tabla 8.2-1</b> Gramos de $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{CaO}$ y $\text{MgO}$ disueltos procedentes del residuo vítreo (25 gramos) tras su tratamiento en 100 mL de una disolución de 50% en peso de $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ (g/100 mL) en 2 procesos de solubilidad diferentes _____	344
<b>Tabla 8.3-1</b> Clasificación frente a la penetración de los iones cloruro en los hormigones según la norma ASTM C1202 _____	353
<b>Tabla 8.3-2</b> Riesgo de corrosión en hormigones a partir de los datos de resistividad obtenidos por el método de Wenner _____	357







---

*Capítulo 1*

---

*Motivación de la Investigación y Objetivos*

---

**1.1 Motivación de la investigación**

---

El estudio y desarrollo de nuevos materiales cementantes alternativos al cemento Portland es una línea de investigación prioritaria y de gran interés a escala mundial, en donde, con el desarrollo de estos nuevos materiales se pretende minimizar en la medida de lo posible las emisiones de gases contaminantes a la atmósfera así como un apreciable ahorro energético.

En las Conferencias Internacionales de Kyoto (1997), La Haya (2000), Copenhague (2009) y Davos (2014) se ha ido estableciendo la necesidad de reducir las emisiones de gases contaminantes para combatir el proceso de calentamiento global del planeta. Uno de los principales responsables de este calentamiento es el elevado incremento de emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera. De este modo, se deduce pues, la importancia de trabajar para reducir dichas emisiones.

La industria cementera es una industria altamente contaminante, en donde se explotan recursos naturales (canteras) y se emite a la atmósfera una gran cantidad de gases contaminantes ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ). Las emisiones de  $\text{CO}_2$  están asociadas, fundamentalmente, a la descarbonatación de las calizas que es el constituyente mayoritario del crudo de cemento (superando el 60% de la emisión total). A nivel mundial entre el 5-7% de las emisiones de  $\text{CO}_2$  son debidas al sector cementero. Además, la industria cementera lleva asociado un elevado coste energético debido al empleo de las altas temperaturas necesarias en el proceso.

Es por ello que surge la necesidad de desarrollar nuevos materiales alternativos al cemento Portland, en cuya fabricación no se emitan gases contaminantes y se obtenga un apreciable ahorro energético. Dentro de estos materiales alternativos se encuentran aquellos que proceden de la activación alcalina de aluminosilicatos, bien como productos naturales (arcillas) o como subproductos industriales, tales como las escorias vítreas de horno alto y/o las cenizas volantes, en donde tras la activación de estos materiales con disoluciones alcalinas se obtienen diferentes conglomerantes. Estos cementos y hormigones alcalinos se caracterizan por presentar bajos calores de hidratación, elevadas prestaciones mecánicas, y buena durabilidad frente a diferentes agresivos químicos (medios ácidos, ataque por sulfatos, al fuego, etc), y no requieren en su elaboración de elevados consumos energéticos como ocurre en el proceso de fabricación del cemento Portland. Los activadores alcalinos que se emplean son disoluciones fuertemente alcalinas ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  o silicatos alcalinos hidratados).

El silicato alcalino hidratado, también conocido como “*waterglass*”, es el que mejores prestaciones mecánicas y durables proporciona en estos sistemas alcalinos. Sin embargo, existe un problema importante en la producción de este activador, ya que es un material sintético que se obtiene a través de procesos económicos muy costosos y altamente contaminantes debido a que se necesitan temperaturas superiores a 1300°C emitiendo grandes cantidades de CO<sub>2</sub> a la atmósfera.

Llegado a este punto es donde nos planteamos si verdaderamente se está haciendo todo lo posible dentro del desarrollo de nuevos conglomerantes como sustitutos del cemento Portland en lo que al impacto medioambiental y económico se refiere, o si se puede contribuir más si cabe en reducir dicho impacto ambiental mediante el empleo de disoluciones alternativas al *waterglass*. Debido a ello surge esta motivación de investigar en disoluciones alternativas para la activación alcalina de aluminosilicatos, en donde además de intentar obtener resultados lo más parecidos posible a cuando se emplea una disolución de *waterglass*, podamos dar una salida de valorización a otro tipo de residuo, en nuestro caso, *residuos vítreos de carácter urbano e industrial*.

Una vía de mejorar el balance económico y ecológico de los cementos alcalinos o activados alcalinamente sería encontrar sustitutos (totales o parciales) de estos activadores alcalinos tradicionales, por ejemplo, mediante el empleo de residuos vítreos, ya que debido a su composición química, basada fundamentalmente en SiO<sub>2</sub> (65-75%) y Na<sub>2</sub>O (12-15%), son potenciales activadores alcalinos de la familia de los “*waterglass*”. En esta línea se plantea la presente Tesis Doctoral, la cual está enmarcada dentro de un Proyecto de Plan Nacional (BIA2010-15516).

Los residuos vítreos urbanos e industriales recogidos en las ciudades españolas y europeas no se reutilizan al 100% en la producción de nuevos envases de

vidrio, si no que existe un porcentaje en torno al 30% que no se reutiliza, bien por que éstos aparecen recubiertos de otros materiales de tipo cerámico y/o metálico; bien porque son fracciones granulométricas muy finas; por una inadecuada composición química, por problemas asociados al color del vidrio, etc...

De ahí, que la finalidad de esta Tesis Doctoral sea la preparación de cementos y hormigones alcalinos a través de la reutilización de residuos vítreos urbanos e industriales como potenciales activadores alcalinos. Ello supone la preparación de cementos con claras ventajas energéticas y medioambientales y la valorización de determinados residuos vítreos que no pueden ser reciclados en los procesos convencionales de la fabricación de vidrio.

## 1.2 Objetivos

---

El objetivo general de este proyecto es preparar nuevos materiales cementantes a través de la activación alcalina de diferentes residuos o subproductos industriales (escorias de horno alto y cenizas volantes); estudiando la viabilidad del empleo de esos residuos vítreos como potenciales activadores alcalinos.

Para alcanzar el objetivo general planteado, la investigación se realizará en varias etapas consecutivas, en donde cada una de estas etapas cuenta con sus propios objetivos. Las etapas se detallan a continuación:

**ETAPA 1:** Establecer las condiciones más adecuadas para el tratamiento de los diferentes residuos vítreos en disoluciones fuertemente alcalinas de diferente

naturaleza. Se estudiará el efecto de la molienda y de la temperatura sobre la solubilidad de los residuos vítreos y se realizará un estudio estadístico de los resultados obtenidos. Con esto lo que se pretenderá es optimizar el proceso de tratamiento del vidrio para su posterior utilización como activador alcalino. *Este objetivo fundamental se corresponde con los resultados obtenidos en el Capítulo 5 de esta Tesis Doctoral.*

**ETAPA 2:** Determinar las mezclas óptimas escoria de alto horno/vidrio desde el punto de vista mecánico-resistente así como la caracterización (nano, micro y macroestructura) de los productos finales obtenidos en las mezclas optimizadas, estableciendo una relación entre dichas estructuras de manera que sea posible predecir el comportamiento final de los materiales y su comparación con activadores convencionales. *Este objetivo fundamental se corresponde con los resultados obtenidos en el Capítulo 6 de esta Tesis Doctoral.*

**ETAPA 3:** Determinar las mezclas óptimas cenizas volantes/vidrio desde el punto de vista mecánico-resistente así como la caracterización (nano, micro y macroestructura) de los productos finales obtenidos en las mezclas optimizadas, estableciendo una relación entre dichas estructuras de manera que sea posible predecir el comportamiento final de los materiales y su comparación con activadores convencionales. *Este objetivo fundamental se corresponde con los resultados obtenidos en el Capítulo 7 de esta Tesis Doctoral.*

**ETAPA 4:** Estudiar la durabilidad de los nuevos hormigones frente a la acción de diferentes agentes agresivos (penetración de cloruros, hielo-deshielo y

carbonatación) en los sistemas de escorias activadas alcalinamente con el residuo vítreo como activador; realizando un estudio comparativo con sistemas alcalinos preparados con activadores convencionales y con sistemas de cemento Portland. *Este objetivo fundamental se corresponde con los resultados obtenidos en el Capítulo 8 de esta Tesis Doctoral.*



## Capítulo 2

### Estado del Arte





---

*Capítulo 2*

---

*Estado del Arte*

El cemento Portland es considerado el material de construcción por excelencia ya que, a día de hoy, no hay ningún conglomerante que posea la aceptación que posee este material. Esto es debido, principalmente, a sus buenas prestaciones, a su buena relación calidad/precio y a que las materias primas a partir de las cuales se fabrica pueden encontrarse prácticamente en todo el mundo. Sin embargo, el desarrollo de cementos alternativos al cemento Portland que se obtengan a través de procesos que supongan menores emisiones de gases contaminantes a la atmósfera y con un apreciado ahorro energético, constituye una línea de investigación prioritaria y de gran interés a escala mundial. Dentro de estos materiales alternativos se encuentran aquellos que proceden de la activación alcalina de subproductos industriales tales como las escorias de horno alto, las cenizas volantes o el metacaolín. Estos cementos y hormigones se obtienen por la mezcla de dichos residuos con disoluciones alcalinas, y se caracterizan por presentar bajos calores de hidratación, elevadas prestaciones mecánicas y buena durabilidad frente a diferentes agresivos químicos y físicos, además de no requerir en su elaboración los elevados consumos energéticos que son inherentes al proceso de fabricación de los cementos Portland. Las mejores

prestaciones mecánicas y de durabilidad de estos materiales alcalinos se obtienen cuando los activadores son disoluciones de silicatos alcalinos hidratados denominados "*waterglass*", los cuales son materiales sintéticos obtenidos a través de procesos económicos muy costosos y altamente contaminantes. Una vía de mejorar el balance económico y ecológico de los cementos alcalinos sería encontrar sustitutos (totales o parciales) de estos activadores alcalinos.

Por tanto, lo que se pretende en este Capítulo de la Tesis Doctoral es hacer un viaje en el tiempo sobre los orígenes de la activación alcalina, para explicar los conceptos más característicos e importantes de su química y sobre todo, mediante datos relevantes hacer una comparativa entre este tipo de materiales alternativos y el cemento Portland. Ésta comparativa medioambiental y económica da como ganadora a los cementos y hormigones activados alcalinamente. Sin embargo, aún no se puede decir o establecer que los cementos alcalinos se basan en una química limpia con el medioambiente, ya que el proceso de producción de las disoluciones alcalinas tales como los silicatos sódicos, emite grandes cantidades de  $\text{CO}_2$  a la atmósfera además de ser un proceso costoso. Es por ello que todavía se puede seguir investigando en la reutilización de materiales alternativos que nos produzcan las características y propiedades más parecidas a las disoluciones comerciales que se han estado empleando a lo largo de los últimos años en la preparación de estos sistemas.

## 2.1 ¿Por qué la activación alcalina?

Son numerosas las razones por las que surge la activación alcalina de aluminosilicatos de diferentes procedencias, ya sean de origen natural (arcillas) o industrial (escorias de alto horno, cenizas volantes, etc.) que, tras ser activados con disoluciones alcalinas con valores de pH elevados, dan lugar a un material con estructuras cementantes compactas. Las principales razones están relacionadas con el proceso convencional de producción del cemento Portland, con un alto impacto ambiental, altas emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera (principalmente CO<sub>2</sub>) los cuales provienen de diferentes fuentes de generación durante dicho proceso de producción, etc.

Desde la década de 1990, la investigación sobre activación alcalina ha crecido de forma espectacular en todos los rincones del mundo, con más de 100 centros de investigación activos (académicos y comerciales) que operan por todo el planeta, y la investigación detallada que tiene lugar en todos los continentes habitados. Muchos de estos trabajos se han basado en el desarrollo de materiales con un rendimiento aceptable, basado en las materias primas particulares que están disponibles en cada lugar. Existe un gran número de publicaciones técnicas y libros disponibles en la literatura (ver **Fig. 2.1-1**), en donde nos informan sobre las propiedades físicas y/o microestructurales básicas de los materiales activados alcalinamente procedentes de la combinación de las materias primas y los activadores alcalinos.



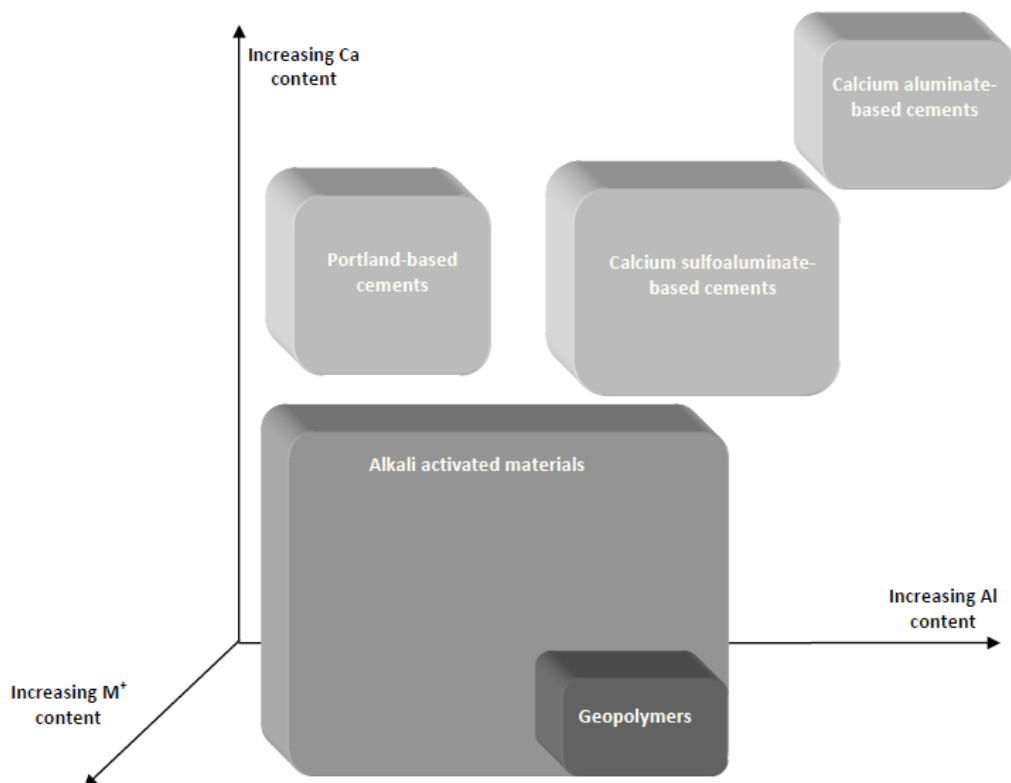
**Fig. 2.1-1** Algunos de los libros publicados sobre la activación alcalina: a) Alkali-activated cements and concretes (Caijun Shi, P. Krivenko, D. Roy, 2006); b) Geopolymer. Chemistry & Applications (J. Davidovist, 2008); c) Geopolymer, structure, processing, properties and industrial applications (J. Provis and J.S.J. van Deventer, 2009); d) Alkali activated materials State-of-the-art Report, RILEM (J. Provis and J.S.J van Deventer, 2014); e) Handbook of Alkali-activated cements, mortars and concretes (Pacheco Torgal, Labrincha & Leonelli & Palomo & Chindaprasit, 2015).

Se ha establecido una gran cantidad de nombres aplicados a la descripción de estos materiales muy parecidos, incluyendo "cementos alcalinos", "geocemento", "hidrocerámica", "polímeros minerales", "polímeros inorgánicos", "polímeros inorgánicos vítreos", "materiales de cenizas activados", y una gran variedad de otros nombres. Todas estas denominaciones hacen alusión a un mismo tipo de material obtenido a partir de procedimientos químicos similares. El mayor impacto de esta proliferación del empleo de

diferentes nombres que describen esencialmente el mismo material es que los investigadores aún no están muy familiarizados con el campo. En el contexto de la presente Tesis Doctoral, los términos de "materiales activados alcalinamente" y "geopolímeros" son los que se van a emplear para referirnos a este tipo de compuestos.

- ***Material activado alcalinamente*** es la clasificación más amplia, que abarca esencialmente cualquier sistema aglutinante obtenido por reacción de una fuente de metal alcalino (sólido o disuelto) con un sólido en polvo de silicato (Deventer et al., 2010). Estos sólidos pueden ser aluminosilicatos ricos o pobres en calcio, tales como las escorias de alto horno o las cenizas volantes, respectivamente. Las fuentes alcalinas empleadas pueden incluir hidróxidos alcalinos, silicatos, carbonatos, sulfatos, aluminatos u óxidos, esencialmente cualquier sustancia soluble que puede suministrar cationes de metales alcalinos, elevar el pH de la mezcla de reacción y acelerar la disolución del precursor sólido.
- La palabra ***geopolímero*** se refiere en muchas ocasiones como un subconjunto de materiales activados alcalinamente. Cuando el contenido en calcio de los materiales de partida que reaccionan es bajo, se origina la formación de estructuras pseudo-zeolíticas en lugar de las cadenas características de los hidratos de silicato de calcio, y posteriormente originar el principal gel. El activador será normalmente un hidróxido o silicato de metal alcalino. Las cenizas volantes con un bajo contenido en calcio y arcillas calcinadas son los precursores más comunes utilizados en la síntesis del geopolímero. También cabe destacar que el empleo de la palabra geopolímero es utilizado por investigadores y comerciales en un sentido mucho más amplio, sobre todo de cara a la comercialización. Cabe destacar que el término geopolímero fue acuñado en la década de

1970 por el científico e ingeniero francés Joseph Davidovits (Davidovits, 2008, 1991, 1982).



**Fig. 2.1-2** Clasificación de los materiales activados alcalinamente, con comparaciones entre el OPC y los sulfoaluminatos cálcicos. El sombreado indica el contenido en álcalis aproximado, en donde, el sombreado más oscuro corresponde a mayores concentraciones de Na y/o K.

La distinción entre estas clasificaciones se muestra esquemáticamente en la **Fig. 2.1-2** (Provis, 2014). Esto es una vista muy simplificada de la química de los sistemas cementantes, basados principalmente en sistemas  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-M}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ . Lo que pretende este gráfico es ilustrar la clasificación de los materiales activados alcalinamente y su posición respecto a la del OPC y



a los sistemas cementantes basados en sulfoaluminatos. Los geopolímeros se muestran aquí como un subconjunto de los materiales activados alcalinamente, con concentraciones elevadas con aluminio y calcio.

Durante las dos últimas décadas, los cementos y hormigones alcalinos han suscitado un gran interés entre la comunidad científica como en el sector de la construcción debido a los motivos que se enumeran a continuación (Ruiz-Santaquiteria, 2013):

- a) Buenas prestaciones mecánicas desde muy cortas edades. Transcurridas las primeras 20 horas de curado estos materiales pueden llegar a desarrollar resistencias mecánicas comparables a las que desarrolla el hormigón de cemento Portland tras 28 días de curado (Duxson et al., 2006).
- b) Las emisiones de dióxido de carbono y el gasto energético del proceso de producción de estos cementos alcalinos son notablemente inferiores a los requeridos en la fabricación de cemento Portland (Flatt et al., 2012; Habert et al., 2011).
- c) La fabricación de este tipo de cementos ofrece la posibilidad de emplear (en muchas ocasiones) como única "materia prima" residuos industriales tales como las cenizas volantes provenientes de la combustión del carbón en las centrales termoeléctricas (Fernández-Jiménez and Palomo, 2003; A Palomo et al., 1999; Shi et al., 2011) o las escorias de alto horno (Fernández-Jiménez et al., 1999; Puertas, 1995; Puertas et al., 2000; Rodríguez et al., 2008; Shi et al., 2006) que, de otro modo, se acumularían en los correspondientes vertederos contribuyendo a la contaminación ambiental.

- d) Estos materiales ofrecen, en la mayoría de los casos, comportamientos durables similares o incluso mejores, que los que ofrecen los cementos Portland tradicionales, como por ejemplo, su buena resistencia al ataque por sulfatos (Bakharev, 2005a; Fernández-Jiménez et al., 2006), mejor resistencia ante ataques ácidos (Bakharev, 2005b; Fernández-Jiménez et al., 2006), presentan en menor porcentaje los problemas de expansión derivados de la reacción "árido-álcali" que se produce, bajo determinadas condiciones, en el caso de morteros y hormigones de cemento Portland (Fernández-Jiménez et al., 2006) y además, estudios recientes han puesto de manifiesto que estos materiales mantienen sus buenas propiedades a altas temperaturas (Fernández-Jiménez et al., 2010b, 2008; Kong et al., 2007) y pueden actuar como inmovilizadores de determinados residuos tóxicos y/o peligrosos e incluso de residuos nucleares (Deja, 2002; Shi and Fernández-Jiménez, 2006).

A continuación, vamos a intentar abordar todos y cada uno de los aspectos más llamativos que han originado la aparición de esta nueva química de materiales alternativos al cemento Portland.

### **2.1.1 Proceso convencional de producción de Cemento Portland**

---

La producción del cemento Portland es considerado un proceso complejo y altamente intenso en lo que a energía se refiere, constando de tres principales unidades de producción: preparación de las materias primas, producción del clínker y su mezcla con las adiciones, y finalmente su molienda. A continuación se explican con detalle cada una de ellas:

### 1. Preparación de las materias primas

La localización de las fábricas de cemento usualmente viene determinada por la disponibilidad de un suministro adecuado de materias primas. La calidad, uniformidad, cantidad y los posibles problemas de extracción, deben de ser establecidos mediante los oportunos estudios, que incluyen sondeos y análisis de las muestras obtenidas.

El objeto de la preparación y molienda de las materias primas es el de disponer de un crudo con una composición química, mineralógica y unas condiciones físico-químicas (finura y homogeneidad) adecuadas para que el crudo presente una buena reactividad y aptitud a la cocción (Bucchi, 1980; Christensen and Smidth, 1979a, 1979b; Kural and Özsoy, 2004).

El  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  son los óxidos fundamentales de la composición química del crudo de cemento Portland. Además, aparecen en menores contenidos  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  y  $\text{TiO}_2$ . El porcentaje adecuado de estos óxidos fundamentales en el crudo se obtiene a partir de la mezcla de materiales calizos y arcillosos y otros minerales de composición química global similar, a los que se les adicionan, para ajustar la composición química final del crudo, una porción de fundentes que básicamente son minerales de aluminio y/o hierro (García Díaz, 2010).

Las rocas calizas son los materiales calizos habitualmente utilizados en la fabricación del clínker de cemento Portland. Estos materiales son ampliamente utilizados como aporte de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) al crudo. Las calizas pueden estar acompañadas de impurezas que, en porcentajes elevados, pueden ser perjudiciales en las propiedades finales del cemento, por ejemplo,  $\text{MgO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  o  $\text{SrO}$ .

El material arcilloso comúnmente utilizado en la fabricación del clínker de cemento Portland son las arcillas; aunque pueden ser igualmente empleados limos, esquistos, algunas rocas y cenizas volcánicas y lodos de estuario. Estos materiales aportan contenidos variables de  $\text{SiO}_2$  (55-60%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5-10%) y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (5-10%) junto con impurezas en pequeñas cantidades como sulfatos, álcalis, magnesia u óxidos de estroncio.

Una adecuada molienda y homogenización de las materias primas del crudo es necesaria para que durante el proceso de clinkerización el crudo presente una buena reactividad y aptitud a la cocción. Dependiendo del contenido en agua de las materias primas alimentadas al horno de clinkerización se pueden diferenciar cuatro tipos de procesos de producción:

- Procesado por vía seca, el crudo es alimentado al horno de forma pulverulenta, presentando entre un 0.5-1% de humedad. En este proceso el consumo energético es menor al no tener que eliminarse el agua añadida a las materias primas (Kakali and Tsivilis, 1993; Miller and Smidth, 1981).
- Procesado por vía semi-seca, el crudo entra al horno en forma de "pellets" con un 10-12% de humedad.
- Procesado por vía semi-húmeda, el crudo es alimentado con un 16-21% de humedad.
- Proceso por vía húmeda, este proceso de producción se utiliza para materias primas con un alto contenido en humedad. El material alimentando al horno presenta entre un 28-43% de humedad.

## 2. Producción del Clínker

El clínker de cemento Portland está compuesto, generalmente, por un 67% de óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ), un 22% de óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), un 5% de óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y un 3% de óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), aproximadamente. El 3% restante los componen otros óxidos. Los óxidos mayoritarios del clínker se encuentran bajo la forma de cuatro fases mineralógicas principales: Alita ( $\text{C}_3\text{S}$ : 50 - 70 %) compuesta fundamentalmente por silicato tricálcico; belita ( $\text{C}_2\text{S}$ : 15 - 30%) compuesta mayoritariamente por silicato bicálcico; fase aluminato ( $\text{C}_3\text{A}$ : 5 - 10%) compuesta por aluminato tricálcico y una solución sólida de ferritoaluminatos cálcicos cuya composición se encuentra generalmente en torno a  $\text{C}_4\text{AF}$  (3 -10%) (Hewlett, 2004; Taylor, 1997).

El proceso de clinkerización se divide en varias etapas dependiendo de la temperatura (Taylor, 1997). En el proceso de pre-calcinación previo a la clinkerización se produce la deshidroxilación de las arcillas y la descarbonatación de las calizas (entre 500 y 1000 °C). Cuando la temperatura se aproxima a los 550 °C, la piedra caliza y el carbonato de magnesio comienzan a descomponerse para formar  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{CO}_2$ . Estas reacciones continúan en el horno de calcinación y se completan cuando se alcanza una temperatura en torno a 960 °C (Mintus et al., 2006; Taylor, 1997). Al aumentar la temperatura entre 1200 °C y 1300 °C, la cal reacciona con la sílice generando  $\text{C}_2\text{S}$  (Engin and Ari, 2005). Este compuesto tiene ya carácter hidráulico y confiere al cemento resistencias mecánicas a largo plazo dado que su hidratación es un proceso lento. Finalmente, a una temperatura superior a 1280 °C, el clínker sólido se funde para producir un clínker bien mezclado y nodular (Mintus et al., 2006), en donde la cal se combina con la alúmina y el óxido de hierro para formar el  $\text{C}_3\text{A}$  y el  $\text{C}_4\text{AF}$ . Ambos compuestos, a partir del punto eutéctico de 1338 °C funden junto a una fracción de  $\text{C}_2\text{S}$  y  $\text{CaO}$  para dar

lugar a una masa de consistencia líquida, denominada "fase intersticial" del clínker. Su misión principal es la de conformar un vehículo en cuyo seno se produzca la formación de silicato tricálcico a temperaturas tecnológicamente factibles. Es decir, entre 1400 - 1450 °C, una parte del  $C_2S$  previamente formado reacciona con la cal restante para producir una disolución sólida de  $C_3S$ . Las más importantes características resistentes y durables del cemento Portland hidratado provienen de la hidratación del  $C_3S$ . En la **Tabla 2.1-1** se puede observar la lista de las reacciones químicas y físicas durante la producción del cemento Portland.

**Tabla 2.1-1** Reacciones químicas y físicas en el proceso de producción de cemento

Reacción	Rango de Temperatura (°C)	Reacción	Calor de reacción	Localización
Descalcificación	550 - 960	$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$	179.4 kJ/mol	Precalcinador, calcinador, horno
Disociación $MgCO_3$	550 - 960	$MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$	117.6 kJ/mol	Precalcinador, calcinador, horno
Formación $\beta-C_2S$	900 - 1200	$2 CaO + SiO_2 \rightarrow \beta-C_2S$	127.6 kJ/mol	Horno
Formación $C_3S$	1200 - 1280	$\beta-C_2S + CaO \rightarrow C_3S$	16.0 kJ/mol	Horno
Formación $C_3A$	1200 - 1280	$3 CaO + Al_2O_3 \rightarrow C_3A$	21.8 kJ/mol	Horno
Formación $C_4AF$	1200 - 1280	$4 CaO + Al_2O_3 + Fe_2O_3 \rightarrow C_4AF$	41.3 kJ/mol	Horno
Formación clínker Líquido	> 1280	$Clínker_{sol} \rightarrow Clínker_{liq}$	600 kJ/kg	Horno

Finalmente, se dan las reacciones producidas durante el enfriamiento. Esta etapa tiene una gran importancia, la cual 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. 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 esta vítreo.

### 3. Molienda del Clínker y producción del cemento

El clínker caliente aún después de ser enfriado por ventiladores eléctricos se envía a la unidad de trituración y mezclado. Allí, las piezas grandes de clínker son pulverizadas y mezcladas con aditivos. Dependiendo de la disponibilidad de los aditivos, las normas de cemento y mercado del cemento, la cantidad específica, el tipo y la composición de los aditivos se añade al clínker en forma de polvo. La proporción de clínker en el cemento se conoce como "factor de clínker", y es un factor importante en aspectos técnicos y de marketing (García Díaz, 2010).

#### **2.1.1.1 Datos de producción de cemento Portland**

---

Actualmente, y pese a que la producción de cemento ha caído en España durante los últimos años debido principalmente a la crisis económica en la que estamos inmersos, la producción de éste conglomerante a nivel global ha seguido aumentando y tanto España como el resto de los países firmantes, distan mucho de poder cumplir con su objetivo comunitario en el marco del Protocolo de Kyoto (ver **Fig. 2.1-3**).

## PRODUCCIÓN MUNDIAL DE CEMENTO EN 2013 POR REGIONES Y PRINCIPALES PAÍSES

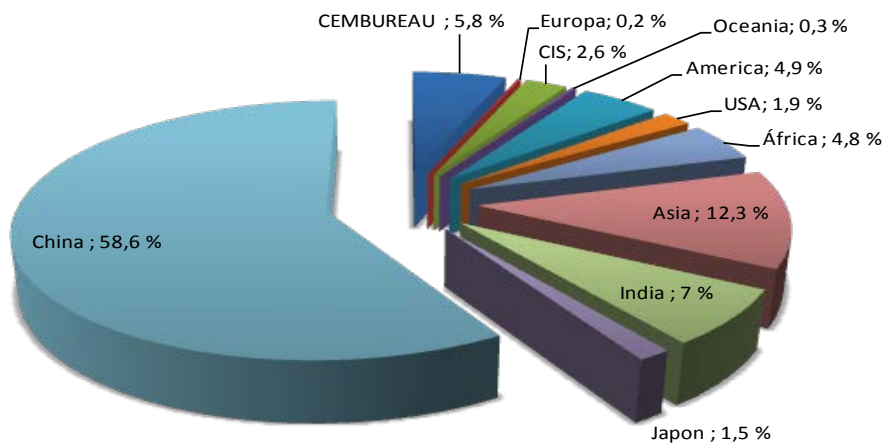


Fig. 2.1-3 Producción de cemento a nivel mundial durante el año 2013 (OFICEMEN, 2015)

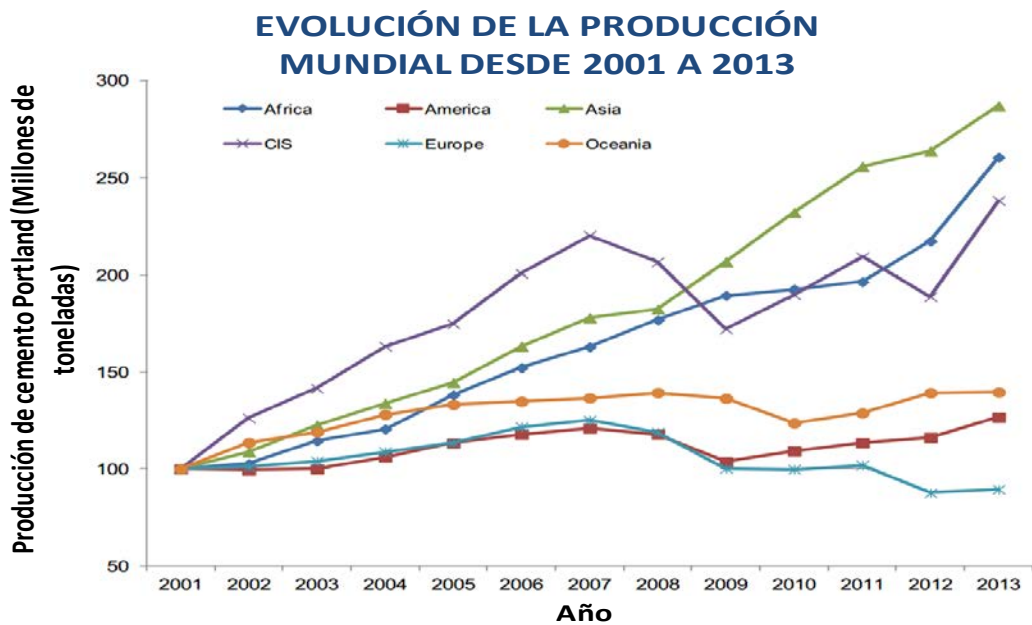


Fig. 2.1-4 Evolución de la producción de cemento (millones de toneladas) a nivel mundial en el periodo comprendido entre 2001-2013



El consumo de cemento en España cerró el año 2014 en 10,788,547 toneladas, cifra muy similar a la obtenida en 2013 (ver **Fig. 2.1-4**), confirmándose así las previsiones del Departamento de Estudios de la Agrupación de fabricantes de cemento de España (OFICEMEN) (OFICEMEN, 2015), en donde se preveía un cierre de año en valores mínimos históricos. Para 2015, OFICEMEN prevé un escenario de moderado crecimiento aunque con alta volatilidad, alternando meses con valores negativos y positivos. Según datos recientes, el consumo acumulado en los cinco primeros meses del 2015 ha sido un 8.7% más que en el mismo periodo de 2014 (OFICEMEN, 2015).

Las exportaciones, en las que el sector se ha volcado en los últimos años por intentar compensar la crisis de la demanda interna, han crecido en 2014 un 31.6%, con 9.594.356 toneladas, casi 2.5 millones de toneladas más que en 2013.

### 2.1.2 El cemento Portland y los gases de efecto invernadero

---

En el día a día en el que vivimos es ampliamente aceptado que el calentamiento global es un hecho y una amenaza ambiental y económica en nuestro tiempo. Basándonos en estudios de Mahlia (Mahlia, 2002) y Zhang et al. (Zhang et al., 2012) podemos decir que el calentamiento global esta causado principalmente por las emisiones de gases de efecto invernadero relacionadas con las actividades humanas que se traduce en consecuencias catastróficas si no se contrala y mitiga el problema.

Las emisiones de gases de efecto invernadero progresivas, debido a la rápida extensión industrial y a un aumento dramático del transporte público e individual, ha llegado a un nivel alarmante, y se espera que se amplíe aun más si cabe a un ritmo más rápido. El Departamento de Energía de los Estados

Unidos de América destacó que para el 2015, las emisiones globales de carbono pueden incrementarse en un 50% más que el nivel de 1997. Esto provocará un aumento de la temperatura media global en el siglo XXI respecto a la actual de 5.8 °C si este nivel de emisiones continúa, como ya han mencionado numerosos autores, entre ellos Mahmoud et al. (Mahmoud et al., 2009) y Dias and Arroja (Dias and Arroja, 2012).

El aumento de la emisión de gases de efecto invernadero podría originar riesgos para sistemas únicos, riesgos de fenómenos meteorológicos extremos y un riesgo discontinuo a gran escala como se describen a continuación:

- Riesgo y amenaza para los sistemas únicos

Si se supera el aumento en las emisiones de gases de efecto invernadero respecto a los niveles de 1990 entre 1°C - 2.5°C, se produciría la extinción del 20-30% de las plantas y animales conocidos y plantearía riesgos y amenazas para muchos sistemas.

- Riesgo a fenómenos meteorológicos extremos

Los aumentos de temperaturas originando lo que se conoce como olas de calor, las precipitaciones intensas, y la intensidad de los ciclones tropicales están entre los eventos meteorológicos extremos que sucederían si no se consigue controlar las emisiones de gases.

- Riesgo discontinuo a gran escala

Este calentamiento global del planeta, a lo largo de muchos años, daría lugar a un aumento del nivel del mar que se asocia a la pérdida de la zona costera y otros impactos.

Todos estos posibles acontecimientos venideros han instado a las industrias y a los gobiernos a dedicarle un poco tiempo, estudiar y poner en práctica diferentes estrategias prometedoras para disminuir la acumulación de las emisiones de gases de efecto invernadero en la atmósfera. El Protocolo de Kyoto y la Conferencia de Copenhague fueron los últimos esfuerzos globales de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático. Bajo estos acuerdos algunos países se comprometieron a reducir sus gases de efecto invernadero (Zhang et al., 2012).

**Tabla 2.1-2** Concentración y tiempo de vida de los gases de efecto invernadero en la Troposfera (Benhelal et al., 2013).

<b>Gases de Efecto Invernadero</b>	<b>Antes de 1750 Concentración Troposfera</b>	<b>Reciente Concentración Troposfera</b>	<b>Tiempo de vida en la atmósfera (años)</b>
Concentraciones (ppm)			
Dióxido de Carbono (CO <sub>2</sub> )	280	388.5	100
Concentraciones (ppb)			
Metano (CH <sub>4</sub> )	700	1745/1870	12
Óxido de nitrógeno (N <sub>2</sub> O)	270	322/323	114
Ozono troposférico (O <sub>3</sub> )	25	34	horas-días
Concentraciones (ppt)			
CFC-11	0	240/242	45
CFC-12 (CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> )	0	533/535	100
CF-113 (CCl <sub>2</sub> FFClF <sub>2</sub> )	0	76	85
HCFC-22 (CHClF <sub>2</sub> )	0	190/217	12
HCFC-141b (CH <sub>3</sub> CCl <sub>2</sub> F)	0	19/22	9.3
HCFC-142b (CH <sub>3</sub> CClF <sub>2</sub> )	0	19/22	17.9
Halon 1211 (CBrClF <sub>2</sub> )	0	3.8/4.3	16
Halon 1301 (CBrClF <sub>3</sub> )	0	3.2/3.3	65
HFC-134a (CH <sub>2</sub> FCF <sub>3</sub> )	0	49/60	14
Tetracloruro de carbono (CCl <sub>4</sub> )	0	86/88	26
Metil cloroformo (CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub> )	0	8.6/8.9	5
Hexafluoruro de azufre (SF <sub>6</sub> )	0	6.5/7.0	3200

El CO<sub>2</sub> como se muestra en la **Tabla 2.1-2** es el gas más importante y abundante entre todos los gases de efecto invernadero, teniendo la mayor contribución en el fenómeno del calentamiento global. De este modo, mitigar las emisiones de CO<sub>2</sub> es la prioridad para disminuir la amenaza del cambio climático.

El proceso de fabricación de cemento Portland ha sido siempre clasificado en la lista las principales fuentes de emisiones de dióxido de carbono entre las actividades industriales. Esta emisión de CO<sub>2</sub> se genera principalmente a través de dos fuentes, incluyendo:

1. La combustión de una gran cantidad de combustibles fósiles
2. La descomposición de CaCO<sub>3</sub> a CaO y CO<sub>2</sub> como química principal de la reacción.

### **2.1.3 Fuentes de generación de CO<sub>2</sub> en el proceso de producción de cemento Portland**

---

La industria cementera es considerada una de las industrias que emite mayores cantidades de CO<sub>2</sub> a la atmósfera a nivel mundial. En el proceso de fabricación se emite alrededor de 900 kg de CO<sub>2</sub> por cada tonelada de cemento producida (Hasanbeigi et al., 2010; Yang et al., 2014) siendo aproximadamente entre el 5-7% de las emisiones globales provocadas por el ser humano (Chen et al., 2010). Es sabido que dependiendo del tipo de combustible empleado en el proceso de producción del clínker, se puede llegar a emitir entre 0.9 - 1.0 toneladas de CO<sub>2</sub> a la atmósfera (Anand et al., 2006; Deja et al., 2010). Bosoaga et al., (Bosoaga et al., 2009) han confirmado que entre 0.65-0.92 kg de CO<sub>2</sub> es emitido por

kilogramo de cemento producido en las plantas cementeras con los equipamientos y tecnologías modernas, por lo que aún así, sigue existiendo la problemática ambiental asociada con el proceso de fabricación del clínker Portland.

Las principales emisiones de CO<sub>2</sub> en la industria de cemento provienen directamente a partir de la combustión de combustibles fósiles y de la calcinación de la caliza en óxido de calcio. Una cantidad indirecta de CO<sub>2</sub> proviene del consumo de electricidad que se genera por la combustión de los combustibles fósiles. Aproximadamente la mitad de las emisiones de CO<sub>2</sub> son originadas a partir de los combustibles y la otra mitad se origina a partir de la calcinación de la caliza (Anand et al., 2006; Development, 2010). Otros autores dan porcentajes del 65% debido a la calcinación y un 35% debido al empleo de los combustibles.

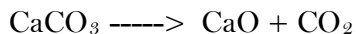
Las emisiones totales emitidas por una planta de cemento se pueden considerar como la suma de las emisiones liberadas por el consumo de energía térmica y la generación de la energía térmica requerida para la planta. Por tanto, podemos considerar la siguiente ecuación para estimar el total de las emisiones de CO<sub>2</sub> (Anand et al., 2006):

$$\text{Total emisiones CO}_2 = \text{emisiones CO}_2 \text{ clínker} + \text{emisiones CO}_2 \text{ energía eléctrica utilizada} \\ + \text{emisiones CO}_2 \text{ energía térmica utilizada}$$

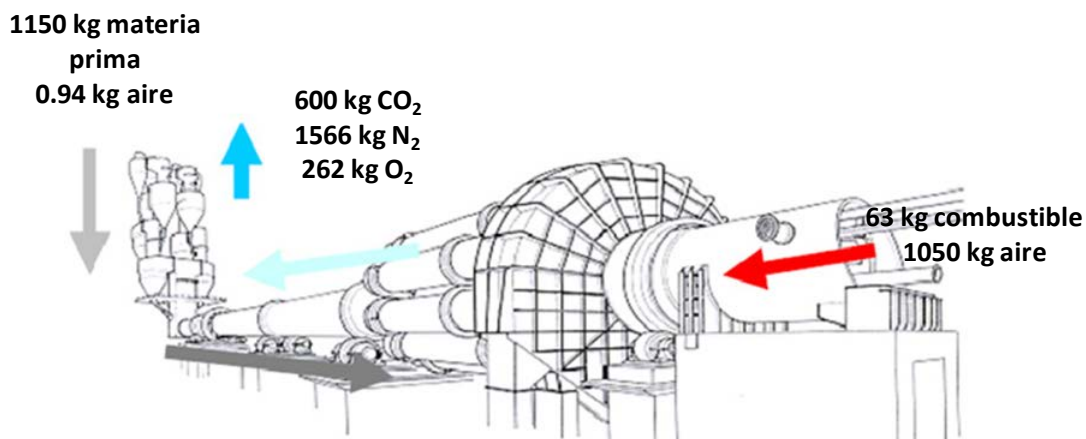
- Emisiones de CO<sub>2</sub> debidas al proceso de calcinación

Como ya se ha mencionado anteriormente, casi la mitad del CO<sub>2</sub> se produce a partir del proceso de calcinación, en donde la conversión de las materias primas

tiene lugar. La cantidad de  $\text{CO}_2$  producido por la calcinación se puede expresar matemáticamente como:



Entre el 64-67 % de la composición del clínker es  $\text{CaO}$  y el resto corresponde a la participación de los óxidos de hierro y óxidos de aluminio. En torno a 0.5 kg de  $\text{CO}_2$  se produce por kilogramo de clínker. Las emisiones de  $\text{CO}_2$  dependen en la relación de clínker y cemento. Esta relación varía normalmente entre 0.5 y 0.95, en donde además, la cantidad de  $\text{CO}_2$  generado en el proceso varía en base a la pérdida de las materias primas (piedra caliza) durante la ignición. En la **Tabla 2.1-3** se muestra los resultados del balance de masa de las emisiones de  $\text{CO}_2$  en la producción de cemento Portland.



**Fig. 2.1-5** Balance de masas en un proceso típico de producción de cemento (Ali et al., 2011)

- Emisiones de CO<sub>2</sub> debido al empleo de combustibles

Los combustibles empleados se queman para producir calor que a su vez se utiliza para la producción de clínker. Mediante un proceso se elimina el agua de la materia prima y se calcina la piedra caliza a temperaturas entre 900 y 1000°C. La cantidad de dióxido de carbono emitido durante este proceso está influenciado por el tipo de combustible utilizado, es decir, carbón, combustible de aceite, gas natural, coque de petróleo o combustibles alternativos. La emisión total de CO<sub>2</sub> durante el proceso de producción de cemento depende principalmente del tipo de proceso de producción, del combustible empleado y del ratio clínker/cemento.

**Tabla 2.1-3** Emisiones de carbono globales en la producción de cemento (Ali et al., 2011)

País	Producción Cemento (Tn)	Producción Carbón (Tn CO <sub>2</sub> )	Emisiones de Carbón (Tn CO <sub>2</sub> )	Total (Tn CO <sub>2</sub> )
China	423	175	197	372
Europa	182	73	56	129
Países Pacífico	151	65	41	106
Resto ASIA	124	56	179	235
Oriente Medio	111	51	44	95
América del Norte	88	39	40	79
Latino América	97	42	30	72
India	62	28	30	58
África	41	18	15	33
<b>Total</b>	<b>1279</b>	<b>547</b>	<b>632</b>	<b>1179</b>

En este momento, la reducción de CO<sub>2</sub> es el objetivo ambiental más importante en todo el mundo con el fin de reducir la concentración atmosférica de los gases de efecto invernadero.

Entre los años 2000 y 2006 se incrementó en un 54% a nivel mundial las emisiones de CO<sub>2</sub> (Roadmap, 2010) . Desde el año 2006, debido al crecimiento de la población y la demanda mundial de hormigón como material principal para la construcción, se prevé que la producción de cemento aumente en cada año entre un 0.8 - 1.2%, llegando a 3.7 - 4.4 billones de toneladas en el año 2050. Como consecuencia de este crecimiento significativo de la producción de cemento, las emisiones de CO<sub>2</sub> serán también fuertemente elevadas. Mientras que las emisiones globales de CO<sub>2</sub> en una planta de cemento en el año 1990 fue de 576 millones de toneladas (Boden et al., 2011), las emisiones se triplicaron y llegaron a 1.88 billones de toneladas en el año 2006. Si esta tendencia prosigue sin ningún tipo de medida que lo pueda frenar, la cantidad de emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera debido, únicamente a la industria cementera, llegarán a ser de 2.34 billones de toneladas en el año 2050 (Roadmap, 2010). En este sentido, no todas las emisiones de CO<sub>2</sub> generadas durante los últimos años ha sido debido al sector cementero, sino que existen otros sectores principales en donde se emplean combustibles fósiles como es el caso del transporte y de los servicios públicos (electricidad, gas, petróleo, etc).

Sin embargo, un objeto de deseo sería que, a través de la aplicación de estrategias adecuadas, tales como la eficiencia energética, la utilización de combustibles alternativos, la sustitución del clínker, etc...(Benhelal et al., 2013) estas emisiones se puedan reducir y finalmente llegar tan sólo a la cantidad de 1.55 billones de toneladas en el año 2050 (Roadmap, 2010). La tendencia de las emisiones globales de CO<sub>2</sub> en la industria del cemento entre 1990-2050 se muestra en la **Fig. 2.1-6**. Los 10 países con mayor contribución de las emisiones de CO<sub>2</sub> en una planta de cemento en 2008 se representa en la **Fig. 2.1-7**.



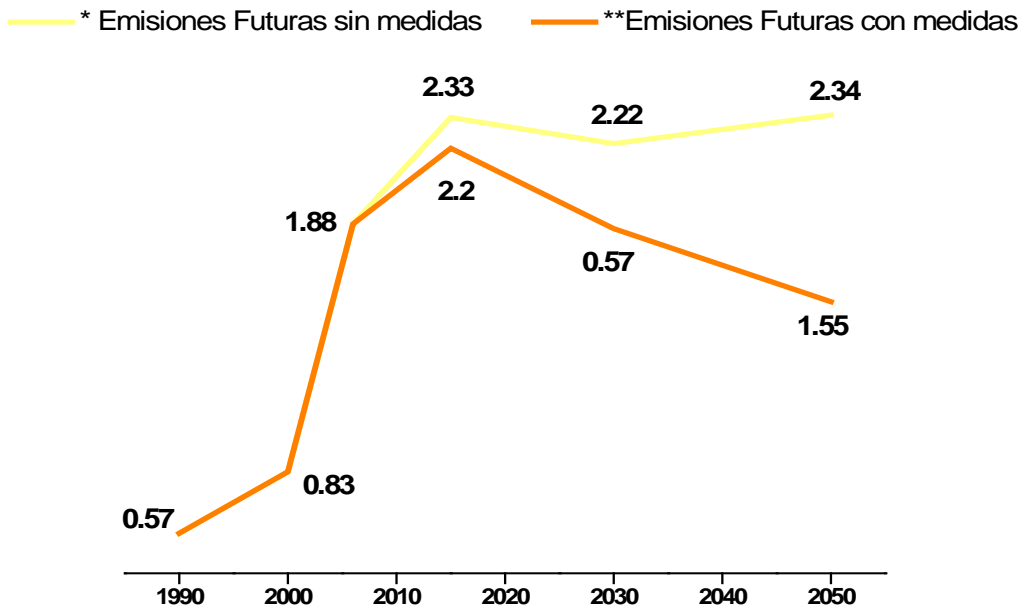


Fig. 2.1-6 Emisiones globales de CO<sub>2</sub> en una planta de cemento desde 1990 a 2050 (Benhelal et al., 2013)

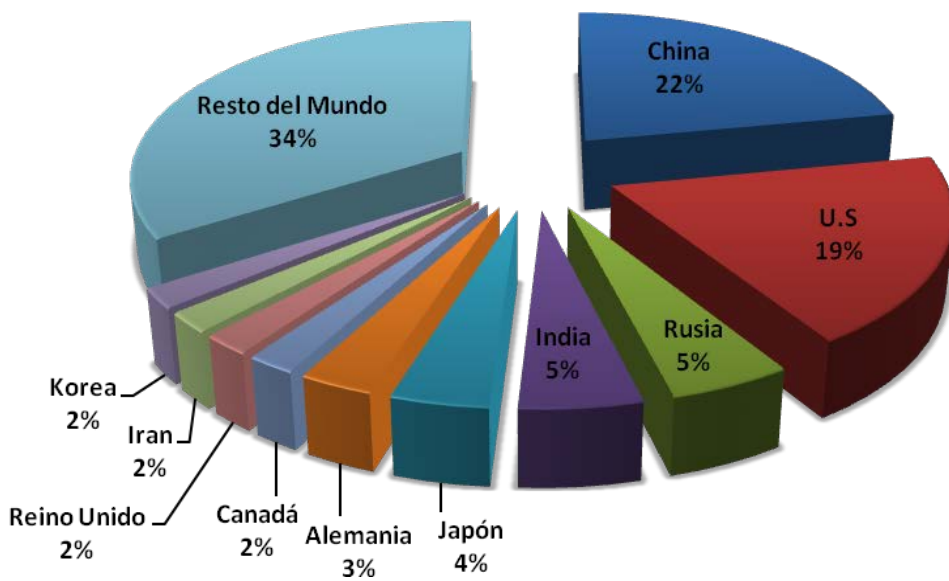


Fig. 2.1-7 Contribución de los 10 principales países a las emisiones de CO<sub>2</sub> en el año 2008 (Benhelal et al., 2013)

### 2.1.4 Perspectiva global: otros problemas medioambientales

---

A pesar de la progresiva reducción del impacto ambiental en lo que a la fabricación del cemento Portland se refiere, ésta industria contribuye de manera muy significativa a la huella ambiental en el sector industrial a nivel global en varias áreas, además de las emisiones de CO<sub>2</sub> provocadas.

En primer lugar, esto está relacionado con el agotamiento de las reservas minerales, especialmente con respecto a los países relativamente pequeños de Europa y Asia oriental donde el consumo de cemento es muy elevado pero los recursos naturales son limitados. Los gobiernos, sometidos a presiones sociales, están regulando cada vez más la extracción de materias primas naturales así como el vertido de residuos de gran volumen, debido fundamentalmente, por razones de protección del medio ambiente y por razones estéticas, ya que el tener canteras cerca de los habitantes de la zona no es atractivo y puede generar serios problemas para la salud. Aunque es necesaria la extracción de áridos para la preparación de hormigones activados alcalinamente de una manera muy parecida a los empleados en la preparación de hormigones de cemento Portland, la sustitución de las materias primas de la cantera por cenizas y/o escorias proporciona ventajas importantes. En la actualidad, y desde hace más de una década, Europa occidental es sin duda, líder mundial en ésta área en cuanto a la mezcla de cenizas y escorias residuales en la preparación de hormigones basados en OPC (Manz, 1997). En gran parte del mundo desarrollado, la escoria granulada de alto horno es utilizada en su totalidad, debido a sus propiedades beneficiosas en hormigones de cemento Portland (Rai and Rao, 2005), mezclándose con el cemento, ya sea durante o después de la molienda, o añadida durante la mezcla del hormigón (Neville, 1995).

Un segundo problema importante en la producción de cemento es el tema relacionado con la emisión de sustancias peligrosas a la atmósfera procedente de los hornos de cemento. Los últimos avances han evolucionado en la capacidad de capturar y reciclar el polvo del horno de cemento y otras emisiones potenciales a lo largo de las últimas décadas (Hewlett, 2004), pero aún así, puede haber emisiones no despreciables de componentes peligrosos en las corrientes de gas de combustión. Cabe señalar que la producción de silicato de sodio o hidróxido de sodio como activadores alcalinos también provoca emisiones de gases de efecto invernadero ( $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ , fosfatos, entre otros) en los cálculos de ciclo de vida (Habert et al., 2011) (ver apartados **2.2.1.1** y **2.2.3.1**), por lo que es importante continuar desarrollando métodos alternativos más rigurosos en cuanto a las emisiones de estos gases, como por ejemplo, a través de rutas alternativas a su producción, ya que los cálculos iniciales están demostrando que estos temas pueden resultar más problemáticos para los materiales activados alcalinamente que para el caso del cemento Portland.

Por el contrario, las emisiones de metales pesados son propensas a ser menores para los materiales activados alcalinamente que para el cemento Portland, debido a la eliminación de una etapa de procesamiento en el horno. Se podría argumentar en algunos casos que la activación alcalina de estos residuos depositados generalmente en vertederos provoca una reducción de la emisión de metales pesados en el medio ambiente por la solidificación de estos metales dentro de la matriz activada alcalinamente.

Los objetivos y principios básicos de la política ambiental europea se especifican en el artículo 130r del Tratado de Roma, y se dirigen hacia la prevención, la reducción y la eliminación de los daños al medio ambiente y una cuidadosa gestión de las reservas de las materias primas. Los materiales de construcción más avanzados de los países productores así como sus empresas, se localizan

principalmente en Europa, y están trabajando activamente para estar en la vanguardia de las tecnologías, mirando hacia el futuro para el desarrollo de nuevos tipos de materiales de construcción progresistas (Gartner and Macphee, 2011; Juenger et al., 2011; Shi et al., 2011). La introducción de las ideas de la política medioambiental europea se ha traducido en un intento de introducir conceptos como la "mejor tecnología disponible" para limitar las emisiones y cumplir con las normas de calidad ambiental. Las innovaciones tecnológicas en la industria del cemento y del hormigón se centran principalmente en el logro de estos objetivos, tanto por razones ambientales como económicas. Se han dado un gran número de pasos adelante hacia el desarrollo de políticas y seguridad ambiental en la industria del cemento mediante el desarrollo y la aplicación a escala comercial de sistemas con un mínimo contenido en clínker. Un material activado alcalinamente o un híbrido activado alcalinamente pueden ser considerado como un buen material cementante.

### **2.1.5 Activación alcalina a través de la historia**

---

Durante las últimas tres décadas ha existido un alto nivel de discusión desde la perspectiva histórica e ingenieril, en relación con el posible papel de los cementos en antiguas construcciones egipcias y romanas, además de la posibilidad de la existencia de cementos con un alto contenido en álcalis, posiblemente, en algunos de los materiales utilizados en las primeras civilizaciones en la región de Oriente Medio, como en las construcciones de los sirios y griegos, los cuales precedieron a la llegada del Imperio romano. Davidovits (Provis and van Deventer, 2014) promovió la conexión entre los "geopolímeros" y un posible papel en la construcción de las pirámides egipcias, basándose en una serie de teorías detalladas en donde sugiere que los grandes

bloques de construcción que forman las pirámides presentan una química parecida a la de la activación alcalina. Un análisis más detallado de una piedra de la pirámide no confirmó la presencia de contenidos alcalinos o de aluminio elevados, pero tampoco mostraron la presencia de sílice amorfa u otros componentes que potencialmente podrían ser consistentes en la aglomeración de la piedra caliza. La investigación científica e histórica hasta la fecha no han sido capaces de producir pruebas totalmente fiables, ya sea a favor de esta teoría o refutarla por completo, lo que significa que esta discusión necesita el apoyo de informes sobre el estado del arte en ésta área.

También ha existido un importante debate en torno a las posibles conexiones entre los antiguos hormigones romanos (Vitruvius, 1960) y los sistemas modernos activados alcalinamente (Glukhovsky, 1994). Los hormigones romanos son muy diferentes en lo que a su composición, funcionamiento y durabilidad se refiere, los cuales se basaban en la activación de materiales puzolánicos (cenizas volcánicas procedentes de áreas a lo que hoy en día es la región de Pozzuoli, al sur de Italia) (Gotti et al., 2008), con compuestos en calcio, particularmente cal, donde el pH elevado generado por la reacción de la cal inicia la reacción del material puzolánico. Las cenizas volcánicas utilizadas en estos hormigones incluían a menudo contenidos significativos de álcalis (Brandon et al., 2005), y los productos finales de los hormigones, cuando se examinaban transcurridos 2000 años en servicio, a menudo presentaban evidencias de la presencia de zeolitas, como es el caso de la analcima ( $\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)\cdot\text{H}_2\text{O}$ ). Se sabe que esta zeolita está presente en cenizas volcánicas. Un estudio exhaustivo en morteros romanos con puzolana sin reaccionar en su interior ha puesto de manifiesto la presencia de concentraciones elevadas de analcima (Sánchez-Moral et al., 2005), lo que indica que es posible que el medio alcalino dentro de los hormigones ha conducido a la formación de zeolitas adicionales como ocurre cuando las cenizas

volcánicas están expuestos a condiciones geológicas alcalinas (Abe et al., 1973), aunque también es cierto que se han encontrado ciertas dificultades asociadas con la separación con cierta precisión de los materiales que han reaccionado y los que no lo han hecho (Roy and Langton, 1989).

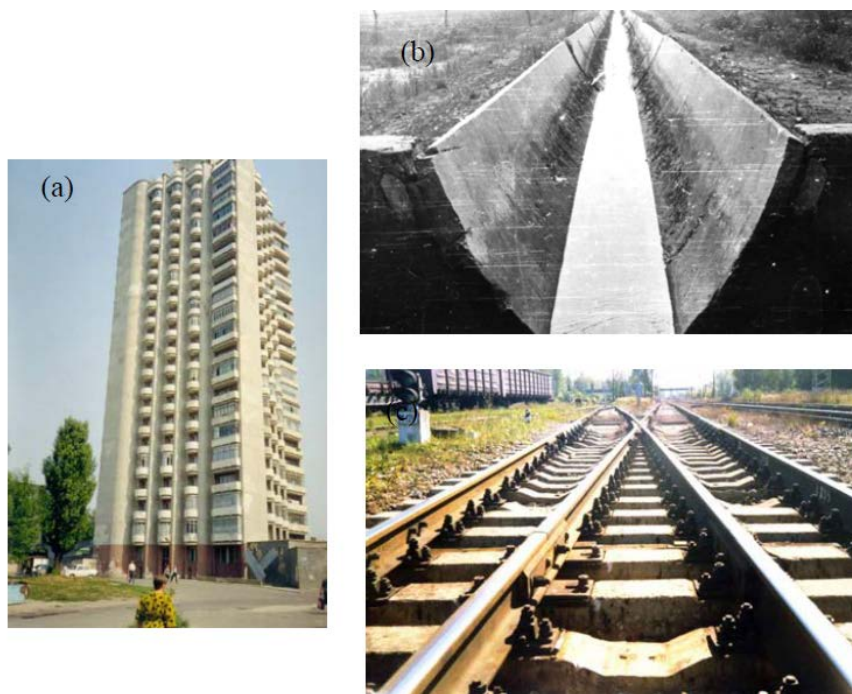
El interés existente en la comparación con el hormigón romano y la relevancia de la discusión que aquí se presenta, se deriva principalmente de los argumentos relacionados con la durabilidad y las propiedades resistentes. Durante un periodo de 2000 años, estos hormigones han permanecido en servicio en entornos agresivos como sumergidos en agua de mar, mientras que otros, incluyendo el Panteón de Roma han resistido a la actividad sísmica. Del mismo modo son interesantes las estructuras de ingeniería hidráulica, caminos basados en hormigón, suelos de varias capas, bóvedas y cúpulas que se mantienen hasta nuestros días. Aunque también es indudable que algunas estructuras de hormigón romanos se han degradado a lo largo de los siglos, también es cierto que el hecho de que todos los que permanecen intactos nos proporcionan algunas lecciones potenciales en términos de materiales de construcción y el diseño de la química de los mismos.

Por tanto, esto es el resultado clave de la discusión de los cementos antiguos y modernos dentro del contexto de los materiales activados alcalinamente. Es posible sacar conclusiones relacionadas con la durabilidad de los cementos modernos a partir del análisis de ciertos materiales antiguos, pudiendo establecer favorablemente que la durabilidad de dichos materiales se basa principalmente en la química inherente de los aluminosilicatos.

### 2.1.6 Aplicaciones de los cementos alcalinos

Desde el descubrimiento de los cementos y hormigones activados alcalinamente en 1958, se han producido y utilizado en una variedad de proyectos de construcción en la antigua Unión Soviética, China y otros países. Una gran cantidad de experiencia ha sido adquirida desde el diseño, la producción y las aplicaciones durante los últimos 40 años, lo que es valioso para el desarrollo y las aplicaciones de estos materiales activados alcalinamente.

Durante los años 1999-2000, un grupo de científicos en Ucrania inspeccionaron varias estructuras de hormigón construidas con cemento de escorias activadas alcalinamente, entre las cuales destacar diferentes construcciones como trincheras de ensilaje, terraplenes de ferrocarriles construidos en el año 1982, edificios de viviendas de hasta quince plantas construidos en 1960, hormigones y construcciones fabricados durante el periodo 1999-2000, pavimentos de hormigones especiales para camiones de carga pesada (50-60 toneladas) construidos en 1984, etc (ver **Fig. 2.1-8**). En todos estos casos, los cementos y hormigones de escorias activadas alcalinamente están todavía funcionando bien y supera el rendimiento del hormigón de cemento Portland empleado en la misma zona. Las pruebas de rendimiento y el examen microestructural de las muestras de estas estructuras indican que las propiedades del hormigón dependen de las materias primas utilizadas, las condiciones de servicio y la edad. A continuación se van a dar algunos ejemplos de producciones y aplicaciones de los materiales activados alcalinamente en algunos países, sobre todo en China y en la antigua Unión Soviética.



**Fig. 2.1-8** (a) Edificio construido con hormigones de escoria activada alcalinamente, Berezina Street 2, Lipetsk, Rusia, 1994 [fotos obtenidas del Prof. Pavel Krivenko]; (b) Canalización construida entre 1962-1964; (c) Traviesas de hormigón pretensado producido por activación alcalina de escorias. Línea Moscú-San Petesburgo (Rusia), construida en 1989 [Prof. Pavel Krivenko]

Más recientemente un grupo de científicos españoles y australianos han desarrollado diferentes tipos de aplicaciones con hormigones de ceniza volante activada alcalinamente: traviesas de ferrocarril y tubos para canalizaciones (ver **Fig. 2.1-9**) (Hardjito et al., 2004; Palomo et al., 2004a). Es interesante mencionar que estos nuevos hormigones fabricados con ceniza volante activada no solo presenta mayores resistencias mecánicas que los hormigones normales de cemento Portland (OPC), sino que también muestran un excelente comportamiento adherente con los refuerzos de acero y una también excelente estabilidad dimensional (Jiménez-Fernández et al., 2004).





**Fig. 2.1-9** Hormigones de ceniza volante activadas alcalinamente a) Traviesas de ferrocarril (Palomo et al., 2004a); b) Tubos para la red de alcantarillado (1500 mm de diámetro) (Gourly and Johnson, 2005)

Finalmente, merece la pena mencionar que los elementos prefabricados, hechos con hormigones de ceniza volante activada alcalinamente, han sido fabricados sin cambio alguno en los sistemas de producción normalmente empleados en los prefabricados convencionales de cemento Portland (Palomo et al., 2004b). Además se pueden fabricar productos con diferentes grados resistentes solo modificando las características del activador alcalino empleado. Los activadores que incluyen determinadas cantidades de sílice soluble, son adecuados para la aceleración de la reacción de la ceniza e incluso pueden estipular la formación de un producto final mas polimerizado con menos poros y mayores resistencias mecánicas. Todo ello puede permitir la adaptación de los materiales, el precio, etc... a las necesidades de la industria de los prefabricados.

## 2.2 Química de las disoluciones activadoras alcalinas

En este punto es necesario hacer una pequeña discusión relacionada con las diferentes disoluciones alcalinas empleadas en la preparación de los nuevos materiales cementantes, sobre todo, en lo que a su química se refiere. Esta discusión no es muy exhaustiva pero lo suficiente para poder tener un "background" que nos permita entender de una forma mejor las diferentes posibilidades de combinación de los precursores tanto de los activadores como de los sólidos.

Por lo general, las sales de álcalis o los hidróxidos alcalinos son los que se utilizan como activadores alcalinos de los cementos y hormigones activados alcalinamente. Glukhovskiy et al. (Glukhovskiy et al., 1980; Shi et al., 2006) los clasificaron en seis grupos de acuerdo a su composición química:

1. Hidróxidos alcalinos: MOH
2. Sales de ácidos débiles:  $M_2CO_3$ ,  $M_2SO_3$ ,  $M_3PO_4$ , MF, etc
3. Silicatos:  $M_2O \cdot nH_2O$
4. Aluminatos:  $M_2O \cdot nAl_2O_3$
5. Aluminosilicatos:  $M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2-6)SiO_2$
6. Sales de ácidos fuertes:  $M_2SO_4$

De todos estos activadores, NaOH,  $Na_2CO_3$ ,  $Na_2O \cdot nSiO_2$  y  $Na_2SO_4$  son los productos químicos más ampliamente disponibles. Algunos compuestos de potasio se han utilizado en estudios de laboratorio. Sin embargo, sus posibles aplicaciones serán muy limitadas debido a su disponibilidad y coste. Por otro lado, las propiedades de los compuestos de sodio y potasio son muy similares.

En este apartado vamos a tratar sobre la producción, propiedades y aplicaciones de NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O·nSiO<sub>2</sub> (waterglass) y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### 2.2.1 Hidróxidos alcalinos

---

Los hidróxidos de metales alcalinos más comúnmente utilizados como activadores en la síntesis de geopolímeros son de sodio y/o potasio, con tan sólo algunas publicaciones que abordan hasta la fecha el uso de pequeñas proporciones mezclando con uno o ambos de ellos con otros activadores. Sin embargo, en esta tesis doctoral nos vamos a centrar en el empleo del NaOH como activador de los diferentes aluminosilicatos empleados (escorias y cenizas volantes).

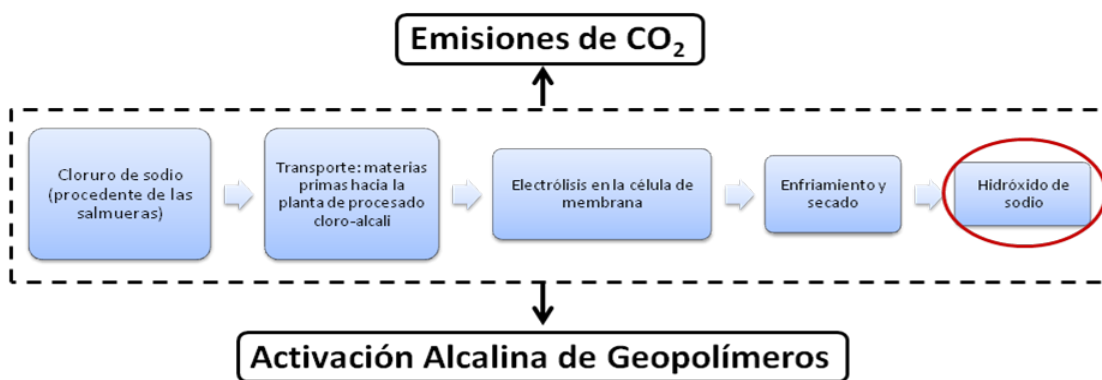
El hidróxido de sodio o también conocido como sosa cáustica es uno de los compuestos más importantes de la industria química, compartiendo esta posición con el carbonato de sodio y el ácido sulfúrico. Apenas hay una sola sustancia química que no requiera la presencia de uno de estos productos químicos básicos para su producción, y además, apenas hay un producto industrial que no dependa de la sosa cáustica.

#### 2.2.1.1 Producción y problemática del NaOH

---

El hidróxido de sodio se produce predominantemente a través del proceso de cloro-álcali, en paralelo con Cl<sub>2</sub>. Este proceso de producción tiene importantes implicaciones ambientales para su uso en la activación alcalina, tanto en

términos de emisiones de gases de efecto invernadero (a través del consumo de electricidad) y en términos de emisiones de otros componentes, como son el mercurio que a veces se emplea en este proceso (ver **Fig. 2.2-1**).



**Fig. 2.2-1** Diagrama de emisiones de CO<sub>2</sub> en la producción del hidróxido de sodio

El principal gasto de energía en el proceso de producción del hidróxido de sodio se produce en la celda electrolítica, que tiene un requisito de energía eléctrica elevado a pesar de ser extremadamente eficiente cuando se utiliza una célula de membrana. Por ejemplo, a partir de diferentes auditorías relacionadas con la cantidad de energía utilizada por unos fabricantes australianos de hidróxido de sodio, en su célula de membrana se produce 2 800 kW/h por tonelada de cloro. Estos datos se emplearon para estimar los resultados de las emisiones de CO<sub>2</sub> por kg de NaOH producido, que se recogen en la **Tabla 2.2-1**, en donde la estimación es de 1.95 kg de CO<sub>2</sub> por kg de NaOH.

**Tabla 2.2-1** Emisiones estimadas en el proceso de obtención de NaOH

	Emisión	Unidad
Electricidad empleada en la celda por tonelada de NaOH	1.285	kW/h
Emisiones de la celda	1.581	kg CO <sub>2</sub>
Proporción de electricidad de la célula empleada en el proceso	115.8	%
Emisiones totales debido a la electricidad	1.830	kg CO <sub>2</sub>
Porcentaje de electricidad de células empleado en combustible	25.3	%
Energía utilizada en combustible	0.325	kW/h
Emisiones totales debido a combustible	0.086	Kg CO <sub>2</sub>
Emisiones totales	1.915	Kg CO <sub>2</sub>

### 2.2.1.2 Propiedades del hidróxido de sodio

Las propiedades termodinámicas de las disoluciones de NaOH han sido analizadas y modelizadas al detalle con el paso del tiempo (Pabalan and Pitzer, 1987; Petrenko and Pitzer, 1997; Simonson et al., 1989).

El hidróxido de sodio es el hidróxido comúnmente más empleado como activador en la síntesis de geopolímeros y como un acelerador en el proceso de hidratación del cemento, debido a su bajo coste, amplia disponibilidad y a su baja viscosidad. Sin embargo, la naturaleza altamente corrosiva del NaOH concentrado o de cualquier otro hidróxido de metal alcalino significa que sería necesario disponer de un equipo de procesamiento muy especializado para producir grandes volúmenes de geopolímeros activados con hidróxido sódico, por lo que esta es una de las razones por las se prefiere la activación alcalina con silicatos sódicos.

El uso de activadores de hidróxido de sodio en geopolímeros es bien conocido para llevar a la formación de estructuras zeolíticas observables (Provis et al.,

2005), en particular después de períodos prolongados de curado en condiciones de humedad o incluso después de un breve periodo a temperatura elevada. Las investigaciones siguen en curso sobre si este fenómeno se vinculará a cualquier cambio en el comportamiento de los materiales, ya que una cierta correlación se ha observado entre la formación de zeolitas y la disminución de las resistencias. Sin embargo, todavía no está claro si esto es específicamente un efecto casual (es decir, que la formación de zeolita conduzca a una pérdida en el rendimiento), o si se trata de un factor o combinación de factores que provoque dicha pérdida de rendimiento. La eflorescencia (formación de carbonato de sodio de color blanco o cristales de bicarbonato) es también un problema conocido en los materiales activados alcalinamente con concentraciones elevadas de las disoluciones de NaOH, donde el exceso de álcali reacciona con el CO<sub>2</sub> atmosférico. Éste fenómeno es antiestético pero no siempre perjudicial para la integridad estructural del material.

### 2.2.2 Carbonatos alcalinos

---

El carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) es un material en polvo granular anhidro blanco que contiene una riqueza en carbonato de sodio por encima del 99%. De acuerdo con las características físicas tales como la densidad aparente y el tamaño y forma de las partículas, el carbonato de sodio se puede clasificar como ligero o denso.

### 2.2.2.1 Producción y problemática del $\text{Na}_2\text{CO}_3$

---

El carbonato de sodio se sintetizaba en un principio (1791) mediante el proceso de Leblanc. Sin embargo, este proceso tenía varias desventajas, tales como el consumo de mucha energía en la etapa de fusión, era un proceso que requería mucha mano de obra y daba lugar a grandes problemas ambientales debido a la liberación de cloruro de hidrógeno a la atmósfera. En la actualidad este proceso ya no se aplica, y ha sido sustituido (hacia el año 1863) por el proceso denominado Solvay. El proceso Solvay se lleva a cabo por disoluciones y ello hace que las condiciones de proceso sean más sencillas y el coste sea menor.

La obtención de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  anhidro a través del proceso Solvay implica, esencialmente, una primera etapa en la que se obtiene  $\text{NaHCO}_3$  y luego por descomposición térmica de éste se produce el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Una parte del  $\text{NaHCO}_3$  generado por el proceso Solvay se utiliza como tal para abastecer la demanda industrial de este producto.

### 2.2.2.2 Propiedades del carbonato sódico

---

Las disoluciones de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , debido a su menor pH (pH = 11.6) disminuyen la velocidad de disolución de la escoria alargando los tiempos de fraguado, en algunos casos hasta 3 días. También desarrollan menores resistencias a primeras edades de curado que cuando la escoria se activa con NaOH o waterglass, sin embargo, la retracción por secado es menor que con waterglass. Fernández y Puertas (Fernández-Jiménez and Puertas, 2003a) indicaron que la formación de un carbonato sódico-cálcico es la responsable de la pérdida inicial

de plasticidad de la pasta, que ni endurece ni fragua. A mayores edades de curado, se forma un gel C-A-S-H obteniéndose resistencias mecánicas superiores a las obtenidas con NaOH.

### 2.2.3 Silicatos alcalinos

---

El silicato de sodio es el nombre genérico para una serie de compuestos con la fórmula  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ . En teoría, el número  $n$  puede ser cualquier número. Los silicatos de sodio con diferentes valores en el número  $n$  pueden tener diferentes propiedades con aplicaciones industriales muy diversificadas. Generalmente, los silicatos de sodio suelen presentar una relación de 1.6 a 3.85.

El silicato de sodio fue descubierto por primera vez por Van Helmont en 1640 cuando combinó sílice con un exceso de álcali y obtuvo un líquido. Más tarde, Johann Nepomuk von Fuchs redescubrió este producto en 1818 durante sus experimentos. En este caso, disolvió sílice en potasa cáustica, observando que las propiedades del producto que obtuvo eran muy similares a las del vidrio en una disolución, por lo que lo llamó "vidrio soluble" o waterglass (Shi et al., 2006; Vail, 1928) llegando a ser muy popular en el año 1887. La fabricación de silicatos solubles se remonta al año 1864, cuando fue presentado por primera vez por la empresa Philadelphia Quartz. En ese momento, el silicato de sodio se empleaba principalmente para la fabricación de jabón.

En esta sección se discutirá la producción, estructura y propiedades de los silicatos solubles en gran detalle.



### 2.2.3.1 Producción y problemática del silicato sódico

Los silicatos de sodio, también conocidos como "vidrios solubles" son compuestos químicos inorgánicos producidos de la combinación, en variadas proporciones, de arenas de sílice de alta pureza ( $\text{SiO}_2$ ) y carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). La fusión de estos materiales a temperaturas superiores a los  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  da como resultado el silicato de sodio en piedra ( $\text{Na}_2\text{O}\cdot x\text{SiO}_3$ ) en forma de un cristal amorfo. Éste silicato sólido es luego disuelto en agua para obtener el silicato soluble o líquido, que es utilizado en diversas aplicaciones industriales, como detergentes y jabones, papel y cartón, ingeniería civil, tratamiento de agua, cementos, adhesivos...etc.

Los silicatos de sodio son sintetizados a través de dos posibles métodos de producción: proceso seco y proceso húmedo. Las materias primas empleadas en el proceso seco son cenizas de sosa y óxido de silicio, mientras que la soda cáustica y sílice son los materiales esenciales utilizados en el proceso húmedo (**Fig. 2.2-2**).

a) Proceso seco:

- el óxido de silicio es combinado en un contenedor de fusión el cual opera aproximadamente a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ . Luego, la combinación es mezclada con carbonato de sodio en un contenedor a presión de calentamiento.
- la apariencia externa de este producto es una forma semisólida similar a un vaso. En este punto, se añade una cantidad adecuada de agua al contenedor de calentamiento, el cual está a una presión de vapor por debajo de  $6\text{ kg/cm}^2$  hasta su disolución.

- Esta solución es enviada a una poza de sedimentación para precipitar la mayoría de las impurezas. Luego es transferido a un tanque filtrador para una filtración fina. Después experimenta un proceso de blanqueado o decolorado para clarificar la solución, transformándolo en la concentración estipulada.

b) Proceso húmedo: este proceso es muy semejante al proceso seco excepto que en el primer paso donde las materias primas (sílice y sosa caústica) son colocadas directamente en un contenedor a presión, el cual es calentado para impulsar una reacción química y formar una disolución. Naturalmente, el contenedor construido en el proceso húmedo no es precisamente el mismo que en el proceso seco, pero todo proceso posterior es similar al proceso seco.

Independientemente del tipo de proceso empleado para la producción del silicato de sodio, este proceso industrial es considerado altamente contaminante debido principalmente a las emisiones de gases de efecto invernadero que se llevan a cabo durante todo el proceso de producción, desde la energía consumida en su síntesis así como el transporte. Los resultados de emisiones de  $\text{CO}_2$  estimados se muestran en la **Tabla 2.2-2**, en donde se puede observar que la estimación total de emisiones es en torno a 1.514 kg de  $\text{CO}_2$  por kilogramo de silicato de sodio producido. Sin embargo, es importante destacar que en este estudio no se incluye la energía gastada durante la extracción de las materias primas (por ejemplo, el dragado de la arena, lavado, secado y clasificación), por lo que las emisiones reales de  $\text{CO}_2$  es probable que sean superiores a la estimación aportada de 1.514 kg  $\text{CO}_2$ .

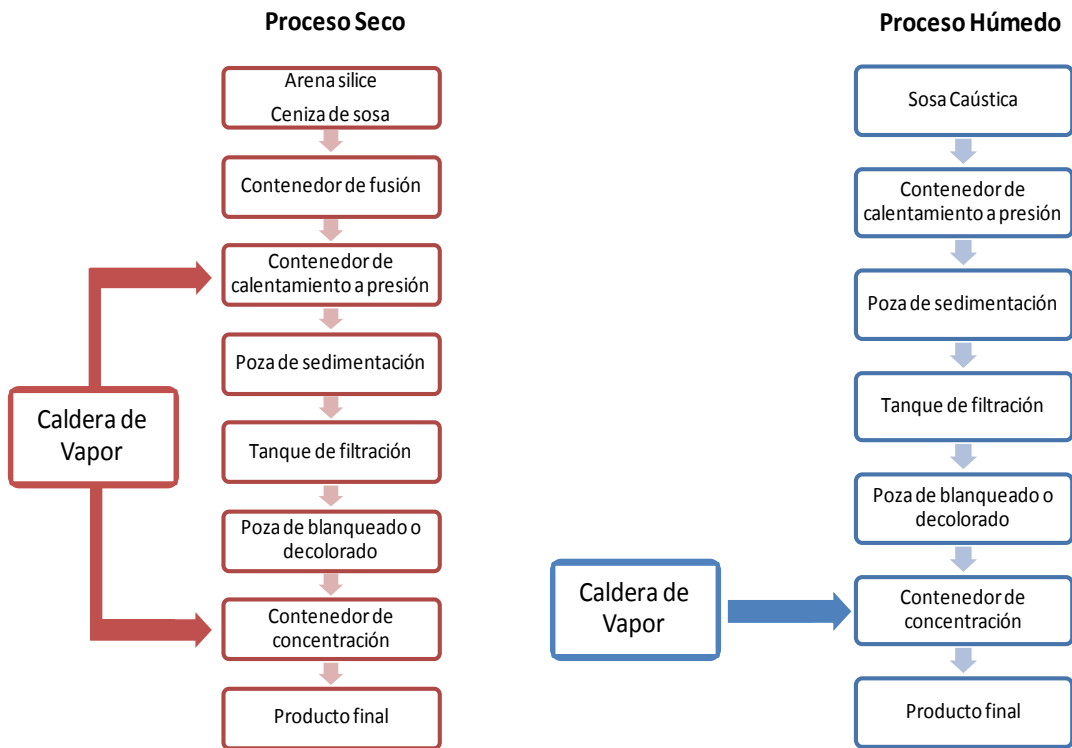


Fig. 2.2-2 Diagramas de Flujo en la planta de producción del Silicato sódico

Como ya hemos mencionado anteriormente las soluciones de silicato son de las más empleadas en la activación alcalina de aluminosilicatos (escorias, cenizas volantes y metacaolin). La disponibilidad de la sílice soluble es de importancia en estos sistemas, ya que afecta a la trabajabilidad, al ajuste y al desarrollo de resistencias mecánicas, modificando tanto la composición de los geles y la microestructura del material formado.

**Tabla 2.2-2** Emisiones estimadas debidas a la energía consumida durante la fabricación del silicato sódico (Turner and Collins, 2013).

Emisiones provocadas debido a la energía necesaria en la producción del silicato sódico		
	Flujo de Energía (MJ/1000 kg)	Emisiones (kg CO <sub>2</sub> /kg)
Electricidad	3118	1.065
Carbón	296	0.027
Petróleo	9	0.001
Petróleo refinado	456	0.033
Diésel	144	0.010
Gas	1270	0.076
Otros	78	0.009
<b>Total</b>	<b>5371</b>	<b>1.222</b>
Emisiones provocadas por el transporte		
	Emisiones Aire	Emisiones (kg CO <sub>2</sub> /kg)
Dióxido de Carbono (CO <sub>2</sub> )	288.7	0.289
Metano (CH <sub>4</sub> )	0.128	0.003
	<b>Total</b>	<b>0.292</b>
<b>Total Global (kg CO<sub>2</sub>/kg)</b>		<b>1.514</b>

### 2.2.3.2 Estructura y propiedades del silicato sódico sólido

- Propiedades físicas y termodinámicas del silicato sódico

Comercialmente, los silicatos sódicos líquidos se suelen producir con un ratio SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O en masa que varía entre 1.60 a 3.85, lo que significa que no existe una composición definida. Esto provoca que la estructura y las propiedades de estos silicatos vítreos líquidos varíen. Sin embargo, existen ciertas

composiciones químicas bajo las cuales se puede definir un silicato soluble. Por ejemplo, si una disolución contiene las mismas proporciones moleculares de  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{SiO}_2$  y se concentra, se formará un metasilicato de sodio cristalino que puede existir en cuatro formas:  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ ;  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ; además del silicato soluble  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ . En la **Tabla 2.2-3** se resumen algunas propiedades físicas y termodinámicas de estos silicatos de sodio anhidros e hidratados.

**Tabla 2.2-3** Propiedades físicas y termodinámicas de silicatos sódicos anhidros e hidratados (Shi et al., 2006)

Fórmula	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Punto de fusión (°C)	Calor de formación $\Delta H$ (Kcal/g·mol)	Energía libre $\Delta G$ (Kcal/g·mol)	Entropía S
$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$	2.614	1089	-359.8	-338	29
$\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$	2.5	874	-576.1	-541.2	39.4
$\text{Na}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2$			151.8 - 28.3n	-142.6 - 195.6n	18 + 11n
$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1.75	72.2	-722	-631.5	77
$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.81	62.9	-792.6	-688.2	87
$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1.65	47.9	-1005.1	-803.3	107

### 2.2.3.3 Estructura y propiedades del silicato sódico líquido

- Estructura del silicato de sodio líquido

Estudios previos mediante el empleo de técnicas como es el caso de la ultracentrifugación, la dispersión de luz, conductividad, métodos crioscópicos, etc... proporcionaron información detallada sobre los pesos moleculares, el tamaño de partícula y el grado de condensación de los aniones de silicato en las disoluciones de estos compuestos. Sin embargo, la mayor información

estructural con respecto a la estructura aniónica de las soluciones de silicato se ha convertido en disponible tan sólo con el desarrollo y el perfeccionamiento de métodos y técnicas tales como la resonancia magnética nuclear ( $^{29}\text{Si}$  NMR), la cromatografía, la espectroscopia infrarroja (FTIR) y la espectroscopia Raman, durante los últimos 20 años. A pesar de estos importantes avances en las técnicas de análisis, las relaciones entre estructura, propiedades y especies de silicato aún no se comprende por completo, debido a que las especies de silicato en disolución son muy variables.

Basándonos en el análisis de una disolución de silicato de sodio mediante  $^{29}\text{Si}$  NMR, se puede clasificar siete tipos de unidades estructurales:  $Q_0$ ,  $Q_1$ ,  $Q_{2cy-3}$ ,  $Q_2$ ,  $Q_{3cy-3}$ ,  $Q_3$  y  $Q_4$ ; en donde los subíndices en la  $Q$  representan el número de enlaces o vínculos existente entre el átomo de Si y el átomo de Si vecino mediante enlaces Si-O-Si. Los  $Q_{2cy-3}$  y  $Q_{3cy-3}$  se corresponden a intermedios ramificados de unidades estructurales  $\text{SiO}_4$  (anillos de 6 miembros). Los desplazamientos químicos de las unidades  $Q_0$  a  $Q_4$  se corresponde a un intervalo entre -70 a -110 ppm, en donde nos indican que cada átomo de silicio está siempre coordinado mediante cuatro átomos de oxígeno (Engelhardt and Michel, 1987; Mackenzie and Smith, 2002).

Dos factores muy importantes a tener en cuenta cuando se emplea este tipo de activador son: (i) la concentración de sílice y (ii) la relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Me}_2\text{O}$ . Una disolución con una concentración molar baja (1/1) se compone principalmente de monómeros ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ) y dímeros ( $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ ), mientras que una disolución con una relación molar alta (3.3/1) tiene una mayor proporción de especies poliméricas. El valor del pH de la disolución depende de su relación molar  $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}$ . A valores de pH inferiores a 10, la solución comienza a gelificar. Para evitar éste fenómeno, lo que se suele hacer es controlar la relación  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  y elevar el valor del pH mediante la adición de álcalis, que

normalmente es en forma de NaOH. El resultado se conoce como "waterglass" ( $x\text{SiO}_3 \cdot y\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ).

Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$  para diferentes disoluciones de waterglass se muestran en la **Fig. 2.2-3**, en donde se reproduce el efecto del ratio  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  en la cantidad de silicato de sodio consumido y su grado de polimerización (Criado et al., 2008, 2007). Criado et al., estudiaron este efecto con una concentración constante en todos los sistemas (8% de  $\text{Na}_2\text{O}$ ), aunque las relaciones  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  diferían notablemente (0.19, 0.69 y 1.17 para W15, W50 y W84, respectivamente). Como se puede apreciar en la **Fig. 2.2-3**, el espectro de la disolución de waterglass con un 15% tan sólo posee un pico situado en torno a -70.7 ppm, asociado con la presencia de unidades  $Q_0$  (monómeros). El espectro de la disolución de W50 presenta tres señales características: uno más intenso en torno a -71 ppm y los otros dos aproximadamente a -78.6 y -80.7 ppm. Estas señales pueden ser respectivamente asignados a unidades  $Q_0$ ,  $Q_1$  (dímeros) y  $Q_{2cy-3}$  (trímero cíclico). Las seis señales observadas en el espectro correspondiente a la disolución de W84, aparecen en las posiciones -70.8, -78.4, -81.0, -86.3, -88.6 y -94.3 ppm, siendo indicativas de la mayor intensidad de polimerización del silicio en el tetraedro (Criado et al., 2008). Basándonos en la literatura sobre los silicatos de sodio, estas señales se atribuyen a la presencia de monómeros, dímeros, trímeros lineales y tetrámeros cíclicos puente (ver **Fig. 2.2-3**). Estos datos mostraron que un aumento de la concentración de iones de silicato en soluciones con concentraciones similares de  $\text{Na}_2\text{O}$  (8%) induce una mayor polimerización de la unidad silicato. El mayor o menos grado de polimerización tiene un triple efecto sobre la cinética de reacción y la naturaleza de los geles inicialmente formados (sobre todo en la formación de un gel N-A-S-H como resultado de la activación de cenizas volantes). La presencia de monómeros y en menor medida de dímeros (es decir, escasamente

polimerizado) acorta el tiempo necesario para que el gel comience a precipitar. Sin embargo, un aumento en la cantidad de sílice acelera la precipitación del gel siendo más inestable en estas condiciones. Por último, la presencia de trímeros cíclicos induce a la formación de geles inicialmente más estables pero que pueden llegar a retardar el progreso de la reacción. En consecuencia, el valor óptimo para la activación alcalina de aluminosilicatos está alrededor de 1 a 1.5 (Criado et al., 2008).

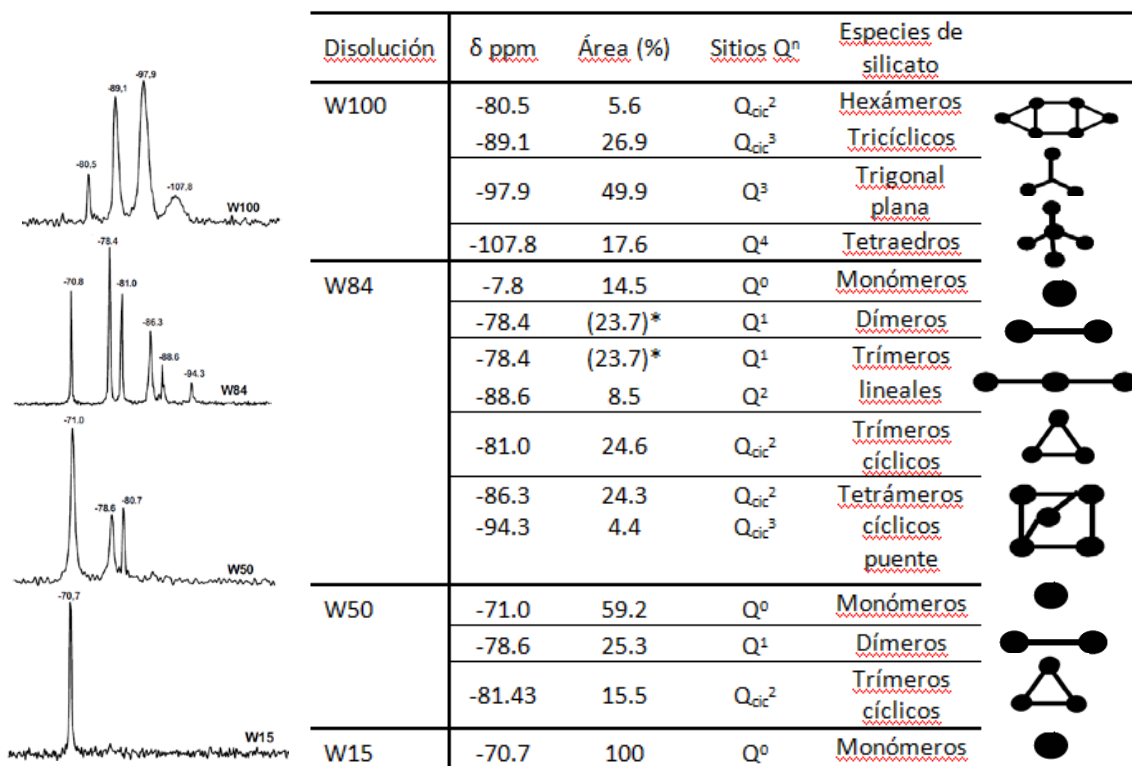


Fig. 2.2-3 Espectros de <sup>29</sup>Si NMR de las disoluciones activadoras y del silicato sódico con el que se preparan dichas disoluciones. Desplazamiento químico del <sup>29</sup>Si ( $\delta$ ) de los aniones silicato en estas disoluciones, identificadas según la bibliografía (Criado et al., 2008).



### 2.2.4 Otros activadores

Según Runzhang et al. (Runzhang et al., 1988), el yeso ( $\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) no debería ser considerado un agente activador puesto que el pH de su disolución es 10.6 y sólo es capaz de disolver una pequeña cantidad de sílice de la escoria. Sin embargo, si se adicionan hidróxidos se acelera la hidratación de la escoria debido a la formación de etringita disminuyendo la concentración de iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  en la fase líquida y favoreciendo que la disolución de la escoria prosiga. El yeso acelera las reacciones de hidratación de la escoria, disminuyendo su actividad en ausencia de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ya que el medio no es suficientemente básico.

El sulfato sódico también puede utilizarse como activador siempre y cuando se utilicen escorias básicas y finamente molidas. En este caso, la activación es un proceso lento debido a que una disolución saturada de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  tiene un pH bajo ( $\text{pH} \approx 7$ ), aunque puede acelerarse cuando se adicionan iones hidroxilo. Morteros de escorias activadas con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a los que se ha adicionado una pequeña cantidad de clínker de cemento Portland pueden alcanzar resistencias mecánicas de hasta 70 MPa. Sin embargo, estos cementos presentan poca resistencia a los ciclos hielo-deshielo (Wang and Scrivener, 1995; Wang et al., 1994).

Algunos trabajos demuestran que la mezcla de diferentes activadores alcalinos tiene efectos positivos sobre el desarrollo de resistencias mecánicas. De acuerdo a estos estudios, la combinación de waterglass con sulfato sódico y/o carbonato origina materiales con una buena relación de compromiso entre las resistencias mecánicas y el coste de producción. Las escorias activadas con una mezcla optimizada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2$  proporciona resistencias similares a las obtenidas con NaOH. Además, Collins y Sanjayan (Sanjayan, 1998) encontraron que cuando las escorias se activan con una mezcla de NaOH

y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  se obtienen buenas resistencias a primeras edades comparables a las de cemento Portland. En este caso la mezcla óptima, desde el punto de vista de las resistencias y de la trabajabilidad, es 5% NaOH y 4%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  con respecto a la masa de escoria, aunque esta mezcla puede presentar falso fraguado. Fernández y Puertas (Fernández-Jiménez and Puertas, 2003a) estudiaron el efecto de diferentes mezclas de waterglass,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y NaOH sobre la activación de escorias y concluyeron que la mezcla 80% waterglass + 20%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  es la mezcla más apropiada para obtener pastas con buena trabajabilidad sin disminuir sus resistencias mecánicas. Estas autoras explican que el elevado pH de la mezcla favorece la disolución inicial de la escoria, los iones silicato incrementan las resistencias y los iones carbonato actúan como reguladores de fraguado.

Además, existen fuentes alternativas de activadores que pueden proporcionar ventajas en términos precio y/o huella ambiental. Živica et al., (Rouseková et al., 1997; Živica, 2006, 2004) han empleado humo de sílice modificado químicamente combinado con NaOH como un activador alcalino en la producción de materiales activados alcalinamente con altos rendimientos, en donde se podía identificar una estructura mucho más densa del gel y que además poseían unas elevadas resistencias mecánicas mejores en comparación a cuando se empleaba un silicato sódico comercial. Bernal et al., (Bernal et al., 2011b) también identificaron mejores resistencias mecánicas cuando se empleaban sistemas escorias/metacaolin activadas alcalinamente con humo de sílice modificado químicamente. Otras fuentes alternativas de silicio tales como cenizas de cáscara de arroz (Bernal et al., 2011b) y nano sílice (Rodríguez et al., 2013) también han sido evaluadas como fuentes de sílice de sustitución en estos activadores alternativos.

---

## 2.3 Reutilización de residuos vítreos en el sector de la construcción

---

### 2.3.1 Problemática ambiental de los residuos vítreos

---

El reciclado de los residuos vítreos plantea un problema importante a nivel mundial. El vidrio es el único material inerte que puede ser reciclado de muchas formas sin ningún cambio en sus propiedades químicas. En las últimas décadas se ha incrementado en todo el mundo la cantidad de residuos urbanos e industriales (Ecovidrio, 2015). A modo de ejemplo, una ciudad de 1 millón de habitantes genera aproximadamente 400 000 toneladas anuales de residuos urbanos. A finales del siglo XX, los residuos urbanos se trataban en su gran mayoría en plantas de combustión. Sin embargo, ésta tecnología iba acompañada de serios problemas medioambientales, asociados principalmente a la emisión a la atmósfera de gases (dioxinas) y partículas tóxicas. Esta situación hizo que se implantaran, en los países más desarrollados, políticas de gestión y separación de residuos, por lo que se ha ido dando una gran importancia al reciclado y valorización de todo tipo de residuos o subproductos industriales, ya que ello redundará en una mejora y protección del medioambiente.

La recolección y gestión de residuos de vidrio es una política medioambiental con una implantación cada vez mayor en los países desarrollados. Por ejemplo, en Estados Unidos se generan anualmente 12.5 millones de toneladas de residuos vítreos, de los cuales solo se recicla el 20%. Según datos de la Unión Europea, los ciudadanos europeos depositaron para su recuperación más de 8 millones de toneladas en envases de vidrio. En España, durante el año 2013 se depositaron en los contenedores de vidrio ubicados en las calles así como lo recogido mediante canales diferentes a la recogida municipal, un total de

849,728 toneladas de envases de vidrio, lo que se traduce aproximadamente en un índice de 18.3 kilogramos de residuos de envases de vidrio reciclado por habitante (Ecovidrio, 2015). Este dato es positivo si tenemos en cuenta el descenso del consumo de envases de vidrio durante los últimos años.

Los vidrios son materiales que se pueden presentar en numerosas formas (como envases o recipientes, vidrios de ventanas, vidrio plano, con o sin color, con recubrimientos cerámicos o metálicos, etc), teniendo en todos los casos una vida limitada y necesitando ser reutilizados y/o reciclados. El material vítreo reciclable debe cumplir de ciertos requisitos para poder ser reutilizado en la fabricación de nuevos artículos de vidrio, por lo que, aunque se tiende a recolectar y clasificar los residuos vítreos urbanos e industriales según su tipo, lo cierto es que estos residuos contienen una mezcla de vidrios con diversas composiciones químicas, lo que dificulta su reutilización en los procesos tecnológicos convencionales. Es por ello que, entre un 10-30% de residuos vítreos no pueden reciclarse en este proceso y se deben buscar alternativas de reutilización. Según datos de la Unión Europea, entre un 6-30% de los residuos vítreos se encuentran en el tipo de residuos difícilmente reutilizables.

### **2.3.2 El empleo de residuos de vidrio en la producción de cemento y hormigón**

---

Durante la década de los sesenta se realizaron muchos estudios en donde se pretendía emplear los residuos de vidrio triturados como áridos para el hormigón (Johnston, 1974; Pike et al., 1960; Schmidt and Saia, 1963). En los últimos 10 años, el uso del vidrio en forma de agregados en el hormigón, de nuevo ha sido objeto de investigación debido a los altos costes de eliminación

de residuos vítreos y a las regulaciones ambientales (Bazant et al., 2000; Byars et al., 2004; Chen et al., 2006; Meyer and Baxter, 1999; Meyer et al., 1996; Pollery et al., 1998; Topcu and Canbaz, 2004).

Numerosos autores llevaron a cabo estudios muy extensos sobre el empleo de este residuo como árido para el hormigón, investigando las propiedades de este material cementante cuando contenía diferentes residuos de vidrio.

Otros autores estudiaron el efecto del empleo del residuo vítreo como materia prima en la producción de cemento, ya que la composición química de los vidrios consiste principalmente en  $\text{SiO}_2$ , pudiendo ser adecuado como materia prima en la producción de cemento. Sin embargo, la principal preocupación es cómo los álcalis del vidrio pueden afectar a los minerales del clínker del cemento y cuanta cantidad de álcali se puede quedar dentro del clínker o afectar a las paredes del horno de cemento. Este efecto es dependiente de la cantidad de residuo vítreo que se emplee como materia prima. Si se controla que dicho porcentaje sea bajo, los resultados pueden ser llegar a ser muy buenos.

Recientemente, diversos estudios han investigado las propiedades puzolánicas de estos residuos de vidrio y su uso como reemplazante del cemento en la producción del hormigón (Shi and Zheng, 2007). La reutilización de estos residuos de vidrio en la producción de cemento y hormigón tiene numerosos beneficios:

- ✓ La conservación del medio ambiente por el ahorro de una gran cantidad de materias primas por cada año.
- ✓ Prolonga la vida de nuestros vertederos, ayudando a conservar el impacto medioambiental.

- ✓ Se ahorra una cantidad significativa de energía y reduce las emisiones de gases de efecto invernadero, tales como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  y otros contaminantes emitidos a la atmósfera en el proceso de fabricación del clínker cuando el polvo de vidrio molido es utilizado como reemplazo de cemento.
- ✓ Aumenta la conciencia pública sobre el problema de los residuos y los beneficios del reciclaje.

### 2.3.3 ¿Posible uso como activador alcalino?

---

Hasta la fecha, ningún autor ha empleado estos residuos de vidrio con el objetivo de preparar disoluciones activadoras en la activación de aluminosilicatos para dar lugar a lo que se conoce como activación alcalina o geopolímeros. Basándonos principalmente en su composición química, formada por  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaO}$ , una posibilidad de obtener disoluciones alternativas que puedan sustituir parcial o totalmente las disoluciones tradicionales es aquellas que procedan tras la reutilización de estos residuos vítreos urbanos e industriales tras un tratamiento químico con disoluciones básicas para la obtención del  $\text{SiO}_2$  presente en el residuo vítreo (ver Capítulo 5) (Puertas et al., 2012; Torres-Carrasco et al., 2014, 2012). De ésta forma, además, se gestiona una salida alternativa al reciclado de estos materiales vítreos, sobre todo a aquellos que no son reutilizados nuevamente en la producción de nuevos envases de vidrio, minimizando de esta forma, la problemática ambiental que pueda conllevar que estos residuos terminen en vertederos.

Como ya se ha expuesto en el apartado **2.2** de éste capítulo, las disoluciones más empleadas en la activación de los cementos alcalinos son el NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y los silicatos sódicos o también conocidos como waterglass. Éste último, (ver apartado **2.2.3**) induce un comportamiento mecánico resistente y durable muy bueno en este tipo de materiales debido principalmente al silicio que aporta la propia disolución. Sin embargo, el silicato sódico presenta problemas medioambientales de cierta importancia que no podemos pasar por alto. Si realmente lo que se quiere conseguir son materiales de construcción que sean limpios con el medioambiente y que además presenten mejores propiedades que las del cemento Portland, debemos seguir trabajando en ello, ya que aún no se ha conseguido minimizar todo lo deseable estas emisiones de  $\text{CO}_2$  a la atmósfera cuando se fabrican o preparan los geopolímeros.

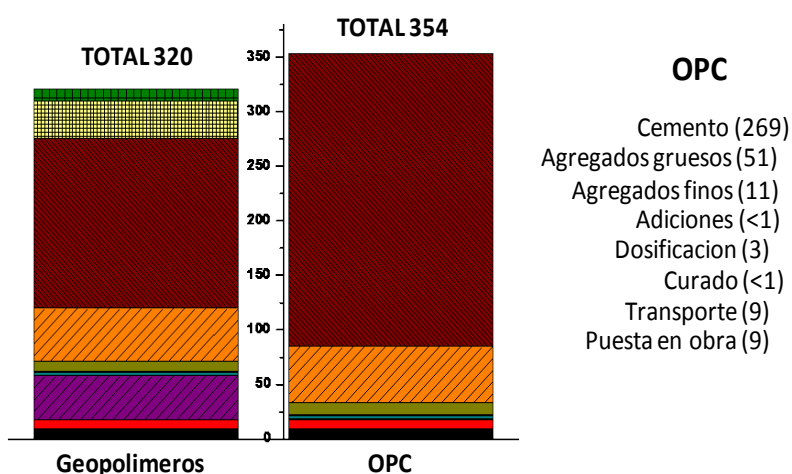
A modo de ejemplo, en la **Fig. 2.3-1** se puede observar un resumen comparativo de las emisiones de  $\text{CO}_2$  en los procesos de producción de un hormigón de OPC y de hormigones basados en geopolímeros. Para la producción de  $1 \text{ m}^3$  de hormigón comercial Portland se emite a la atmósfera  $354 \text{ kg}$  de  $\text{CO}_2$  frente a los  $320 \text{ kg}$  de  $\text{CO}_2/\text{m}^3$  emitido en la producción de un hormigón de geopolímero. Este valor es ligeramente inferior (aproximadamente 9.6%). En la producción de un hormigón OPC donde mayor emisiones de  $\text{CO}_2$  se produce a la atmósfera es en lo que se refiere a la parte de producción del cemento, emitiéndose  $269 \text{ kg}$  de  $\text{CO}_2/\text{m}^3$  (siendo el 76% del proceso total de la producción), mientras que en la preparación de un hormigón basado en geopolímeros, el empleo de cenizas volantes o escorias como principal materia prima en su preparación tan sólo provoca la emisión de  $11 \text{ kg}$  de  $\text{CO}_2/\text{m}^3$  a la atmósfera (siendo el 3.4% del total de emisiones en dicho proceso). Sin embargo, como se puede observar en la **Fig. 2.3-1**, el principal problema asociado a los geopolímeros es el empleo de los silicatos sódicos como disoluciones activadoras, los cuales, como ya se ha descrito en el apartado **2.2.3**,

llevan asociados un proceso altamente contaminante en su producción. Concretamente, el empleo de estas disoluciones provoca la emisión de 156 kg de CO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> de hormigón (prácticamente el 48.7 % de las emisiones totales en la producción de este tipo de materiales alternativos).

### Geopolimeros

- Cenizas, escorias (11)
- HIDRÓXIDOS SÓDICOS (34)**
- SILICATOS SÓDICOS (156)**
- Agregados gruesos (49)
- Agregados finos (9)
- Adiciones (<1)
- Dosificación (3)
- Curado (40)
- Transporte (9)
- Puesta en obra (9)

### Emisiones (kg CO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>)



### OPC

- Cemento (269)
- Agregados gruesos (51)
- Agregados finos (11)
- Adiciones (<1)
- Dosificación (3)
- Curado (<1)
- Transporte (9)
- Puesta en obra (9)

Fig. 2.3-1 Resumen comparativo de las emisiones de CO<sub>2</sub> en la producción de hormigón con cemento Portland y hormigones basados en geopolimeros (Turner and Collins, 2013)

Con estos datos, queda demostrada la necesidad de buscar disoluciones alternativas al silicato sódico comercial (waterglass) con el fin de producir un material mediante una química limpia y más libre, en la medida de lo posible, de lo que a emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera se refiere. Si se consigue emplear una disolución alternativa a la del silicato sódico pero que pueda tener las mismas características que ella, se podrían conseguir hormigones activados alcalinamente de escorias y cenizas volantes aproximadamente con un 50%



menos de emisiones de  $\text{CO}_2$  a la atmósfera. Llegado a este punto, si estaríamos hablando de un proceso que conlleva una química mucho más limpia en la preparación de materiales alternativos al cemento Portland, concretamente un 53% de emisiones de  $\text{CO}_2$  a la atmósfera frente al 9.6% que actualmente se está consiguiendo.

## 2.4 Componentes cementantes en la activación alcalina

---

En ésta sección se discutirán los componentes cementantes que se emplean comúnmente en los cementos y hormigones activados alcalinamente. Las materias primas más utilizadas para la investigación de los cementos alcalinos son las escorias de alto horno (componentes ricos en calcio), las cenizas volantes procedentes de la combustión de carbón (pobres en calcio) y arcillas quemadas (en su mayoría metacaolin). En la **Fig. 2.4-1** se muestran los diagramas ternarios  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  en donde se puede apreciar la composición química típica que presentan cada uno de estos materiales.

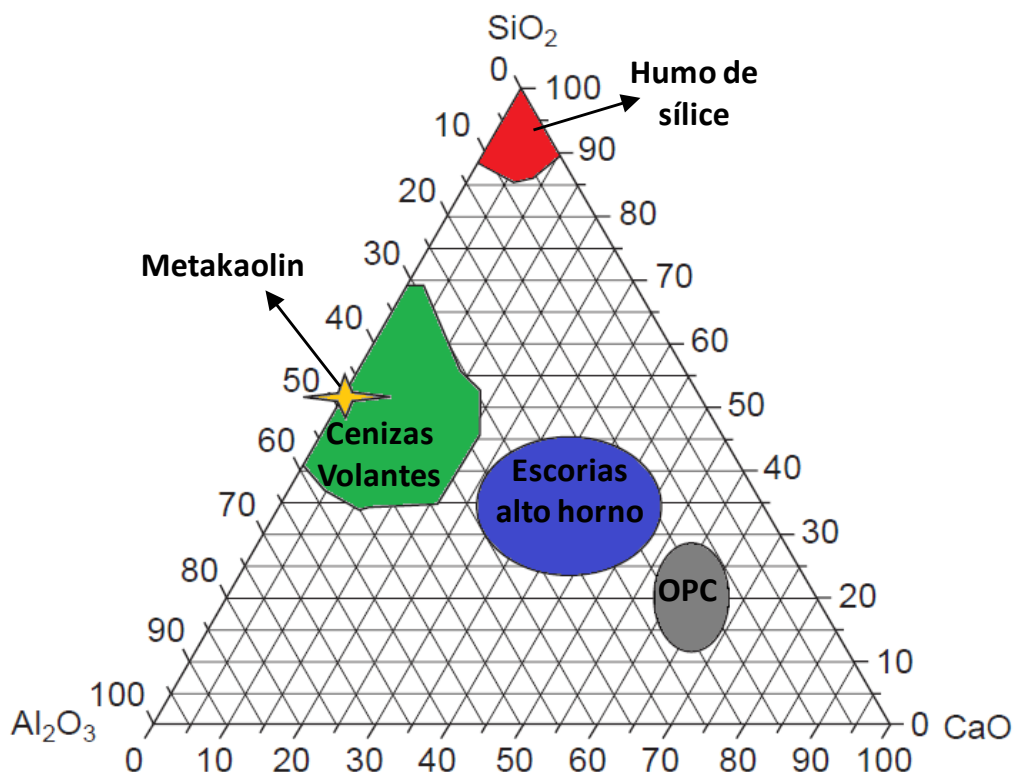


Fig. 2.4-1 Diagrama ternario  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Las principales características de cada uno de ellos se describen a continuación.

### 2.4.1 Materiales activados alcalinamente con altos contenidos en Ca: escorias vítreas de alto horno

Durante más de un siglo, se ha llevado a cabo el desarrollo y la evaluación de los materiales cementantes ricos en calcio como es el caso de los subproductos industriales, tales como las escorias de alto horno (Shi et al., 2011; Van Deventer et al., 2012). Sin embargo, un aumento del interés en la compresión

de la microestructura de estos materiales cementantes ha surgido en los últimos años, lo que ha impulsado la necesidad de adquirir métodos científicos para optimizar las condiciones de activación que le proporcionen a estos aglutinantes fuerza y estabilidad a partir de una de un determinado material de partida. Por consiguiente, un material activado alcalinamente de alto rendimiento, con un logro de trabajabilidad aceptable y un impacto ambiental bajo (Deventer et al., 2010; Van Deventer et al., 2012).

Los aspectos químicos básicos de los aglutinantes basados en escorias de alto horno activadas alcalinamente se han discutido en detalle en numerosos estudios de la comunidad científica (Juenger et al., 2011; Krivenko, 2002; Li et al., 2010; Puertas, 1995; Richardson, 1999; Shi and Quian, 2000; Talling and Krivenko, 1997; Wang, 1991; Wang et al., 1995; Yang, 1996). La estructura de los geles formados a través de la activación de la escoria es fuertemente dependiente de diversos factores químicos que controlan el mecanismo de reacción, y por consiguiente, también el desarrollo de la resistencias y de la durabilidad. Estos factores se pueden clasificar en dos categorías: aquellos asociados con las características de las materias primas, y aquellos asociados con el activador empleado. Estos dos tipos de factores se abordarán en detalle en las siguientes secciones.

### 2.4.1.1 Escorias vítreas de alto horno: producción y características

En la producción de hierro, los minerales de hierro y los fundentes (calizas y/o dolomitas) se cargan en un alto horno junto con el coque como combustible. La **Fig. 2.4-2** muestra un ejemplo de un alto horno. El mineral de hierro empleado suele ser la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) o magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y el contenido de

hierro varía entre un 50 y 70%. Este mineral rico en hierro se puede cargar directamente en un alto horno sin ningún otro tratamiento. El mineral de hierro que contiene bajos contenidos en hierro debe ser procesado para aumentar su contenido. Una vez que estos materiales se cargan en la parte superior del horno, descienden a la parte inferior del horno mientras sufren numerosas reacciones químicas y físicas.

El coque desciende hasta el fondo del horno hasta el nivel donde el aire precalentado entra en el horno. El aire caliente reacciona con el coque para producir monóxido de carbono, que posteriormente reduce los óxidos de hierro en el mineral de hierro puro y produce dióxido de carbono, el cual se escapa fuera del horno por la parte superior. La piedra caliza desciende en el alto horno y se descompone en óxido de calcio y dióxido de carbono. El CaO se convierte en el horno para producir la escoria y se elimina el azufre y otras impurezas. Además, la escoria se puede formar a partir de restos de sílice ( $\text{SiO}_2$ ), alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), magnesia ( $\text{MgO}$ ) o cal ( $\text{CaO}$ ) que entran con el mineral de hierro o el coque. La escoria fundida aparece sobre el arrabio en la parte inferior, ya que tiene una densidad menor. Su temperatura es cercana a la del arrabio fundido, que oscila entre 1400 y 1600 °C. La escoria sube a la superficie y es extraída de vez en cuando. Cuanto mayor sea la relación de  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  de la escoria más efectiva será la desulfuración. Los operadores del alto horno pueden mezclar diferentes tipos de piedra caliza para producir una química deseada en la escoria y obtener propiedades óptimas de dicha escoria, tales como un punto de fusión bajo y una alta fluidez.

El enfriamiento de la escoria desde los 1400°C hasta temperatura ambiente es un proceso muy importante a tener en cuenta, ya que tiene una importancia decisiva en las propiedades físicas y químicas, y en la naturaleza y

comportamiento de las escorias. El enfriamiento al aire origina escorias muy cristalinas y sin propiedades hidráulicas.

El proceso de enfriamiento forzado con aire o templado con agua constituye la llamada granulación de la escoria, por dar lugar a un material granular de aspecto arenoso y forma angulosa. Por granulación selectiva se ajusta el contenido de vidrio de las escorias, así como su densidad y, en general, sus características de calidad para diferentes empleos. La granulación también se puede realizar con aire frío, o con aire y agua.

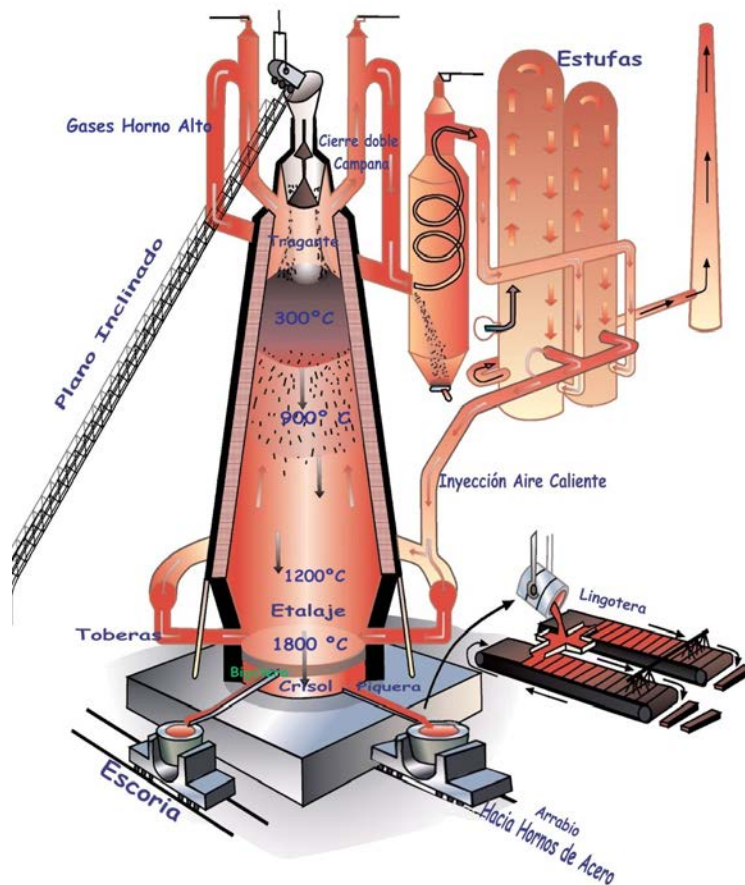


Fig. 2.4-2 Reproducción esquemática de la producción de una escoria de alto horno

Existe además otro procedimiento para tratar la escoria a la salida del horno alto, la peletización. En este caso la escoria se enfría rápidamente con vapor de agua a presión, posteriormente se le hace pasar a través de un tambor circular, al final del cual se expulsa la escoria al aire con tiempo suficiente para provocar la peletización mediante tensiones superficiales, formándose un material esférico y muy vítreo (Palacios, 2006).

La composición de la escoria de alto horno varía con el tipo de hierro producido y con el tipo de mineral empleado, pudiéndose representar en un diagrama cuaternario  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ . Para conseguir una producción coherente de hierro, la cantidad de materia prima tiene que ser controlada cuidadosamente, por lo que el rango de las composiciones químicas de la escoria dependerá de los minerales empleados y del funcionamiento del horno, pudiendo variar dentro de un amplio intervalo. La **Tabla 2.4-1** muestra los análisis químicos de diferentes escorias de alto horno en varios países del mundo. Como se puede observar, estas escorias tienen un contenido en  $\text{SiO}_2$  y  $\text{CaO}$  muy similares, pero tienen diferencias obvias en cuanto al contenido en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{TiO}_2$ .

**Tabla 2.4-1** Composición química de escorias de alto horno de diferentes países en el mundo (% en masa)

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	S	$\text{TiO}_2$	MnO	Origen
35.04	13.91	0.29	39.43	6.13	0.34	0.39	0.44	0.42	0.43	Australia
35.3	9.9	0.6	34.7	14.6	0.3	0.4	1.0	0.5	-	Canada
36.23	9.76	1.99	39.4	10.5	-	-	-	0.7	-	China
36.0	9.0	1.3	41.0	8.0	-	-	1.1	0.9	0.85	Finlandia
35.4	12.9	0.3	41.8	6.8	0.26	0.38	1.0	1.65	0.42	Japón
35.0	13.5	2.3	36.5	7.5	-	-	0.6	2.0	1.25	Noruega
35.3	9.4	1.1	39.7	10.03	0.98	-	1.16	0.72	0.98	Suecia
34.9	7.12	1.02	42.87	10.30	0.24	0.50	1.16	0.39	-	USA
34.2	11.3	1.17	41.6	8.21	0.26	0.4	0.48	0.77	0.25	Reino Unido

En el año 1993, Puertas (Puertas, 1993) estudió la variación en la composición química de las escorias, en donde dependía del proceso siderúrgico aplicado y del tipo de acero refundido. Sin embargo, para un mismo acero, las composiciones químicas de las escorias de alto horno son bastantes similares. Los coeficientes de variación del  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  son inferiores al 2%. Para el  $\text{MgO}$  alcanza valores del 6.5% y para el  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  está alrededor del 20%.

La posición de las escorias de alto horno en el sistema ternario  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  está indicada en la **Fig. 2.4-3**. En este diagrama se pueden distinguir los productos ricos en cal, como los cementos portland y aluminosos, las escorias de alto horno (ya sean ácidas o básicas), las puzolanas, los basaltos y el humo de sílice.

Las escorias de alto horno ácidas son aquellas cuya relación  $\text{CaO/SiO}_2$  es inferior a 1 y se obtienen en procesos siderúrgicos de minerales pobres en Fe. En cuanto a su composición mineralógica, las escorias ácidas están constituidas por melilita y diópsido y las escorias básicas están formadas por minerales de tipo melilita y merwinita ( $\text{C}_3\text{MS}_2$ ) (Puertas, 1993).

Existen numerosos estudios realizados por diversos autores (Puertas, 1995, 1993) que han demostrado que las escorias de diferente origen y naturaleza pueden ser activadas alcalinamente para formar productos de hidratación de naturaleza adhesiva y cementante. Son las escorias molidas granuladas de alto horno aquellas que preferentemente suelen ser utilizadas para tal fin. Sin embargo, también pueden ser empleadas escorias de electrotermo-fosforosas y otras escorias metalúrgicas.

Una propiedad importante que tienen las escorias es la actividad hidráulica, la cual depende fundamentalmente de su estructura, estando íntimamente relacionada con la composición química de las mismas.

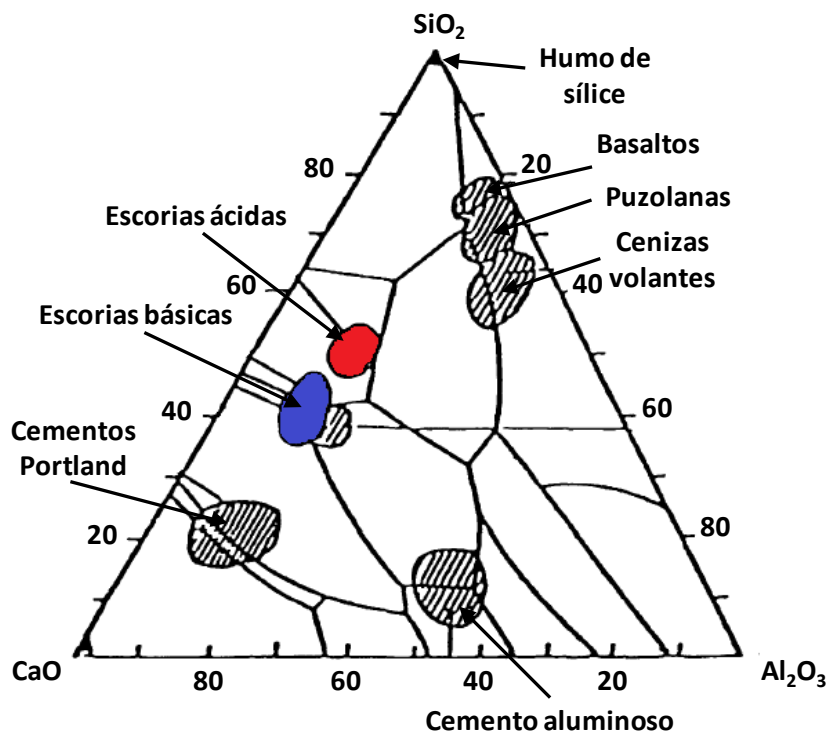


Fig. 2.4-3 Posiciones en el diagrama ternario  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  de las escorias vítreas de alto horno en función de su carácter ácido o básico (Puertas, 1993).

### 2.4.1.2 Activadores en los sistemas de escoria activada alcalinamente: efecto en la estructura y composición química del gel C-A-S-H

El desarrollo estructural de los sistemas activados alcalinamente basados en escorias de alto horno es un proceso de reacción muy heterogéneo que se rige principalmente por cuatro mecanismos: disolución de las partículas vítreas precursoras, la nucleación y crecimiento de las fases sólidas iniciales, interacciones y enlaces mecánicos en los límites de las fases formadas, y reacciones en curso a través de equilibrios químicos y de difusión de las

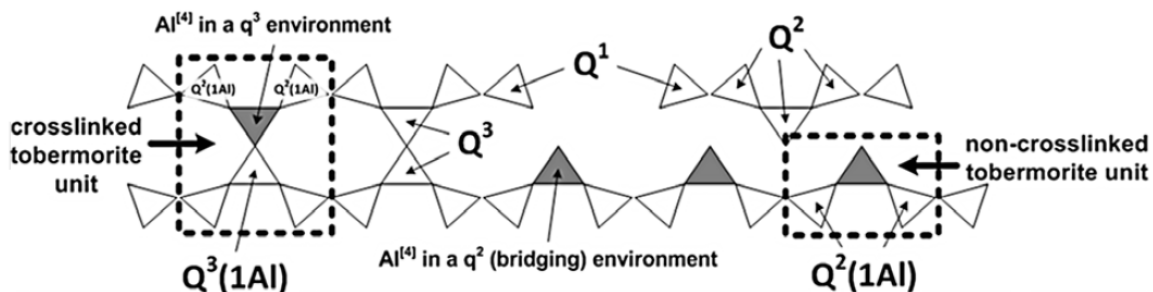


especies reactivas a través de los productos de reacción formados en tiempos avanzados de curado (Bernal et al., 2011a; Fernández-Jiménez et al., 1998; Puertas and Fernández-Jiménez, 1997).

Como ya se ha mencionado previamente, el principal producto generado en la activación de las escorias de alto horno es un gel aluminosilicato cálcico hidratado (C-A-S-H), similar al gel generado en la hidratación de un cemento Portland normal (gel C-(A)-S-H) pero con menores proporciones C/S, que generalmente oscilan entre 0.9-1.2 (Wang and Scrivener, 1995; Wang et al., 1995; Fernández-Jiménez et al., 2003, Puertas et al., 2011; Myers et al., 2013). Este producto de reacción va acompañado de la formación de productos secundarios tales como la hidrotalcita ( $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ ) (identificada en sistemas de escoria activada alcalinamente con altos contenidos en MgO) (Brough and Atkinson, 2002; Fernández-Jiménez and Puertas, 2003a; Haha et al., 2011) y zeolitas como por ejemplo la gismondina (formada en sistemas con escorias de alto horno con altos contenidos en  $Al_2O_3$  y bajo contenido en MgO (<5%)) (Bernal et al., 2010, 2011a; Zhang et al., 2008).

La estructura y composición del gel C-A-S-H formado tras la activación de la escoria es muy dependiente de la naturaleza del activador empleado. El producto formado tras el empleo de NaOH como activador presenta una mayor relación Ca/Si y una estructura más ordenada que el tipo de gel C-A-S-H formado cuando los activadores empleados son silicatos (Escalante-García et al., 2003; Fernández-Jiménez and Puertas, 2003b) como consecuencia de la mayor disponibilidad de las especies de silicato en la solución de poro en los sistemas activados con silicatos. Puertas et al. (Puertas et al., 2011) identificaron que los geles C-A-S-H obtenidos tras la activación con silicatos sódicos poseían una estructura comparable a la tobermorita (11 y 14Å). Myers et al. (Myers et al., 2013) desarrollaron un modelo estructural para describir

estos geles basados en las limitaciones inherentes a las estructuras reticuladas y no reticuladas de las diferentes unidades de tobermorita (ver **Fig. 2.4-4**), que permite el cálculo de la longitud de cadena, la relación Al/Si y el grado de reticulación para estas estructuras más complejas que no se pueden describir completamente mediante los modelos estándar de los geles C-S-H no reticulados de tobermoritas similares.



**Fig. 2.4-4** Modelo estructural de los geles C-A-S-H (Myers et al., 2013)

Estudios recientes (Ben Haha et al., 2011) también han revelado que es posible que algunos de los  $Ca^{2+}$  químicamente ligados al gel C-A-S-H se sustituyen por  $Na^+$ , dando lugar a la formación de un gel C-(N)-A-S-H de tipo interno cuando es activado con disoluciones de NaOH y silicatos sódicos. Además, los geles de tipo C-(N)-A-S-H se han observado en la zona de transición interfacial entre áridos silíceos y las escorias activadas alcalinamente con silicatos (Bernal et al., 2013b), con un bajo contenido Ca/Si.

A continuación vamos a explicar con más detenimiento el papel de cada uno de los tipos de activadores que se emplean en la activación de escorias de alto horno.

- Efecto de los distintos activadores en los principales productos de reacción de la escoria activada alcalinamente

El papel más crítico del activador alcalino en un material activado alcalinamente es el de acelerar la reacción para que tenga lugar en un plazo razonable para la producción de un material de ingeniería, lo cual se consigue mediante la generación de un pH elevado. La química de los activadores alcalinos comúnmente empleados en estos materiales se describió en el apartado **2.2** de este Capítulo. Los silicatos alcalinos e hidróxidos son los que generan valores de pH elevados, mientras que los carbonatos y sulfatos generan condiciones moderadamente alcalinas y generan hidróxido libre para el proceso de activación a través de reacciones que implican el calcio de la escoria.

En la primera parte del proceso de reacción (las primeras 24-48 horas), la cinética de la reacción de los sistemas activados a través de silicatos, carbonatos o hidróxidos se ha evaluado mediante calorimetrías isotermas, identificando que el comportamiento estructural ocurre en cinco etapas: inducción, pre-inducción, aceleración, desaceleración y finalización, provocando una curva de flujo de calor muy similar a lo obtenido para el cemento Portland convencional. Sin embargo, la duración y la intensidad de cada uno de los procesos de liberación de calor identificados durante las primeras horas en las muestras de escorias activadas alcalinamente dependen del tipo de activador empleado (Fernández-Jiménez, 2000).

Muchos estudios han investigado las características de la evolución del calor de los cementos de escorias activadas alcalinamente. Se ha acordado que las características de la escoria y la naturaleza y dosis de los activadores juegan un papel crítico en la determinación de las características de la evolución de calor de estos materiales. Diversos autores (Shi and Day, 1995) examinaron las curvas de evolución de calor de la escoria activada alcalinamente mediante el

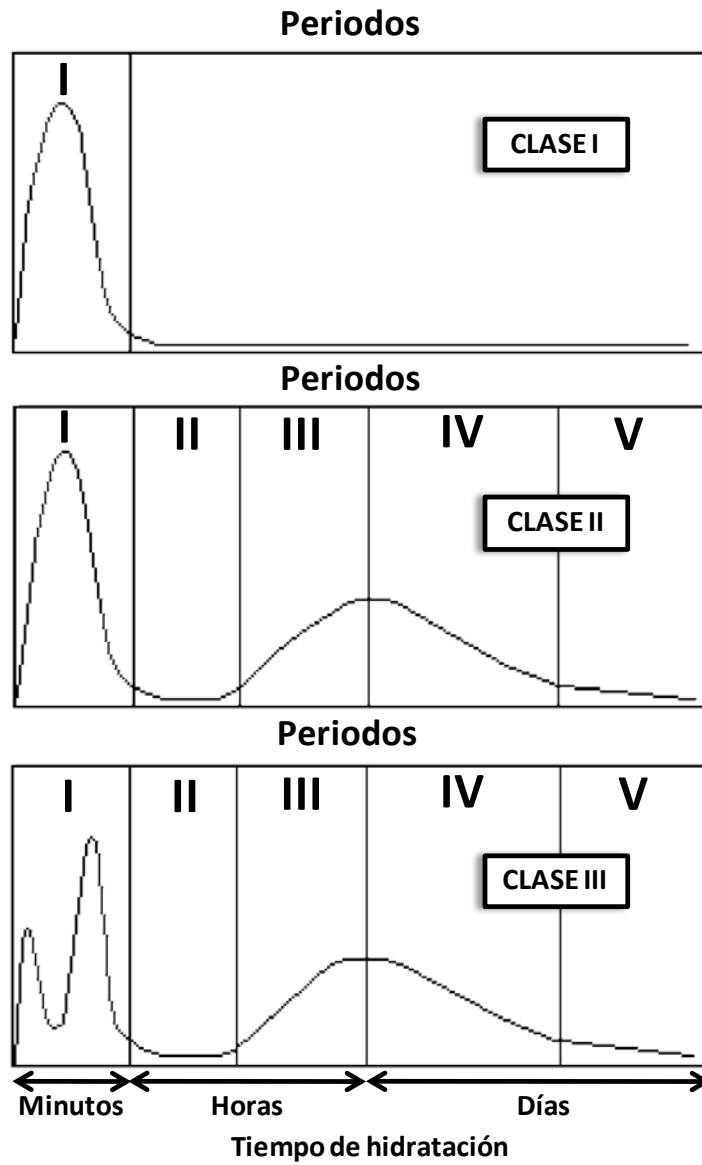
empleo de distintos activadores pertenecientes a los grupos 1, 2, 3 y 6 (ver apartado 3) y se dividieron las curvas en tres clases, tal y como se muestra en la **Fig. 2.4-5**.

Para la Clase I, el pico se produce durante los primeros minutos de reacción y ya no aparecen más señales. Esto es propio de mezclas de escoria de alto horno hidratadas con agua o disoluciones de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  con temperaturas en torno a 25 y 50°C (Shi and Day, 1995). En estos sistemas, la escoria no fragua ni endurece en el periodo estudiado. En la Clase II, tan sólo se observa un pico antes del periodo de inducción y posteriormente un pico de aceleración, teniendo un comportamiento muy parecido al de una pasta de cemento Portland. El pico inicial se atribuye a la disolución de las partículas de la escoria y el segundo pico es debido a la hidratación acelerada de la escoria. Este sería un ejemplo típico de lo que ocurre cuando la escoria es activada con disoluciones del tipo NaOH (Shi and Day, 1995). Sin embargo, la naturaleza, la dosificación del activador y la temperatura de la hidratación puede tener un efecto muy significativo sobre la posición y la magnitud de estos dos picos. Los activadores en esta clase tienen valores altos de pH. Cuando sus disoluciones se mezclan con las escorias, los  $\text{OH}^-$  presentes en la disolución rompen no sólo los enlaces Ca-O, sino también un número significativo de enlaces Si-O y Al-O.

Para la curva de la Clase III, dos picos, uno inicial y un pico inicial adicional comparece ante el periodo de inducción, dando lugar a la aparición de un pico de hidratación acelerada después del periodo de inducción. El pico inicial podría ser mayor o menor que el pico inicial adicional dependiendo de la naturaleza de los activadores y de la temperatura de hidratación. En esta clase, este tipo de hidratación se corresponde a cuando la escoria es hidratada con diferentes activadores del tipo  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  o NaF. El pico inicial se puede atribuir a la disolución de las partículas de escoria. Sin embargo, el pico

adicional se asigna a la reacción ente el  $\text{Ca}^{2+}$  disuelto procedente de la escoria y los aniones o grupos aniónicos de los activadores (Shi and Day, 1996, 1995). Esta reacción y los productos de reacción correspondientes juegan un papel importante en la determinación del tiempo de fraguado y la resistencia de las pastas de cemento (Fernández-Jiménez and Puertas, 2003a). La formación del gel C-S-H debido al calcio de la escoria y a los aniones de silicato procedente del activador se confirmó mediante resonancia magnética nuclear (RMN) (Brough and Atkinson, 2002).

Una combinación de dos o más activadores cambiará las características de desprendimiento de calor y la evolución de calor total de las pastas, dependiendo sobre todo de la naturaleza y cantidad empleada de cada activador. El uso de una alta cantidad de NaOH promueve y fortalece el pico de la hidratación acelerada, mientras que el uso de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  retarda y reduce el pico de la hidratación acelerada (Fernández-Jiménez and Puertas, 2003a). Los aditivos químicos también pueden afectar a la evolución de calor en las pastas de escorias activadas alcalinamente. Se ha demostrado que la adición de un superplastificante de un polímero vinílico retrasa dicha evolución mientras que un superplastificante base de poliacrilato acelera ligeramente la evolución del calor en las pastas activadas con silicatos sódicos o waterglass (Puertas et al., 2003b).



**Fig. 2.4-5** Cinéticas de las reacciones de activación de la escoria de alto horno en función del activador alcalino empleado (Shi et al., 2006).

La eficiencia del activador está fuertemente influenciada con el valor de pH, ya que esto controla la disolución inicial del precursor y las consiguientes reacciones de condensación (Runzhang et al., 1988). A valores de pH entre 3-11 la solubilidad de la escoria es baja, pero se incrementa considerablemente a pH muy ácidos ( $\text{pH} < 3$ ) y muy básicos ( $\text{pH} > 11$ ) (Puertas, 1995). Sin embargo, en medios ácidos los hidratos formados son inestables mientras que en medios básicos, se forman hidratos estables y de estructura compacta. Además, el efecto del pH en la activación de las escorias tiene una dependencia muy elevada del tipo de activador, debido a que la solubilidad del calcio disminuye a pH más altos mientras que la sílice y alúmina aumentan sus solubilidades. Aunque las disoluciones activadoras de NaOH tienen un valor de pH mayor que las disoluciones de silicato sódico en concentraciones de álcalis similares, cantidades comparables de escoria que reaccionan en presencia de cada uno de los tipos de activadores, provoca que los silicatos desarrollen una mayor resistencia mecánica que en los sistemas activados con NaOH (Ben Haha et al., 2011; Duran Atiş et al., 2009; Fernández-Jiménez et al., 1999; Wang et al., 1994). Esto es una consecuencia de una fuente adicional de silicato en dichos sistemas que reaccionan con los cationes  $\text{Ca}^{2+}$  procedentes de la escoria disuelta, formando productos de reacción densos (gel C-S-H) (Fernández-Jiménez and Puertas, 2003b). Por lo tanto, la selección del activador alcalino más apropiado debe incluir la consideración de la solubilidad de las especies de calcio en el pH de la solución de poros en la pasta fresca, así como las interacciones que implican los iones suministrados por el activador, el cual puede promover la formación de productos de reacción específicos.

El desarrollo de la resistencia mecánica de los sistemas de escoria activada con silicato sódico depende del módulo de la disolución activadora (relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ , ver apartado 2.2.3.3) y de la naturaleza de la escoria empleada (Fig. 2.4-6) (Wang et al., 1994). Sin embargo, en los aglutinantes obtenidos

tras la activación de la escoria con NaOH y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, la dosificación del activador parece tener menos influencia en la cinética de la reacción en comparación con el empleo de waterglass (Shi and Day, 1996). Palacios y Puertas (Palacios and Puertas, 2011) identificaron que el tiempo de amasado tiene un efecto notable en el desarrollo de la resistencia mecánica de estos sistemas activados con silicatos sódicos, en donde a tiempos más largos de amasado (hasta 30 minutos) puede conducir a la mejora de las resistencias hasta en un 11%, así como la reducción de la permeabilidad del sistema debido a la reducción del volumen de poros pequeños.

Todos los autores coinciden en que el principal producto de reacción en las pastas de cemento de escoria activada alcalinamente es un silicato cálcico hidratado (C-A-S-H) probablemente cristalino, similar al formado en la hidratación del cemento Portland, pero con una relación Ca/Si menor. En ambos casos, el gel está constituido por cadenas de silicatos tetraédricamente coordinados. Estas cadenas se repiten periódicamente a intervalos de tres tetraedros (estructuras denominadas "dreierketten"), de manera que cada cadena está formada por  $(3n - 1)$  tetraedros. En cada intervalo, dos de los tetraedros están unidos a una lámina central de Ca-O, mientras que el tercer eslabón no está unido a la capa de Ca-O. En comparación con el cemento Portland, el silicato cálcico hidratado que se forma en las pastas de escoria activada alcalinamente está formado por cadenas más largas, con aluminio incorporado ocupando puentes tetraédricos e iones Na<sup>+</sup> fijados en su estructura compensando el balance de cargas creado al sustituir un Al<sup>3+</sup> por un Si<sup>4+</sup> (Fernández-Jiménez and Puertas, 2003b; Richardson, 2008; Taylor et al., 2007). Este aluminio tetraédrico es el principal eslabón de unión entre cadenas lineales para formar silicatos laminares (Fernández-Jiménez, 2000; Pardal et al., 2012; Puertas et al., 2004; Renaudin et al., 2009).



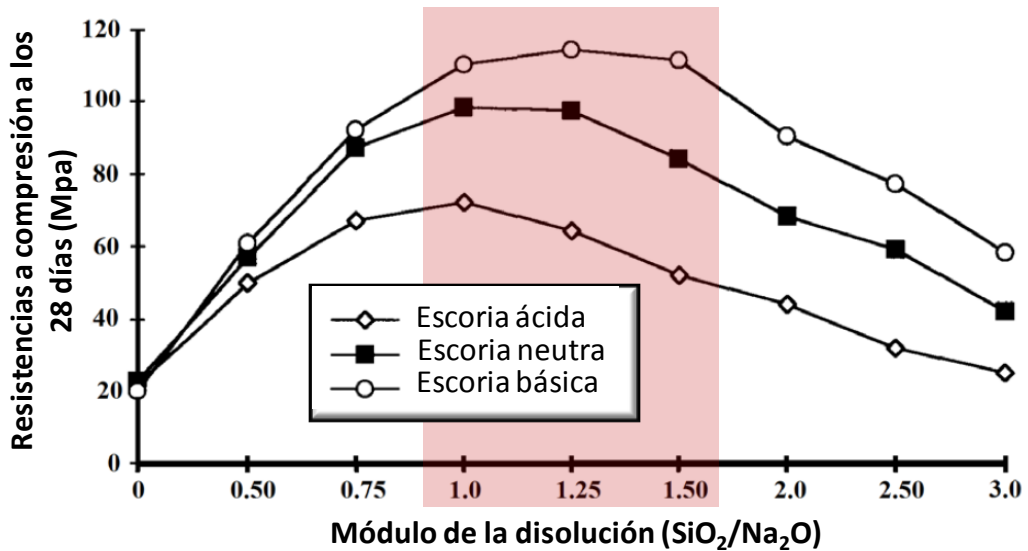


Fig. 2.4-6 Resistencias a compresión a los 28 días en morteros de escoria activada con silicato sódico, curados a 20°C en función del módulo de la disolución. Relación L/S = 0.41 y relación arena/escoria = 2.0 (Wang et al., 1994)

Cuando el activador empleado es NaOH, los geles formados tienden a tener un grado relativamente bajo de reticulación (crosslinking), aunque algunos autores (Fernández-Jiménez and Puertas, 2003b; Palacios and Puertas, 2006) pudieron identificar un bajo contenido de unidades  $Q^3$  en dicho gel. Este tipo de activador también nos condiciona la composición química del gel, ya que al no haber una fuente de silicio adicional, la relación del sistema (y por tanto del gel C-A-S-H del mismo)  $\text{Ca}/(\text{Si} + \text{Al})$  será mayor que en los sistemas en donde se emplee un silicato sódico como activador. No obstante, el gel C-A-S-H formado a través de la activación de la escoria con NaOH tiene un menor contenido en Ca que el de un sistema de cemento Portland hidratado, cuya relación  $\text{Ca}/\text{Si}$  es por lo general entre 1.5 y 2.0 (Richardson, 1999).

Sin embargo, desde el trabajo inicial de Purdon (Purdon, 1940), la activación con silicatos ha sido el método más extendido para la producción de materiales activados alcalinamente basados en escorias, debido fundamentalmente, a la versatilidad del método y al alto rendimiento de los aglutinantes producidos. Estos activadores se suelen incluir en la mezcla como una disolución aunque también se pueden incorporar en estado sólido, bien mezclado o integrado con la escoria (Wang et al., 1994). La adición del activador como un sólido puede provocar que las resistencias iniciales sean menores y más variables, como consecuencia de la disponibilidad más lenta de la alcalinidad durante el proceso de reacción (Wang et al., 1994; Yang and Song, 2009; Yang et al., 2009, 2008).

Es bien sabido que el principal producto de reacción en los sistemas activados de escoria con silicatos sódicos es la formación de un gel C-A-S-H (Bernal et al., 2013a; Puertas et al., 2011; Wang and Scrivener, 1995) poco cristalino cuya estructura está fuertemente influenciada por la química del tipo de escoria empleada y por la composición del activador (Haha et al., 2011). Los resultados obtenidos mediante  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$  NMR han demostrado que el uso de activadores de tipo silicato induce a la formación de un gel C-A-S-H con un contenido relativamente alto con unidades  $Q^2$  y  $Q^3$ , siendo una indicación de un alto grado de reticulación y una alta densificación del gel (Bernal et al., 2013a; Brough and Atkinson, 2002; Fernández-Jiménez and Puertas, 2003b; Palacios and Puertas, 2006). Otros autores observaron reducciones en la concentración de Al en las posiciones puente, junto con un incremento en las unidades de Si puente, con una disminución en la concentración del activador de silicato sódico.

Algunos investigadores (Song and Jennings, 1999; Wang and Scrivener, 1995) detectaron la presencia de hidrotalcita ( $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) en pastas de escoria activada alcalinamente con NaOH y waterglass, sin embargo, Puertas et

al. (Puertas et al., 2004) sólo han identificado hidrotalcita mediante DRX en pastas activadas con NaOH. Wang y Scrivener (Wang and Scrivener, 1995) indicaron que el producto de reacción alrededor del borde de la escoria que queda sin reaccionar tiene mayores contenidos en hidrotalcita que el resto de los productos de hidratación ("outer"). En este mismo sentido, otros autores han confirmado que la hidrotalcita se forma cuando se alcanzan elevados grados de reacción (Escalante-García et al., 2003; Song and Jennings, 1999).

#### **2.4.2 Materiales activados alcalinamente con bajos contenidos en Ca: cenizas volantes**

En la década de 1950 y principios de 1960, V.D. Glukhovsky descubrió que algunos materiales activados alcalinamente se podían conseguir mediante la activación alcalina de diversos materiales de aluminosilicatos, en particular minerales de arcilla, tales como la caolinita y el metacaolin, siendo éste último el que preferiblemente se emplea. Glukhovsky llamó a este tipo de ligantes como "cementos del suelo". Davidovits, sin embargo, propuso el nombre de geopolímero debido a que presentan una estructura polimérica (Davidovits, 1991, 1982). Krivenko (1997) los llamó "geocementos" ya que la formación y características de sus productos de hidratación son análogas a los de algunos minerales naturales.

Minerales de aluminosilicatos sintéticos, tales como las cenizas volantes de carbón, también se pueden emplear como materias primas para la polimerización. Recientemente, numerosas investigaciones y desarrollos se han centrado en las cenizas volantes debido a su bajo costo y a su gran disponibilidad (Duxson et al., 2007b). Sin embargo, la naturaleza de las cenizas

volantes, así como sus composiciones químicas y mineralógicas va a influir en el comportamiento final de los geopolímeros obtenidos. Al igual que ocurre en los sistemas de escorias activados alcalinamente, la influencia del activador es una variable muy a tener en cuenta. Por tanto, en ésta sección se van a abordar algunas propiedades y microestructuras de las cenizas activadas alcalinamente.

#### **2.4.2.1 Cenizas volantes: producción y características**

---

Las cenizas volantes son subproductos industriales de la producción de energía en las centrales eléctricas de carbón. Para retener las cenizas volantes del flujo de gases que sale de la cámara de combustión y evitar que sean emitidas a la atmósfera se emplean diversos sistemas de retención: filtros de tejidos especiales, colectores mecánicos (ciclones), depuradoras por vía húmeda y precipitadores electrostáticos, siendo éste último el que presenta mayor eficiencia, por lo general superior al 99.5% (Smith, 1987). Las cenizas volantes se recogen en las tolvas de los precipitadores electrostáticos, desde donde son transportados a lugares de almacenamiento, situados frecuentemente en balsas de decantación o en seco (ver **Fig. 2.4-7**).

El almacenamiento en seco tiene como ventaja principal que las propiedades físico-químicas de las cenizas permanezcan inalteradas, lo que constituye una reserva para su futura utilización. El almacenamiento en seco requiere de algunas medidas especiales para evitar los problemas asociados a la lixiviación de las cenizas volantes, es decir, la liberación de elementos metálicos al medio ambiente en general y en especial a la contaminación de aguas subterráneas.

Las cenizas volantes son polvos finos heterogéneos que constan principalmente de partículas vítreas redondeadas o esféricas de composiciones en  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaO}$ . La composición de las cenizas volantes depende del carbón empleado y también de las diversas sustancias inyectadas en la corriente de carbón para reducir los contaminantes gaseosos o para mejorar la eficiencia de los colectores de partículas. Cuando la piedra caliza y la dolomita se utilizan para la desulfuración de los gases de salida, se incrementarán los contenidos en  $\text{CaO}$  y  $\text{MgO}$  de las cenizas volantes. Los agentes de acondicionamiento tales como el trióxido de azufre, carbonato y bicarbonato de sodio, sulfato de sodio, fósforo, óxido de magnesio, agua, amoníaco y trietilamina se emplean a menudo para mejorar la eficiencia de la recolección.

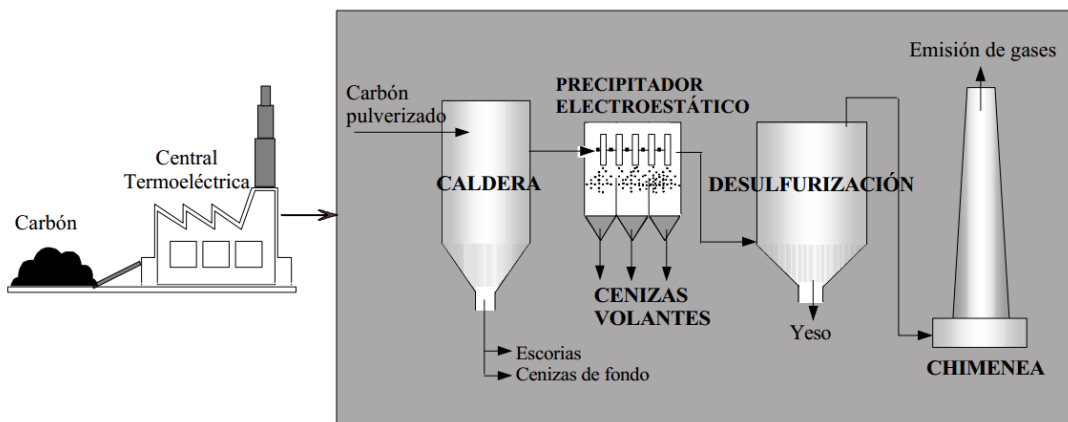


Fig. 2.4-7 Esquema de la producción de las cenizas volantes

De acuerdo con la norma ASTM C 618 (2003) existen dos clasificaciones de las cenizas volantes (ver **Tabla 2.4-2**): cenizas volantes de la clase F, cuyas composiciones son  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > 70\%$  ; y cenizas volantes de la clase C con composiciones de  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  comprendidas entre el

50-70%. Ambos tipos de cenizas volantes consisten principalmente en partículas esféricas muy parecidas tanto en tamaño y forma.

**Tabla 2.4-2** Especificaciones para las cenizas según la Norma ASTM C 618

Clasificación	Clase C	Clase F
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	> 50 %	> 70 %
CaO	> 10 %	< 10 %
$\text{SO}_3$	< 5.0 %	< 5.0 %
Álcalis disponibles con $\text{Na}_2\text{O}$	< 1.5 %	< 1.5 %
Pérdida a la incineración (LOI)	< 6.0 %, generalmente es < 1 %	< 6.0 %, generalmente es > 3 %
Humedad	< 3.0 %	< 3.0 %

Las cenizas volantes están constituidas principalmente por fases vítreas y en menor proporciones (entre el 5-50%) por compuesto cristalinos, tales como cuarzo (5-13%), mullita (8-14%), magnetita (3-10%), melilita, gelenita, sulfato de calcio, sulfatos alcalinos (Fernández-Jiménez and Palomo, 2003). La técnica de difracción de rayos X es muy útil en la identificación de estos componentes cristalizados en las cenizas volantes. Un amplio halo de difracción, que se atribuye a la fase vítrea, siempre aparece en los patrones de difracción de rayos X de las cenizas volantes. La posición del halo de difracción está relacionado con el contenido de cal en las cenizas volantes (Diamond, 1983; McCarthy et al., 1988).

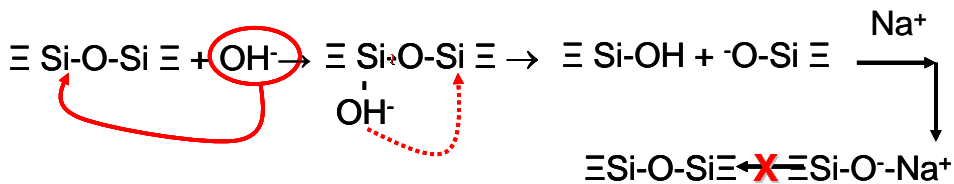
La mayoría de las partículas de cenizas volantes son esferas sólidas y otras son cenno-esferas huecas. La presencia de huecos internos en las partículas vítreas de las cenizas (producidos durante el enfriamiento) provoca grandes variaciones en la densidad de la partícula, así como una variación en su composición, debido principalmente a contenidos de hierro y de carbono. La densidad media de las cenizas volantes sin moler varía entre 1900-2800 kg/m<sup>3</sup>.

2.4.2.2 Mecanismos de reacción

La activación alcalina de materiales ricos en silicio y aluminio es menos entendida que la activación alcalina de las escorias de alto horno, ya que es una línea de investigación más reciente. Glukhovsky (Glukhovsky, 1994) propuso un mecanismo general para las reacciones de activación de estos materiales, que consta de tres etapas: a) etapa de destrucción-coagulación; b) la coagulación-condensación; c) condensación-cristalización.

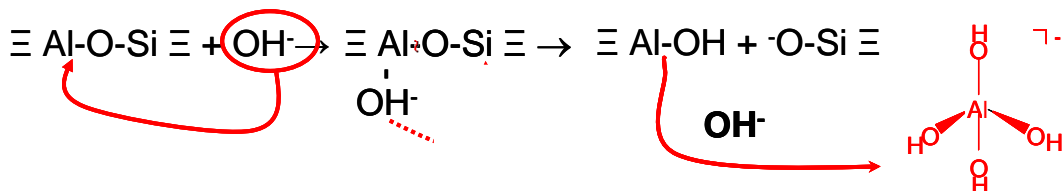
En la primera etapa (ver **Ecuación 2.4.1**), la reacción comienza cuando los iones OH<sup>-</sup> del activador alcalino rompen los enlaces Si-O-Si. Los iones redistribuyen su densidad electrónica alrededor de los átomos de silicio, lo que debilita los enlaces Si-O-Si haciéndolos más propensos a la ruptura. Estos ataques provocan la existencia de especies tales como silanoles (Si-OH) y silatos (Si-O<sup>-</sup>). La presencia del catión alcalino neutraliza la carga negativa resultante, mientras que la formación de enlaces (Si-O-Na<sup>+</sup>) dificulta la reversión a siloxanos (Si-O-Si).

Ecuación 2.4.1



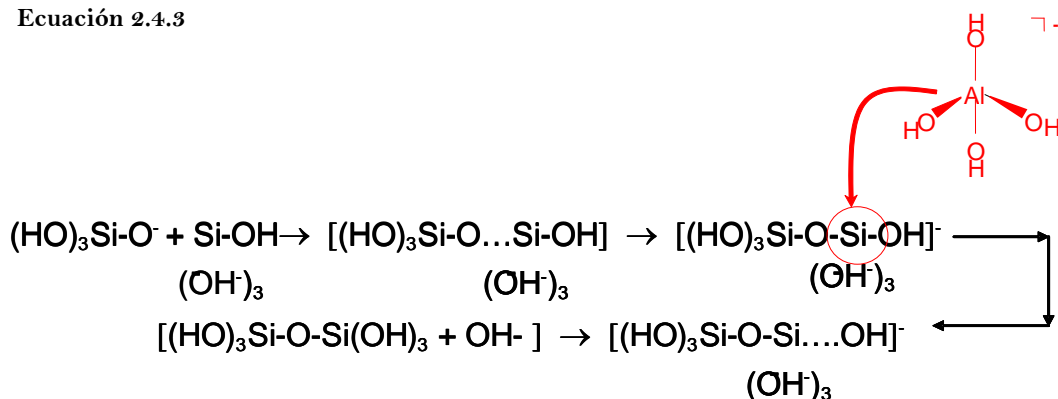
Los grupos OH<sup>-</sup> impactan sobre los enlaces Si-O-Al (ver **Ecuación 2.4.2**) de la misma manera: las especies disueltas de aluminio forman especies complejas, predominantemente Al(OH)<sup>-4</sup>.

Ecuación 2.4.2



En la segunda etapa, la coagulación-condensación, la acumulación de especies iónicas favorece el contacto entre los productos desglosados y comienza la policondensación, dando lugar a estructuras coaguladas. Los monómeros de sílice inter-reaccionan para formar dímeros (que forman enlaces Si-O-Si) que a su vez reaccionan con otros monómeros para construir polímeros (ver **Ecuación 2.4.3**). Esta etapa está catalizada por los iones OH<sup>-</sup>. Los grupos formados como resultado de la polimerización del ácido silícico comienzan a crecer en todas las direcciones, provocando la generación de coloides. Los aluminatos también participan en la polimerización, reemplazando isomórficamente los tetraedros de silicio. Mientras que el metal alcalino cataliza la reacción en la primera etapa, en la segunda actúa como un componente estructural.

Ecuación 2.4.3





Por último, en la tercera etapa, la condensación-cristalización, la presencia de partículas en la fase sólida inicial promueve la precipitación del producto de reacción. La composición de estos productos depende de la composición de la mineralogía y química de las materias primas, del activador alcalino utilizado y de las condiciones de curado.

Sin embargo, los mecanismos implicados en la activación alcalina de las cenizas volantes generalmente se ajustan a las etapas descritas anteriormente, pero pueden variar como se discute a continuación.

Palomo et al. (Palomo et al., 2005) propusieron un modelo para describir la activación alcalina de las cenizas volantes sobre la base de síntesis de zeolitas. Bajo este modelo, el proceso consta de dos etapas: a) la nucleación, con la disolución de los aluminatos presentes en la ceniza y la formación, a través de la polimerización, de especies iónicas complejas (una etapa altamente dependiente de los parámetros termodinámicos y cinéticos, que haría cubrir las dos primeras etapas propuestas por Glukhovsky; b) el crecimiento, cuando los núcleos alcanzan un tamaño crítico y el cristal comienza a crecer. Esta etapa es muy lenta debido a las condiciones experimentales. El resultado final de la activación alcalina de las cenizas volantes es una matriz amorfa con propiedades cementantes cuyo componente principal es un gel aluminosilicato conocido como gel N-A-S-H o "precursor zeolítico". Hipotéticamente, este gel podría eventualmente convertirse en una zeolita.

Este modelo fue revisado posteriormente por diferentes autores (Duxson et al., 2007a; Palomo et al., 2005; Shi et al., 2011). De acuerdo con el nuevo modelo, la formación del gel N-A-S-H incluiría una serie de etapas que pueden resumirse como sigue (ver **Fig. 2.4-8**). Cuando la fuente de aluminosilicato entra en contacto con la solución alcalina, se disuelve en varias especies, principalmente en monómeros de sílice y alúmina. Estos monómeros interactúan para formar

dímeros, que a su vez reaccionan con otros monómeros para formar trímeros, tetrameros y así sucesivamente. Cuando la solución alcanza la saturación de un gel de aluminosilicato, el gel N-A-S-H precipita. Este gel es inicialmente rico en Al (llamado gel 1, un producto intermedio de reacción metaestable) (Shi et al., 2011). Su formación puede ser explicada por el alto contenido de iones  $Al^{3+}$  en el medio alcalino en las primeras etapas de la reacción, ya que el aluminio reactivo se disuelve más rápidamente que el silicio porque los enlaces Al-O son más débiles que los enlaces Si-O. A medida que la reacción progresa, más grupos Si-O se disuelven procedentes de la fuente original del aluminosilicato, aumentando la concentración de silicio en el medio de reacción y su proporción en el medio del gel N-A-S-H (gel 2) (Shi et al., 2011).

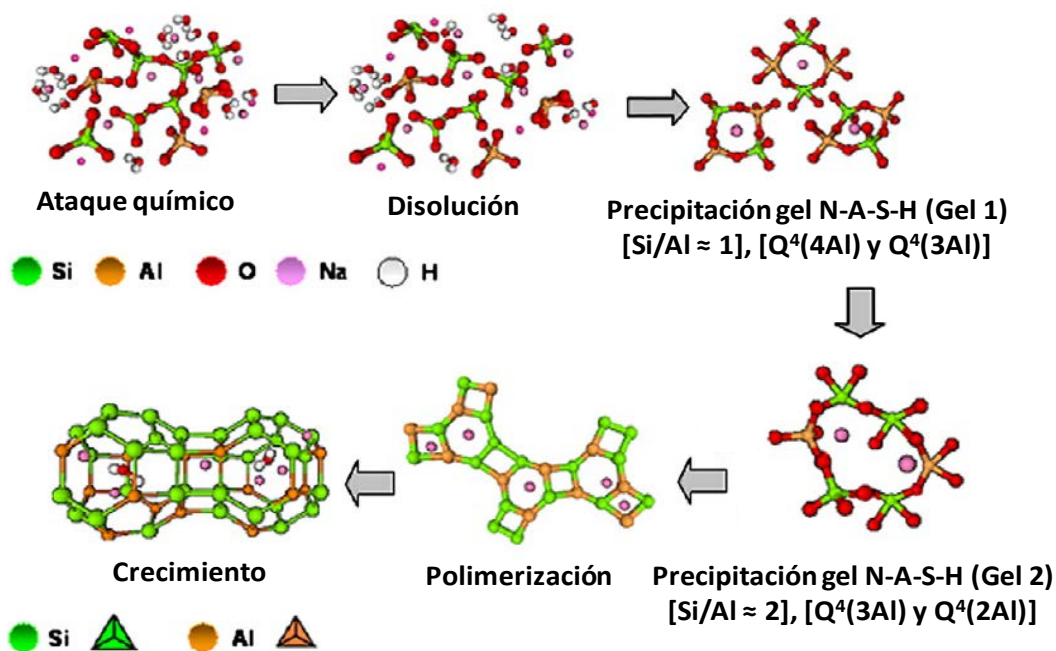


Fig. 2.4-8 Modelo descriptivo de la activación alcalina de aluminosilicatos (Shi et al., 2011)

Esta reorganización estructural determina la composición final del polímero, así como la microestructura de poros y distribución en el material, que son instrumentales en el desarrollo de muchas de las propiedades físicas del cemento resultante.

#### 2.4.2.3 Estructura y composición química del gel N-A-S-H: influencia del activador

El principal producto de reacción procedente de la activación alcalina de las cenizas volantes o del metacaolín es un gel, aluminosilicato alcalino amorfo (gel N-A-S-H) (García-Lodeiro et al., 2014) que contiene tetraedros de silicio y aluminio distribuidos al azar a lo largo de cadenas poliméricas que se entrecruzan formando una estructura tridimensional (Duxson et al., 2006; Fernández-Jiménez and Palomo, 2003). El entrecruzamiento de las cadenas proporciona unas cavidades adecuadas para acomodar cationes alcalinos y así compensar el déficit de carga que se genera al producirse la sustitución de un silicio (IV) por un aluminio (III). Además, existen grupos hidroxilo terminales en la superficie del gel, aunque su presencia sea insignificante en el contexto de la estructura del material (ver **Fig. 2.4-9**).

Los productos secundarios de reacción en este tipo de sistemas son zeolitas tales como la hidroxisodalita, zeolita tipo P, chabacita-sódica, zeolita Y y faujasita (Duxson et al., 2006; Fernández-Jiménez and Palomo, 2003; A Palomo et al., 1999).

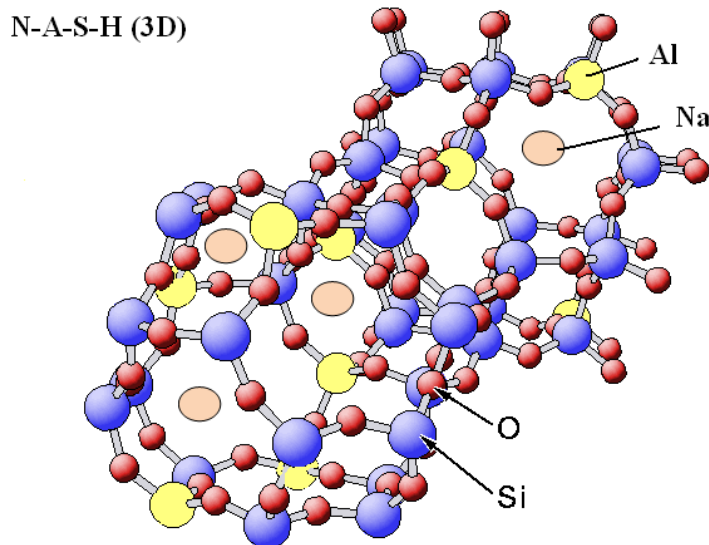


Fig. 2.4-9 Vista en proyección planta de la estructura tridimensional del gel N-A-S-H (García-Lodeiro et al., 2014)

Numerosos estudios llevados a cabo por otros investigadores demostraron que la temperatura de curado y el tipo de cinética de reacción, en función del activador empleado, son factores muy a tener en cuenta, ya que la naturaleza de los productos generados (gel N-A-S-H) puede ser diferente. Los tiempos de curado largos dan lugar a la formación de productos ricos en sílice, favoreciendo el desarrollo de las resistencias finales del material.

Por otro lado, la materia prima no es el único origen ni la razón de la formación del gel N-A-S-H como principal producto de reacción, sino que el activador alcalino empleado juega un papel importante. Por ejemplo, la sílice procedente del silicato sódico que se emplea normalmente como activador alcalino es altamente soluble y, por consiguiente, forma parte muy fácilmente del gel N-A-S-H. El grado de polimerización de este silicato sódico, el cual depende

directamente de su relación  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ , condiciona la estructura de los geles que precipitan en las diversas etapas de formación del gel N-A-S-H.

Criado et al. (Criado et al., 2008) estudiaron el efecto de diferentes grados de polimerización del activador (en proporciones de  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 0.17, 0.60$  y  $1.90$ ) en los productos de reacción intermedios generados durante la activación de las cenizas volantes. Observaron que este parámetro jugaba un papel fundamental en la cinética, la estructura y composición del gel inicial formado y que la adición de la sílice soluble afectaba a los intermedios de reacción pero no al producto final. Señalaron que la relación Si/Al no aumentaba indefinidamente en el gel N-A-S-H y encontraron que los valores óptimos eran en torno a 2, hacia el cual el sistema tiende independientemente de las condiciones iniciales, posiblemente por razones de estabilidad termodinámica. Además, propusieron que el efecto de una sílice altamente polimerizada en la formación del gel N-A-S-H podría afectar a la cinética de la reacción, provocando un retardo de la misma y la cristalización de zeolitas.

## 2.5 Propiedades de los cementos alcalinos en pastas, morteros y hormigones

Los cementos, morteros y hormigones activados alcalinamente presentan algunas ventajas con respecto al cemento Portland ordinario como las rápidas y mayores resistencias mecánicas, la elevada resistencia al ataque químico o los bajos calores de hidratación. Sin embargo, también presentan algunos problemas tecnológicos como los fraguados no controlados y la elevada retracción al secado, características que están siendo explicadas y corregidas y que requieren un mayor estudio en profundidad.

### 2.5.1 Resistencias mecánicas

---

Los hormigones de escorias y cenizas activadas presentan muy buenas prestaciones mecánicas. A modo de ejemplo, hormigones de escorias activadas alcalinamente con disoluciones de waterglass pueden alcanzar 68 MPa a un día de curado y 96 MPa a 3 días. Estas resistencias son difíciles de obtener a primeras edades en hormigones de cemento Portland. Además, con el tiempo dichas resistencias se incrementan y a los diez años de servicio pueden llegar a ser 100-200% superiores a las que desarrollaron a los 28 días de curado.

Fernández-Jiménez y Palomo (Fernández-Jiménez and Palomo, 2009) demostraron que los hormigones de cenizas activadas alcalinamente desarrollaron unas resistencias a compresión a edades iniciales muy elevadas en comparación con un hormigón Portland comercial, valores en donde a un día eran en torno a los 45 MPa. Otro hecho a destacar es que las resistencias siguen aumentando en el tiempo aunque de una forma más gradual. Cuando la disolución que se emplea contiene waterglass (sílice soluble procedente del silicato sódico utilizado) se obtiene una clara mejora en el desarrollo de dichas resistencias mecánicas.

### 2.5.2 Calor de hidratación

---

Los cementos de escorias activadas alcalinamente se caracterizan por bajos calores de hidratación (Puertas, 1995). Ello se justifica por la menor energía de hidratación de los metales alcalinos ( $K = 3.43 \cdot 10^8$ ,  $Na = 4.14 \cdot 10^8$  J/kg·ion) frente a la de los metales alcalinotérreos ( $Ca = 15.11 \cdot 10^8$  J/kg·ion). El calor de

hidratación de los cementos de escorias activadas alcalinamente suele ser entre 1/3 o 1/2 menor que el desarrollado por los cementos Portland. Esos bajos calores de hidratación permiten el empleo de esos cementos de escorias activadas para la fabricación de grandes obras en masa, como por ejemplo, presas.

### 2.5.3 Fraguado

Los tiempos de fraguado son diferentes en función del tipo de activador empleado en la activación de los aluminosilicatos ricos o pobres en calcio, en donde, el empleo de activadores del tipo silicato sódico o waterglass con módulos de  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  comprendidos entre 1.0-1.5 son los que presentan mejores prestaciones mecánicas. No obstante, estos cementos activados con el silicato sódico pueden empezar a fraguar a los 15 minutos de la hidratación, siendo esto uno de los principales problemas para su puesta en servicio (Wang and Scrivener, 1995). Esto se debe, principalmente a la formación de un gel C-S-H primario durante los primeros momentos de la reacción como consecuencia de la reacción entre los iones  $\text{Ca}^{2+}$  procedentes de la escoria y los iones silicato procedentes de la disolución de waterglass.

Se han investigado numerosas formas de evitar estos fraguados rápidos mediante la incorporación de aditivos químicos como reductores de agua o retardadores del fraguado, tales como los fosfatos. Sin embargo, no son útiles en cementos de escorias activadas de resistencias elevadas. Algunos estudios han demostrado que la cal apagada puede controlar los tiempos de fraguado cuando se emplea como activador silicato sódico con un módulo 2.85 (Douglas et al., 1992).

Sin embargo, estudios recientes (Palacios et al., 2008) demostraron que los granos de escoria inmediatamente después de entrar en contacto con la disolución quedan rodeados por una fina capa de gel C-S-H primario procedente de la interacción entre iones silicato de la disolución de waterglass con los iones  $\text{Ca}^{2+}$  de la escoria. Durante los primeros momentos del ensayo reológico estos flóculos son parcialmente separados pero la rápida y masiva precipitación de gel C-S-H primario continua y se forman flóculos más grandes. Sin embargo, si se sigue amasando los productos de reacción durante un periodo de tiempo más elevado, se consigue obtener una trabajabilidad optima de las dichas pastas ya que se consigue romper el gel C-S-H primario (Palacios and Puertas, 2011; Puertas et al., 2014; Torres-Carrasco et al., 2015 ).

#### **2.5.4 Comportamiento reológico**

---

Al contrario de lo que sucede en sistemas de cemento Portland, el comportamiento reológico de pastas y morteros de estos aluminosilicatos activados alcalinamente apenas ha sido estudiado. Qing-Hua y Sarkar (Qing-Hua and Sarkar, 1994) establecieron, a partir de los resultados de "minislump" que las pastas de escoria activada con waterglass presentan un comportamiento tixotrópico, al igual que las pastas de cemento Portland. Dichos autores indicaron que los granos de escoria forman flóculos al entrar en contacto con la disolución alcalina y que dichos flóculos se rompen cuando se aplica una fuerza superior a la fuerza de interacción entre los flóculos de manera que la pasta comienza a fluir.

Stryczek y Gonet (Stryczek and Gonet, 1998) realizaron un estudio preliminar sobre el comportamiento reológico de pastas de escoria activada alcalinamente



con carbonato de sodio. Posteriormente, en los últimos años han surgido diversas investigaciones (Palacios and Puertas, 2011; Palacios et al., 2008; Puertas et al., 2014) que pueden explicar el modelo reológico al que se ajustan las pastas y morteros de escoria activada alcalinamente empleando activadores de diferente naturaleza ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  o silicatos sódicos), diferentes concentraciones y diferentes módulos  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ . A través de estos estudios se comprobó que las pastas activadas con  $\text{NaOH}$  se ajustan al modelo de Bingham; mientras que las preparadas con la disolución de waterglass se ajustan mejor al modelo de Herschel-Bulkley (Alonso et al., 2007; Puertas et al., 2014).

En cuanto a estudios realizados sobre reología en sistemas de cenizas activadas alcalinamente, hasta la fecha apenas hay investigaciones que nos puedan proporcionar información sobre los posibles modelos reológicos que puedan adoptar estos sistemas, así como el efecto que puede tener en la reología el empleo de diferentes activadores, diferentes concentraciones o temperaturas. Vance et al. (Vance et al., 2014) observaron un comportamiento Newtoniano en las pastas de cenizas volantes activadas con diferentes activadores alcalinos (hidróxidos y silicatos de sodio y potasio).

## 2.6 Durabilidad de los cementos alcalinos en pastas, morteros y hormigones

---

La durabilidad es una de las propiedades deseadas más importantes del hormigón. El hormigón, generalmente, se define como un material intrínsecamente duradero. Sin embargo, el hormigón es susceptible al ataque en una variedad de diferentes exposiciones al menos que se tomen ciertas precauciones. En general, los hormigones activados alcalinamente exhiben una

mejor resistencia a la corrosión, mejor durabilidad frente a agentes ácidos, mejor comportamiento frente a resistencias hielo-deshielo, mejor resistencia a altas temperaturas, etc. Sin embargo, existen algunas desventajas en comparación con los hormigones de cemento Portland, entre las que cabe destacar una mayor retracción y formación de microfisuras (sobre todo en los sistemas de escorias) o la mayor formación de eflorescencias.

En la actualidad, existe un grupo perteneciente dentro de la RILEM ("Durability testing of alkali-activated materials-Technical Committee 247-DTA") liderado por el Prof. John L. Provis (Sheffield, Reino Unido) en donde se pretende hacer un estudio exhaustivo sobre los diferentes ensayos de durabilidad a los que pueden someterse estos materiales activados alcalinamente con el fin de poder establecer unas normas específicas para dichos materiales. Hasta la actualidad, los ensayos de durabilidad que se llevaron a cabo en pastas, morteros y hormigones de escorias y cenizas activadas alcalinamente fueron mediante la aplicación de diferentes normas estándar aplicadas a los cementos Portland normalizados. Muchos de estos ensayos en estos materiales alternativos al cemento Portland se han comportado mejor, pero también es cierto que muchas de estas normas no están adecuadas para su empleo en los materiales alcalinos, debido principalmente a la diferente composición química existente entre los sistemas base cemento Portland y los sistemas de aluminosilicatos activados alcalinamente.

Cuando se habla de durabilidad de las pastas, morteros y hormigones de los materiales activados alcalinamente es importante hacer una distinción entre tres tipos de durabilidades: a) una durabilidad de carácter químico; b) una durabilidad relacionada con mecanismos de transporte y c) una durabilidad de carácter físico. Esta clasificación es hasta cierto punto algo arbitraria, ya que existe un cierto grado significativo de cruce entre las tres categorías que es

difícil de tener en cuenta de una forma explícita. Algunas áreas se discuten con mucho más detalle que otras, ya sea porque son puntos críticos relacionados con ciertas áreas de la activación alcalina, o a veces, simplemente porque la información existente sobre algunos tipos de ataque en estos materiales activados es limitada, como por ejemplo, la corrosión inducida biológicamente.

Lo que se pretende en este apartado de durabilidad es mencionar y describir por encima cada uno de los tipos de ensayos de durabilidad más característicos dentro de la clasificación anteriormente citada, así como las propiedades más características para los sistemas de escorias y cenizas activadas alcalinamente.

### **2.6.1 Durabilidad de carácter químico**

---

En esta sección tan sólo nos vamos a referir a la resistencia por sulfatos y ácidos, pero cabe destacar la importancia de otros como es el caso de reacciones árido-álcali, resistencia al agua de mar, lixiviación, etc.

#### **2.6.1.1 Resistencia a sulfatos y medios ácidos**

---

Un material aglutinante en la práctica puede entrar en contacto con una amplia gama de soluciones acuosas agresivas. Los iones sulfato presentes en las aguas subterráneas o en los suelos que rodean la estructura del hormigón pueden representar una amenaza para la durabilidad en el material a largo plazo. Las reacciones por ataques por sulfatos pueden conducir al deterioro de la estructura del hormigón.

Los cementos y hormigones de escorias activadas alcalinamente son más estables frente a medios agresivos de sulfatos que los correspondientes de cemento Portland. Bakharev et al. (Bakharev et al., 2002) investigaron la resistencia al ataque por sulfatos de escoria activada mediante la norma ASTM C1012, en donde las probetas de hormigón se sumergieron en una disolución al 5% de  $MgSO_4$  durante un periodo de 12 meses, comparándolo con probetas de hormigón de cemento Portland. Los resultados mostraron que hasta 60 días, el desarrollo de las resistencias en ambos sistemas era la misma, pero con el paso del tiempo, la reducción de las resistencias del hormigón de cemento Portland fue más significativa que la de los hormigones de escorias activados alcalinamente. Numerosos autores (Glukhovskiy et al., 1980; Glukhovskiy and Pakhomow, 1978; Krivenko, 1994) concluyeron que las resistencias de morteros de escorias activadas alcalinamente incrementan después de permanecer un año en una disolución de 1-2% de  $MgSO_4$ , mientras que en disoluciones más concentradas con un 5% de  $MgSO_4$ , las resistencias mecánicas se incrementan durante los 3 primeros meses, pero luego disminuyen a los 4 o 6 meses.

Puertas et al. (Puertas et al., 2002) indicaron que los morteros de escoria activados con waterglass eran los más estables y resistentes frente al ataque por sulfatos y agua de mar; mientras que aquellos activados con NaOH eran los más susceptibles a dicho ataque debido a la formación de yeso y etringita.

Los sistemas con bajo contenido en calcio (cenizas volantes) también presentan un comportamiento bueno frente al ataque por sulfatos, especialmente al ataque de la disolución de  $Na_2SO_4$ . Palomo et al. (A. Palomo et al., 1999) sometieron pastas de 1x1x6 cm de metacaolín activado alcalinamente a una disolución de  $Na_2SO_4$  al 4.4% durante 270 días, en donde se pudo observar una fluctuación de las resistencias mecánicas a primeras edades pero que posteriormente se

produjo un aumento de las mismas. Además, no se encontraron cambios significativos en la estructura mediante espectroscopía infrarroja tras el ensayo. Fernández-Jiménez et al. (Fernández-Jiménez et al., 2007) observaron un comportamiento similar cuando muestras de mortero de cenizas activadas alcalinamente fueron ensayadas frente a la resistencia a los sulfatos. Otros autores, también investigaron el efecto del ataque de diferentes disoluciones de sulfatos ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ , e incluso mezcla de ambas) en la propiedades mecánicas y microestructurales de los aluminosilicatos con bajos contenidos en calcio (Bakharev, 2005a; Skvara et al., 2005).

En definitiva, los sistemas activados alcalinamente suelen dar buenos resultados cuando se exponen a una disolución de sulfato. Sin embargo, el mecanismo de ataque por sulfatos de estos materiales no se entiende completamente debido principalmente a una amplia gama de composiciones químicas de estos sistemas que influye en dicho ataque. Con base a los resultados de trabajos previos realizados por ataque por sulfatos y las normas y protocolos disponibles para el cemento Portland, se pueden hacer algunas recomendaciones con respecto a una labor futura sobre la evaluación de la resistencia a los sulfatos de materiales silicoaluminosos. Varios parámetros de prueba conviene tener en cuenta a la hora de realizar dicho ensayo, tales como el tipo de muestra (pastas, morteros u hormigones), la dosificación o mezcla de las muestras, el curado de las muestras, la disolución agresiva empleada, etc.

Del mismo modo, el ataque por disoluciones ácidas también representa un tema de importancia creciente debido al aumento del daño en las estructuras de hormigón a nivel mundial (Alexander et al., 2013). Estos medios ácidos se originan por lo general procedentes de los procesos industriales pero también son debidos a la actividad humana y a sucesos naturales, como por ejemplo, la lluvia ácida. Los hormigones que están expuestos a la lluvia ácida (Xie et al.,

2004), los que se emplean en el uso agrícola (De Belie et al., 1997) o en las plantas de tratamiento de aguas residuales (Gutiérrez-Padilla et al., 2010; Monteny et al., 2000) pueden sufrir un deterioro significativo. Probablemente, la causa más importante del daño inducido por el ácido en el hormigón es la corrosión biogénica del ácido sulfúrico.

Desde su desarrollo, los sistemas activados alcalinamente se han definido como unos sistemas resistentes frente a disoluciones ácidas (Fernández-Jiménez and Palomo, 2009). El ataque ácido sobre un material cementante, ya sea un cemento Portland o un material alcalino, se produce a través de la degradación del aglutinante debido a reacciones de intercambio iónico. Debido a un menor contenido en calcio en estos sistemas en comparación con el cemento Portland, se espera que los procesos de corrosión inducidos por ácidos sean diferentes (Fernández-Jiménez and Palomo, 2009).

Bakharev et al. (Bakharev et al., 2003) establecieron que los hormigones de escoria activada con waterglass presentan un mejor comportamiento frente al ataque ácido que los correspondientes de cemento Portland. Esta mayor resistencia se debe al menor contenido en Ca del gel C-A-S-H formado en hormigones de escoria activada con waterglass, lo que le confiere una mayor estabilidad en disoluciones ácidas (Wu et al., 1993; Varga et al., 2014).

En sistemas de cenizas volantes activadas alcalinamente, Fernández-Jiménez et al. (Fernández-Jiménez and Palomo, 2009; Fernández-Jiménez et al., 2006) estudiaron su comportamiento frente al ataque de HCl 0.1N en probetas de mortero. Los resultados que se obtuvieron en cuanto a las resistencias mecánicas mostraron que todos los morteros sufrían una caída entre el 23-25%, siendo mucho más acusada en los morteros preparados con OPC (47%). Además, observaron que tras 90 días de inmersión en la disolución de HCl presentaron un aspecto físico bastante bueno y apenas se experimentó una

pérdida de peso muy significativa. Independientemente de que las cenizas fueran activadas con NaOH o con waterglass, se pudo observar mediante microscopía que tras el ataque ácido las muestras presentaron una matriz compacta formada por el gel N-A-S-H. No obstante, la diferencia que se pudo encontrar entre las muestras sometidas al ataque y las que no lo estuvieron fue la composición química tanto del gel como de las zeolitas, produciéndose una disminución del aluminio. Resultados muy similares fueron encontrados por numerosos autores (Bakharev, 2005b; A. Palomo et al., 1999).

### **2.6.2 Durabilidad relacionada con mecanismos de transporte**

En la mayor parte de las aplicaciones del hormigón armado, los fallos predominantes del material están relacionados con la degradación del acero de refuerzo en vez del propio aglutinante. Por lo tanto, un papel clave que debe desempeñar cualquier hormigón estructural es la provisión de una suficiente profundidad de recubrimiento y una alcalinidad para mantener el acero en un estado pasivo durante un periodo prolongado de tiempo. La pérdida de pasivación, por lo general, se produce debido a la penetración de especies agresivas tales como el cloruro y/o debido a la pérdida de alcalinidad provocados por procesos como la carbonatación.

Es por ello que en esta sección vamos a destacar por encima de otras propiedades los fenómenos de penetración de cloruros, la corrosión y la carbonatación en los materiales activados alcalinamente y que además, todos ellos se profundizaran en el capítulo de durabilidad de la presente Tesis Doctoral (ver Capítulo 8).

### 2.6.2.1 Resistividad a la penetración de cloruros

---

Los iones cloruro tienen la capacidad de destruir la película de óxido pasivo del acero. La penetración de cloruros en cantidades suficientes a través de la matriz del aglutinante y/o la zona interfacial, para llegar a la superficie del acero de refuerzo, provoca la corrosión y daña las estructuras del hormigón armado. Las corrosiones inducidas por cloruros son una de las causas más comunes en lo referente al deterioro del hormigón expuestos en zonas costeras y cercanas al mar, así como en zonas frías en donde se emplean sales de deshielo. Además, la reparación de las estructuras de hormigón dañado causado por la corrosión debido a los cloruros es muy cara. Por tanto, el uso de un material de hormigón que presente una baja permeabilidad a los cloruros es muy importante en la construcción de estructuras de hormigón armado. Para ello, es esencial determinar y entender las relaciones entre la permeabilidad, la tasa de penetración de cloruros y la corrosión del acero para la química y microestructura específica de los sistemas activados alcalinamente.

- **Ensayos de penetración de cloruros en los materiales activados alcalinamente**

Existen numerosos ensayos para determinar la penetración de los cloruros en hormigones. Uno de los métodos de ensayo más empleados para determinar la penetración de los cloruros en los materiales activados alcalinamente es mediante la norma ASTM C1202 (The rapid chloride ion permeability test method) (ver Capítulo 8, apartado 8.3.1). Este método es ampliamente utilizado para predecir la permeabilidad de los cloruros aunque es esencialmente una medición de la conductividad eléctrica que depende tanto de la estructura de



poros como de la química de la disolución de los poros, en lugar de medir el movimiento de los cloruros directamente. Además, las condiciones de ensayo son muy severas, ya que se emplea una tensión de 60 V aplicada a través de la muestra durante el ensayo, siendo esta una de las razones por la que este ensayo ha sido ampliamente criticado. Cuando se comparan mezclas de hormigón con diferentes aglutinantes, la conductividad eléctrica puede verse afectada de manera significativa por cambios en la disolución de los poros. Los análisis y cálculos basados en la electroquímica indican que la sustitución de cemento Portland por materiales cementantes suplementarios puede llegar a reducir la carga total que pasa hasta 10 veces debido al cambio en la composición de la disolución de los poros, mientras que el cambio real en el transporte de iones cloruro es mucho menor (Shi, 2004; Shi et al., 1998). A pesar de ser un método criticado, es el que más ampliamente se ha empleado en la determinación de cloruros en materiales alcalinos.

Douglas et al. (Douglas et al., 1992) utilizaron la norma ASTM C1202 (ver Capítulo 8, apartado 8.3.1) para medir la carga atravesada en diferentes hormigones de escorias activada alcalinamente con silicato sódico, y obtuvieron valores entre 1300-2600 C (culombios) a los 28 días y 650-1850 C a los 91 días de curado. Valores inferiores a 2000 C se clasifican por la norma como una penetración a los cloruros "baja", y por debajo de 1000 C como "muy baja", proporcionando así indicios positivos en cuanto a la durabilidad de estos materiales frente a la corrosión.

La sustitución de cemento Portland por escoria vítrea de alto horno es otra forma de reducir la difusión de los cloruros en los cementos, morteros u hormigones. Roy et al. (Roy et al., 2000) encontraron que la adición de álcalis en las mezclas de cemento/escoria reducía la velocidad de difusión de los cloruros.

Estudios de Shi (Shi, 1996) y de Bernal et al. (Bernal et al., 2012) no mostraron en la mayoría de los casos una fuerte variación en los resultados de penetración de cloruros en función del tiempo de curado en sistemas de escorias activadas alcalinamente.

A modo de resumen, los ensayos de penetración de cloruros en morteros y hormigones activados alcalinamente han mostrado una amplia gama de rendimiento, dependiendo en muchas ocasiones, de los detalles de la metodología del ensayo seleccionado. El empleo de la norma ASTM C1202 está regido por la química de la disolución de los poros, siendo la causa principal de que a veces se registren buenos resultados a la resistencia del transporte de los iones cloruros y en otras ocasiones, los resultados sean malos. Es por ello que en la actualidad, en el grupo de la RILEM dedicado a la durabilidad de los materiales activados alcalinamente se está trabajando en adaptar normas y métodos propios de dichos materiales para poder ser estudiados y evaluados de acuerdo a sus especificaciones químicas. Dentro de estos estudios se encuentra el desarrollo de una norma para determinar la penetración de cloruros.

### 2.6.2.2 Corrosión

---

Los hormigones armados combinan las buenas propiedades de resistencias a la compresión y las excelentes propiedades de resistencia mecánica del acero. Así, hormigones armados se emplean por diseñadores, arquitectos e ingenieros civiles para cumplir con altas resistencias mecánicas, resistencias al fuego, durabilidad, adaptabilidad y requisitos de bajo coste. (Grinda, 1995; Jiménez-Montoya et al., 1987).

La corrosión del acero de refuerzo es una de las principales causas de la degradación prematura de las estructuras del hormigón armado. Las barras de refuerzo de acero que están embebidas en el hormigón están protegidas contra la corrosión por una delgada capa de óxido que se forma y se mantiene en sus superficies debido al ambiente altamente alcalino del hormigón; con un rango de pH generalmente entre 12.5-13.5 (Bertolini et al., 2004; Page, 2007; Qiao and Qu, 2007).

Sin embargo, con el tiempo, la corrosión severa puede ocurrir en estructuras de hormigones armados. El inicio de esta corrosión puede ser debido a la penetración de los iones cloruro o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) a la superficie del acero. Como ya se dijo en el apartado **2.6.2.1** de este Capítulo, los iones cloruro causan la destrucción local de la capa pasiva, lo que lleva a la corrosión localizada, mientras que el dióxido de carbono reacciona con la matriz del cemento hidratado para disminuir el pH, lo que conlleva a la pérdida de la pasividad del acero y el ataque de la corrosión más generalizado (Bertolini et al., 2004; Tommaselli et al., 2009). La corrosión del acero se produce debido a una acción electroquímica, cuando los metales, de diferente naturaleza, están en contacto eléctrico en presencia de agua y oxígeno. El proceso consiste en la disolución anódica de hierro cuando los iones de hierro cargados positivamente pasan a la disolución y el exceso de electrones cargados negativamente va al acero a través del cátodo, donde son absorbidos por los constituyentes de electrolitos para formar iones hidroxilo. Estos a su vez se combinan con los iones de hierro para formar hidróxido férrico que luego se convierte en óxido.

En la **Fig. 2.6-1** se muestra esquemáticamente los procesos principales que provocan la corrosión del acero en el hormigón: las reacciones de carbonatación y la corrosión por cloruros (Bertolini et al., 2004; González-Fernández and Miranda Vidales, 2007). La diferencia entre ambas es que la corrosión inducida

por fenómenos de carbonatación puede tener lugar en toda la superficie del acero que esté en contacto con el hormigón carbonatado (corrosión general), mientras que la corrosión por cloruros está localizada (corrosión por picaduras), con ataques penetrantes de área limitada rodeada por zonas no corroídas. Sólo cuando existen niveles muy altos de cloruros presentes (o el pH disminuye) es cuando la película de pasividad puede ser destruida y la corrosión sería de carácter general.

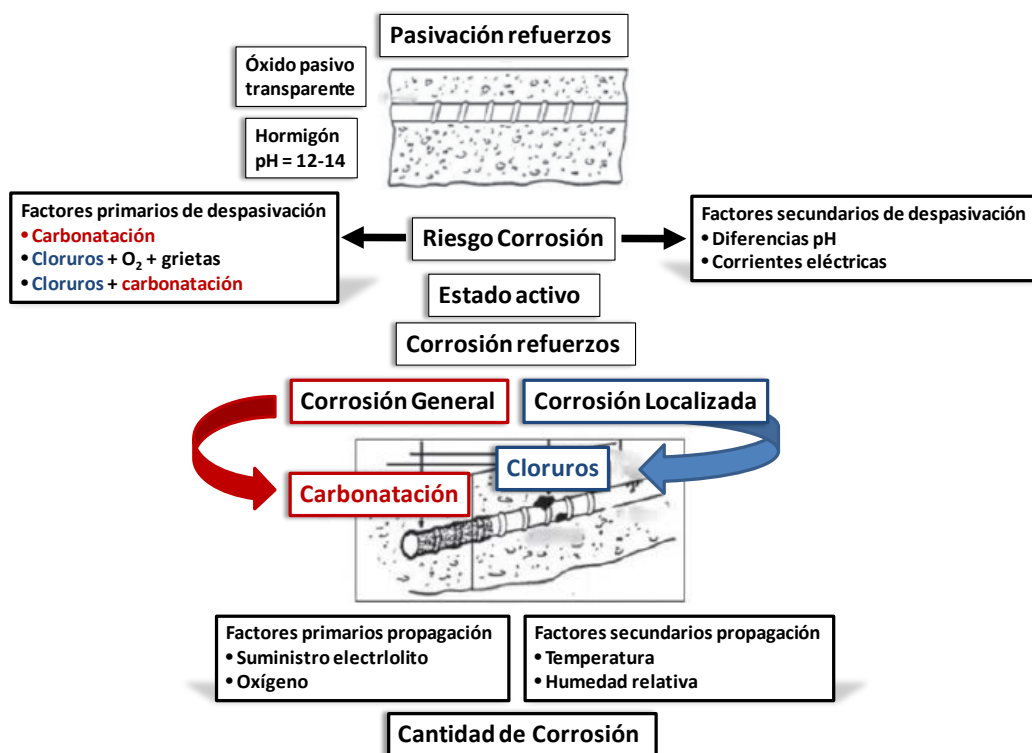


Fig. 2.6-1 Esquema del proceso de corrosión del hormigón armado (Criado, 2014)

- **Corrosión del acero en sistemas de escorias activadas alcalinamente**

Al igual que con los sistemas de cenizas volantes activadas alcalinamente, existen numerosos estudios de morteros y hormigones de escorias activadas alcalinamente frente a ensayos de corrosión. Kukko y Mannonen (Kukko and Mannonen, 1983) observaron que sus materiales basados en escorias de alto horno proporcionaron una buena protección para el acero reforzado incrustado en dichos materiales y sumergido durante un año en agua de mar simulada, sin evidencia visual de los posibles productos de corrosión formados en las muestras. Deja et al. (Deja et al., 1991) y Malolepszy et al. (Malolepszy et al., 1994) investigaron la corrosión del acero en morteros de escoria activada alcalinamente curados en agua y en una disolución de  $\text{MgSO}_4$  al 5%, obteniendo como resultados la medida de las curvas de polarización, la corriente de corrosión y la pérdida de masa de la armadura. La inmersión en  $\text{MgSO}_4$  sobre todo era para ver el ligero efecto de la pasivación en la barra de refuerzo, mientras que la inmersión en agua dulce tuvo muy poco efecto. Los datos mostraron que la corrosión del acero tuvo una velocidad de corrosión más alta que en morteros de cemento Portland, pero la corriente disminuía con el tiempo en ambos sistemas.

Holloway y Sykes (Holloway and Sykes, 2005) realizaron una caracterización electroquímica detallada para el análisis de las barras de acero dentro de unos morteros de escorias activadas alcalinamente con un silicato sódico, empleando ácido málico como retardador y NaCl en el agua para acelerar los procesos de corrosión. En este estudio, la adición de niveles más altos de NaCl pareció reducir la corriente de corrosión inicial, una tendencia que no fueron capaces de explicar desde un punto de vista químico.

Estos y otros resultados que no son capaces de ser explicados sin rodeos por las teorías estándar, indica que existe una fuerte necesidad para el trabajo científico

y analítico en cuanto a la determinación de los mecanismos implicados en el control de la corrosión del acero dentro de los sistemas de escorias activadas alcalinamente. Halloway y Sykes (Holloway and Sykes, 2005) propusieron en base a los argumentos sobre la química de la disolución de los poros y pruebas electroquímicas, que el sulfuro procedente de la escoria era el responsable de algunas de las complicaciones en la electroquímica de sus muestras, que influyen tanto en la cinética de la corrosión como en la medición de las corrientes de corrosión (Alcaide et al., 2007).

- **Corrosión del acero en sistemas de cenizas volantes activadas alcalinamente**

Bastidas et al. (Bastidas et al., 2008) y Fernández-Jiménez et al. (Fernández-Jiménez et al., 2010a) realizaron estudios sobre la corrosión en las barras de acero en el interior de morteros de cenizas volantes activadas con y sin cemento Portland activadas con silicato de sodio o carbonato sódico y con una adición de cloruros (2% en peso de  $\text{CaCl}_2$  respecto a la masa cementante). Las muestras se almacenaron a temperatura ambiente y el ensayo se inició con una exposición de las muestras a una humedad relativa del 95% durante 90 días y a continuación, a un 30% de humedad relativa durante 180 días para posteriormente volver a una humedad relativa del 95% hasta concluir el ensayo a los 760 días. En estas condiciones, los morteros de cenizas volantes mostraron una pasivación del acero con éxito a pesar de la alta humedad a la que estaban sometidas.

### 2.6.2.3 Carbonatación

La reacción química entre un material base cemento y el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) se conoce como la carbonatación y es uno de los procesos de degradación más dañinos que pueden afectar drásticamente a la durabilidad a largo plazo de la infraestructura civil. Un material verdaderamente sostenible debe ser duradero, y por lo tanto, los esfuerzos se han centrado en la última década para entender los cambios inducidos por la carbonatación en la microestructura de los materiales activados alcalinamente así como sus consecuentes efectos sobre la permeabilidad y resistencias mecánicas (Bernal and Provis, 2014).

En los materiales activados alcalinamente, el mecanismo de carbonatación aún no se entiende completamente, pero se ha demostrado que es fundamentalmente un mecanismo controlado químicamente que se produce en dos pasos: 1) la carbonatación de la solución de poros que conduce a una reducción en el pH y la eventual precipitación de carbonatos ricos en sodio y 2) la descalcificación de las fases ricas en calcio y la carbonatación de los productos de reacción secundarios presentes en el sistema (Bernal et al., 2013, 2012). Estos materiales generalmente funcionan mal cuando se ensayan en condiciones de carbonatación acelerada en comparación con los productos de cemento Portland. Sin embargo, se han identificado tasas de carbonatación tan bajas como 1mm por año (Shi et al., 2006). Esto nos pone de manifiesto que los métodos de ensayo de carbonatación acelerada aplicados a los materiales alcalinos no se replican con exactitud lo que verdaderamente se produce en condiciones de carbonatación naturales, por lo que se plantea la necesidad del empleo de nuevas metodologías para su estudio.

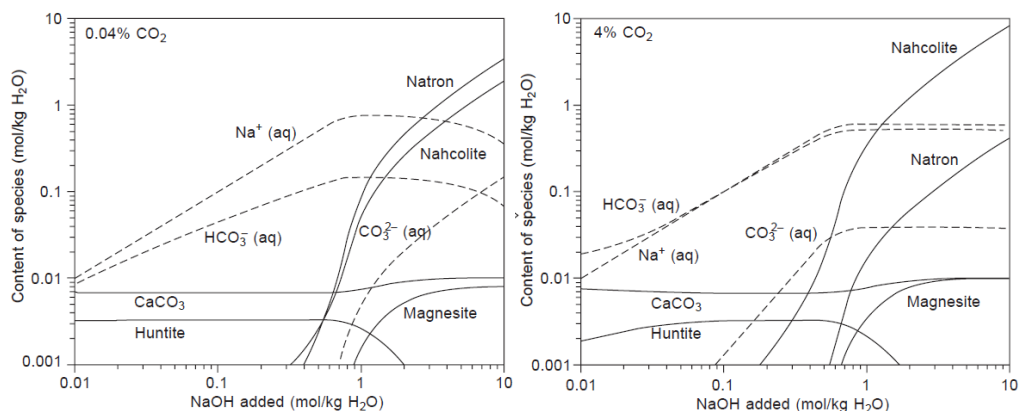
Son muchos los factores a tener en cuenta a la hora de llevar a cabo unos ensayos de carbonatación acelerada, ya que en función de estos factores, los

resultados que se puedan obtener van a ser muy distintos. A continuación se explica cada uno de ellos:

- Humedad relativa: existen numerosos estudios acerca de estos factores en donde se han encontrado infinidad de resultados en donde se puede ver que los ensayos llevados a cabo con elevados porcentajes de humedad provoca que aumente la fracción de poros llenos de agua, dificultando así la difusión del  $\text{CO}_2$  gaseoso, mientras que una baja humedad, la red de poros no será lo suficientemente húmeda como para promover la solvatación y la hidratación del  $\text{CO}_2$  para formar ácido carbónico (Bernal et al., 2014a; Galan et al., 2013; Houst, 1996; Papadakis et al., 1991).
- La concentración de  $\text{CO}_2$ : es otro aspecto a tener en cuenta en los procesos de carbonatación de estos materiales, ya que va a jugar un papel importante induciendo diferentes cambios estructurales en los productos de reacción y por tanto, en los mecanismos de la carbonatación acelerada. Estudios recientes (Bernal et al., 2012) han demostrado que la concentración de  $\text{CO}_2$  también afecta a la carbonatación de los poros de la disolución, lo cual modificará los equilibrios de fase en el sistema  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  que se puede dar en la disolución de los poros carbonatados de los materiales activados alcalinamente. Además, bajo condiciones atmosféricas de  $\text{CO}_2$ , la formación de natrón es identificada mientras que bajo condiciones aceleradas de carbonatación, la formación de  $\text{NaHCO}_3$  prevalece (ver **Fig. 2.6-2**) (Bernal et al., 2013a; Bernal et al., 2012).
- Composición del conglomerante: el mecanismo de la carbonatación en los materiales activados alcalinamente es fuertemente dependiente del tipo de material empleado (escoria o cenizas) (Bernal et al., 2012) y de la



naturaleza y composición del activador utilizado (Bernal et al., 2014b; Palacios and Puertas, 2006). Diferencias significativas fueron encontradas por Puertas and Palacios en la composición y estructura del C-A-S-H formado. Cuando el activador empleado fue un silicato sódico se obtuvo una relación Ca/Si muy baja ( $\approx 0.8$ ) en comparación cuando el activador era NaOH ( $\approx 1.2$ ). Esta mayor relación de Ca/Si junto con la reducción de cadena de silicato observado en las pastas de escorias activadas con NaOH, podría favorecer la formación y precipitación de una mayor cantidad de carbonatos para rellenar los espacios de los poros en comparación con los productos de escoria activados con silicatos sódicos, lo cual influye en la difusividad del  $\text{CO}_2$  dentro del material. En estudios más recientes se ha observado que el contenido en MgO de las escoras influye en la extensión y en el mecanismo de la carbonatación de las escorias activadas alcalinamente, de modo que un aumento en el contenido en MgO en la escoria promueve una reducción significativa de la carbonatación (Bernal et al., 2014). La carbonatación de cenizas volantes no ha sido estudiada tan ampliamente como es el caso de las escorias de alto horno, existiendo no obstante algunos trabajos a destacar (Bernal et al., 2013a; Criado et al., 2005).



**Fig. 2.6-2** Diferencias en el conjunto de las fases calculadas a partir de simulaciones termodinámicas de carbonatación en una disolución de NaOH en función de la concentración de NaOH y de la presión parcial de CO<sub>2</sub> (Bernal et al., 2012).

La necesidad de desarrollar una metodología estándar para evaluar el desempeño de la carbonatación en los materiales activados alcalinamente es evidente para así mejorar la comprensión de los factores que regulan el mecanismo de degradación de estos materiales. No se recomienda llevar a cabo pruebas de carbonatación acelerada en concentraciones de CO<sub>2</sub> superiores al 1% de CO<sub>2</sub>, y es necesario seguir trabajando para determinar las recomendaciones precisas con respecto a otros aspectos del procedimiento del ensayo.

Las tasas de carbonatación naturales en hormigones alcalinos son relativamente bajas lo que nos sugiere que estos materiales tienen una buena resistencia a la carbonatación durante su vida útil. Sin embargo, los ensayos de carbonatación acelerada no están aportando lo que probablemente ocurra a largo plazo. Esto pone de manifiesto que una mayor investigación en esta área debe llevarse a cabo para determinar cómo las condiciones del ensayo están afectando los resultados de los ensayos realizados. Esta nueva investigación

está siendo dirigida y coordinada en la actualidad a través del Comité Técnico RILEM TC 247-DTA (ensayos de durabilidad de los materiales activados alcalinamente).

### **2.6.3 Durabilidad de carácter físico**

---

#### **2.6.3.1 Resistencia a los ciclos hielo-deshielo**

---

La evaluación de la resistencia a las heladas que sufre el hormigón es una de las características más importantes a tener en cuenta sobre todo cuando el material está expuesto a una congelación-descongelación. Para ello, existen numerosas normas o ensayos, tales como ASTM C666 (ver Capítulo 8, apartado 8.3.2), ASTM C1645, CSA 231, etc. En estos ensayos, las muestras de hormigón están expuestas a ciclos de hielo-deshielo, en donde las temperaturas de hielo-deshielo, el número de ciclos y la duración de los mismos difieren en cuanto a la norma elegida.

Los ensayos de hielo-deshielo son ampliamente utilizados para hormigones preparados con cementos Portland y parece que también son aplicables, de manera muy similar, para los materiales activados alcalinamente. Con base a la información disponible parece que los mecanismos y parámetros que controlan la resistencia al frío del hormigón de cemento Portland (incluida la estructura de los poros, la saturación de los poros y las propiedades mecánicas) son en gran parte fenómenos físicos en lugar de procesos químicos, por lo que estos parámetros pueden ser controlados de forma análoga en los materiales activados alcalinamente. Sin embargo, la temperatura de congelación de la

disolución de poro es también muy importante, y esto es probable que difiera entre los hormigones de cemento Portland y los hormigones preparados con materiales aluminosilicatos, debido a las diferencias en la fuerza iónica y también a las diferencias en el radio crítico de poro. Esto puede ser un problema importante a la hora de comparar el rendimiento de las dos clases de materiales. Krivenko (Shi et al., 2006) observó que la destrucción debida a las heladas de los materiales de escorias activadas alcalinamente se producía durante la congelación de la humedad o del agua existente en la microcapilaridad a una temperatura por debajo de  $-50^{\circ}\text{C}$ , siendo este punto de congelación donde se produce una presión fuerte por la alta fuerza iónica en la disolución del poro. También es importante la temperatura de congelación o solidificación de las disoluciones alcalinas, ocurriendo a temperaturas muy inferiores a las del agua. Esto es debido a que cuando existe una elevada concentración iónica, las temperaturas de congelación deben descender para que se produzca la solidificación, siendo bastante positivo para los sistemas alcalinos frente a los ensayos de hielo-deshielo.

Existe una gran variedad de trabajos de los materiales activados alcalinamente en donde se demuestra su virtud frente al hielo-deshielo, mostrando una mejor resistencia a las heladas comparadas con hormigones de cemento Portland (Davidovits, 2008; Rostovskaja, 2007; Shi et al., 2006). Es interesante que los hormigones tratados por estos autores mostraron en general una baja resistencia cuando se colocaban en servicio, pero sus resistencias a las heladas eran buenas. Kukko y Mannonen (Kukko and Mannonen, 1983) y Bin y Pu (Bin and Pu, 1999) también observaron muy buenas resistencias a las heladas para los hormigones de escorias activadas alcalinamente y explicaron esta observación en base a la baja porosidad total y al pequeño radio existente en los poros. En los ensayos de Kukko y Mannonen, la exposición de un hormigón alcalino a 100 ciclos de hielo-deshielo ( $+20/-20^{\circ}\text{C}$ ) condujo a un aumento en la

resistencia a la flexión en comparación con una muestra de referencia (Puertas et al., 2003a), aunque otros autores (Häkkinen, 1987) mostró que la exposición a 700 ciclos de hielo-deshielo si dio lugar a una ligera disminución de las resistencias.

Douglas et al. (Douglas et al., 1992) encontraron un grado similar de pérdida de resistencia a flexión ( $\approx 60\%$  de la resistencia residual) tras 500 ciclos de hielo-deshielo en la mayoría de las mezclas probadas, excepto en un hormigón de escorias activadas que contenía un bajo contenido de activador por lo que era más susceptible a daños. Sin embargo, no observaron ningún cambio en el módulo de elasticidad dinámico. El hecho de que las resistencias a flexión cambiaran un 40% pero no se produjera ningún cambio en el módulo de elasticidad indica que existe la necesidad de investigar más a fondo la relación entre estos parámetros en los hormigones activados alcalinamente. Gifford y Gilliot (Gifford and Gillott, 1996) encontraron que la durabilidad frente a los ensayos de hielo-deshielo en hormigones de escorias activadas con silicatos sódicos dependía principalmente por el contenido de aire y la distribución de las burbujas de aire, por lo que el bajo rendimiento de algunos de sus ejemplares se atribuyó a este fenómeno. Sin embargo, concluyeron que cuando se lograron características similares en hormigones preparados con OPC, la durabilidad frente al hielo-deshielo de los hormigones activados alcalinamente era "al menos tan buena" como la de los hormigones de OPC.

La resistencia a los ciclos de hielo-deshielo en hormigones de cenizas volantes activadas alcalinamente también se ha demostrado. Los resultados han demostrado que dichas resistencias también son aceptables, en donde alrededor del 70% de las resistencias mecánicas se mantienen tras 150 ciclos de hielo-deshielo (Skavara et al., 2005). Husbands et al. (Husbands et al., 1994) también encontraron una alta resistencia a la durabilidad al hielo-deshielo (de acuerdo

con la norma ASTM C666 y C672) para hormigones híbridos activados alcalinamente.

### 2.6.3.2 Comportamiento frente a altas temperaturas

---

Los hormigones de escorias activadas alcalinamente mantienen su comportamiento estructural entre 500-700°C, mientras que los de cemento Portland pierden su función por debajo de 500°C. El uso de minerales refractarios o bien de escorias de alto horno en sustitución parcial del árido puede mejorar el comportamiento de los hormigones de escorias activadas alcalinamente a elevadas temperaturas. Por ejemplo, la adición de hasta un 6% de fibras de vidrio en combinación con una escoria ferrocromica origina un incremento de las resistencias de los hormigones de escoria activada alcalinamente después de calentarse a 800-1000°C (Tailing and Brandstetr, 1989).

Algunos autores (Mejía de Gutiérrez et al., 2003) indicaron que los morteros de escoria activada alcalinamente presentan resistencias mecánicas residuales superiores a las de los correspondientes de cemento Portland a temperaturas inferiores o iguales a 500°C. Además, dichos autores concluyeron que a 700°C los morteros de escoria activada con NaOH tienen resistencias mecánicas residuales similares a las del cemento Portland, y ligeramente superiores a las obtenidas cuando el activador alcalino era un silicato sódico hidratado. Finalmente, estos autores indicaron que a 1000°C los morteros de escoria activada alcalinamente presentaron resistencias mecánicas residuales superiores a las de los morteros de cemento Portland, aunque no están suficientemente explicadas las razones de dicho incremento (Palacios, 2006).

En cuanto a comportamientos frente a elevadas temperaturas en materiales de cenizas volantes activadas alcalinamente existen algunos trabajos en donde estudian el comportamiento de estos materiales a altas temperaturas (Fernández-Jiménez et al., 2008). Fernández-Jiménez y Palomo (Fernández-Jiménez and Palomo, 2009) obtuvieron resultados en donde las resistencias a flexión de las pastas de ceniza se mantenían constantes tras el tratamiento térmico hasta los 400°C; a temperaturas superiores la resistencia a flexión residual caía a la tercera parte de la inicial. No obstante, este valor en igualdad de condiciones de ensayo, era muy superior al obtenido para un cemento Portland convencional. En cuanto a los valores a compresión, pudieron observar como las resistencias se mantenían prácticamente constantes, incluso registrándose un ligero aumento entre 800-1000°C.

## 2.7 Referencias

### A

- Abe, H., Aoki, M., Konno, H., 1973. Synthesis of analcime from volcanic sediments in sodium silicate solution. *Contrib. Miner. Petrol.* 42, 81–92.
- Alexander, M., Bertron, A., De Belie, N., 2013. Performance of Cement-Based Materials in aggressive Aqueous environments, State-of-the-Art Report, RILEM TC 211 - PAE, Series: RILEM State of the Art Reports. Springer, New York, USA.
- Ali, M.B., Saidur, R., Hossain, M.S., 2011. A review on emission analysis in cement industries. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15, 2252–2261.
- Alonso, M.M., Palacios, M., Puertas, F., Torre, A.G. De, Aranda, M.A.G., 2007. Effect of polycarboxylate admixture structure on cement paste rheology. *Mater. Construcción* 57, 65–81.
- Anand, S., Vrat, P., Dahiya, R.P., 2006. Application of a system dynamics approach for assessment and mitigation of CO<sub>2</sub> emissions from the cement industry. *J. Environ. Manage.* 79, 383–98.

### B

- Bakharev, T., 2005a. Durability of geopolymers materials in sodium and magnesium sulfate solutions. *Cem. Concr. Res.* 35, 1233–1246.
- Bakharev, T., 2005b. Resistance of geopolymer materials to acid attack. *Cem. Concr. Res.* 35, 658–670.
- Bakharev, T., Sanjayan, J., Cheng, Y.-B., 2003. Resistance of alkali-activated slag concrete to acid attack. *Cem. Concr. Res.* 33, 1607–1611.
- Bakharev, T., Sanjayan, J.G., Cheng, Y.-B., 2002. Sulfate attack on alkali-activated slag concrete. *Cem. Concr. Res.* 32, 211–216.
- Bastidas, D.M., Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., González, J. A., 2008. A study on the passive state stability of steel embedded in activated fly ash mortars. *Corros. Sci.* 50, 1058–1065.
- Bazant, Z.P., Zi, G., Meyer, C., 2000. Fracture mechanics of ASR in concretes with waste glass particles of different sizes. *J. Eng. Mech.* 126, 226–232.
- Ben Haha, M., Le Saout, G., Winnefeld, F., Lothenbach, B., 2011. Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags. *Cem. Concr. Res.* 41, 301–310.
- Benhelal, E., Zahedi, G., Shamsaei, E., Bahadori, A., 2013. Global strategies and potentials to curb CO<sub>2</sub> emissions in cement industry. *J. Clean. Prod.* 51, 142–161.



- Bernal, S. A., de Gutierrez, R.M., Provis, J.L., Rose, V., 2010. Effect of silicate modulus and metakaolin incorporation on the carbonation of alkali silicate-activated slags. *Cem. Concr. Res.* 40, 898–907.
- Bernal, S. A., Mejía de Gutiérrez, R., Provis, J.L., 2012. Engineering and durability properties of concretes based on alkali-activated granulated blast furnace slag/metakaolin blends. *Constr. Build. Mater.* 33, 99–108.
- Bernal, S.A., Provis, J., Brice, D., Kilcullen, A., Duxson, P., van Deventer, J.S.J., 2012. Accelerated carbonation testing of alkali-activated binders significantly underestimates service life: The role of pore solution chemistry. *Cem. Concr. Res.* 42, 1317–1326.
- Bernal, S.A., Provis, J., Walkley, B., San Nicolas, R., Gehman, J., Brice, D., Kilcullen, A., Duxson, P., Deventer, J.S.J. Van, 2013a. Gel nanostructure in alkali-activated binders based on slag and fly ash, and effects of accelerated carbonation. *Cem. Concr. Res.* 53, 127–144.
- Bernal, S.A., Provis, J.L., 2014. Durability of Alkali-Activated Materials: Progress and Perspectives. *J. Am. Ceram. Soc.* 97, 997–1008.
- Bernal, S.A., Provis, J.L., Mejía de Gutiérrez, R., Deventer, J.S.J., 2014a. Accelerated carbonation testing of alkali-activated slag/metakaolin blended concretes: effect of exposure conditions. *Mater. Struct.* Submitted.
- Bernal, S.A., Provis, J.L., Mejía de Gutiérrez, R., Rose, V., 2011a. Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends. *Cem. Concr. Compos.* 33, 46–54.
- Bernal, S.A., Rodríguez, E.D., Mejía de Gutiérrez, R., Provis, J.L., Delvasto, S., 2011b. Activation of Metakaolin/Slag Blends Using Alkaline Solutions Based on Chemically Modified Silica Fume and Rice Husk Ash. *Waste and Biomass Valorization* 3, 99–108.
- Bernal, S.A., San Nicolas, R., Myers, R.J., Mejía de Gutiérrez, R., Puertas, F., van Deventer, J.S.J., Provis, J.L., 2014. MgO content of slag controls phase evolution and structural changes induced by accelerated carbonation in alkali-activated binders. *Cem. Concr. Res.* 57, 33–43.
- Bernal, S.A., San Nicolas, R., Provis, J.L., Mejía de Gutiérrez, R., van Deventer, J.S.J., 2014b. Natural carbonation of aged alkali-activated slag concretes. *Mater. Struct.* 47, 693–707.
- Bertolini, L., Elsener, B., Pedferri, P., Polder, R., 2004. Corrosion of steel in concrete- Prevention, diagnosis, repair. Weinheim.
- Bien, X., Pu, X., 1999. Study on durability of solid alkaline AAS cement, in: Krivenko, P.V. (Ed.), *Proceedings of the Second International Conference on Alkaline Cements and Concretes*. Kiev, Ukraine, pp. 64–71.

- Boden, T., Marland, G., Andres, B., 2011. Global CO<sub>2</sub> emissions from Fossil-fuel Burning, cement manufacture and Gas Flaring: Carbon dioxide information analysis center, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, U.S.A.
- Bosoaga, A., Masek, O., Oakey, J.E., 2009. CO<sub>2</sub> Capture Technologies for Cement Industry. *Energy Procedia* 1, 133–140.
- Brandon, C., Hohlfelder, R.L., Oleson, J.P., Stern, C., 2005. The Roman Maritime Concrete study (ROMACONS): the harbour of Chersonisos in Crete and its Italian connection. *Rev. geogr. pays méditerranéens* 104, 25–29.
- Brough, A.R., Atkinson, A., 2002. Sodium silicate-based , alkali-activated slag mortars Part I . Strength , hydration and microstructure. *Cem. Concr. Res.* 32, 865–879.
- Bucchi, R., 1980. Influence de la nature et de la préparation des matières premières sur la réactivité des crus, in: VII Congreso Internacional de La Química Del Cemento. Paris, Francia, pp. I-1/3–I-1/43.
- Byars, E.A., Morales-Hernandez, B., Zhu, H.Y., 2004. Waste glass as concrete aggregate and pozzolan. *Concrete* 38, 41–44.

## C

- Criado, M., 2014. The corrosion behaviour of reinforced steel embedded in alkali-activated mortar, in: Pacheco-Torgal, F., Labrincha, J.A., Leonelli, C., Palomo, A., Chindapasirt, P. (Eds.), *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*. Woodhead Publishing series in civil and structural engineering.
- Criado, M., Fernández-Jiménez, a., Palomo, a., 2007. Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio. *Microporous Mesoporous Mater.* 106, 180–191.
- Criado, M., Fernández-Jiménez, a., Palomo, a., Sobrados, I., Sanz, J., 2008. Effect of the SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio on the alkali activation of fly ash. Part II: <sup>29</sup>Si MAS-NMR Survey. *Microporous Mesoporous Mater.* 109, 525–534.
- 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* 84, 2048–2054.
- Chen, C., Habert, G., Bouzidi, Y., Jullien, A., 2010. Environmental impact of cement production: detail of the different processes and cement plant variability evaluation. *J. Clean. Prod.* 18, 478–485.
- Chen, C.H., Huang, R., Wu, J.K., Yang, C.C., 2006. Waste E-glass Particles used in cementitious mixtures. *Cem. Concr. Res.* 36, 449–456.
- Christensen, N.H., Smidth, F.L., 1979a. Burnability of cement raw mixes at 1400°C. I The effect of the chemical compositions. *Cem. Concr. Res.* 9, 219–228.
- Christensen, N.H., Smidth, F.L., 1979b. Burnability of cement raw mixes at 1400°C. II the effect of the fineness. *Cem. Concr. Res.* 9, 285–294.

## D

- Davidovits, J., 1982. Mineral polymers and methods of making them. 386.
- Davidovits, J., 1991. Geopolymers - Inorganic polymeric new materials. *J. Therm. Anal.* 37, 1633–1656.
- Davidovits, J., 2008. Geopolymer chemistry and applications. Institut Géopolymère, San Quintin, France.
- De Belie, N., Debruyckere, M., Van Nieuwenburg, D., De Blaere, B., 1997. Attack of concrete floors in pig house by feed acids: influence of fly ash addition and cementbound surface layers. *J. Agric. Eng. Res.* 68, 101–108.
- Deja, J., 2002. Immobilization of  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  in alkali-activated slag binders. *Cem. Concr. Res.* 32, 1971–1979.
- Deja, J., Malolepszy, J., Jaskiewicz, G., 1991. Influence of chloride corrosion on durability of reinforcement in the concrete, in: Malhotra, V.M. (Ed.), 2nd International Conference on the Durability of Concrete. American Concrete Insitute, Montreal, Canada, pp. 511–521.
- Deja, J., Uliasz-Bochenczyk, A., Mokrzycki, E., 2010.  $\text{CO}_2$  emissions from Polish cement industry. *Int. J. Greenh. Gas Control* 4, 583–588.
- Development, W.W.B.C. f. ., 2010. The Cement Sustainability Initiative.
- Deventer, J.S.J., Provis, J.L., Duxson, P., Brice, D.G., 2010. Chemical Research and Climate Change as Drivers in the Commercial Adoption of Alkali Activated Materials. *Waste and Biomass Valorization* 1, 145–155.
- Diamond, S., 1983. On the glass present in low-calcium and high-calcium fly ashes. *Cem. Concr. Res.* 13, 459–463.
- Dias, A.C., Arroja, L., 2012. Comparison of methodologies for estimating the carbon footprint – case study of office paper. *J. Clean. Prod.* 24, 30–35.
- Douglas, E., Bilodeau, A., Malhotra, V., 1992. Properties and durability of alkali-activated slag concrete. *ACI Mater. J.* 89, 509–516.
- Duran Atiş, C., Bilim, C., Çelik, Ö., Karahan, O., 2009. Influence of activator on the strength and drying shrinkage of alkali-activated slag mortar. *Constr. Build. Mater.* 23, 548–555.
- Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J.L., Lukey, G.C., Palomo, A., Deventer, J.S.J., 2006. Geopolymer technology: the current state of the art. *J. Mater. Sci.* 42, 2917–2933.
- Duxson, P., Mallicoat, S.W., Lukey, G.C., Kriven, W.M., van Deventer, J.S.J., 2007a. The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin based geopolymers. *Colloids surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 292, 8–20.

Duxson, P., Provis, J.L., Lukey, G.C., van Deventer, J.S.J., 2007b. The role of inorganic polymer technology in the development of "green concrete". *Cem. Concr. Res.* 37, 1590–1597.

## E

Ecovidrio, 2015. Ecovidrio. <http://www.ecovidrio.es/>.

Engelhardt, G., Michel, D., 1987. High resolution solid state NMR of silicates, Zeolite. Wiley, London, England.

Engin, T., Ari, V., 2005. Energy auditing and recovery for dry type cement rotary kiln systems - A case study. *Energy Convers. Manag.* 46, 551–562.

Escalante-García, J., Fuentes, A.F., Gorokhovskiy, A., Fraire-Luna, P.E., Mendoza-Suarez, G., 2003. Hydration products and reactivity of blast-furnace slag activated by various alkalis. *J. Am. Ceram. Soc.* 86, 2148–2153.

## F

Fernández-Jiménez, A., 2000. Cementos de escorias activadas alcalinamente: influencia de las variables y modelización del proceso. Universidad Autónoma de Madrid.

Fernández-Jiménez, A., García-Lodeiro, I., Palomo, A., 2006. Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials. *J. Mater. Sci.* 42, 3055–3065.

Fernández-Jiménez, A., García-Lodeiro, I., Palomo, A., 2007. Durable characteristics of alkali activated fly ashes. *J. Mater. Sci.* 42, 3055–3065.

Fernández-Jiménez, A., Miranda, J.M., González, J.A., Palomo, A., 2010a. Steel passive state stability in activated fly ash mortars. *Mater. Construcción* 60, 51–65.

Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., 2003. Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements. *Fuel* 82, 2259–2265.

Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., 2009. Propiedades y aplicaciones de los cementos alcalinos. *Rev. Ing. Construcción* 24, 213–232.

Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., Pastor, J.Y., Martín, A., 2008. New Cementitious Materials Based on Alkali-Activated Fly Ash: Performance at High Temperatures. *J. Am. Ceram. Soc.* 91, 3308–3314.

Fernández-Jiménez, A., Palomo, J.G., Puertas, F., 1999. Alkali-activated slag mortars Mechanical strength behaviour. *Cem. Concr. Compos.* 29, 1313–1321.

Fernández-Jiménez, A., Pastor, J.Y., Martín, A., Palomo, A., 2010b. High-Temperature Resistance in Alkali-Activated Cement. *J. Am. Ceram. Soc.* 93, 3411–3417.

Fernández-Jiménez, A., Puertas, F., 2003a. Effect of activator mix on the hydration and strength behaviour of alkali-activated slag cements. *Adv. Cem. Res.* 15, 129–136.

- Fernández-Jiménez, A., Puertas, F., 2003b. Structure of Calcium Silicate Hydrates Formed in Alkaline-Activated Slag: Influence of the Type of Alkaline Activator. *J. Am. Ceram. Soc.* 86, 1389–1394.
- Fernández-Jiménez, A., Puertas, F., Arteaga, A., 1998. Determination of kinetic equations of alkaline activation of blast furnace slag by means of calorimetric data. *J. Therm. Anal. Calorim.* 52, 945–955.
- Flatt, R.J., Roussel, N., Cheeseman, C.R., 2012. Concrete: An eco material that needs to be improved. *J. Eur. Ceram. Soc.* 32, 2787–2798.

## 9

- Galan, I., Andrade, C., Castellote, M., 2013. Natural and accelerated CO<sub>2</sub> binding kinetics in cement paste at different relative humidities. *Cem. Concr. Res.* 49, 21–28.
- García Díaz, I., 2010. Obtención de cementos Eco-eficientes a partir de residuos cerámicos. Universidad Autónoma de Madrid.
- García-Lodeiro, I., Palomo, A., Fernández-Jiménez, A., 2014. An overview of the chemistry of alkali-activated cement-based binders, in: Pacheco-Torgal, F., Labrincha, J.A., Leonelli, C., Palomo, A., Chindaprasirt, P. (Eds.), *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*. Woodhead Publishing series in civil and structural engineering.
- Gartner, E.M., Macphee, D.E., 2011. A physico-chemical basis for novel cementitious binders. *Cem. Concr. Res.* 41, 736–749.
- Gifford, P.M., Gillott, J.E., 1996. Freeze-thaw durability of activated blast furnace slag cement concrete. *ACI Mater. J.* 93, 242–245.
- Glukhovskiy, V., Rostovskaja, G., Rumyna, G., 1980. High strength slag-alkaline cements, in: 7th International Congress Chem. Cem. Paris, pp. 164–168.
- Glukhovskiy, V.D., 1994. Ancient, modern and future concretes, in: First International Conference Alkaline Cements and Concretes. Kiev, Ukraine, pp. 1–8.
- Glukhovskiy, V.D., Pakhomow, V., 1978. Slag alkaline cements and concretes. Budivelink Publish, Kiev, Ukraine.
- González-Fernández, J.A., Miranda Vidales, J., 2007. Corrosión en las estructuras de hormigón armado: Fundamentos, medida, diagnosis y prevención. Madrid.
- Gotti, E., Oleson, J.P., Bottalico, L., Brandon, C., Cucitore, R., Hohlfelder, R.L., 2008. A comparison of the chemical and engineering characteristics of ancient Roman hydraulic concrete with a modern reproduction of vitruvian hydraulic concrete. *Archaeometry* 50, 576–590.
- Gourly, J.T., Johnson, G.B., 2005. Developments in geopolymer precast concrete, in: *Geopolymer*. San Quintin, France.

Grinda, E.G., 1995. El hormigón armado. Madrid.

Gutiérrez-Padilla, M.G.D., Bielefeldt, A., Ovtchinnikov, S., Hernández, M., Silverstein, J., 2010. Biogenic sulfuric acid attack on different types of commercially produced concrete sewer pipes. *Cem. Concr. Res.* 40, 293–301.

## H

Habert, G., d'Espinose de Lacaillerie, J.B., Roussel, N., 2011. An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: reviewing current research trends. *J. Clean. Prod.* 19, 1229–1238.

Haha, M. Ben, Lothenbach, B., Le Saout, G., Winnefeld, F., 2011. Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag — Part I: Effect of MgO. *Cem. Concr. Res.* 41, 955–963.

Häkkinen, T., 1987. Durability of alkali-activated slag concrete. *Nord. Concr. Res.* 6, 81–94.

Hardjito, D., Wallah, S.E., Sumajouw, D.M., Rangan, B.V., 2004. On the development of fly ash-based geopolymer concrete. *ACI Mater. J.* 101, 467–472.

Hasanbeigi, A., Menke, C., Price, L., 2010. The CO<sub>2</sub> abatement cost curve for the Thailand cement industry. *J. Clean. Prod.* 18, 1509–1518.

Hewlett, P.C. (Ed.), 2004. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete 4th Edition*. Elsevier Science & Technology Books.

Holloway, M., Sykes, J.M., 2005. Studies of the corrosion of mild steel in alkali-activated slag cement mortars with sodium chloride admixtures by a galvanostatic pulse method. *Corros. Sci.* 47, 3097–3110.

Houst, Y.F., 1996. The role of moisture in the carbonation of cementitious materials. *Int. Zeitschrift für Bauinstandsetz.* 2, 49–66.

Husbands, T.B., Malone, P.G., Wakeley, L.D., 1994. Performance of Concretes proportioned with Pyrament Blended cement, U.S. Army corps of engineers construction productivity advancement research program.

## I

Jiménez-Fernández, A., Palomo, A., López-Hombrados, C., 2004. Some engineering properties of alkali activated fly ash concrete. *ACI Mater. J.* 101, 467–472.

Jiménez-Montoya, P., García-Meseguer, A., Morán-Cabre, F., 1987. *Hormigón armado*. Barcelona.

Johnston, C.D., 1974. Waste glass as coarse aggregate for concrete. *J. Test Eval* 2, 344–350.

Juenger, M.C.G., Winnefeld, F., Provis, J.L., Ideker, J.H., 2011. Advances in alternative cementitious binders. *Cem. Concr. Res.* 41, 1232–1243.

**K**

- Kakali, G., Tsivilis, S., 1993. The effect of intergrinding an separate grinding of cement raw mix on the burning process. *Cem. Concr. Res.* 23, 651–662.
- 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. *Cem. Concr. Res.* 37, 1583–1589.
- Krivenko, P., 2002. Alkaline cements: from research to application, in: Lukey, G.C. (Ed.), *Geopolymer 2002*. Melbourne, Australia.
- Krivenko, P.V., 1994. Alkaline cements, in: 1st International Conference about Alkaline Cements and Concretes. Kiev, Ukraine, pp. 12–129.
- Kukko, H., Mannonen, R., 1983. Chemical and mechanical properties of alkali-activated blast furnace slag (F-concrete). *Nord. Concr. Res.* 1, 1–16.
- Kural, A., Özsoy, C., 2004. Identification and control of the raw material blending process in cement industry. *Int. J. Adapt. signal Process.* 18, 427–442.

**L**

- Li, C., Sun, H., Li, L., 2010. A review: the comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements. *Cem. Concr. Res.* 40, 1341–1349.

**M**

- Mackenzie, K.J.D., Smith, M.E., 2002. *Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials*. Pergamon Materials Series.
- Mahlia, T.M., 2002. Emissions from electricity generation in Malaysia. *Renew. Energy* 27, 293–300.
- Mahmoud, A., Shuhaimi, M., Abdel Samed, M., 2009. A combined process integration and fuel switching strategy for emissions reduction in chemical process plants. *Energy* 34, 190–195.
- Malolepszy, J., Deja, J., Brylicki, W., 1994. Industrial application of slag alkaline concretes, in: *Proceedings of the First International Conference on Alkaline Cements and Concretes*. VIPOL Stock Company, Kiev, Ukraine, pp. 989–1001.
- Manz, O.E., 1997. Worldwide production of coal ash and utilization in concrete and other products. *Fuel* 76, 691–696.
- McCarthy, G.J., Swanson, K.D., Steinw and, S.J., 1988. X-ray diffraction analysis of fly ash. *Adv X-Ray Anal.* 31, 331–342.
- Mejía de Gutiérrez, R., Maldonado, J., Delvasto, S., Puertas, F., Fernández-Jiménez, A., 2003. Durability of mortars made with alcali activated slag, in: *Proceedings of*

the 11<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement. Durban, South Africa, pp. 1005–1012.

Meyer, C., Baxter, S., 1999. Use of recycled glass and fly ash for precast concrete. *J. Mater. Civ. Eng. Civ. Eng.* 11, 89–90.

Meyer, C., Baxter, S., Jin, W., 1996. Alkali-aggregate reaction in concrete with waste glass as aggregate, in: *Proceedings of 4<sup>th</sup> Materials Engineering Conference: Materials for the New Millennium*. Reston, pp. 1388–1397.

Miller, F.M., Smidth, F.L., 1981. La microscopie dans l'évaluation de la facilité de cuisson et la clinkerisation, in: *Ciments et Betons, Revue Des Materiaux de Construction*. pp. 212–218.

Mintus, F., Hamel, S., Krumm, W., 2006. Wet process rotary cement kilns: modeling and simulation. *Clean Technol. Environ. Policy* 8, 112–122.

Monteny, J., Vincke, E., Beeldens, A., De Belie, A., De Belie, N., Taerwe, L., Van Gemert, D., Verstraete, W., 2000. Chemical, microbiological and in situ test methods for biogenic sulfuric acid corrosion of concrete. *Cem. Concr. Res.* 30, 623–634.

Myers, R.J., Bernal, S. A, San Nicolas, R., Provis, J.L., 2013. Generalized structural description of calcium-sodium aluminosilicate hydrate gels: the cross-linked substituted tobermorite model. *Langmuir* 29, 5294–306.

*N*

Neville, A.M., 1995. *Properties of Concrete*, Journal of Materials Science. Longman, England.

*O*

OFICEMEN, 2015. <https://www.oficemen.com>.

*P*

Pabalan, R.T., Pitzer, K.S., 1987. Thermodynamics of NaOH (aq) in hydrothermal solutions. *Geochim. Cosmochim.* 51, 829–837.

Page, C.L., 2007. Corrosion and protection of reinforcing steel in concrete, in: Page, C.L., Page, M.M. (Eds.), *Durability of Concrete and Cement Composites*. Woodhead Publishing limited, Cambridge.

Palacios, M., 2006. Empleo de aditivos orgánicos en la mejora de las propiedades de cementos y morteros de escoria activada alcalinamente. Universidad Autónoma de Madrid.

Palacios, M., Banfill, P., Puertas, F., 2008. Rheology and setting of alkali-activated slag pastes and mortars: Effect of organic admixture. *ACI Mater. J.* 105, 140–148.



- Palacios, M., Puertas, F., 2006. Effect of Carbonation on Alkali-Activated Slag Paste. *J. Am. Ceram. Soc.* 89, 3211–3221.
- Palacios, M., Puertas, F., 2011. Effectiveness of mixing time on hardened properties of waterglass-activated slag pastes and mortars. *ACI Mater. J.* 108, 73–78.
- Palomo, A., Blanco-Varela, M.T., Granizo, M.L., Puertas, F., Vazquez, T., Grutzeck, M.W., 1999. Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin. *Cem. Concr. Res.* 29, 997–1004.
- Palomo, A., Fernández-Jiménez, A., Kovalchuk, G., 2005. Some key factors affecting the alkali activation of fly ash, in: 2<sup>nd</sup> International Symposium of Non-Traditional Cement and Concrete. Brno, Czech Republic.
- Palomo, A., Grutzeck, M.W., Blanco, M.T., 1999. Alkali-activated fly ashes A cement for the future. *Cem. Concr. Res.* 29, 1323–1329.
- Palomo, A., Jiménez-Fernández, A., López-Hombrados, C., Lleyda, J.J., 2004a. Precast elements made of alkali-activated fly ash concrete, in: Malhotra, V.M. (Ed.), International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete. USA.
- Palomo, A., Jiménez-Fernández, A., López-Hombrados, C., Lleyda, J.L., 2004b. Precast elements made of alkali-activated fly ash concrete, in: Malhotra, V.M. (Ed.), International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete. USA.
- Papadakis, V.G., Vayenas, C.G., Fardis, M.N., 1991. Experimental investigation and mathematical modeling of the concrete carbonation problem. *Chem. Eng. Sci.* 46, 1333–1338.
- Pardal, X., Brunet, F., Charpentier, T., Pochard, I., Nonat, A., 2012. <sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>Si solid-state NMR characterization of calcium-aluminosilicate-hydrate. *Inorg. Chem.* 51, 1827–1836.
- Petrenko, S.V., Pitzer, K.S., 1997. Thermodynamics of aqueous NaOH over the complete compositions range and to 523 K and 400 MPa. *J. Phys. Chem. B* 101, 3589–3595.
- Pike, R.G., Hubbard, D., Newman, E.S., 1960. Binary silicate glasses in the study of alkali-aggregate reaction. *High Res Board Bull* 275, 39–44.
- Pollery, C., Cramer, S.M., De la Cruz, R.V., 1998. Potential for using waste glass in portland cement concrete. *J. Mater. Civ. Eng. Civ. Eng.* 10, 210–219.
- Provis, J.L., 2014. Introduction and Scope, in: Provis, J.L., van Deventer, J.S.J. (Eds.), Alkali-Activated Materials. State of the Art Report, RILEM. Springer.
- Provis, J.L., Luckey, G.C., Van Deventer, J.S.J., 2005. Do Geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of existing results. *Chem. Mater.* 17, 3075–3085.

- Provis, J.L., van Deventer, J.S.J., 2014. Alkali-Activated Materials. State of the Art Report, RILEM TC 224-AAM.
- Puertas, F., 1993. Escorias de alto horno: composición y comportamiento hidráulico. *Mater. Construcción* 43.
- Puertas, F., 1995. Cementos de escorias activadas alcalinamente: Situación actual y perspectivas de futuro. *Mater. Construcción* 45, 53–64.
- Puertas, F., Amat, T., Fernández-Jiménez, A., Vázquez, T., 2003a. Mechanical and durable behaviour of alkaline cement mortars reinforced with polypropylene fibres. *Cem. Concr. Res.* 33, 2031–2036.
- Puertas, F., Fernández-Jiménez, A., 1997. Alkali-Activated Slag Cements: Kinetic studies. *Cem. Concr. Compos.* 27, 359–368.
- Puertas, F., Fernández-Jiménez, A., Blanco-Varela, M., 2004. Pore solution in alkali-activated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate. *Cem. Concr. Res.* 34, 139–148.
- Puertas, F., Gutiérrez, De R., Delvasto, S, Fernández-Jiménez, A., 2002. Morteros de cementos alcalinos. Resistencia química al ataque por sulfatos y al agua de mar. *Mater. Construcción* 52, 55–71.
- Puertas, F., Martínez-Ramírez, S., Alonso, S., Vázquez, T., 2000. Alkali-activated fly ash / slag cement Strength behaviour and hydration products. *Cem. Concr. Res.* 30, 1625–1632.
- Puertas, F., Palacios, M., Manzano, H., Dolado, J.S., Rico, A., Rodríguez, J., 2011. A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements. *J. Eur. Ceram. Soc.* 31, 2043–2056.
- Puertas, F., Palomo, A., Jiménez-Fernández, A., Izquierdo, J.Z., Granizo, M., 2003b. Effect of superplasticizer on behaviour and properties of alkaline cements. *Adv. Cem. Res.* 15, 23–28.
- Puertas, F., Torres, J.J., Torres-Carrasco, M., Varga, C., 2012. Procedimiento para la fabricación de cementos alcalinos a partir de residuos vítreos urbanos e industriales. PCT/ES2012/0704408.
- Puertas, F., Varga, C., Alonso, M.M., 2014. Rheology of alkali-activated slag pastes. Effect of the nature and concentration of the activating solution. *Cem. Concr. Compos.* 53, 279–288.
- Purdon, A.O., 1940. The action of alkalis on blast-furnace slag. *J. Soc. Chem. Ind.-Trans. Commun* 59, 191–202.
- Qiao, G., Qu, J. 4, 2007. Corrosion monitoring of reinforcing steel in cement mortar by EIS and ENA. *Electrochim Acta* 52, 8008–8019.

Qing-Hua, D., Sarkar, S.L., 1994. A study of rheological and mechanical properties of mixed alkali activated slag pastes. *Adv. Cem. Based Mater.* 1, 178-184.

## *R*

Rai, A., Rao, D.B.N., 2005. Utilisation potentials of industrial/mining rejects and tailings as building materials. *Manag. Environ. Qual. An Int. J.* 16, 605-614.

Renaudin, G., Russias, J., Lerous, F., Cau-dit-Comes, C., Frizon, F., 2009. Structural characterization of C-S-H and C-A-S-H samples-Part II: Local environmental investigated by spectroscopic analyses. *J. Solid State Chem.* 182, 3320-3329.

Richardson, I.G., 1999. The nature of C-S-H in hardened cements. *Cem. Concr. Res.* 29, 1131-1147.

Richardson, I.G., 2008. The calcium silicate hydrates. *Cem. Concr. Res.* 38, 137-158.

Roadmap, C.T., 2010. Carbon emissions reductions up to 2050. World Business Council for Sustainable Development (WBCSD) and International Energy Agency (IEA).

Rodríguez, E., Bernal, S., Gutiérrez, R.M. De, Puertas, F., 2008. Hormigón alternativo basado en escorias activadas alcalinamente Alternative concrete based on alkali-activated slag. *Mater. Construcción* 58, 53-67.

Rodríguez, E.D., Bernal, S. A., Provis, J.L., Paya, J., Monzo, J.M., Borrachero, M.V., 2013. Effect of nanosilica-based activators on the performance of an alkali-activated fly ash binder. *Cem. Concr. Compos.* 35, 1-11.

Rostovskaja, G., 2007. The service properties of the slag alkaline concretes, in: *Proceedings of the International Conference on Alkali Activated Materials-Research, Production and Utilization.* Prague, Czech Republic, pp. 593-610.

Rouseková, I., Bajza, A., Živica, V., 1997. Silica fume-basic blast furnace slag systems activated by an alkali silica fume activator. *Cem. Concr. Res.* 27, 1825-1828.

Roy, D.M., Jiang, W., Silsbee, M.R., 2000. Chloride diffusion in ordinary , blended , and alkali-activated cement pastes and its relation to other properties. *Cem. Concr. Res.* 30, 1879-1884.

Roy, D.M., Langton, C.A., 1989. Studies of ancient concrete as analogs of cementitious sealing materials for a repository in tuff, report LA-11527-MS, Los Alamos National Laboratory.

Ruiz-Santaquiteria, C., 2013. Materias primas alternativas para el desarrollo de nuevos cementos: activación alcalina de vidrios silicoaluminosos. Universidad Autónoma de Madrid.

Runzhang, Y., Shi-Zi, O., Qiong-Ying, G., 1988. Study on structure an latent hydraulic activity of slag and its activation mechanism. *Silic. Ind.* 44, 55-59.



- Sánchez-Moral, S., Luque, L., Cañaveras, J.C., Soler, V., Garcia-Guinea, J., Aparicio, A., 2005. Lime-pozzolana mortars in Roman catacombs: composition, structures and restoration. *Cem. Concr. Res.* 35, 1555–1565.
- Sanjayan, F.C. and J.G., 1998. Early age strength and workability of slag pastes activated by NaOH and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. *Cem. Concr. Res.* 28, 655–664.
- Scmidt, A., Saia, W.H.F., 1963. Alkali-aggregate reaction tests on glass used for exposed aggregate wall panel work. *ACI Mater. J.* 60, 1235–1236.
- Shi, C., 1996. Strength, pore structure and permeability of alkali-activated slag mortars. *Cem. Concr. Res.* 26, 1789–1799.
- Shi, C., 2004. Effect of mixing proportions of concrete on its electrical conductivity and the rapid chloride permeability test (ASTM C1202 or ASSHTO T277) results. *Cem. Concr. Res.* 34, 537–545.
- Shi, C., Day, R.L., 1995. A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements. *Cem. Concr. Res.* 25, 1333–1346.
- Shi, C., Day, R.L., 1996. Some factors affecting early hydration of alkali-slag cements. *Cem. Concr. Res.* 26, 439–441.
- Shi, C., Fernández-Jiménez, A., 2006. Stabilization/solidification of hazardous and radioactive wastes with alkali-activated cements. *J. Hazard. Mater.* 137, 1656–63.
- Shi, C., Jiménez-Fernández, A., Palomo, A., 2011. New cements for the 21<sup>st</sup> century: The pursuit of an alternative to Portland cement. *Cem. Concr. Res.* 41, 750–763.
- Shi, C., Krivenko, P., Roy, D., 2006. *Alkali-Activated Cements and Concretes*. Taylor and Francis, London and New York.
- Shi, C., Quian, J., 2000. High performance cementing materials from industrial slags - a review. *Resour. Conserv. Recycl.* 29, 195–207.
- Shi, C., Stegemann, J.A., Caldwell, R.J., 1998. Effect of supplementary cementing materials on the specific conductivity of pore solution and its implications on the rapid chloride permeability test (AASHTO T277 and ASTM C1202) Result. *ACI Mater. J.* 95, 389–394.
- Shi, C., Zheng, K., 2007. A review on the use of waste glasses in the production of cement and concrete. *Resour. Conserv. Recycl.* 52, 234–247.
- Simonson, J.M., Mesmer, R.E., Rogers, P.S.Z., 1989. The enthalpy of dilution and apparent molar heat capacity of NaOH (aq) to 523 K and 40 MPa. *J. Chem. Thermodyn.* 21, 561–584.
- Skavara, F., Jilek, T., Kopecky, L., 2005. Geopolymer materials based on fly ash 49, 195–204.

- Skvara, F., Jilek, T., Kopecky, L., 2005. Geopolymer materials based on fly ash. *Ceramics-silikáty* 49, 195–204.
- Song, S., Jennings, H.M., 1999. Pore solution chemistry of alkali-activated ground granulated blast furnace slag. *Cem. Concr. Res.* 29, 159–170.
- Stryczek, S., Gonet, A., 1998. Predicting rheological parameters of slag-alkaline slurries. *Arch. Min. Sci.* 43, 97–104.

## Z

- Tailing, B., Brandstetr, J., 1989. Present state and future of alkali-activated slag concretes, in: *Proceedings of the 3th CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete*. Trondheim, Norway, pp. 1519–1546.
- Talling, B., Krivenko, P.V., 1997. Blast furnace slag - the ultimate binder, in: Chandra, S. (Ed.), *Waste Materials Used in Concrete Manufacturing*. Park Ridge, NJ, pp. 235–289.
- Taylor, H.F.W., 1997. *Cement Chemistry*. Thomas Telford Publishing, London.
- Taylor, R., Richardson, I.G., Brydson, R.M.D., 2007. Nature of C – S – H in 20 year old neat ordinary Portland cement and 10 % Portland cement – 90 % ground granulated blast furnace slag pastes. *Adv. Appl. Ceram.* 106, 294–301.
- Tommaselli, M.A.G., Mariano, N.A., Kuri, S.E., 2009. Effectiveness of corrosion inhibitors in saturated calcium hydroxides solutions acidified by acid rain components. *Constr. Build. Mater.* 23, 328–333.
- Topcu, I.B., Canbaz, M., 2004. Properties of concrete containing waste glass. *Cem. Concr. Compos.* 34, 267–274.
- Torres-Carrasco, M., Palomo, J.G., Puertas, F., 2014. Sodium silicate solutions from dissolution of glass wastes: Statistical analysis. *Mater. Construcción* 64.
- Torres-Carrasco, M., Puertas, F., Blanco-Varela, M., 2012. Preparación de cementos alcalinos a partir de residuos vítreos. Solubilidad de residuos vítreos en medios fuertemente básicos., in: *XII Congreso Nacional de Materiales (Alicante)*.
- Turner, L.K., Collins, F.G., 2013. Carbon dioxide equivalent (CO<sub>2</sub>) emissions: A comparison between geopolymer and OPC cement concrete. *Constr. Build. Mater.* 43, 125–130.

## V

- Vail, J.G., 1928. *Soluble silicates in Industry*. Am. Chem. Soc. Monogr. Ser. , Am. Cat. Co.
- Van Deventer, J.S.J., Provis, J.L., Duxson, P., 2012. Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement. *Miner. Eng.* 29, 89–104.

Vance, K., Dakhane, A., Sant, G., Neithalath, N., 2014. Observations on the rheological response of alkali activated fly ash suspensions: the role of activator type and concentration. *Rheol. Acta* 53, 843–855.

Vitruvius, P., 1960. *The ten Books of Architecture*. New York, USA.

10

Wang, S., 1991. Review of recent research on alkali-activated concrete in China. *Mag Concr. Res.* 154, 29–35.

Wang, S., Scrivener, K.L., 1995. Hydration products of alkali activated slag cement. *Cem. Concr. Res.* 25, 561–571.

Wang, S., Scrivener, K.L., Pratt, P.L., 1994. Factors affecting the strength of alkali-activated slag. *Cem. Concr. Res.* 24, 1033–1043.

Wang, S.D., Pu, X.C., Scrivener, K.L., Pratt, P.L., 1995. Alkali-activated slag cement and concrete: a review of properties and problems. *Adv. Cem. Res.* 7, 93–102.

X

Xie, S., Li, Q., Zhou, D., 2004. Investigation of the effects of acid rain on the deterioration of cement concrete using accelerated tests established in laboratory. *Atmos. Environ. J.* 38, 4457–4466.

4

Yang, K., Song, J., 2009. Workability Loss and Compressive Strength Development of Cementless Mortars Activated by Combination of Sodium Silicate and Sodium Hydroxide. *J. Mater. Civ. Eng. Civ. Eng.* 21, 119–127.

Yang, K.-H., Jung, Y.-B., Cho, M.-S., Tae, S.-H., 2014. Effect of supplementary cementitious materials on reduction of CO<sub>2</sub> emissions from concrete. *J. Clean. Prod.*

Yang, K.-H., Song, J.-K., Ashour, A.F., Lee, E.-T., 2008. Properties of cementless mortars activated by sodium silicate. *Constr. Build. Mater.* 22, 1981–1989.

Yang, K.H., Song, J.K., Lee, K.S., Ashour, A.F., 2009. Flow and compressive strength of alkali-activated mortars. *ACI Mater. J.* 106, 50–58.

Yang, N., 1996. Physical chemistry basis for the formation of alkali activated materials. *chinese Ceram. Soc.* 24, 209–215.

2

Zhang, X.F., Zhang, S.Y., Hu, Z.Y., Yu, G., Pei, C.H., Sa, R.N., 2012. Identification of connection units with high GHG emissions for low-carbon product structure design. *J. Clean. Prod.* 27, 118–125.

- Zhang, Y.J., Zhao, Y.L., Li, H.H., Xu, D.L., 2008. Structure characterization of hydration products generated by alkaline activation of granulated blast furnace slag. *J. Mater. Sci.* 43, 7141–7147.
- Živica, V., 2004. High effective silica fume alkali activator. *Bulletin Mater. Sci.* 27, 179–182.
- Živica, V., 2006. Effectiveness of new silica fume alkali activator. *Cem. Concr. Compos.* 28, 21–25.





## **Capítulo 3**

**Técnicas instrumentales,  
normas y métodos de  
ensayo**





*Capítulo 3*

---

*Técnicas Instrumentales, Normas y**Métodos de ensayo*

En este Capítulo pretendemos recoger tanto el fundamento teórico como el aspecto práctico de diferentes técnicas avanzadas de análisis, de manera que se pueda determinar, ante una muestra de un material concreto, que información podemos obtener, como obtener dicha información y finalmente, como usarla. Del mismo modo, se exponen las diferentes normas y métodos de ensayo utilizados en la presente Tesis Doctoral.

Esta Tesis Doctoral se enmarca dentro de un proyecto de Plan Nacional (BIA2010-15516) y se ha llevado a cabo en su totalidad en el Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (IETcc-CSIC). Además, el investigador en formación realizó dos estancias durante el desarrollo de la Tesis Doctoral, en la Universidad de Sherbrooke en Québec, Canadá (UdS) y en la Universidad de Sheffield, Reino Unido, por lo que algunos de los ensayos de esta investigación se han realizado en dichos centros.

### 3.1 Técnicas Instrumentales

---

A continuación se exponen las diferentes técnicas instrumentales y equipos empleados en la presente Tesis Doctoral en la caracterización de los materiales de partida y en la caracterización de los principales productos de reacción obtenidos tras la activación de los diferentes aluminosilicatos empleados.

#### 3.1.1 Caracterización química

---

##### 3.1.1.1 Composición elemental de los materiales de partida: FRX

---

La composición química elemental de todos los materiales de partida se determinó con la técnica instrumental de espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX). Esta técnica se fundamenta en el hecho de que, cuando un haz de rayos X de gran energía choca con átomos de número atómico inferior que el del material que ha originado la radiación incidente, se produce la expulsión de electrones internos en los átomos que han absorbido radiación. Al caer electrones externos en los huecos dejados por los electrones internos expulsados, se produce fluorescencia de rayos X con una longitud de onda mayor que la radiación incidente y que es característica de los átomos que la producen. En análisis de la radiación de fluorescencia permite, por tanto, identificar el elemento que la origina. Además, si se mide la intensidad de dicha radiación, se puede llevar a cabo un análisis cuantitativo de la muestra problema mediante una curva de calibrado adecuada (Faraldos and Goberna, 2002).

Para llevar a cabo el estudio de los materiales mediante FRX se empleó un espectrómetro PHILIPS PW-1004 X-RAY (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC, ver **Fig. 3.1-1**), con un tubo generador de rayos X de Sc-Mo. Antes de analizar los materiales de partida mediante FRX, se cuantificó la pérdida de peso que experimentan los mismos como consecuencia de ser sometidos a una temperatura de 1000°C durante 1 hora. Las muestras se analizaron en pastilla.



**Fig. 3.1-1** Espectrómetro FRX empleado (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC)

### 3.1.1.2 Análisis elemental de muestras líquidas: ICP-AES

La técnica ICP-AES fue empleada para llevar a cabo el análisis cualitativo y cuantitativo de una serie de lixiviados obtenidos tras someter, tanto a los materiales de partida como a los cementos obtenidos a partir de los mismos, a

distintos ataques químicos selectivos tal y como se explicará en posteriores capítulos. Dicho estudio se realizó con un espectrómetro de emisión VARIAN 725-ES ICP Optical (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC). El registro de datos se realizó con un flujo de plasma de 15.00 L/min; Flujo nebulizador: 0.85 L/min; y un tiempo de lectura de 5 segundos (ver **Fig. 3.1-2**). Los resultados obtenidos mediante ICP-AES vienen expresados en ppm.



**Fig. 3.1-2** Espectrómetro de emisión VARIAN 725-ES ICP (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC).

### 3.1.2 Caracterización física

---

#### 3.1.2.1 Porosimetría de Intrusión de Mercurio (MIP)

---

La medida del porcentaje de tamaño y volumen de los poros de las pastas, morteros y hormigones obtenidos tras el proceso de la activación alcalina se determinó mediante porosimetría de intrusión de mercurio. Ésta técnica ha sido desarrollada para determinar el volumen y distribución de tamaño de poros de sólidos en el rango de los macroporos, donde la técnica de adsorción de gases no puede ser aplicada. Esta técnica se basa en el concepto de que el mercurio es

un líquido que no moja las superficies, esto es, cuyo ángulo de contacto con la superficie sólida es mayor de  $90^\circ$ , por lo que requiere elevar la presión para forzarlo dentro de los poros (Faraldos and Goberna, 2002).

Esta técnica consiste esencialmente en la medida de la penetración del mercurio en una muestra evacuada, en función de la presión aplicada (Ritter and Drake, 1945). El proceso se lleva a cabo empezando desde el vacío y aumentando lentamente la presión para provocar la penetración del mercurio en los poros del sólido. A cada presión se toma el volumen de mercurio introducido en el sólido y mediante la ecuación de Washburn (ver **Eq. 3.1-1**) se calcula el radio de poro correspondiente al volumen de mercurio introducido.

$$r^p = -2\gamma \cos\theta / \Delta p \quad (\text{Eq. 3.1-1})$$

donde  $\theta = 141^\circ$  es el ángulo de contacto,  $\gamma = 484 \text{ mN/m}$  es la tensión superficial de mercurio,  $r^p$  es el radio de poro y  $p$  es la presión aplicada.



**Fig. 3.1-3** Equipo de porosimetría de intrusión de mercurio (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC).

El sistema utilizado consiste en la introducción de mercurio a altas presiones en los poros del material. El equipo utilizado fue un Micromeritics Autopore IV 9500 (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC, ver **Fig. 3.1-3**), que alcanza presiones de hasta 32000 Psi, lo que equivale a la determinación de tamaños de poros de hasta 0.0067  $\mu\text{m}$ .

### 3.1.2.2 Granulometría de difracción de rayos láser

---

El tamaño de partícula de los materiales de partida juega un papel relevante en lo que a reactividad se refiere (Fernández-Jiménez and Palomo, 2003; Kumar and Kumar, 2011; Provis et al., 2010), por este motivo, se llevó a cabo un estudio granulométrico de los materiales empleados mediante granulometría láser, técnica empleada frecuentemente en el estudio de la distribución granulométrica de aluminosilicatos y materiales de construcción (Frías and Sánchez de Rojas, 1997; Frías et al., 1990; Muggler et al., 1997; Osbaeck and Johansen, 1989; Pye and Blott, 2004). Para ello, se utilizó un difractómetro SYMPATEC (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC) con un rango de medida comprendido entre 0.90-175 micras (ver **Fig. 3.1-4**).



**Fig. 3.1-4** Difractómetro Sympatec(Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC)



La muestra pulverulenta se sitúa en una suspensión de agua (para el caso de la ceniza volante y residuos vítreos) o de alcohol isopropílico (en el caso del cemento Portland y de la escoria) para eliminar las fuerzas de Van der Waals y electrostáticas entre las partículas mediante el empleo de ultrasonidos.

### 3.1.2.3 Isotermas de adsorción. Cálculo de la superficie específica (BET)

Las técnicas de adsorción para la determinación de la superficie (área BET), volumen y distribución de tamaño de poros de un material sólido se basa en fenómenos de adsorción de gases y líquidos en la interfase entre el sólido objeto estudiado o adsorbente y el fluido que se adsorbe o adsorbato. El fluido se deposita sobre el sólido como una monocapa, cuyo grosor se va incrementando con los sucesivos aumentos de presión de equilibrio hacia la presión de saturación del fluido. En nuestro caso, se ha empleado ésta técnica para la determinación de la superficie específica de los diferentes materiales de partida.

El análisis de área BET proporciona el valor del área superficial calculado por el método Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett y Edward Teller. La información obtenida a partir del volumen adsorbido permite determinar el área, la distribución porosa, el tamaño y volumen de poros en la muestra.

El equipo empleado fue un equipo de isotermas de adsorción ASAP2420 Micromeritics (Instituto de Catálisis y Petroquímica, CSIC, ver **Fig. 3.1-5**). Este equipo permite determinar materiales con un rango de tamaño de poro de 0.5 a 500 nm, pudiéndose determinar áreas superficiales entre 0.2-1500 m<sup>2</sup>/g. El adsorbato empleado fue N<sub>2</sub>.



**Fig. 3.1-5** Equipo de isoterma de adsorción ASAP 2420 Micromeritics (Instituto de Catálisis y Petroquímica, CSIC)

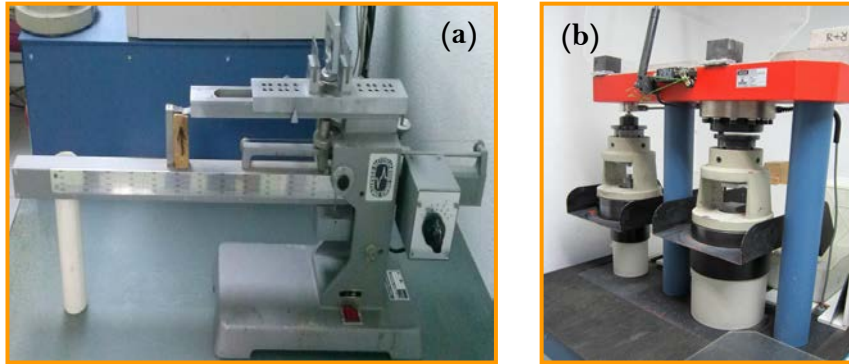
### 3.1.3 Determinación de resistencias mecánicas

---

#### 3.1.3.1 Prensa de rotura de pastas y morteros

---

La determinación de la resistencia a flexión de las probetas de 1x1x6 cm se realizó con un equipo Netzch, modelo 401-2, de velocidad de carga constante y longitud entre apoyos de la probeta de 5 cm. Se aplicó una carga verticalmente a una velocidad de  $50 \text{ N/s} \pm 10 \text{ N/s}$  hasta rotura (ver **Fig. 3.1-6-a**). Los ensayos a compresión se realizaron sobre las mitades obtenidas tras el ensayo a flexión, a una velocidad de  $2400 \text{ N/s} \pm 200 \text{ N/s}$  hasta rotura. La determinación de las resistencias a compresión de las probetas de pastas y morteros se realizó en una prensa hidráulica, modelo Ibertest Autotest 200/10 y conforme a la norma UNE-EN 196-1 (ver **Fig. 3.1-6-b**).



**Fig. 3.1-6** a) Equipo Netzsch, 401-2 para los ensayos a flexión de probetas 1x1x6 cm; b) prensa modelo Ibertest Autotest (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC)

### 3.1.3.2 Prensa de rotura de hormigones

Para los ensayos a compresión de las probetas de hormigones elaboradas durante la estancia en la Universidad de Sherbrooke, se realizó siguiendo la Norma ASTM C39, empleando una prensa hidráulica con capacidad máxima de 250 000 lb (1112 kN), con velocidad de carga controlada manualmente, conectado a un adquisidor de datos de la marca GENEQ inc (ver **Fig. 3.1-7**). Se aplica una velocidad de carga de  $0.25 \pm 0.05$  Mpa/s a los cilindros de 102 mm de diámetro, en donde la velocidad de carga es de 120 kN/min.

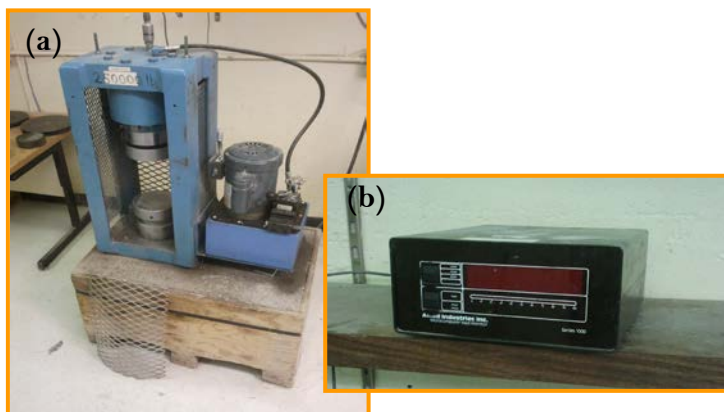


Fig. 3.1-7 (a) Prensa hidráulica de rotura de hormigones (Universidad de Sherbrooke); (b) adquisidor de datos de la marca GENEQ

### 3.1.4 Caracterización mineralógica y microestructural

---

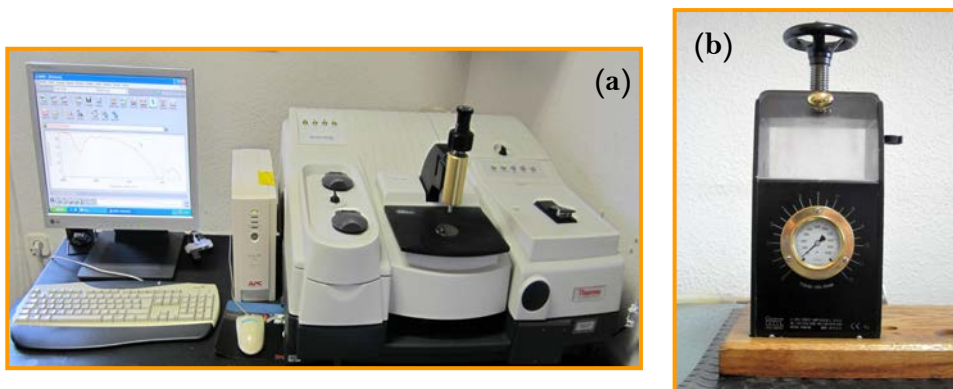
#### 3.1.4.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier: FTIR

---

La técnica de espectroscopia infrarroja se utilizó en este trabajo tanto en la caracterización de los materiales de partida así como en el seguimiento de la hidratación/activación de los cementos. La espectroscopia infrarroja (IR) estudia la interacción entre la materia y la radiación infrarroja, la cual corresponde a la región del espectro electromagnético que abarca las longitudes de onda entre 0.7 y 1000  $\mu\text{m}$ . La identificación de especies químicas a través de la determinación de la frecuencia (número de onda) a la que los distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el espectro de IR es posible debido a la sensibilidad a la presencia de los diferentes grupos funcionales presentes en la molécula, es decir, a la presencia de fragmentos estructurales con unas propiedades químicas comunes. Además, la intensidad

de estas bandas proporciona información en torno a la concentración de la especie que genera dicha señal en la muestra (Faraldos and Goberna, 2002).

El espectrofotómetro utilizado fue un Nicolet 6700 de Thermo FTIR Scientific (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC, ver **Fig. 3.1-8**). En todas las determinaciones se empleó el método del comprimido de KBr. Para ello, se mezcló 1 mg de muestra sólida con 300 mg de KBr en mortero de ágata y posteriormente se compactó a vacío en un troquel especial hasta obtener una pastilla transparente que se coloca en la trayectoria del haz. Los espectros se obtuvieron a partir de 64 barridos en el rango de  $4000$  a  $400$   $\text{cm}^{-1}$ .



**Fig. 3.1-8** (a) Espectrómetro NICOLET 6700 y (b) prensa empleada para la preparación de las pastillas de KBr (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC)

#### 3.1.4.2 Difracción de Rayos X: DRX

El método de difracción de rayos X se basa en que los átomos, moléculas o iones de un cristal se disponen de manera regular en el espacio de manera que la distancia entre ellos es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda

de los rayos X por lo que los cristales pueden producir fenómenos de difracción. Cuando un haz monocromático de rayos X incide sobre un cristal con un ángulo de incidencia  $\theta$ , para que la radiación reflejada este en concordancia de fase y por lo tanto, de lugar a la difracción, es necesario que la diferencia de recorrido de dos rayos sea múltiplo de la longitud de onda. Este requisito viene definido por la Ley de Bragg (ver **Eq. 3.1-2**) (Faraldos and Goberna, 2002).

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (\text{Eq. 3.1-2})$$

donde  $n = n^\circ$  entero;  $\lambda$  = longitud de onda de Rayos X;  $d$  = espaciado interplanar y  $\theta$  = ángulo de incidencia del rayo. La radiación reflejada se recoge en un detector proporcional (Willard et al., 1991).



**Fig. 3.1-9** Difractómetro D8 Advance (Bruker-AXS). (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC)

El difractómetro utilizado fue un D8 ADVANCE (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC), fabricado por BRUKER-AXS (ver **Fig. 3.1-9**), que consta de un generador de alta tensión de 4 KW, un tubo de Rayos

X con ánodo de Cu, y que trabaja normalmente a 40 KV y 50 mA, con una rendija automática de divergencia, un monocromador de grafito y un cambiador automático de muestras. Para elaborar las pastillas previo a su registro, la muestra debe molerse hasta alcanzar un tamaño de grano  $< 45 \mu\text{m}$ , de esta manera se asegura que la pastilla formada tenga una superficie perfectamente plana sobre la que incide el haz de Rayos X. El registro se realizó empleando radiación  $\text{Cu-K}_{\alpha 1, \alpha 2}$  en el intervalo comprendido entre los valores de  $2\theta$  entre  $5\text{-}60^\circ$ , step/size: 0.019736, Time/step: 0.5s.

Durante la estancia realizada en la Universidad de Sheffield, el difractómetro utilizado fue un D8 Advance fabricado por BRUKER (ver **Fig. 3.1-10**). El registro se realizó empleando radiación  $\text{Cu-K}_{\alpha 1, \alpha 2}$ , en el intervalo comprendido entre los valores de  $2\theta$  entre  $3\text{-}70^\circ$ , step/size:  $0.020^\circ$ . Se empleó también en la caracterización de los materiales de partida.



**Fig. 3.1-10** Difractómetro D8 Advance (Bruker) (Universidad de Sheffield)

### 3.1.4.3 Resonancia Magnética Nuclear: RMN

---

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es otra técnica espectroscópica de gran utilidad ya que nos permite estudiar la estructura de materiales amorfos o de escaso orden estructural. Permite determinar el entorno local de un átomo mediante la absorción característica de energía por núcleos que giran dentro de un potente campo magnético, después de haber sido irradiados con otro campo secundario más débil y perpendicular al primero (Willard et al., 1991).

#### 3.1.4.3.1 Resonancia magnética nuclear de sólidos de ángulo mágico (RMN-MAS)

---

La técnica de rotación con ángulo mágico (MAS) implica la rotación rápida de las muestras sólidas a una frecuencia superior a 2 kHz en un recipiente de muestras especial que se mantiene en un ángulo de  $57.4^\circ$  respecto al campo aplicado. El sólido se comporta como un líquido que gira en el campo (Skoog et al., 2011).

En sólidos, la interacción dipolar entre los momentos magnéticos de los núcleos vecinos, las interacciones paramagnéticas, el desplazamiento químico y las interacciones cuadrupolares varían con la orientación del cristal, por lo que en muestras policristalinas esta variación provoca un ensanchamiento considerable de las líneas de absorción que reduce drásticamente la resolución experimental.





**Fig. 3.1-11** Espectrómetro de resonancia magnética nuclear, Bruker MSL 400 (Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid, CSIC)

Los espectros de RMN-MAS de  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$  se emplearon para caracterizar los materiales de partida anhidros así como sus posteriores productos de hidratación. El equipo fue un BRUKER, modelo AVANCE-400 (Instituto de Ciencias de los Materiales, CSIC) (ver **Fig. 3.1-11**). Las condiciones de registro para los diferentes núcleos estudiados fueron:

- ✓  $^{27}\text{Al}$ : Frecuencia de resonancia: 104.3 MHz utilizando una secuencia de pulsos sencilla (duración de pulso de 2  $\mu\text{s}$ , tiempo de espera entre adquisiciones 5s); velocidad de rotación: 10 KHz, número de adquisiciones de señal por muestra 360, la señal química obtenida se midió en ppm, tomando como patrón de referencia la señal del  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ .
- ✓  $^{29}\text{Si}$ : Frecuencia de resonancia: 79.5 MHz utilizando una secuencia de pulsos sencilla (duración de pulso de 5 $\mu\text{s}$ , tiempo de espera entre

adquisiciones 10s); velocidad de rotación: 10 KHz, número de adquisiciones de señal por muestra 1000, la señal química obtenida se midió en ppm, tomando como patrón de referencia la señal del tetrametilsilano (TMS).

En la Universidad de Sheffield, el equipo empleado para resonancia magnética nuclear fue un Varian INOVA-600 (14.1 T), empleando una sonda de 4 mm de zircona y una velocidad de 10.0 kHz. Las condiciones de registro para los diferentes núcleos estudiados fueron:

- ✓  **$^{27}\text{Al}$** : Frecuencia de resonancia: 156.3 MHz, velocidad de rotación: número de adquisiciones de señal por muestra fue de 149; un ancho de pulso de 6ms y con un tiempo de relajación de 2 s.
- ✓  **$^{29}\text{Si}$** : Frecuencia de resonancia: 119.1 MHz, velocidad de rotación: 10 KHz, número de adquisiciones de señal por muestra 6500; un ancho de pulso de 6 ms y con un tiempo de relajación de 60 s.

Todos los espectros fueron recogidos con un ángulo de pulso de  $51^\circ$ . Los desplazamientos químicos de  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$  están referenciados con patrones de referencia de tetrametilsilano (TMS) y una solución acuosa 1.0 M de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , respectivamente.

#### 3.1.4.3.2 Resonancia magnética nuclear de líquidos

---

La diferencia fundamental entre la Resonancia Magnética Nuclear de sólidos y de líquidos es que en esta última el movimiento rápido rotacional y translacional hace una media de las interacciones lo que simplifica

enormemente los espectros. En los ensayos de resonancia magnética nuclear en líquidos no es necesario girar la muestra, por lo que sencillamente son ensayos de RMN, sin necesidad de girar en torno al ángulo mágico (MAS). La caracterización de los líquidos activadores de ha llevado a cabo mediante esta técnica (ver Capítulo 5).

Debido a la distinta naturaleza de las muestras líquidas y sólidas, los parámetros experimentales son diferentes en lo que se refiere a la velocidad de rotación, en donde en este caso, los líquidos tienen una velocidad de rotación nula. El resto de condiciones de adquisición de los espectros de  $^{27}\text{Al}$  y  $^{29}\text{Si}$  NMR son idénticas a los obtenidos en las muestras sólidas:

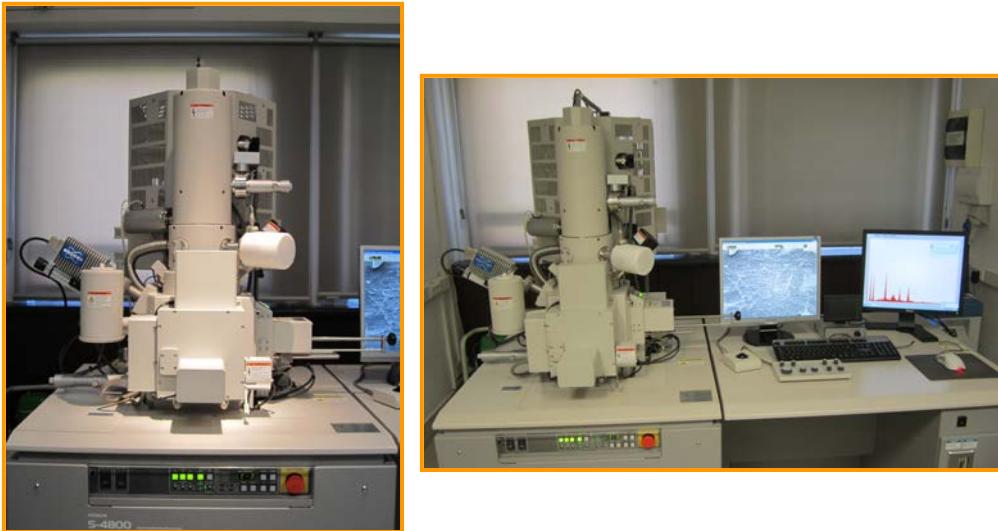
- ✓  $^{27}\text{Al}$ : Frecuencia de resonancia: 104.3 MHz utilizando una secuencia de pulsos sencilla (duración de pulso de 2  $\mu\text{s}$ , tiempo de espera entre adquisiciones 5s); número de adquisiciones de señal por muestra 360, la señal química obtenida se midió en ppm, tomando como patrón de referencia la señal del  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ .
- ✓  $^{29}\text{Si}$ : Frecuencia de resonancia: 79.5 MHz utilizando una secuencia de pulsos sencilla (duración de pulso de 5 $\mu\text{s}$ , tiempo de espera entre adquisiciones 10s); número de adquisiciones de señal por muestra 1000, la señal química obtenida se midió en ppm, tomando como patrón de referencia la señal del tetrametilsilano (TMS).

#### 3.1.4.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y análisis por energías dispersivas (EDX)

---

En esta Tesis Doctoral se empleó la microscopía electrónica de barrido (SEM) permitiéndonos obtener información local de la muestra, en contraposición a la mayoría de las técnicas que aportan una información media de la muestra investigada.

La microscopía Electrónica de Barrido (SEM), acoplada con un espectrómetro de Energía dispersiva de rayos X (EDX), posibilita, no solo la visualización de la morfología característica de los materiales estudiados, sino también, el estudio directo de la composición de los mismos. La información que se obtiene es función de los distintos procesos físicos de interacción del haz de electrones de alta energía (20 – 1500 Kv) con el material objeto de estudio. Cuando el haz de electrones es enfocado sobre la muestra, se produce una serie de transiciones electrónicas entre los distintos niveles de energía. El ión excitado se relaja a su estado inicial por la transferencia de un electrón de un orbital exterior a una capa interior dando lugar a la emisión de rayos X. Cada elemento tiene un espectro de emisión característico, lo que posibilita el análisis elemental del material (Faraldos and Goberna, 2002). Dentro de los fenómenos que tienen lugar en la muestra bajo el impacto de los electrones, uno de los más interesantes es la emisión de electrones secundarios. Los electrones secundarios son emitidos por la muestra en procesos inelásticos de ionización debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones secundarios, dada su baja energía, pueden volver a ser absorbidos por átomos adyacentes de manera que solo pueden escapar del espécimen los electrones secundarios generados en la superficie. Por este motivo, las imágenes formadas por electrones secundarios representan las características superficiales de la muestra.



**Fig. 3.1-12** Microscopio electrónico de barrido JEOL 5400 (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC).

Este estudio se llevó a cabo con un microscopio JEOL5400 (ver **Fig. 3.1-12**) acoplado a un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X de la marca OXFORD LINK-ISIS-EDX (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC). Las muestras fueron secadas a vacío y metalizadas con carbón para su posterior análisis mediante microscopía.

#### **3.1.4.5 Calorimetría de conducción isoterma**

El estudio de la hidratación de las pastas se monitorizó en un calorímetro de conducción isoterma TAM Air de Thermometric (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC, ver **Fig. 3.1-13**), que consta de un bloque único con ocho canales para ocho medidas simultáneas. Cada canal es

doble, uno para la muestra y otro para la referencia, que debe tener la misma capacidad calorífica que la muestra. El bloque calorimétrico está termostatzado por una corriente de aire forzado a través de un módulo Peltier. Cuando se produce calor en la muestra, la temperatura del módulo cambia y se genera un voltaje proporcional al flujo de calor a través del módulo Peltier. Tanto las muestras como las referencias se introducen en una ampolla de vidrio que posteriormente se sellan para evitar pérdidas de calor.



**Fig. 3.1-13** Calorímetro de conducción isoterma TAM Air de Thermometric (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC)

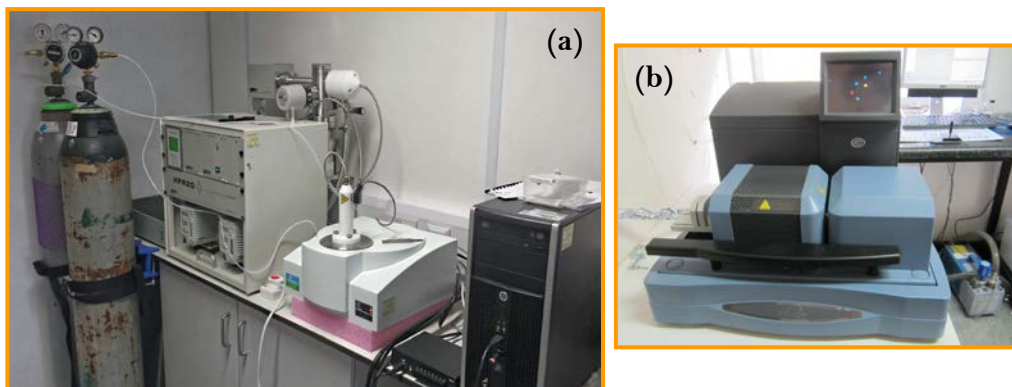
### 3.1.4.6 Análisis termogravimétrico (TG) y termodiferencial (ATD)

---

El análisis térmico diferencial y análisis termogravimétrico fueron utilizados con el fin de conocer las transformaciones físico-químicas que sufren los

materiales y las pastas de escorias y cenizas volantes hidratadas con la temperatura, así como las variaciones de peso experimentadas.

El equipo utilizado fue un TGA-DCS-DTA Q600 de TA Instruments con doble brazo, uno para muestra y otro para referencia (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC, ver **Fig. 3.1-14**). El programa de evolución de la temperatura utilizado fue el siguiente: se incrementó la temperatura a  $10^{\circ}/\text{min}$  desde  $25$  hasta  $80^{\circ}\text{C}$  y se mantuvo a esta temperatura durante una hora, para asegurar la pérdida de agua libre. Posteriormente se utilizó una rampa hasta  $1050^{\circ}\text{C}$  a  $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Se utilizaron cápsulas de platino y flujo de nitrógeno ( $100 \text{ mL}/\text{min}$ ). Se pesaron aproximadamente  $20 \text{ mg}$  de muestra y la cantidad equivalente de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como referencia. La sensibilidad de la balanza es de  $0.1 \mu\text{g}$ .



**Fig. 3.1-14** (a) Universidad de Sheffield (b) Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC

## 3.2 Normas

---

A continuación se enumeran las normas empleadas:

\*UNE-EN-196-1:2005. Método de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas.

\*UNE-EN-196-2:2005. Método de ensayo de cementos. Parte II. Análisis químico de cementos.

\*UNE-EN-196-3:2005. Determinación del tiempo de fraguado y de la estabilidad de volumen.

\*UNE-EN-196-6:2005. Método de ensayo de cementos. Determinación de la finura. Método de la permeabilidad al aire (método Blaine).

\*UNE 80-225-93. Método de ensayo de cementos. Análisis Químico. Determinación del dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) reactivo en los cementos, en las puzolanas y en las cenizas volantes.

\*UNE 80-11289:1986. Determinación de la retracción de secado y del hinchamiento en agua.

\*ASTM C39: Standard Test Method for Compressive Strength of cylindrical Concrete Specimens

\*ASTM C1202: The rapid chloride ion permeability test method

\*PNE 83988-2: Durabilidad del hormigón. Métodos de ensayo. Determinación de la resistividad eléctrica. Parte 2: Método de las cuatro puntas o de Wenner

\*ASTM C666: Resistance of concrete to rapid freezing and thawing



\*CEN/TS 12390-10: Testing hardened concrete, Part 10: Determination of the relative carbonation resistance of concrete

\*UNE 112-011-94: Corrosión en armaduras: determinación de la profundidad de carbonatación en hormigones endurecidos y puestos en servicio

### 3.3 Métodos de ensayo

---

Se emplearon diferentes métodos de ensayo dependiendo del material de partida utilizado y de lo que se quisiera determinar. A continuación, se indican y se detallan los métodos empleados en esta Tesis Doctoral.

#### 3.3.1 Determinación del contenido en fase vítrea de la escoria: microscopía óptica de luz transmitida polarizada

---

Hooton y Emery (Hooton and Emery, 1983) describen un procedimiento basado en esta técnica y que denominan método de McMaster modificado. Dichos autores recomiendan utilizar muestras de granulometría comprendida entre 45 y 63  $\mu$ . La muestra se espolvorea sobre un portaobjetos, se añade una gota de etilenglicol y se coloca el cubreobjetos. Cuando la muestra se observa al microscopio de luz transmitida con cruce de nicols y en presencia de un filtro de yeso, el fondo y las partículas vítreas aparecen en rosa mientras que las partículas cristalinas tiene un color azul o amarillo.

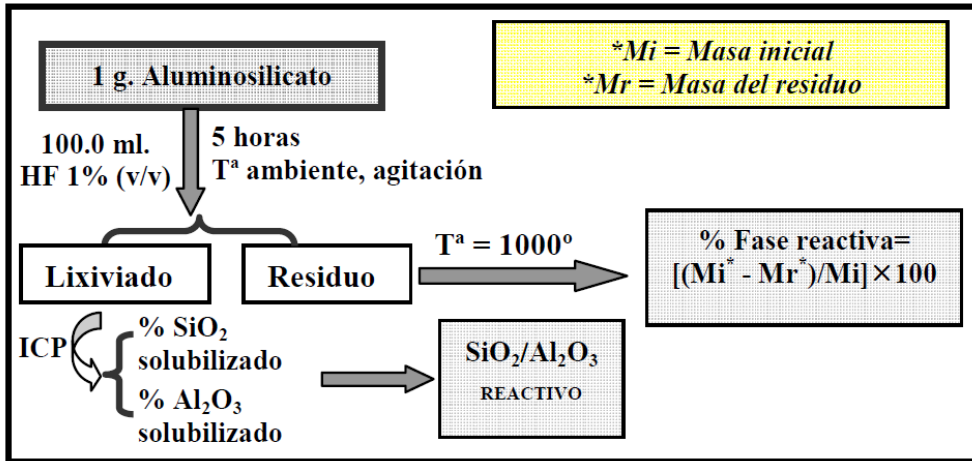
Para determinar el contenido de fase cristalina se hacen recuentos de 50 partículas anotando el número de ellas que son cristalinas, para posteriormente calcular la media y el tanto por ciento final (Hooton and Emery, 1983).

### 3.3.2 Determinación del contenido de fase vítrea de la ceniza

El procedimiento seguido para determinar el contenido de fase vítrea fue descrito por Arjuman et al., (Arjuman et al., 1997). Dicho procedimiento consiste en lo siguiente (ver **Fig. 3.3-1**): 1 gramo de ceniza con un tamaño de partícula  $< 45 \mu\text{m}$  se ataca con 100 mL de HF 1% en un matraz de plástico. La mezcla se mantiene en agitación durante 5 horas a temperatura ambiente y posteriormente se filtra (utilizando un papel de filtro con un tamaño de poro 15-20  $\mu\text{m}$ ). El papel de filtro junto al residuo insoluble se lava con agua destilada hasta pH neutro. Después se introduce en un crisol de platino y se calcina a  $1000^\circ\text{C}$  durante una hora. El residuo insoluble que queda en HF son las fases cristalinas de la ceniza (cuarzo, mullita y magnetita). Conocida la masa inicial del aluminosilicato en cuestión y la masa del residuo generado tras el ataque químico, se puede calcular la cantidad de material que se ha solubilizado en HF, lo que nos da una idea del porcentaje de fase reactiva presente en la misma (ver **Eq. 3.3-3**).

(**Eq. 3.3-1**)

$$(\%) \text{ Fase reactiva} = \left[ \frac{\text{Masa inicial} - \text{Masa del residuo}}{\text{Masa inicial}} \right] \times 100$$



**Fig. 3.3-1** Esquema del procedimiento experimental seguido para cuantificar el porcentaje en peso de fase potencialmente reactiva y el ratio SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reactivo de los aluminosilicatos de partida (Ruiz-Santaquiteria, 2013).

### 3.3.3 Determinación del porcentaje de productos de reacción por ataque con HCl (1:20)

La mayor o menor cantidad de productos de reacción obtenidos (principalmente el gel N-A-S-H cuando hidratamos cenizas volantes) depende enormemente de las condiciones de ensayo y de la reactividad del material de partida, en donde la cinética de la reacción se puede ver más o menos favorecida. Por tanto, el rendimiento del proceso de activación alcalina puede evaluarse mediante la cuantificación de la cantidad de productos de reacción generados tras dicho proceso en un tiempo de curado determinado.

El procedimiento experimental seguido en el ataque ácido (Fernández-Jiménez et al., 2006a, 2006b) consiste en añadir 1 gramo del material hidratado (ceniza activada) en forma de polvo (con un tamaño de partícula < 45 μm) en un vaso que contiene 250 mL de HCl 1:20 en volumen (ver **Fig. 3.3-2**). La mezcla se

agita con un rotor de plástico durante 3 horas y después se filtra (empleando un papel de filtro con un tamaño de poro 15-20  $\mu\text{m}$ ). El residuo insoluble se lava con agua desionizada hasta pH neutro. El papel de filtro que contiene el residuo se introduce en un crisol de platino, previamente tarado, que se seca en una placa calefactora y se calcina a 1000°C en un horno durante 1 hora. De esta manera, se puede cuantificar la cantidad de material que no se ha solubilizado por la acción de la disolución de HCl 1:20, es decir, la cantidad de conglomerante que no ha reaccionado durante el proceso de activación alcalina. Puesto que la cantidad de cemento inicialmente pesado es un dato conocido, se puede calcular el porcentaje de productos de reacción generados durante el proceso de activación alcalina. Por tanto, el grado de reacción “ $\alpha$ ” y el residuo insoluble “**IR**” se determinan a través de las **Eq. 3.3-1** y **Eq. 3.3-2**.

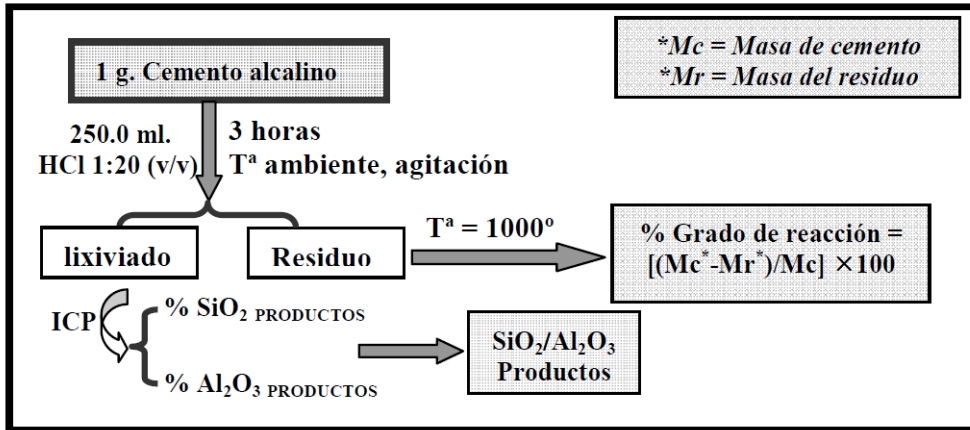
$$\text{IR (\%)} = (P_{\text{final}} / P_{\text{inicial}}) \times 100 \quad (\text{Eq. 3.3-2})$$

$$\alpha (\%) = 100 - \text{IR (\%)} \quad (\text{Eq. 3.3-3})$$

donde  $P_{\text{inicial}}$  es el peso inicial de la muestra,  $P_{\text{final}}$  es el peso final del residuo insoluble que permanece después del ataque con HCl y calcinado a 1000°C, **IR** es el porcentaje de ceniza que no ha reaccionado (residuo insoluble) y  $\alpha$  es el porcentaje de productos de reacción (grado de reacción).

Además, en esta Tesis Doctoral se plantea la cuantificación mediante ICP-AES de la cantidad de sílice y alúmina solubilizada tras dicho ataque (Duxson et al., 2007, 2005; Jiménez-Fernández et al., 2008, 2006). El valor de dicho ratio se determina, generalmente, recurriendo a las técnicas de RMN-MAS (Criado et al., 2008) y SEM/EDX (Jiménez-Fernández et al., 2006). Con este método, lo

que se pretende establecer es la originalidad para calcular este ratio, siendo un procedimiento sencillo y rápido, ya que se parte de una metodología experimental muy habitual durante el estudio de cementos alcalinos.



**Fig. 3.3-2** Esquema del procedimiento experimental seguido para cuantificar el grado de reacción de los cementos alcalinos producidos y el ratio (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de los productos de reacción generados durante el proceso de activación alcalina (Ruiz-Santaquiteria, 2013; Ruiz-Santaquiteria et al., 2013).

### 3.4 Referencias

---

#### A

Arjuman, P., Silbee, M.R., Roy, D.M., 1997. Quantitative determination of the crystalline and amorphous phases in low calcium fly ash, in: 10<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement. Gotheburg, Sweden, p. 3v 020, 4p.

#### C

Criado, M., Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., Sobrados, I., Sanz, J., 2008. Effect of the SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio on the alkali activation of fly ash. Part II: <sup>29</sup>Si MAS-NMR Survey. Microporous Mesoporous Mater. 109, 525–534.

#### D

Duxson, P., Mallicoat, S.W., Lukey, G.C., Kriven, W.M., 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 surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 292, 8–20.

Duxson, P., Provis, J.L., Luckey, G.C., Mallicoat, S.W., Kriven, W.M., Van Deventer, J.S.J., 2005. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. Colloids surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 269, 47–58.

#### F

Faraldos, M., Goberna, C., 2002. Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Consejo Superior de investigaciones científicas.

Fernández-Jiménez, A., De la Torres, A.G., Palomo, A., Lopez-Olmo, G., Alonso, M.M., Aranda, M.A., 2006a. Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. Part II. Degree of reaction. Fuel 85, 1960–1969.

Fernández-Jiménez, A., De la Torres, A.G., Palomo, A., Lopez-Olmo, G., Alonso, M.M., Aranda, M.A., 2006b. Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. Part I. Potential ash reactivity. Fuel 85, 625–634.

Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., 2003. Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements. Fuel 82, 2259–2265.

Frías, M., Sánchez de Rojas, M.I., 1997. Microstructural alterations in fly ash mortars: study on phenomena affecting particle and pore size. Cem. Concr. Res. 27, 619–628.

Frías, M., Sánchez de Rojas, M.I., García, N., 1990. Granulometría laser: Estudio comparativo con las técnicas de tamizado y elutriación aplicado a materiales puzolánicos. Mater. Construcción 40, 39–51.

**H**

Hooton, R.D., Emery, J.J., 1983. Glass content determination and strength development predictions for vibrated blas furnace slag, in: First International Conference on the Fly Ash, Silica Fume, Slag and Other Mineral by Products in Concrete. Montebello, Quebec, Canada, pp. 943–962.

**J**

Jiménez-Fernández, A., Monzó, M., Vicent, M., Barba, A., Palomo, A., 2008. Alkaline activation of metakaolin-fly ash mixtures: obtain of zeoceramics and zeocements. *Microporous Mesoporous Mater.* 108, 41–49.

Jiménez-Fernández, A., Palomo, A., Sobrados, I., Sanz, J., 2006. The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. *Microporous Mesoporous Mater.* 91, 111–119.

**K**

Kumar, S., Kumar, R., 2011. Mechanical activation of fly ash: effect on reaction, structure and properties of resulting geopolymer. *Ceram. Int.* 37, 533–541.

**M**

Muggler, C.C., Pape, T.H., Buurman, P., 1997. Laser grain-size determination in soil genetic studies 2. Clay content, clay formation and aggregation in some brazilian oxisols. *Soil Sci.* 162, 219–228.

**O**

Osbaeck, B., Johansen, V., 1989. Particle size distribution and rate of strength development of Portland cement. *J. Am. Ceram. Soc.* 72, 197–201.

**P**

Provis, J.L., Duxson, P., Van Deventer, J.S.J., 2010. The role of particle size distribution in developing sustainable construction materials. *Adv. Powder Technol.* 21, 2–7.

Pye, K., Blott, S.J., 2004. Particle sizes analysis of sediments, soils and related particulate materials for forensic purposes using laser granulometry. *Forensic Sci. Int.* 144, 19–27.

## R

- Ritter, H.L., Drake, L.C., 1945. Pore size distribution in porous materials. I. Pressure porosimeter and determination of complete macropore-size distributions. *Ind. Eng. Chem. Anal.* 17, 782.
- Ruiz-Santaquiteria, C., 2013. Materias primas alternativas para el desarrollo de nuevos cementos: activación alcalina de vidrios silicoaluminosos. Universidad Autónoma de Madrid.
- Ruiz-Santaquiteria, C., Fernández-Jiménez, A., Skibsted, J., Palomo, A., 2013. Clay reactivity: production of alkali activated cements. *Appl. Clay Sci.* 73, 11–16.

## S

- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., 2011. *Principios de análisis instrumental*, 5<sup>th</sup> ed. McGraw-Hill.

## T

- Triviño, F., Blanco, M.T., 1983. Determinación de la composición mineralógica del clinker por microscopía cuantitativa, disolución de fases y difracción de rayos X. *Mater. Construcción* 190-191, 103–114.

## W

- Willard, H.H., Merritt, L.L., Dean, J.A., Settle, F.A., 1991. *Métodos Instrumentales de análisis*, Iberoaméri. ed. México.



## Capítulo 4

### Caracterización de los Materiales





*Capítulo 4*

---

*Caracterización de los Materiales*

En éste capítulo se presentan y caracterizan detalladamente los materiales utilizados a lo largo del trabajo así como la metodología empleada en dicha caracterización. Los materiales empleados en la presente Tesis Doctoral han sido:

- ✓ Escoria vítrea siderúrgica de alto horno
- ✓ Ceniza volante
- ✓ Cemento Portland (CEM I 52.5R)
- ✓ Diferentes residuos vítreos urbanos e industriales

La caracterización de los materiales utilizados es fundamental en este estudio puesto que se pretende conocer qué factores afectan al comportamiento final en lo referido a los productos de hidratación, así como en el comportamiento resistente y durable de las pastas, morteros y hormigones activados alcalinamente.

## 4.1 Parte experimental. Metodología y resultados

---

En ésta sección se van a describir las diferentes metodologías llevadas a cabo para la caracterización de los materiales de partida así como los resultados más relevantes para cada uno de ellos. Para ello, hemos separado este estudio en dos partes: a) caracterización de los materiales "cementantes" y silicoaluminatos (cemento Portland, la escoria vítrea de alto horno y la ceniza volante); b) la caracterización de los cuatro tipos de residuos vítreos empleados (blanco, verde, topacio y mezcla). A continuación se presentan y detallan los resultados más relevantes obtenidos.

### 4.1.1 Caracterización del cemento Portland, de la escoria vítrea de alto horno y de la ceniza volante

---

En la presente Tesis Doctoral se han empleado un conglomerante y dos subproductos industriales que se utilizan en la industria del cemento: un cemento Portland normalizado (CEM I 52.5R), una escoria vítrea de alto horno y una ceniza volante. Cada uno de los materiales empleados fueron suministrados por diferentes fuentes y distintas procedencias. El cemento Portland CEM I 52.5R fue suministrado por la multinacional italiana ITALCEMENTI. En el caso de la escoria vítrea de alto horno su procedencia es de la fábrica ENSIDESA situada en Avilés, España, mientras que la ceniza volante utilizada provenía de la central térmica situada en Puentenuevo (Córdoba, España).

Todos ellos fueron caracterizados química y mineralógicamente mediante FRX, DRX, FTIR, ATD/TG,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS. También se determinaron las

superficies específicas de todos los materiales, así como el contenido en fase vítrea en la escoria y la ceniza volante.

#### 4.1.1.1 Análisis químico

Se realizó un análisis químico de todos los materiales. En la **Tabla 4.1-1** quedan recogidos los resultados obtenidos tras determinar la composición química elemental de cada uno de los materiales empleados por fluorescencia de rayos X (FRX).

**Tabla 4.1-1** Composiciones químicas de los materiales cementantes empleados (% en peso) determinados mediante FRX.

% peso	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S <sup>2-</sup>	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	<sup>1</sup> P.F
CEM I 52.5R	57.05	20.51	5.37	3.86	2.10	-	6.37	0.64	1.44	2.35
Escoria	43.15	32.48	12.01	7.62	0.27	1.91	1.76	0.18	0.34	1.00
Ceniza	2.72	54.44	27.51	1.51	6.38	-	-	1.51	3.13	2.10

<sup>1</sup>P.F = pérdida al fuego

En todos los casos, la pérdida al fuego se determinó por calcinación de la muestra a 1000°C (Norma UNE-EN-196-2:2005). El resultado obtenido se asocia principalmente a un indicio de pre-hidratación y/o carbonatación, las cuales pueden ser resultantes del almacenamiento prolongado o de manera incorrecta, o de la adulteración durante el transporte (Triviño, 1985).

Para el caso de la ceniza volante, de manera adicional, se determinó su porcentaje de sílice reactiva siguiendo el procedimiento descrito en la norma

UNE 80-225-93, obteniéndose un contenido de 45.05% (ver **Tabla 4.1-2**). Este valor nos da idea de la capacidad de la ceniza para ser activada alcalinamente, ya que cuanto mayor sea este valor mayor será su reactividad en medios alcalinos (Fernández-Jiménez and Palomo, 2003). El contenido en  $Al_2O_3$  reactivo se determinó mediante un ataque de la ceniza volante con HF 1% (ver Capítulo 3, apartado 3.3.2).

Adicionalmente, se determinó el contenido en fase vítrea de la escoria empleando el método de McMaster modificado descrito en el Capítulo 3 apartado 3.3.2, en donde los resultados indican que la escoria presenta un 99% de contenido en fase vítrea. Para la ceniza volante, aplicando el método del ataque con HF al 1% descrito en el Capítulo 3 apartado 3.3.3 (Arjuman et al., 1997), se obtuvo un porcentaje del 61.08%.

**Tabla 4.1-2**  $SiO_2$  y  $Al_2O_3$  reactivo contenido en la ceniza volante

% peso	Contenido fase vítrea (%) <sup>a</sup>	$SiO_2$ reactivo (%) <sup>b</sup>	$Al_2O_3$ reactivo (%) <sup>a</sup>	$SiO_2^b + Al_2O_3^a$ reactivo (%)	Si/Al (atómico)	$SiO_2/Al_2O_3$
Ceniza	61.08	45.05	18.04	63.09	1.42	1.97

<sup>a</sup> Determinado por ataque ácido con HF-1%

<sup>b</sup> Determinado por UNE 80-225-93

### 4.1.1.2 Determinación de la distribución del tamaño de partícula y de la superficie específica

La distribución de tamaño de partícula y la superficie específica son características físicas de estos materiales que afectan notablemente a su

reactividad, por lo que su estudio se consideró oportuno. La distribución de tamaño de partícula de cada uno de los materiales investigados se realizó mediante granulometría láser, mientras que la determinación de la superficie específica de cada uno de los materiales se llevó a cabo mediante el método Blaine y mediante la técnica de adsorción de nitrógeno (BET). A continuación se presentan los resultados obtenidos al aplicar cada una de estas metodologías.

#### 4.1.1.2.1 Granulometría láser

En la **Fig. 4.1-1** se presenta la distribución del tamaño de partícula y el porcentaje acumulado de los materiales cementantes utilizados obtenidos al realizar el análisis granulométrico por difracción de Rayos láser.

En lo referente a la activación de los materiales silicoaluminatos (escoria de alto horno y ceniza volante), se sabe que para que la activación transcurra satisfactoriamente, es recomendable que en torno al 80% del material presente un diámetro de partícula igual o inferior a 45 micras (Fernández-Jiménez and Palomo, 2003). Las fracciones correspondientes a diámetros de partícula superiores reaccionan más lentamente con las disoluciones alcalinas, provocando que la reacción transcurra más lentamente y afectando al rendimiento de la misma.

En la **Fig. 4.1-1-a** se representa el volumen acumulado del material en función del diámetro de partícula. De esta representación se puede obtener información referente a la cantidad de material que presenta un diámetro de partícula inferior o igual a 45 micras. Por tanto, observando la figura, se puede extraer como conclusión que casi la totalidad de los materiales empleados presentan una granulometría óptima, es decir, al menos el 80% de las partículas presentes

en estos materiales exhiben un diámetro igual o inferior a 45 micras. La ceniza volante es el único material que presenta un menor porcentaje por debajo de las 45 micras. En la **Tabla 4.1-3** se recogen los resultados de los diámetros de partículas que están por debajo del 10%, 50% y 90% de cada uno de los materiales.

En la **Fig. 4.1-1-b** se representa la distribución granulométrica de los diferentes materiales empleados en función del tamaño de partícula. Según los resultados obtenidos, se puede decir que todos los materiales empleados presentaron una única moda, siendo significativo de una menor dispersión en lo referente al diámetro de las partículas que los componen. Los máximos encontrados para el cemento Portland CEM I 52.5R, la escoria vítrea y la ceniza volante fueron prácticamente coincidentes en torno a 17 micras.

**Tabla 4.1-3** Distribución del tamaño de partícula de los materiales cementantes empleados

% Volumen	Cemento Portland CEM I 52.5R ( $\mu\text{m}$ )	Escoria vítrea de alto horno ( $\mu\text{m}$ )	Ceniza volante ( $\mu\text{m}$ )
10	1.76	1.41	2.35
50	9.49	10.89	15.08
90	29.34	32.67	58.59



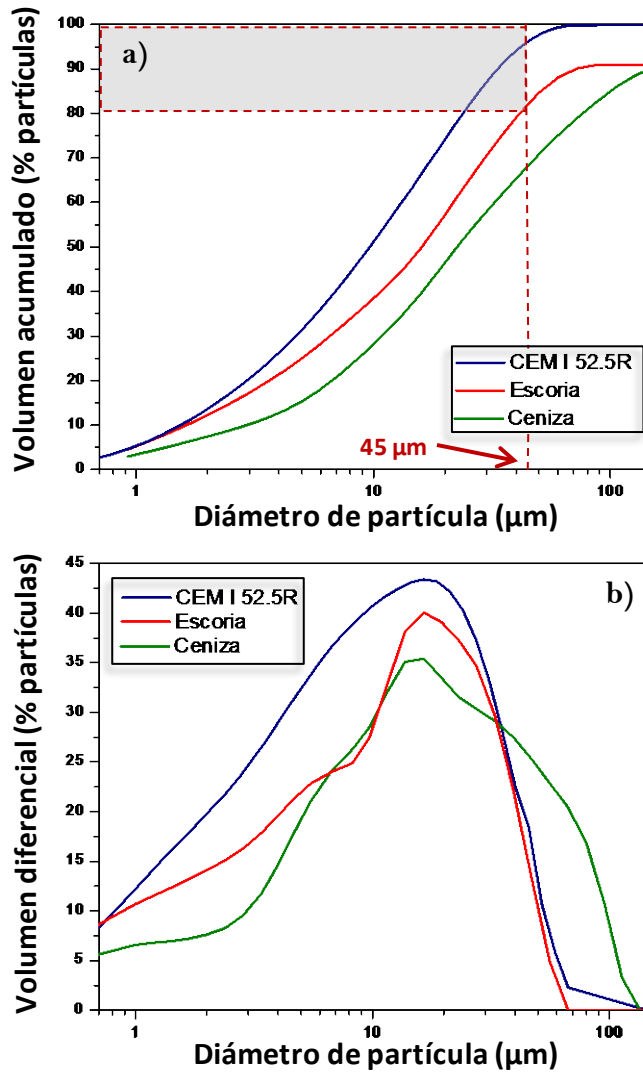


Fig. 4.1-1 a) volumen acumulado; b) volumen diferencial de partículas en función del diámetro de partícula de los materiales cementantes empleados.

#### 4.1.1.2.2 BET

---

La superficie específica de los materiales de partida se determinó también mediante el método BET (adsorción de nitrógeno). La superficie específica es una propiedad de los sólidos expresada como la relación entre el área superficie total y la masa de sólido y su valor depende del tamaño de partícula y de la morfología de las mismas. En general, la superficie específica aumenta conforme disminuye el tamaño de partícula y disminuye la isotropía de la misma.

Los datos obtenidos de superficie específica para el cemento Portland, la escoria y la ceniza volante son, respectivamente: 1.53, 0.93, 0.73 m<sup>2</sup>/g. Estos valores se encuentran muy relacionados con sus tamaños de partícula, en donde el cemento Portland es el que presenta un tamaño de partícula menor, por lo que su superficie específica es más elevada, seguido de la escoria de alto horno y finalmente de la ceniza volante, siendo ésta la que presenta una superficie específica menor.

#### 4.1.1.2.3 Método Blaine

---

Se determinaron las superficies específicas del cemento Portland CEM I 52.5R, de la escoria vítrea de alto horno y de la ceniza volante mediante el método Blaine de acuerdo con la norma UNE EN-196-6. Los resultados para cada materia prima se observan en la **Tabla 4.1-4**, calculadas a partir de las siguientes ecuaciones:

$$\text{Superficie específica} = \frac{\text{Sep}(\text{patrón}) * \rho(\text{patrón}) * \sqrt{t(\text{muestra})}}{\rho(\text{muestra}) * (\sqrt{t(\text{patron})})}$$

donde **Sep** (patrón) es la superficie específica conocida de un cemento certificado; **ρ** es la densidad del patrón y de la muestra; y **t** es el tiempo que tarda en recorrer el líquido la distancia en el émbolo.

**Tabla 4.1-4** Superficies específicas determinadas por el método Blaine

Materias primas	Cemento Portland CEM I 52.5R	Escoria vítrea alto horno	Ceniza volante
Blaine (m <sup>2</sup> /kg)	470	325	202

### 4.1.1.3 Caracterización mineralógica: XRD y FTIR

En la **Fig. 4.1-2** se muestran los difractogramas del cemento Portland CEM I 52.5R, de la escoria del alto horno y de la ceniza volante. El análisis mineralógico del cemento Portland anhidro, a través de DRX, muestra que contiene alita (C<sub>3</sub>S, 2θ = 32.07°, 34.29° y 41.14°) como fase mayoritaria, junto con belita (C<sub>2</sub>S, 2θ = 32.07°, 32.62° y 32.99°), C<sub>3</sub>A (2θ = 33.15°, 47.63° y 59.25°) y C<sub>4</sub>AF (2θ = 12.20°, 33.88° y 50.25°). Mediante la determinación mineralógica por DRX aplicando el método de Rietveld a este cemento 52.5R (ver **Tabla 4.1-5**), se puede extraer que la fase cristalina mayoritaria es el C<sub>3</sub>S o alita (Alonso, 2011).

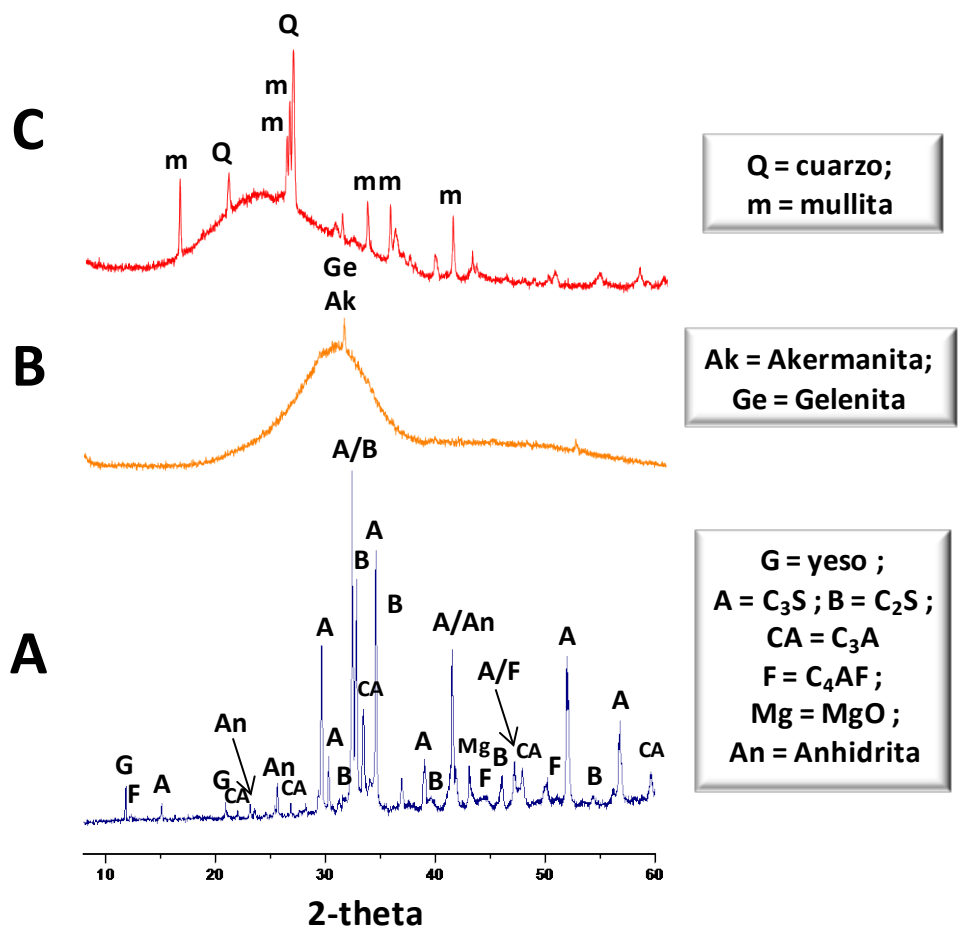


Fig. 4.1-2 Difractogramas de A) cemento Portland CEM I 52.5R; B) escoria vítrea de alto horno; C) ceniza volante

Tabla 4.1-5 Composición mineralógica cuantitativa del cemento Portland 52.5R (% peso)

%	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	CaCO <sub>3</sub>	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	CaSO <sub>4</sub> ·1/2H <sub>2</sub> O	CaSO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
CEM 52.5R	60.0 ±0.2	13.2 ±0.5	4.7 ±0.2	12.3 ±0.2	2.3 ±0.2	2.2 ±0.1	1.6 ±0.1	0.8 ± 0.1	1.4 ± 0.1

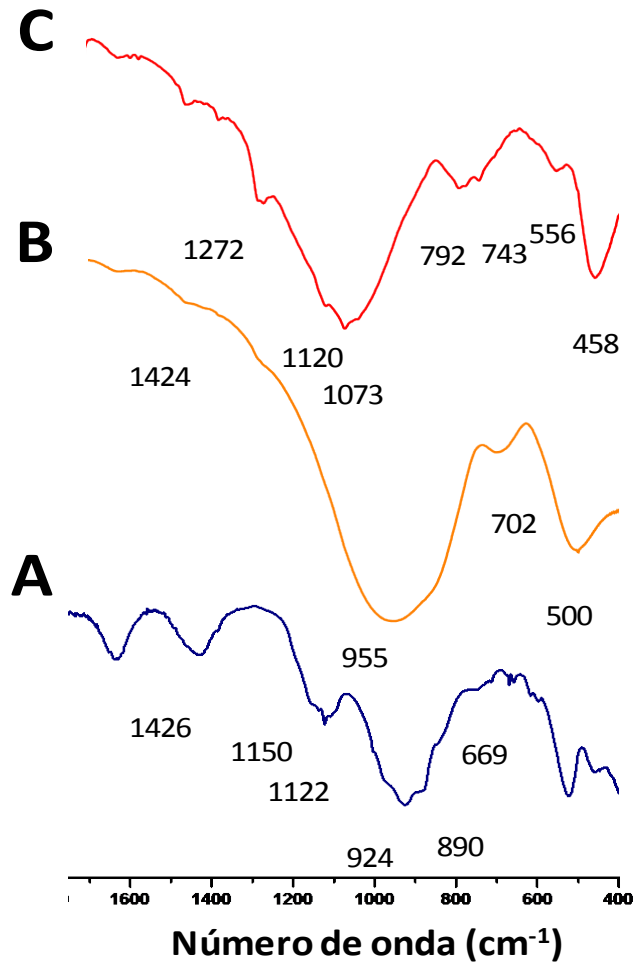
En el difractograma correspondiente a la escoria vítrea de alto horno se observa un halo amorfo con un máximo alrededor de  $2\theta = 30-32^\circ$  que confirma su elevado contenido en fase vítrea (un contenido del 99%). Dicho halo amorfo coincide con la región en la que aparecen las líneas de difracción de mayor intensidad de la akermanita ( $2\theta = 31.14^\circ$ ,  $28.87^\circ$  y  $51.78^\circ$ ) y gelenita ( $2\theta = 31.42^\circ$ ,  $29.13^\circ$  y  $52.09^\circ$ ) que constituyen la escoria (Haha et al., 2012, 2011; Palacios, 2006).

Sin embargo, si centramos la atención en el difractograma correspondiente a la ceniza volante se observa que se trata fundamentalmente de un material vítreo (presenta un halo característico de una fase amorfa entre  $20-35^\circ$ ) (Fernández-Jiménez and Palomo, 2003). No obstante, se puede observar la presencia de algunos compuestos cristalinos como son el cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) y la mullita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) (Criado et al., 2007; Fernández-Jiménez and Palomo, 2003; Fernández-Jiménez et al., 2006a).

En la **Fig. 4.1-3** se muestran los espectros de FTIR correspondientes al cemento Portland, la escoria de alto horno y la ceniza volante. El espectro correspondiente al cemento CEM I 52.5R presenta como fase mayoritaria la alita ( $\text{C}_3\text{S}$ ) con  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$  y  $\text{C}_4\text{AF}$ . Las bandas que se observan en torno a  $874\text{-}890\text{ cm}^{-1}$  y  $924\text{ cm}^{-1}$  y se corresponden con las vibraciones simétricas ( $\nu_1$ ) y asimétricas ( $\nu_3$ ) de los enlaces Si-O de los grupos  $\text{SiO}_4$ , respectivamente. La banda de absorción de mediana intensidad que aparece cerca de  $520\text{ cm}^{-1}$  y la banda con una intensidad menor situada cerca de  $450\text{ cm}^{-1}$  se asocian con las vibración de deformación simétrica y asimétrica respectivamente de los tetraedros de silicato  $\nu_4(\text{O-Si-O})$  de la alita y de la belita (Bensted and Prakash Varma, 1974; Fernández-Carrasco et al., 2012; Vázquez, 1971). Las bandas observadas entre  $950$  y  $650\text{ cm}^{-1}$  se corresponden a los grupos  $\text{AlO}_4$  tetraédricos de la fase  $\text{C}_3\text{A}$ , mientras que las bandas encontradas entre la

región  $500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  son debidas a los grupos  $\text{AlO}_6$  octaédricos del  $\text{C}_3\text{A}$  (Fernández-Carrasco et al., 2012). En el rango  $1132\text{-}1148\text{ cm}^{-1}$  y  $1098\text{-}1121\text{ cm}^{-1}$  se presentan dos bandas asociadas a la vibración de tensión asimétrica de los grupos sulfato  $\nu_3$  ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) del yeso incorporado junto al clínker de cemento. Además, se observa una señal en torno a  $1624\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración  $\delta\text{H-O-H}$  del agua molecular de un compuesto hidratado, posiblemente de los sulfatos. La señal a  $1683\text{ cm}^{-1}$  junto con la banda anterior a  $1624\text{ cm}^{-1}$  confirma la presencia de yeso. Finalmente, la banda presente alrededor de  $1430\text{ cm}^{-1}$  se corresponde con la vibración de tensión asimétrica  $\nu_3$  de los carbonatos debido a la presencia de caliza o a la carbonatación por el  $\text{CO}_2$  ambiental de los cementos (meteorización) (Vázquez, 1971).

En el caso de la escoria vítrea de alto horno se observa en el espectro una banda ancha entre  $850\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$  (el pico aparece en torno a  $955\text{ cm}^{-1}$ ) característica de las vibraciones de tensión asimétrica de los enlaces Si-O de los tetraedros de silicato (Gadsden, 1975). La banda de vibración que aparece en torno a  $500\text{ cm}^{-1}$  se asigna a las vibraciones de deformación de los tetraedros de silicato, mientras que entre  $600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$  (aparece a  $702\text{ cm}^{-1}$ ) se localiza la banda correspondiente a la vibración de tensión asimétrica de los enlaces Al-O de los grupos  $\text{AlO}_4$  de la escoria. Las bandas que aparecen a  $1427\text{ cm}^{-1}$  se asignan a las vibraciones de tensión asimétricas ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) que indica la parcial carbonatación de la escoria anhidra (Gadsden, 1975; Palacios, 2006; Puertas, 1993).



**Fig. 4.1-3** Espectros de FTIR correspondientes a: A) cemento Portland CEM I 52.5R; B) escoria vítrea de alto horno; C) ceniza volante

El espectro correspondiente a la ceniza volante muestra una forma algo diferente. Se observa la presencia de una banda principal intensa y muy ancha que aparece hacia 1046 cm<sup>-1</sup>, típica de las vibraciones de tensión asimétrica T-O-T (T = Si o Al), así como de otra banda también intensa en torno a 468 cm<sup>-1</sup> que se asocia a vibraciones de deformación de los enlaces T-O (vibraciones internas de los tetraedros) (Fernández-Jiménez and Palomo, 2005, 2003;

Gadsden, 1975). Además, se observa la presencia de otras bandas que se asocian al cuarzo así como a la mullita (Fernández-Jiménez and Palomo, 2005; Gadsden, 1975), situadas en torno a  $780\text{-}790\text{ cm}^{-1}$  y  $556\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Las bandas que aparecen hacia  $1180\text{-}1120\text{ cm}^{-1}$  además de las vibraciones Si-O del cuarzo también se asocian a vibraciones T-O de la mullita (Fernández-Jiménez and Palomo, 2005; Gadsden, 1975).

#### 4.1.1.4 Análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG)

---

Las curvas de ATD y TG del cemento Portland y de la escoria vítrea de alto horno se muestran en la **Fig. 4.1-4**. La curva correspondiente al cemento Portland anhidro presenta 3 picos endotérmicos (ver **Fig. 4.1-4-A**). El primero de ellos aparece a  $97^{\circ}\text{C}$  y se corresponde a la descomposición del yeso; el segundo aparece a  $372^{\circ}\text{C}$  y se le atribuye a la deshidroxilación de la portlandita, la cual proviene de la pre-hidratación del cemento por la humedad ambiental (meteorización) debido al mínimo porcentaje de CaO que presenta dicho cemento. Finalmente, el tercer pico aparece a  $670^{\circ}\text{C}$  y se corresponde a la descarbonatación de los carbonatos. La curva TG del cemento OPC anhidro, muestra una pérdida de masa de 1.317% correspondiente a la pérdida de agua por deshidratación del cemento y por la deshidroxilación de la portlandita en el intervalo correspondiente entre  $105\text{-}600^{\circ}\text{C}$ , mientras que en el rango de temperatura comprendido entre  $600\text{-}1050^{\circ}\text{C}$ , la pérdida de masa es de 0.29 % y se atribuye a la descomposición de los carbonatos presentes.



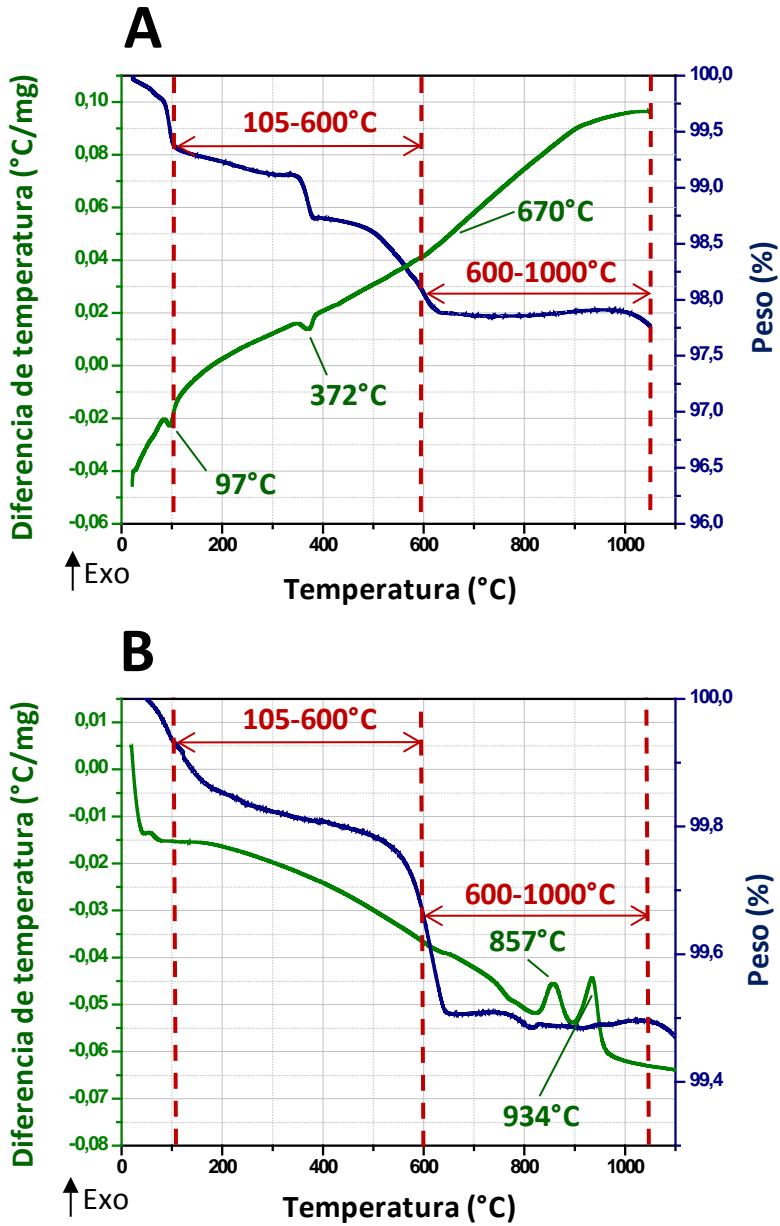


Fig. 4.1-4 Curvas de ATD/TG de A) cemento OPC anhidro y B) escoria vítrea de alto horno anhidra

La curva de ATD de la escoria presenta un pico exotérmico de gran intensidad entorno a 857°C que se asocia al proceso de recristalización de la escoria (Fig. 4.1-4-B) (Palacios, 2006). La curva de TG, la cual nos cuantifica la ganancia o

pérdida de peso de la escoria a medida que aumenta la temperatura, nos proporciona información entre los dos intervalos de temperatura (105-600°C y 600-1050°C). En el primer intervalo, la escoria sufre una pérdida de masa asociada con la pérdida de agua por deshidratación alrededor del 0.28%. Sin embargo, en el intervalo entre 600-1050°C, apenas si se aprecia una variación de masa debido a que en dicho intervalo se producen fenómenos de oxidación de sulfuros a sulfatos provocando, en muchas ocasiones, una ganancia de peso.

#### 4.1.1.5 Caracterización estructural: RMN MAS $^{29}\text{Si}$ y $^{27}\text{Al}$

---

A continuación se presentan los resultados obtenidos tras estudiar cada uno de los aluminosilicatos investigados y del cemento Portland mediante la técnica espectroscópica de resonancia magnética nuclear con ángulo de giro mágico (MAS NMR). Esta técnica posibilita el estudio directo de los núcleos  $^{27}\text{Al}$  y  $^{29}\text{Si}$ , lo cual aporta información muy valiosa en lo referente al estado de coordinación del aluminio, el grado de polimerización del silicio y al entorno químico de dichos núcleos. Todos estos factores no sólo influyen en el comportamiento de los aluminosilicatos ante el proceso de activación alcalina sino que además, condicionan las microestructuras y propiedades finales de las pastas de los cementos alcalinos obtenidos a partir de los mismos.

En la **Fig. 4.1-5-A** se puede apreciar el espectro de  $^{29}\text{Si}$  NMR MAS para el cemento OPC anhidro. En él se puede observar una señal estrecha alrededor de -72 ppm correspondiente al silicio tetraédricamente coordinado formando monómeros ( $Q^0$ ) presentes en las fases alita y belita que lo compone (Andersen et al., 2004; Brunet et al., 2010; Cong and Kirkpatrick, 1993; Poulsen et al., 2009). El espectro de  $^{27}\text{Al}$  NMR MAS del cemento anhidro (ver **Fig. 4.1-6-A**)

muestra dos bandas entorno a 80 y 56.44 ppm, asignadas al Al tetraédricamente coordinado de las fases  $C_3A$  y  $C_4AF$  y al aluminio contenido en disolución sólida en la alita ( $C_3S$ ) (Andersen et al., 2004; Cong and Kirkpatrick, 1993; Skibsted et al., 1993). También existe una señal a 5.84 ppm correspondiente a unidades de aluminio octaédricamente coordinado presentes también en la fase  $C_4AF$  (Cong and Kirkpatrick, 1993).

El espectro de  $^{29}Si$  NMR MAS de la escoria anhidra muestra una señal ancha entorno a -75.50 ppm. Según Richardson y Groves (Richardson and Groves, 1997) esta señal se debe a unidades  $Q^0$ , y según Schilling et al. (Schilling et al., 1994) a unidades  $Q^1$ . La asignación de estas unidades  $Q^1$  indican que los grupos de silicatos presentes en la escoria están mayormente organizados en unidades diméricas. El espectro de  $^{27}Al$  NMR MAS de la escoria anhidra (**Fig. 4.1-6-B**) muestra una señal centrada a 59.38 ppm, que se asocia a la presencia del aluminio coordinado tetraédricamente ( $Al_T = 65.33\%$ ) y dos señales pequeñas en torno a +33 ppm y 10.50 ppm, asignadas respectivamente al Al coordinado pentaédricamente ( $Al_P = 23.19\%$ ) y octaédricamente ( $Al_O = 10.98\%$ ) (Puertas et al., 2011).

En la **Fig. 4.1-5-C** se presenta el espectro del  $^{29}Si$  NMR MAS de la ceniza volante sin reaccionar. Dicho espectro se caracteriza por poseer un perfil muy ancho y poco definido indicativo de la distribución heterogénea de los átomos de silicio en este tipo de material. La deconvolución de este espectro revela la presencia de nueve señales fundamentales. Las señales detectadas  $\approx -78.59$ ,  $-83.77$ ,  $-94.82$ ,  $-99.72$ ,  $-104.38$  y  $-108.90$  ppm (con un error de  $\pm 1$  ppm) se asocian mayoritariamente a la fase vítrea que forma parte del material (Fernández-Jiménez and Palomo, 2003; Fernández-Jiménez et al., 2006b). Mientras que la señal entorno a -89.21 ppm se asigna mayoritariamente a unidades de silicio  $Q^3$  (3Al) de la mullita presente en la ceniza volante (Gomes and François, 2000). Finalmente, las señales que aparecen a valores mayores de

-113.39 y -118.67 ppm se atribuyen mayoritariamente a la presencia de diferentes formas cristalinas de la sílice (señales  $Q^4(0Al)$ ) (Engelhardt and Michel, 1987). El espectro de  $^{27}Al$  NMR MAS (Fig. 4.1-6-C) contiene dos señales anchas, una centrada alrededor de 51.03 ppm asociado con aluminio tetraédrico ( $Al_T$ ) y una segunda pequeña señal centrada a 5.0 ppm que se atribuye al aluminio octaédrico ( $Al_O$ ). El último componente se asocia principalmente con la presencia de la mullita (Engelhardt and Michel, 1987).

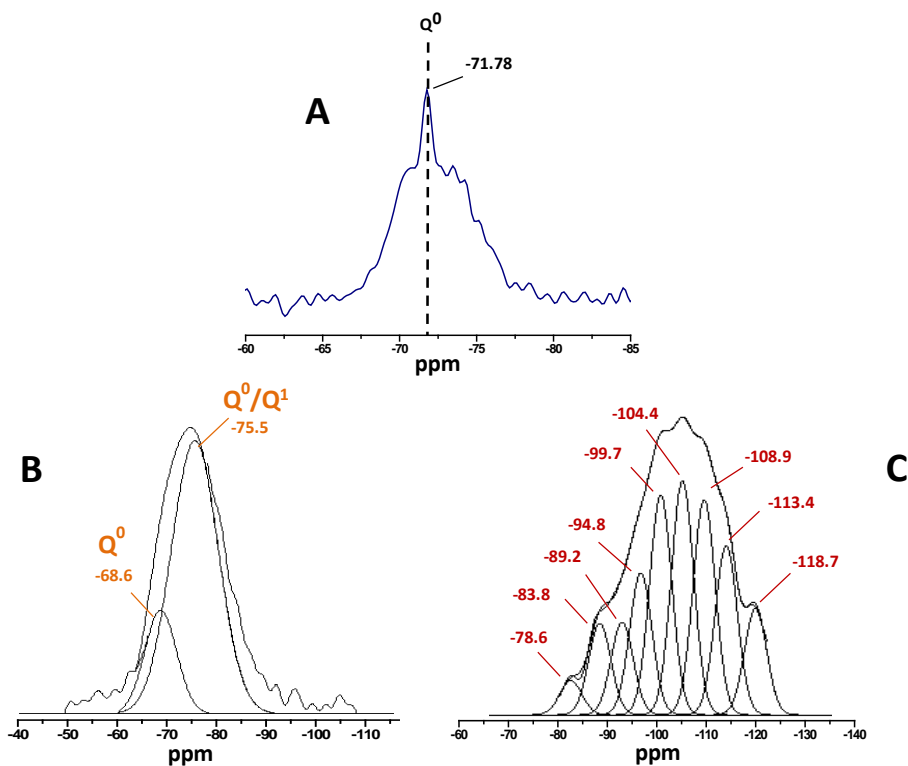


Fig. 4.1-5 Espectros de  $^{29}Si$  NMR MAS de A) cemento OPC anhidro, B) escoria anhidra y C) ceniza volante anhidra

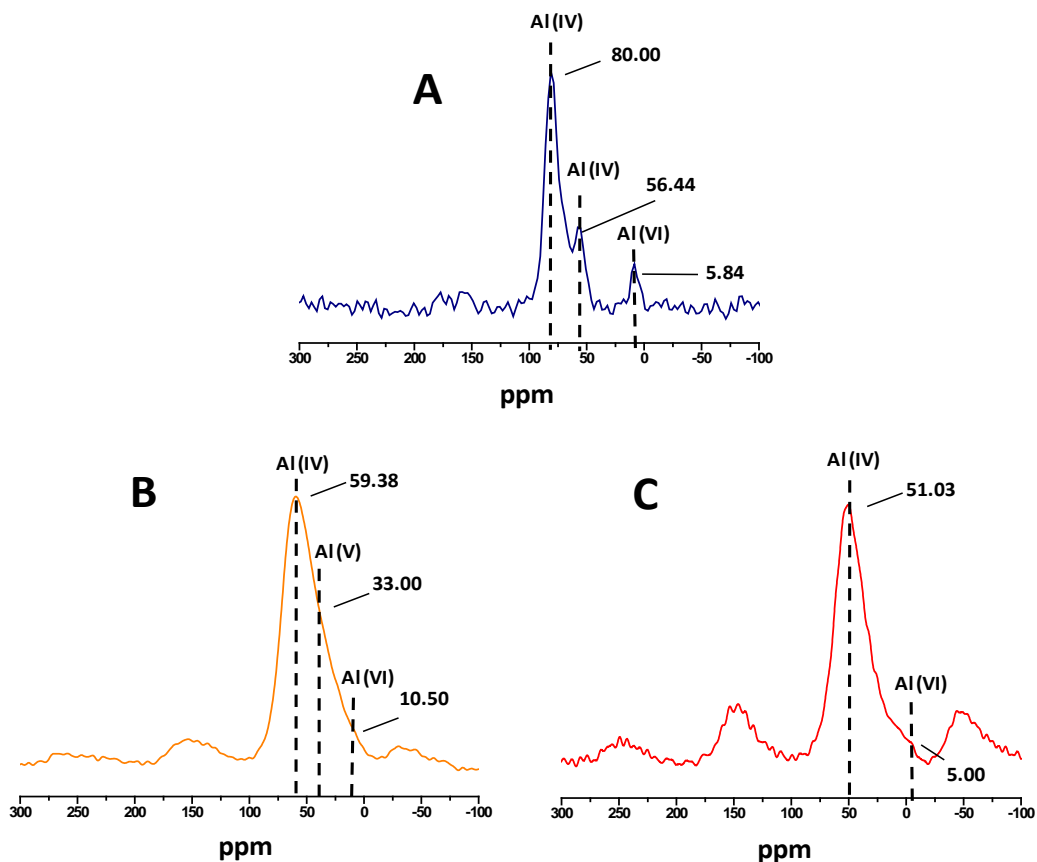


Fig. 4.1-6 Espectros de  $^{27}\text{Al}$  NMR MAS de A) cemento OPC anhidro, B) escoria anhidra y C) ceniza volante anhidra

### 4.1.2 Caracterización de los residuos vítreos

Se emplearon cuatro tipos de residuo vítreos suministrados por la empresa gestora de vidrios ECOVIDRIO, concretamente la planta de reciclaje situada en Ajalvir (Madrid). Ésta planta de reciclado, previamente a suministrarnos el

residuo vítreo, hizo un tratamiento de los mismos ya que, en ocasiones, los diferentes tipos de vidrio son químicamente incompatibles, por lo que se requiere una selección previa a su procesado. Por ejemplo, el vidrio resistente al calor como es el Pyrex o un cristal de borosilicato no debe ser colocado en el contenedor de reciclaje de vidrio ya que únicamente una pieza de dicho material alteraría las propiedades de viscosidad del fluido en el horno en el momento de volver a fundir la mezcla. Debido a estas incompatibilidades, se establecen canales de reciclaje separados, llegando incluso a separarse el vidrio según colores. En la **Fig. 4.1-7** se observan montañas de residuos vítreos en las plantas de tratamiento procedentes de los iglús situados en los municipios y ciudades.

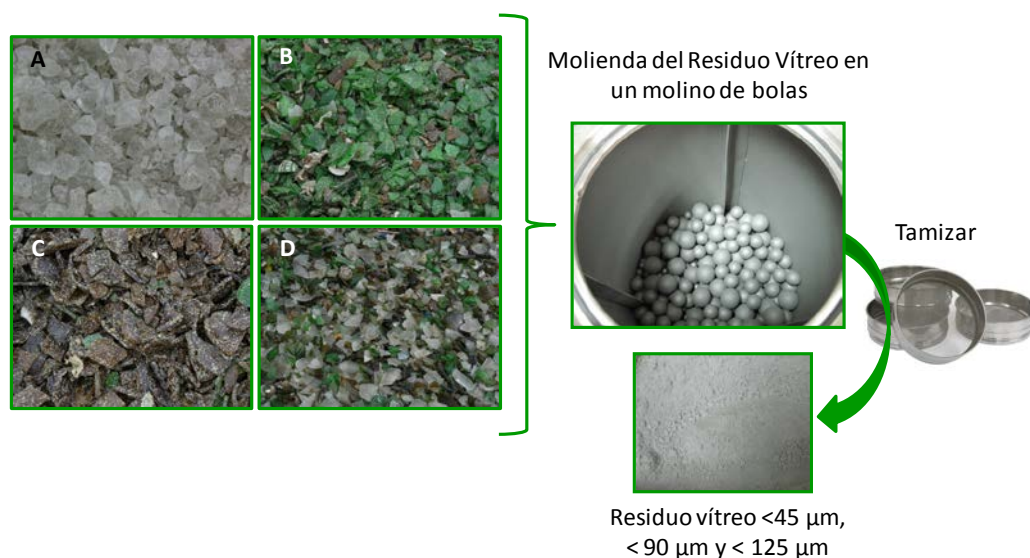


**Fig. 4.1-7** Montañas de residuos vítreos procedentes de los iglús de recolección sin ningún tipo de tratamiento

En la planta de tratamiento del vidrio, una vez que se recolectan los iglús destinados para el reciclaje del vidrio, el primer paso de su tratamiento es la limpieza. El vidrio se trata con productos químicos para eliminar la posible suciedad, arena o grasa y a continuación, se retiran los elementos de plástico, papel y otros residuos que pueden contaminar la tanda de reciclado. Una vez limpio, el vidrio se pasa por una serie de tamices y martillos hasta lograr la granulometría deseada. A continuación se pasa por unos imanes que retiran las

posibles impurezas metálicas y finalmente, el vidrio triturado y preparado para ser derretido de nuevo es a lo que se denomina calcín (Durán et al., 1999).

En la presente Tesis Doctoral, la planta de tratamiento de vidrio de Ajalvir nos suministró cuatro residuos vítreos, diferenciándose en sus procedencias en función de su color, siendo blanco, verde, topacio o mezcla los empleados (ver Fig. 4.1-8).



**Fig. 4.1-8** Esquema representativo del tratamiento de los residuos vítreos A: blanco, B: verde, C: topacio y D: mezcla procedentes de la planta de tratamiento de Ajalvir antes de emplearlos para su caracterización química y estructural y su posterior empleo en los diferentes ensayos de la investigación

Inicialmente, el tratamiento al que se sometieron los diferentes tipos de vidrios fue a una molienda en un molino de bolas para triturar y homogeneizar en la medida de lo posible el residuo vítreo, ya que la planta de reciclado nos suministró un residuo vítreo con una granulometría aproximadamente de

2 mm. El polvo resultante en el molino de bolas fue el que posteriormente fue tratado para su caracterización química y estructural. Con cada uno de ellos, trabajamos con tres fracciones granulométricas diferentes:  $< 45\mu\text{m}$ ,  $< 90\mu\text{m}$  y  $< 125\mu\text{m}$ . El esquema de este procedimiento se puede observar en la **Fig. 4.1-8**. A continuación se presentan los resultados correspondientes a su caracterización química, mineralógica y microestructural.

### 4.1.2.1 Análisis químico

Los valores obtenidos mediante FRX para cada uno de los vidrios nos mostraron una similitud de su composición en los óxidos mayoritarios ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{CaO}$ ), independientemente de la naturaleza del residuo vítreo (blanco, verde, topacio o mezcla) (**Tabla 4.1-6**). Además, mediante FRX se determinaron los elementos considerados como traza, en donde sí se encontraron algunas diferencias en algunos de ellos, por ejemplo, en el contenido de Cr, el cual es uno de los causantes de la tonalidad de los vidrios (su valor es más significativo en los vidrios verde, topacio y mezcla) (**Tabla 4.1-7**).

**Tabla 4.1-6** Composición química determinada mediante FRX de los diferentes residuos vítreos empleados en la investigación (% peso)

wt.%	CaO	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	MgO	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	<sup>1</sup> P.F
Vidrio blanco	9.18	71.41	1.72	3.17	0.14	0.05	0.03	11.49	2.58	0.24
Vidrio verde	11.82	70.73	2.11	1.08	0.52	0.07	0.04	11.98	1.06	0.56
Vidrio topacio	12.33	70.74	2.01	0.93	0.59	0.09	0.04	11.60	1.06	0.46
Vidrio mezcla	11.75	70.71	2.05	1.17	0.52	0.11	0.04	11.71	1.08	0.83

<sup>1</sup>P.F = pérdida al fuego



**Tabla 4.1-7** Composición química determinada mediante FRX de los elementos minoritarios (elementos traza, ppm) presentes en los diferentes residuos vítreos

Elementos traza	Vidrio Blanco (ppm)	Vidrio Verde (ppm)	Vidrio Topacio (ppm)	Vidrio Mezcla (ppm)
Zr	51	7	19	13
Y	2	1	2	4
Rb	18	6	13	12
Sr	15	15	55	41
Ni	15	10	18	32
Co	6	5	7	6
Ce	-	-	2	14
Ba	285	242	305	318
Cr	112	415	378	471
Pb	-	20	28	132
Mo	3	1	5	5
F	87	-	47	163
S	341	64	74	165
Cl	88	84	110	189
Br	4	2	4	2

#### 4.1.2.2 Determinación de la distribución del tamaño de partícula y de la superficie específica

##### 4.1.2.2.1 Granulometría láser

Al igual que con los materiales cementantes empleados en esta investigación, se determinó la distribución de tamaño de partícula para cada uno de los vidrios

utilizados (blanco, verde, topacio y mezcla). Además, cabe destacar que se trabajó con tres tamaños de partícula diferentes de cada uno de los vidrios:  $< 45 \mu\text{m}$ ,  $< 90 \mu\text{m}$  y  $< 125 \mu\text{m}$  con el fin de evaluar posteriormente si dichas condiciones provocaban diferencias en los resultados de solubilidad con los vidrios en diferentes disoluciones (Capítulo 5).

A la vista de los resultados, en la **Fig. 4.1-9-a)** c) y e) se representan el volumen acumulado de los vidrios en función del diámetro de partícula para las granulometrías  $< 45 \mu\text{m}$ ,  $< 90 \mu\text{m}$  y  $< 125 \mu\text{m}$ , respectivamente. Podemos observar como prácticamente en las tres gráficas, al menos el 70% de los materiales están por debajo de un tamaño de partícula de  $45 \mu\text{m}$ . Cuando el tamaño de partícula era de  $45 \mu\text{m}$ , prácticamente el 95% de los materiales estaba por debajo de dicho valor. A medida que aumentábamos la red de malla del tamiz a 90 y  $125 \mu\text{m}$ , se obtuvo más cantidad de residuo vítreo por debajo de dichos tamaños.

En cuanto la distribución granulométrica de los residuos vítreos empleados en función del tamaño de partícula (**Fig. 4.1-9-b)** d) y f)), los vidrios blanco y verde son los que presentaron una granulometría más fina que los vidrios topacio y mezcla, ya que presentan dos máximos texturales (dos modas) en todas las gráficas, es decir, tanto para  $< 45 \mu\text{m}$ ,  $< 90 \mu\text{m}$  y  $< 125 \mu\text{m}$ . Los vidrios topacio y mezcla no mostraron dos modas tan pronunciadas como los vidrios blanco y verde. Sin embargo, cabe destacar que cuando el tamaño de partícula era  $< 45 \mu\text{m}$ , todos los vidrios presentaron una única distribución granulométrica a excepción del vidrio blanco. No obstante, se trata de una molienda realizada con el objeto de buscar una distribución granulométrica concreta y adecuada.

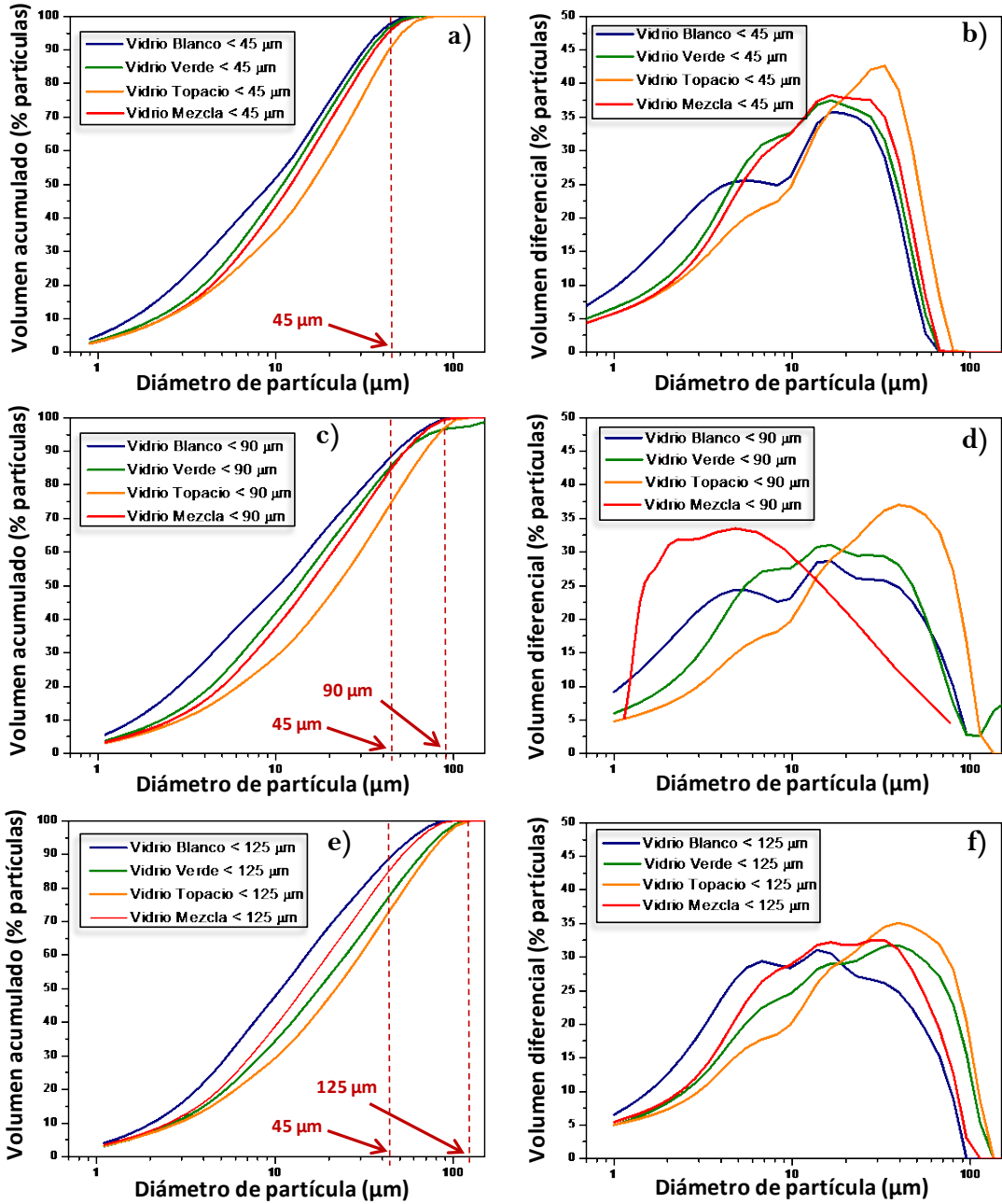
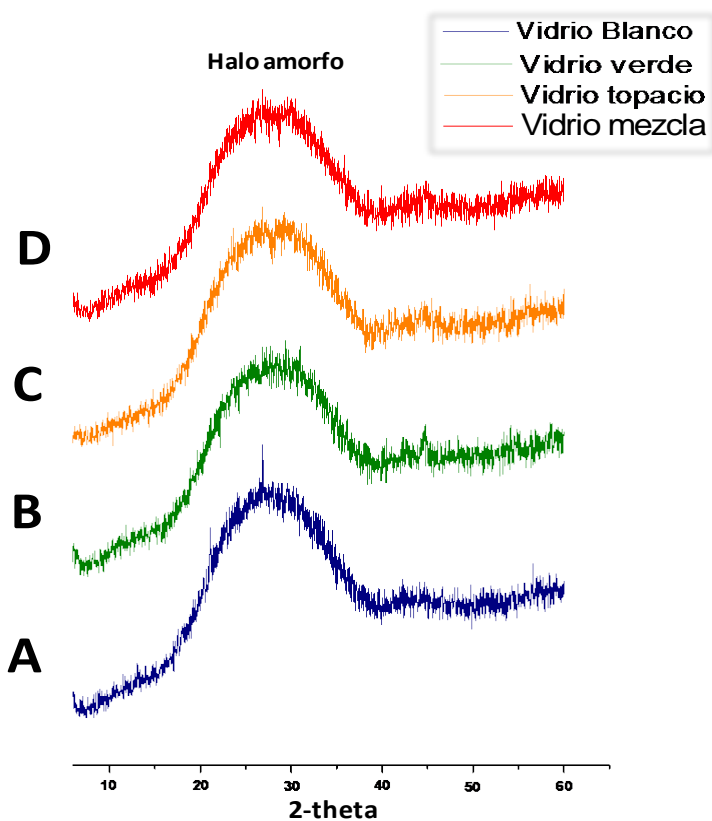


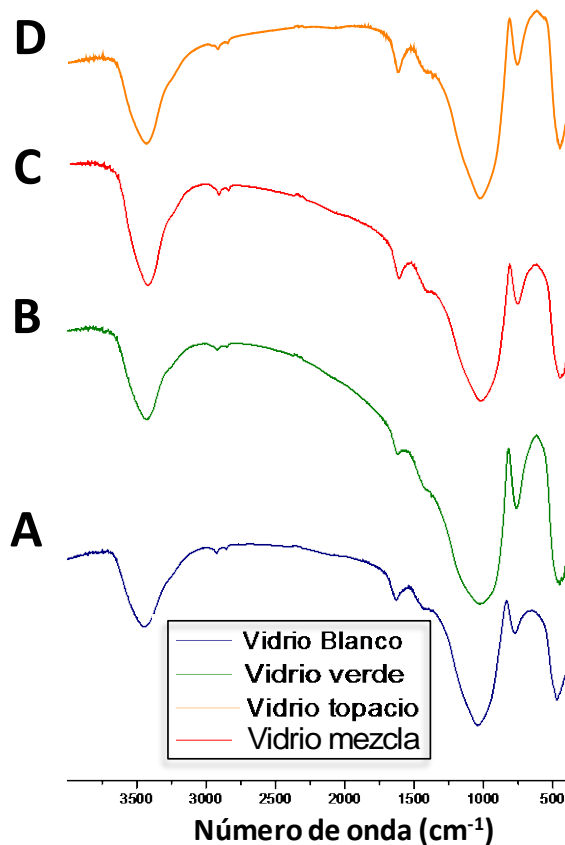
Fig. 4.1-9 a) c) y e) Volumen acumulado (% de partículas) en función del tamaño de partícula de los vidrios por debajo de 45, 90 y 125 micras respectivamente; b) d) y f) Volumen diferencial en función del diámetro de partícula de los vidrios por debajo de 45, 90 y 125 micras

### 4.1.2.3 Caracterización mineralógica: XRD y FTIR

En la **Fig. 4.1-10** se presentan los difractogramas de los residuos vítreos empleados. Estos residuos vítreos, debido a su composición química, se tratan de vidrios sódico-cálcicos. El vidrio, al ser un material amorfo, presenta un bajo orden estructural. No hay picos atribuidos a ningún compuesto cristalizado que se pueda identificar, excepto un amplio halo de difracción que se atribuye a la fase vítrea. La posición de este halo de difracción está relacionada con el contenido de cal y el contenido de sodio presente en el vidrio (Diamond, 1983; McCarthy et al., 1988; Shi and Zheng, 2007; Van Roode et al., 1987).



**Fig. 4.1-10** Difractogramas correspondientes a los vidrios empleados: A) vidrio blanco, B) vidrio verde, C) vidrio topacio, D) vidrio mezcla



**Fig. 4.1-11** Espectros FTIR correspondientes a los vidrios empleados: A) vidrio blanco, B) vidrio verde, C) vidrio mezcla, D) vidrio topacio

En lo referente a los resultados obtenidos mediante espectroscopia infrarroja (FTIR) se puede observar en la **Fig. 4.1-11** que los residuos vítreos empleados presentan compuestos muy similares independientemente de la naturaleza del residuo vítreo. En el rango estudiado entre 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , es evidente que a la vista de los resultados, las bandas son familiares y características con las cadenas de silicatos que se encuentran en la zona central del espectro. La señal que aparece entre 460-480  $\text{cm}^{-1}$  se corresponde a las vibraciones de tensión de los enlaces Si-O-Si, siendo esta señal muy aguda. En torno a 775-800  $\text{cm}^{-1}$

aparece una señal aguda correspondiente a las vibraciones simétricas de tensión de los enlaces O-Si-O. Una banda amplia y aguda aparece en la región de  $1040\text{ cm}^{-1}$ , que se corresponde con el estiramiento asimétrico y las vibraciones de los puentes de oxígeno. Además, en esta señal se puede apreciar dos pequeños hombros: uno en torno a  $940\text{ cm}^{-1}$  (se corresponde a las vibraciones de los oxígenos no puente) y otro hombro en torno a  $1120\text{ cm}^{-1}$  (vibraciones asimétricas de Si-O-Si de los puentes de oxígeno). La señal que aparece en  $1460\text{ cm}^{-1}$  es debido a los grupos carbonatos existentes en el vidrio. Finalmente, en torno a  $1634\text{ cm}^{-1}$  aparece una señal correspondiente a moléculas de agua (Abo-Naf et al., 2002; Villegas and Fernández-Navarro, 1988).

#### 4.1.2.4 Análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG)

---

El análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG) del residuo vítreo nos puede dar una idea e información de sus propiedades en lo referente a su punto de fusión. En la **Fig. 4.1-12** podemos observar como en la curva de TG existe una pérdida de masa asociada con la pérdida de agua del residuo vítreo con un máximo a una temperatura de  $119^{\circ}\text{C}$ . Este descenso en la masa prosigue aproximadamente hasta los  $600^{\circ}\text{C}$ , por lo que en el intervalo entre  $105\text{-}600^{\circ}\text{C}$  existe una pérdida del 0.71%. A medida que la temperatura aumenta, se alcanza en torno a  $1086^{\circ}\text{C}$  la temperatura de fusión del residuo vítreo, lo cual conlleva también una pérdida de masa aproximadamente del 1.4%. Este comportamiento es exactamente igual para los cuatro tipos de residuos vítreos empleados en esta investigación, siendo un comportamiento típico de un residuo vítreo sódico-cálcico (Villegas and Fernández-Navarro, 1988).

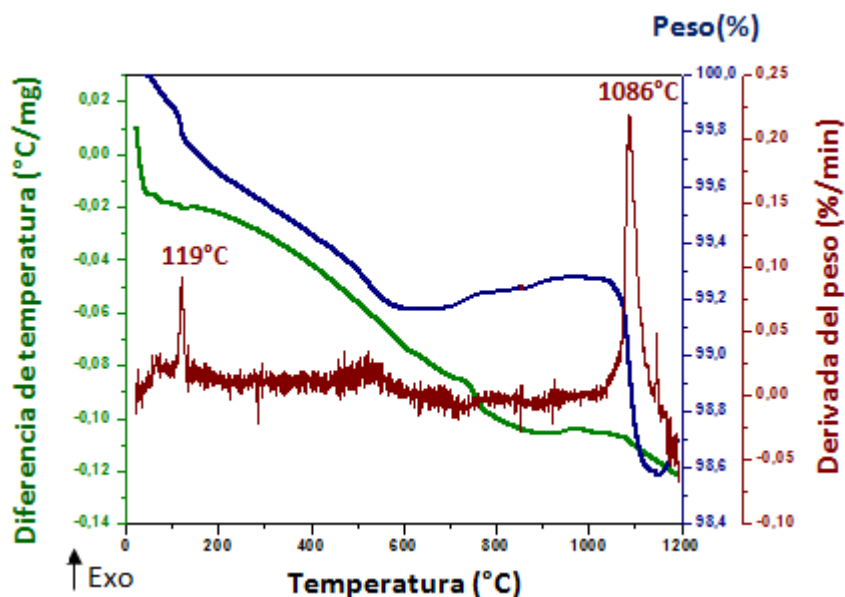


Fig. 4.1-12 Curvas de ATD/TG y derivada del peso del residuo vítreo empleado

#### 4.1.2.5 Caracterización estructural: RMN MAS $^{29}\text{Si}$ y $^{27}\text{Al}$

A diferencia de la técnica de DRX, la resonancia magnética nuclear del estado sólido no depende de la presencia de la periodicidad atómica a largo alcance en una estructura, pero es sensible para geometrías cortas y medias con un cierto ordenamiento. Por lo tanto, es particularmente útil para la investigación y caracterización de fases amorfas identificadas mediante DRX tales como es el caso de los vidrios. En estos materiales amorfos existen, en general, una gama mucho más amplia en los parámetros de determinación de los entornos locales de silicio que en la forma cristalina correspondiente, dando lugar a picos amplios solapados en donde la información se extrae mediante el uso de las deconvoluciones de los picos.

En la **Fig. 4.1-13-a** se puede observar los espectros de  $^{29}\text{Si}$  RMN para los cuatro vidrios empleados en ésta investigación. El máximo pico de la señal de silicio en el espectro de una sílice pura se produce aproximadamente entorno a  $-111.5$  y  $-112$  ppm, y su anchura es consistente con una gama de ángulos de enlace tetraédrico de alrededor de  $130$  a  $179^\circ$  (Oestrike et al. 1987). En general, se acepta que la unidad estructural básica del material es el tetraedro ( $\text{SiO}_4$ ), que está vinculado a otros cuatro tetraedros por la puesta en común de los átomos de oxígeno que se denominan "oxígenos puente". Sin embargo, la adición de óxidos alcalinos o alcalinotérreos a la sílice fundida promueve la formación de enlaces no puente de oxígeno, cambiando así las distribuciones de las unidades de  $Q^n$  que han sido comprobadas en los espectros de RMN  $^{29}\text{Si}$  (Dupree et al. 1984). En nuestros vidrios se pueden observar dos señales correspondientes a unidades  $Q^4$  y unidades  $Q^3$ , características de vidrios con una composición basada fundamentalmente en silicio y sodio (del 10% en  $\text{Na}_2\text{O}$ ).

En cuanto a la caracterización por  $^{27}\text{Al}$  RMN, en la **Fig. 4.1-13-b** quedan recogidos los espectros  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS generados por los diferentes vidrios empleados. Estos espectros recogidos ponen de manifiesto que prácticamente la totalidad del aluminio presente en los residuos vítreos estudiados está en coordinación tetraédrica, puesto que todos los espectros exhiben una señal de resonancia principal centrada en torno a  $52$  ppm, desplazamiento químico característico del núcleo de aluminio con dicho estado de coordinación ( $\delta \text{Al (IV)}_{\text{Teórico}} \approx [50 - 80 \text{ ppm}]$ ).



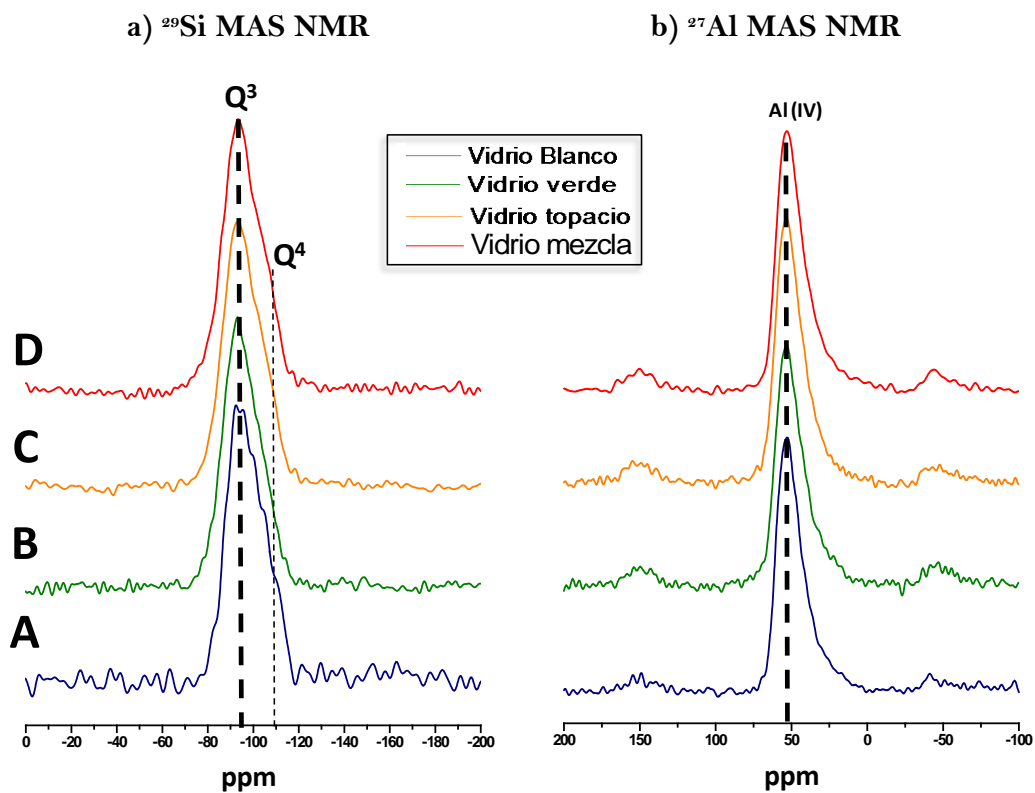


Fig. 4.1-13 Espectros de NMR MAS de los vidrios blanco (A), verde (B), topacio (C) y mezcla (D) empleados en la investigación. a) NMR MAS  $^{29}\text{Si}$  y b) NMR MAS  $^{27}\text{Al}$

## 4.2 Referencias

### A

- Abo-Naf, S.M., El Batal, F.H., Azooz, M.A., 2002. Characterization of some glasses in the system  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  by infrared spectroscopy. *Mater. Chem. Phys.* 77, 846–852.
- Alonso, M.M., 2011. Comportamiento y compatibilidad de cementos y aditivos superplastificantes basados en carboxilatos. Efecto de la naturaleza de los cementos y estructura de los aditivos. Universidad Autónoma de Madrid.
- Andersen, M.D., Jakobsen, H.J., Skibsted, J., 2004. Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectroscopy. *Cem. Concr. Res.* 34, 857–868.
- Arjuman, P., Silbee, M.R., Roy, D.M., 1997. Quantitative determination of the crystalline and amorphous phases in low calcium fly ash, in: 10<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement. Gotheburg, Sweden, p. 3v 020, 4p.

### B

- Bensted, J., Prakash Varma, S., 1974. Some applications of infrared and Raman spectroscopy in cement chemistry. Part 2: Portland cements and its constituents. *Cem. Technol.* 5, 378–382.
- Brunet, F., Charpentier, T., Chao, C.N., Peycelon, H., Nonat, A., 2010. Characterization by solid-state NMR and selective dissolution techniques of anhydrous and hydrated CEM V cement pastes. *Cem. Concr. Res.* 40, 208–219.

### C

- Cong, X., Kirkpatrick, M., 1993. Hydration of Calcium Aluminate Cements: A Solid-State  $^{27}\text{Al}$  NMR Study. *J. Am. Ceram. Soc.* 76, 409–416.
- Criado, M., Fernández-Jiménez, A., de la Torre, A. G., Aranda, M. A. G., 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. *Cem. Concr. Res.* 37, 671–679.

### D

- Diamond, S., 1983. On the glass present in low-calcium and high-calcium fly ashes. *Cem. Concr. Res.* 13, 459–463.
- Durán, A., Galliano, P., Solier, C., 1999. El reciclado del vidrio en Iberoamérica. CYTED.

## E

Engelhardt, G., Michel, D., 1987. High resolution solid state NMR of silicates, Zeolite. Wiley, London, England.

## F

Fernández-Carrasco, L., Torrens-Martín, D., Morales, L.M., Martínez-Ramírez, S., 2012. Infrared Spectroscopy in the Analysis of Building and Construction Materials, in: Theophanides, T. (Ed.), Infrared Spectroscopy-Materials Sciences, Engineering and Technology. p. 524.

Fernández-Jiménez, A., De la Torres, A.G., Palomo, A., Lopez-Olmo, G., Alonso, M.M., Aranda, M.A., 2006a. Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. Part I. Potential ash reactivity. *Fuel* 85, 625–634.

Fernández-Jiménez, A., De la Torres, A.G., Palomo, A., Lopez-Olmo, G., Alonso, M.M., Aranda, M.A., 2006b. Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. Part II. Degree of reaction. *Fuel* 85, 1960–1969.

Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., 2003. Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements. *Fuel* 82, 2259–2265.

Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., 2005. Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure. *Microporous Mesoporous Mater.* 86, 207–214.

## G

Gadsden, J.A., 1975. Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds. Butterworth & CO Publishers, London.

Gomes, S., François, M., 2000. Characterization of mullite in silicoaluminous fly ash by XRD, TEM, and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR. *Cem. Concr. Res.* 30, 175–181.

## H

Haha, M. Ben, Lothenbach, B., Le Saout, G., Winnefeld, F., 2011. Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag — Part I: Effect of MgO. *Cem. Concr. Res.* 41, 955–963.

Haha, M. Ben, Lothenbach, B., Le Saout, G., Winnefeld, F., 2012. Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag — Part II: Effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Cem. Concr. Res.* 42, 74–83.

## M

McCarthy, G.J., Swanson, K.D., Steinw and, S.J., 1988. X-ray diffraction analysis of fly ash. *Adv X-Ray Anal.* 31, 331–342.

## O

Oestrike, R., Yang, W-H., Kirkpatrick, R.J., Hervig, R.L., Navrotsky, A., Montez, B., 1987. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 51, 2199.

## P

Palacios, M., 2006. Empleo de aditivos orgánicos en la mejora de las propiedades de cementos y morteros de escoria activada alcalinamente. Universidad Autónoma de Madrid.

Poulsen, S.L., Kocaba, V., Le Saoût, G., Jakobsen, H.J., Scrivener, K.L., Skibsted, J., 2009. Improved quantification of alite and belite in anhydrous Portland cements by  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR: effects of paramagnetic ions. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 36, 32–44.

Puertas, F., 1993. Escorias de alto horno: composición y comportamiento hidráulico. *Mater. Construcción* 43.

Puertas, F., Palacios, M., Manzano, H., Dolado, J.S., Rico, A., Rodríguez, J., 2011. A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements. *J. Eur. Ceram. Soc.* 31, 2043–2056.

## R

Richardson, I.G., Groves, G.W., 1997. The structure of the calcium silicate hydrate phases present in hardened pastes of white Portland cement/blast-furnace slag blends. *J. Mater. Sci.* 32, 4793–4802.

## S

Schilling, P.J., Butler, L.G., Roy, A., Heaton, H.C., 1994.  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR of NaOH activated blast-furnace slag. *J. Am. Ceram. Soc.* 77, 2363–2368.

Shi, C., Zheng, K., 2007. A review on the use of waste glasses in the production of cement and concrete. *Resour. Conserv. Recycl.* 52, 234–247.

Skibsted, J., Henderson, E., Jakobsen, H.J., 1993. Characterization of Calcium Aluminate Phases in cement by  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Spectroscopy. *Inorg. Chem.* 32, 1013–1027.

## T

Triviño, F., 1985. Bases para la interpretación de los resultados de la pérdida al fuego,  $\text{SO}_3$  y residuo insoluble. *Mater. Construcción* 35, 3–5.

## v

- Van Roode, M., Douglas, E., Hemmings, R.T., 1987. X-ray diffraction measurement of glass content in fly ashes and slags. *Cem. Concr. Res.* 17, 183–197.
- Vázquez, T., 1971. Estudio de algunos componentes del cemento por espectroscopía infrarroja. Monografía del Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja.
- Villegas, M.A., Fernández-Navarro, J.M., 1988. Preparación y caracterización de vidrios del sistema CaO-SiO<sub>2</sub> por el procedimiento sol-gel. *Bol. la Soc. Cerámica y Vidr.* 27, 349–357.



## **Capítulo 5**

**Tratamiento y Solubilidad  
de los Residuos Vítreos.  
Estudio Estadístico.**







## Capítulo 5

---

# Tratamiento y solubilidad de los residuos vítreos. Estudio estadístico

En este capítulo se establecen las bases científicas para la elección de las mejores condiciones físico-químicas para la solubilidad del residuo vítreo, que posteriormente se va a emplear en la elaboración de pastas, morteros y hormigones como un activador alternativo al silicato sódico comercial comúnmente conocido como “waterglass”.

Dichas condiciones de solubilidad se llevarán a cabo en diferentes tipos de disoluciones y teniendo en cuenta distintos parámetros que puedan afectar a la solubilidad del residuo vítreo. Todo ello estará apoyado mediante un estudio estadístico de los resultados.

## 5.1 Características químicas y estructurales del vidrio

---

El vidrio es un material artificial o incluso natural que se obtiene por enfriamiento a una velocidad determinada de una mezcla de componentes de tipo inorgánico fundida o bien en el enfriamiento de ciertas rocas fundidas. Desde el punto de vista industrial se logra por este procedimiento, así como por diversos métodos de moldeado. Estos materiales tienen una amplia variedad de usos en la vida ordinaria, como puede ser en el sector de la construcción, industria, tecnología, investigación, etc (Fernández-Navarro, 2003; Rincón, 2003).

Desde un punto de vista estructural, el vidrio está constituido por (**Fig. 5.1-1**):

- a) óxidos formadores de la red vítrea (vitrificantes), tales como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  o  $\text{P}_2\text{O}_5$ : son óxidos que en condiciones habituales de fusión y enfriamiento dan lugar a vidrios estables y con producción y aplicaciones industriales de usos generales. En este sentido, la materia prima vitrificante de uso más común es la sílice. Este aporte de sílice a la composición vítrea siempre se ha realizado por la adición de arenas de cuarzo en su formulación, siendo la arena la materia prima básica para la obtención de la mayor parte de los vidrios.

Los formadores de red se caracterizan por poseer un radio iónico pequeño, las valencias iónicas altas, y suelen estar rodeados por cuatro átomos de oxígeno. Junto a estos átomos de oxígeno, forman una red tridimensional más o menos de una forma desordenada y tetraédrica.

En cuanto a sus energías de enlace entre los formadores de red y los átomos de oxígeno son normalmente superiores a 335 KJ/mol. Silicio y fósforo, como ya hemos mencionado anteriormente, son los formadores

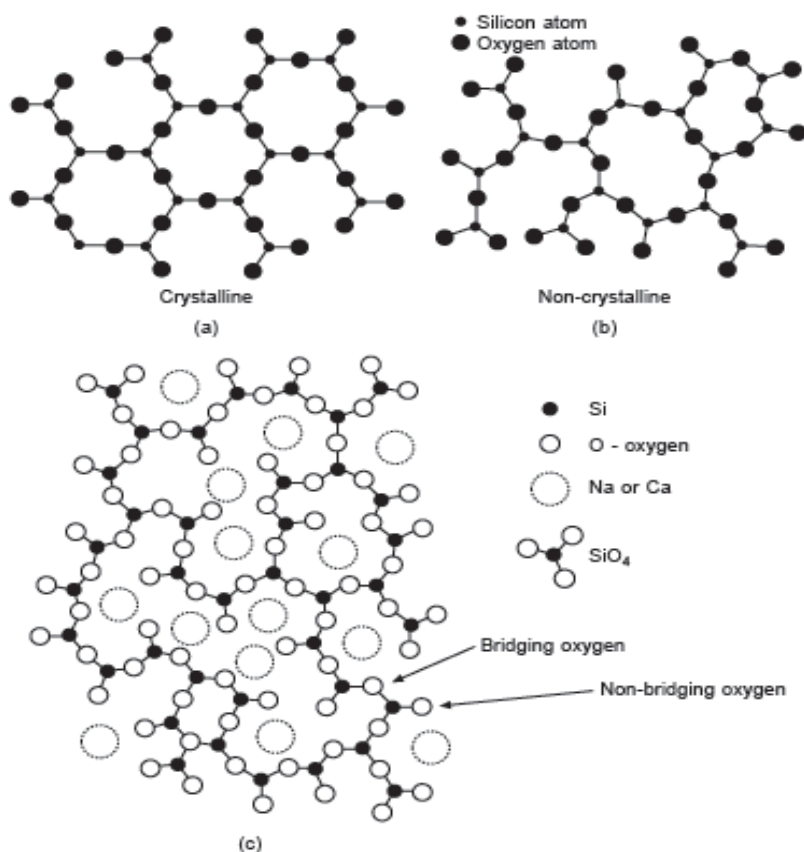
de red más comunes, provocando que con un alto porcentaje de estos formadores en la red, se puedan obtener mayores grados de condensación en el cristal.

- b) óxidos modificadores de la red vítrea, fundentes: estos óxidos aportan enlaces por los denominados “oxígenos no puente”, y son básicamente óxidos puros o bien, compuestos químicos que contienen óxidos que al introducirse en la red vítrea facilitan la obtención de menores intervalos de fusión para el vidrio. Dentro de estos óxidos, los más comunes en los vidrios convencionales sodocálcicos se suelen incorporar los óxidos alcalinos, como es el caso del óxido de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), óxido de potasio ( $\text{K}_2\text{O}$ ) e incluso el óxido de litio ( $\text{Li}_2\text{O}$ ). También tiene importancia el empleo de los óxidos alcalinotérreos, siendo el óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ) muy común en los vidrios convencionales sodocálcicos. El óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ) cumple un papel semejante al óxido de calcio en la formulación de los vidrios, mejorando algunas propiedades, pues añadido en pequeñas proporciones da lugar a vidrios más estables.

Los modificadores de red tienen un número de coordinación entre 6 u 8, y además, poseen un gran radio iónico. La presencia en la red de modificadores hace que provoque una despolimerización en la red. En cuanto a sus valores en las energías de enlace entre estos modificadores y los átomos de oxígeno son por lo general de 210 KJ/mol.

- c) óxidos estabilizantes: tienen un carácter intermedio o anfótero, aportando los denominados “oxígenos puente” tales como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Fernández-Navarro, 2003; Rincón, 2003). El  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se incorpora normalmente en vidrios en baja proporción: del 1 al 3%, aunque puede añadirse en mayores proporciones en vidrios especiales.

Los compuestos intermedios pueden actuar tanto como formadores y/o modificadores de red, dependiendo del valor de su número de coordinación, pudiendo ser 4 o 6 respectivamente. Sus energías de enlace con los átomos de oxígeno oscilan desde 210 KJ/mol hasta 335 KJ/mol.



**Fig. 5.1-1** a) Estructura del cuarzo; b) de un vidrio silíceo y; c) un vidrio silicato Na-Ca (Partyka et al., 2014)

Además de estos componentes básicos, los compuestos vítreos incorporan otros óxidos (aditivos) que cumplen diversas funciones secundarias, generalmente en pequeñas proporciones. Estos aditivos o compuestos secundarios cumplen

diversas funciones y básicamente pueden ser: afinantes, opacificantes, colorantes, decolorantes, solarizantes y activantes (Rincón, 2003).

Basándonos en las principales composiciones, los vidrios se pueden clasificar dentro de las siguientes categorías: sílice vítrea, silicatos alcalinos, vidrios sodocálcicos, borosilicatos, vidrios de plomo, vidrios de bario y vidrios de aluminosilicatos (Shi and Zheng, 2007), siendo los vidrios sodocálcicos los más conocidos en base a su composición química, compuesta aproximadamente por un 73 % de  $\text{SiO}_2$ , un 13 % de  $\text{Na}_2\text{O}$  y un 10 % de  $\text{CaO}$ . Por tanto, estos vidrios pueden actuar como un material puzolánico y como un potencial activador alcalino dentro de la familia del “waterglass”.

A través de la caracterización mineralógica mediante difracción de rayos X (DRX), se puede ver cómo el vidrio es un material amorfo con un bajo orden estructural (ver Capítulo 4, apartado 4.1.2.3). No se pueden atribuir picos a compuestos cristalinos y tan sólo se puede identificar mediante la difracción un halo, atribuido principalmente a la fase vítrea (Diamond, 1983; McCarthy et al., 1988; Shi and Zheng, 2007; Van Roode et al., 1987).

## 5.2 Ensayos de solubilidad de los residuos vítreos en medios fuertemente alcalinos

Para el estudio de la solubilidad de un residuo vítreo se establecieron una serie de condiciones, en donde se contemplaron diferentes variables (Puertas et al., 2012; Torres-Carrasco et al., 2014, 2012). Estas variables fueron:

1. Cuatro tipos de vidrios: blanco, verde, topacio y mezcla suministrados por la planta de tratamiento de residuos vítreos de Ajalvir.

2. Naturaleza de la disolución de ataque: se emplearon dos disoluciones alcalinas (NaOH y NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) con una concentración aproximadamente 3M; y agua destilada/desionizada como medio de referencia. Además, también se empleó una disolución NaOH 10M.
3. Tamaño de partícula del residuo vítreo: los tres tamaños (diámetros) de partículas fueron < 45 μm, < 90 μm y < 125 μm.
4. Temperatura del tratamiento: los ensayos se realizaron a temperatura ambiente (22 ± 2°C) y con temperatura (80 ± 2°C).
5. Tiempo de activación/disolución: 10 minutos, 2, 4 y 6 horas.
6. Tipo de proceso de solubilidad de los vidrios: los ensayos de solubilidad de los vidrios se realizaron mediante tres procesos de solubilidad diferentes, que fueron:
  - a) Proceso químico a temperatura ambiente (22 ± 2°C)
  - b) Proceso químico con temperatura (80 ± 2°C)
  - c) Proceso Mecano-químico a temperatura ambiente (22 ± 2°C)

A continuación se explica detalladamente cada uno de los procesos de solubilidad empleados:

- a) Proceso químico a temperatura ambiente (22 ± 2°C)

En el proceso de solubilidad química se estudiaron los cuatro tipos de vidrios anteriormente indicados, y consistió en la agitación magnética del residuo vítreo en cada una de las disoluciones mediante un imán convencional a una velocidad de agitación constante e igual para todos los casos. La relación sólido:líquido fue de 1g de material vítreo por 100 mL de disolución (relación 1:100). Esta relación se mantuvo constante para cada uno de los vidrios y en diferentes tamaños de partícula (< 45 μm, < 90 μm y < 125 μm). Los procesos

de disolución se realizaron a diferentes tiempos de agitación, concretamente a 10 min, 2h, 4h y 6h, para poder determinar la influencia del tiempo en la disolución de los vidrios. En cuanto a los líquidos o las disoluciones en contacto con los vidrios, estas fueron tres: agua desionizada (pH = 7) que se utilizó como medio de referencia; una disolución de NaOH (pH = 13.6); y una disolución mezcla de NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (pH = 13.8) en proporción 1:1 molar. Ambas disoluciones alcalinas tenían una concentración constante, aproximadamente 3M. Con todas estas variables se realizaron un total de 144 ensayos (ver Fig. 5.2-1). La determinación del contenido de la disolución se realizó mediante ICP-AES.



Fig. 5.2-1 Esquema del montaje para el proceso de solubilidad química a temperatura ambiente (22 ± 2°C)

b) Proceso químico a alta temperatura ( $80 \pm 2^\circ\text{C}$ )

En el proceso químico con temperatura ( $80 \pm 2^\circ\text{C}$ ), a partir de los resultados obtenidos para la solubilidad química a temperatura ambiente, se decidió acotar los procesos de disolución. Para ello, se consideraron los mismos tiempos de agitación, el tamaño de partícula de los vidrios y las disoluciones de NaOH y NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (a iguales concentraciones que en la solubilidad química a temperatura ambiente,  $\approx 3\text{M}$ ), pero solamente se llevaron a cabo los ensayos de solubilidad para los vidrios Topacio y Mezcla. La temperatura de las disoluciones se mantuvo constante a  $80 \pm 2^\circ\text{C}$  mediante el empleo de un baño termostático. En este proceso se realizaron un total de 48 ensayos (ver Fig. 5.2-2). La determinación del contenido de la disolución se realizó mediante ICP-AES.



Fig. 5.2-2 Esquema del montaje para el proceso de solubilidad química con temperatura ( $80 \pm 2^\circ\text{C}$ )



- c) Proceso Mecano-químico (en un molino de bolas) a temperatura ambiente ( $22 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

Finalmente, el proceso de solubilidad mecano-químico se llevó a cabo en un molino de bolas, en donde la relación del tamaño y número de bolas de acero con la cantidad de sólido y líquido que se añade juega un papel importante en la disolución del residuo vítreo. Por esto, tras realizar diferentes ensayos para fijar las condiciones óptimas, se observó que las mejores prestaciones del molino se daban para 5g de sólido en 500 mL de disolución, y con una cantidad de bolas de 1 kg (de diferente granulometría, aproximadamente 2.5% de 20 mm de diámetro, 12.2% de 15 mm, 29.3% de 9 mm y un 56% de 5 mm).



Fig. 5.2-3 Esquema del montaje para el proceso de solubilidad Mecano-Química a temperatura ambiente ( $22 \pm 2^\circ\text{C}$ )

Al igual que en el proceso de disolución química con temperatura, sólo se trabajó con los vidrios Topacio y Mezcla en las mismas fracciones granulométricas, para los cuatro tiempos de agitación establecidos, y con las disoluciones de NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, siempre con la misma concentración (3M). Por tanto, se realizaron un total de 48 ensayos (ver **Fig. 5.2-3**). La determinación del contenido de la disolución se realizó mediante ICP-AES.

A continuación se exponen los resultados obtenidos tras el tratamiento de solubilidad de los residuos vítreos en las diferentes condiciones indicadas.

### 5.3 Resultados y discusión del tratamiento y solubilidad de los residuos vítreos

---

La formación de las soluciones de silicato de sodio procedente de la solubilidad de los residuos vítreos se produce por el contenido de SiO<sub>2</sub> disuelto en cada una de las disoluciones empleadas mediante los diferentes métodos aplicados. Los principales resultados analíticos obtenidos de acuerdo con los métodos anteriormente descritos se presentan a continuación (Torres-Carrasco et al., 2014).

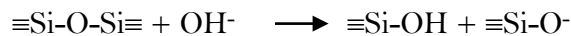
#### 5.3.1 Proceso químico a temperatura ambiente (22 ± 2°C)

---

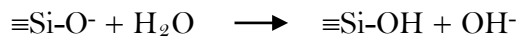
En la mayor parte de los casos en donde los vidrios se ven sometidos a un ataque químico, debe considerarse en primer lugar el mecanismo de interacción del vidrio con el agua. En contacto con el medio acuoso lo que ocurre es un

intercambio de iones sodio por iones hidronio. Los iones hidronio están presentes en el agua en equilibrio con los iones  $\text{OH}^-$ , por lo que este intercambio es el causante de que el material se vaya disolviendo (Fernández-Navarro, 2003). Como se puede observar en la **Fig. 5.3-1**, a medida que aumenta el tiempo de agitación se incrementa la solubilidad del óxido de silicio procedente del residuo vítreo, independientemente del tamaño de partícula. Sin embargo, cuando el tamaño de partícula del vidrio es inferior a  $45 \mu\text{m}$ , es cuando se obtiene la mayor solubilidad, ya que a menor tamaño de partícula mayor superficie específica y, por tanto, mayor contacto entre la disolución (agua) y el vidrio, incrementándose la solubilidad.

Por el contrario, el ataque en medio fuertemente alcalino está regido por otro mecanismo diferente que corre a cargo de los grupos  $\text{OH}^-$  según las reacciones siguientes (Fernández-Navarro, 2003):



Los grupos  $\equiv\text{Si-O}^-$  no saturados pueden reaccionar con moléculas de agua y formar nuevos grupos silanol y más grupos  $\text{OH}^-$ :



La reacción del vidrio con los grupos  $\text{OH}^-$  produce siempre la apertura de puentes de oxígeno con la consiguiente destrucción parcial de la red. Por eso, la resistencia del vidrio en medios alcalinos es mucho menor que en medios ácidos. Se puede decir que el ataque del vidrio en medios alcalinos es un proceso de despolimerización, en donde se produce la destrucción total de la red y la lenta disolución del vidrio.

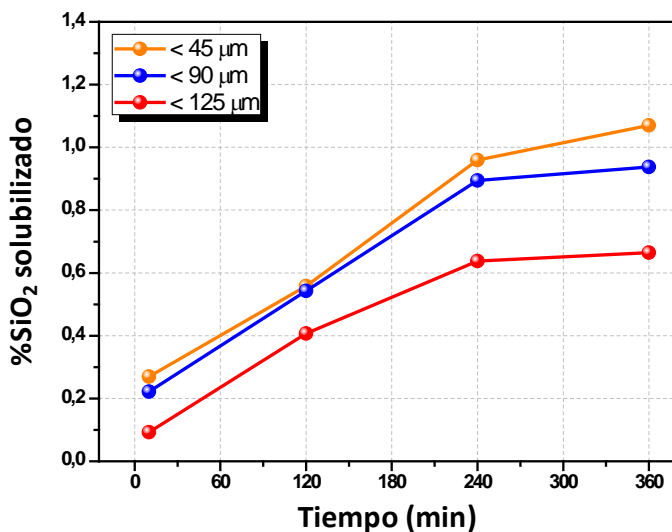


Fig. 5.3-1 Porcentaje de  $\text{SiO}_2$  solubilizado procedente del vidrio blanco en agua. Efecto del tamaño de partícula del vidrio en la solubilidad.

En las Fig. 5.3-2, Fig. 5.3-3, Fig. 5.3-4 y Fig. 5.3-5 se muestra la solubilidad de los cuatro vidrios en los dos medios alcalinos empleados ( $\text{NaOH}$  y  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) para un tamaño de partícula inferior a  $45 \mu\text{m}$ . Los resultados obtenidos confirman la mayor solubilidad de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en estos medios alcalinos con respecto al agua. Con la disolución de  $\text{NaOH}$ , esa solubilidad es, dependiendo de la naturaleza del vidrio, entre un 16 y un 43% mayor que en agua (ver **Tabla I**). Cuando se incrementa ligeramente el pH de la disolución (como sucede al emplear la disolución mezcla de  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  con respecto a la de  $\text{NaOH}$ ), la cantidad de  $\text{SiO}_2$  y de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  extraída aumenta notablemente debido a la destrucción de la red por la rotura de los enlaces Si-O-Si y Al-O-Al. En el caso del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ejerce un efecto particularmente favorable sobre la estabilidad química de los vidrios ya que, su entrada en el retículo vítreo conduce al cierre progresivo de puentes de oxígeno. Sin

embargo, a concentraciones elevadas, la formación de coordinaciones octaédricas de aluminio vuelve a hacer más vulnerable el vidrio frente a un ataque químico (Fernández-Navarro, 2003).

Las diferencias entre ambas disoluciones son significativas, obteniéndose una solubilidad entre un 12-53 % mayor cuando la disolución empleada es la de NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> para el caso del SiO<sub>2</sub> y entre un 17-54 % para el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ver **Tabla 5.3-1**). Si bien los equilibrios químicos que se establecen en estos sistemas son complejos y su total comprensión requeriría llevar a cabo un estudio pormenorizado en torno a la acción conjunta del hidróxido sódico y el carbonato sódico, los resultados obtenidos parecen sugerir que el carbonato sódico actúa como tampón, manteniendo el pH de la disolución más o menos constante. Sin embargo, si la cantidad de SiO<sub>2</sub> solubilizada aumenta (debido a la mayor presencia de vidrio en la disolución), el efecto tampón deja de ser efectivo y consecuentemente, cae la concentración de iones [OH<sup>-</sup>], o dicho con otras palabras, disminuye el pH de la disolución resultante (Ruiz-Santaquiteria et al., 2013).

**Tabla 5.3-1** Solubilidad de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%) tras 6 horas de agitación en H<sub>2</sub>O, NaOH y NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> para un tamaño de partícula < 45 μm

Residuo vítreo	SiO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O (%)	SiO <sub>2</sub> en NaOH (%)	SiO <sub>2</sub> en NaOH/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en NaOH (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en NaOH/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (%)
B	1.061	1.277	1.449	1.022	1.233
V	0.436	0.654	1.208	0.823	1.796
T	0.380	0.665	1.415	1.215	1.836
M	0.439	0.651	1.229	1.421	2.397

B = blanco; V = verde, T = topacio; M = mezcla

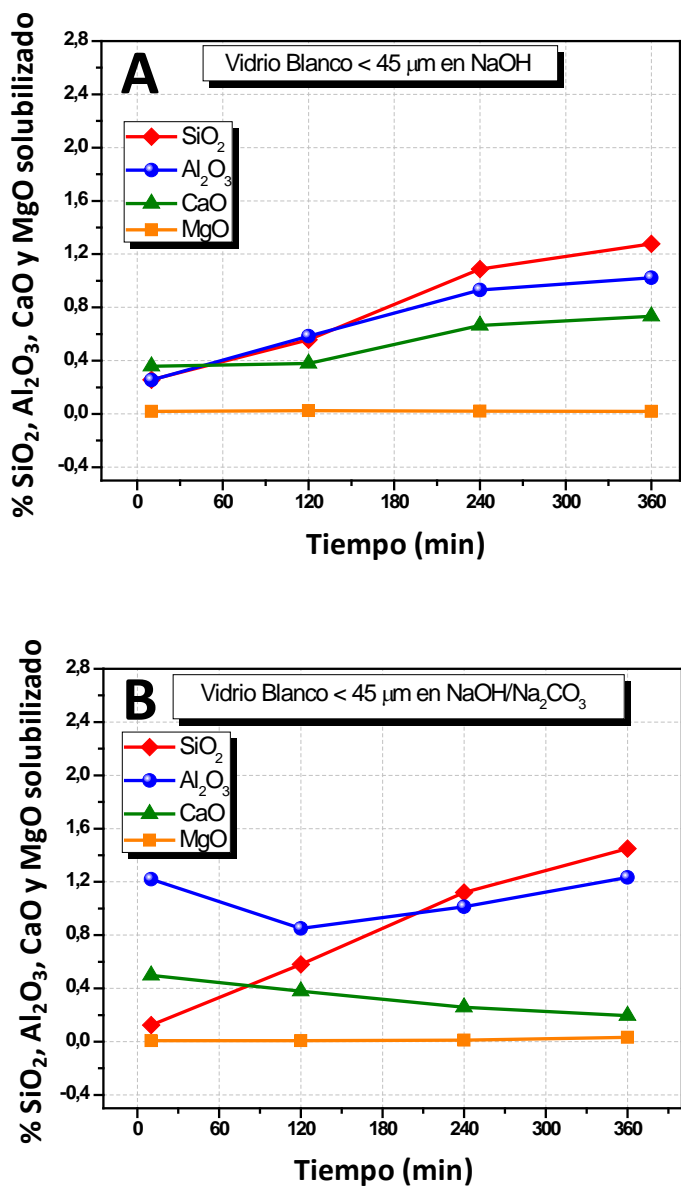


Fig. 5.3-2 Disolución química a temperatura ambiente. Solubilidad de los óxidos de Si, Al, Ca y Mg en el vidrio blanco en los medios alcalinos (A) en NaOH (B) en NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

En cuanto a los contenidos de los óxidos de magnesio y de calcio, considerados como óxidos modificadores de red a partir de sus valores de electronegatividades (Stanworth, 1950), podemos apreciar en las **Fig. 5.3-2**, **Fig. 5.3-3**, **Fig. 5.3-4** y **Fig. 5.3-5** que no presentan una solubilidad muy elevada con el tiempo, permaneciendo prácticamente constante en todo momento. Éste fenómeno se puede explicar en base al efecto de álcali mixto, ya que cuando en un vidrio coexisten dos iones alcalinos diferentes, su resistencia química es mayor que cuando contiene uno solo de los dos en la misma concentración de ambos (Fernández-Navarro, 2003; Sen and Tooley, 1955). Además, se puede apreciar en estas figuras que través de la solubilidad química a temperatura ambiente, la solubilidad de los vidrios es muy baja y similar en los cuatro vidrios estudiados. Es por ello, que los procesos posteriores estudiados (tratamiento químico con temperatura y tratamiento mecano-químico) se realizaron solo con los vidrios Topacio y Mezcla.

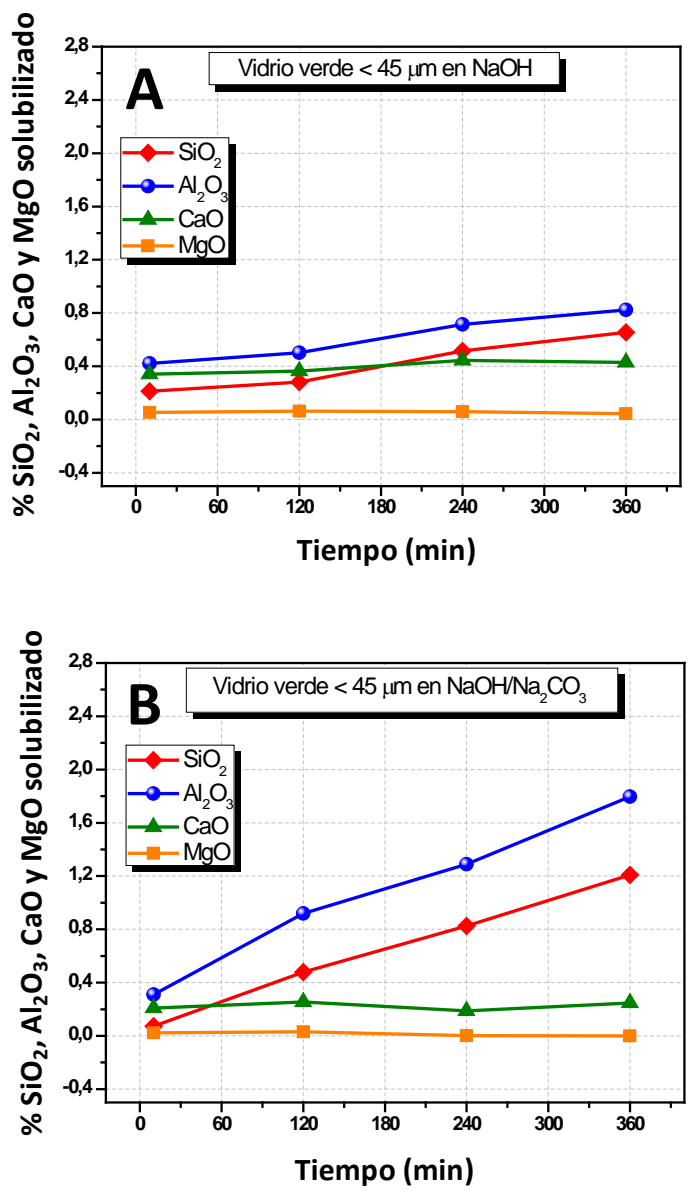


Fig. 5.3-3 Solubilidad química a temperatura ambiente. Solubilidad de los óxidos de Si, Al, Ca y Mg en el vidrio verde en los medios alcalinos (A) en NaOH (B) en NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.



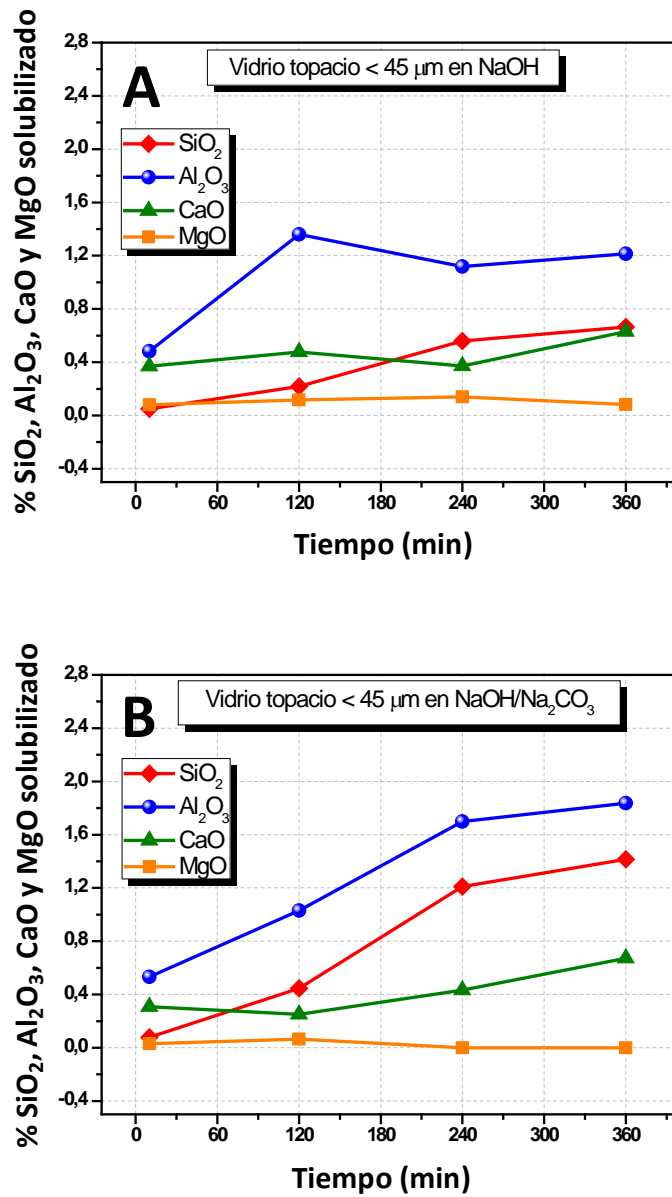


Fig. 5.3-4 Solubilidad química a temperatura ambiente. Solubilidad de los óxidos de Si, Al, Ca y Mg en el vidrio topacio en los medios alcalinos (A) en NaOH (B) en NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

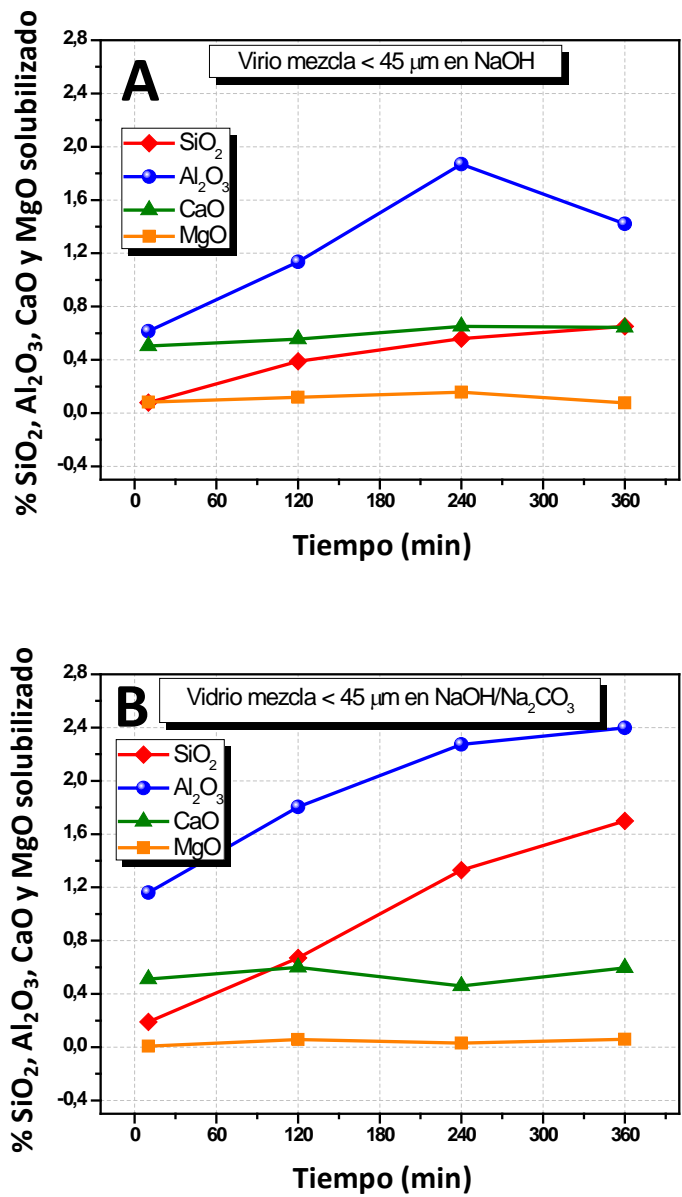


Fig. 5.3-5 Solubilidad química a temperatura ambiente. Solubilidad de los óxidos de Si, Al, Ca y Mg en el vidrio topacio en los medios alcalinos (A) en NaOH (B) en NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

### 5.3.2 Proceso químico a alta temperatura ( $80 \pm 2^\circ\text{C}$ )

Al igual que en el proceso anterior a temperatura ambiente, el tamaño de partícula del vidrio fue también un factor relevante, y las mayores solubilidades del vidrio se obtuvieron cuando el tamaño de partícula era inferior a  $45\ \mu\text{m}$ . Sin embargo, el efecto de la naturaleza de la disolución alcalina no parece ser tan relevante como en los ensayos de solubilidad a temperatura ambiente. En este ensayo, en donde se aplica una temperatura, se obtuvieron unos valores de porcentajes de disolución en torno al 60% de  $\text{SiO}_2$  y un 55% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  total de los vidrios (ver **Fig. 5.3-6** y **Fig. 5.3-7**). A  $80 \pm 2^\circ\text{C}$  se obtienen valores de  $\text{SiO}_2$  disuelto muy similares para ambos vidrios y con ambas disoluciones alcalinas. No obstante, la disolución mezcla  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  es la que se comportó ligeramente mejor, disolviendo entre un 5 y 14% más de  $\text{SiO}_2$  en los vidrios topacio y mezcla, respectivamente. Los óxidos de Ca y Mg se disolvieron en porcentajes similares a los obtenidos a temperatura ambiental.

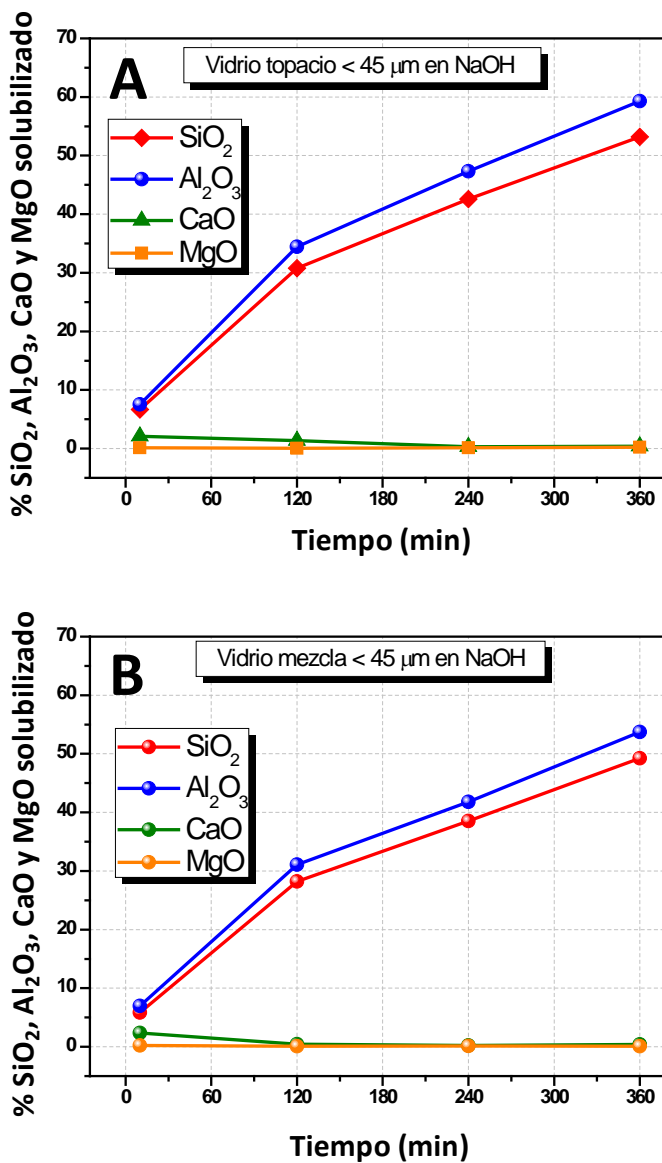
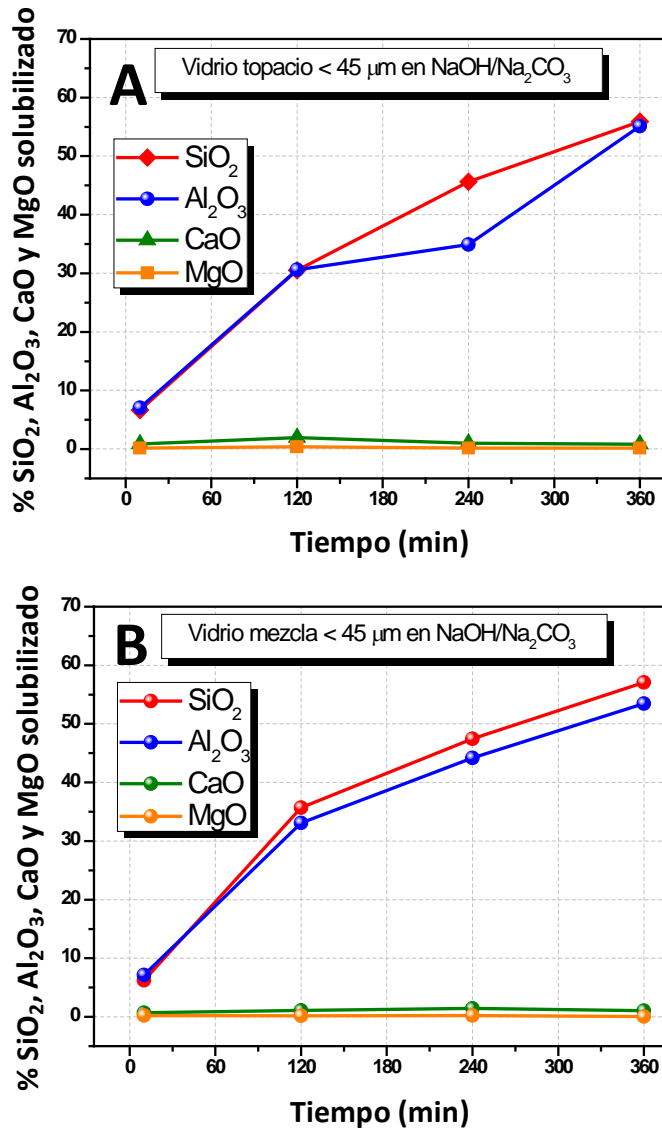


Fig. 5.3-6 Solubilidad química con temperatura. Solubilidad de los óxidos de Si, Al, Ca y Mg en la disolución de NaOH (A) vidrio topacio (B) vidrio mezcla.



**Fig. 5.3-7** Solubilidad química con temperatura. Solubilidad de los óxidos de Si, Al, Ca y Mg en la disolución de NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (A) vidrio topacio (B) vidrio mezcla.

En estudios realizados por Ruiz-Santaquiteria et al., (Ruiz-Santaquiteria et al., 2013) evaluaron la solubilidad del residuo vítreo en función del tiempo (6 y 24 horas), de la temperatura de solubilidad (50°C y 80°C), de la naturaleza de la disolución alcalina empleada (NaOH y NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) y de la cantidad de

vidrio de partida empleado (15 y 25 gramos) con el fin de intentar explicar de una mejor manera la solubilidad del material vítreo en medio básico. El proceso de disolución del residuo vítreo transcurrió bajo agitación constante y el volumen de disolución fue de 100 ml en todos los casos. En la **Tabla 5.3-2** quedan recogidas las distintas condiciones experimentales estudiadas.

Concluido el ataque químico en los medios básicos, el residuo sólido y el líquido se separaron mediante filtración a vacío y se determinó mediante ICP-AES el contenido de sílice disuelta procedente del vidrio. De cada una de las disoluciones resultantes se tomó una alícuota de 1.0 ml y se acidificó con un volumen conocido de HCl 1M, para poder determinar el valor de pH de las disoluciones obtenidas mediante la medición directa de los moles de H<sup>+</sup> no neutralizados lo que a su vez, posibilita el cálculo de la concentración de [OH<sup>-</sup>] de las disoluciones obtenidas tras los ataques químicos en medio básico.

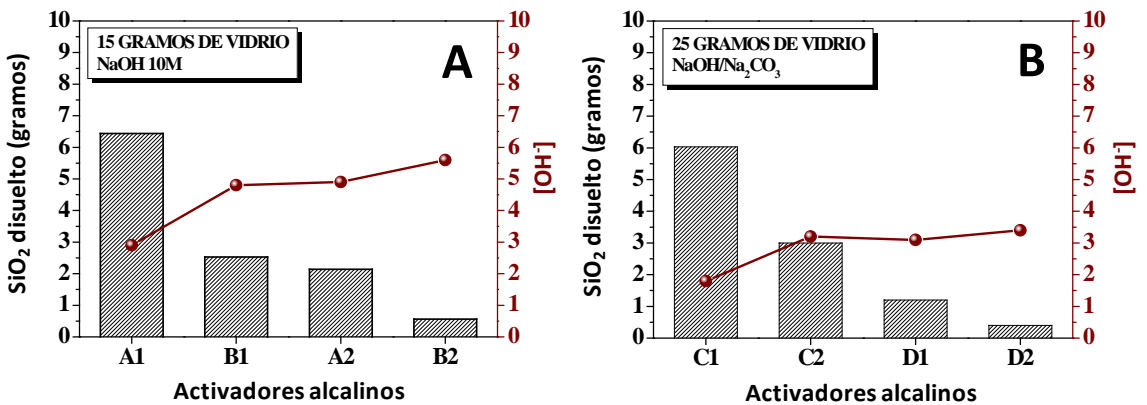
**Tabla 5.3-2** Variables experimentales establecidas en el estudio de la solubilidad del vidrio

	A1	A2	B1	B2	C1	C2	D1	D2
Temperatura (°C)	80	80	50	50	80	80	50	50
Tiempo (horas)	24	6	24	6	24	6	24	6
Masa residuo vítreo (g)	15	15	15	15	25	25	25	25
Disolución alcalina	NaOH 10M	NaOH 10M	NaOH 10M	NaOH 10M	NaOH/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaOH/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaOH/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaOH/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Volumen disolución (ml)	100	100	100	100	100	100	100	100

En la **Fig. 5.3-8** quedan recogidos los resultados obtenidos tras cuantificar el contenido de sílice solubilizada y la concentración de iones OH<sup>-</sup> de los activadores alcalinos obtenidos mediante ataque químico en medio básico del

residuo vítreo. La **Fig. 5.3-8-A** hace referencia a los resultados obtenidos a partir de 15 gramos de vidrio tratados con una disolución de hidróxido sódico 10M y la **Fig. 5.3-8-B** hace referencia a los resultados obtenidos a partir de 25 gramos de vidrio tratados con la disolución compuesta por NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

A la vista de los resultados obtenidos y con independencia de la cantidad de vidrio de partida y de la disolución alcalina empleada (NaOH 10M o NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), se observa que la cantidad de sílice disuelta aumenta conforme aumenta la temperatura experimental y el tiempo de contacto entre el residuo vítreo y la disolución alcalina. De esta manera, la mayor cantidad de sílice soluble se obtiene cuando el ataque químico del residuo vítreo transcurre a 80°C y durante 24 horas (A1, C1), mientras que la menor cantidad de sílice soluble se obtiene al llevar a cabo dicho ataque químico a una temperatura de 50°C durante 6 horas (B2, D2) (Ruiz-Santaquiteria et al., 2013).



**Fig. 5.3-8** Gramos de sílice soluble (columnas) y [OH<sup>-</sup>] (curva roja) de los activadores alcalinos obtenidos en función de las condiciones experimentales (ver **Tabla 5.3-2**)

Cuando se parte de 15 gramos de residuo vítreo y se emplea la disolución NaOH 10M, cabe destacar que la cantidad de sílice solubilizada tras 24 horas a 50°C (B1) es muy similar a la cantidad de sílice solubilizada tras 6 horas a 80°C (A2). Esta observación implica que, en lo que a la cantidad de sílice disuelta se

refiere, un aumento en la temperatura experimental puede compensar tiempos experimentales más cortos y viceversa.

No ocurre lo mismo cuando aumenta la cantidad de vidrio inicial (25 gramos) y se emplea la disolución NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (ver **Fig. 5.3-8-A**). En este caso, el factor temperatura parece predominar sobre el factor tiempo, puesto que la mayor cantidad de sílice solubilizada se obtiene cuando el ataque químico en medio básico transcurre a una temperatura de 80°C (C1), con independencia del tiempo de contacto entre el residuo vítreo y la disolución alcalina.

En relación a la alcalinidad de cada uno de los activadores obtenidos a partir del residuo vítreo se observa que, tal y como era de esperar, la concentración de iones OH<sup>-</sup> disminuye conforme aumenta la cantidad de sílice solubilizada puesto que, la ruptura de un mayor número de enlaces Si-O conlleva el consumo de una mayor cantidad de iones OH<sup>-</sup>. Este efecto es muy marcado cuando la disolución empleada para solubilizar el residuo vítreo es NaOH (ver **Fig. 5.3-8-A**), sin embargo, al emplear la disolución compuesta por NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> se puede apreciar como la concentración de OH<sup>-</sup> de los activadores alcalinos obtenidos (C2, D1 y D2) permanece prácticamente inalterada con respecto a la concentración de OH<sup>-</sup> inicial (≈3M). Sólo se observa una caída significativa en la [OH<sup>-</sup>] cuando la cantidad de sílice solubilizada aumenta de tres a seis gramos (C1). Al igual que se comentó en el apartado anterior (tratamiento del vidrio a temperatura ambiente), los equilibrios químicos que se establecen en estos sistemas son complejos de estudiar, pero no obstante, se puede tener una idea general del efecto de la solubilidad del residuo vítreo con NaOH y NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y sobre todo, el efecto de la temperatura. Los resultados obtenidos mediante este proceso de solubilidad confirman que la temperatura es una variable muy importante en el proceso de disolución en medios alcalinos de los vidrios.



### 5.3.3 Proceso Mecano-químico a temperatura ambiente ( $22 \pm 2^\circ\text{C}$ )

Los valores de solubilidad obtenidos para los cuatro óxidos en este proceso de disolución son muy similares a los referidos en el proceso químico a temperatura ambiente. En la Fig. 5.3-9 se muestran de modo comparativo los tres procesos de disolución, confirmándose que el proceso químico a temperatura ambiente y el mecano-químico disuelven el vidrio de manera muy similar; mientras que el proceso químico a  $80 \pm 2^\circ\text{C}$  es el más efectivo desde el punto de vista de la solubilidad del vidrio.

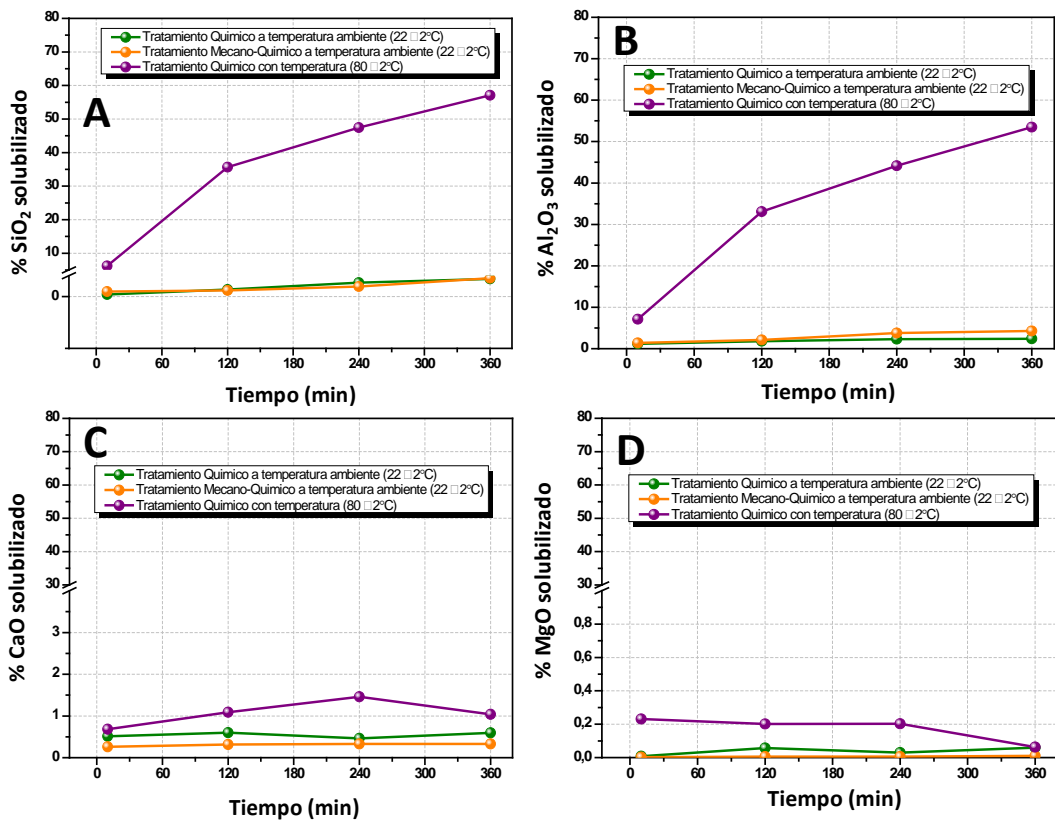
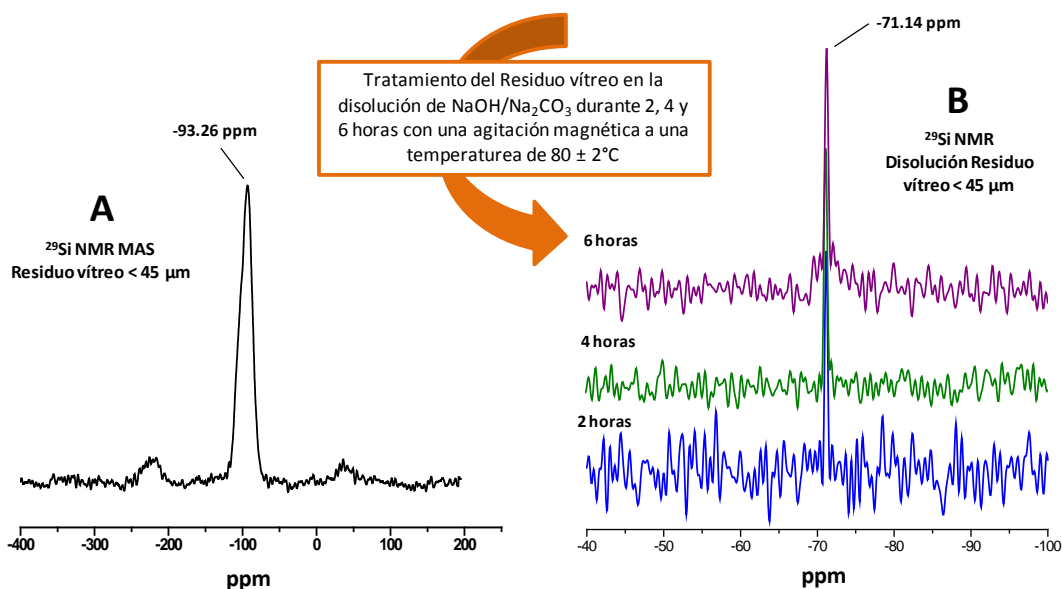


Fig. 5.3-9 Comparación de las solubilidades de los óxidos de Si, Al, Ca y Mg en el vidrio mezcla entre los procesos de disolución química a temperatura ambiente, disolución mecano-química y disolución química con temperatura.

### 5.3.4 Formación de una disolución de silicato sódico procedente del residuo vítreo: estudio por Resonancia Magnética Nuclear ( $^{29}\text{Si}$ )

A partir de los resultados analíticos obtenidos en las secciones anteriores con respecto a la solubilidad de los residuos vítreos, en donde se ha demostrado que la mejor solubilidad se consigue mediante el tratamiento del residuo vítreo con temperatura, es necesario conocer el grado de polimerización de las especies químicas en la disolución obtenida, ya que el principal objetivo de esta Tesis Doctoral es generar disoluciones de silicato de sodio (como posible disolución alternativa al waterglass comercial) a través de los diferentes procesos de solubilidad estudiados.



**Fig. 5.3-10** A) Espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR del residuo vítreo con un tamaño de partícula  $< 45 \mu\text{m}$ ; B) espectros de  $^{29}\text{Si}$  NMR de la disolución de  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  tras el tratamiento de solubilidad del residuo vítreo a las 2, 4 y 6 horas de agitación a una temperatura de  $80 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Mediante el estudio de la disolución obtenida a través de RMN  $^{29}\text{Si}$  podemos conocer el grado de polimerización de las especies químicas en disolución. El mayor o menor grado de polimerización tiene un efecto muy importante sobre la cinética de reacción y la naturaleza de los geles que se formaran tras la activación de las escorias o de las cenizas (Criado, 2007). En la **Fig. 5.3-10** se puede ver el espectro de resonancia magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$  para el residuo vítreo de partida (vidrio mezcla) y el espectro de resonancia para el líquido obtenido tras el tratamiento de este con la disolución de  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  a una temperatura de  $80 \pm 2^\circ\text{C}$ , durante 2, 4 y 6 horas. El espectro del residuo vítreo contiene una única señal alrededor de  $-93.26$  ppm, indicativo de la presencia de unidades de silicio  $\text{Q}^4$ , características de los vidrios de silicio. Sin embargo, cuando el vidrio es sometido a un ataque con disoluciones alcalinas, el espectro de la disolución exhibe una señal en torno a  $-71.14$  ppm, asociada principalmente a la presencia de unidades de silicio en forma de  $\text{Q}^0$ , en donde el silicio se encuentra en forma de monómeros. La presencia de monómeros y en menor medida de dímeros (es decir, escasamente polimerizados) acorta el tiempo necesario para que el gel que se forme tras las activación con dicha disolución al activar las escorias o cenizas comience a precipitar. Esto es un hecho importante y se ha podido demostrar en disoluciones comerciales de waterglass, en donde la presencia de unidades  $\text{Q}^0$  provoca que la eficacia del silicio en dichas disoluciones comerciales aumente con la disminución de la condensación y polimerización de la molécula en el medio (Criado et al., 2008; Engelhardt and Michel, 1987; Palomo et al., 2004).

De este modo, mediante la resonancia magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$  se ha podido corroborar la existencia de unidades monoméricas ( $\text{Q}^0$ ) en la disolución de  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  tras el tratamiento del residuo vítreo, lo que podría indicar una buena reactividad del silicio a la hora de reaccionar con los diferentes

materiales silicoaluminosos (escoria o ceniza) empleados en la presente Tesis Doctoral y cuyos resultados se exponen en los Capítulos 6, 7 y 8.

#### 5.4 Resultados y discusión del estudio estadístico

---

Los resultados obtenidos experimentalmente fueron corroborados mediante un análisis estadístico para cada uno de los procesos de disolución, en donde se fijaron las variables y niveles correspondientes con la finalidad de obtener un modelo matemático que nos unificara la solubilidad de cada una de las especies solubles de los vidrios (Si, Al, Ca y Mg) en una ecuación que dependiera de todas las variables. El programa que se empleó fue el STATGRAPHICS Plus 5.1.

La obtención de datos, es decir, la determinación de las variables respuesta se hizo aplicando un modelo de diseño experimental factorial completo. El análisis de la significatividad de los parámetros del modelo se realizó aplicando el test-F (test de Fischer). Como criterio general se consideraron significativos los factores e interacciones binarias y ternarias que presentan un p-valor  $< 0.05$  a un nivel de confianza del 95% (Box et al., 1978; Mason et al., 2003; Peña Sánchez de Rivera, 2008).

Una vez determinados los factores significativos, se estimaron los parámetros de las ecuaciones y se validó el modelo propuesto inicialmente. En dicho modelo la variabilidad encontrada en una variable respuesta se atribuye a la suma de una serie de términos asignados a cada uno de los factores estudiados y a sus interacciones binarias y ternarias. En este modelo también aparece otro término respuesta a la variabilidad no atribuida a los factores estudiados, es decir, un término que representa el error experimental. En este estudio, en

donde se ha supuesto que las interacciones  $> 3$  son nulas, el modelo establecido, a priori, viene dado por la ecuación matemática siguiente (**Eq. 5.4-1**):

**Eq. 5.4-1**

$$y_{ijkl} = \mu + A_i + B_j + C_k + D_l + (AB)_{ij} + (AC)_{ik} + (AD)_{jl} + (BC)_{jk} + (BD)_{il} + (CD)_{kl} + (ABC)_{ijk} + (ABD)_{ijl} + (ACD)_{ikl} + (BCD)_{jkl} + \epsilon_{ijkl}$$

donde  $y_{ijkl}$  es el valor de la variable respuesta estimada a los niveles  $i, j, k$  y  $l$  de los factores considerados;  $\mu$  es un factor de escala que indica la media general del valor estimado;  $A_i, B_j, C_k, D_l$  representan los efectos sobre la variable respuesta del cambio de valor de los factores considerados;  $(AB)_{ij}, (AC)_{ik}, (AD)_{jl}, (BC)_{jk}, (BD)_{il}$  y  $(CD)_{kl}$  representan el efecto sobre la variable respuesta de las interacciones binarias entre los factores;  $\epsilon_{ijkl}$  representan los errores aleatorios cometidos en las medias, valor que es independiente de los factores y niveles considerados, sometido a la hipótesis de que  $\epsilon_{ijkl} \approx N(0, \sigma^2)$ ;  $\sigma^2$  es la varianza del error experimental que se estima utilizando los grados de libertad disponibles al considerar las interacciones de orden superior a tres como nulas.

En la **Tabla 5.4-1** se presentan los cuatro factores considerados en el presente diseño factorial de experimentos, definidos a sus correspondientes niveles para el proceso de disolución química a temperatura ambiente (un total de 144 ensayos). Para los procesos de disolución química con temperatura y disolución mecano-química, se redujeron los niveles en algunos de los factores (ver **Tabla 5.4-2**) de forma que tan sólo se realizaron 48 ensayos en cada proceso.

**Tabla 5.4-1** Factores considerados y niveles asociados a cada factor en el proceso de disolución química a temperatura ambiente

Factor	Definición	Nivel asociado a cada factor			
		Blanco	Verde	Topacio	Mezcla
A	Naturaleza del vidrio	$N_A = (1)$	$N_A = (2)$	$N_A = (3)$	$N_A = (4)$
B	Tamaño de partícula	< 45 $\mu\text{m}$ $N_B = (1)$	< 90 $\mu\text{m}$ $N_B = (2)$	< 125 $\mu\text{m}$ $N_B = (3)$	
C	Tiempo de agitación	10 min $N_C = (1)$	2 horas $N_C = (2)$	4 horas $N_C = (3)$	6 horas $N_C = (4)$
D	Naturaleza de la disolución	H <sub>2</sub> O $N_D = (1)$	NaOH $N_D = (2)$	NaOH/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> $N_D = (3)$	

**Tabla 5.4-2** Factores considerados y niveles asociados a cada factor en el proceso de disolución química con temperatura y disolución mecano-química

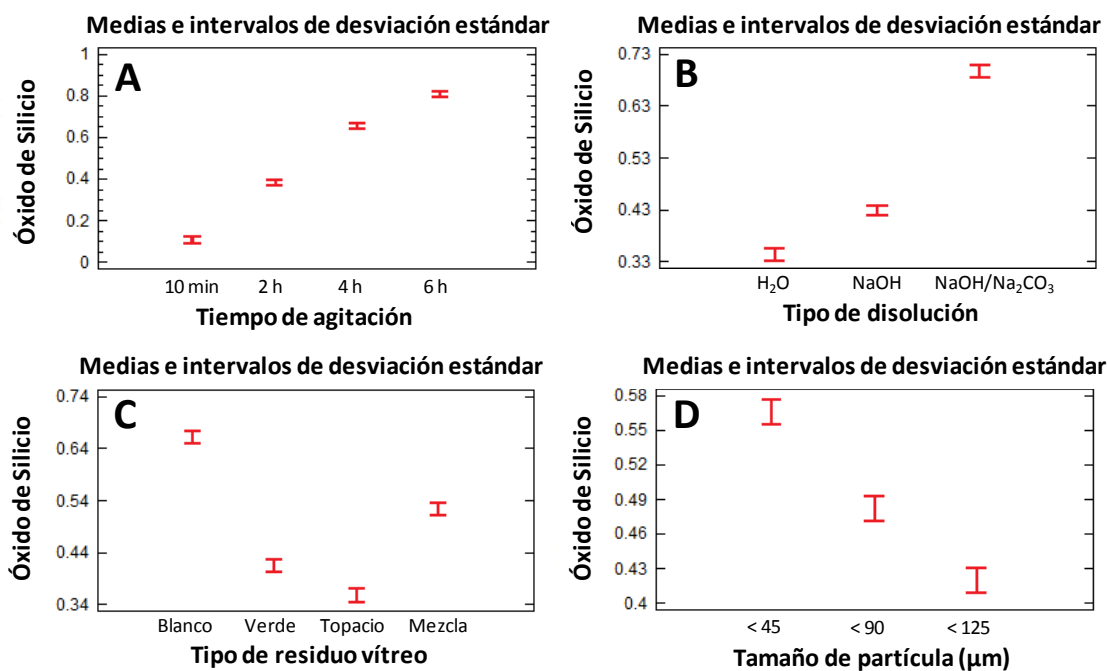
Factor	Definición	Nivel asociado a cada factor			
		Topacio	Mezcla		
A	Naturaleza del vidrio	$N_A = (3)$	$N_A = (4)$		
B	Tamaño de partícula	< 45 $\mu\text{m}$ $N_B = (1)$	< 90 $\mu\text{m}$ $N_B = (2)$	< 125 $\mu\text{m}$ $N_B = (3)$	
C	Tiempo de agitación	10 min $N_C = (1)$	2 horas $N_C = (2)$	4 horas $N_C = (3)$	6 horas $N_C = (4)$
D	Naturaleza de la disolución	NaOH $N_D = (2)$		NaOH/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> $N_D = (3)$	

### 5.4.1 Análisis estadístico de los valores obtenidos en el proceso químico de a temperatura ambiente

Aplicando la técnica del análisis de la varianza a los resultados experimentales se obtiene, a partir de los resultados del test-F, la significatividad de los cuatro

factores considerados en este estudio (proceso de disolución química a temperatura ambiente, ver **Tabla 5.4-1**) y de las interacciones binarias y ternarias estadísticamente significativas para cada uno de los óxidos estudiados en lo que a la solubilidad de los mismos se refiere. En la **Tabla 5.4-4** se muestran los p-valores obtenidos en el proceso de disolución química a temperatura ambiente para las solubilidades de los óxidos de Si, Al, Ca y Mg, con un nivel de confianza del 95%, por lo que se puede considerar estadísticamente significativos aquellos factores e interacciones binarias y ternarias cuyo p-valor sea menor de 0.05.

Los resultados obtenidos indican que los cuatro factores considerados no tienen estadísticamente el mismo nivel de relevancia para todos los óxidos. Para el caso del  $\text{SiO}_2$ , los cuatro factores son estadísticamente significativos. El análisis estadístico nos confirma cuales son las mejores condiciones dentro de cada una de las variables en lo referido a la solubilidad del óxido (6 horas de activación, un tamaño de partícula del residuo vítreo  $< 45 \mu\text{m}$ , una disolución de  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  y el tipo de vidrio blanco o mezcla) (ver **Fig. 5.4-1**). Con respecto a las interacciones binarias se observa que son todas estadísticamente significativas. Esto se puede explicar porque en estas condiciones de trabajo, observando los resultados obtenidos tras las distintas solubilidades, el mínimo cambio que se produzca en cualquiera de los factores principales en sus correspondientes niveles alterará el resultados final, ya que en esta disolución química a temperatura ambiente se obtienen valores muy bajos de solubilidades, y cualquier cambio de dichos valores de solubilidad resultaría muy significativo por pequeño que fuera. Esto explica también que sean significativas las interacciones ternarias (ABC, ABD y BCD).



**Fig. 5.4-1** Principales factores significativos para la solubilidad del SiO<sub>2</sub> en el proceso químico a temperatura ambiente: A) tiempo de agitación; B) tipo de disolución; C) tipo de residuo vítreo empleado y D) tamaño de partícula

En lo referido a las solubilidades de los óxidos de aluminio y magnesio son significativos los factores A, C y D (naturaleza del vidrio, tiempo de agitación y la naturaleza de la disolución empleada, respectivamente). Sin embargo, el factor referido al tamaño de partícula (factor B) no es significativo para estos óxidos ni para el óxido de calcio (ver **Tabla 5.4-4**). Los tres óxidos son considerados más débiles que el SiO<sub>2</sub>, por lo que su solubilidad se produce antes debido a la menor energía existente en el enlace entre el oxígeno y el catión correspondiente (Al<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup> o Mg<sup>2+</sup>), de manera que en estos casos, el tamaño de partícula no es tan relevante a la hora de solubilizarse el residuo vítreo en cualquier tamaño y partícula estudiado. En cuanto a las interacciones binarias estadísticamente significativas, cabe destacar una interacción



importante en los tres casos: tiempo de agitación-naturaleza de la disolución (interacción CD). Esto nos permite afirmar que independientemente del óxido que estemos estudiando, la solubilidad de estos va a depender siempre de estos factores, obteniéndose valores distintos según estemos en cada uno de los niveles correspondientes (10 min, 2h, 4h y 6h para el factor tiempo de agitación; y agua, NaOH y NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> para el factor naturaleza de la disolución). Además, la interacción AD (naturaleza del vidrio-naturaleza del tipo de disolución) también es importante, corroborando lo que se indicó anteriormente de que la disolución de NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> es la que mayor solubilidad de todos los óxidos induce.

Las interacciones ternarias para los óxidos de Al, Ca y Mg no son tan significativas como para el óxido de silicio, pero se puede destacar la importancia de la interacción ACD (naturaleza del vidrio-tiempo de agitación-naturaleza de la disolución activadora).

#### 5.4.2 Análisis estadístico de los valores obtenidos en el proceso químico con temperatura

En la **Tabla 5.4-2** se mostraron los cuatro factores considerados para este diseño de experimentos. A diferencia del diseño estadístico anterior, los factores A y D (naturaleza del vidrio y naturaleza de la disolución activadora respectivamente) se definieron tan sólo a dos niveles. El resto de factores y niveles se mantuvieron constantes.

A partir de los p-valores obtenidos en este proceso de disolución con temperatura (ver **Tabla 5.4-5**) se puede apreciar que en la solubilidad del SiO<sub>2</sub>

242

todos los factores principales son significativos. Si volvemos a separar los resultados obtenidos para los óxidos de silicio y aluminio por un lado ( $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y los óxidos modificadores ( $\text{CaO}$  y  $\text{MgO}$ ) por otro, podemos comprobar que en lo que se refiere a las interacciones binarias presentan similitud. En el primero de los casos ( $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), la interacción binaria significativa que se da es la correspondiente a la interacción tamaño de partícula-tiempo de solubilidad (interacción BC). Esta interacción nos indica que cuanto menor sea el tamaño de partícula y más tiempo tengamos la disolución en contacto con el material vítreo, mejores resultados de solubilidad obtendremos (ver **Fig. 5.4-2**). En cuanto al tipo de disolución empleada, según los resultados discutidos anteriormente en cuanto a la solubilidad del vidrio, no existía mucha diferencia al emplear  $\text{NaOH}$  o  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  con temperatura, y esto lo podemos ver reflejado en el estudio estadístico, en donde el factor disolución es significativo de forma individual pero en lo referido a las interacciones binarias ( $\text{CD} = 0.0531$  para el  $\text{SiO}_2$ ) no tiene un papel tan relevante como ocurría en el proceso de disolución química a temperatura ambiente. Además, las interacciones binarias y ternarias no son significativas debido a que ahora estamos hablando de solubilidades más elevadas de óxido de silicio y óxido de aluminio (en torno al 60%), por lo que un cambio en alguna de las variables consideradas no se verá tan reflejado en el resultado final, confirmándose que el efecto de la temperatura es fundamental para la solubilidad de los óxidos.

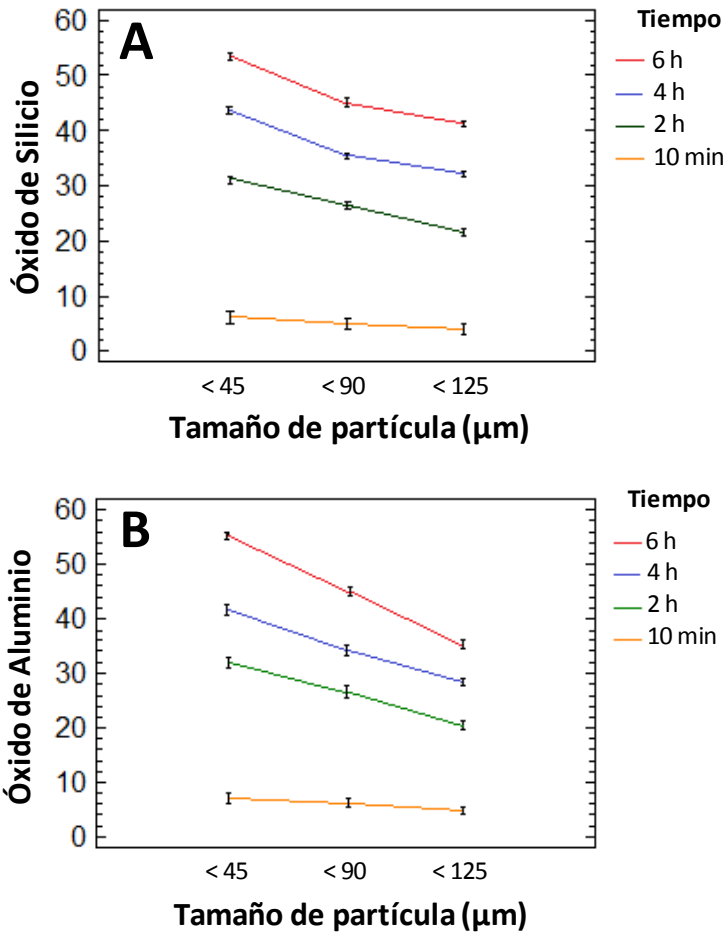


Fig. 5.4-2 Interacción binaria tamaño de partícula-tiempo de disolución en la solubilidad del óxido de silicio (A) y del óxido de aluminio (B) durante el proceso de disolución química con temperatura

### 5.4.3 Análisis estadístico de los valores obtenidos en el proceso mecano-químico

En el estudio estadístico del proceso mecano-químico, los resultados obtenidos son los menos significativos, no existiendo en algunos casos interacciones

binarias y ternarias (ver **Tabla 5.4-6**). A diferencia de lo que ocurría en los dos métodos anteriores, el factor D (disolución activadora) no es significativa en la disolución del óxido de silicio. Además, este factor tampoco interviene en ninguna interacción binaria que a la vez sea significativa. La explicación a ello no es fácil, y puede estar asociado a las condiciones de molienda y a las características del molino empleado.

Para el resto de los óxidos analizados, no se observaron resultados muy distintos a los obtenidos anteriormente, simplemente destacar que el óxido de calcio es el único que tiene alguna interacción de orden tres (interacción BCD).

#### 5.4.4 Análisis estadístico teniendo en cuenta el proceso de disolución empleado

---

Al realizar el estudio estadístico considerando un nuevo factor (proceso de disolución empleado, ver **Tabla 5.4-3**) se obtuvieron valores significativos de los factores principales, así como de interacciones binarias y ternarias (ver **Tabla 5.4-7**). El efecto del tipo de proceso de disolución utilizado juega, como ya hemos visto, un papel muy importante a la hora de solubilizar los residuos vítreos y, estadísticamente también queda confirmado independientemente del tipo de óxido solubilizado (formador o modificador de red).

A partir de los p-valores obtenidos se puede comprobar que el factor E (correspondiente al proceso de disolución empleado) es significativo en todos los óxidos estudiados, tanto de forma individual como en las interacciones binarias y ternarias.

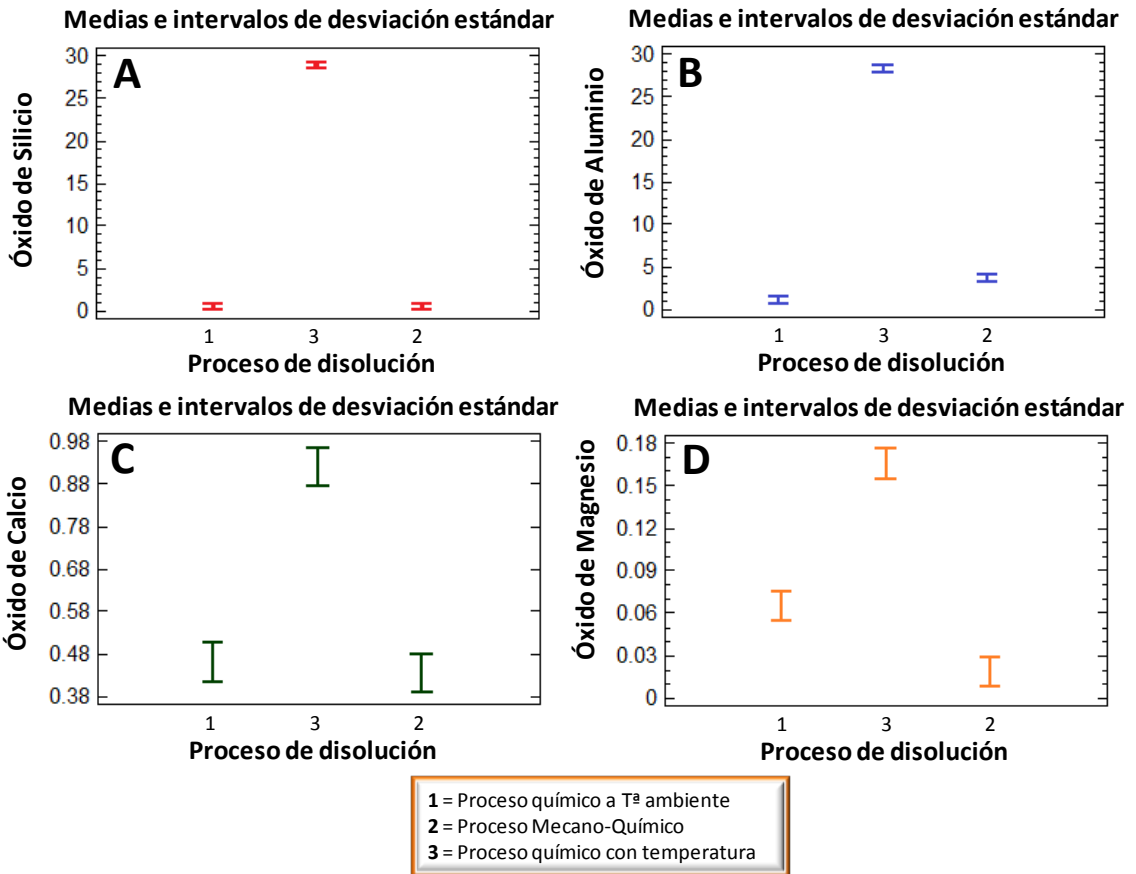
En la solubilidad del SiO<sub>2</sub> todas las interacciones binarias son significativas, siendo las interacciones en donde está presente el factor E las más importantes. En las interacciones binarias y ternarias, todos los factores principales considerados hasta ahora (A, B, C y D) se mostraron significativos con el factor E, es decir, que independientemente del tipo de proceso de disolución que empleásemos, estos factores se verían modificados, destacando nuevamente la relevancia de la temperatura en la disolución de este óxido en los vidrios.

El óxido de aluminio se comporta de forma similar al óxido de silicio (ver factores principales, en donde la naturaleza del vidrio no tiene una importancia tan relevante a la hora de emplear un tipo de vidrio u otro). Para los óxidos modificadores, el proceso de disolución sigue siendo significativo, pero en este caso, el tipo de disolución empleada y el tiempo de agitación predominan sobre el resto de factores.

**Tabla 5.4-3** Factores considerados y niveles asociados a cada factor para un análisis estadístico completo (considerando los tres procesos de activación)

Factor	Definición	Nivel asociado a cada factor			
<b>A</b>	Naturaleza del vidrio	Topacio N <sub>A</sub> = (3)		Mezcla N <sub>A</sub> = (4)	
<b>B</b>	Tamaño de partícula	< 45 μm N <sub>B</sub> = (1)	< 90 μm N <sub>B</sub> = (2)	< 125 μm N <sub>B</sub> = (3)	
<b>C</b>	Tiempo de agitación	10 min N <sub>C</sub> = (1)	2 horas N <sub>C</sub> = (2)	4 horas N <sub>C</sub> = (3)	6 horas N <sub>C</sub> = (4)
<b>D</b>	Naturaleza de la disolución	NaOH N <sub>D</sub> = (2)		NaOH/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> N <sub>D</sub> = (3)	
<b>E</b>	Método de disolución empleado	Act.Quí.Amb N <sub>E</sub> = (1)	Act.Mec.Quí N <sub>E</sub> = (2)	Act.Quí.con T <sup>a</sup> N <sub>E</sub> = (3)	

A la vista de los gráficos de la **Fig. 5.4-3**, el proceso de disolución química con temperatura es el que mejor resultado proporciona en cuanto a la solubilidad de todos los óxidos de los vidrios. Sin embargo, comparando los otros dos procesos entre ellos para la solubilidad de los óxidos estudiados, se puede observar que tanto el proceso de solubilidad químico a temperatura ambiente como el proceso de solubilidad mecano-químico se comportan de una forma muy similar en la solubilidad de todos los óxidos, existiendo quizás una ligera diferencia en cuanto a la solubilidad del óxido de aluminio y del óxido de magnesio. La solubilidad del óxido de aluminio se da mejor cuando se lleva a cabo bajo un proceso mecano-químico, mientras que la solubilidad el óxido de magnesio se produce mejor en el proceso químico a temperatura ambiente. No obstante, estos resultados no son lo suficientemente importantes ni elevados como para determinar que la solubilidad de los óxidos existentes en el residuo vítreo está muy influenciada con el tipo de proceso empleado (a excepción del proceso químico con temperatura, en donde si se ve claramente que el efecto de la temperatura juega un papel muy importante en los valores de solubilidad de los óxidos).



**Fig. 5.4-3** Comparación de los distintos procesos de disolución empleados basándonos en las principales solubilidades de los óxidos estudiados: A) óxido de silicio; B) óxido de aluminio; C) óxido de calcio; D) óxido de magnesio

**Tabla 5.4-1** p-valores de las solubilidades de los distintos óxidos presentes en los vidrios para el proceso de disolución química a temperatura ambiente

Óxido	Orden de factores	Interacciones Binarias Significativas	Interacciones Ternarias Significativas
SiO <sub>2</sub>	<b>*A</b> ; <b>*B</b> ; <b>*C</b> ; <b>*D</b> **0.0000 ; 0.0000 ; 0.0000 ; 0.0000	<b>*AC</b> ; <b>*AD</b> ; <b>*BC</b> ; <b>*CD</b> > <b>*AB</b> > <b>*BD</b> 0.0000 ; 0.0000 ; 0.0000 ; 0.0000 > 0.0002 > 0.0005	<b>*ACD</b> > <b>*ABD</b> > <b>*BCD</b> > ABC 0.0000 > 0.0002 > 0.0013 > 0.0864
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>*A</b> ; <b>*C</b> ; <b>*D</b> > B 0.0000 ; 0.0000 ; 0.0000 > 0.1179	<b>*AD</b> > <b>*CD</b> > AC > AB > BD > BC 0.0239 > 0.0348 > 0.1073 > 0.3127 > 0.3911 > 0.9139	<b>*ACD</b> > ABD > ABC > BCD 0.0071 > 0.2725 > 0.4980 > 0.6820
CaO	<b>*C</b> > <b>*A</b> > B > D 0.0138 > 0.0215 > 0.0562 > 0.1246	<b>*CD</b> > <b>*BC</b> > <b>*BD</b> > AC > AD > AB 0.0003 > 0.0194 > 0.0198 > 0.6960 > 0.8643 > 0.9213	<b>*BCD</b> > ABC > ACD > ABC 0.0168 > 0.1385 > 0.4725 > 0.8592
MgO	<b>*A</b> ; <b>*C</b> ; <b>*D</b> > B 0.0000 ; 0.0000 ; 0.0000 > 0.5269	<b>*AD</b> > <b>*AC</b> > <b>*CD</b> > BD > BC > AB 0.0000 > 0.0006 > 0.0063 > 0.1098 > 0.1853 > 0.7686	<b>*ACD</b> > ABC > ABD > BCD 0.0001 > 0.1306 > 0.1315 > 0.2436

\*Factores en negrita: estadísticamente significativos

\*\*p-valor con un nivel de confianza del 95%



**Tabla 5.4-2** p-valores de las solubilidades de los distintos óxidos presentes en los vidrios para el proceso de disolución química con temperatura

Óxido	Orden de factores	Interacciones Binarias Significativas	Interacciones Ternarias Significativas
SiO <sub>2</sub>	<b>*B</b> ; <b>*C</b> > <b>*D</b> > <b>*A</b> **0.0000 ; 0.0000 > 0.0002 > 0.0013	<b>*AC</b> > <b>*AD</b> > <b>*BC</b> > CD > AB > BD 0.0052 > 0.0209 > 0.0531 > 0.1396 > 0.1871 > 0.3252	No existen
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>*B</b> ; <b>*C</b> > <b>*D</b> > A 0.0000 ; 0.0000 > 0.0159 > 0.1089	<b>*BC</b> > BD > CD > AB > AD > AC 0.0135 > 0.1377 > 0.1493 > 0.2102 > 0.3302 > 0.4788	<b>*ABD</b> > ACD > BCD > ABC 0.0206 > 0.664 > 0.7910 > 0.8465
CaO	<b>*C</b> > <b>*B</b> > <b>*D</b> > A 0.0000 > 0.0026 > 0.0070 > 0.3741	<b>*CD</b> > <b>*BD</b> > <b>*AD</b> > <b>*BC</b> > AB > AC 0.0000 > 0.0002 > 0.0004 > 0.0248 > 0.0647 > 0.2026	<b>*ABD</b> > <b>*ABC</b> > <b>*ACD</b> > <b>*BCD</b> 0.0004 > 0.0016 > 0.0068 > 0.0088
MgO	A > C > D > B 0.2395 > 0.3084 > 0.4143 > 0.8453	<b>*CD</b> > <b>*BD</b> > <b>*AD</b> > BC > AC > AB 0.0029 > 0.0108 > 0.0175 > 0.6576 > 0.8739 > 0.9759	No existen

\*Factores en negrita: estadísticamente significativos

\*\*p-valor con un nivel de confianza del 95%

**Tabla 5.4-3** p-valores de las solubilidades de los distintos óxidos presentes en los vidrios para el proceso de disolución mecano-químico

Óxido	Orden de factores	Interacciones Binarias Significativas	Interacciones Ternarias Significativas
SiO <sub>2</sub>	<b>*B</b> ; <b>*C</b> > <b>*A</b> > D **0.0000 ; 0.0000 > 0.0174 > 0.3157	<b>*AC</b> > <b>*BC</b> > AD > BD > CD > AB 0.0309 > 0.0334 > 0.2749 > 0.5963 > 0.8245 > 0.8482	No existen
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>*C</b> ; <b>*D</b> > A > B 0.0000 ; 0.0000 > 0.4188 > 0.9492	No existen	No existen
CaO	<b>*C</b> > <b>*A</b> > B > D 0.0138 > 0.0215 > 0.0562 > 0.1246	<b>*CD</b> > <b>*BC</b> > <b>*BD</b> > AC > AD > AB 0.0003 > 0.0194 > 0.0198 > 0.6960 > 0.8643 > 0.9213	<b>*BCD</b> > ABD > ACD > ABC 0.0168 > 0.1385 > 0.4725 > 0.8592
MgO	<b>*D</b> > <b>*C</b> > A > B 0.0000 > 0.0001 > 0.2124 > 0.8821	No existen	No existen

\*Factores en negrita: estadísticamente significativos

\*\*p-valor con un nivel de confianza del 95%

**Tabla 5.4-4** p-valores de las solubilidades de los distintos óxidos presentes en los vidrios teniendo en cuenta el factor del proceso de disolución empleado

Óxido	Orden de factores	Interacciones Binarias Significativas	Interacciones Ternarias Significativas
SiO <sub>2</sub>	<b>*B ; *C ; *D ; *E &gt; *A</b> **0.000 ; 0.000 ; 0.000 ; 0.000 > 0.0002	<b>*AE ; *BE ; *CE ; *DE &gt; *BC &gt; *AB &gt; CD</b> 0.000 ; 0.000 ; 0.000 ; 0.000 > 0.0007 > 0.0123 > 0.0150	<b>*BCE &gt; ABE &gt; *CDE</b> 0.0002 > 0.0028 > 0.0232
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>*B ; *C ; *D ; *E &gt; *A</b> **0.000 ; 0.000 ; 0.000 ; 0.000 > 0.0249	<b>*CE ; *BE &gt; *DE &gt; *BC &gt; *CD &gt; *AB</b> 0.0000 ; 0.0000 > 0.0001 > 0.0003 > 0.0050 > 0.0502	<b>*BCE &gt; *ABD</b> 0.0001 > 0.0011
CaO	<b>*C ; *E &gt; A ; D &gt; B</b> 0.000 ; 0.000 > 0.0597 > 0.0738 > 0.3725	<b>*CD ; *CE</b> 0.0000 ; 0.0000	<b>*CDE &gt; *BDE &gt; *ADE</b> 0.0000 > 0.0016 > 0.0534
MgO	<b>*D ; *E &gt; A &gt; C &gt; B</b> 0.000 ; 0.000 > 0.3658 > 0.5494 > 0.9076	<b>*CD &gt; *BD &gt; *AD &gt; *CE</b> 0.0005 > 0.0048 > 0.0230 > 0.0249	<b>*CDE &gt; *BDE &gt; *ADE</b> 0.0000 > 0.0005 > 0.0012

## 5.1 Conclusiones parciales

---

Las principales conclusiones que se extraen de la investigación descrita en el Capítulo 5 a partir de todos los datos analíticos y estadísticos son las siguientes:

1. De las tres condiciones de disolución empleadas para la determinación de la solubilidad de los residuos vítreos (química a temperatura ambiente, química con temperatura o mecano-química), la que induce la mayor solubilidad del  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de los vidrios es el proceso químico con una temperatura en torno a  $80 \pm 2$  °C, solubilizando alrededor de un 60% de sus respectivos óxidos.
2. El empleo de un proceso mecano-químico no presentó unos resultados muy diferentes a los obtenidos durante un proceso químico a temperatura ambiente.
3. En los tres procesos de solubilidad estudiados, la solubilidad del  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aumenta cuando el tiempo de disolución/agitación es de 6 horas; cuando el tamaño de partícula del residuo vítreo es inferior a  $45 \mu\text{m}$  y cuando la disolución empleada para la solubilidad el vidrio es una disolución mezcla de  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  (50/50 Molar).
4. La resonancia magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$  nos ha permitido confirmar la presencia de unidades  $\text{Q}^0$  (monómeros) en la disolución procedente de la solubilidad de los residuos vítreos, confirmando así la buena disponibilidad del silicio a la hora de reaccionar posteriormente con los diferentes aluminosilicatos (escoria y ceniza).

5. El análisis estadístico realizado sobre los valores de porcentajes de disolución de los óxidos de Si, Al, Ca y Mg ha confirmado la relevancia de los factores considerados, y ha demostrado la gran significatividad del tipo de proceso de activación empleado sobre la solubilidad del residuo vítreo.

A partir de los resultados obtenidos en este Capítulo se establecerán las bases de activación alcalina para los diferentes aluminosilicatos empleados en la Tesis Doctoral. Para la activación de las escorias de alto horno (Capítulo 6) se empleará una disolución  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  con el residuo vítreo (de una concentración al 5% en  $\text{Na}_2\text{O}$  por masa de escoria, aproximadamente 3M).

Sin embargo, para la activación de las cenizas volantes se necesitará una disolución con una concentración más elevada ( $\text{NaOH}$  10 M). Por tanto, manteniendo las condiciones de solubilidad establecidas para la disolución de  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  (residuo vítreo  $< 45 \mu\text{m}$ , una agitación durante 6 horas con una temperatura de  $80 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ), se podrá obtener una disolución con el residuo vítreo con un contenido en silicio óptimo para la activación de las cenizas volantes (Capítulo 7).

## 5.2 Referencias

---

### B

Box, G.E.P., Hunter, J.S., Hunter, W.G., 1978. *Statistics for experimenters*. New York, USA.

### C

Criado, 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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Universidad Autónoma de Madrid.

Criado, M., Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., Sobrados, I., Sanz, J., 2008. Effect of the  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ratio on the alkali activation of fly ash. Part II:  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR Survey. *Microporous Mesoporous Mater.* 109, 525–534.

### D

Diamond, S., 1983. On the glass present in low-calcium and high-calcium fly ashes. *Cem. Concr. Res.* 13, 459–463.

### E

Engelhardt, G., Michel, D., 1987. *High resolution solid state NMR of silicates, Zeolite*. Wiley, London, England.

### F

Fernández-Navarro, J.M., 2003. *El vidrio*. Editorial CSIC, Madrid.

### M

Mason, R.L., Gunst, R.F., Hess, J.L., 2003. *Statistical design and analysis of experiments*. Wiley-Interscience, New Jersey.

McCarthy, G.J., Swanson, K.D., Steinw and, S.J., 1988. X-ray diffraction analysis of fly ash. *Adv X-Ray Anal.* 31, 331–342.

### P

Palomo, A., Fernández-Jiménez, A., Criado, M., 2004. Geopolimeros: una única base química y diferentes microestructuras. *Mater. Construcción* 54, 275.

Partyka, J., Gajek, M., and Gasek, K., 2014. Effects of quartz grain size distribution on the structure of porcelain glaze. *Ceramics International*.

Peña Sánchez de Rivera, D., 2008. Fundamentos de Estadística. Alianza, Madrid.

Puertas, F., Torres-Carrasco, M., Varga, C., Torres, J., Moreno, E., Palomo, J.G., 2012. Re-use of urban and industrial glass waste to prepare alkaline cements, in: 4th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorization, Oporto (Portugal).

## R

Rincón, J.M., 2003. Materias Primas para la Industria del Vidrio.

Ruiz-Santaquiteria, C., Torres-Carrasco, M., Alonso, M.M., Puertas, F., 2013. Valorización de residuos vítreos en la elaboración de morteros alcalinos, in: Workshop on Environmental Impact of Building Construction. Universidad Politécnica de Madrid.

## S

Sen, S., Tooley, F.V., 1955. Effect of  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  ratio on chemical durability of alkali-lime-glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* 38, 175–177.

Shi, C., Zheng, K., 2007. A review on the use of waste glasses in the production of cement and concrete. *Resour. Conserv. Recycl.* 52, 234–247.

Stanworth, J.E., 1950. Physikalische Eigenschaften und Struktur von Gläsern. *Glastech* 23, 297–304.

## T

Torres-Carrasco, M., Palomo, J.G., Puertas, F., 2014. Sodium silicate solutions from dissolution of glass wastes: Statistical analysis. *Mater. Construcción* 64.

Torres-Carrasco, M., Puertas, F., Blanco-Varela, M., 2012. Preparación de cementos alcalinos a partir de residuos vítreos. Solubilidad de residuos vítreos en medios fuertemente básicos., in: XII Congreso Nacional de Materiales (Alicante).

## V

Van Roode, M., Douglas, E., Hemmings, R.T., 1987. X-ray diffraction measurement of glass content in fly ashes and slags. *Cem. Concr. Res.* 17, 183–197.





## Capítulo 6

**Activación alcalina de escorias vítreas de alto horno a partir de activadores alternativos con residuos vítreos. Optimización de mezclas y procesos**





---

*Capítulo 6*

---

*Activación alcalina de escorias vítreas de alto  
horno a partir de activadores alternativos con  
residuos vítreos.**Optimización de mezclas y procesos*

En este Capítulo se evalúa el posible empleo del residuo vítreo como activador alternativo de las escorias vítreas de alto horno (preparación de pastas y morteros), tras un tratamiento térmico ( $80 \pm 2^\circ\text{C}$ ) de dichos residuos con una disolución alcalina de  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  y durante 6 horas.

El principal objetivo de este Capítulo es conocer la viabilidad del empleo de un residuo vítreo como activador alternativo comparable con el empleo de otros activadores convencionales. Para ello, se prepararon pastas y morteros de escorias activadas con diferentes activadores ( $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ , waterglass y  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  con el residuo vítreo) con objeto de examinar la eficacia del proceso en función de la resistencia mecánica que desarrollan estos materiales. Posteriormente, en base a estos resultados se estudiaron los principales productos de reacción formados, siendo los principales causantes del desarrollo mecánico-resistente de los cementos alcalinos elaborados con escorias.

## 6.1 Estudio, caracterización y discusión en sistemas de pastas y morteros de escorias activadas alcalinamente. Empleo del vidrio como activador.

---

Se quiere conocer la influencia/efecto del residuo vítreo sobre el desarrollo de las resistencias mecánicas de las pastas y morteros activadas de escoria así como el estudio de las porosidades en estos sistemas, comparando los resultados con los obtenidos al emplear activadores convencionales. El estudio de los principales productos de reacción formados en cada sistema es objeto de estudio mediante el empleo de técnicas de carácter mineralógico y microestructural (DRX, FTIR, SEM, BSEM/EDX y  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$  NMR MAS). A continuación se detallan las metodologías llevadas a cabo para la preparación de las disoluciones activadoras, la preparación de las pastas y morteros y su posterior estudio mineralógico y microestructural.

### 6.1.1 Metodología de trabajo

---

La metodología llevada a cabo consistió principalmente en la preparación de las diferentes disoluciones activadoras empleadas, así como la preparación de las pastas de escorias activadas alcalinamente con cada una de ellas. A continuación se detallan cada uno de estos aspectos.

### 6.1.1.1 Preparación de las disoluciones activadoras

A partir de los resultados descritos en el Capítulo 5, en donde las mejores condiciones de solubilidad del residuo vítreo se obtuvieron al emplear un proceso químico con temperatura ( $80 \pm 2^\circ\text{C}$ ) (Torres-Carrasco et al., 2014), se prepararon diferentes pastas y morteros de escorias activadas con dicha disolución y con disoluciones convencionales comúnmente empleadas en la activación de aluminosilicatos.

El estudio de solubilidad del residuo vítreo expuesto en el Capítulo 5 se llevó a cabo para 1 g de residuo vítreo por cada 100 mL de disolución alcalina (NaOH y NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), siendo la disolución de NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> la que mejores resultados de solubilidad del SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nos proporcionó. Por tanto, para la preparación de pastas y morteros se empleó dicha disolución de NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (concentración del 5% en Na<sub>2</sub>O por masa de escoria). Sin embargo, una vez que se establecieron las mejores condiciones de solubilidad del residuo vítreo (vidrio mezcla, tamaño de partícula < 45µm, 6 horas de agitación y un proceso de solubilidad con temperatura), se decidió emplear mayor cantidad de vidrio en los procesos de solubilidad por cada 100 mL de disolución, para así, poder estimar que cantidad de vidrio era posible disolver por cada 100 mL con la finalidad de obtener un alto porcentaje de SiO<sub>2</sub> disuelto en la disolución para conseguir unos mejores resultados mecánicos. Para ello, se prepararon disoluciones en donde se añadió 1, 10, 15, 20, 25 y 30 gramos de residuo vítreo y que se mantuvieron en agitación a  $80 \pm 2^\circ\text{C}$  durante 6 horas. Transcurrido ese tiempo se filtró y se recogió el líquido que, posteriormente se empleó como uno de los activadores utilizados en la activación de la escoria. Los iones disueltos en las disoluciones recogidas se analizaron por ICP-AES y

los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 6.1-1**, expresado en gramos de óxidos disueltos por masa de vidrio tratado.

**Tabla 6.1-1** Gramos de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO y MgO disueltos procedentes del residuo vítreo tras su tratamiento en 100 mL de una disolución de 50% en peso de NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (g/100 mL)

Residuo vítreo	SiO <sub>2</sub> (g/100 mL)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/100 mL)	CaO (g/100 mL)	MgO (g/100 mL)
<b>1 g</b>	0.42	0.05	1.2 E <sup>-03</sup>	1.5 E <sup>-03</sup>
<b>10 g</b>	2.82	0.13	5.3 E <sup>-04</sup>	3.0 E <sup>-03</sup>
<b>15 g</b>	3.34	0.16	6.1 E <sup>-04</sup>	4.3 E <sup>-03</sup>
<b>20 g</b>	4.49	0.19	6.9 E <sup>-04</sup>	7.2 E <sup>-03</sup>
<b>25 g</b>	4.54	0.25	8.2 E <sup>-04</sup>	2.0 E <sup>-04</sup>
<b>30 g</b>	4.34	0.25	9.7 E <sup>-04</sup>	3.6 E <sup>-04</sup>

A la vista de los resultados que se muestran en la **Tabla 6.1-1** se deduce que a medida que la cantidad de residuo vítreo aumentaba se obtenía una solubilidad de SiO<sub>2</sub> mayor, alcanzando una solubilidad de 4.54 g/100 mL de disolución cuando se tenía 25 g de vidrio. Sin embargo, a partir de 25 g (30 g de vidrio) ya se producía una saturación en la disolución en donde cada vez costaba más que el imán girase bien, provocando que el proceso de solubilización fuera menos eficaz (4.34 g/100 mL de disolución). Estos resultados nos confirmaron que la mejor relación residuo vítreo/disolución para obtener una mayor solubilidad de SiO<sub>2</sub> fue 25 g de vidrio/100 mL de disolución (Puertas and Torres-Carrasco, 2014).

Además de esta disolución procedente del tratamiento del vidrio se emplearon otras disoluciones comerciales a modo de referencia y poder comparar los

resultados. Estas disoluciones tenían una concentración al 5% en  $\text{Na}_2\text{O}$  por masa de escoria y fueron las siguientes (ver **Tabla 6.1-2**):

- ✓ Una disolución mezcla de  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  (50/50). Se empleó un hidróxido de sodio con un grado analítico del 98% y un carbonato de sodio del 99.8%, ambos reactivos de la marca PANREAC. El pH de dicha disolución fue de 13.37.
- ✓ Una disolución comercial de silicato sódico (o waterglass) de la marca MERCK, con la siguiente composición: 27% de  $\text{SiO}_2$ , 8%  $\text{Na}_2\text{O}$  y 65% de  $\text{H}_2\text{O}$  en peso. El módulo  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  establecido fue de 1.2.

### 6.1.1.2 Preparación de las probetas de pastas y de morteros

Para caracterizar los productos de reacción formados se prepararon probetas prismáticas de pastas (1x1x6 cm). Las pastas se prepararon mezclando la escoria con la disolución alcalina en unas relaciones líquido/sólido establecidas con el fin de trabajar en condiciones de trabajabilidad/consistencia adecuadas (Norma UNE-EN-196-3:2005). Estas mezclas se amasaron durante 3 minutos y se rellenaron los moldes en dos capas compactando para cada capa con 60 golpes cada capa en la mesa de sacudidas. Las pastas se curaron en una cámara a  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  y a una humedad relativa del 99% durante 1, 2, 7 y 28 días. Estas probetas de pastas son las que posteriormente se sometieron a ensayos mecánicos de flexión y compresión y para la posterior caracterización de los principales productos de reacción obtenidos tras someterlas a un proceso de congelación con acetona/etanol para detener los procesos de hidratación/activación.

Tabla 6.1-2 Pastas preparadas y condiciones de activación

Nomenclatura	Tipo de Activador	L/S	Contenido de vidrio	SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O	pH
*AAS N/C	NaOH/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.4	-	0	13.37
**AAS WG	Waterglass	0.44	-	1.2	13.76
***AAS N/C-1	NaOH/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.4	1 g	0.08	13.79
AAS N/C-10	NaOH/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.4	10 g	0.54	13.70
AAS N/C-15	NaOH/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.4	15 g	0.63	13.63
AAS N/C-20	NaOH/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.4	20 g	0.85	13.60
AAS N/C-25	NaOH/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.4	25 g	0.86	13.48

\* AAS N/C = escoria activada alcalinamente con NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

\*\* AAS WG = escoria activada alcalinamente con waterglass

\*\*\* AAS N/C-(1-25) = escoria activada alcalinamente con NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y diferentes contenidos de residuo vítreo (desde 1 a 25 g)

Tabla 6.1-3 Morteros preparados y condiciones de activación

Nomenclatura	Tipo de Activador	L/S	Contenido de vidrio	SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O	pH
*AAS N/C	NaOH/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.48	-	0	13.37
**AAS WG	Waterglass	0.48	-	1.2	13.76
***AAS N/C-25	NaOH/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.48	25 g	0.86	13.48

\* AAS N/C = escoria activada alcalinamente con NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

\*\* AAS WG = escoria activada alcalinamente con waterglass

\*\*\* AAS N/C-(1-25) = escoria activada alcalinamente con NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y con 25g de residuo vítreo

En la **Tabla 6.1-2** se muestra la composición de las pastas de escorias preparadas con la disolución NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, la disolución comercial de waterglass y la disolución NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> tras el tratamiento de 1, 10, 15, 20 y 25 gramos de residuo vítreo. Las relaciones líquido/sólido fueron 0.4 y 0.44 dependiendo del tipo de activador empleado, de manera que en todos los casos la trabajabilidad/consistencia fuera según la Norma UNE-EN-196-3:2005.



En la preparación de los morteros de escorias activadas alcalinamente (ver **Tabla 6.1-3**) se emplearon las mismas disoluciones activadoras: NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, una disolución de waterglass comercial y la disolución de NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> con 25 g de residuo vítreo tras ser filtrada, todas ellas con una concentración del 5% en Na<sub>2</sub>O por masa de escoria. Se prepararon probetas prismáticas de 40 x 40 x 160 mm de mortero de escoria activada alcalinamente, con una relación árido:cemento de 2:1, empleando como árido una arena silícea normalizada CEN EN 196-1 del Instituto Eduardo Torroja.

En todos los morteros preparados se trabajó con una relación líquido/sólido constante que nos permitiera una buena trabajabilidad.

La elaboración de las probetas de mortero se realizó conforme a la norma EN 196-1 *"Métodos de ensayo de cementos. Determinación de resistencias mecánicas"*. El amasado consiste en añadir la disolución alcalina en el recipiente de amasado e incorporar la escoria. Se amasa durante 30 segundos a velocidad lenta y se introduce la arena gradualmente durante los 30 segundos siguientes. Posteriormente se amasa durante 30 segundos y se para la máquina durante 90 segundos. Por último, se continúa el amasado a velocidad rápida durante 60 segundos.

El curado de los morteros se llevó a cabo de la misma forma que el curado de las pastas en una cámara de curado a  $22 \pm 2^\circ\text{C}$  y con una humedad relativa del 99% durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, se desmoldaron y se introducen nuevamente en la cámara de curado hasta la fecha de ensayo (1, 2, 7 y 28 días).

## 6.1.2 Comportamiento mecánico, porosidad y calorimetrías de conducción de las pastas de escorias activadas alcalinamente. Evolución con el tiempo

---

### 6.1.2.1 Comportamiento mecánico

---

266

El comportamiento mecánico a flexión y compresión de las diferentes pastas se muestra en la **Fig. 6.1-1**. Los resultados obtenidos a flexión nos muestran un comportamiento muy similar a las edades de 1 y 2 días independientemente del activador empleado. A partir de la edad de 7 días de curado, se produce un aumento de los valores resistentes, siendo la pasta AAS N/C-1 (1 gramo de residuo vítreo en el sistema) la que mejores resultados mostró, incluso mejor que cuando la disolución empleada fue un silicato sódico comercial (AAS WG).

El análisis de los resultados a compresión (**Fig. 6.1-1-B**) muestra como a medida que aumenta el tiempo de curado de las pastas, en todos los casos, aumentan las resistencias a compresión. Si se compara el efecto de la naturaleza de la disolución activadora se deduce que los valores resistentes más bajos se obtienen, a todas las edades, en la pasta AAS N/C, es decir, aquella en la que la disolución activadora es la de  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Por otra parte, las mayores resistencias a compresión se obtuvieron en las pastas AAS WG, en la que el activador es la disolución de silicato sódico comercial.

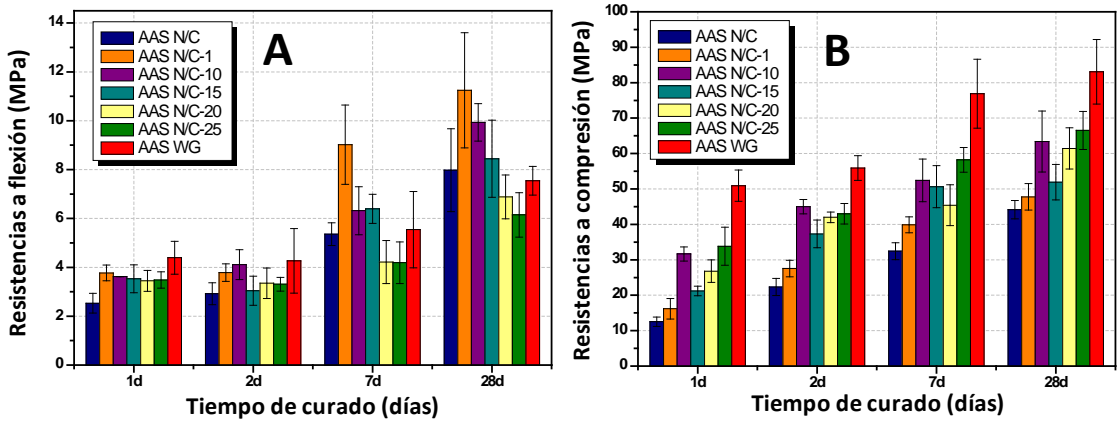


Fig. 6.1-1 A) resistencias a flexión y B) resistencias a compresión de las pastas de escoria activadas alcalinamente con las diferentes disoluciones

Respecto a las pastas activadas con la disolución que contenía diferentes cantidades de residuo vítreo, el análisis de la **Fig. 6.1-1-B** muestra que según aumentaba el contenido de vidrio en la disolución, las resistencias mecánicas de las correspondientes pastas aumentaban también, sin alcanzar las resistencias finales de las pastas de AAS WG. Analizando los valores obtenidos tras los 28 días de curado, la pasta AAS N/C-25 presentó unos valores a compresión comprendidos entre las pastas AAS N/C y AAS WG, aunque más cercano a este último. A los 28 días de curado la pasta AAS N/C desarrolla unas resistencias a compresión de unos 44 MPa; en la pasta de AAS WG esas resistencias fueron de unos 83 MPa y finalmente, en la pasta AAS N/C-25 las resistencias a compresión fueron de 66 MPa. Este comportamiento se puede explicar debido, principalmente, a la naturaleza del activador, siendo un factor determinante en el desarrollo de las pastas, morteros y hormigones de escorias activadas alcalinamente (Fernández-Jiménez et al., 1999; Wang et al., 1994), siendo la disolución de waterglass aquella que desarrolla las mayores resistencias mecánicas.

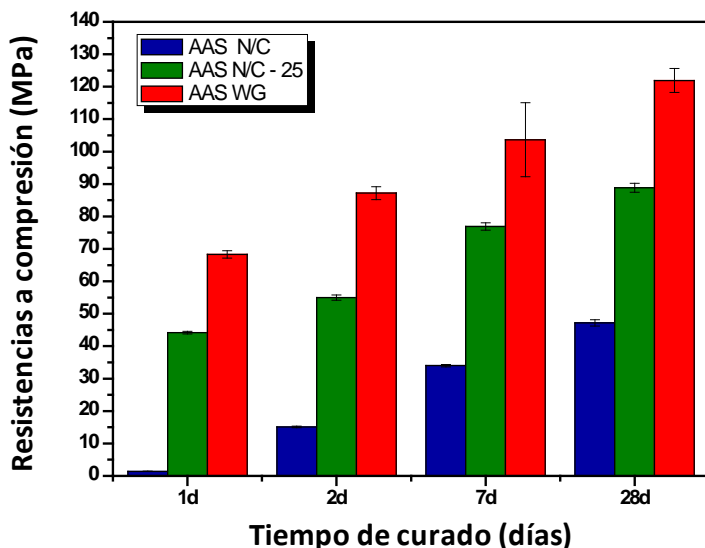


Fig. 6.1-2 Resistencias a compresión de los morteros de escorias activadas alcalinamente con los diferentes activadores

El comportamiento resistente a la compresión de los morteros preparados presentó unos resultados muy parecidos a los obtenidos con las pastas. En la Fig. 6.1-2 se puede apreciar como los mejores resultados se obtuvieron cuando el activador empleado fue la disolución de waterglass comercial (AAS WG) seguido de la disolución NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> con los 25 g de residuo vítreo (AAS N/C-25), alcanzando valores a los 28 días de 122 MPa y 90 MPa, respectivamente.

Otro factor también determinante en el comportamiento resistente de estos materiales es el módulo SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O, siendo los módulos óptimos aquellos que se encuentran entre 1.0-1.5 (Wang et al., 1994). De acuerdo con los datos de solubilidad obtenidos en la Tabla 6.1-1, cuando se trataron 25 g de residuo vítreo en la disolución de NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> se consiguió una solubilidad de 4.53

g/100 mL, lo que supone un módulo de silicatos de 0.86 en la disolución empleada en la pasta AAS N/C-25. En la pasta AAS WG ese módulo tiene el valor de 1.2, por lo que esta diferencia en los módulos de silicatos en las pastas puede explicar las diferencias encontradas en las resistencias mecánicas a compresión obtenidas.

### 6.1.2.2 Porosimetría de intrusión de mercurio (MIP)

La porosidad total y la distribución del tamaño de poros (en el rango de 100-0.01  $\mu\text{m}$ ) de las pastas analizadas se muestran en la **Tabla 6.1-4**. Los valores de porosidad vienen expresados en porcentaje con respecto al volumen total de la muestra.

**Tabla 6.1-4** Porosidad total y tamaño de poro en las pastas activadas con las diferentes disoluciones activadoras

Disoluciones alcalinas empleadas	AAS N/C				AAS WG				AAS N/C-25			
	1d	2d	7d	28d	1d	2d	7d	28d	1d	2d	7d	28d
<b>Porosidad Total (%)</b>	21.7	21.3	18.4	20.4	8.9	6.4	4.2	3.8	9.0	9.2	7.1	8.6

Los resultados muestran que las pastas de AAS N/C son las que presentan las mayores porosidades totales a todas las edades de curado, oscilando entre un 18-24%. En las otras dos pastas preparadas con los activadores que contienen silicio en su composición se observa una disminución muy acentuada en esa porosidad total, pasando a valores entre el 4-9% en la pasta de AAS WG y entre 7-9% en la pasta de AAS N/C-25.

Al analizar la distribución del tamaño de los poros, vemos un efecto similar, con una mayor proporción de poros pequeños (inferiores a  $0.01 \mu\text{m}$ ) en las pastas preparadas a partir de activadores que contienen silicio en su composición. Destaca que las pastas preparadas a partir del residuo vítreo (AAS N/C-25) tienen una mayor proporción de poros inferiores a  $0.01 \mu\text{m}$  (ver Fig. 6.1-3).

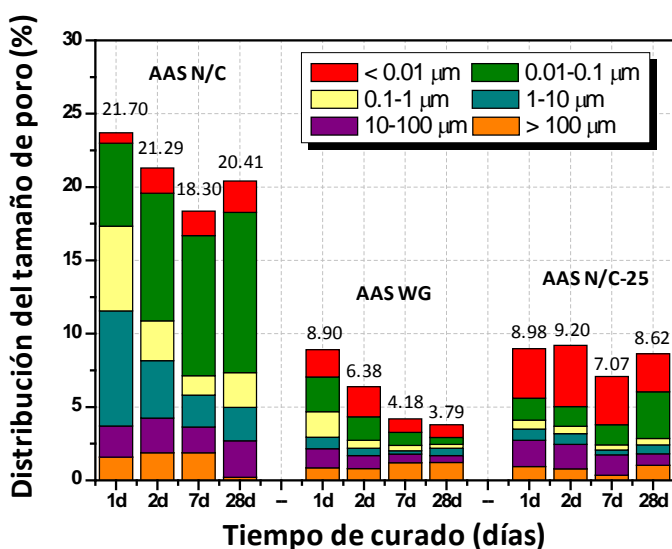


Fig. 6.1-3 Distribución de los tamaños de poro en las pastas de escoria activadas alcalinamente con las disoluciones  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  (AAS N/C), waterglass (AAS WG) y  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  con el residuo vítreo (AAS N/C-25)

Estos resultados obtenidos mediante porosimetría de Hg coinciden con los recogidos en la bibliografía (Collins and Sanjayan, 2000; Palacios and Puertas, 2007; Puertas et al., 2006), de modo que los morteros y hormigones de AAS preparados con waterglass tienen porosidades totales más bajas y más elevada microporosidad que los materiales preparados con otros activadores (ej.  $\text{NaOH}$  o mezcla de  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Las pastas de AAS N/C-25 tienen porosidades

totales y una distribución de tamaño de poros más similar a las pastas de AAS WG que a las pastas AAS N/C. Las razones de este comportamiento se pueden relacionar a la misma razón asociada con el comportamiento mecánico: el módulo  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  de las disoluciones empleadas. De este modo, se puede establecer una relación entre los valores obtenidos a compresión y las porosidades totales (ver Fig. 6.1-4), en donde se puede apreciar como cuando el tiempo de curado aumenta, se produce una disminución de la porosidad total independientemente del tipo de activador empleado (Wang et al., 1994). Este comportamiento en este tipo de materiales activados alcalinamente es muy similar a los sistemas de cemento Portland.

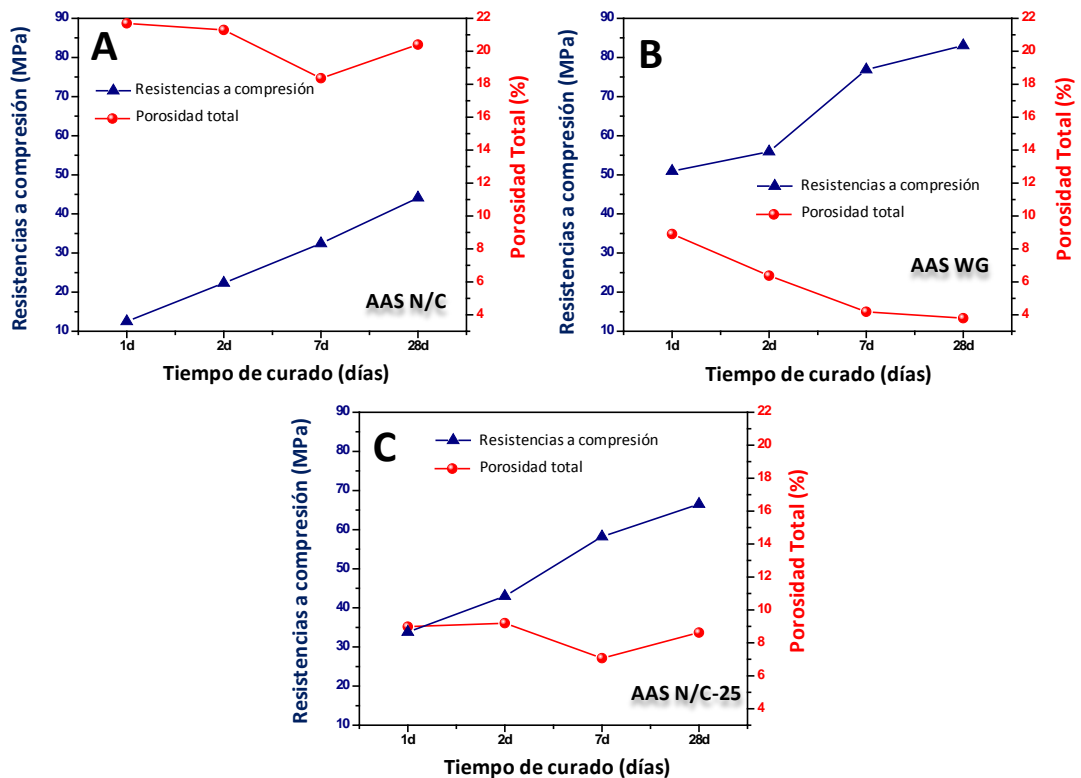


Fig. 6.1-4 Relación entre las resistencias a compresión y la porosidad total en los sistemas de pastas de escorias activadas alcalinamente con A)  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  (AAS N/C) , B) waterglass (AAS WG) y C)  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  con el residuo vítreo (AAS N/C-25)

### 6.1.2.3 Calorimetrías de conducción de las pastas de escorias

---

A la vista de los resultados obtenidos en lo referente al comportamiento mecánico y porosidad se decidió realizar un estudio mediante el empleo de calorimetría de conducción, sobre las primeras horas del proceso de activación alcalina de las pastas de escorias. Con este estudio se pretende conocer cómo afecta la naturaleza del activador (convencional y/o procedente del tratamiento de residuos vítreos) sobre la velocidad de evolución de calor y el calor liberado en dicho proceso de activación.

Cuando la escoria vítrea se amasa con las diferentes disoluciones alcalinas empleadas en este estudio a temperatura ambiente ( $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ , waterglass o  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  con el residuo vítreo) se forma una pasta que mantiene su plasticidad durante un tiempo y que transcurrido un periodo de tiempo endurece rápidamente, provocando un aumento en sus resistencias de manera gradual con el tiempo. La razón principal a la que se debe éste fenómeno es a la precipitación de los productos de reacción sólidos que se forman durante el proceso de activación y dan lugar a un aumento progresivo de la viscosidad de la pasta (Fernández-Jiménez and Puertas, 2001; Fernández-Jiménez, 2000).

En estos procesos de activación de la escoria existen algunos factores a tener en cuenta a la hora de interpretar los resultados, tales como: la influencia del periodo de almacenamiento de la escoria (reacción parcial de la escoria meteorizada), la naturaleza del activador alcalino; concentración de los activadores; y superficie específica de la escoria (Fernández-Jiménez and Puertas, 1997). De este modo, teniendo en cuenta que en este estudio únicamente hemos empleado una escoria, lo cual provoca que la naturaleza del material y la superficie específica es la misma, y que la concentración de todas



las disoluciones empleadas fue igual en todos los casos (5% en  $\text{Na}_2\text{O}$  por masa de escoria), tan sólo nos queda un factor variable a tener en cuenta: la naturaleza del activador alcalino.

En la **Fig. 6.1-5** se presenta las curvas de velocidad de evolución de calor y las curvas de calor obtenidas al activar la escoria vítrea con las diferentes disoluciones. Los resultados obtenidos en esta figura muestran que inicialmente se produce una reacción muy rápida e intensa, lo que hace que las señales debidas al primer pico (pico de disolución) y al pico de pre-inducción no se puedan apreciar. No obstante, se observa claramente que la cinética de reacción de la escoria activada con la disolución de waterglass (AAS WG) es muy rápida. El pico es mucho más intenso y aparece a tiempos más cortos que en las mezclas preparadas con los otros activadores (aproximadamente aparece a 1.97 horas) (ver **Tabla 6.1-5**). Estos resultados sugieren que la pérdida de plasticidad en este sistema (AAS WG) se debe principalmente a la formación de un producto de reacción inicial, el cual es un silicato cálcico hidratado formado como consecuencia de la reacción de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  procedentes de la disolución de la escoria y de los iones silicato presentes en la disolución del activador (silicato sódico comercial o waterglass) (Palacios et al., 2008; Puertas et al., 2014; Torres-Carrasco et al., 2015). Esta pasta presenta el máximo de la velocidad calorimétrica a un tiempo aproximado de 4.06 horas, donde el calor desprendido en este tiempo fue  $15.53 \text{ J/g}\cdot\text{h}$ .

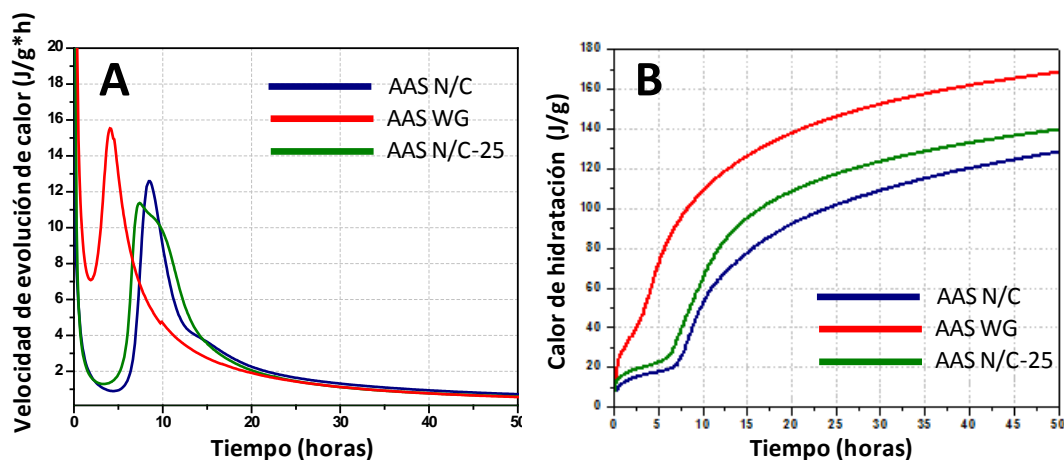
Sin embargo, a la vista de la **Fig. 6.1-5** correspondiente a la evolución de la velocidad del calor, las pastas activadas con  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  (AAS N/C) y  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  con el residuo vítreo (AAS N/C-25) presentan un comportamiento muy similar. La pasta AAS N/C muestra una cinética de reacción algo más lenta (aparece a un tiempo de 4.50 h) en comparación con la pasta activada con un aporte extra de silicio procedente del activador alternativo (AAS N/C-25), apareciendo a tiempos, aproximadamente, a las 3.49

horas. Por tanto, esto nos puede confirmar como la naturaleza del activador empleado en la activación de las escorias juega un papel importante en la cinética de la reacción entre la escoria y el propio activador, provocando que se genere el principal producto de reacción entre los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y el silicato de la disolución.

En cuanto a la información que nos aporta el calor de la reacción a un tiempo de 50 horas (ver **Fig. 6.1-5**), la pasta activada con la disolución comercial de waterglass (AAS WG) fue la que presentó un mayor desprendimiento de calor, aproximadamente 168.38 J/g. Este valor es bastante significativo si se compara con los calores desprendidos para el resto de activadores empleados. En el caso de la pasta activada con  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ , existe una diferencia en torno al 23.7% respecto a AAS WG. Sin embargo, esta diferencia se puede ver reducida en un 6.67% cuando se emplea el residuo vítreo como activador. El calor de reacción no sólo fue superior para la pasta AAS WG a un tiempo de 50 horas, sino que este calor desprendido también lo fue en el máximo del pico correspondiente a la aceleración-deceleración de las curvas de velocidad de evolución de calor, seguido de la pasta AAS N/C-25 y AAS N/C (58.16 J/g, 36.95 J/g y 34.56 J/g respectivamente).

**Tabla 6.1-5** Valores correspondientes al tercer pico de velocidad de evolución de calor de reacción en función del activador empleado en la activación de la escoria

<b>Muestra</b>	<b>Inicio pico (h)</b>	<b>Max. pico (h)</b>	<b>Max. calor pico (J/g*h)</b>	<b>Calor en el pico (J/g)</b>	<b>Calor total a 50 h (J/g)</b>
<b>AAS N/C</b>	4.50	8.42	12.59	34.56	128.37
<b>AAS WG</b>	1.97	4.06	15.53	58.16	168.38
<b>AAS N/C-25</b>	3.49	7.39	11.37	36.95	139.60



**Fig. 6.1-5** A) Velocidad de evolución de calor; B) calor de hidratación de las pastas de escoria activadas alcalinamente con las disoluciones  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  (AAS N/C), waterglass (AAS WG) y  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  con el residuo vítreo (AAS N/C-25)

De este modo, a partir del estudio mediante calorimetrías de conducción isoterma de las diferentes pastas de escorias activadas con los distintos activadores, se puede corroborar nuevamente que existe una relación entre las variables o factores involucrados en el proceso de activación y las propiedades y características de los cementos resultantes. Con el fin de profundizar más aún en dicho comportamiento, se ha realizado un estudio mineralógico y microestructural de los principales productos de reacción en estos sistemas activados.

### 6.1.3 Caracterización mineralógica y microestructural de los productos de reacción

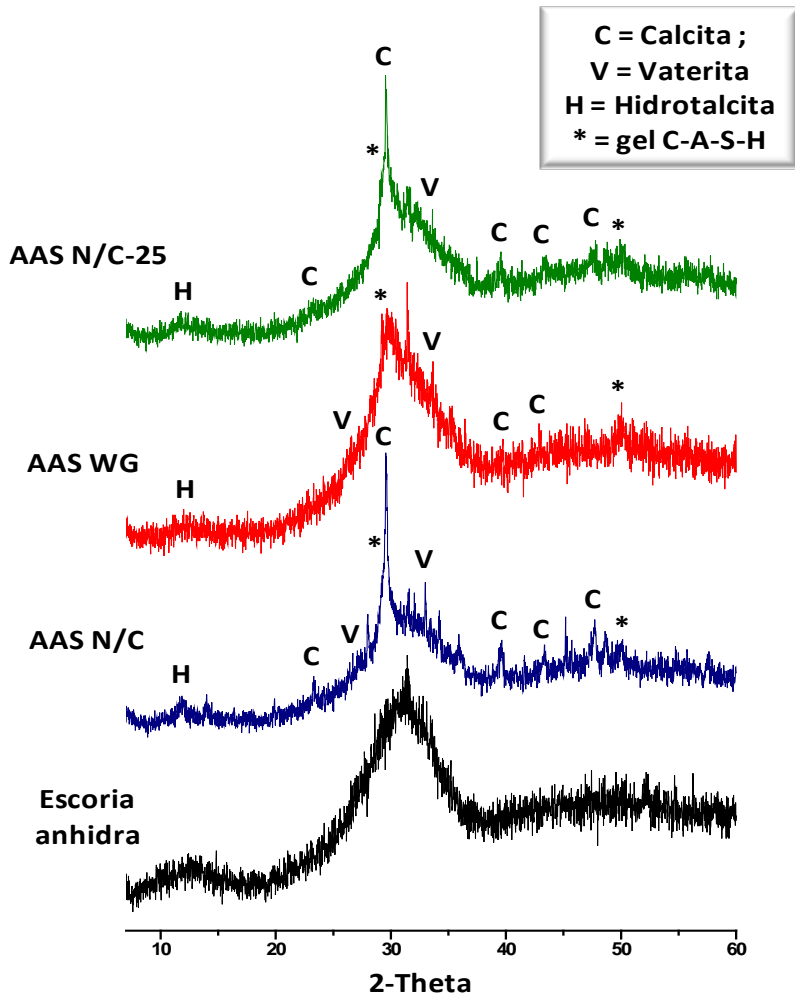
---

Tras las caracterización mecánica de las pastas realizadas y el estudio por porosimetría de intrusión de mercurio, se decidió hacer un estudio mineralógico y microestructural de los principales productos de reacción formados en estos sistemas activados alcalinamente mediante el empleo de la difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja (FTIR) y la microscopía electrónica de electrones retrodispersados, SEM y BSEM/EDX. Para ello, en base a los resultados obtenidos previamente, se decidió hacer una selección de muestras, por lo que a partir de ahora, los resultados que se van a presentar son los obtenidos tras 7 días de curado en cada uno de los sistemas realizados (AAS N/C, AAS WG y AAS N/C-25).

#### 6.1.3.1 Caracterización mineralógica por difracción de Rayos X (DRX)

---

Mediante la difracción de rayos X de las patas a los 7 días de curado se confirmó la formación de un gel tipo C-A-S-H (JCPDS 34-0002) y además, la formación de carbonatos de calcio (JCPDS 24-27) de acuerdo con las líneas de difracción que aparecen en los difractogramas para todas las muestras. La presencia de estos carbonatos de calcio se atribuye a la existencia bien de calcita (valores de  $2\theta = 23.07^\circ$ ,  $29.46^\circ$  y  $48.57^\circ$ ) o bien como vaterita (valores de  $2\theta = 27.05^\circ$ ,  $32.77^\circ$  y  $50.07^\circ$ ) (Fernández-Jiménez, 2000). También se pudo identificar la presencia de la hidrotalcita ( $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3(\text{OH}))_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) (JCPDS 22-0700) en todos los sistemas, aproximadamente a valores de  $2\theta = 11.27^\circ$



**Fig. 6.1-6** Difractogramas de rayos X de la escoria anhidra y de las pastas de escoria activadas con los diferentes activadores (AAS N/C, AAS WG y AAS N/C-25)

(Palacios and Puertas, 2011). A la vista de estos resultados de DRX (ver **Fig. 6.1-6**) se deduce que, existe una similitud en los difractogramas de las pastas AAS N/C y AAS WG con el difractograma de AAS N/C-25, por lo que el efecto del silicio soluble procedente del residuo vítreo se comporta de forma parecida a cuando la disolución empleada fue la de waterglass y además, la presencia de carbonatos es más intensa debido al empleo de NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

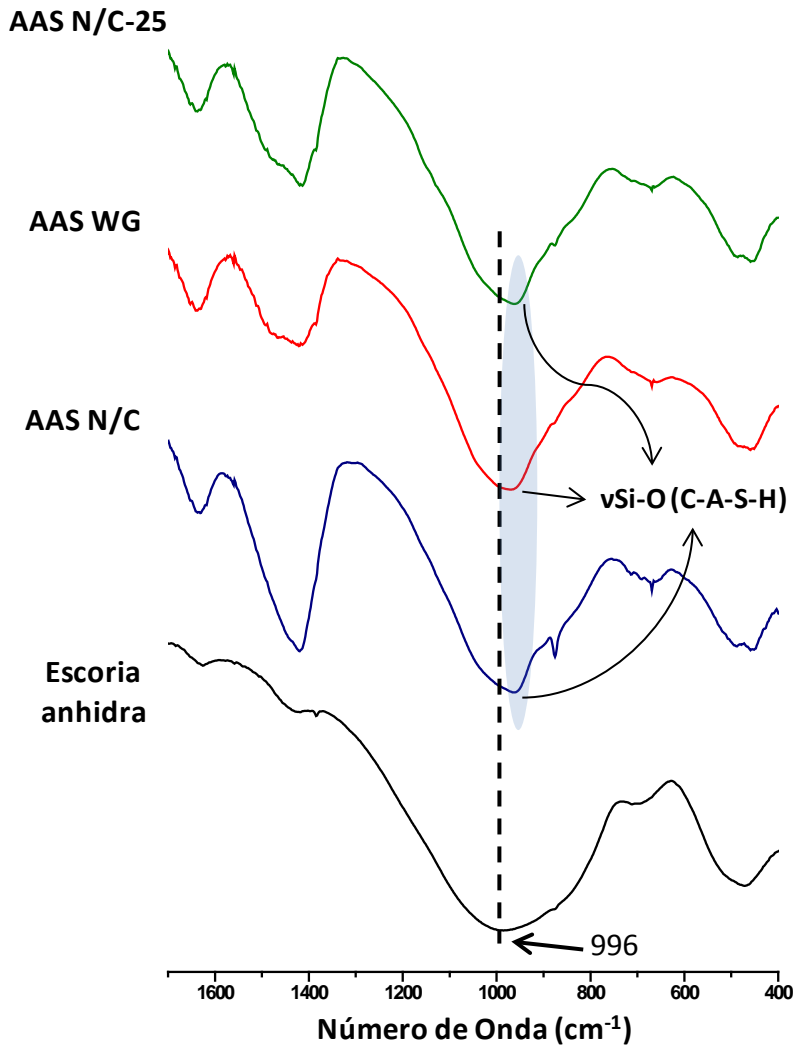
como disolución para disolver el vidrio. No obstante, es importante indicar que la presencia de las señales tan intensas correspondientes a los carbonatos se deben a la interacción del  $\text{CO}_2$  atmosférico con los iones  $\text{Ca}^{2+}$  procedentes de la disolución parcial de la escoria y no sólo de la influencia del activador.

### 6.1.3.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

---

La caracterización mineralógica de los productos de reacción de las pastas activadas alcalinamente a los 7 días de curado se realizó también por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Los espectros de FTIR se muestran en la **Fig. 6.1-7**. El análisis de dichos espectros de infrarrojo confirman la formación de los productos de reacción como consecuencia de la activación alcalina de la escoria. En los espectros de infrarrojo de las pastas se observa el desplazamiento de la banda desde  $996\text{ cm}^{-1}$  de la vibración Si-O de los grupos  $\text{SiO}_4$  de la escoria anhidra hacia valores de  $961\text{-}969\text{ cm}^{-1}$ , como resultado de la formación de un silicoaluminato de calcio hidratado, un gel tipo C-A-S-H (Fernández-Jiménez and Puertas, 2003; Puertas et al., 2011, 2004). La banda en torno a  $460\text{ cm}^{-1}$  se asigna a las vibraciones de los enlaces  $\nu_4$  (Si-O-Si) mientras que la banda observada en torno a  $669\text{ cm}^{-1}$  se debe a las vibraciones de tensión en los enlaces Al-O de los grupos de  $\text{AlO}_4$ . La banda que aparece a  $1625\text{ cm}^{-1}$  es debida a las vibraciones de flexión (deformación) de los grupos OH del agua. Los espectros también contienen bandas en  $1420\text{ cm}^{-1}$  atribuidas a  $\nu_3$  [ $\text{CO}_3^{2-}$ ], mientras que las bandas de vibración detectadas entre  $875$  y  $711\text{ cm}^{-1}$  se asocian a  $\nu_2$  [ $\text{CO}_3^{2-}$ ] y  $\nu_4$  [ $\text{CO}_3^{2-}$ ] respectivamente, confirmando la carbonatación o meteorización de las pastas.

En la **Tabla 6.1-6** se presentan los valores de frecuencia y la asignación de las diferentes bandas observadas en los espectros.



**Fig. 6.1-7** Espectros de infrarrojo de las pastas de escoria activadas con NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (AAS N/C), waterglass (AAS WG) y con NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> con el residuo vítreo (AAS N/C-25)

Al comparar los espectros de infrarrojo de las pastas AAS WG y AAS N/C-25 se puede apreciar la similitud en la posición, anchura e intensidad de las bandas,

en especial las relaciones con las vibraciones Al-O y Si-O. Destacar en el espectro de infrarrojo de la pasta AAS N/C-25 la zona de vibración entre 1300-1500  $\text{cm}^{-1}$ , con absorciones características de los grupos carbonatos, que también se identifican en el espectro de infrarrojo de la pasta AAS N/C. Estas bandas son debidas a la presencia de diferentes tipos de carbonatos cálcicos y cálcico-sódicos en las muestras (Fernández-Jiménez and Puertas, 2001).

**Tabla 6.1-6** Frecuencias de absorción por FTIR de las pastas de escoria activadas en función de la naturaleza de los diferentes activadores empleados

AAS N/C	AAS WG	AAS N/C-25	Asignación
960 $\text{cm}^{-1}$	969 $\text{cm}^{-1}$	964 $\text{cm}^{-1}$	V <sub>3</sub> (Si-O)
458 $\text{cm}^{-1}$	459 $\text{cm}^{-1}$	458 $\text{cm}^{-1}$	V <sub>4</sub> (Si-O-Si)
669 $\text{cm}^{-1}$	669 $\text{cm}^{-1}$	669 $\text{cm}^{-1}$	Al-O
1630 $\text{cm}^{-1}$	1640 $\text{cm}^{-1}$	1637 $\text{cm}^{-1}$	V <sub>2</sub> (H-O-H)
1419 $\text{cm}^{-1}$	1420 $\text{cm}^{-1}$	1413 $\text{cm}^{-1}$	V <sub>3</sub> [ $\text{CO}_3^{2-}$ ]
875 $\text{cm}^{-1}$	-	876.14 $\text{cm}^{-1}$	V <sub>2</sub> [ $\text{CO}_3^{2-}$ ]
712/691 $\text{cm}^{-1}$	709 $\text{cm}^{-1}$	711/689 $\text{cm}^{-1}$	V <sub>4</sub> [ $\text{CO}_3^{2-}$ ]

### 6.1.3.3 Estudio microestructural y composicional del gel C-A-S-H (SEM y BSEM/EDX)

La técnica de microscopía electrónica nos permite la realización simultánea de una caracterización microestructural y un análisis elemental de los componentes de los distintos sistemas de pastas de escorias activadas



alcalinamente con los diferentes activadores, entre ellos, el activador alternativo.

La **Fig. 6.1-8** presenta las micrografías SEM obtenidas de las pastas de escoria activada con  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ , waterglass y  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  con el residuo vítreo a los 7 días de curado. En ellas, se pueden observar diferencias de contraste presentes en cada región, siendo las zonas claras o blancas los diferentes granos de escoria vítrea que no ha reaccionado (anhidra), la zona gris se corresponde a la formación del gel C-A-S-H y las zonas más oscuras se relacionan a la presencia de poros. Además, existen diferencias estructurales a la hora de compararlas, en donde aquellas pastas activadas con un aporte extra de silicio presentan una morfología mucho más compacta en la zona del gel C-A-S-H y a su vez, existe la presencia de un mayor número de microfisuras debido a una falta de cohesión pero sobre todo, por la gran retracción que presentan estos sistemas de escorias. Las causas de esta elevada retracción que sufren los sistemas de escorias activadas alcalinamente son debidas, por un lado, a la naturaleza de los productos de reacción, en donde se produce la formación de un gel de sílice con un elevado contenido en agua químicamente no combinada; y por otro lado, debido a la estructura tan poco porosa que presentan dichos sistemas (Cartwright et al., 2008; Collins and Sanjayan, 2000; Duran Atiş et al., 2009; Palacios and Puertas, 2007).

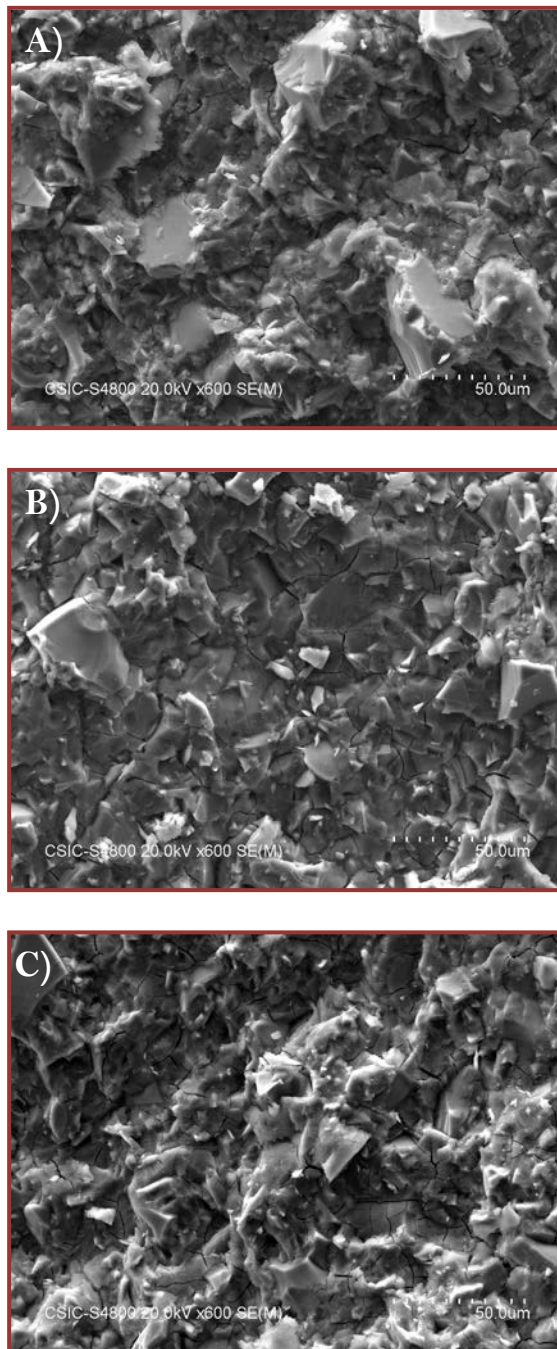
El estudio microestructural realizado mediante BSEM/EDX también muestra diferencias dependiendo del activador empleado en la preparación de las pastas (**Fig. 6.1-9**). En la micrografía de la pasta AAS N/C se observa una elevada cantidad de partículas de escoria anhidra además de una estructura más abierta y menos compacta. En la micrografía de la pasta AAS WG se aprecia menos escoria anhidra y una morfología más compacta y homogénea del gel C-A-S-H. También se observan las microfisuras características de la elevada retracción al secado que tienen estas pastas (Palacios and Puertas, 2007). La microestructura

de la muestra AAS N/C-25 se encuentra en una situación intermedia entre las otras dos pastas; tiene menor cantidad de escoria anhidra que la pasta AAS N/C y su morfología es menos homogénea que la de la muestra AAS WG.

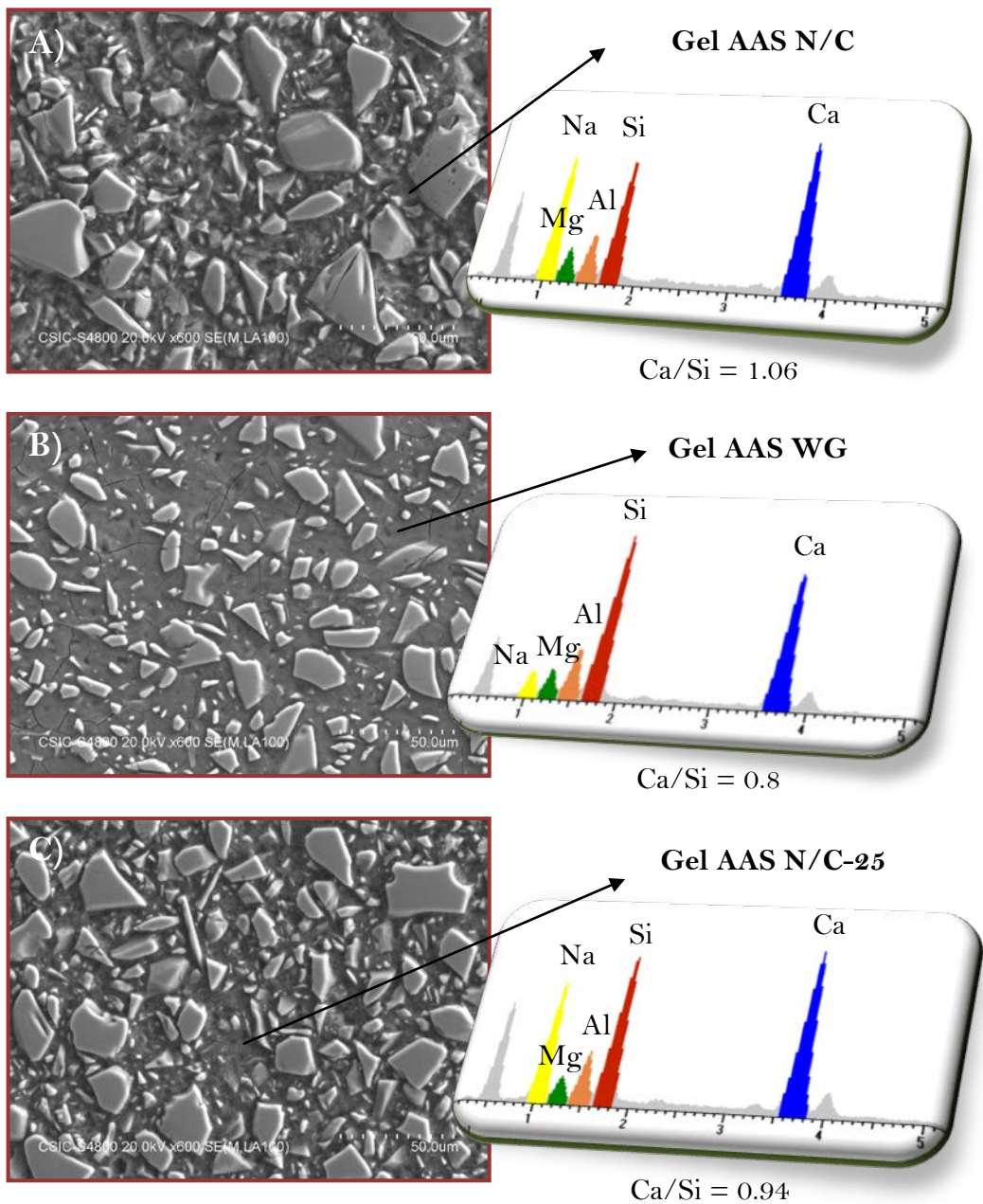
Tabla 6.1-7 Determinación de la relación atómica mediante EDX

Muestra	Zona	Número de análisis	Ca/Si	Al/Ca	Al/Si
AAS N/C	Gel C-A-S-H	20	1.06 ± 0.07	0.35 ± 0.04	0.37 ± 0.05
AAS WG	Gel C-A-S-H	20	0.80 ± 0.05	0.30 ± 0.03	0.24 ± 0.02
AAS N/C-25	Gel C-A-S-H	20	0.94 ± 0.07	0.34 ± 0.04	0.31 ± 0.02

En la **Tabla 6.1-7** se muestran los resultados del análisis puntual (BSEM/EDX) sobre zonas de gel C-A-S-H para la determinación de las relaciones Ca/Si de los mismos a los 7 días de curado. Los resultados obtenidos muestran que dichos geles tienen relaciones Ca/Si alrededor o inferiores a 1. Sin embargo, se puede apreciar una clara diferencia en la composición de los geles cuando existe un contenido de silicio procedente del activador alcalino, bien el waterglass comercial (AAS WG) o la disolución de NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> con el residuo vítreo (AAS N/C-25). En este sentido, cuando la escoria se activa con el waterglass, la relación Ca/Si es ligeramente inferior (Ca/Si = 0.8); y cuando el activador empleado es la disolución de NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> tras el tratamiento del residuo vítreo, dicho relación Ca/Si es ligeramente superior (Ca/Si = 0.94) en comparación con las pastas AAS WG. Nuevamente, estos resultados se deben al silicio procedente del residuo vítreo. Este silicio no se llega a obtener con un contenido comparable al silicio existente en la disolución comercial de waterglass, de ahí que se forme un gel mucho más rico en este elemento en las pastas AAS WG.



**Fig. 6.1-8** Micrografías SEM de las diferentes pastas de escorias activadas alcalinamente con los diferentes activadores A) AAS N/C; B) AAS WG y C) AAS N/C-25



**Fig. 6.1-9** Imágenes BSEM/EDX de las pastas de escoria activadas: A) AAS N/C; B) AAS WG y C) AAS N/C-25

#### 6.1.3.4 Resonancia magnética nuclear (RMN): $^{29}\text{Si}$ y $^{27}\text{Al}$ MAS NMR

Como ya se analizó en el Capítulo 4, el espectro de  $^{29}\text{Si}$  NMR de la escoria anhidra muestra una señal ancha en torno a  $-75.50$  ppm que está compuesta por dos señales: una en torno a  $-69$  ppm asociada a unidades  $\text{Q}^0$  (Richardson and Groves, 1997) y otra hacia  $-73$  ppm asociada a unidades  $\text{Q}^1$  (Schilling et al., 1994). La asignación de estas unidades  $\text{Q}^1$  indican que los grupos de silicatos presentes en la escoria están fundamentalmente organizados en unidades diméricas. El espectro de  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR de la escoria anhidra muestra una señal centrada en  $59.38$  ppm que se asocia a la presencia de aluminio coordinado tetraédricamente ( $\text{Al}_T = 65.33\%$ ) y dos señales pequeñas en torno a  $33.00$  ppm y  $10.50$  ppm, asignadas respectivamente al aluminio coordinado pentaédricamente ( $\text{Al}_P = 23.19\%$ ) y octaédricamente ( $\text{Al}_O = 10.98\%$ ) (Puertas et al., 2011).

El espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR de la pasta AAS N/C muestra una señal ancha formada por varios máximos (**Fig. 6.1-10-A**). La deconvolución de este espectro muestra la presencia de unidades  $\text{Q}^0$  y  $\text{Q}^1$  de la escoria anhidra que queda sin reaccionar. Además, se detectan otras señales que son asignadas a unidades  $\text{Q}^1$  (final de cadena), unidades  $\text{Q}^2$  (1Al),  $\text{Q}^2$  (0Al),  $\text{Q}^3$  (1Al) y  $\text{Q}^3$  (0Al) (Fernández-Jiménez and Puertas, 2003; Oestrike et al., 1987). Estas unidades se asocian a la formación del gel C-A-S-H, principal producto de reacción en la activación de la escoria (Fernández-Jiménez and Puertas, 2003; Puertas et al., 2011).

Tabla 6.1-8 Resultados de las deconvoluciones de los espectros de  $^{29}\text{Si}$  NMR MAS de las pastas de escorias activadas con los diferentes activadores a los 7 días

Muestras		Q <sup>0</sup> (escoria)	Q <sup>0</sup> /Q <sup>1</sup> (escoria)	Q <sup>1</sup> (final cadena)	Q <sup>2</sup> (1Al)	Q <sup>2</sup> (0Al)	Q <sup>3</sup> (1Al)	Q <sup>3</sup> (0Al)
<b>Escoria</b>	Pos. (ppm)	-68.60	-75.50	-	-	-	-	-
	Anchura	7.62	7.62	-	-	-	-	-
	Integral (%)	20.54	79.46	-	-	-	-	-
<b>AAS N/C</b>	Pos. (ppm)	-67.52	-73.40	-78.05	-81.90	-85.91	-91.07	-95.07
	Anchura	6.22	6.22	6.22	6.22	6.22	6.22	6.22
	Integral (%)	8.23	23.32	19.98	19.56	18.09	5.27	5.55
<b>AAS WG</b>	Pos. (ppm)	-66.92	-73.59	-78.47	-81.82	-85.86	-92.76	-97.47
	Anchura	7.05	7.05	7.05	7.05	7.05	7.05	7.05
	Integral (%)	6.26	20.08	15.69	18.05	27.80	7.41	4.71
<b>AAS N/C-25</b>	Pos. (ppm)	-66.59	-73.14	-78.17	-81.56	-85.50	-91.20	-96.30
	Anchura	6.65	6.65	6.65	6.65	6.65	6.65	6.65
	Integral (%)	6.22	23.06	19.25	18.10	23.30	5.59	4.48

En el espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR de la muestra AAS WG se pueden apreciar las mismas señales, pero con un claro desplazamiento hacia valores más negativos de ppm. Finalmente, en el perfil y en la deconvolución del espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR de la pasta AAS N/C-25 muestra un estado intermedio entre los espectros de las otras dos pastas.

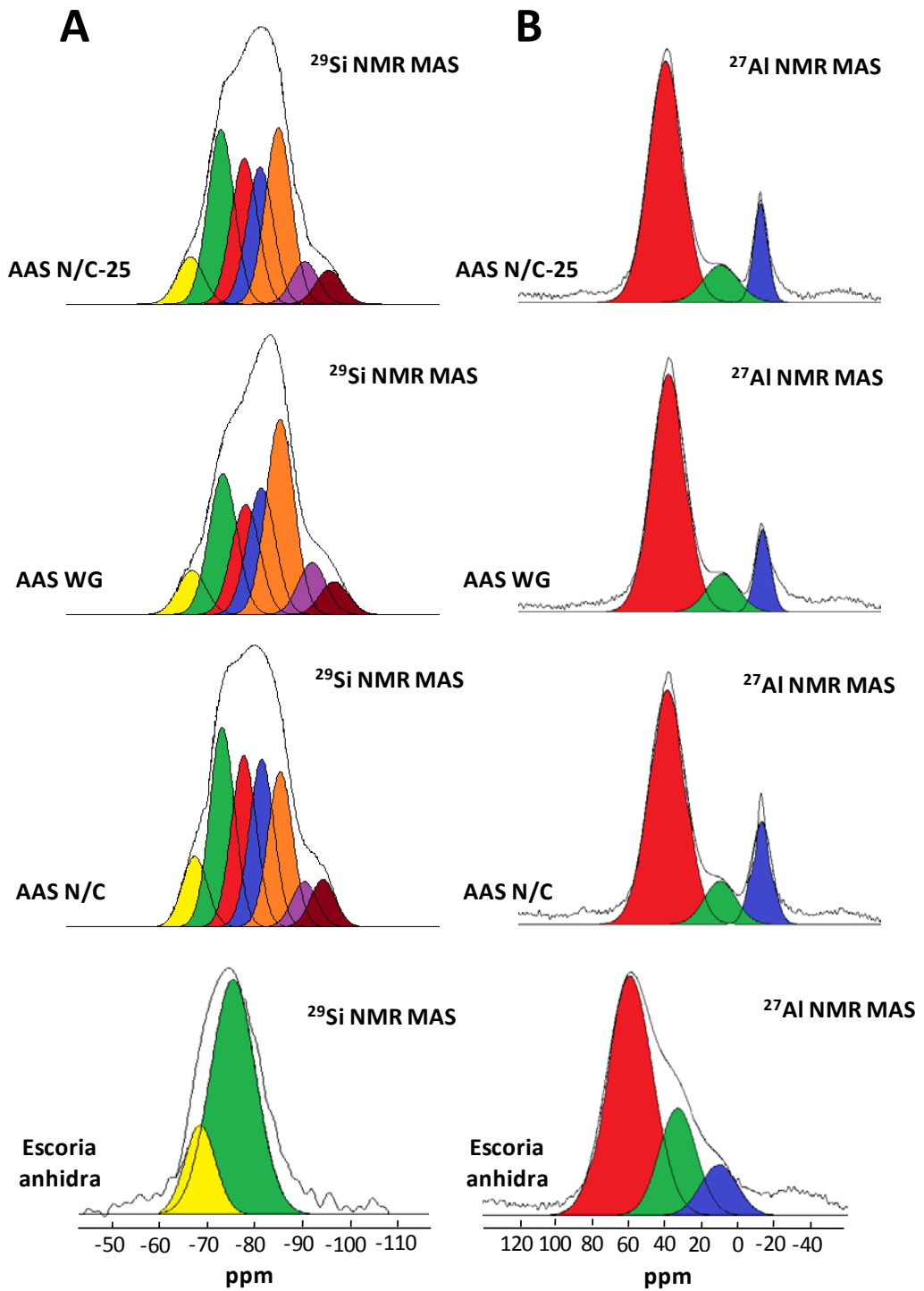


Fig. 6.1-10 Espectros de resonancia magnética nuclear de la escoria anhidra y las pastas a los 7 días de activación: A)  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR y B)  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR

Los espectros de  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR (**Fig. 6.1-10-B**) de la escoria anhidra y de las tres pastas activadas muestran tres señales claramente identificadas: una ancha intensa asimétrica alrededor de 60 ppm formado por dos componentes, uno centrado en torno a 59 ppm asociado al aluminio tetraédrico ( $\text{Al}_T$ ) y otra pequeña señal en torno a 31 ppm debido a la presencia del Al pentaédrico ( $\text{Al}_P$ ). En torno a 8 ppm aparece una tercera señal menos intensa pero más aguda representando la coordinación octaédrica del aluminio ( $\text{Al}_O$ ) (Cincotto et al., 2003; Fernández-Jiménez and Puertas, 2003; Oestrike et al., 1987). En los espectros de las pastas activadas se observa que la anchura de la señal del  $\text{Al}_T$  en torno a 59 ppm disminuye, siendo esta disminución mayor en las pastas de AAS WG y AAS N/C-25 que en AAS N/C; así como que se produce un aumento en su intensidad, indicando que parte de este  $\text{Al}_T$  está formando parte de la estructura del gel C-A-S-H.

**Tabla 6.1-9** Resultados de las deconvoluciones de los espectros de  $^{27}\text{Al}$  NMR MAS de las pastas activadas con los diferentes activadores a los 7 días

Muestras		$\text{Al}_T$	$\text{Al}_P$	$\text{Al}_O$
<b>Escoria</b>	Pos. (ppm)	59.38	33.00	10.50
	Anchura	29.44	23.85	23.00
	Integral (%)	65.33	23.19	10.98
<b>AAS N/C</b>	Pos. (ppm)	59.60	31.02	8.73
	Anchura	23.20	20.00	12.63
	Integral (%)	71.70	11.37	16.93
<b>AAS WG</b>	Pos. (ppm)	58.94	29.79	8.09
	Anchura	21.77	20.00	9.60
	Integral (%)	77.18	11.23	11.59
<b>AAS N/C-25</b>	Pos. (ppm)	60.36	30.50	8.98
	Anchura	21.95	22.00	9.00
	Integral (%)	75.68	11.62	12.70



En base al conocimiento que se tiene de la nanoestructura de las pastas de escoria activadas alcalinamente, se deduce que como consecuencia de la interacción entre las disoluciones activadoras y la escoria vítrea se generan unos geles tipo C-A-S-H, en donde la composición y estructura de ese gel depende de la naturaleza del activador alcalino empleado. Cuando el activador es un silicato sódico o waterglass, el gel formado tiene una estructura más condensada (mayor longitud media de cadena, más aluminio en la composición, más cross-linked o unidades  $Q^3$ ), lo cual explica la mayor microporosidad de los sistemas y, en definitiva, las menores porosidades y las mayores resistencias mecánicas. Nuevamente se observa que el gel C-A-S-H formado en la pasta AAS N/C-25 tiene una composición y estructura más cercana al gel formado en la pasta AAS WG que al desarrollado en la pasta de AAS N/C. El diferente módulo  $SiO_2/Na_2O$  de la disolución en las pastas AAS WG y AAS N/C-25 (1.2 y 0.86 respectivamente) puede explicar las diferencias observadas en cuanto al grado de reacción, estructura y composición de los geles C-A-S-H formados.

La deconvolución de los espectros de  $^{29}Si$  y  $^{27}Al$  MAS NMR muestran diferencias estructurales en el silicato cálcico hidratado formado cuando se emplean los tres activadores. Para establecer estas diferencias, se analizan los datos indicados en la **Tabla 6.1-8** y **Tabla 6.1-9** y que proceden del tratamiento de los espectros de  $^{29}Si$  y  $^{27}Al$  MAS NMR de las pastas tras 7 días de curado. El silicoaluminato cálcico hidratado formado en la pasta de AAS WG tiene un ratio  $Q^1/\sum Q^2$  inferior que en las otras dos pastas, lo que significa que el gel C-A-S-H formado en esta pasta tiene una mayor cantidad de unidades  $Q^2$ , por tanto, mayor longitud de cadenas de silicatos tetraédricos (en torno a 9, ver **Tabla 6.1-10**). En cuanto a la presencia de unidades  $Q^3$ , la pasta AAS WG tiene un porcentaje mayor lo cual nos indica un mayor entrelazamiento entre las cadenas del gel, con la formación de estructuras

laminares en algunas zonas. También los espectros de  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR nos muestran mayor cantidad de  $\text{Al}_T$  en este gel.

#### 6.1.3.4.1 Determinación del grado de reacción y longitud media de cadena mediante NMR MAS

---

A partir de los resultados obtenidos mediante  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$  NMR MAS se calculó la longitud media de cadena de cada una de las pastas así como los diferentes grados de reacción para establecer una comparativa entre los diferentes activadores empleados en la activación de la escoria.

La longitud media de cadena de los geles C-A-S-H se determinó de acuerdo con los trabajos de Richardson y los resultados se muestran en la **Tabla 6.1-10**. Estas longitudes medias tienen el siguiente orden creciente en las pastas analizadas:

$$\text{AAS WG} > \text{AAS N/C-25} > \text{AAS N/C}$$

El silicio procedente del activador contribuye a la formación de este silicoaluminato cálcico hidratado descrito para la pasta de AAS WG (Puertas et al., 2011, 2004). Estos resultados, apoyados en las diferentes técnicas anteriormente discutidas, demuestran que el silicio procedente de la disolución del residuo vítreo (AAS N/C-25) también afecta favorablemente a la formación de un gel C-A-S-H rico en silicio.

**Tabla 6.1-10** Diferentes parámetros obtenidos a partir de los espectros de  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$  NMR MAS de las pastas activadas en función del tipo de activador empleado

Parameters (%)	AAS N/C	AAS WG	AAS N/C-25
$^{\dagger}\alpha = Q^0 + Q_{\text{slag}}$	68.45	73.34	70.72
$^{\ddagger}\Sigma Q^2/Q_{\text{Total}}$	0.55	0.62	0.58
$Q^2(0\text{Al})/Q^2(1\text{Al})$	0.92	1.54	1.28
$Q^1/\Sigma Q^2$	0.53	0.34	0.46
$\Sigma Q^3/Q^1 + \Sigma Q^2$	0.18	0.20	0.16
MCL (longitud media de cadena)	6.74	9.00	7.24

$^{\dagger}Q_{\text{escoria}} = Q^0/Q^1_{\text{escoria}}$ ;  $^{\ddagger}Q_{\text{Total}} = \Sigma Q^n$  donde  $Q^n$  se refiere a unidades  $Q^1$ ,  $Q^2$  y  $Q^3$

Mediante la cuantificación de la señal situada en torno a -75.50 ppm en el espectro de  $^{29}\text{Si}$  NMR MAS (la cual se asocia a la cantidad de escoria anhidra que permanece sin reaccionar), se puede calcular el grado de reacción de las diferentes pastas. Esta señal en los espectros de  $^{29}\text{Si}$  NMR MAS disminuye según progresa la reacción de la escoria. Por ello, cuanto menor sea el área asociada a esta señal mayor será el grado de reacción de la escoria. Los diferentes análisis de los espectros de  $^{29}\text{Si}$  y de  $^{27}\text{Al}$  NMR MAS confirman un mayor grado de reacción en las pastas activadas con la disolución de silicato sódico o waterglass comercial, seguido de las pastas activadas con la disolución procedente del tratamiento del residuo vítreo, con valores de un 73.34 % y un 70.72 % respectivamente (ver **Tabla 6.1-10**). Esto pone de manifiesto nuevamente la presencia de estructuras más polimerizadas con mayores relaciones  $Q^1/\Sigma Q^2$  y una mayor cantidad de unidades entrecruzadas del tipo  $Q^3$ .

## 6.2 Conclusiones parciales

---

Las principales conclusiones parciales que se obtienen de este Capítulo 6 se exponen a continuación:

1. La disolución procedente del tratamiento del residuo vítreo mediante las condiciones desarrolladas en el Capítulo 5 nos ha proporcionado unos resultados muy parecidos a cuando se emplea una disolución de waterglass en la preparación de pastas y morteros de escorias activadas alcalinamente.
2. La disolución resultante tras el proceso de solubilidad del vidrio actúa como una disolución activadora, disolviendo parcialmente la escoria vítrea de horno alto y generando compuestos con nano y micro estructuras similares a los productos observados cuando se emplea una disolución de silicato sódico hidratado (waterglass) comercial.
3. El comportamiento de estas pastas y morteros activados alcalinamente en términos de resistencias cuando existe un aporte extra de sílice procedente bien del activador convencional (AAS WG) o bien del residuo vítreo (AAS N/C-25) es ligeramente superior a cuando las pastas se activan con una disolución de  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ .
4. Estos resultados han demostrado que la composición y microestructura del principal producto de reacción formado (gel C-A-S-H) son muy similares en ambos sistemas (AAS WG y AAS N/C-25). Las diferencias observadas en lo referente a su reactividad, resistencias mecánicas y en la nano y mico estructura se atribuyen a las diferencias encontradas en el módulo de  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  del activador.

### 6.3 Bibliografía

#### C

Cartwright, C., Rajabipour, F., Radli, A., 2008. Shrinkage Characteristics of Alkali-Activated Slag Cements 1–9.

Cincotto, M.A., Melo, A.A., Repette, W.L., 2003. Effect of different activators type and dosages and relation to autogenous shrinkage of activated blast furnace slag cement, in: Proceedings of the 11<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement. Durban, South Africa, pp. 1878–1888.

Collins, F., Sanjayan, J.G., 2000. Effect of pore size distribution on drying shrinkage of alkali-activated slag concrete. *Cem. Concr. Compos.* 30, 1401–1406.

#### D

Duran Ati, C., Bilim, C., Çelik, Ö., Karahan, O., 2009. Influence of activator on the strength and drying shrinkage of alkali-activated slag mortar. *Constr. Build. Mater.* 23, 548–555.

#### F

Fernández-Jiménez, A., 2000. Cementos de escorias activadas alcalinamente: influencia de las variables y modelización del proceso. Universidad Autónoma de Madrid.

Fernández-Jiménez, A., Palomo, J.G., Puertas, F., 1999. Alkali-activated slag mortars Mechanical strength behaviour. *Cem. Concr. Compos.* 29, 1313–1321.

Fernández-Jiménez, A., Puertas, F., 2001. Setting of alkali-activated slag cement. Influence of activator nature. *Adv. Cem. Res.* 13, 115–121.

Fernández-Jiménez, A., Puertas, F., 1997. Influencia de la concentración del activador sobre la cinética del proceso de activación alcalina de una escoria de alto horno. Influence of the activator concentration on the kinetics of the alkaline activation process of a blastfurnace slag. *Mater. Construcción* 47, 31–42.

Fernández-Jiménez, A., Puertas, F., 2001. Cementos de escorias activados alcalinamente. Determinación del grado de reacción Alkaline activated slag cements . Determination of reaction degree. *Mater. Construcción* 51, 53–66.

Fernández-Jiménez, A., Puertas, F., 2003. Structure of Calcium Silicate Hydrates Formed in Alkaline-Activated Slag: Influence of the Type of Alkaline Activator. *J. Am. Ceram. Soc.* 86, 1389–1394.

O

Oestrike, R., Yang, W.-H., Kirkpatrick, R.J., Hervig, R.L., Navrotsky, A., Montez, B., 1987. High-resolution  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Al}$ , and  $^{29}\text{Si}$  NMR spectroscopy of framework aluminosilicate glasses. *Geochim. Cosmochim.* 5, 2199–2209.

P

Palacios, M., Banfill, P., Puertas, F., 2008. Rheology and setting of alkali-activated slag pastes and mortars: Effect of organic admixture. *ACI Mater. J.* 105, 140–148.

Palacios, M., Puertas, F., 2007. Effect of shrinkage-reducing admixtures on the properties of alkali-activated slag mortars and pastes. *Cem. Concr. Res.* 37, 691–702.

Palacios, M., Puertas, F., 2011. Effectiveness of mixing time on hardened properties of waterglass-activated slag pastes and mortars. *ACI Mater. J.* 108, 73–78.

Puertas, F., Fernández-Jiménez, A., Blanco-Varela, M., 2004. Pore solution in alkali-activated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate. *Cem. Concr. Res.* 34, 139–148.

Puertas, F., Palacios, M., Manzano, H., Dolado, J.S., Rico, A., Rodríguez, J., 2011. A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements. *J. Eur. Ceram. Soc.* 31, 2043–2056.

Puertas, F., Palacios, M., Vázquez, T., 2006. Carbonation process of alkali-activated slag mortars. *J. Mater. Sci.* 41, 3071–3082.

Puertas, F., Torres-Carrasco, M., 2014. Use of glass waste as an activator in the preparation of alkali-activated slag. Mechanical strength and paste characterisation. *Cem. Concr. Res.* 57, 95–104.

Puertas, F., Varga, C., Alonso, M.M., 2014. Rheology of alkali-activated slag pastes. Effect of the nature and concentration of the activating solution. *Cem. Concr. Compos.* 53, 279–288.

**R**

Richardson, I.G., Groves, G.W., 1997. The structure of the calcium silicate hydrate phases present in hardened pastes of white Portland cement/blast-furnace slag blends. *J. Mater. Sci.* 32, 4793–4802.

**S**

Schilling, P.J., Butler, L.G., Roy, A., Heaton, H.C., 1994.  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR of NaOH activated blast-furnace slag. *J. Am. Ceram. Soc.* 77, 2363–2368.

**T**

Torres-Carrasco, M., Palomo, J.G., Puertas, F., 2014. Sodium silicate solutions from dissolution of glass wastes: Statistical analysis. *Mater. Construcción* 64.

Torres-Carrasco, M., Rodríguez-Puertas, C., Alonso, M.M., Puertas, F., 2015. Alkali activated slag cements using waste glass as alternative activators. Rheological behaviour. *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.* 54, 1–13.

**W**

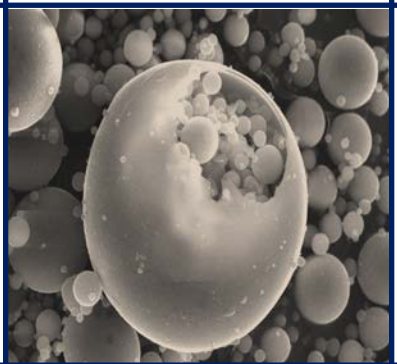
Wang, S., Scrivener, K.L., Pratt, P.L., 1994. Factors affecting the strength of alkali-activated slag. *Cem. Concr. Res.* 24, 1033–1043.





## Capítulo 7

**Activación alcalina de cenizas volantes a partir de activadores alternativos con residuos vítreos. Optimización de mezclas y procesos**





*Capítulo 7*

---

*Activación alcalina de cenizas volantes a partir de activadores alternativos con residuos vítreos.**Optimización de mezclas y procesos*

Además de la ventaja de emplear las cenizas volantes como materiales alternativos al cemento Portland en el sector de la construcción, existe un incentivo adicional, ya que al ser un residuo del sector energético, si no se emplea como subproducto, se depositaría en los vertederos controlados. Se estima que una tonelada de cenizas ocupa un espacio similar a 928 kg de desperdicios domésticos sólidos, lo que reduce de manera acelerada la vida útil de los vertederos (Ukqaa, 2014; ECOBA, 2014). Es por ello que la activación alcalina de estos materiales constituye una línea de investigación prioritaria desde hace años, debido también a su gran disponibilidad en comparación con las escorias de alto horno.

En este Capítulo 7 se evalúa el empleo del residuo vítreo como posible activador alternativo en la activación de cenizas volantes, empleando para ello una disolución de NaOH 10M con diferentes contenidos de vidrio. Se compararán los resultados resistentes, nano y microestructurales obtenidos con

aquellos materiales cementantes que se obtienen al emplear disoluciones alcalinas convencionales tales como el hidróxido de sodio y el silicato sódico comercial.

## **7.1 Estudio, caracterización y discusión en sistemas de pastas de ceniza activadas alcalinamente. Empleo de residuos vítreos como activador alternativo.**

---

300

Mediante el estudio y la caracterización de los sistemas de ceniza activada alcalinamente con los diferentes activadores, entre los que se encuentra el activador alternativo obtenido tras un tratamiento del vidrio, se quiere demostrar nuevamente la viabilidad de un residuo vítreo como posible activador en sistemas con un bajo contenido en calcio (como es el caso de las cenizas volantes).

El estudio del comportamiento mecánico y la caracterización de los productos de reacción mediante DRX, FTIR, BSEM/EDX, SEM,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$  NMR MAS y la determinación de grados de reacción, nos proporcionará información del tipo de gel formado (gel N-A-S-H) y poder compararlo con el gel formado con los activadores convencionales empleados.

### **7.1.1 Metodología de trabajo**

---

Al igual que en la preparación de pastas de escoria activada alcalinamente, se trabajó con diferentes disoluciones activadoras. En este caso, al tratarse de la

activación de cenizas volantes, se necesitan disoluciones con elevadas concentraciones de  $\text{OH}^-$ , debido a que las cenizas necesitan una alta concentración para poder activarse. La preparación de las disoluciones, las condiciones experimentales y el empleo de las diferentes técnicas de caracterización micro y nano estructural, se detallan a continuación.

### 7.1.1.1 Preparación de las disoluciones activadoras

Se emplearon diferentes activadores alcalinos distintos: NaOH 8M, NaOH 10M, NaOH 10M + 15% de waterglass y una disolución de NaOH 10 M que contenía diferentes cantidades de vidrio (10, 15 y 25 gramos) por cada 100 mL de disolución. Los productos usados para preparar las disoluciones activadoras fueron reactivos de laboratorio para análisis: NaOH en forma de lentejas de una pureza del 98%; un silicato sódico (27%  $\text{SiO}_2$ ; 8%  $\text{Na}_2\text{O}$  y 65%  $\text{H}_2\text{O}$  en peso de la marca MERCK). La disolución de NaOH 10M con el residuo vítreo (en donde el tamaño de partícula del residuo era inferior a  $45\ \mu\text{m}$ ) se preparó manteniendo en agitación magnética las cantidades de vidrio antes mencionadas en una disolución de NaOH 10M a alta temperatura ( $80 \pm 2^\circ\text{C}$ ) durante 6 horas. Transcurrido ese tiempo se filtró y se recogió el líquido, el cual se empleará como activador. El proceso utilizado se describió en el Capítulo 5 (Torres-Carrasco et al., 2014). La concentración iónica de las disoluciones recogidas se analizó por ICP-AES (ver **Tabla 7.1-1**).

Tabla 7.1-1 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO y MgO (g/100 mL) disuelto procedente del residuo vítreo tras el tratamiento en 100 mL de NaOH 10M

Residuo vítreo	SiO <sub>2</sub> (g/100 mL)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/100 mL)	CaO (g/100 mL)	MgO (g/100 mL)	pH
10 g	3.07	0.09	2.73 E <sup>-4</sup>	2.82 E <sup>-4</sup>	13.6
15 g	3.63	0.11	3.12 E <sup>-4</sup>	4.12 E <sup>-4</sup>	13.4
25 g	4.94	0.18	4.24 E <sup>-4</sup>	1.94 E <sup>-3</sup>	12.9

### 7.1.1.2 Preparación de las probetas de pastas

---

Se prepararon probetas de pastas de 1x1x6 cm con una relación líquido/sólido constante para todos los sistemas de 0.3 (ver **Tabla 7.1-2**). En todos los casos se trabajó a igualdad de plasticidad según la Norma UNE-EN 196-3. En el curado de las pastas se empleó el método denominado "Curing in covered moulds (CCM)" (Kovalchuk et al., 2007). Este procedimiento, utilizado en investigaciones previas, tiene en cuenta el hecho de mantener las condiciones de humedad mientras el material fragua y endurece para prevenir fraguados rápidos (Kovalchuk and Yu, 2002; Krivenko and Kovalchuk, 2002; Krivenko et al., 2002) y/o procesos de carbonatación (Criado et al., 2005). El ensayo consiste en introducir los moldes, conteniendo la pasta fresca, en bolsas de plástico individuales y selladas con el objeto de impedir la evaporación del agua durante el proceso inicial de curado, el cual era en una estufa durante 20 horas a una temperatura de 85°C. Posteriormente las pastas se curaron en cámara hasta su fecha de ensayo (1, 2, 7 y 28 días) al 99% de humedad relativa y 20 ± 2°C. Las probetas prismáticas fueron sometidas a ensayos mecánicos de flexión y compresión.

Tabla 7.1-2 Pastas preparadas y condiciones de activación

Nomenclatura	Tipo de activador	L/S	Contenido de vidrio	g Na <sub>2</sub> O	g SiO <sub>2</sub>	Módulo SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O	*ρ (g/cm <sup>3</sup> )	pH
AAFA N8	NaOH 8M	0.3	-	5.27	-	0	1.27	13.9
AAFA N10	NaOH 10M	0.3	-	6.43	-	0	1.30	14.1
AAFA WG	NaOH 10M + 15% WG	0.3	-	5.60	1.09	0.19	1.35	13.8
AAFA N10-10g	NaOH 10 M	0.3	10 g	6.43	0.64	0.10	1.30	13.6
AAFA N10-15g	NaOH 10 M	0.3	15 g	6.43	0.75	0.11	1.30	13.4
AAFA N10-25g	NaOH 10 M	0.3	25 g	6.43	1.03	0.16	1.30	12.9

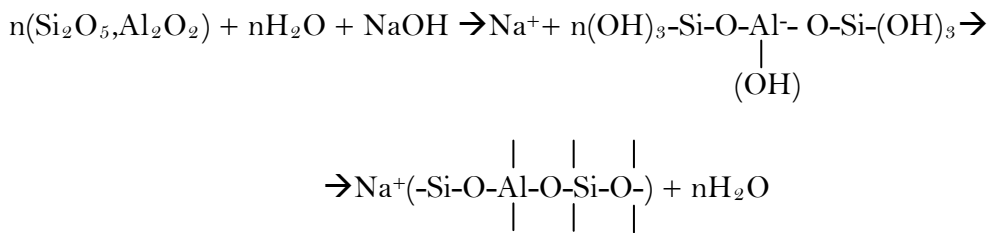
\* ρ = densidad

Tras los ensayos mecánicos las pastas fueron tratadas con acetona/etanol para detener sus procesos de hidratación/activación. Este proceso de congelación consiste en mezclar la muestra molida con un tamaño de partícula < 63 μm con acetona durante 45 segundos y filtrar a vacío. Seguidamente, sobre el sólido se añade etanol y se agita durante 15 segundos para eliminar los restos de acetona que pueda quedar. Nuevamente se vuelve a filtrar. De esta forma, en nuestro residuo sólido paramos el proceso de hidratación, por lo que se puede estudiar la nano y microestructura mediante diferentes técnicas en cada una de las edades.

### 7.1.2 Comportamiento mecánico y porosidad de las pastas de ceniza activadas alcalinamente. Evolución con el tiempo

Desde el punto de vista químico, el factor más importante en la formación del geopolimero es el contenido en sílice reactiva en el material de partida, ya que el silicio es el principal constituyente en el esqueleto estructural de los productos de reacción formados durante la activación alcalina de las cenizas volantes. La reacción comienza cuando los iones OH<sup>-</sup> del activador alcalino

rompen los enlaces Si-O-Si de la ceniza, al igual que impactan sobre los enlaces Si-O-Al (Glukhovsky, 1994). El proceso puede describirse esquemáticamente de la siguiente forma:



El principal producto de reacción es un gel aluminosilicato que se puede considerar como un precursor zeolítico, siendo este el principal responsable de las propiedades mecánicas en este tipo de sistemas. Un alto contenido de sílice reactiva hace que exista una relación entre el contenido de SiO<sub>2</sub> reactivo de la ceniza, el grado de reacción, la naturaleza, estructura y composición del gel N-A-S-H y, a su vez, con el comportamiento mecánico (Kovalchuk et al., 2008).

Los resultados obtenidos referidos a las resistencias a flexión se pueden observar en la **Fig. 7.1-1-A**. Los valores obtenidos estaban comprendidos en un rango entre 8-10 MPa y no se observó un aumento de estas resistencias a medida que el tiempo de curado era mayor, ya que tras las 20 horas de curado a 85°C, estos sistemas tienden a alcanzar una estabilidad de sus resistencias y permanecen constantes. No obstante, la disolución de NaOH 10 M con los 15 gramos de residuo vítreo (AAFA N10-15) fue la que mejores resultados presentó en lo referido a este tipo de disolución alternativa, obteniendo mejores resultados que cuando la disolución activadora era la disolución de NaOH 10 M + 15% de waterglass comercial (AAFA WG).



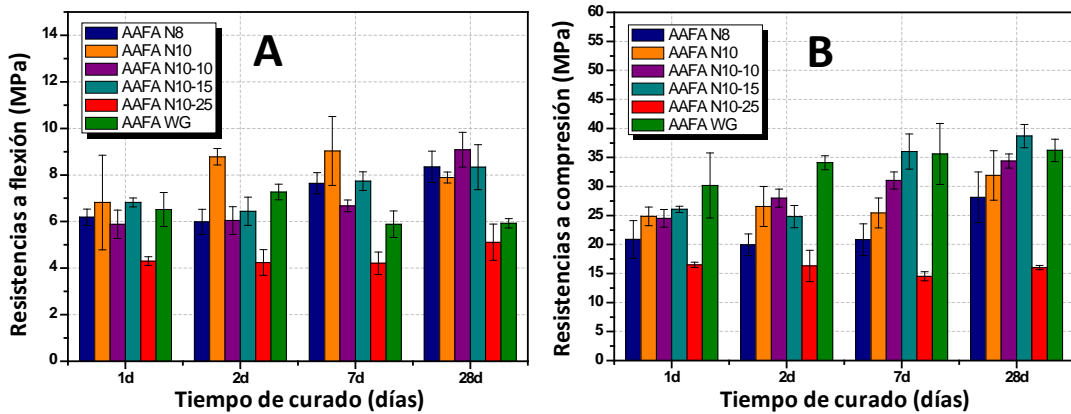


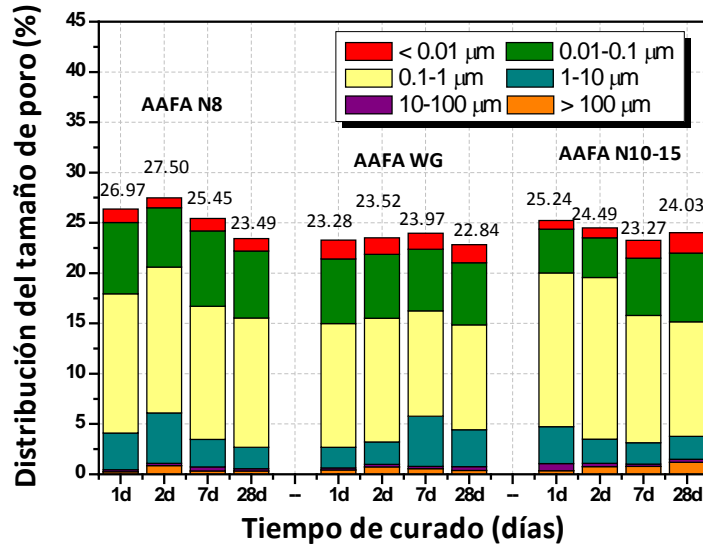
Fig. 7.1-1 A) resistencias a flexión y B) resistencias a compresión de las pastas de ceniza activadas alcalinamente con las diferentes disoluciones

Las resistencias mecánicas a compresión desarrolladas en las probetas de 1x1x6 cm de la ceniza activada, tras el curado térmico en estufa a una temperatura de 85°C, se detallan en la Fig. 7.1-1-B. En estos resultados podemos apreciar un incremento de las resistencias mecánicas cuando se utiliza una disolución de NaOH 10M (AAFA N10) a cuando se emplea NaOH 8M (AAFA N8), poniendo de manifiesto que estos sistemas requieren una alta concentración de álcalis en el medio y que además, necesitan un valor de pH elevado (Duxson et al., 2006, 2005; Fernández-Jiménez and Palomo, 2005a; Puertas et al., 2000). No obstante, cuando en la disolución activadora se incorpora SiO<sub>2</sub> (procedente de la disolución comercial de waterglass, AAFA WG), provoca que las resistencias aumenten, obteniendo valores alrededor de los 37 MPa a la edad de 28 días, y de 30 MPa tras un día de curado. Cuando el SiO<sub>2</sub> existente en la disolución procede de la solubilidad del residuo vítreo, estas resistencias se incrementan notablemente (un 6.4%), obteniéndose los mejores resultados cuando se emplean 15 g en 100 mL de NaOH 10M (AAFA N10-15) (ver Fig. 7.1-1), llegando a superar los 37 MPa que se obtuvieron con la disolución comercial de

waterglass. Sin embargo, con un exceso de residuo vítreo (25 gramos, AAFA N10-25) se puede observar que las resistencias no fueron favorables, teniendo incluso un comportamiento peor que cuando sólo se utilizaba la disolución de NaOH 8M (AAFA N8). Esto puede explicarse en términos del valor del pH de la disolución (ver **Tabla 7.1-2**) el cual era sensiblemente menor cuánto mayor contenido de silicio había en el medio procedente de la disolución del residuo vítreo; y en términos de la relación  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  en cada sistema. De acuerdo con los valores de la **Tabla 7.1-2**, la relación  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  para la disolución de waterglass fue de 0.19. A medida que el contenido del residuo vítreo era mayor en la disolución, el silicio disuelto también aumentaba, y con ello la relación  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ , hasta valores de 0.16 para la disolución con 25 g de vidrio. En contraste, la disolución que contenía 15 gramos de vidrio (la que mejores resultados mecánicos presentó) tenía una relación  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  de 0.11 y un pH más cercano al pH de la disolución de waterglass.

La variación en la relación  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  en estas disoluciones puede implicar cambios en el grado de polimerización de las especies químicas disueltas. McCormick et al. (McCormick et al., 1987a, 1987b) estudiaron el efecto de la relación del módulo de silicato del activador,  $R = [\text{SiO}_2]/[\text{Na}_2\text{O}]$  en conectividad de los átomos de silicio, concluyendo que cuanto mayor sea dicha relación, mayor será la conectividad entre los átomos de silicio. Análogamente, por tanto, cuando la relación  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  es elevada en estos sistemas, el grado de polimerización del activador también lo es. En nuestro caso, cuando se añadieron 15 g de residuo vítreo en 100 mL de NaOH 10 M, la sílice disuelta se presentaba en forma monomérica (Puertas and Torres-Carrasco, 2014; Puertas et al., 2014; Torres-Carrasco et al., 2014), pero a medida que el contenido de vidrio es mayor, la solución puede saturarse, dificultando así la solubilización completa del vidrio. Además, el valor de pH de la disolución con 25 g de

residuo vítreo decreció significativamente ( $\text{pH} = 12.9$ ), siendo uno de los factores más importantes en dicho comportamiento mecánico.



**Fig. 7.1-2** Distribución de los tamaños de poro en las pastas de ceniza activadas alcalinamente con las disoluciones NaOH 8M (AAFA N8), NaOH 10M + 15% WG (AAFA WG) y NaOH 10M + 15g de residuo vítreo (AAFA N10-15)

La porosimetría de intrusión de mercurio nos da una información con la que poder interpretar el comportamiento mecánico obtenido en las pastas. Como se puede ver en la **Fig. 7.1-2**, la evolución de la porosidad total con el tiempo de curado cambia ligeramente ya que la reacción de geopolimerización se produce y acelera con el tratamiento térmico aplicado durante las primeras 20 horas a 85°C. Durante este proceso se genera la mayor cantidad de productos de reacción, y con el tiempo lo que se produce es una redistribución de dichos productos generando estructuras más cohesivas. En estos sistemas en donde tenemos que la totalidad del material conglomerante es ceniza volante, la

activación alcalina de las partículas de las cenizas y la producción de sus propios productos de reacción, mantiene la porosidad del material prácticamente inalterada con la edad de endurecimiento (Zeng et al., 2010). Las pastas que presentan una porosidad total menor son las activadas con la disolución de NaOH 10 M + 15% WG (AAFA WG). Los resultados muestran que las pastas de cenizas con NaOH 8 M (AAFA N8) son las que presentan las mayores porosidades totales a primeras edades de curado, oscilando entre un 23-26% del volumen. En las dos pastas preparadas con activadores que contienen silicio en su composición se observa una ligera disminución en esa porosidad total, pasando a valores entre el 22-25% tanto para NaOH 10 M + 15% WG (AAFA WG) y con NaOH 10 M + residuo vítreo (AAFA N10-15). Al analizar la distribución del tamaño de los poros, vemos un efecto similar, con una mayor proporción de poros pequeños (entre 0.1-1  $\mu\text{m}$ ) en todas las pastas preparadas. Estos resultados de porosidad total y distribución de tamaño de poros son coherentes con el comportamiento mecánico a compresión descrito anteriormente (ver Fig. 7.1-1).

### 7.1.3 Caracterización mineralógica y microestructural de los productos de reacción

---

El estudio mineralógico y microestructural realizado sobre las diferentes pastas de geopolímeros preparadas tiene como objeto último explicar y conocer el comportamiento mecánico observado y descrito anteriormente; y si la utilización de un activador procedente de la disolución parcial de un residuo vítreo afecta a la naturaleza de los principales productos de reacción. Este estudio se ha realizado sobre las pastas de ceniza activada alcalinamente tras 7

días de curado, preparadas con las disoluciones de NaOH 8 M (AAFA N8), NaOH 10 M + 15% WG (AAFA WG) y con la disolución de NaOH 10 M + 15 g de residuo vítreo (AAFA N10-15). Se seleccionó esta última ya que era la composición con residuo vítreo que mejores resultados mecánicos proporcionó.

### 7.1.3.1 Caracterización mineralógica por difracción de Rayos X

Los productos de reacción se caracterizaron mineralógicamente mediante DRX para identificar los compuestos cristalinos existentes en el sistema. En la **Fig. 7.1-3** se presentan los difractogramas de rayos X de las pastas activadas con las diferentes disoluciones activadoras a la edad de 7 días de hidratación, incluyendo el difractograma de la ceniza original. Se observa en todos los casos que el difractograma de la ceniza volante anhidra, cuando ésta se activa con las diferentes disoluciones alcalinas, se modifica de forma perceptible: el halo atribuido a la fase vítrea de la ceniza original se desplaza ligeramente hacia valores mayores de  $2\theta$  ( $2\theta = 25-40^\circ$ ). Esta modificación es indicativa de la formación de un gel de aluminosilicato alcalino (gel N-A-S-H), producto principal de reacción. Las fases minoritarias cristalinas (cuarzo, mullita y magnetita), detectadas en el material inicial, permanecen aparentemente inalteradas (Criado, 2007).

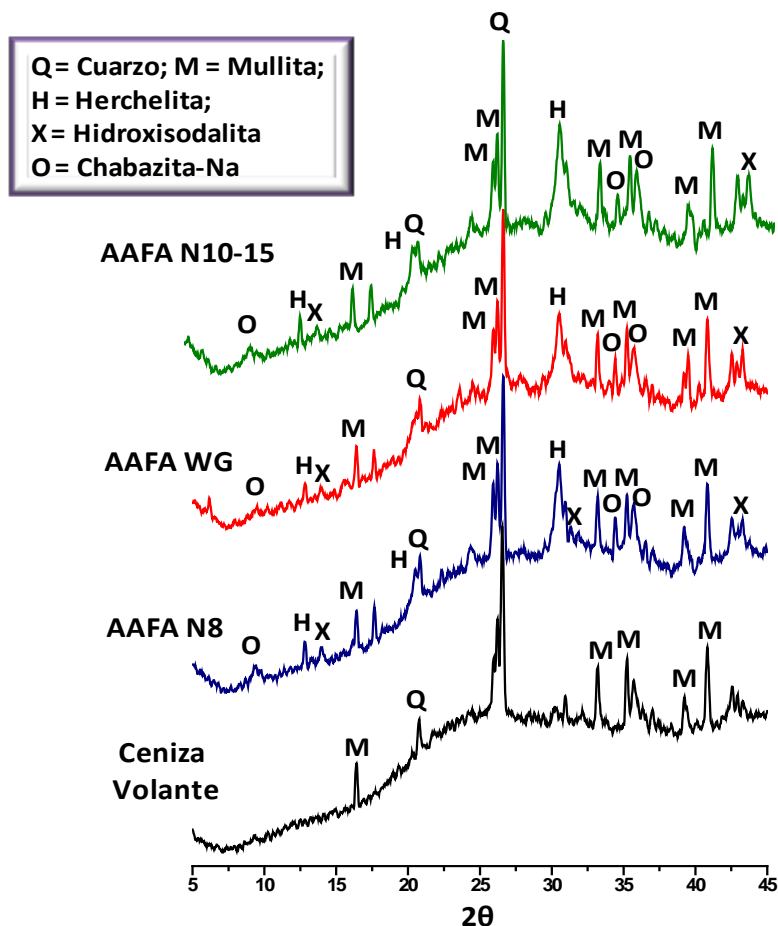


Fig. 7.1-3 Difractogramas de rayos X de la ceniza volante anhidra y de las pastas de ceniza activadas con los diferentes activadores (AAFA N8, AAFA WG y AAFA N10-15)

Tras la activación alcalina también aparecen otras nuevas fases cristalinas de naturaleza zeolítica. El tipo de zeolita que cristaliza depende de las distintas disoluciones activadoras con las que se mezcla la ceniza. En el difractograma del geopolimero formado por la activación de la ceniza volante con la disolución de NaOH 8M se detectan especies zeolíticas tales como la sodalita hidratada ( $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{OH}$ , JCPDS 11-0401) con una relación Si/Al = 1 (Breck, 1973) y la chabacita-Na ( $\text{NaAlSi}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , JCPDS 19-1178) con relación

Si/Al = 2 (Breck, 1973). Cuando se activa con WG también se observa la presencia de las mismas especies zeolíticas. Un incremento de la cantidad de sílice en el medio (disolución NaOH 10 M + 15% WG) favorece una pronta cristalización de Chabacita-Na. Cuando la sílice procede de la disolución del residuo vítreo (15 g en 100 mL de NaOH 10 M), el difractograma presenta un comportamiento muy similar a cuando la disolución era WG, pudiéndose apreciar que existe una cantidad importante formada de Chabacita-Na. No obstante, independientemente del tipo de activador empleado en la activación de las cenizas volantes, el comportamiento mineralógico a través de DRX en los tres sistemas es un comportamiento muy similar.

### 7.1.3.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

En la **Fig. 7.1-8** se muestran los espectros FTIR de las pastas obtenidas tras la activación de la ceniza con las tres disoluciones activadoras y tras 7 días de curado. Estos materiales están formados por ceniza que aún no ha reaccionado y por los productos de reacción (gel aluminosilicato sódico como producto mayoritario y zeolitas cristalinas como fases minoritarias). Todos estos productos están constituidos básicamente por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$ .

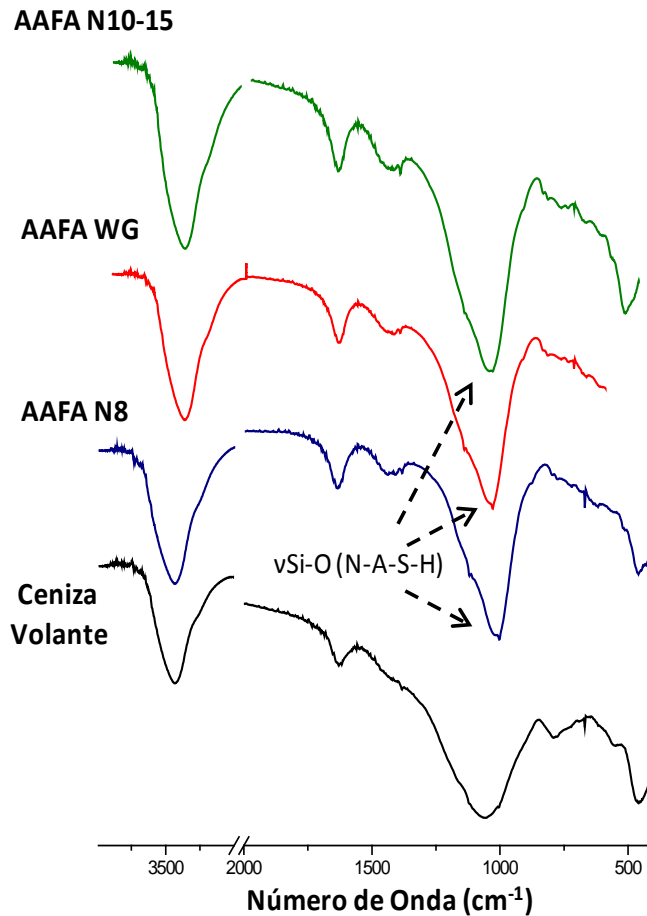
El análisis de estos espectros muestra que las bandas más características que se aprecian en los mismos son: una banda principal en torno a  $1000 \text{ cm}^{-1}$  asociada a las vibraciones asimétricas generadas por los enlaces T-O-T (donde T es Si o Al). En todos los sistemas, independientemente del tipo de activador empleado, esta banda que originalmente aparecía alrededor de  $1060 \text{ cm}^{-1}$  en la ceniza original se agudiza y se desplaza hacia frecuencias más bajas cuando es activada con las diferentes disoluciones:  $1010 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1003 \text{ cm}^{-1}$  y  $1004 \text{ cm}^{-1}$  (enlaces T-O-

T). Estos desplazamientos son indicativos del nuevo producto de reacción que se origina tras la activación de la ceniza con el activador alcalino, principalmente uno, el gel aluminosilicato N-A-S-H (Fernández-Jiménez and Palomo, 2005b). La posición exacta de esta banda depende de la relación Si/Al del producto formado (Fernández-Jiménez and Palomo, 2005b). El cambio hacia frecuencias más bajas es debido al aumento del contenido del aluminio tetraédrico (Fernández-Jiménez and Palomo, 2005b). Con la sustitución de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ , el ángulo T-O-T se hace más agudo, provocando un cambio en la señal a frecuencias más bajas debido al enlace más débil y al hecho de que el enlace Al-O es más largo que el enlace Si-O. Este cambio en las bandas se observó de una forma más intensa en las pastas activadas con NaOH 10 M + 15% WG y NaOH 10 M + 15 g de residuo vítreo en comparación con las pastas de ceniza activadas con NaOH 8 M. Eso significa que el contenido de silicio es mayor en los productos de reacción en los dos primeros que en el segundo (Fernández-Jiménez and Palomo, 2005b; Mozgawa et al., 1999; Sitarz et al., 2000).

**Tabla 7.1-3** Bandas de vibración de los espectros de infrarrojo de las cenizas activadas con los diferentes activadores alcalinos

AAFA N8	AAFA WG	AAFA N10-15	Asignación
3435 $\text{cm}^{-1}$	3435 $\text{cm}^{-1}$	3435 $\text{cm}^{-1}$	$V_1$ Tensión simétrica del $\text{H}_2\text{O}$
1638 $\text{cm}^{-1}$	1637 $\text{cm}^{-1}$	1640 $\text{cm}^{-1}$	$V_2$ Deformación $\text{H}_2\text{O}$
1439 $\text{cm}^{-1}$	1430 $\text{cm}^{-1}$	1431 $\text{cm}^{-1}$	$V_1$ , Tensión asimétrica $\text{CO}_3^{2-}$
1010 $\text{cm}^{-1}$	1003 $\text{cm}^{-1}$	1004 $\text{cm}^{-1}$	Tensión asimétrica de los enlaces T-O
668 $\text{cm}^{-1}$	669 $\text{cm}^{-1}$	669 $\text{cm}^{-1}$	Tensión simétrica de los enlaces T-O
458 $\text{cm}^{-1}$	459 $\text{cm}^{-1}$	459 $\text{cm}^{-1}$	Deformación de los enlaces O-Si-O





**Fig. 7.1-4** Espectros de FTIR de la ceniza anhidra y las pastas de ceniza activadas con las diferentes disoluciones (AAFA N8, AAFA WG y AAFA N10-15) a los 7 días de curado

El resto de las bandas características del gel N-A-S-H que aparecen entre 800 y 500  $\text{cm}^{-1}$  se asocian con las vibraciones generadas por los tetraedros formados (Si-O-Al, Si-O-Si) (ver **Tabla 7.1-3**). También aparecen una serie de bandas atribuidas a la presencia de carbonatos que se identifican mediante la banda ancha que aparece en torno a 1430  $\text{cm}^{-1}$ , y que es atribuida a las vibraciones de tensión asimétrica ( $\text{V}_3 \text{O-C-O}$ ).

### 7.1.3.3 Estudio microestructural y composicional del gel N-A-S-H (BSEM/EDX y SEM)

---

El análisis elemental de los productos de reacción de todos los sistemas obtenidos se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de electrones retrodispersados (BSEM). Para ello se seleccionaron un conjunto de muestras correspondientes a la edad de 7 días. En la **Tabla 7.1-3** se detallan las relaciones Si/Al y Na/Al del gel aluminosilicato sódico (gel N-A-S-H) de los distintos sistemas obtenidos a través de esta técnica microscópica. El número de adquisiciones tomadas para realizar el análisis elemental de cada una de las muestras fue de 20.

La composición química elemental del gel de aluminosilicato se basa principalmente en un contenido mayoritario de silicio, aluminio y sodio y en pequeños porcentajes de calcio, magnesio, hierro y potasio. Con esta técnica se intenta estudiar los principales elementos que constituyen el gel, en donde además se puede observar que la composición del gel experimenta variaciones en función de la sílice soluble del medio.

Todo parece indicar que un incremento del contenido de sílice en la disolución activadora se traduce en una mayor relación Si/Al de gel N-A-S-H (ver **Tabla 7.1-3** y **Fig. 7.1-4**). La relación Si/Al del gel formado en el sistema NaOH 8M (AAFA N8) es ligeramente menor a la relación Si/Al cuando se emplea como activador NaOH 10M con un 15% de waterglass (AAFA WG); y la disolución activadora a partir del residuo vítreo (AAFA N10-15). Además, se observa que cuando el activador contiene Si, disminuye en el medio el Al y el Na pudiéndose observar también como la relación Si/Al del gel en la disolución de NaOH 10M + 15% WG y en el gel activado con NaOH 10 M con 15 g de residuo vítreo son

idénticas (esto también ha sido corroborado mediante la sílice y alúmina disuelta tras el ataque del gel formado con HCl 1:20, ver apartado 7.1.4). Una vez más, podemos decir que el residuo vítreo tratado en medio alcalino se comporta de una forma similar a cuando se utiliza waterglass, por lo que se podría plantear una sustitución del silicato sódico comercial.

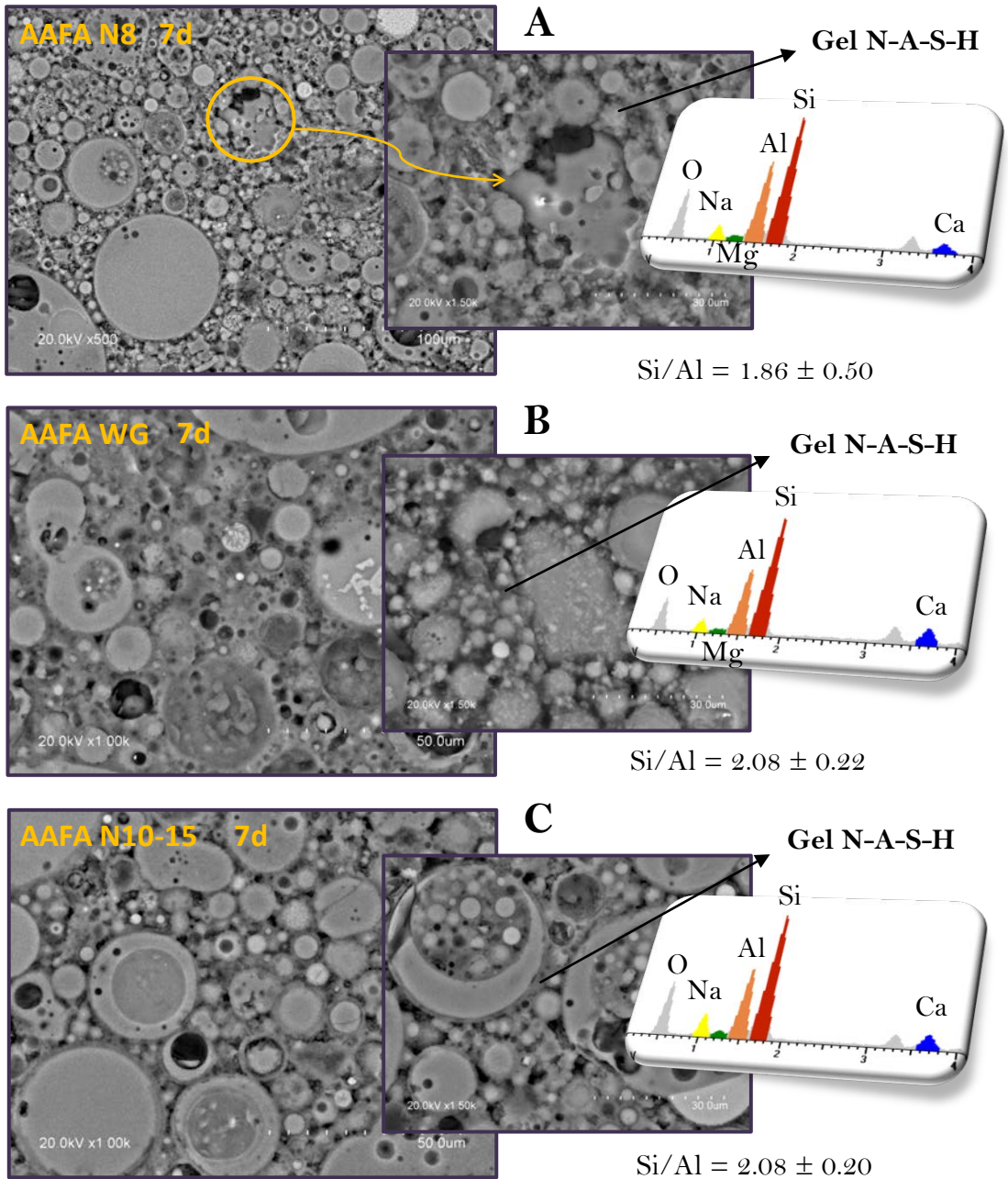
**Tabla 7.1-4** Composición química del gel aluminosilicato sódico mediante BSEM/EDX obtenida tras la activación de la ceniza con las diferentes disoluciones a la edad de 7 días

7 días	Si	Al	Na	Si/Al	Na/Al
<b>AAFA N8</b>	18.74 ± 1.40	10.64 ± 2.40	5.90 ± 1.97	1.86 ± 0.50	0.61 ± 0.32
<b>AAFA WG</b>	19.79 ± 0.92	9.62 ± 1.08	7.30 ± 2.30	2.08 ± 0.22	0.78 ± 0.30
<b>AAFA N10-15</b>	19.61 ± 0.50	9.53 ± 0.96	7.79 ± 1.85	2.08 ± 0.20	0.84 ± 0.27

El estudio microestructural realizado por SEM nos permite conocer el proceso de formación de los geopolímeros y como este se ve afectado según la naturaleza de la disolución activadora. Durante las primeras etapas de reacción, la disolución alcalina disuelve parte del caparazón exterior de las esferas de ceniza, exponiendo a las partículas pequeñas (que se encuentran en el interior de las cenizas grandes) al ataque alcalino. La reacción en estos momentos está gobernada por un mecanismo de disolución. Junto a esas esferas sin reaccionar, existe un gel, recién formado, de aluminosilicatos amorfo (N-A-S-H), principal producto de reacción.

Cuando el activador alcalino es la disolución de NaOH 8M (AAFA N8) se puede observar un número elevado de poros y un conjunto de esferas huecas (**Fig. 7.1-5**). Sin embargo, en este caso, el producto de reacción se desprende de las esferas individuales formando una masa sólida heterogéneamente

distribuida en contacto con partículas que no han reaccionado. También es interesante observar como algunas esferas de ceniza están parcialmente recubiertas por productos de reacción, lo cual sugiere que la precipitación de los productos de reacción puede formar, con el paso del tiempo, una película sobre partículas sin reaccionar que dificultaría su posterior activación (Palomo et al., 2004b).



**Fig. 7.1-5** Imágenes BSEM/EDX de las pastas de ceniza activadas: A) AAFA N8 ; B) AAFA WG y C) AAFA N10-15 a los 7 días de curado

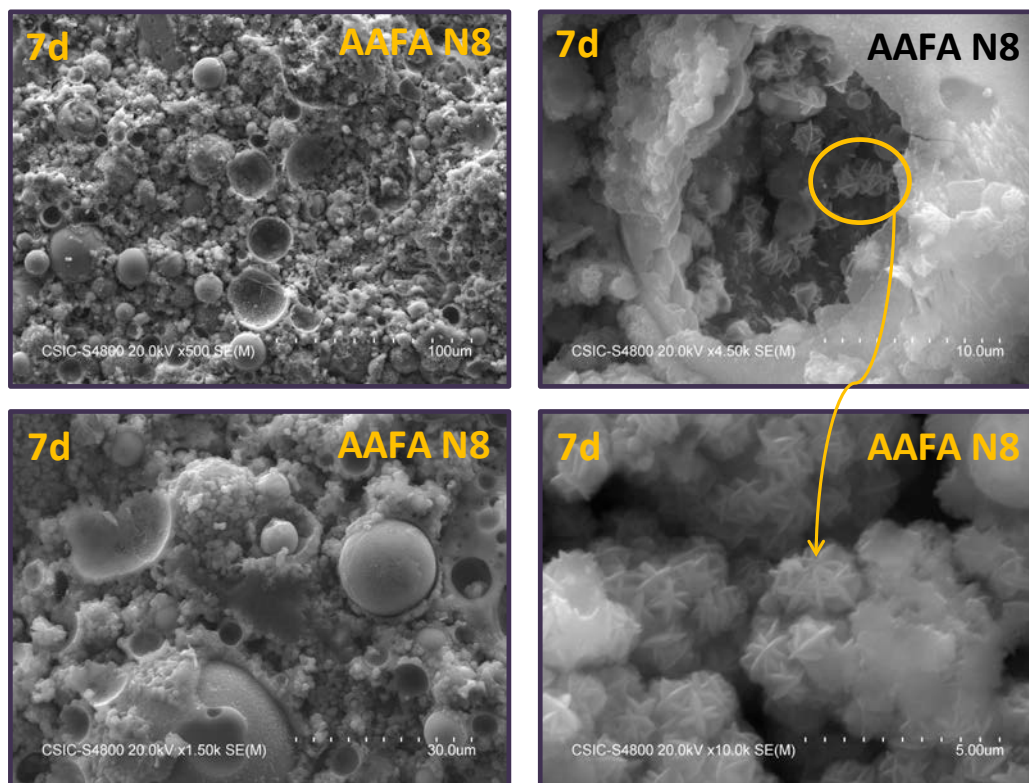
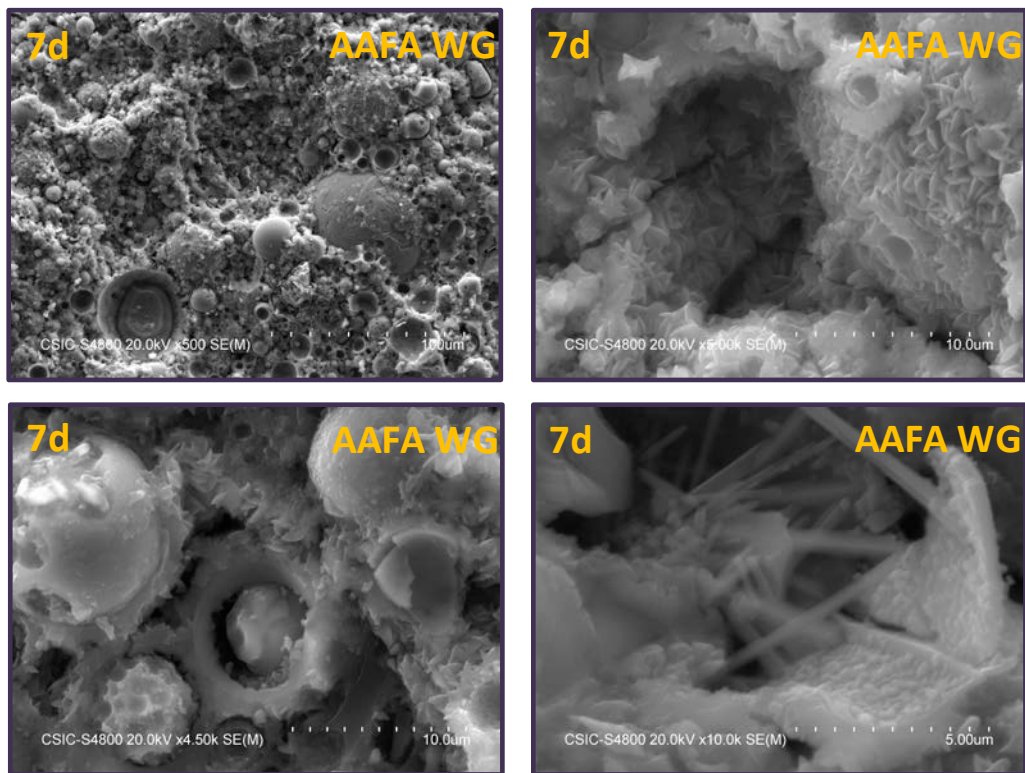


Fig. 7.1-6 Microestructura de las pastas de ceniza volante activada con la disolución NaOH 8M (AAFA N8) tras los 7 días de curado

Junto al gel de aluminosilicato sódico se observa también la presencia de depósitos cristalinos en el interior de aquellas partículas de ceniza que no han reaccionado completamente, o en los poros dejados por éstas al reaccionar, que se corresponden con las zeolitas detectadas por DRX. En la Fig. 7.1-5 se presentan estas fases minoritarias, como es el caso de una zeolita del tipo de la Chabazita-Na. La morfología de este tipo de zeolita consiste en una serie de maclas, que se unen formando una especie de ovillo de lana.

En las pastas de ceniza activadas con la disolución de waterglass (AAFA WG) se observa nuevamente que en los huecos de las partículas de ceniza que no ha

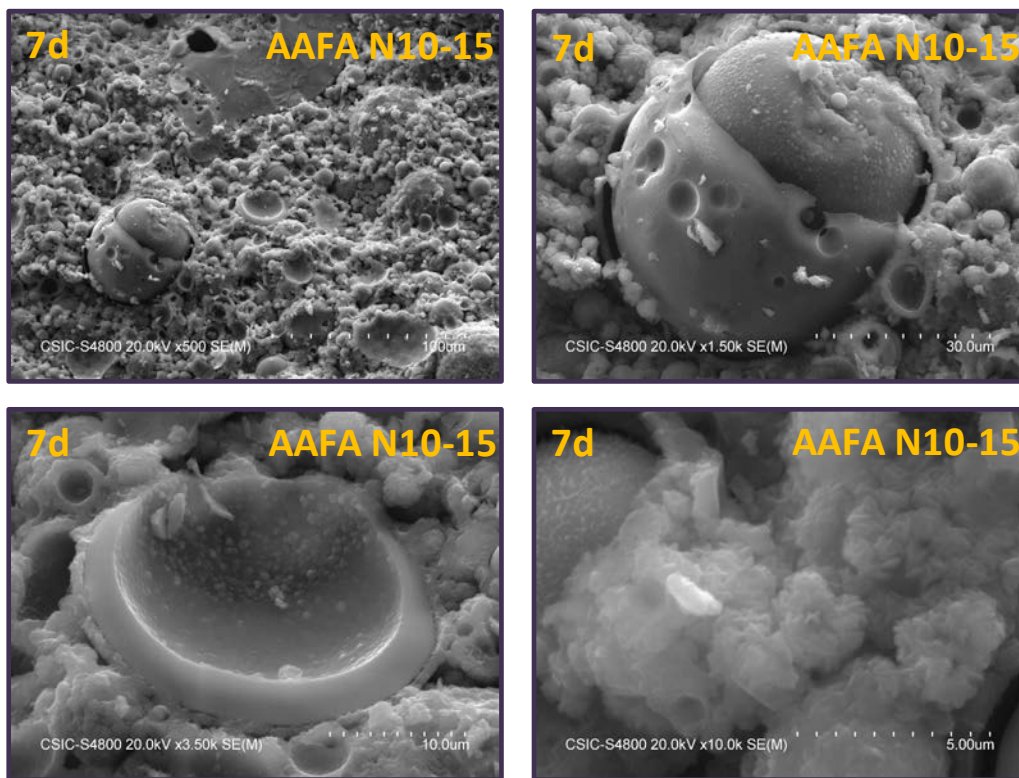
reaccionado completamente o en los poros dejados por éstas al reaccionar, cristalizan zeolitas del tipo Chabazita-Na (ver Fig. 7.1-6). En la micrografía se presentan imágenes de estas zeolitas (fases minoritarias) que son idénticas a las formadas en el sistema AAFA N8. Sin embargo, se debe enfatizar que las zeolitas ahora tienen un contenido en silicio superior al del sistema anterior y su cristalización es más perfecta.



**Fig. 7.1-7** Microestructura de las pastas de ceniza volante activada con la disolución NaOH 10M + 15% WG (AAFA WG) tras los 7 días de curado

Por último, cuando las cenizas fueron activadas con la disolución de NaOH 10M-15 g de residuo vítreo (AAFA N10-15) presentaba una morfología similar

a cuando se activó con la disolución de NaOH 8M, pudiéndose observar la formación de la Chabazita-Na como principal zeolita (**Fig. 7.1-7**). Sin embargo, mediante el análisis químico elemental del gel aluminosilicato sódico se pudo comprobar la existencia de un ratio Si/Al muy similar a cuando la disolución empleada fue la de waterglass (**Fig. 7.1-4, Tabla 7.1-3**), por lo que esto nos pone de manifiesto que la sílice soluble procedente del residuo vítreo forma parte de la composición del gel, provocando así un incremento en la formación de zeolitas y por consiguiente, un aumento en los valores resistentes.



**Fig. 7.1-8** Microestructura de las pastas de ceniza volante activada con la disolución NaOH 10M + 15 g de vidrio (AAFA N10-15) tras los 7 días de curado



#### 7.1.3.4 Resonancia magnética nuclear (NMR): $^{29}\text{Si}$ y $^{27}\text{Al}$ MAS NMR

En la **Fig. 7.1-9** se presenta el espectro del  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR de la ceniza volante sin reaccionar. Dicho espectro se caracteriza por poseer un perfil muy ancho y poco definido indicativo de la distribución heterogénea de los átomos de silicio en este tipo de material. La deconvolución de este espectro revela la presencia de nueve señales fundamentales (ver **Tabla 7.1-4**). Los picos detectados  $\approx -78.59, -83.77, -94.82, -99.72, -104.38$  y  $-108.90$  ppm (con un error de  $\pm 1$  ppm) se asocian mayoritariamente a la fase vítrea que forma parte del material (Fernández-Jiménez and Palomo, 2003; Fernández-Jiménez et al., 2006a). Mientras que el pico en  $-89.21$  ppm se asigna mayoritariamente a unidades de silicio  $\text{Q}^3(3\text{Al})$  de la mullita presente en la ceniza volante (Gomes and François, 2000). Finalmente, los picos que aparecen a valores mayores de  $-113.39$  y  $-118.67$  ppm se atribuyen mayoritariamente a la presencia de diferentes formas cristalinas de la sílice (señales  $\text{Q}^4(0\text{Al})$ ) (Engelhardt and Michel, 1987).

Los espectros de  $^{29}\text{Si}$  NMR MAS de la ceniza volante activada con las diferentes disoluciones alcalinas a los 7 días se muestra en la **Fig. 7.1-10**. Los cambios detectados en este espectro muestran una transformación química que tiene lugar durante la activación alcalina de la ceniza original. Las señales experimentales fueron deconvolucionadas utilizando las referencias existentes en estudios previos (Engelhardt and Michel, 1987; Fernández-Jiménez et al., 2006b; Klinowski, 1984; Palomo et al., 2004a). En el presente análisis se asumió una anchura de banda constante en todas las componentes (5.20).

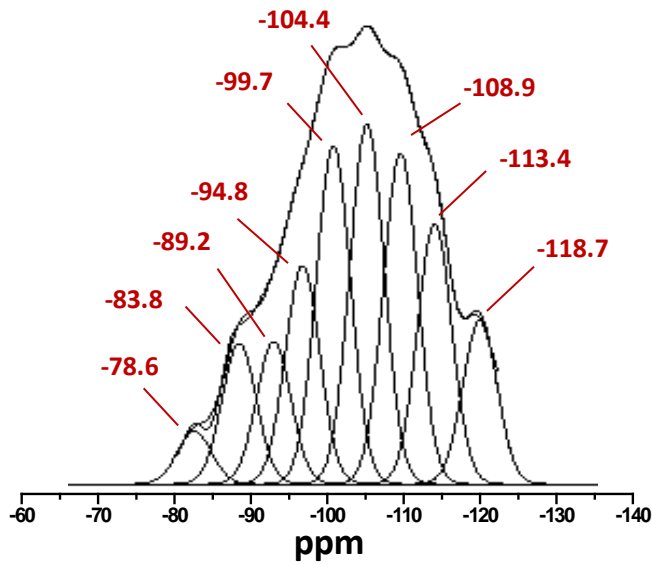


Fig. 7.1-9 Espectro de resonancia magnética nuclear  $^{29}\text{Si}$  de la ceniza anhidra

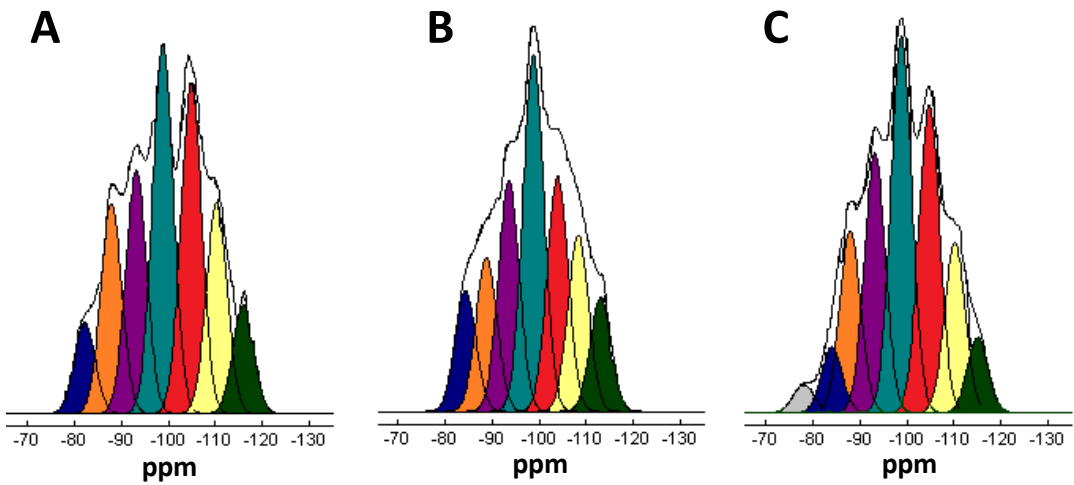


Fig. 7.1-10 Espectros de resonancia magnética nuclear ( $^{29}\text{Si}$  NMR MAS) de las pastas de ceniza a los 7 días de activación: A) AAFA N8; B) AAFA WG y C) AAFA N10-15

Tras siete días de reacción, los espectros de  $^{29}\text{Si}$  de RMN obtenidos para las pastas activadas con las distintas disoluciones activadoras empleadas en este estudio, presentan picos en torno a -84, -88, -93, -104 y -108 ppm (con un error de  $\pm 1$  ppm). La señal que aparece en -84 ppm se asigna a unidades  $\text{Q}^4(4\text{Al})$  del tipo de la hidroxisodalita, detectado por DRX (ver **Fig. 7.1-3**), manteniéndose prácticamente constante en todos los sistemas el área de dicha señal. Las señales que aparecen en torno a -88, -93, -99, -104 y -108 ppm fueron asociadas a tetraedros de silicio rodeados, respectivamente, por  $\text{Al}_4$ ,  $\text{SiAl}_3$ ,  $\text{Si}_2\text{Al}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{Al}_1$  y  $\text{Si}_4$ , todas ellas con una estructura tipo chabazita sódica. La señal que aparece en torno a -108 ppm se asocia con unidades  $\text{Q}^4(0\text{Al})$  tales como sílice muy polimerizada del tipo cuarzo (-108/-108 ppm) o cristobalita (-113/-114 ppm) (Engelhardt and Michel, 1987). Si comparamos los resultados obtenidos cuando empleamos la disolución NaOH 8M y la disolución NaOH 10M + 15% WG, al activar la ceniza volante, podemos observar una similitud en los espectros de  $^{29}\text{Si}$  NMR MAS, donde la señal más intensa ( $\approx -98$  ppm) está mucho más definida cuando la disolución empleada es WG, por lo que una pequeña adición de sílice soluble en forma monomérica (Criado et al., 2008; Puertas and Torres-Carrasco, 2014; Torres-Carrasco et al., 2014) provoca que los productos de reacción sean distintos. Algo parecido ocurre cuando la disolución empleada es NaOH 10 M + 15 g de residuo vítreo, en donde el silicio procedente tras el proceso de disolución de 6 horas a elevada temperatura ( $80 \pm 2^\circ\text{C}$ ) hace que se encuentre en forma monomérica (Puertas and Torres-Carrasco, 2014; Torres-Carrasco et al., 2014) y pueda reaccionar de una forma muy similar a cuando teníamos en el medio la disolución de NaOH 10M + 15% WG, pudiéndose explicar así los resultados obtenidos a compresión (ver **Fig. 7.1-1**).

**Tabla 7.1-5** Resultados de las deconvoluciones de los espectros de  $^{29}\text{Si}$  NMR MAS de las pastas de ceniza activadas con los diferentes activadores a los 7 días

Muestra		Grupo residual silanol			Gel aluminosilicato				$Q_x^{4b}$	Ref. zeolita <sup>c</sup>	$(\text{Si}/\text{Al})^d_{\text{NMR}}$
		$Q^1$	Si(4Al)	Si(4Al)	Si(3Al)	Si(2Al)	Si(1Al)	Si(0Al)			
AAFA N8	$\delta$ (ppm)	-	-83.14	-88.1	-93.12	-98.81 <sup>a</sup>	-104.86	-110.29	-115.98		
	Anchura	-	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.02	5.20	H, C	1.85
	Integral (%)	-	5.85	13.42	15.58	23.67	21.01	13.5	6.98		
AAFA WG	$\delta$ (ppm)	-	-84.3	-88.77	-93.52	-98.75 <sup>a</sup>	-103.9	-108.29	-113.06		
	Anchura	-	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	H, C	2.04
	Integral (%)	-	8.71	11.1	16.62	25.69	16.95	12.72	8.21		
AAFA N10-15	$\delta$ (ppm)	-77.95	-83.99	-87.88	-93.15	-98.80	-104.72	-110.21	-115.08		
	Anchura	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	5.20	H, C	2.01
	Integral (%)	1.92	4.49	12.42	17.73	25.70	21.00	11.59	5.16		

<sup>a</sup> Pico de máxima intensidad

<sup>b</sup> Sílice polimórfica: Cuarzo (-108 ppm); Coesita (-108, -113.9 ppm); Cristobalita (-108.5); Tridimita (-109 to -114 ppm)

<sup>c</sup> H = Hydroxysodalita; C = Chabizita-Na

<sup>d</sup> Calculado a partir de la ecuación de Engelhardt (Engelhardt and Michel, 1987)

Al hacer una comparación de los espectros de  $^{29}\text{Si}$  NMR MAS de todas las pastas resultantes tras la activación de las cenizas con las diferentes disoluciones empleadas nos revela que el producto final formado y por tanto, el más estable termodinámicamente es similar en todos los casos, siendo la cinética de la formación de este compuesto la que varía en función de la naturaleza del activador. En todos los casos, los espectros pueden ser atribuidos a la formación de un gel silicoaluminato (gel N-A-S-H) con un alto contenido en silicio. Estos espectros tras 7 días de reacción están formados por cinco componentes principales asociadas con la presencia de silicio rodeado por ninguno, uno, dos, tres o cuatro tetraedros de aluminio en el gel silicoaluminato, cuyas señales aparecen alrededor de -110, -104, -98, -93 y -88 ppm respectivamente. Sin embargo, en la pasta AAFA N10-15 aparece una señal en torno a -77.95 ppm que no aparece en los otros sistemas, y es debido a la presencia de unidades  $Q^1$  (dímeros) procedentes del activador con el residuo vítreo. En los sistemas AAFA WG y AAFA N10-15 es de esperar que la presencia del silicio soluble en el medio, que proviene del activador, afecte al proceso de disolución inicial de la ceniza así como a la naturaleza de las especies inicialmente formadas. Cuando el Al es liberado reacciona con los iones de silicio existentes en la solución y forma compuestos cuyos ratios Si/Al son mayores a 1. Los ratios Si/Al fueron determinados mediante la ecuación de Engelhardt (Engelhardt and Michel, 1987) y asumiendo las restricciones de la regla de Loowenstein. Dicha ecuación se define como (Eq. 7.1-1):

Eq. 7.1-1

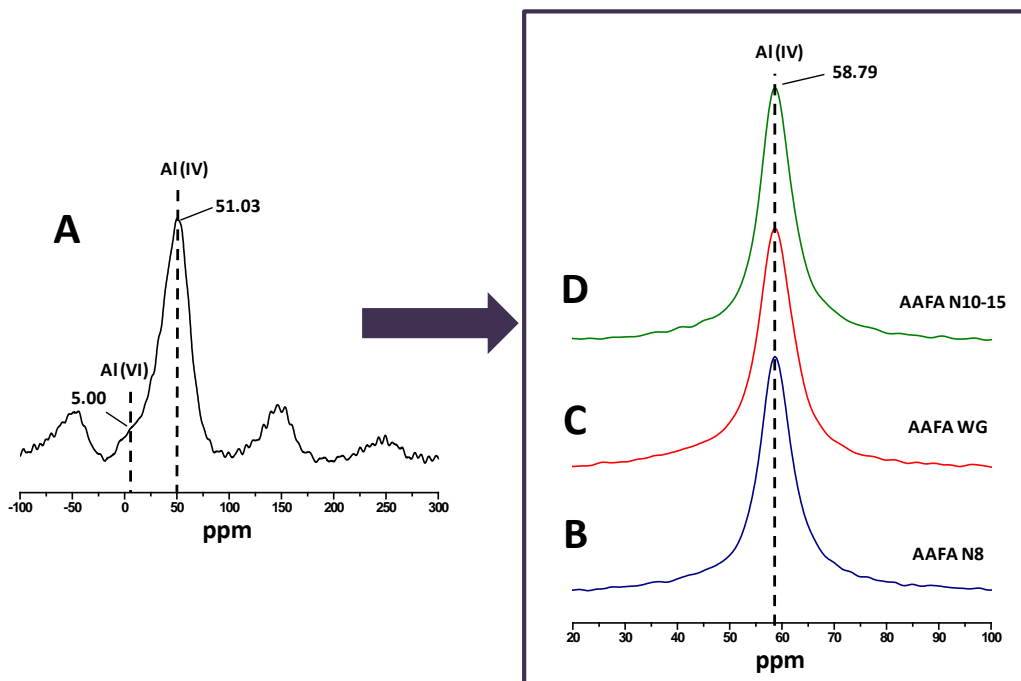
$$(\text{Si}/\text{Al})_{\text{NMR}} = \frac{\sum_n \text{In}(\text{Si}n\text{Al})}{0.25 \sum_n n \text{In}(\text{Si}n\text{Al})} \quad n = 0, 1, 2, 3 \text{ y } 4$$

donde  $\text{In}(\text{Si}n\text{Al})$  representa la intensidad de la componente asociada a un silicio rodeado por  $n\text{Al}$  y  $(4-n)\text{Si}$ . Como se muestra en la **Tabla 7.1-4**, los ratios Si/Al

obtenidos mediante la ecuación de Engelhardt en los sistemas AAFA WG y AAFA N10-15 son muy similares, confirmando que la naturaleza de la disolución activadora juega un papel muy importante en la contribución de sílice soluble en el medio, de una forma análoga en ambos casos, ya que si lo comparamos con la disolución de NaOH 8M, el ratio obtenido mediante resonancia magnética nuclear es ligeramente inferior.

El espectro de  $^{27}\text{Al}$  NMR MAS de la ceniza original (ver **Fig. 7.1-11-A**) consta de dos componentes, una centrada a +51.03 ppm, asociada con aluminios tetraédricos ( $\text{Al}_\text{T}$ ), otra señal menos definida a +5.00 ppm asociada a aluminios octaédricos ( $\text{Al}_\text{O}$ ). La componente octaédrica se asocia al aluminio octaédrico de la mullita que forma parte de la ceniza original (Engelhardt and Michel, 1987).

326



**Fig. 7.1-11** Espectros de  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR de la ceniza anhidra (A) y las pastas de ceniza activada con las disoluciones NaOH 8M (AAFA N8), NaOH 10 M +15% WG (AAFA WG) y con NaOH 10M + 15 g de residuo vítreo (AAFA N10-15)

Tras la activación alcalina (ver **Fig. 7.1-11**), la señal correspondiente al aluminio tetraédrico que inicialmente estaba en torno a los +51 ppm se desplaza hacia valores de +58/+59 ppm en todos los sistemas, indicativo de que el aluminio siempre permanece en una coordinación tetraédrica. Esta componente se atribuye a un aluminio rodeado por cuatro tetraedros de silicio, siendo característico del precursor zeolítico (entornos  $Al_q^4(4Si)$ ) (Fernández-Jiménez et al., 2006b). Es importante destacar que el comportamiento es el mismo en todos los casos independientemente del tipo de disolución empleada. En cuanto a la señal octaédrica que inicialmente estaba presente en el espectro de la ceniza anhidra, al hidratarse para formar las diferentes pastas activadas, dicha señal tiende a desaparecer posiblemente por la elevada intensidad de la señal del aluminio tetraédrico (por efecto de dilución) o tal vez porque la mullita sufre ataques parciales debido a las condiciones tan agresivas de concentraciones en las que se está trabajando (Criado, 2007; Fernández-Jiménez et al., 2006b).

#### 7.1.4 Determinación del grado de reacción: HCl 1:20

Con el objeto de seguir profundizando en todo lo observado hasta el momento, se procedió a cuantificar el grado de reacción y el ratio  $SiO_2/Al_2O_3$  de los productos de reacción generados en cada sistema cementante mediante la metodología descrita en el Capítulo 3. Esta cuantificación del grado de reacción y la determinación del ratio  $SiO_2/Al_2O_3$  de los productos generados durante el proceso de activación alcalina permitirá comprobar si, conociendo el porcentaje de fase reactiva y el ratio  $SiO_2/Al_2O_3$  reactivo de la ceniza volante de partida, se pueden ver y relacionar las propiedades finales de los cementos alcalinos obtenidos a partir del proceso de activación.

**Tabla 7.1-6** Grados de reacción, porcentaje de sílice y alúmina disuelta tras el ataque selectivo de los sistemas activados alcalinamente con HCl 1:20. Módulo  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de los productos de reacción

Grado de reacción		Composición de los productos de reacción (% peso)			
Muestra	%	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
<b>AAFA N8</b>	28.8	26.60	15.10	41.7	1.76
<b>AAFA WG</b>	31.6	42.77	20.53	63.3	2.08
<b>AAFA N10-15</b>	34.1	29.00	15.28	44.28	1.89

En la **Tabla 7.1-6** se muestra el grado de reacción obtenido en cada sistema de ceniza activada alcalinamente. Cuando la disolución empleada fue NaOH 10 M + 15g de vidrio es donde se obtuvo un grado de reacción más elevado (34.1%), por lo que esto nos hace correlacionar y explicar los resultados resistentes obtenidos (ver **Fig. 7.1-1**), siendo los valores a compresión para AAFA N10-15 a la edad de 7 días de curado ligeramente superiores al sistema AAFA WG (con un grado de reacción del 31.6%). Por otro lado, un aumento en el ratio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de los productos de reacción también nos justificaría el aumento de la resistencia a compresión. Sin embargo, se tiene que tener en cuenta que en la disolución de waterglass, el módulo  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  era ligeramente superior a cuando la disolución empleada fue NaOH 10M + 15 g de residuo vítreo (ver **Tabla 7.1-2**), provocando que el ratio  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  para el sistema AAFA WG sea superior debido al mayor contenido de sílice disuelta en forma monomérica en la disolución comercial, seguido del sistema AAFA N10-15 y AAFA N8, respectivamente.



## 7.2 Conclusiones parciales

Las principales conclusiones parciales que podemos extraer del Capítulo 7 son las siguientes:

1. El comportamiento mecánico y la porosidad total de las pastas de cenizas activadas alcalinamente presentaron unos resultados típicos y característicos cuando se emplearon cada uno de los activadores. El uso de un activador con un contenido adicional de silicio (waterglass o la disolución alternativa con el residuo vítreo), proporcionaron unos resultados resistentes más elevados, así como una porosidad total ligeramente inferior a cuando la ceniza se activó con la disolución de NaOH 8M.
2. El producto de reacción principal en la activación alcalina de las cenizas volantes es un polímero amorfo, un gel aluminosilicato (N-A-S-H) cuya composición química y microestructural varía dependiendo de la naturaleza del activador empleado. Este factor juega un papel importante en la cinética, la estructura y composición del gel formado inicialmente. El uso de las disoluciones NaOH 10 M + 15% WG y NaOH 10 M + 15g de residuo vítreo tiene un impacto sustancial en la composición de los productos de reacción, muy similares en ambos casos.
3. Los análisis micro y nanoestructurales realizados en este estudio nos han ayudado a la comprensión de los diferentes geles formados en estos sistemas. La espectroscopía de infrarrojo (FTIR) mostró que a medida que la ceniza volante se activaba, la banda característica de las vibraciones asimétricas T-O se desplazaba hacia frecuencias más bajas,

en particular en los sistemas con una cantidad adicional de silicio en el medio procedente de la disolución comercial de waterglass (AAFA WG) o de la disolución de NaOH 10 M + 15g de residuo vítreo (AAFA N10-15).

4. La resonancia magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$  nos proporcionó información de las diferentes relaciones Si/Al de los geles formados en cada sistema. Estas relaciones Si/Al fueron muy similares en los sistemas AAFA WG y AAFA N10-15 (Si/Al  $\approx$  2.04 y 2.01 respectivamente).
5. La determinación de la sílice y alúmina disuelta tras el ataque selectivo con HCl 1:20 de las pastas de cenizas activadas alcalinamente nos proporcionó información sobre el principal producto de reacción en todos los sistemas. El valor del módulo  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de la pasta AAFA N10-15 resultó intermedio entre las pastas AAFA N8 y AAFA WG. Los grados de reacción a la edad de 7 días nos confirmaron que el sistema AAFA N10-15 fue el que mayor grado de reacción presentó, proporcionando una explicación adicional del mejor rendimiento mecánico-resistente de las pastas de ceniza activada con la disolución alternativa a partir del residuo vítreo.
6. Los estudios microestructurales mediante BSEM/EDX proporcionaron información sobre la morfología y la composición de los geles formados en cada sistema. Se observó una clara distinción entre los geles precipitados en los sistemas con un contenido extra de silicio en el activador (AAFA WG y AAFA N10-15) y el sistema sin silicio (AAFA N8). La composición química del gel N-A-S-H determinada mediante el análisis de diferentes puntos (EDX) reveló que las relaciones Si/Al

fueron mayores y similares entre sí en los sistemas de cenizas activadas con un silicato sódico comercial (AAFA WG) y con el activador alternativo procedente del residuo vítreo (AAFA N10-15). Nuevamente, los resultados de microscopía nos confirman los resultados encontrados mediante  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$  NMR MAS.

7. A partir de las similitudes encontradas en los sistemas AAFA WG y AAFA N10-15 reveladas por el análisis de las propiedades mecánicas, el grado de reacción y la nano y microestructura de las pastas de cenizas activadas alcalinamente, el residuo vítreo puede considerarse como un alternativa a los silicatos sódicos comerciales en la preparación de geopolímeros.

### 7.3 Bibliografía

---

#### B

Breck, D.W., 1973. Zeolite molecular sieves: Structure, chemistry and Uses. New York, USA.

#### C

Criado, 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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Universidad Autónoma de Madrid.

Criado, M., Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., Sobrados, I., Sanz, J., 2008. Effect of the  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ratio on the alkali activation of fly ash. Part II:  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR Survey. Microporous Mesoporous Mater. 109, 525–534.

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 84, 2048–2054.

#### D

Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J.L., Lukey, G.C., Palomo, A., Deventer, J.S.J., 2006. Geopolymer technology: the current state of the art. J. Mater. Sci. 42, 2917–2933.

Duxson, P., Provis, J.L., Luckey, G.C., Mallicoat, S.W., Kriven, W.M., Van Deventer, J.S.J., 2005. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. Colloids surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 269, 47–58.

#### E

Engelhardt, G., Michel, D., 1987. High resolution solid state NMR of silicates, Zeolite. Wiley, London, England.

#### F

Fernández-Jiménez, A., De la Torres, A.G., Palomo, A., Lopez-Olmo, G., Alonso, M.M., Aranda, M.A., 2006a. Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. Part I. Potential ash reactivity. Fuel 85, 625–634.

Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., 2003. Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements. Fuel 82, 2259–2265.

- Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., 2005a. Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator. *Cem. Concr. Res.* 35, 1984–1992.
- Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., 2005b. Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure. *Microporous Mesoporous Mater.* 86, 207–214.
- Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., Sobrados, I., Sanz, J., 2006b. The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. *Microporous Mesoporous Mater.* 91, 111–119.

## G

- Glukhovskiy, V.D., 1994. Ancient, modern and future concretes, in: *First International Conference Alkaline Cements and Concretes*. Kiev, Ukraine, pp. 1–8.
- Gomes, S., François, M., 2000. Characterization of mullite in silicoaluminous fly ash by XRD, TEM, and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR. *Cem. Concr. Res.* 30, 175–181.

## K

- Klinowski, J., 1984. Nuclear magnetic resonance studies of zeolites. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 16, 237–309.
- Kovalchuk, G., Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., 2008. Activación alcalina de cenizas volantes . Relación entre el desarrollo mecánico resistente y la composición química de la ceniza Alkali-activated fly ash . Relationship between mechanical strength gains and initial ash chemistry. *Mater. Construcción* 58, 35–52.
- Kovalchuk, G., Jiménez-Fernández, A., Palomo, A., 2007. Alkali-activated fly ash: effect of thermal curing conditions on mechanical and microstructural development-Part II. *Fuel* 86, 315–322.
- Kovalchuk, G., Yu, G., 2002. Heat resistant gas concrete based on alkaline aluminosilicate binder. *Ukrainian*.
- Krivenko, P.V., Kovalchuk, G., 2002. Fly ash based zeolite cements. *Innovations and developments in concrete materials and construction*, in: *Challenges of Concrete Construction*. Dundee, pp. 123–132.
- Krivenko, P.V., Kovalchuk, G., Yu, G., 2002. Heat-resistant fly ash based geocements, in: *Geopolymer 2002*. Melbourne, Australia.

## M

- McCormick, A.V., Bell, A.T., Radke, C.J., 1987a. Quantitative determination of siliceous species in sodium silicate solutions by  $^{29}\text{Si}$  NMR spectroscopy. *Zeolites* 7, 183–190.
- McCormick, A.V., Bell, A.T., Radke, C.J., 1987b. Multinuclear NMR investigation of the formation of aluminosilicate anions. *J. Phys. Chem.* 93, 1741–1744.

Mozgawa, W., Sitarz, M., Rokita, M., 1999. Spectroscopic studies of different aluminosilicate structures. *J. Mol. Struct.* 511-512, 251-257.

## P

Palomo, A., Alonso, S., Fernández-Jiménez, A., Sobrados, I., Sanz, J., 2004a. Alkaline activation of fly ashes: NMR study of the reaction products. *J. Am. Ceram. Soc.* 87, 1141-1145.

Palomo, A., Fernández-Jiménez, A., Criado, M., 2004b. Geopolimeros: una única base química y diferentes microestructuras. *Mater. Construcción* 54, 275.

Puertas, F., Martínez-Ramírez, S., Alonso, S., Vázquez, T., 2000. Alkali-activated fly ash/slag cement Strength behaviour and hydration products. *Cem. Concr. Res.* 30, 1625-1632.

Puertas, F., Torres-Carrasco, M., 2014. Use of glass waste as an activator in the preparation of alkali-activated slag. Mechanical strength and paste characterisation. *Cem. Concr. Res.* 57, 95-104.

Puertas, F., Torres-Carrasco, M., Alonso, M.M., 2014. Reuse of urban and industrial waste glass as novel activator for alkali-activated slag cement pastes: a case study, in: *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*. pp. 75-110.

## S

Sitarz, M., Handke, M., Mozgawa, W., 2000. Identification of silicoxygen rings in  $\text{SiO}_2$  based on IR spectra. *Spectrochim. Acta Part A* 56, 1819-1823.

## T

Torres-Carrasco, M., Palomo, J.G., Puertas, F., 2014. Sodium silicate solutions from dissolution of glass wastes: Statistical analysis. *Mater. Construcción* 64.

## Z

Zeng, Q., Li, K., Fen-Chong, T., Dangla, P., 2010. Pore structure characterization of cement pastes blended with high-volume fly-ash. *Cem. Concr. Res.* 42, 194-204.

## Capítulo 8

**Durabilidad de hormigones de escoria activados alcalinamente preparados a partir de residuos vítreos como activador alternativo y como árido fino**







*Capítulo 8*

---

*Durabilidad de hormigones de escoria activados  
alcalinamente preparados a partir de residuos  
vítreos como activador alternativo y como árido  
fino*

En este Capítulo 8 se presentan los resultados obtenidos del comportamiento durable de hormigones de escoria activada alcalinamente y preparados en la Universidad de Sherbrooke, Québec (Canadá), durante la estancia de 5 meses (Junio-Noviembre 2013) dentro del marco de la beca FPI. Este grupo de investigación, liderado por el Prof. Arezki Tagnit-Hamou, posee un proyecto de investigación que consiste en pruebas de durabilidad adaptadas a los materiales obtenidos mediante la activación alcalina y forma parte del Comité de la RILEM ("Durability testing of alkali-activated materials-Technical Committee 247-DTA").

El objetivo de este Capítulo 8 es conocer la viabilidad de estos materiales alternativos en la preparación de hormigones, estudiando su comportamiento mecánico y microestructural, para posteriormente tratar de explicar su comportamiento durable frente a diferentes condiciones agresivas: penetración de cloruros, resistividad del hormigón a dicha penetración de cloruros, ciclos

hielo-deshielo y finalmente, el comportamiento frente a la carbonatación en estos sistemas. Además, se empleará el residuo vítreo no sólo como activador, sino también como sustituto parcial del árido fino para evaluar su comportamiento.

## **8.1 Metodología de trabajo**

---

La metodología llevada a cabo en este Capítulo consistió en la preparación de diferentes hormigones para posteriormente determinar sus resistencias mecánicas y llevar a cabo los diferentes ensayos de durabilidad. Por ello, este Capítulo se ha dividido en dos partes: 1) comportamiento mecánico y microestructural; 2) comportamiento durable de los hormigones preparados.

A continuación se detalla el procedimiento para la preparación de cada uno los hormigones.

### **8.1.1 Preparación de las probetas de hormigón**

---

Se prepararon probetas cilíndricas de 200 x 100 mm de hormigón según la norma ASTM C39/C39M-09a para la determinación de las resistencias a compresión a los 2, 7, 28 y 90 días de curado. Se prepararon muestras triplicadas para cada sistema y edad.

Los áridos empleados se corresponden a una arena de río con una superficie específica de 2680 kg/m<sup>3</sup> y una absorción de 1.63%; y dos tamaños diferentes de

gravas silíceas con tamaños 5-14 mm y 10-20 mm, cuyas gravedades específicas y absorciones fueron  $2710 \text{ kg/m}^3$  y  $2740 \text{ kg/m}^3$  y 0.62 y 0.48 %, respetivamente. Las granulometrías de estos materiales se presentan en la **Tabla 8.1-1**.

**Tabla 8.1-1** Distribución del tamaño de partícula de los áridos empleados

Tamaño (mm)	Árido grueso (5-14 mm) Cantidad acumulada pasa (%)	Árido grueso (10-20 mm) Cantidad acumulada pasa (%)	Árido fino Cantidad acumulada pasa (%)
40	100	100	-
28	100	100	-
20	100	93.0	-
14	95.0	14.8	-
10	65.2	1.3	100
5	8.5	0.3	98.9
2.5	2.2	0.3	86.8
1.25	1.4	0.3	70.2
0.63	-	-	48.8
0.315	-	-	23.5
0.16	-	-	7.4
0.08	-	-	2.9

Las disoluciones alcalinas empleadas en la preparación de los hormigones de escoria activada fueron tres: una disolución comercial de waterglass (27%  $\text{SiO}_2$ ; 8%  $\text{Na}_2\text{O}$  y 65%  $\text{H}_2\text{O}$  en peso de la marca MERCK, manteniendo un módulo de  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1.2$ ), una disolución de  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  (se empleó  $\text{NaOH}$  con un grado analítico del 98% y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  del 99.8%, ambos reactivos de la marca PANREAC) y una disolución de  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  con el residuo vítreo disuelto en una relación de 25g/100 mL de disolución, manteniendo la agitación mediante el empleo de un imán durante 24 horas a temperatura ambiente ( $22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ) (Puertas and Torres-Carrasco, 2014; Torres-Carrasco et al., 2014).

A diferencia de lo estudiado en el Capítulo 6, en donde se empleó una temperatura de  $80 \pm 2$  °C en el proceso de solubilidad del residuo vítreo, en la preparación de estos hormigones queremos ver el efecto de dicha temperatura y ver si es posible minimizar el coste que conlleva un empleo de una temperatura. Transcurrido ese tiempo (24 horas) se empleó la disolución como activador de la escoria así como el residuo vítreo que estaba en la disolución (sin filtrar), de manera que este sólido sustituía parcialmente en los hormigones al árido fino. Esta tercera disolución se añadió completamente a la preparación del hormigón, en donde la cantidad de residuo vítreo que se añadió procedente de dicho tratamiento fue aproximadamente 37 kg, representando el 9.25% en peso del hormigón ( $400 \text{ kg/m}^3$ ). En todos los casos, la concentración de las disoluciones fue del 5% de  $\text{Na}_2\text{O}$  en peso de escoria.

Los hormigones fueron diseñados con un contenido total de  $400 \text{ kg/m}^3$  para ambos materiales cementantes empleados (escoria y cemento Portland). Las dosificaciones empleadas y las relaciones líquido/sólido se muestran en la **Tabla 8.1-2**. Este contenido de material cementante ha sido propuesto como la cantidad óptima dentro de la activación alcalina, en donde un menor contenido de aglomerante proporciona bajas resistencias, pero un contenido muy elevado puede conllevar a que se produzca una microfisuración (Bernal et al., 2011).

Tabla 8.1-2 Hormigones preparados y condiciones de activación

Muestra	Tipo activador	Dosificación ( $\text{kg/m}^3$ )	*L/S	Slump (mm)	pH disolución
*AASC N/C	NaOH/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$	400	0.3	150	13.6
AASC WG	Waterglass	400	0.3	100	13.8
AASC N/C-25	NaOH/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ + 25 g vidrio	400	0.3	110	13.5
OPCC	Agua	400	0.5	70	7.0

\* AASC = Alkali Activated Slag Concrete; \*L/S = relación Líquido/Sólido

La metodología utilizada en la preparación de los hormigones fue la siguiente (ver **Fig. 8.1-1**): se homogenizaron los áridos gruesos con la arena fina durante 30 segundos en la hormigonera y posteriormente se adicionó el material cementante (escoria o cemento Portland). El material cementante y los áridos se mezclaron en la hormigonera durante un tiempo de 3 minutos. Posteriormente, la disolución activadora en cada caso fue añadida y mezclada durante otros 5 minutos extra. Sin embargo, en la preparación del sistema AASC WG el tiempo de amasado fue superior (12 minutos), ya que cuando la disolución empleada es el silicato sódico hidratado (waterglass) es necesario romper el gel C-S-H primario que se forma para evitar un fraguado muy rápido del hormigón y que nos impida una buena trabajabilidad (Palacios and Puertas, 2011; Palacios et al., 2008). En estado fresco, se procedió a la obtención de la medida de escurrimiento con el empleo del Cono de Abrams (ver **Tabla 8.1-2**). La mezcla obtenida fue echada en los moldes de 200 x 100 mm en dos capas. Inmediatamente después del moldeado, todos los hormigones fueron curados durante 24 horas a una temperatura aproximadamente  $22 \pm 2$  °C. Al final de estos tiempos de curado, las muestras fueron desmoldadas y curadas en una cámara climática con una humedad relativa del 99% y a una temperatura de  $22 \pm 2$  °C hasta la edad de ensayo. Todas las probetas preparadas de los hormigones presentaron un buen aspecto físico a la hora de desmoldarlas, sin ningún claro efecto de la presencia de segregación de los áridos, pérdidas de material, etc. En la **Fig. 8.1-2** se puede apreciar el aspecto de las probetas.

Durabilidad de hormigones de escoria activados alcalinamente preparados a partir de residuos vítreos como activadores alternativos y como árido fino



Fig. 8.1-1 Esquema de la preparación de los hormigones de escoria activados alcalinamente con las diferentes disoluciones y el hormigón OPC (Universidad de Sherbrooke, Québec, Canadá)

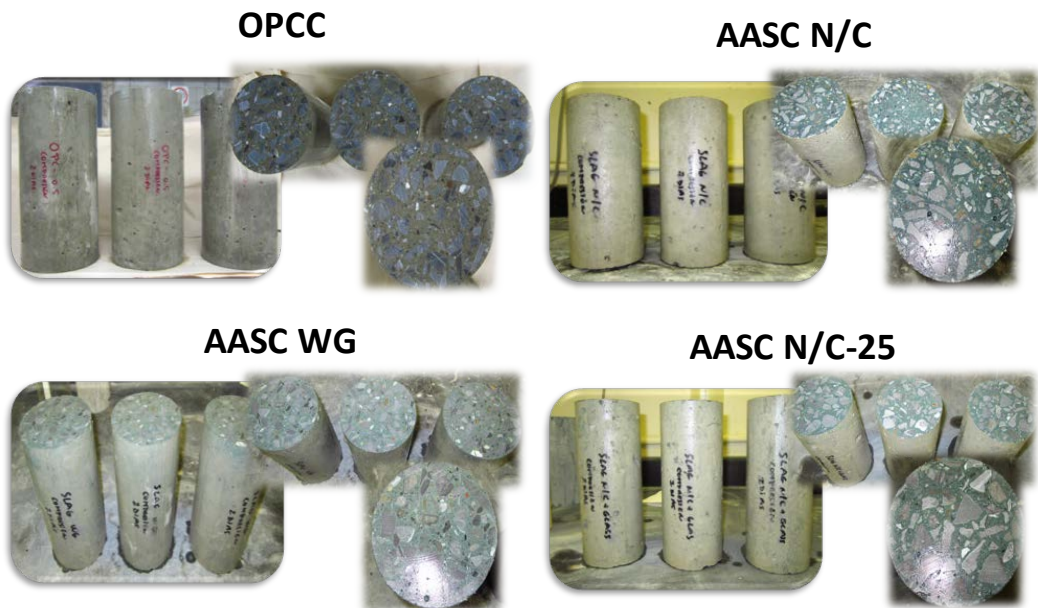


Fig. 8.1-2 Aspecto físico de las probetas de hormigón 200 x 100 mm para cada uno de los sistemas de hormigón estudiados: OPCC, AASC N/C, AASC WG y AASC N/C-25

## 8.2 Comportamiento mecánico, porosidad y análisis microestructural de los hormigones OPCC y AASC

Las resistencias mecánicas de los hormigones se determinaron a las edades de 2, 7, 28 y 90 días. Los resultados se muestran en la **Fig. 8.2-1-A**. En dicha figura, podemos observar como los valores resistentes a compresión aumentan con el tiempo de curado independientemente del tipo de activador empleado o conglomerante utilizado, aunque éste comportamiento es mucho más visible en los hormigones preparados con escoria activada (AASC N/C, AASC WG y AASC N/C-25). Los valores resistentes más bajos se obtuvieron en el hormigón que se preparó empleando una disolución de NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, con valores a los 2 días de curado de alrededor de 14 MPa y a los 9 días se alcanzaron los 30 MPa. Sin embargo, nuevamente y como ya ocurrió en las pastas preparadas con escoria (Capítulo 6), cuando en el medio existe un aporte de sílice (una fuente suplementaria), ya sea procedente de la propia disolución de waterglass (AASC WG) o procedente del empleo del residuo vítreo como activador (AASC N/C-25), se alcanzan valores a los 90 días de 52 MPa cuando el activador es waterglass y en torno a 32 MPa cuando se empleó la disolución NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> que contenía el residuo vítreo (25 g por cada 100 mL de disolución). Nuevamente, estos resultados están en la línea con los observados previamente en pastas (Puertas and Torres-Carrasco, 2014), en donde el residuo vítreo disuelto liberado está presente en forma de monómeros en la disolución, lo cual es fundamental para poder efectuarse posteriormente la reacción con el calcio procedente de la escoria. Sin embargo, cabe destacar que en la preparación de estos hormigones con la disolución NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> con el residuo vítreo se realizó a temperatura ambiente (22 ± 2°C) durante un tiempo de agitación magnética de 24 horas, por lo que el contenido de SiO<sub>2</sub> disuelto en la disolución es menor que el obtenido tras el proceso de 6 horas de agitación

con temperatura ( $80 \pm 2^\circ\text{C}$ ) en un baño termostatzado. En la **Tabla 8.2-1** se puede observar la diferencia de los porcentajes obtenidos de  $\text{SiO}_2$  tras ambos procesos de solubilidad química, en donde el empleo de la temperatura tras sólo 6 horas de agitación produce una solubilidad del  $\text{SiO}_2$  2.7 veces mayor que cuando se disuelve a temperatura ambiente durante 24 horas.

**Tabla 8.2-1** Gramos de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  y  $\text{MgO}$  disueltos procedentes del residuo vítreo (25 gramos) tras su tratamiento en 100 mL de una disolución de 50% en peso de  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  (g/100 mL) en 2 procesos de solubilidad diferentes

	25 g vidrio en $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ durante 6 horas a $80 \pm 2^\circ\text{C}$	25 g vidrio en $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ durante 24 horas a $22 \pm 2^\circ\text{C}$
$\text{SiO}_2$ (g/100 mL)	4.54	1.70
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (g/100 mL)	0.25	0.12
$\text{CaO}$ (g/100 mL)	$8.2 \text{ E}^{-04}$	$4.3 \text{ E}^{-04}$
$\text{MgO}$ (g/100 mL)	$2.0 \text{ E}^{-04}$	$7.1 \text{ E}^{-06}$

Estos resultados de resistencia mecánica de los hormigones de escoria activados alcalinamente y del hormigón con el cemento Portland están muy relacionados con los resultados obtenidos mediante porosimetría de intrusión de mercurio. La porosidad total (en porcentaje por volumen de muestra) y la distribución de tamaño de poro de los hormigones se muestra en la **Fig. 8.2-1-B**. La porosidad fue mayor en los hormigones preparados con  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  (AASC N/C), con valores aproximadamente del 13.2%. Los hormigones preparados con las disoluciones que contienen silicio mostraron una menor y significativa porosidad total: alrededor de un 6.4% en AASC WG y un 9.4% en AASC N/C-25. La porosidad total de los hormigones de OPC es de un 8.6%. En la **Fig. 8.2-2** se puede observar la relación de los valores resistentes a compresión con los valores de porosidades totales para cada sistema.



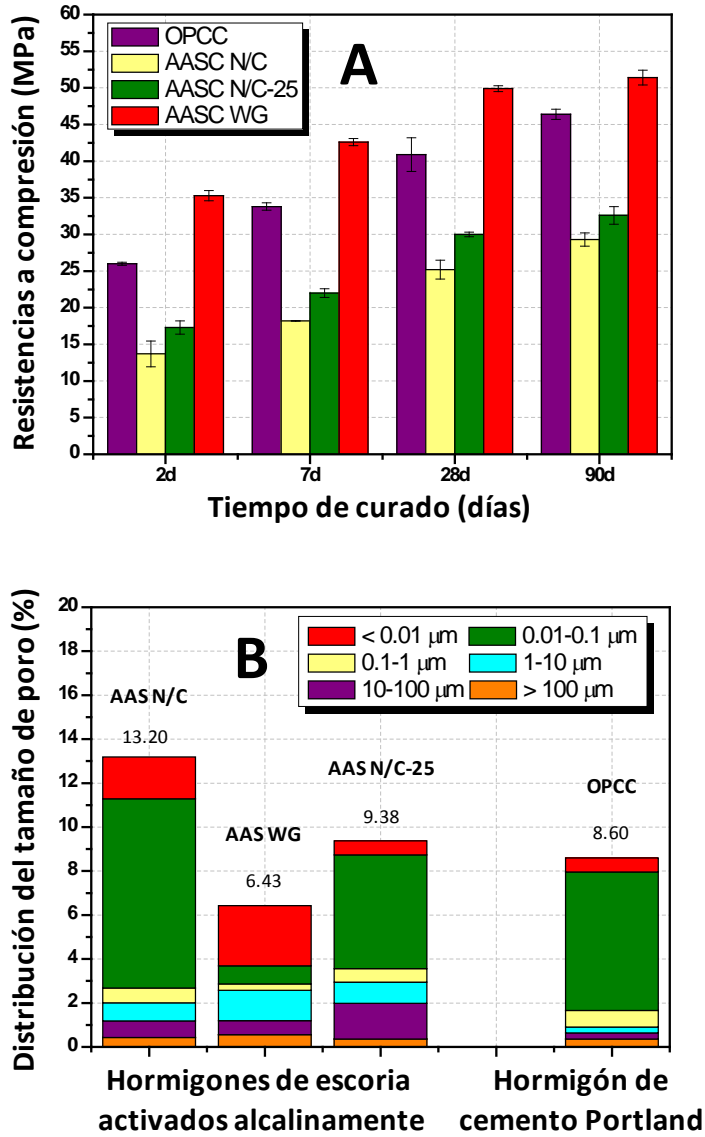


Fig. 8.2-1 A) resistencias a compresión B) distribución de los tamaños de poro de los hormigones de escorias activados alcalinamente y del hormigón de cemento Portland

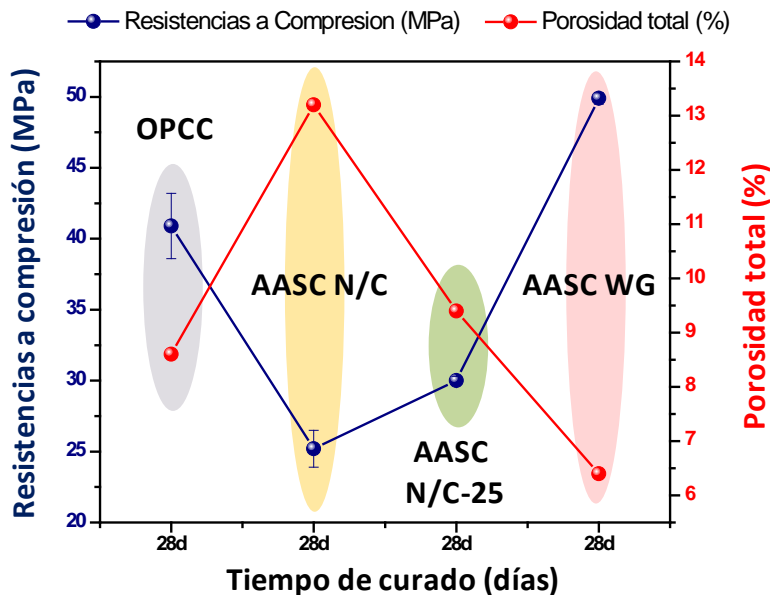


Fig. 8.2-2 Relación entre las resistencias a compresión y la porosidad total de los hormigones estudiados a los 28 días

Además de la relación encontrada en el comportamiento resistente y porosidad de los hormigones, el estudio microestructural realizado a esos hormigones de AASC por BSEM también ha resaltado algunas interconexiones interesantes. A la vista de los resultados obtenidos a través de BSEM, en la Fig. 8.2-3 se puede observar como el hormigón AASC N/C a los 28 días de curado presenta cantidades importantes de partículas de escoria anhidra que queda sin reaccionar, así como una estructura abierta y muy poco compacta. El contenido en escoria anhidra fue menor en el sistema AASC WG, presentando además un gel C-A-S-H más compacto y uniforme, además de numerosas microfisuras características de la contracción por un secado asociado a este tipo de hormigones (Bakharev et al., 1999; Cartwright et al., 2008; Palacios and Puertas, 2007).

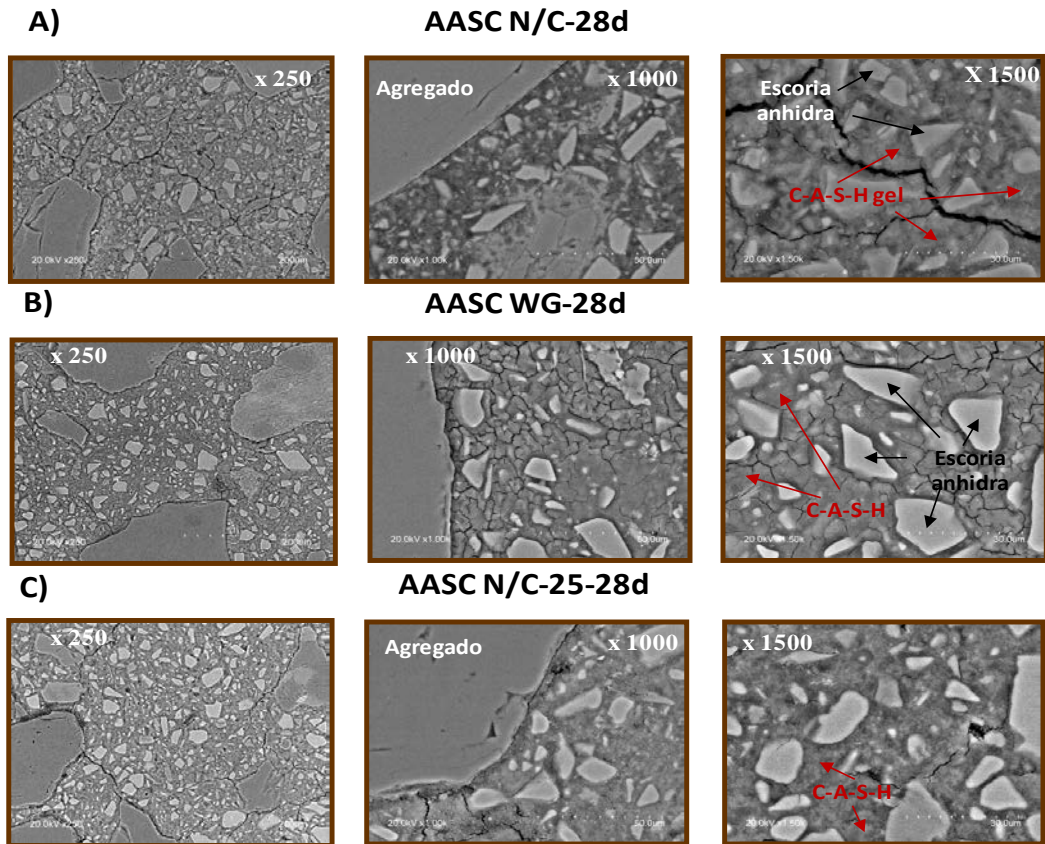


Fig. 8.2-3 Imágenes de BSEM de los hormigones de escoria activados alcalinamente con A) NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; B) waterglass y C) NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> con el residuo vítreo

Se podría decir, a la vista del estudio microestructural realizado por BSEM a las probetas de hormigón de AASC, a los 28 días de curado, que el contenido de microfisuras en los mismos sigue el siguiente orden decreciente:

microfisuras AASC WG > microfisuras AASC N/C-25 > microfisuras AASC N/C

La presencia de estas microfisuras está relacionada con la contracción o retracción al secado experimentada en este tipo de materiales, en donde se pierde una parte del líquido de amasado. Cuando el activador es un silicato sódico hidratado, el producto de reacción principal que se genera es el gel silicato cálcico hidratado (gel C-A-S-H) formado por unidades  $Q^1$ ,  $Q^2$  (1Al),  $Q^2$  (0Al),  $Q^3$  (1Al) y  $Q^3$ (0Al) determinados mediante resonancia magnética nuclear (Capítulo 6, **apartado 6.1.3.4**)(Fernández-Jiménez and Puertas, 2003; Puertas and Torres-Carrasco, 2014; Puertas et al., 2011). Las unidades  $Q^3$  (nAl) y las unidades  $Q^4$  se asocian con la presencia de geles ricos en silicio. Estos geles ricos en silicio se forman en las etapas iniciales de la reacción y se asocian a un alto número de moléculas de agua que no se combinan químicamente y se eliminan fácilmente, lo cual nos explica como cuando la humedad relativa del ambiente disminuye se produce una elevada retracción en estos materiales (Palacios and Puertas, 2007). El hormigón AASC N/C-25, por su parte, presentó características intermedias, con pequeñas cantidades de escoria anhidra en comparación con AASC N/C, pero con una morfología menos uniforme que la presentada en el hormigón AASC WG (ver **Fig. 8.2-3**). Este comportamiento es el mismo que el observado previamente en las pastas de escoria activadas con las mismas disoluciones, donde la presencia de las diferencias microestructurales dependía principalmente del tipo de activador empleado en su preparación. La composición química de los geles C-A-S-H formados en cada sistema mostró que cuando la escoria es activada con la disolución de NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, la relación Ca/Si fue aproximadamente de 1.06. Sin embargo, cuando en la propia disolución existía un aporte extra de silicio, dichas relación Ca/Si se reducía significativamente, aproximadamente hasta un valor de 0.8 (con la disolución de waterglass) y de 0.94 cuando la disolución contenía el residuo vítreo (25 g por cada 100 mL).

Otro aspecto a tener en cuenta en base a los resultados obtenidos mediante BSEM (**Fig. 8.2-3**) es el buen comportamiento de unión entre la interfase matriz cementante/árido que presentó el hormigón AASC N/C. Debido a la considerable contracción inducida por las disoluciones que contienen silicio disuelto en este tipo de materiales, la interfase en el hormigón AASC WG fue más débil, en donde la matriz cementante exhibió un mayor agrietamiento. Sin embargo, nuevamente, el hormigón AASC N/C-25 presentó un comportamiento intermedio entre ambos sistemas, observando una buena unión entre el árido y la escoria, de manera que esto nos proporcione una homogeneidad en el sistema y con ello, unas buenas prestaciones mecánicas. Puede resultar contradictorio que el hormigón AASC WG es el que más microfisuras presenta pero sin embargo es el que mejor comportamiento mecánico presentó, siendo la baja porosidad una de las principales causas de este comportamiento (ver **Fig. 8.2-3**).

### 8.3 Comportamiento durable de los hormigones OPCC y AASC

La durabilidad es una de las propiedades más estudiadas e importantes del hormigón ya que este es susceptible al ataque en una variedad de exposiciones. En general, los hormigones activados alcalinamente presentan un mejor comportamiento durable en comparación con los hormigones de cemento Portland (Bakharev et al., 2003; Fernández-Jiménez and Palomo, 2009; Fernández-Jiménez et al., 2006; Puertas et al., 2003, 2002).

Como ya se ha mencionado anteriormente, existe un Grupo de Trabajo dentro de la RILEM encargado de hacer un estudio amplio sobre los diferentes ensayos de durabilidad a los que se pueden someter estos materiales activados

alcalinamente con el fin de establecer y concretar normas específicas para estos materiales, ya que hasta la fecha, los ensayos de durabilidad realizados sobre estos materiales alternativos ha sido mediante la aplicación de diferentes normas estándar aplicadas a los cementos Portland normalizados; y cuyos resultados son de dudosa interpretación.

Durante la estancia realizada en la Universidad de Sherbrooke (Québec, Canadá) se abordó el estudio de algunos ensayos de durabilidad de los hormigones de escoria activados alcalinamente comparándolos con las propiedades de un hormigón de cemento Portland con el objeto de conocer, además del comportamiento de este tipo de sistemas, la viabilidad del empleo del residuo vítreo como activador alternativo y cómo sustituto parcial del árido fino empleado en la preparación del hormigón. Dentro de estas propiedades, se consideró oportuno conocer la durabilidad relacionada con el transporte de iones (penetración de los iones cloruro), muy relacionada con la corrosión y la carbonatación; así como una durabilidad de carácter físico (durabilidad frente a ciclos de hielo-deshielo) ya que en países con climas en donde sus temperaturas en verano son tan calurosas y en invierno tan frías (Canadá), es una de las causas principales del deterioro de los hormigones.

A continuación se exponen los resultados obtenidos más relevantes tras los ensayos de durabilidad sometidos a los diferentes hormigones preparados.

---

### 8.3.1 Ensayo de penetración de cloruros (ASTM C1202) y resistividad en AASC y OPCC

---

Uno de los fenómenos más importantes a tener en cuenta dentro de un proceso de durabilidad de carácter químico es el mecanismo de transporte debido a la influencia que tienen los iones cloruro en la degradación del acero de los hormigones. Los iones cloruro provocan una pérdida de la pasivación de las armaduras de los hormigones, siendo esta una de las causas principales de la corrosión. Es por ello, que lo que se pretende en esta sección es estudiar el comportamiento de los iones cloruro en los hormigones activados alcalinamente frente a los hormigones tradicionales de cemento Portland y además, ver si el efecto del residuo vítreo, tanto como activador alternativo o como sustituto parcial del árido, tiene alguna influencia positiva en dicha propiedad.

#### 8.3.1.1 Parte experimental. Metodología

---

El ensayo de la penetración rápida de cloruros se realizó en todos los sistemas siguiendo la norma ASTM C1202 ("Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration"). Consiste en valorar la capacidad del hormigón para resistir a la penetración de los cloruros mediante la aplicación de un potencial eléctrico y fue desarrollada por Whiting en 1981 (Whiting, 1981).



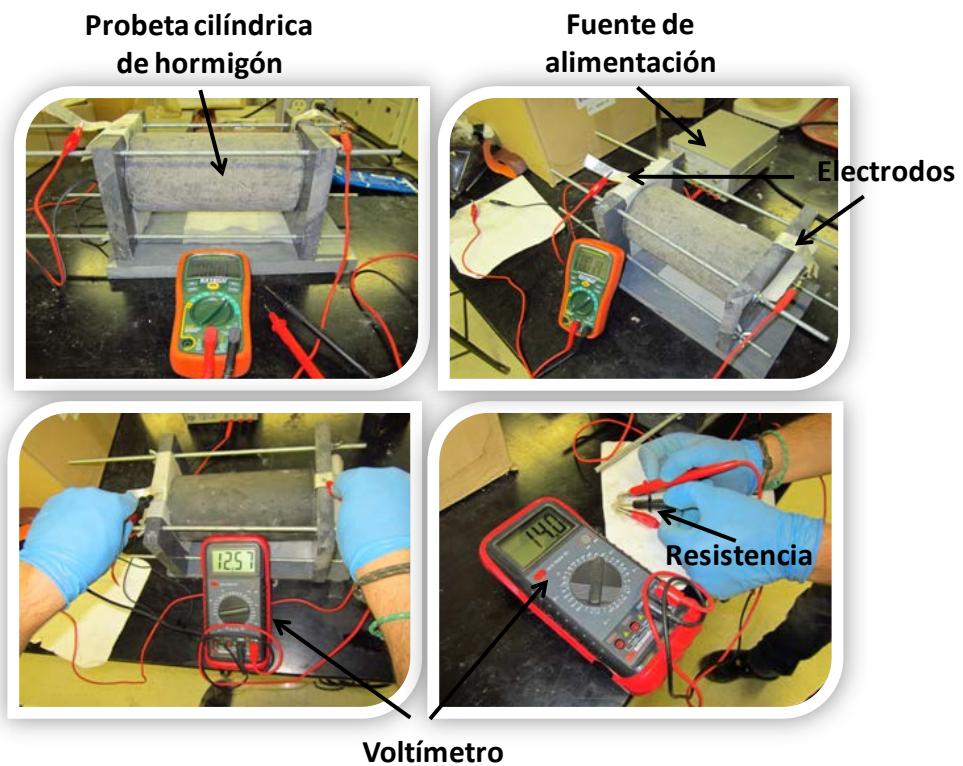
Fig. 8.3-1 Montaje del ensayo de penetración de cloruros en hormigones (ASTM C1202)

El ensayo consiste en preparar una muestra de hormigón, con un espesor de 50 mm y un diámetro de 100 mm. Se coloca una resina epoxi de endurecimiento rápido para prevenir el secado de las muestras durante el ensayo, dejando previamente endurecer la resina durante 24 horas. Las muestras se colocan en agua destilada y se saturan al vacío durante 6 horas. Finalmente, la muestra del hormigón se coloca entre dos placas en donde, la primera contiene una disolución de cloruro de sodio (NaCl) al 3% y la segunda contiene una disolución de hidróxido de sodio de 0.3 M. La carga total que es transmitida por este sistema es determinada y usada para valorar la permeabilidad del hormigón y se aplican los criterios que aparecen en la **Tabla 8.3-1**. Este ensayo se realizó tras 28, 56 y 90 días de curado de las muestras (ver **Fig. 8.3-1**).



**Tabla 8.3-1** Clasificación frente a la penetración de los iones cloruro en los hormigones según la norma ASTM C1202

Carga transmitida (Coulombs)	Permeabilidad al ión cloruro
> 4 000	Alto
2 000 - 4 000	Moderado
1 000 - 2 000	Bajo
100 - 1 000	Muy bajo
< 100	Despreciable



**Fig. 8.3-2** Esquema del montaje para la medida de la resistividad de los hormigones

El ensayo de la resistividad se realizó colocando unos electrodos en las caras paralelas de las probetas cilíndricas y se le aplicó diferentes voltajes hasta

conseguir el número de puntos deseados. En la **Fig. 8.3-2** se puede ver el esquema del montaje realizado.

### 8.3.1.2 Resultados y Discusión

---

Los resultados obtenidos tras los 28, 56 y 90 días de cada uno de los hormigones estudiados se muestran en la **Fig. 8.3-3**. Se puede apreciar que los hormigones de escorias activadas con las diferentes disoluciones alcalinas exhiben una menor carga, lo que se traduce como una permeabilidad más reducida a los iones cloruros en comparación con el hormigón de cemento Portland (OPCC), empleado como referencia en todas las edades de estudio. Cuando el tiempo de curado va en aumento se observa una disminución en la penetración de los iones cloruro en todos los sistemas. Basándonos en estos resultados y de acuerdo con la clasificación según la Norma ASTM C1202 (ver **Tabla 8.3-1**), todas las muestras ensayadas de los hormigones de escorias activadas alcalinamente se clasifican como hormigones con una baja permeabilidad/penetración a los iones cloruro, con valores por debajo de 2000 Coulombs (ver **Fig. 8.3-3**).

Este ensayo se caracteriza por ser una medición de la conductividad eléctrica del hormigón que depende tanto de las características de la estructura de los poros como de la disolución química de los propios poros del hormigón (Shi, 2004). Existen numerosos efectos significativos que afectan a la concentración de iones en las disoluciones de los poros, como puede ser la composición del cemento, del árido, el empleo de materiales cementantes complementarios, aditivos, etc. Sin embargo, el transporte iónico es muy dependiente de la

estructura de la red de los poros existente en la matriz del aglutinante, mientras que la conductividad eléctrica en el hormigón se ve afectada tanto por la estructura de la red de poros como por la composición química de las disoluciones de los poros (Puertas et al., 2004; Shi, 2003; Shi et al., 1998). En los sistemas de escorias activadas alcalinamente se ha podido identificar que la disolución de los poros contiene altas concentraciones de especies iónicas, principalmente  $\text{Na}^+$  y  $\text{OH}^-$  (Holzer et al., 2006; Lloyd et al., 2010; Puertas et al., 2004; Song and Jennings, 1999), los cuales pueden influir en los resultados tras el ensayo de la penetración de cloruros. Es por ello que este ensayo ha sido criticado por algunos autores (Bernal et al., 2011) para su empleo en los materiales activados alcalinamente, pero no obstante, puede ser perfectamente válido a la hora de aplicarlo en sistemas que tengan una misma composición química en su material cementante y en la disolución de poros, considerándolo como un indicador de calidad de los hormigones.

Los hormigones de escorias activados con las diferentes disoluciones a los 28 días de curado muestran una baja permeabilidad de cloruros, la cual va disminuyendo considerablemente con el paso del tiempo (56 y 90 días) debido principalmente a la baja porosidad en estos sistemas (ver **Fig. 8.2-1** y **Fig. 8.2-2**), obstaculizando el transporte de los iones cloruro. Mientras que los tres sistemas alcalinos exhibieron una baja permeabilidad, el valor más bajo se encontró para el hormigón de escoria activada con la disolución de  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  que contenía el residuo vítreo (AASC N/C-25) a los 28 días. Una de las razones puede ser por la estructura menos porosa que presenta, ya que el vidrio, aparte de ser empleado como activador, también fue añadido como sólido (como sustituto parcial de árido fino) al sistema, jugando así un papel diferente en la porosidad en comparación con el resto de hormigones. En la **Tabla 8.1-2** se enumeraban las relaciones líquido/sólido empleadas en los sistemas. Según Douglas et al., (Douglas et al., 1992), la resistencia a los iones

cloruro tiende a ser mayor cuando las relaciones líquido/sólido son bajas. Por tanto, como las relaciones líquido/sólido fueron 0.3 en todos los casos, la resistencia a los iones cloruro en estos hormigones está relacionada con la baja porosidad que presentan los sistemas con un exceso de silicio disuelto en la disolución (AASC WG y AASC N/C-25). Además, a la vista de la **Fig. 8.2-1-B**, los porcentajes asociados a los microporos en cada uno de los sistemas evaluados son muy diferentes, siendo estos aproximadamente un 14.39%, 42.6% y 7.32% para AASC N/C, AAS WG y AAS N/C-25 respectivamente. Sin embargo, el tamaño de estos poros depende significativamente de muchos factores, como puede ser el tipo de activador. El hecho de que el activador empleado sea un silicato sódico hidratado, provoca que la porosidad sea inferior a cuando se emplea NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> debido a la falta de silicato soluble (Aydin and Baradan, 2014; Ben Haha et al., 2011; Shi et al., 2006).

Por otro lado, la resistividad eléctrica es un parámetro fundamental en la determinación de la intensidad del proceso de la corrosión en el hormigón, en particular cuando la corrosión es inducida por un ataque de cloruros (Douglas et al., 1992; Morris et al., 2002), de manera que podemos determinar dicha resistividad aplicando el método de Wenner (Wenner, 1915). Un hormigón que presenta una alta resistividad eléctrica tendrá una corrosión muy lenta en comparación con un hormigón cuya resistencia eléctrica sea menor, en donde la corriente puede penetrar mejor (un menor impedimento) del ánodo al cátodo (ver **Tabla 8.3-2**).

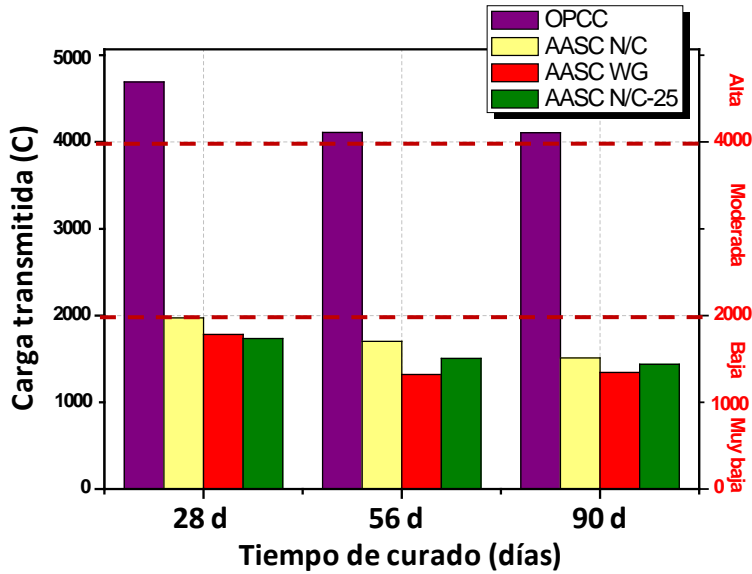


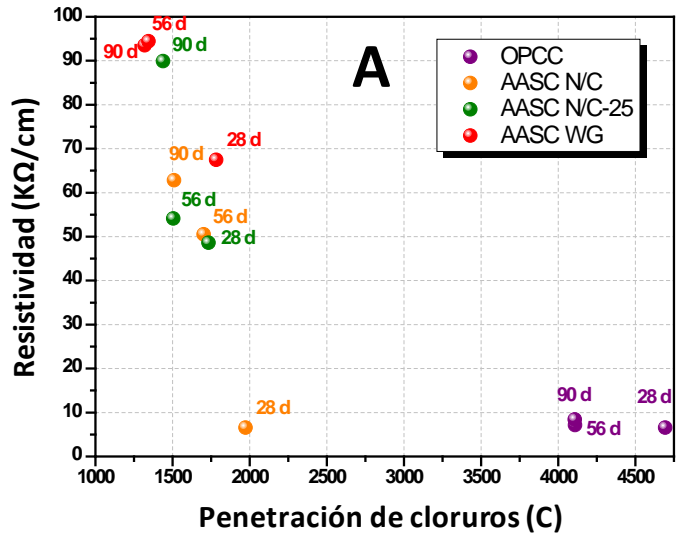
Fig. 8.3-3 Resultados del ensayo de penetración rápida de cloruros a los 28, 56 y 90 días de los hormigones de escoria activados alcalinamente y del cemento Portland

Tabla 8.3-2 Riesgo de corrosión en hormigones a partir de los datos de resistividad obtenidos por el método de Wenner

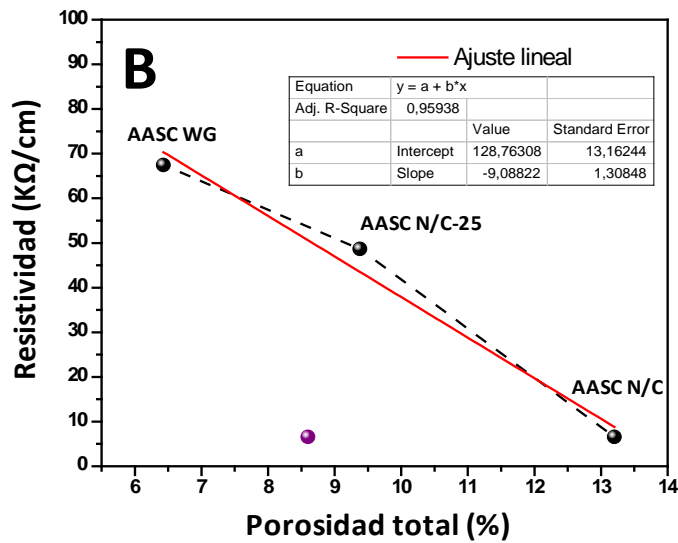
Resistividad (Ohm·cm)	Riesgo de corrosión
Superior a 20 000	Despreciable
Entre 10 000 y 20 000	Bajo
Entre 5 000 y 10 000	Alto
Inferior a 5 000	Muy alto

Los resultados relacionados con la resistividad se muestran en la Fig. 8.3-4-A. Los hormigones de escoria activados alcalinamente tuvieron unos valores de resistividad mayores que el hormigón OPC, independientemente del activador empleado. Como era de esperar, la resistividad tiende a aumentar con el tiempo de curado cuando la disolución empleada fue la del silicato sódico comercial (AASC WG) alcanzando valores a los 90 días hasta un 90% más elevados que los registrados para un hormigón de cemento Portland (OPCC). Realizando

una comparativa entre los diferentes activadores utilizados en base a los resultados obtenidos de resistividad con los obtenidos con la penetración de cloruros, nuevamente los hormigones preparados con la disolución NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> que contenía el residuo vítreo presentaron un comportamiento intermedio entre los otros sistemas alcalinos. Además, el silicio adicional en este sistema (AASC N/C-25) genera un gel con una estructura más compacta que los hormigones de escoria activados con NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, mejorando así las resistencia del hormigón a la penetración de los iones cloruro. Además, nuevamente la microporosidad del sistema AASC WG está muy relacionada con el tipo de gel formado, ya que el hecho de que el tamaño de poro formado nos indica la importancia de la presencia del silicato soluble en el sistema (Pacheco-Torgal et al., 2015). En la **Fig. 8.3-4-B** se muestra que los resultados obtenidos de porosidad tras los 28 días de curado de estos hormigones y los resultados de resistividad son inversamente proporcionales en los hormigones de escorias activados alcalinamente, por lo que la relación SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O en la disolución juega un papel muy importante en estos resultados.



28 días de curado



**Fig. 8.3-4** A) Relación entre la resistividad a la penetración de los iones cloruro frente a la penetración de los iones cloruro en los hormigones activados alcalinamente con los diferentes activadores y el hormigón preparado con cemento Portland; B) relación entre la resistividad de penetración de los iones cloruro frente a la porosidad total de los hormigones a los 28 días

### 8.3.2 Hielo-deshielo (ASTM C666)

---

Una de las causas principales de la degradación del hormigón en regiones frías es el efecto provocado por los ciclos de hielo y deshielo. La transición del hielo al deshielo está acompañada por cambios dimensionales y cambios de la tensión interna, pudiendo provocar la pérdida de la capacidad resistente del hormigón. Tradicionalmente se emplean aditivos inclusores de aire para mejorar el comportamiento del hormigón frente a estos ciclos de hielo-deshielo (Douglas et al., 1992; Lomboy and Wang, 2009; Shang and Yi, 2013). Sin embargo, la presencia de aire ocluido disminuye la resistencia del hormigón en aproximadamente un 15% (Cánovas, 2007). En los sistemas de hormigones diseñados en este estudio no se empleó ningún tipo de aditivo de cara a mejorar estas prestaciones frente a los ciclos hielo-deshielo. De este modo, lo que pretendemos con este estudio es ver el efecto de los ciclos de hielo-deshielo en los sistemas activados alcalinamente con los diferentes activadores tradicionales y alternativos (residuo vítreo), y comparar los resultados con el comportamiento, en igualdad de condiciones, en un hormigón de cemento Portland.

#### 8.3.2.1 Parte experimental. Metodología

---

Para el ensayo de los ciclos hielo-deshielo se ensayaron probetas de 75 x 75 x 380 mm para cada sistema de hormigón elaborado según la norma ASTM C 666, siendo un método de ensayo de laboratorio de resistencia del hormigón mediante ciclos cortos y repetidos de hielo-deshielo. Estos ciclos consisten en ir



alternando la reducción de la temperatura del medio con el aumento de la misma, de forma que siempre nos estemos moviendo en el rango entre 4°C y -18°C, permaneciendo en estas temperaturas no menos de 2 ni más de 5 horas. Todas las muestras fueron sometidas a este ensayo hasta un total de 300 ciclos o hasta que su módulo dinámico de elasticidad alcanzó el 60% del módulo inicial. Antes de comenzar el ensayo, a la edad de 14 días de curado, las probetas se sumergieron en agua durante 48 horas para garantizar su saturación. A continuación se introdujeron en la cámara climática y se sometieron a 300 ciclos de hielo-deshielo (en las condiciones descritas). Las medidas se tomaron en intervalos nunca superiores a 36 ciclos, según las exigencias de la norma ASTM C 666, para controlar el empeoramiento de las probetas causado por los ciclos de hielo-deshielo. Las medidas incluyeron la toma de peso para determinar la pérdida de masa de las probetas y la medida de la velocidad de las ondas ultrasónicas que atravesaban la probeta. Las probetas se extrajeron de la cámara climática cuando estaban descongeladas y a una temperatura aproximadamente de 10°C (ver **Fig. 8.3-6**). Las medidas se realizaron del siguiente modo:

- ✓ Módulo dinámico relativo de elasticidad: se calcularon los valores numéricos del módulo dinámico relativo de elasticidad de la siguiente manera:

$$P_c = (n_1^2/n^2) \times 100$$

donde  $P_c$  = módulo dinámico relativo de elasticidad tras un número de ciclos hielo-deshielo (c, en %);  $n$  = frecuencia transversal fundamental a los ciclos de hielo-deshielo y  $n_1$  = frecuencia transversal fundamental tras un número de ciclos hielo-deshielo (c).

- ✓ *Pérdida de peso*: las muestras una vez sacadas de la cámara climática descongeladas, se pesaron en una balanza con precisión para calcular la pérdida de peso según:

$$\text{Pérdida de peso (\%)} = \frac{(W_c - W_o)}{W_o} \times 100$$

donde  $W_c$  = peso tras un número  $c$  de ciclos hielo-deshielo;  $W_o$  = peso inicial antes de comenzar los ciclos hielo-deshielo.

### 8.3.2.2 Resultados y Discusión

---

Los resultados obtenidos tras el ensayo de los ciclos hielo-deshielo para cada uno de los sistemas analizados se muestran en la **Fig. 8.3-5**. Se puede apreciar como el módulo dinámico relativo a la elasticidad disminuye a medida que aumenta el número de ciclos en todos los hormigones. Este descenso fue gradual en el hormigón preparado con escoria activada con waterglass (AASC WG) indicando así una excelente ductilidad. Este hormigón presentó una retención del módulo dinámico de elasticidad relativa del 60%, requerido por la norma, prácticamente durante los 300 ciclos que duró el ensayo. Tras los 300 ciclos, las probetas de este hormigón permanecieron prácticamente inalteradas (ver **Fig. 8.3-6**).

Los resultados de durabilidad frente a los ciclos de hielo-deshielo de los hormigones AASC N/C y AASC N/C-25 fueron menos favorables, resistiendo tan sólo 72 y 79 ciclos de hielo-deshielo, respectivamente. En ambos sistemas, el módulo dinámico de elasticidad disminuyó drásticamente (ver **Fig. 8.3-5-A**). Sin embargo, el sistema AASC N/C exhibió un módulo de elasticidad inferior

al 60% después de sólo 20 ciclos, mientras que el hormigón activado con la disolución que contenía el residuo vítreo (AASC N/C-25) mantuvo ese porcentaje hasta los 45 ciclos de hielo-deshielo. En otras palabras, la adición de pequeñas cantidades de silicio extra en el sistema induce a la formación de un gel C-A-S-H más compacto y resistente y con ello, a un hormigón algo más resistente a los ciclos hielo-deshielo que el hormigón preparado con la disolución NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (AASC N/C). No obstante, la solubilidad del residuo vítreo tras 24 horas de agitación constante y a temperatura ambiente es insuficiente para producir una concentración óptima de silicio en el medio, ya que los estudios previos que se realizaron y que hemos mencionado en el Capítulo 5 y 6, mostraron que cuando se aplicaba una temperatura al proceso de disolución del residuo vítreo se producía una solubilidad del 60% del SiO<sub>2</sub>. Con esto lo que se pretende decir es que si se aplica la misma metodología de disolución del residuo vítreo en la preparación de hormigones que la empleada en la preparación de pastas, posiblemente se obtendría un hormigón con unas mejores prestaciones mecánicas, una menor porosidad y con ello, una mejor durabilidad frente a los ensayos de hielo-deshielo. Sin embargo, a pesar de ello, nuevamente se ha conseguido un comportamiento intermedio entre el empleo de una disolución comercial de silicato sódico y una disolución de NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

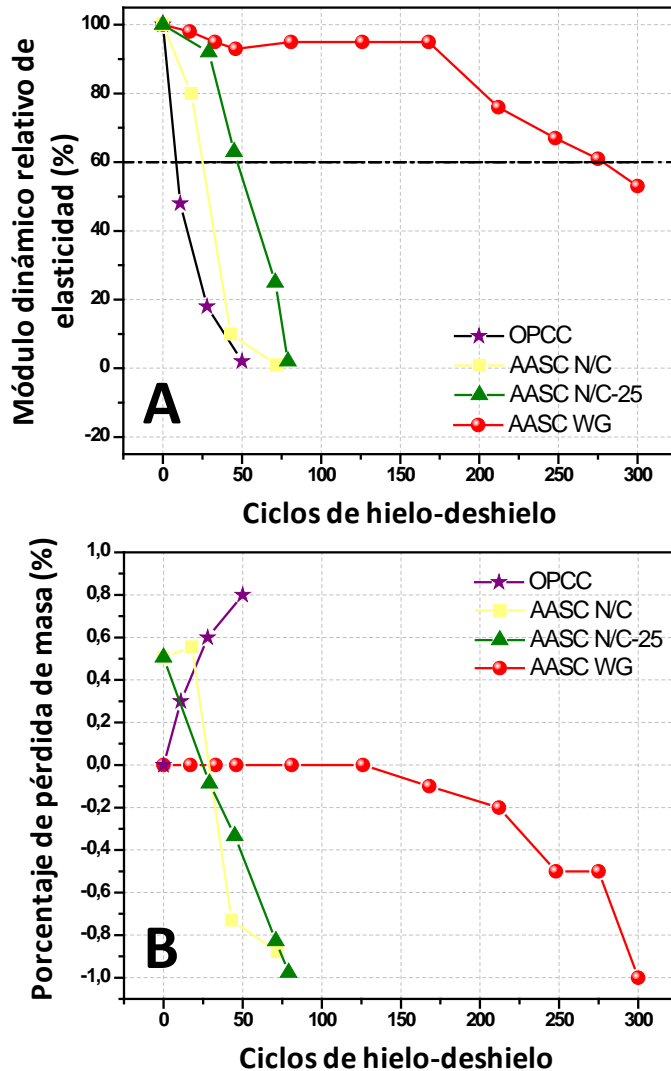
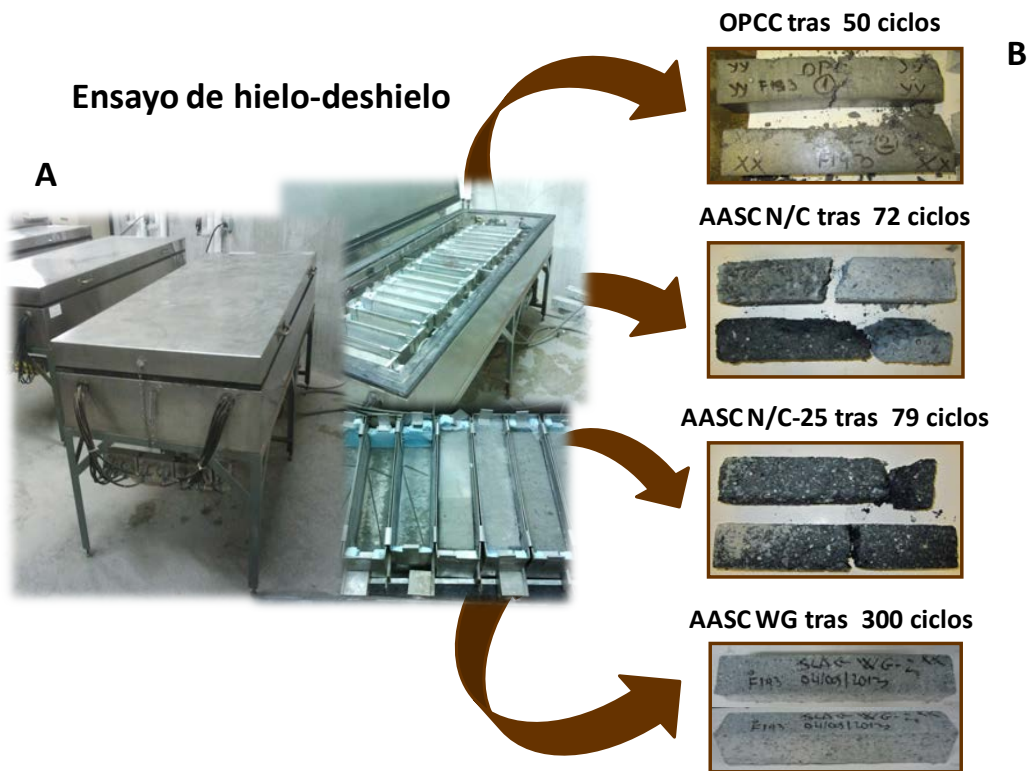


Fig. 8.3-5 Variación de A) módulo dinámico relativo de elasticidad en función del número de ciclos hielo-deshielo y B) porcentaje de la pérdida de masa (%) tras los ciclos de hielo-deshielo de los hormigones AASC N/C, AASC WG, AASC N/C-25 y OPCC

No obstante, cuando los hormigones no contienen aditivos, se generan fisuras en cada ciclo hielo-deshielo. Estas fisuras reducen la velocidad de las ondas

ultrasónicas ya que necesitan un camino más largo cuando el hormigón está dañado y las ondas sufren una atenuación, llegando incluso a no poder atravesar la muestra de hormigón y por tanto, reduciendo el módulo dinámico relativo de elasticidad.



**Fig. 8.3-6** A) Equipo empleado para el ensayo de los ciclos hielo-deshielo en la Universidad de Sherbrooke, B) apariencia física de las probetas de hormigón en cada sistema tras sufrir los ciclos de hielo-deshielo

Además, en la **Fig. 8.3-5-B** se muestra el porcentaje de pérdida de masa en función de los ciclos hielo-deshielo, en donde se puede apreciar como los hormigones activados alcalinamente se produce una pérdida de peso constante hasta que se rompe la probeta. Sin embargo, en el hormigón de cemento Portland (OPCC) existe un aumento en el peso durante los primeros ciclos de

hielo-deshielo debido a la ganancia de agua dentro de sus poros, los cuales están más conectados que los poros en los sistemas de escorias activados alcalinamente.

La norma ASTM C666 no utiliza el cambio de peso como un criterio de fallo, pero la observación del cambio de peso durante el ensayo de hielo-deshielo indica el descascarillado del hormigón, sobre todo en los hormigones AASC N/C, AASC N/C-25 y OPCC. El hormigón AASC WG es el que presentó una menor pérdida de porcentaje de masa hasta un número muy avanzado de ciclos, empezando a sufrir ésta pérdida al final del ensayo.

Otra posible consecuencia del comportamiento tan poco favorable de estos hormigones frente a los ciclos de hielo-deshielo, sobre todo debido a la influencia de la presencia del vidrio, puede estar relacionada con el tamaño de los poros. El agua existente en los poros capilares del hormigón se somete a una presión, la cual aumenta con la disminución en el diámetro de los poros, reduciendo así el punto de congelación. Como consecuencia, el agua en los poros de mayor diámetro se hiela antes que la de los poros pequeños, con lo que los cristales de hielo que se han formado en los primeros impiden la expansión del agua al helarse en los más finos, dando lugar a la creación de una presión hidráulica sobre las paredes de los poros que pueden llegar a fisurar el hormigón (Cánovas, 2007; Mehta and Monteiro, 2006; Neville, 1995). En los poros del gel, en cambio, la temperatura de congelación puede ser del orden de 60°C (Calavera, 2007). Por lo tanto, si nos volvemos a fijar en la **Fig. 8.2-1-B**, podemos observar como la distribución del tamaño de poro es muy pequeña así como una porosidad total muy inferior para el sistema AASC WG en comparación con el resto de sistemas. Sin embargo, el hormigón AASC N/C-25 presentó un porcentaje elevado de tamaño de poro entre 10-100  $\mu\text{m}$ , siendo esta una de las causas de fisuración de las probetas de hormigón tras los 79 ciclos.

### 8.3.3 Carbonatación

La reacción química entre un material cementante y el dióxido de carbono se conoce como el fenómeno de la carbonatación, y es uno de los procesos de degradación más dañinos que pueden afectar drásticamente la durabilidad a largo plazo de una infraestructura civil. En los materiales alcalinos, a diferencia de los materiales de cemento Portland, no se conoce aun con detalle el mecanismo por el que transcurre este fenómeno, pero si se ha demostrado que es un mecanismo controlado químicamente y que se produce en dos pasos: la carbonatación de la disolución de los poros que conduce a una reducción del pH; y la descalcificación de las fases ricas en calcio y carbonatación de los productos secundarios (Bernal et al., 2013, 2012).

Como ya se comentó en el Capítulo 2, existen estudios acerca del comportamiento de los sistemas activados alcalinamente frente a la carbonatación, obteniéndose muchas discrepancias al respecto. En nuestro caso, el objetivo de este estudio fue el de comparar los resultados de una carbonatación acelerada en sistemas de escoria y de cemento Portland desde un punto de vista físico y cualitativo e intentar conocer los diferentes mecanismos por los que sucede la carbonatación cuando se emplean como activadores aquellos que tienen silicio (waterglass o el activador alternativo a partir del residuo vítreo) y los que no presentan silicio ( $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), además de comparar dichos resultados con los obtenidos en un hormigón de cemento Portland convencional.

### 8.3.3.1 Parte experimental. Metodología

Las probetas de hormigón, de dimensiones 200 x 100 mm, preparadas para el ensayo de carbonatación se introdujeron en una cámara de carbonatación tras 28 días de curado. Esta cámara de carbonatación estaba equipada de tal forma que nos proporcionara una humedad relativa constante ( $65 \pm 5\%$ ) así como una concentración de  $\text{CO}_2$  del  $4.0 \pm 0.2\%$  (ver Fig. 8.3-7). Las probetas cilíndricas se recubrieron por una cinta aislante por ambas superficies planas, de forma que se dejaba tan sólo como superficie de exposición al  $\text{CO}_2$  el resto de la probeta. Las probetas se dejaron en la cámara de carbonatación durante 56, 63 y 70 días. Tras los días de exposición, se midió el espesor del frente de carbonatación de las probetas de hormigón empleando el ensayo de la fenolftaleína (UNE 112-011-94) para que nos diera una idea cualitativa del comportamiento de la carbonatación en cada uno de los sistemas de hormigones estudiados.

368

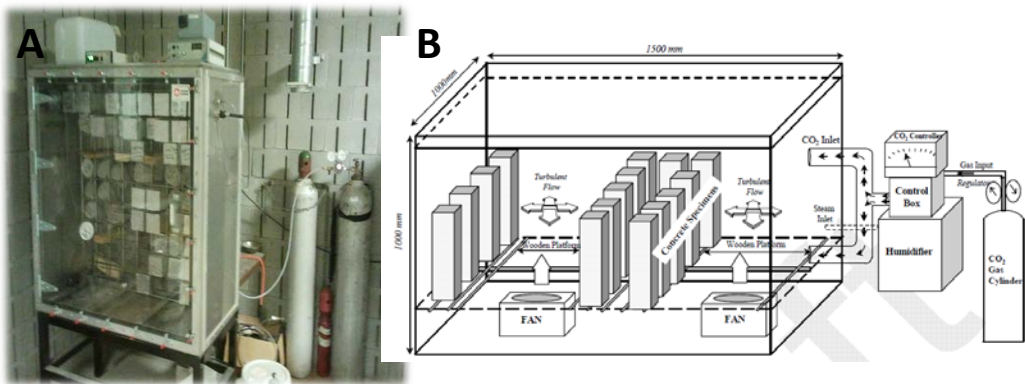


Fig. 8.3-7 A) Cámara climática de carbonatación empleada en la Universidad de Sherbrooke, Québec, Canadá; B) Esquema típico del funcionamiento de una cámara climática de carbonatación



### 8.3.3.2 Resultados y Discusión

Los hormigones de escoria activados alcalinamente presentaron una mayor susceptibilidad a la carbonatación, donde se observó un frente tres veces superior a los encontrados en los hormigones preparados con el cemento Portland (OPCC) (ver **Fig. 8.3-8**). Entre los diferentes hormigones preparados con escoria activada con las distintas disoluciones, se puede observar una carbonatación muy similar en todos ellos independientemente del tipo de activador empleado. Sin embargo, existen resultados recientes que muestran que las variables tales como la naturaleza del activador alcalino (Palacios and Puertas, 2006), el volumen de pasta en un hormigón (Bernal et al., 2011), las condiciones de ensayo (Bernal et al., 2012) y la naturaleza de la escoria (Bernal et al., 2014) parecen tener una fuerte influencia en la velocidad de carbonatación de los materiales alcalinos activados cuando se encuentran bajo condiciones de carbonatación aceleradas. En este caso, la naturaleza de la disolución empleada es la que juega el papel fundamental, ya que en todos los casos el resto de condiciones fueron las mismas (dosificación, condiciones de ensayo y naturaleza de la escoria). En la **Fig. 8.3-8** se puede observar el frente de carbonatación a la edad de 56 días, en donde la carbonatación de las muestras es mucho más intensa en los hormigones activados alcalinamente, siendo el hormigón AASC WG el que presenta un frente de carbonatación mayor. Puertas et al. (Puertas et al., 2006) identificaron que los morteros de escoria activadas alcalinamente, preparados mediante el empleo de silicatos sódicos, presentaban unas profundidades de carbonatación elevadas, asociadas principalmente a la porosidad de la matriz, lo cual provocaba que al someterse a la presencia de elevadas concentraciones de  $\text{CO}_2$  se producía un ligero descenso de las resistencias mecánicas (alrededor de un 14%). Por otro lado, cuando la escoria se activa con disoluciones de tipo NaOH, el fenómeno de la

carbonatación no era tan significativo en estos sistemas, mejorando así los valores resistentes obtenidos. Por tanto, una de las principales causas de este comportamiento es la diferencia en la composición y en la estructura del principal producto de reacción (gel C-A-S-H) (Bakharev et al., 2001), en donde en el caso de los activadores que están constituidos por silicio en el medio, la composición Ca/Si del gel C-A-S-H es aproximadamente 0.8, mientras que el módulo Ca/Si existente en la composición de este mismo gel cuando el activador es de la familia de los hidróxidos sódicos o carbonatos sódicos es del orden de 1.2 (ver **apartado 6.1.3.3** del Capítulo 6) (Puertas and Torres-Carrasco, 2014). Sin embargo, otros factores tales como la química de la disolución de los poros y las diferencias en la porosidad del material así como su estabilidad, pueden afectar en el comportamiento de los materiales activados alcalinamente cuando son expuestos o sometidos a ambientes con concentraciones de CO<sub>2</sub> elevadas.

Si comparamos entre los tres activadores empleados (NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, waterglass y NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> con el residuo vítreo), podemos observar como a medida que existe mayor contenido de silicio en la disolución, el frente de carbonatación es mayor. Esto se puede explicar en base a las elevadas retracciones al secado que experimentan estos sistemas, provocando la formación de un gran número de fisuras, fenómeno observado por microscopía (ver **Fig. 8.2-3**), facilitando así la penetración del CO<sub>2</sub> hacia el interior del hormigón. La interacción del CO<sub>2</sub> con el gel C-A-S-H origina una descalcificación del mismo. Sin embargo, en los sistemas activados con NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, también se produce una descalcificación del gel, pero al igual que sucede en los sistemas de cemento Portland, la cohesión interna es mayor provocando que la porosidad sea inferior, y por tanto, dicha descalcificación se ve más ralentizada. Como ya se mencionó previamente, este comportamiento

está estrechamente relacionado con las diferencias composicionales y estructurales del gel C-A-S-H en cada sistema estudiado.

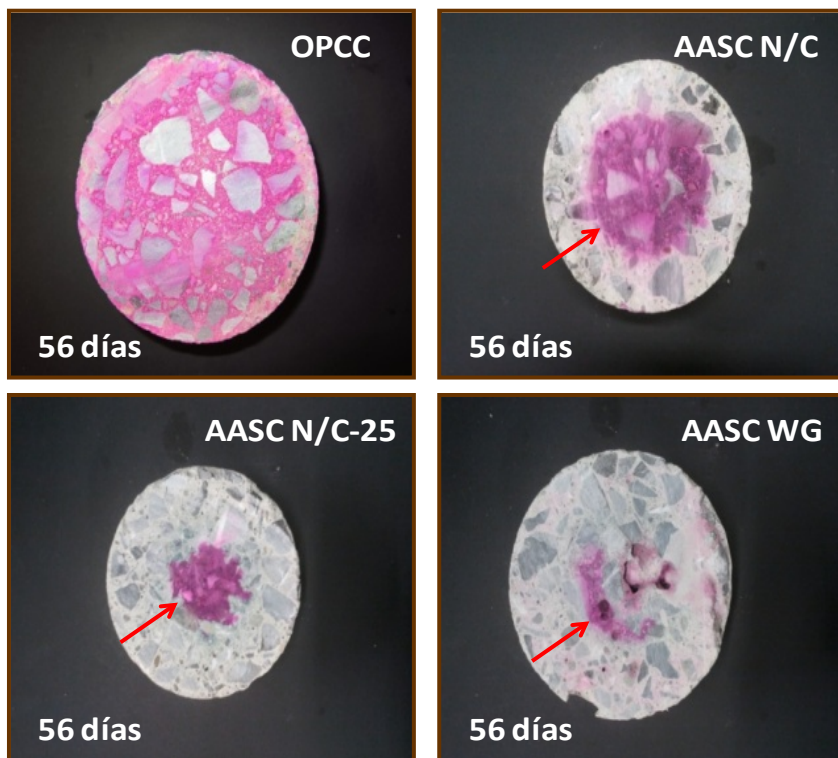


Fig. 8.3-8 Secciones transversales de los hormigones OPCC, AASC N/C, AASC WG y AASC N/C-25 tras la carbonatación a los 56 días

## 8.4 Conclusiones parciales

---

Como conclusiones parciales de este Capítulo 8 podemos establecer las siguientes:

1. La disolución resultante tras el tratamiento del residuo vítreo con  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  actúa como activador alcalino alternativo en la preparación de hormigones de escorias activadas alcalinamente. El empleo de esta disolución alternativa provoca una disolución parcial de la escoria de alto horno y la generación de compuestos con microestructuras similares a cuando se emplea una disolución comercial de waterglass (AASC WG).
2. Los ensayos de durabilidad realizados en este estudio mostraron que los hormigones de escorias activadas alcalinamente exhibieron una buena durabilidad y un mejor comportamiento mecánico que los hormigones preparados con un cemento Portland convencional.
3. Los resultados de las porosidades en estos sistemas activados alcalinamente (con mayor meso y microporosidad que los correspondientes de OPC) juegan un papel muy importante en los diferentes ensayos de durabilidad estudiados.
4. Los hormigones de escorias activadas alcalinamente presentaron una baja penetración a los iones cloruro en comparación con el hormigón de cemento Portland. Además, debido a la baja porosidad que presentan estos sistemas, poseen una alta resistividad, siendo éste un parámetro fundamental en la determinación de la intensidad del proceso de la corrosión en el hormigón, en particular cuando la corrosión es inducida.

por un ataque de cloruros. Los hormigones de escorias activados con las disoluciones de waterglass y la disolución de  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  con el residuo vítreo son los que mejores resultados de penetración de cloruros y resistividad proporcionaron, debido principalmente al aporte extra de silicio en el activador.

5. El hormigón de cemento Portland presentó una peor durabilidad frente a los ciclos de hielo-deshielo en comparación con los sistemas de escorias activadas alcalinamente con el resto de activadores. La disolución comercial de waterglass es la que mejor resultado dio, cumpliendo la norma ASTM C666 y superando los 300 ciclos, seguida de la disolución con el residuo vítreo. La disolución de  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  presentó un peor comportamiento en comparación con aquellas disoluciones que poseen silicio (AASC WG y AASC N/C-25), provocando que la porosidad del sistema sea menor.
6. Finalmente, debido a las diferencias microestructurales y composicionales de los diferentes geles C-A-S-H formadas en cada uno de los sistemas de escorias activadas, la carbonatación fue diferente. Los activadores con un contenido en silicio provocan que la carbonatación sea mayor, debido, principalmente, a la mayor retracción al secado que experimentan. Dicha retracción provocan fisuras por donde el  $\text{CO}_2$  penetra con mayor facilidad y provoca la descalcificación del gel C-A-S-H.
7. El papel del residuo vítreo como sustituto parcial del árido fino juega un papel importante en la durabilidad de estos hormigones de escorias activadas alcalinamente, provocando que la porosidad sea diferente a cuando el árido empleado era 100% arena normalizada.

## 8.5 Referencias

---

### A

Aydın, S., Baradan, B., 2014. Effect of activator type and content on properties of alkali-activated slag mortars. *Compos. Part B Eng.* 57, 166–172.

### B

Bakharev, T., Sanjayan, J., Cheng, Y.-B., 2001. Resistance of alkali-activated slag concrete to carbonation. *Cem. Concr. Res.* 31, 1277–1283.

Bakharev, T., Sanjayan, J., Cheng, Y.-B., 2003. Resistance of alkali-activated slag concrete to acid attack. *Cem. Concr. Res.* 33, 1607–1611.

Bakharev, T., Sanjayan, J.G., Cheng, Y.-B., 1999. Alkali activation of Australian slag cements. *Cem. Concr. Res.* 29, 113–120.

Ben Haha, M., Le Saout, G., Winnefeld, F., Lothenbach, B., 2011. Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags. *Cem. Concr. Res.* 41, 301–310.

Bernal, S. A., Mejía de Gutiérrez, R., Pedraza, A.L., Provis, J.L., Rodriguez, E.D., Delvasto, S., 2011. Effect of binder content on the performance of alkali-activated slag concretes. *Cem. Concr. Res.* 41, 1–8.

Bernal, S. A., Provis, J., Brice, D., Kilcullen, A., Duxson, P., van Deventer, J.S.J., 2012. Accelerated carbonation testing of alkali-activated binders significantly underestimates service life: The role of pore solution chemistry. *Cem. Concr. Res.* 42, 1317–1326.

Bernal, S.A., San Nicolas, R., Myers, R.J., Mejía de Gutiérrez, R., Puertas, F., van Deventer, J.S.J., Provis, J.L., 2014. MgO content of slag controls phase evolution and structural changes induced by accelerated carbonation in alkali-activated binders. *Cem. Concr. Res.* 57, 33–43.

Bernal, S.A., San Nicolas, R., Provis, J.L., Mejía de Gutiérrez, R., van Deventer, J.S.J., 2013. Natural carbonation of aged alkali-activated slag concretes. *Mater. Struct.* 47, 693–707.

### C

Calavera, J., 2007. Patología de estructuras de Hormigón armado y pretensado, in: *INTEMAC*. pp. 57–58.

Cánovas, M.F., 2007. Hormigón, Cement and Concrete Composites. Colegio Ingenieros Caminos, Madrid.

Cartwright, C., Rajabipour, F., Radli, A., 2008. Shrinkage Characteristics of Alkali-Activated Slag Cements 1–9.

## D

Douglas, E., Bilodeau, A., Malhotra, V., 1992. Properties and durability of alkali-activated slag concrete. *ACI Mater. J.* 89, 509–516.

## F

Fernández-Jiménez, A., García-Lodeiro, I., Palomo, A., 2006. Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials. *J. Mater. Sci.* 42, 3055–3065.

Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., 2009. Propiedades y aplicaciones de los cementos alcalinos. *Rev. Ing. Construcción* 24, 213–232.

Fernández-Jiménez, A., Puertas, F., 2003. Structure of Calcium Silicate Hydrates Formed in Alkaline-Activated Slag: Influence of the Type of Alkaline Activator. *J. Am. Ceram. Soc.* 86, 1389–1394.

## H

Holzer, L., Figi, R., Gruskovnjak, A., Lothenbach, B., Winnefeld, F., 2006. Hydration of alkali-activated slag: comparison with ordinary Portland cement. *Adv. Cem. Res.* 18, 119–128.

## L

Lomboy, G., Wang, K., 2009. Effects of strength, permeability and air void parameters on Freezing-Thawing resistance of concrete with and without air entrainment. *J. ASTM Int.* 6, 203–208.

Lloyd, R.R., Provis, J.L., van Deventer, J.S.J., 2010. Pore solution composition and alkali diffusion in inorganic polymer cement. *Cem. Concr. Res.* 40, 1386–1392.

## M

Mehta, P.K., Monteiro, P.J.M., 2006. Concrete. Microstructure , Properties and Materials, Third Edit. ed. McGraw-Hill.

Morris, W., Vico, A., Vazquez, M., Sánchez, S.R. De, 2002. Corrosion of reinforcing steel evaluated by means of concrete resistivity measurements. *Corros. Sci.* 44, 81–99.

N

Neville, A.M., 1995. *Properties of Concrete*, Journal of Materials Science. Longman, England.

P

Pacheco-Torgal, F., Labrincha, J.A., Leonelli, C., Palomo, A., Chindaprasirt, P., 2015. *Handbook of Alkali-activated cements, mortars and concretes*. Woodhead Publishing series in civil and structural engineering.

Palacios, M., Banfill, P., Puertas, F., 2008. Rheological behavior of alkali-activated cement pastes and mortars. Effect of admixtures. *ACI Mater. J.* 105, 140–148.

Palacios, M., Puertas, F., 2006. Effect of Carbonation on Alkali-Activated Slag Paste. *J. Am. Ceram. Soc.* 89, 3211–3221.

Palacios, M., Puertas, F., 2007. Effect of shrinkage-reducing admixtures on the properties of alkali-activated slag mortars and pastes. *Cem. Concr. Res.* 37, 691–702.

Palacios, M., Puertas, F., 2011. Effectiveness of mixing time on hardened properties of waterglass-activated slag pastes and mortars. *ACI Mater. J.* 108, 73–78.

Puertas, F., Amat, T., Fernández-Jiménez, A., Vázquez, T., 2003. Mechanical and durable behaviour of alkaline cement mortars reinforced with polypropylene fibres. *Cem. Concr. Res.* 33, 2031–2036.

Puertas, F., Fernández-Jiménez, A., Blanco-Varela, M., 2004. Pore solution in alkali-activated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate. *Cem. Concr. Res.* 34, 139–148.

Puertas, F., Gutiérrez, R., Fernández-Jiménez, A., Delvasto, S., Maldonado, J., 2002. Morteros de cementos alcalinos. Resistencia química al ataque por sulfatos y al agua de mar. *Mater. Construcción* 52, 55–71.

Puertas, F., Palacios, M., Manzano, H., Dolado, J.S., Rico, A., Rodríguez, J., 2011. A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements. *J. Eur. Ceram. Soc.* 31, 2043–2056.

Puertas, F., Palacios, M., Vázquez, T., 2006. Carbonation process of alkali-activated slag mortars. *J. Mater. Sci.* 41, 3071–3082.

Puertas, F., Torres-Carrasco, M., 2014. Use of glass waste as an activator in the preparation of alkali-activated slag. Mechanical strength and paste characterisation. *Cem. Concr. Res.* 57, 95–104.



**S**

- Shang, H.-S., Yi, T.-H., 2013. Freeze-thaw durability of air-entrained concrete. *ScientificWorldJournal*. 2013, 650791.
- Shi, C., 2003. Another look at the rapid chloride permeability test (ASTM C1202 or ASSHTO T277), in: FHWA Resource Center, Baltimore.
- Shi, C., 2004. Effect of mixing proportions of concrete on its electrical conductivity and the rapid chloride permeability test (ASTM C1202 or ASSHTO T277) results. *Cem. Concr. Res.* 34, 537–545.
- Shi, C., Krivenko, P., Roy, D., 2006. *Alkali-Activated Cements and Concretes*. Taylor and Francis, London and New York.
- Shi, C., Stegemann, J.A., Caldwell, R.J., 1998. Effect of supplementary cementing materials on the specific conductivity of pore solution and its implications on the rapid chloride permeability test (AASHTO T277 and ASTM C1202) Result. *ACI Mater. J.* 95, 389–394.
- Song, S., Jennings, H.M., 1999. Pore solution chemistry of alkali-activated ground granulated blast furnace slag. *Cem. Concr. Res.* 29, 159–170.

**T**

- Torres-Carrasco, M., Palomo, J.G., Puertas, F., 2014. Sodium silicate solutions from dissolution of glass wastes: Statistical analysis. *Mater. Construcción* 64.

**W**

- Wenner, F., 1915. A method of measuring Earth Resistivity.
- Whiting, D., 1981. Rapid determination of the chloride permeability of concrete - Report FHWA/RD-81/119. Washington DC.



## Chapter 9

**Final remarks and future  
lines of research**





---

*Chapter 9*

---

*Final remarks and future lines of research*

This thesis addresses the possibility of using urban and industrial waste glass as an alternative activator in the preparation of new, non-portland cementitious materials.

The conclusions drawn are summarised below, grouped by research objective as defined at the outset.

**Partial objective 1.** To optimise waste glass solubility, determining the conditions that would yield the solution with the highest  $\text{SiO}_2$  content for subsequent use as an alternative to commercial alkaline activators such as sodium silicate hydrate (waterglass). The findings were as follows.

- ✚ Whilst the chemical composition of the four types of waste glass studied (white, green, brown and mixed) was very similar, the highest solubility was obtained with mixed glass, which was the material used in later

stages of the research to prepare the alkali activator. A second advantage to using this type of waste glass was its lower cost, inasmuch as it entailed no pre-sorting at the recycling plant.

- ✚ Of the three solubility procedures used. chemical at ambient temperature, mechanical-chemical at ambient temperature and chemical at  $80\pm 2$  °C, the highest SiO<sub>2</sub> content was obtained with the third.
- ✚ Waste glass particle size and optimal stirring time were also studied. Glass solubility proved to be highest when ground to a particle size of under 45 microns, for the smaller the particles the greater the specific surface and consequently the more effective the contact between the solution and the glass. Nonetheless, as solubility was not significantly greater at <45 μm than at <90 or <125 μm, the latter two particle sizes would also be apt for the purpose sought at a lower cost and lower energy consumption. The optimal stirring time, in turn, was found to be 6 hours.
- ✚ The nature of the solution was another determinant. Alkaline solutions such as NaOH and NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (5 % (of slag weight) Na<sub>2</sub>O in both) induced depolymerisation, with total destruction of the network and gradual glass dissolution. Because the sodium carbonate acted as a buffer, maintaining a constant pH in the medium, the NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution delivered higher glass solubility than NaOH.

The statistical study corroborated the analytical findings, with the optimal conditions for blast furnace slag confirmed to be: *glass type: mixed; particle size: <45 microns; solvent: 50/50 molar NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution; stirring time: 6 hours; temperature: 80±2 °C.* The same conditions were applied to activate fly ash

(Chapter 7), with the exception of the solvent, which was a *10-M NaOH solution*.

**Partial objective 2.** To determine the behaviour of pastes and mortars made from blast furnace slag alkali-activated with the alternative waste glass - NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution. The findings were as follows.

- ✚ The waste glass solution (NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> containing 25 g of glass) partially dissolved blast furnace slag, generating products with microstructures similar to those observed in waterglass-prepared AAS.
- ✚ Strength and microstructural development in the pastes made with the alternative activator were comparable to the parameters for AAS pastes prepared with a conventional waterglass solution.
- ✚ Moreover, the composition and structure of the C-A-S-H gels formed were similar in the two materials. The differences in paste reactivity and mechanical strength and in the nano- and microstructure of the respective gels were attributable to the activators, and more specifically to the difference in their SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratios.

**Partial objective 3.** To ascertain the behaviour, mineralogy and microstructure of the geopolymer pastes prepared with fly ash activated with the alternative solution, for comparison to materials prepared with traditional activators (waterglass and NaOH solutions). The key findings were as follows.

- ✚ The main reaction product in the alkaline activation of fly ash is an amorphous polymer, an aluminosilicate hydrate (N-A-S-H gel) whose chemical composition and microstructure vary depending on the nature of the activator used. That factor plays an instrumental role in the kinetics, structure and composition of the gel initially formed. In this study, the silicates present in the 10-M NaOH + 15 % waterglass and the 10-M NaOH + 15 g waste glass solutions used to activate fly ash had a similar effect on reaction product composition.
- ✚ The microstructural analyses performed furthered the understanding of the gels forming in these systems. FTIR showed that during fly ash activation, the band characteristic of the T-O stretching bond shifted to lower frequencies, especially in the systems with a higher silicon content in the medium, i.e., the commercial waterglass (AAFA WG) and waste glass (AAFA N10-15) solutions.
- ✚ According to the  $^{29}\text{Si}$  NMR findings, both the intensity of the signals for the N-A-S-H gel was similar in the AAFA WG and AAFA N10-15 systems, as were their Si/Al ratios (2.04 and 2.01, respectively), determined with the Engelhard equation. The Si/Al ratios found with  $^{29}\text{Si}$  NMR were confirmed by the results of a selective 1:20 HCl attack on the gels to determine the percentage of dissolved silica and alumina.
- ✚ That the degree of reaction in AAFA WG and AAFA N10-15 was higher than in system AAFA N8 constitutes an additional explanation for the better mechanical performance of the pastes formed in media with additional silicon.
- ✚ Lastly, the BSEM/EDX and SEM microscopic studies furnished information on the morphology and composition of the gels formed.



Here also, a clear distinction was observed between the gels precipitating in systems with and without additional silicon. The Si/Al ratios were higher and similar to one another in the former, confirming the  $^{29}\text{Si}$  NMR and HCl attack findings.

- ✚ In light of the similarities between the AAFA WG and AAFA N10-15 systems revealed by the analysis of the mechanical properties, degree of reaction and microstructure of alkali-activated fly ash paste, waste glass may be regarded as an alternative to sodium silicates in the preparation of geopolymers.

**Partial objective 4.** To compare the durability of alkali-activated slag concretes prepared with different alkaline solutions, including the alternative waste glass solution, to the durability of ordinary portland cement. The findings were as follows.

- ✚ The waste glass solutions acted as alkaline activators, partially dissolving vitreous blast furnace slag and generating products with microstructures similar to those observed in waterglass-prepared AASCs. As found for the pastes (partial objective 2), strength and microstructural development in the respective concretes was comparable to the performance observed in AAS concretes prepared with conventional activators.
- ✚ Chloride ion penetration, governed by the chemistry of the activating solution, was low in these alkaline systems, declined with curing time and was inversely proportional to concrete resistance to corrosion.

Total concrete porosity plays a predominant role in corrosion resistance. Resistance was highest and porosity lowest in system AASC WG, followed by system AASC N/C-25, further supporting the premise that extra silicon in the system from the dissolved waste glass reduced to porosity, which was lower in these systems than in the concretes prepared with no additional silicon (AASC N/C). Similar findings were observed in the freeze-thaw cycles, where the alkaline-activated materials, due to the absence of entraining agents, withstood a larger number of cycles than OPC concrete. The AASC WG specimens exhibited only minor alterations after a full 300 cycles. In contrast, 56-day carbonation was highest in those specimens, primarily due to speedier CO<sub>2</sub> penetration prompted by the more intense microcracking in the concrete and the C-A-S-H gel than in the AASC N/C and AASC N/C-25 systems. These differences in matrix-aggregate interface and gel morphology, visible under the microscope, were activator-dependent.

- ✚ These findings will be directly applicable to the design and development of waste glass solution-activated slag concretes and the selection and application of appropriate testing methodologies for these materials.

*Waste glass has been shown to be a viable substitute for the commercial sodium silicate hydrates (waterglass)* commonly used to prepare geopolymers by activating aluminosilicate materials such as blast furnace slag and fly ash.

In the wake of the research discussed in this thesis and the experience acquired on the occasion of its preparation, a series of questions have arisen that may define possible future lines of research, as follows.

### **I. Use of waste glass to prepare alternative (non-Portland cement) binders**

- ✚ Based on its chemical composition, waste glass could be explored as a possible source of aluminosilicates apt for alkali activation with a view to obtaining a new type of binder.
- ✚ One possible area of study would be the mechanical behaviour and durability of pastes, mortars and concretes made with waste glass treated with alkaline solutions, used not only as an activator, but as a partial or total replacement for either aluminosilicates or aggregate.

### **II. Durability of alkali-activated materials such as blast furnace slag, fly ash and metakaolin**

- ✚ Durability might be studied in the framework of the RILEM research group led by Professor John L. Provis to more accurately determine the mechanisms involved in tests such as chloride penetration, sulfate resistance, the aggregate/alkali reaction, freeze-thaw resistance and carbonation.

- ✚ Specific durability standards might be established for alkali-activated materials in lieu of the portland cement standards presently applied to all systems.

### **III. Rheological behaviour of alkali-activated pastes, mortars and concretes**

- ✚ The rheology of the gels (C-A-S-H and N-A-S-H gel) formed in alkali-activated slag and fly ash pastes, mortars and concretes using the various alkaline solutions in place, including the waste glass-based alternative proposed here, could be studied to acquire a fuller understanding of the macro-rheology of these materials.

**ANEXO I**

**Artículos y participaciones  
en congresos**





---

*ANEXO I*

---

---

*Artículos y Participaciones en Congresos*

---

❖ **Artículos<sup>1</sup>**

- I. Torres-Carrasco, M., Palomo, J.G., Puertas, F., 2014. "Sodium silicate solutions from dissolution of glass waste: Statistical analysis". *Materiales de Construcción*, 64 (314).
- II. Puertas, F., Torres-Carrasco, M., 2014. "Use of waste glass as an activator in the preparation of alkali-activated slag. Mechanical strength and paste characterization". *Cement and Concrete Research*, 57, pp.95-104.
- III. Torres-Carrasco, M., Puertas, F., 2015. "Waste glass in geopolymer preparation. Mechanical and microstructural characterization". *Journal of Cleaner Production*, 90, pp. 397-408.
- IV. Torres-Carrasco, M., Tognonvi, M., Tagnit-Hamou, A., Puertas, F., 2015. "Mechanical and durability behaviour of alkali-activated slag concretes prepared using waste glass as alternative activator". *ACI Materials Journal* (in press).

❖ **Capítulo de libro:**

- I. Puertas, F., **Torres-Carrasco, M.**, Alonso, M.M., 2014. "Reuse of urban and industrial waste glass as novel activator for alkali-activated slag cement pastes: A case study. In: *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*. Ed. Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering.

---

<sup>1</sup>Los artículos completos se muestran a continuación

❖ **Contribución a Congresos:**

- ❖ **Torres-Carrasco, M.** & Puertas, F. Waste glass as an alternative alkaline activator in the preparation of alkali activated materials. 14<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, Beijing (China), October 2015.
- ❖ **Torres-Carrasco, M.;** Bernal, S.A.; Provis, J.L. & Puertas, F. Maximising re-utilisation of waste glass via alkali-activation technology. 14th European Ceramic Society, Toledo (Spain), 21-25 June 2015.
- ❖ Rodríguez-Puertas, C.; **Torres-Carrasco, M.;** Varga, C.; Rivilla, P.; Alonso, M.M. & Puertas, F. Reología de pastas y morteros eco-eficientes. Efecto en el comportamiento mecánico y microestructura. IV Congreso Ibero-americano sobre Hormigón autocompactante (BAC), Oporto (Portugal), July 2015.
- ❖ **Torres-Carrasco, M.** & Puertas, F. Re-utilización de residuos vítreos en la preparación de cementos alcalinos. Microestructura y comportamiento mecánico. LIV Congreso Annual de la SECV, Badajoz (Spain), November 2014.
- ❖ **Torres-Carrasco, M.** & Puertas, F. Re-use of waste glass in the preparation of alkali activated slag. Mechanical behavior and durability tests in concretes. Speech Students in LIV Congreso Annual de la SECV, Badajoz (Spain), November 2014.
- ❖ **Torres-Carrasco, M.** & Puertas, F. Re-use of waste glass as alkaline activator in the preparation of alkali-activated materials. 34<sup>th</sup> Annual Cement and Concrete Science Conference, Sheffield (England), September 2014.
- ❖ **Torres-Carrasco, M.** & Puertas, F. Re-utilización de residuos vítreos en la preparación de cementos alcalinos. Microestructura y comportamiento mecánico. III Jornadas de Jóvenes Investigadores, Madrid (Spain), June 2014.
- ❖ **Torres-Carrasco, M.** & Puertas, F. Reutilización de residuos vítreos en la preparación de geopolímeros. Caracterización mecánica y microestructural. XIII Congreso Nacional de Materiales, Barcelona (Spain), June 2014.



- ❖ Rodríguez-Puertas, C.; **Torres-Carrasco, M.** & Alonso, M.M. Comportamiento reológico, mecánico y microestructural de pastas y morteros de cementos ecoeficientes. XIII Congreso Nacional de Materiales, Barcelona (Spain), June 2014.
- ❖ **Torres-Carrasco, M.**; Tognonovi, M.T.; Tagnit-Hamou, A. & Puertas, F. Re-use of waste glass in the preparation of alkali-activated slag cements and concretes. Mechanical behavior and durability. 5<sup>th</sup> International Conference Non-traditional cement & concrete, Brno (Czech Republic), June 2014.
- ❖ **Torres-Carrasco, M.** & Puertas, F. Re-utilización de residuo vítreos en la preparación de cementos de escorias activadas alcalinamente. Jornadas Internacionales de Construcción e Investigación, Madrid (Spain), November 2013.
- ❖ Ruiz-Santaquiteria, C.; **Torres-Carrasco, M.**; Alonso, M.M. & Puertas, F. Valorización de residuos vítreos en la elaboración de morteros alcalinos. Workshop on Environmental Impact of Buildings Construction (E.U de Arquitectura Técnica de Madrid), Madrid, (Spain), September 2013.
- ❖ **Torres-Carrasco, M.**; Puertas, F.; Varga, C.; Torres, J.J.; Moreno, E. & Moreno, J.G. Re-use of urban and industrial glass waste to prepare alkaline cements. 4<sup>th</sup> International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation, Oporto (Portugal), September 2012.
- ❖ **Torres-Carrasco, M.**; Blanco-Varela, M.T. & Puertas, F. Preparación de cementos alcalinos a partir de residuos vítreos. Solubilidad de residuos vítreos en medios fuertemente básicos. XII Congreso Nacional de Materiales, Alicante (Spain), May-June 2012.