



DESARROLLO DE UN MATERIAL CEMENTANTE HIBRIDO

JHONATHAN FERNANDO RIVERA

UNIVERSIDAD DEL VALLE

GRUPO DE MATERIALES COMPUESTOS (GMC - CENM)

ESCUELA DE INGENIERIA DE MATERIALES

CALI - 2014.



DESARROLLO DE UN MATERIAL CEMENTANTE HIBRIDO

JHONATHAN FERNANDO RIVERA
TRABAJO DE INVESTIGACION DE MAESTRIA
MAESTRIA EN INGENIERIA

Directora
Dra. RUBY MEJÍA DE GUTIÉRREZ

UNIVERSIDAD DEL VALLE
GRUPO DE MATERIALES COMPUESTOS (GMC - CENM)
ESCUELA DE INGENIERIA DE MATERIALES
CALI - 2014.

NOTA DE ACEPTACIÓN

Aprobado por el comité de grado en cumplimiento de los requisitos exigidos por la Universidad del Valle para optar por el Título de Magister en Ingeniería con Énfasis en Ingeniería de Materiales.

Jurado

Jurado

Santiago de Cali, Abril 2014.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Mi familia y en especial a mi madre, por su comprensión y constante apoyo durante el desarrollo en esta etapa para llevar a cabo y con éxito este ciclo de aprendizaje. Agradezco a las personas que de una u otra forma contribuyeron con el desarrollo de este trabajo de grado.

En especial a:

La Dra. RUBY MEJÍA De GUTIÉRREZ, tutora en mi trabajo de grado, le agradezco por confiar en mí, colaborándome y apoyándome con toda su experiencia, ideas y sugerencias en la ejecución y desarrollo de mi trabajo de grado.

A Carmen Elisa Guerrero y Carolina Perea por su colaboración en la realización de los diversos ensayos en el laboratorio de Caracterización del Grupo de Materiales Compuestos.

A la profesora Marisol Gordillo por su amistad y colaboración con la parte estadística de los datos procesados en este trabajo.

Al Grupo de Materiales Compuestos de la Universidad del Valle, al profesor Silvio Delvasto y los estudiantes de postgrado pertenecientes a este grupo por brindarme su confianza, colaboración, buena disposición y excelente trato hacia mi persona, haciéndome sentir bienvenido y aceptado en el grupo.

Al señor Irvin Castro por colaborarme en el proceso de la toma de imágenes con el microscopio electrónico de barrido.

Y finalmente, a la Escuela de Ingeniería de Materiales y sus profesores por la formación académica proporcionada.

Contenido

1	INTRODUCCIÓN.....	1
2	ESTADO DEL ARTE	2
2.1	MATERIALES CEMENTANTES. GENERALIDADES	2
2.1.1	CEMENTOS DE ALUMINATO DE CALCIO.....	3
2.1.2	CEMENTOS DE SULFOALUMINATOS DE CALCIO.....	5
2.1.3	CEMENTOS SUPERSULFATADOS	6
2.1.4	CEMENTANTES ACTIVADOS ALCALINAMENTE.	6
2.2	MATERIAS PRIMAS DE PROCESOS DE ACTIVACION ALCALINA	7
2.3	PROCESO DE HIDRATACIÓN DE CEMENTANTES ACTIVADOS ALCALINAMENTE	11
2.4	PARÁMETROS DEL PROCESO	14
2.4.1	Composición química, tamaño de partícula y morfología.....	14
2.4.2	Activadores alcalinos	15
2.4.3	Relaciones molares	17
2.4.4	Humedad relativa, temperatura y tiempo de curado.....	18
2.5	MICROESTRUCTURA Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES ACTIVADOS ALCALINAMENTE.....	19
2.6	CEMENTANTES HIBRIDOS	21
3	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	24
4	OBJETIVOS	26
4.1	Objetivo General.....	26
4.2	Objetivos Específicos	26
5	METODOLOGÍA.....	27
5.1	INTRODUCCIÓN.....	27
5.2	CARACTERIZACIÓN Y ADECUACIÓN DE LA MATERIA PRIMA.....	28
5.2.1	Ceniza de parrilla.....	28
6	SÍNTESIS DE LOS GEOPOLIMEROS Y MATERIAL CEMENTANTE HIBRIDO.....	35
6.1	Optimización de las Relaciones Molares y síntesis del Geopolimero Base	37
6.2	Efecto del Proceso de Curado	35
6.3	Síntesis del Material Cementante Hibrido	39
6.4	Conclusiones capítulo 6.....	41
7	Caracterización del Geopolimero Base y Cemento hibrido	42

7.1	Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	42
7.2	Difracción de Rayos x (DRX)	43
7.3	Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).....	46
7.4	Resonancia Magnética Nuclear (RMN).....	49
7.5	Conclusiones capítulo 7	51
8	Efecto del Tipo de Activador Alcalino	53
8.1	Análisis del Efecto del Tipo de Activador Alcalino (Na_2SO_4)	54
8.1.1	Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	54
8.1.2	Difracción de Rayos X (DRX)	56
8.1.3	Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).....	57
9	Elemento de Mampostería (Ladrillo)	61
9.1	Propiedades Mecánicas y Físicas de las Piezas Fabricadas (Ladrillo).....	62
10	Conclusiones.....	65
11	REFERENCIAS.....	66

Índice de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Composición Química (%w)	29
Tabla 2. Variables del Diseño de Experimentos.....	38
Tabla 3. Señales IR Materia Prima, Geopolimero, Híbrido.	48
Tabla 4. Solubilidad del Sulfato.....	53
Tabla 5. Norma NTC para unidades de mampostería estructural.....	63
Tabla 6. Norma NTC para unidades de mampostería no estructural.....	63

Índice de Ecuaciones

	Pág.
Ecuación 1.....	11
Ecuación 2.....	12
Ecuación 3.....	12
Ecuación 4.....	59
Ecuación 5.....	60

Índice de Figuras

	Pág.
Figura 1. Modelo grafico por etapas de la activación alcalina de materiales silicoaluminosos Tomado de: (C. Shi, 2011)	13
Figura 2 Banda principal del espectro FTIR de una ceniza volante. Tomado de (M. Criado A. F.-J., 2007).	20
Figura 3 Cambio de frecuencias en la formación de productos de reacción después de la activación alcalina de una ceniza volante. Tomado de (M. Criado A. F.-J., 2007)	20
Figura 4 Esquema metodología de trabajo	27
Figura 5 Ceniza de parrilla	28
Figura 6 Espectro de difracción de la ceniza de parrilla	30
Figura 7. Espectro IR ceniza de parrilla	30
Figura 8. Espectro RMN ceniza de parrilla.	31
Figura 9 a) molida en molino de discos. b) molida en molino de bolas.....	32
Figura 10 Granulometría laser ceniza de parrilla.....	32
Figura 11 Morfología ceniza de parrilla	33
Figura 12 Unidad experimental	37
Figura 13 Resistencia mecánica 28 días Geopolimeros.....	38
Figura 14 Optimización de las variables.....	39
Figura 15. Resistencia mecánica a compresión Geopolimero Vs Cementos Híbridos.....	40
Figura 16 Microfotografías productos de reacción. a) Geopolimero. b) Híbrido	43
Figura 17 EDS Cemento híbrido (H372530).....	43
Figura 18 DRX Geopolimero y cemento híbrido	44
Figura 19 Espectros IR ceniza, Geopolimero, híbrido	47
Figura 20. RMN Ceniza de Parrilla, Geopolimero	49
Figura 21. RMN Geopolimero, Cemento Híbrido.....	50
Figura 22. Resistencia a compresión híbrido activado con sulfato de sodio Vs Híbrido activado tradicionalmente	54
Figura 23. Microfotografías Cemento Híbrido. a) gel cementante, b) y c) cristales de yeso	55
Figura 24. EDS Partículas de Yeso.....	56
Figura 25. DRX Cementos Híbridos.....	57
Figura 26. Espectros IR Cementos Híbridos.	58
Figura 27. Máquina para fabricar bloques manualmente.	61
Figura 28. Ladrillo Cemento Híbrido.....	62
Figura 29. Maquina Para Ensayos de Compresión al Ladrillo.	63

1 INTRODUCCIÓN.

De la amplia gama de materiales utilizados en la industria de la construcción, los cementantes ocupan un lugar muy importante debido a la gran cantidad que se consume. Los cementantes son materiales aglomerantes, que poseen buenas propiedades de adherencia y cohesión, las cuales son requeridas para unir básicamente fragmentos minerales entre si y de esta forma generar una masa solida de resistencia y durabilidad adecuada a las condiciones requeridas. Los principales cementantes hidráulicos son las cales y los cementos hidráulicos, algunas escorias y ciertos materiales con propiedades puzolánicas.

Dentro de los materiales cementantes que se utilizan, el cemento portland es un material de uso masivo, alrededor de 2.8 billones de Ton/año (Schneider M, et al., 2011), consumo que es proporcional al crecimiento y desarrollo de la población mundial; este material es un tipo de cemento hidráulico, lo que quiere decir que puede endurecer bajo el agua y proporciona un producto bastante estable. Existen varias clases de cemento portland, las cuales se utilizan dependiendo de la aplicación que se necesite. Además de estos materiales cementantes tradicionales existen varios tipos de cementantes alternativos, entre ellos los cementos fabricados por activación alcalina los cuales se fabrican con materias primas ricas en aluminosilicatos. Este tipo de materiales cementantes poseen cierto tipo de ventajas tecnológicas con respecto a los cementantes tradicionales como por ejemplo el ahorro de energía en su fabricación y por ende menores emisiones de CO₂ al medio ambiente; otro punto a favor es que las materias primas utilizadas como precursor pueden ser residuos o subproductos industriales tales como las escorias o cenizas volantes. Este tipo de materiales en algunos casos han presentado excelentes propiedades mecánicas y de durabilidad comparables e incluso superiores a los cementos tradicionales. Entre estos cementantes se destacan los denominados cementantes híbridos, materiales desarrollados recientemente que utilizan como materias primas materiales ricos en aluminosilicatos mezclados con un porcentaje de hasta 30% de cemento portland; se afirma que esta mezcla activada alcalinamente da lugar a un material que posee una estructura híbrida, es decir coexisten en equilibrio las fases propias de cada material independiente, tipo C-S-H y N-A-S-H en el mismo material endurecido.

Este estudio se propuso la síntesis de un material híbrido utilizando como material precursor una ceniza de parrilla, subproducto de la combustión de carbón en una caldera de una industria papelera con un contenido elevado de material inquemado. Este aluminosilicato fue adicionado con cemento portland en porcentajes hasta de un 30%; y el material sintetizado fue evaluado tanto en desempeño mecánico como a nivel microestructural. Con base en el material desarrollado se fabricó un elemento de construcción y se comprobó el cumplimiento de los requerimientos mínimos exigidos para su potencial aplicación en el sector de la construcción.

2 ESTADO DEL ARTE

2.1 MATERIALES CEMENTANTES. GENERALIDADES

Los materiales cementantes son aquellos que tienen por si solos la propiedad de aglomerar o unir fragmentos minerales entre sí, fraguan y endurecen en presencia de agua, para formar una masa sólida que tenga resistencia y durabilidad adecuada. En este tipo de materiales se incluye la cal hidráulica, el cemento portland, y algunas escorias. Dependiendo del poder cementante y los requerimientos específicos de las aplicaciones, estos cementantes pueden utilizarse en forma individual o combinados entre sí.

El cemento portland es el material cementante más utilizado a nivel mundial y es un tipo de cementante hidráulico que se obtiene al calcinar calizas arcillosas para obtener el Clinker y luego es molido finamente para su posterior uso. La composición química del cemento portland, varía dependiendo de los requerimientos o aplicación que se le vaya a dar; sus principales componentes son: Silicatos tricálcicos (C_3S), Silicatos dicálcicos (C_2S), Aluminatos tricálcicos (C_3A), y Ferro aluminatos tetracálcicos (C_4AF). En general, las fases C_3S y C_2S son las que determinan en desarrollo de la resistencia y la velocidad de hidratación del cementante, el contenido aproximado de estas dos fases es del 75% en el material.

En los primeros minutos y al entrar en contacto con agua se forma una pasta la cual va desarrollando lentamente estructuras cristalinas, el endurecimiento de la pasta cementante se debe a la hidratación de los silicatos de calcio y aluminatos de calcio que componen el material. En esta etapa inicial se disuelven rápidamente los componentes y se forma etringita, después de algunas horas por disolución disminuyen los silicatos de la composición y aumenta la concentración de los iones de Ca^{++} (saturación), de esta forma se empieza a nuclear el gel tipo C-S-H, pasadas 3-12 horas reaccionan rápidamente los silicatos de calcio formando aceleradamente gel C-S-H y disminuye la saturación de los iones de Ca^{++} , por ultimo ocurre la recristalización de la etringita (a monosulfato) y ocurre la polimerización de algunos silicatos. (Asociación Colombiana de Productores de Concreto-ASOCRETO, 2002).

El gel formado (C-S-H) es el responsable en gran medida de las propiedades mecánicas del material, este gel es por tanto considerado el principal producto de reacción. Según estudios de resonancia magnética nuclear (RMN) el gel tiene estructura lineal de tetraedros unidos por átomos de Ca; la información que suministran los espectros de resonancia magnética nuclear revelan que en las pastas de cemento hidratadas se detectan principalmente unidades Q1 y Q2, las unidades Q1 son conocidas como final de cadena, y corresponden a tetraedros unidos por uno de sus vértices, estructura que se genera en las etapas iniciales de la hidratación (dímeros) y que disminuye a medida que polimeriza en cadenas más largas. Siguiendo el orden, las unidades Q2 son señales

emitidas por tetraedros que están unidos por dos de sus vértices, en este caso son las cadenas ya formadas por los tetraedros de Si, cadenas que son unidas por átomos de Ca.

Además del cemento portland tradicional han surgido otras categorías de cementos, entre los cuales merecen mencionar los cementos de aluminato de calcio, los cementos sulfoaluminatos de calcio, los supersulfatados, los denominados cementantes de activación alcalina y más recientemente los cementantes híbridos.

Los cementantes de tipo alcalino son aquellos que se obtienen al activar alcalinamente materiales precursores ricos en aluminosilicatos, su composición depende del tipo de precursor y el tipo de activador alcalino utilizado en la síntesis. Estos materiales generalmente forman un gel amorfo o semicristalino cuya naturaleza es determinada por el nivel de calcio que poseen las materias primas utilizadas, un ejemplo de ello es el de los cementantes alcalinos altos en Calcio que se pueden obtener a partir de la activación alcalina de escorias, las cuales proporcionan una fase gel amorfa o parcialmente cristalina de tipo C-A-S-H.

Por otro lado también se pueden obtener cementantes alcalinos bajos en Calcio utilizando materias primas como el Metacaolín o cenizas volantes bajas en Calcio, en los cuales el producto de reacción es un gel amorfo con estructura tipo zeolita denominado N-A-S-H. La síntesis de este tipo de material se realiza por acción de un activador alcalino con pH alto, el cual es el encargado de disolver la materia prima reactiva del material para de esta forma generar en corto tiempo la estructura y resistencia necesaria, en algunos casos es necesario someter la mezcla sintetizada a un proceso de curado térmico en presencia de alta humedad para obtener la resistencia adecuada.

El material cementante que combina en proporciones adecuadas a los materiales utilizados en los procesos de activación alcalina, con y sin calcio, se denomina híbrido debido a que su estructura está compuesta por cadenas lineales de tetraedros de Silicio unidas por átomos de Calcio y una red tridimensional de tetraedros de Silicio y Aluminio en variadas configuraciones, este tipo de estructura híbrida es posible debido a la coexistencia en equilibrio de ambos productos de reacción, los geles tipo C-(A)-S-H y N-A-S-H que se combinan entre si generando un gel híbrido tipo (C,N)-A-S-H. Para la síntesis de este tipo de materiales se deben tener unas condiciones especiales de pH y una cantidad mínima de Calcio en los materiales precursores.

A continuación se describen algunos de estos tipos de materiales cementantes.

2.1.1 Cementos de aluminato de calcio.

El cemento de aluminato de calcio, conocido como cemento fundido o cemento aluminoso, es el resultado de la fusión y combinación de Caliza y materiales que contengan un alto contenido de Al_2O_3 , su calidad depende del contenido de impurezas (óxidos de hierro, silicio, magnesio, álcalis) que están presentes en las materias primas y

de la atmosfera oxidante o reductora que presenta el horno en donde se clinkeriza o funde. En el proceso de producción de este tipo de materiales se utilizan hornos de reverbero para así de esta forma obtener cementos con contenido medio y bajo de alúmina ($45-55\% \text{ Al}_2\text{O}_3$) y hornos rotatorios para producir cementos con alto contenido de alúmina ($70\% \text{ Al}_2\text{O}_3$) (J.M Rivas Mercury, et al., 2003). Estos cementos desarrollados a principios de los años 1900 por Jules Bied, fueron inicialmente inventados para resistir el ataque por sulfatos. Cabe anotar que comparados con la producción de cemento portland las emisiones de CO_2 son más bajas (M.C.G. Juenger, et al., 2011).

La presencia de los aluminatos de calcio en el material (CA , CA_2 y C_{12}A_7) hace que estos sean los responsables del comportamiento del material en el proceso de hidratación, el cual es un proceso exotérmico que depende de la temperatura, relación L/S, presencia de álcalis, tiempo, agitación, humedad relativa y tamaño de partícula. En este tipo de cementos la temperatura es un factor determinante en el proceso de hidratación ya que su variación impacta directamente la formación de las distintas fases, a diferencia del cemento portland en donde la temperatura afecta principalmente la velocidad de reacción.

Las fases que se forman son cuatro diferentes tipos de hidratos CAH_{10} , C_2AH_8 , C_3AH_6 y AH_3 ($\text{C} = \text{CaO}$, $\text{A} = \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{H} = \text{H}_2\text{O}$), hidratos que se obtienen como se dijo anteriormente a diferentes temperaturas de curado. Cuando la temperatura de curado del material es baja, aproximadamente entre $15-20^\circ\text{C}$ el principal producto de reacción o hidrato formado es el CAH_{10} ; con una temperatura de curado intermedia del material, los principales productos de reacción generados son los hidratos C_2AH_8 y AH_3 gel; mientras a temperaturas de curado altas, alrededor de $55-70^\circ\text{C}$, el principal producto de reacción generado es el hidrato C_3AH_6 . Los hidratos CAH_{10} y C_2AH_8 son conocidos como hidratos metaestables a temperatura ambiente y sufren un proceso de conversión a fases más estables C_3AH_6 y AH_3 cristalino (N. Ukrainczyk, T. Matusinovic, 2010). Este proceso de “conversión” es acelerado por la temperatura y la humedad relativa, debido a que las fases metaestables se densifican para volverse en fases estables, la matriz se vuelve porosa, permeable y pierde resistencia mecánica (M.C.G. Juenger, et al., 2011).

Una de las propiedades sobresalientes de este tipo de material cementante es la resistencia a elevadas temperaturas, motivo por el cual entre las aplicaciones más comunes se considera la de material refractario. Entre estos se pueden destacar los cementantes que poseen un alto contenido de Al_2O_3 aproximado del $68-80\%$ en su composición, los cuales alcanzan temperaturas de aplicación como material refractario de hasta 1750°C (J.M Rivas Mercury, et al., 2003). Otro tipo de aplicaciones que se le da a estos materiales es su uso en pisos que requieren resistencia química pues este material resiste el ataque de ácidos, debido a la naturaleza de los hidratos de alúmina formados, los cuales son estables a pH bajo del orden de 3 ó 4; adicionalmente cuando ocurre la disolución de los otros componentes (hidratos de calcio), se forma y precipita en los poros más cantidad de hidratos de alúmina, lo que permite proteger el concreto formando una barrera y solo es atacado en la parte superficial (K. L. Scrivener, et al., 1999). Otra de las propiedades destacadas de este tipo de cementante es la resistencia a los sulfatos, esta se debe a la baja concentración o ausencia de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en el material, lo cual evita la

formación de la etringita expansiva, principal producto del deterioro del cemento en el tiempo.

2.1.2 Cementos de sulfoaluminatos de calcio.

Los cementantes a base de sulfoaluminatos de calcio, son materiales que han despertado el interés debido a que el proceso de producción de este tipo de material utiliza menos energía que la usualmente necesaria para producir cemento portland tradicional. Los cementantes de sulfoaluminatos de calcio se obtienen al calcar piedra caliza, bauxita y yeso, aunque también se pueden obtener a partir de subproductos industriales como las cenizas volantes, fosfoyesos, escorias de alto horno y algunos otros subproductos que contengan CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , SO_3 en su composición (M.C.G. Juenger, et al., 2011). La temperatura de fabricación de este tipo de cemento está en el rango de los $1300\text{-}1350^\circ\text{C}$, lo cual ayuda a que las emisiones de CO_2 se reduzcan considerablemente (F.P Glasser, 2001). Este tipo de cemento fue desarrollado en China en la década de 1970, las fases principales de este material son belita (C_2S), sulfoaluminato tetracálcico ($\text{C}_4\text{A}_4\text{S}$) y yeso (CSH_2).

Este material cementante forma rápidamente etringita, la cual posteriormente cuando se consume la totalidad del sulfato, se descompone y se convierte en monosulfato, a este proceso se le denomina periodo de transformación. En el periodo de transformación el volumen del sólido decrece y se incrementa la porosidad en la pasta debido a la diferencia de densidades entre la etringita y el monosulfato. Igualmente aparecen nuevos iones Ca^{+2} y SO_4^{-2} , los cuales provocan que se forme nuevamente etringita y así se continua con el proceso de transformación a monosulfato. La relación entre yelemita y sulfato de calcio en la composición del cemento determina la relación de etringita y monosulfato en los productos de reacción finales. Después de formarse y acumularse los productos de hidratación y con el posterior decremento en la cantidad de agua en el sistema, el material se estabiliza y la red de los productos de hidratación comienza a ganar resistencia (Y. Liao, et al., 2011). La hidratación de este material depende principalmente de la cantidad y reactividad del sulfato de calcio añadido a la composición de la mezcla, generalmente entre 15-25% en peso de yeso, también la resistencia desarrollada y la estabilidad volumétrica dependen de la cantidad y calidad del tipo de sulfato de calcio utilizado.

La durabilidad de este tipo de material es comparada con la del cemento portland tradicional, poseen una alta resistencia a los ciclos de congelación-descongelación y son muy resistentes al ataque químico por agua de mar, sulfatos, cloruros, magnesio y sales de amonio, esta resistencia se debe a el tamaño de los poros de la estructura formada por los productos de reacción que hace que la estructura sea altamente impermeable (M.C.G. Juenger, et al., 2011). También son utilizados este tipo de cementos para estabilización de materiales de desecho debido a su alto contenido de etringita, los iones metálicos se estabilizan en la estructura de la etringita.

2.1.3 Cementos supersulfatados.

Este tipo de cemento hidráulico se fabrica moliendo y mezclando escoria granulada de alto horno y sulfato de calcio (principalmente yeso o anhidrita) como activador de la escoria, también puede ser utilizado una pequeña cantidad de cemento o Clinker de cemento como activador alcalino de la escoria. Éste tipo de cementante fue descubierto en 1909 por Hans Kûhl, su composición aproximada es de 80-85% de escoria granulada de alto horno, 10-15% de yeso o anhidrita y 5% de cemento portland o Clinker de cemento. Su uso se incrementó después de la segunda guerra mundial debido a la escasez de cemento portland y se estandarizaron como materiales cementantes en países como Alemania y Gran Bretaña (M.C.G. Juenger, et al., 2011).

El proceso de hidratación de este material da inicio cuando la escoria se disuelve debido al ambiente alcalino generado por el activador utilizado en la mezcla. Los iones de aluminio, silicio y calcio disociados reaccionan rápidamente con el yeso o sulfato de calcio de la composición, así de esta forma se genera un gel tipo C-S-H y etringita como sus principales productos de hidratación. La reacción de este material depende en alto grado de la composición química y grado de finura de la escoria utilizada, así como también de la clase y cantidad de activador utilizado en la mezcla. La hidratación total de este tipo de cemento se realiza más lentamente que la presentada por el cemento portland tradicional, sin embargo después de 28 días la resistencia mecánica de este cemento supersulfatado es comparable con la del cemento tradicional.

Este cementante supersulfatado posee bajo calor de hidratación y la rata de endurecimiento aumenta si es curado con temperaturas aproximadas a los 40°C o superiores, debido a esto son cementos que pueden ser utilizados en climas tropicales, sin embargo si la temperatura de curado supera los 50°C la resistencia del material se ve afectada seriamente debido a la deshidratación y descomposición de los sulfoaluminatos de calcio. Los materiales cementantes supersulfatados poseen una baja porosidad capilar, esta propiedad es benéfica con respecto a la durabilidad del material, lo cual los hace altamente resistentes al ataque por sulfatos, cloruros, agua de mar. Su resistencia al ataque por sulfatos (sulfato de calcio, sulfato de sodio) se atribuye a la ausencia de hidróxido de calcio en los productos de hidratación y también a las fases aluminato que están combinadas con la etringita. El sulfato de magnesio si puede atacar este material ya que disuelve el gel C-S-H y descompone la etringita.

2.1.4 Cementantes activados alcalinamente.

Los cementantes activados alcalinamente, son materiales en los que se ha incrementado el interés como un material de remplazo al cemento portland tradicional, debido a que su manufactura es de bajo impacto ambiental y sus propiedades de resistencia y durabilidad son bastante elevadas comparables con las presentadas por el cemento portland

tradicional e incluso superiores en algunos casos. Se fabrican a partir de la mezcla de materiales pulverulentos que contengan principalmente aluminosilicatos y una solución activadora de carácter altamente alcalina. Dentro de este grupo de materiales cementantes alcalinos, existen los llamados “Polímeros Inorgánicos” o “Geopolimeros”. El científico Josep Davidovits fue el que precisamente sugirió el nombre de Geopolimeros para esta clase de materiales, cuando en Francia fueron desarrollados en la década de 1970, como una solución a una serie de incidentes de fuego que ocurrieron en aquella época con las materias primas de construcción tradicionales en las construcciones civiles. Cabe anotar, que previamente otros científicos habían realizado procesos de activación alcalina; Purdon en 1940 utilizó activación alcalina con escorias; Glukhosvsky y Krivenko en la década de 1950 desarrollaron cementos alcalinos a partir de sistemas que contenían silicato de calcio hidratado y fases de aluminosilicatos, estos materiales fueron utilizados en la construcción de edificaciones, muchas de las cuales continúan en servicio en la actualidad.

La fabricación de este tipo de material cementante contribuye a reducir hasta un 80% las emisiones de CO_2 , ya que se pueden utilizar como materia prima, desechos o subproductos industriales que contengan principalmente SiO_2 , Al_2O_3 y CaO en su composición química. Dependiendo de la composición química de la materia prima utilizada, se obtienen cementantes alcalinos de alto contenido de calcio, en los cuales su principal producto de reacción es un gel tipo C-(A)-S-H, este se puede obtener básicamente al activar escorias. Cuando la materia prima es baja en calcio, tal como metacaolín o cenizas volantes bajas en calcio, se obtienen cementantes alcalinos cuyo principal producto de reacción es un gel tipo N-A-S-H.

2.2 MATERIAS PRIMAS DE PROCESOS DE ACTIVACION ALCALINA

Como se mencionó anteriormente los materiales utilizados para la fabricación de cementantes de activación alcalina son aquellos que en su composición química poseen principalmente los óxidos de SiO_2 , Al_2O_3 y CaO , estos materiales se conocen como aluminosilicatos, que pueden ser naturales como las arcillas y el metacaolín o pueden ser subproductos o desechos industriales como las cenizas volantes, cenizas de parrilla o escorias. Existen reportes de utilización de:

- Arcillas
- Metacaolín
- Escorias de alto horno
- Cenizas volantes
- Mezcla entre cenizas volantes y escorias
- Mezcla entre cenizas volantes y metacaolín
- Mezcla entre escoria y metacaolín
- Mezcla entre escoria y lodos
- Mezcla entre cenizas y materiales no calcinados (caolín o arcillas)

H. Xu, J.S.J. Van Deventer, (2000), investigaron la geopolimerización de 15 minerales ricos en (Si +Al) para determinar el efecto de las propiedades de los precursores utilizados respecto a la resistencia a la compresión del geopolímero sintetizado, como activadores alcalinos usaron NaOH y KOH. Este estudio reveló que los minerales que poseen estructura de cadenas lineales de silicatos presentan una mayor disolución que los minerales que tienen estructura de hojas y anillos, y estos a su vez reportan un mejor desempeño mecánico después de la geopolimerización. El uso del KOH como activador alcalino incrementó la resistencia a la compresión de los minerales sintetizados comparado con la resistencia presentada cuando se activaron con NaOH, de todos los minerales estudiados la Estilbita en presencia de KOH presentó la mayor resistencia a la compresión (18 MPa).

Las escorias de alto horno es uno de los materiales más demandados como materia prima en el proceso de activación alcalina (C. Li, et al., 2010). Diversos estudios de activación alcalina con escorias han demostrado que la reactividad de este material depende principalmente de la composición y de la estructura de su fase amorfa. Investigaciones realizadas por S.C. Pal (2003) afirman que la reactividad de una escoria de alto horno no depende únicamente de la cantidad de fase amorfa o vítrea que contenga el material sino también del tamaño y distribución de partícula. La escoria fue el material pionero en el desarrollo de la técnica de activación alcalina e incluso en la década de los 60 en Ucrania se desarrolló la primera planta piloto de producción de cementos y hormigones a base de escoria activada alcalinamente (Puertas F. 1995), desde ese entonces y hasta la actualidad los cementos de escorias activadas alcalinamente siguen siendo objeto de estudio por parte de la comunidad científica debido a que todavía no existe conocimiento suficiente de los mecanismos que controlan el proceso de activación alcalina en este tipo de materia prima. Con referencia al proceso de activación de las escorias se sugiere que es necesario un pH por encima de 12 para producir una activación importante, es decir la solvatación de la escoria y la formación de compuestos estables. Diferentes estudios han revelado que con la activación de escorias se pueden obtener resistencias mecánicas en morteros desde 40-120 MPa y en concretos desde 60-150 MPa; así mismo se informa que el silicato de sodio es el activador alcalino que permite alcanzar las mayores resistencias (Puertas F. 1995).

El metacaolín como materia prima en la elaboración de geopolímeros ha sido igualmente utilizado, debido a la pureza del material que lo convierte en materia prima básica para el estudio del proceso de geopolimerización, e incluso los modelos propuestos se basan en la activación alcalina de este material ya que los mecanismos de reacción que corresponden al modelo de activación alcalina (Si+Al) y química involucrada, son relativamente simples, sin embargo uno de los inconvenientes que presenta el metacaolín es su elevada superficie específica, lo cual provoca una elevada demanda de agua en la mezcla y en consecuencia posteriores contracciones por secado y agrietamiento de las muestras. Igualmente la microestructura y el desempeño de los geopolímeros basados en metacaolín dependen de la cantidad de sílice soluble que exista en el sistema además de

muchos otros parámetros como las relaciones molares, sistemas de curado, etc. F. Zibouche, (2009), estudiaron la influencia que tienen las fases secundarias en la reacción de geopolimerización de un metacaolín, que fue preparado a partir de caolinita con fases secundarias como illita y cuarzo, concluyendo finalmente que depósitos de caolinita con hasta un 30% de minerales secundarios, y después de un moderado tratamiento térmico, se pueden utilizar como materia prima para la fabricación de geopolímeros, esto da la apertura al uso de depósitos de caolinita con baja pureza.

Las puzolanas naturales también se han utilizado en investigaciones recientes con el fin de lograr materiales cementantes que sean ambientalmente amigables, D. Bondar (2011), en su investigación usaron dos puzolanas naturales (rocas volcánicas) andesita y dacita, con varios métodos de curado térmico, activadores alcalinos, granulados, en polvo y en solución, concluyendo que las puzolanas más reactivas eran aquellas que poseían un alto contenido de sílice soluble; utilizando una combinación de KOH y silicato de sodio como activador alcalino, obtuvieron los mejores resultados con respecto a los valores de resistencia mecánica de las muestras, confirmando que la adición de sílice soluble ayuda a catalizar y polimerizar el gel precursor encargado de generar la resistencia mecánica del material sintetizado.

Otro material que ha despertado bastante interés en el tema de activación alcalina es la ceniza volante, la cual se obtiene de la combustión del carbón. Las cenizas volantes se clasifican generalmente por la cantidad de calcio que presentan en su composición en cenizas volantes altas en calcio tipo C y cenizas volantes bajas en calcio tipo F. Aunque se han desarrollado numerosos estudios no se ha podido masificar su uso debido a que es un material muy heterogéneo y su composición química cambia drásticamente con el tipo de tecnología usada en la quema del carbón. El cambio en su composición química influye significativamente en la dosificación de las mezclas cuando se pretenden fabricar los geopolímeros, y su reactividad está ligada directamente con el contenido de la fase amorfa de la cual se compone el material. Entre los factores que mayormente influyen está el tamaño y forma de sus partículas y el contenido de carbón no quemado. Sin embargo, cuando la ceniza presenta una buena calidad la resistencia mecánica del geopolímero obtenido puede ser de 100 MPa. Este geopolímero presenta además resistencia química a los ácidos e incluso se utiliza como matriz de encapsulamiento de metales pesados o desechos tóxicos, esto se debe al producto de reacción formado, el cual principalmente es un gel de aluminosilicatos alcalino amorfo o semicristalino de tipo N-A-S-H, que es conocido como un gel precursor de zeolitas, razón por la cual su estructura está compuesta por tetraedros de SiO_4 y AlO_4 distribuidos al azar en una red en tres dimensiones con metales alcalinos de tipo Me^+ como los balanceadores de las cargas de los tetraedros de AlO_4 , esta propiedad en especial es la que hace que aparentemente se pueda utilizar este tipo de materiales como un tamiz molecular.

En la fabricación de geopolímeros basados en cenizas volantes es necesario utilizar el curado hidrotérmico para acelerar el proceso de Geopolimerización. Bakharev (2005)

utiliza para geopolimerizar una ceniza volante tipo F temperaturas de curado del orden de 75-95°C, la cual es aplicada por un periodo de 6 horas.

La activación alcalina de las cenizas volantes, al igual que en otros materiales anteriormente descritos, se ve favorecida cuando se adiciona como activador alcalino el silicato de sodio, sin embargo la adición de sílice soluble a los sistemas de cenizas volantes activados alcalinamente no presenta una relación lineal con respecto a la ganancia de resistencia mecánica, se afirma que en este tipo de materiales existe un umbral o punto de inflexión a partir del cual la adición de sílice soluble no presenta un efecto benéfico (G. Kovalchuk, et al. 2008).

Uno de los inconvenientes que pueden presentar las cenizas volantes a la hora de ser activadas alcalinamente y obtener materiales geopoliméricos de buena calidad, es el contenido de carbón no quemado en su composición química, que contribuye a una demanda excesiva de agua; al aumentar la relación L/S, esta puede provocar disolución del activador alcalino e incluso lixiviación del mismo y como resultado una pobre respuesta mecánica del material fabricado, en algunos casos aunque se ha intentado resolver este inconveniente calcinando previamente la ceniza, este procedimiento puede que no sea tecnológicamente viable. Con todo esto las cenizas volantes siguen siendo una excelente opción como materia prima para obtener materiales cementantes de buena calidad y tratar de disminuir el impacto ambiental que implica el vertimiento de cenizas volantes en los ecosistemas.

Las cenizas de fondo (*bottom ash*), son materiales muy poco implementados en la fabricación de materiales geopoliméricos ya que se consideran menos reactivos que las cenizas volantes. Básicamente se utiliza como material de relleno en la construcción de carreteras y por su naturaleza poco plástica se usa como aditivo en la fabricación de ladrillos para proporcionar estabilidad dimensional y disminuir la contracción por secado de las piezas (G. V. Tayler, W. Daidone 2011), sin embargo algunos estudios de activación alcalina han presentado buenos resultados. K. Boonserm (2012) lograron resistencias de 25 a 34 MPa al utilizar una mezcla de 50%-50% de ceniza de fondo y ceniza volante; la posterior adición del yeso a la mezcla incremento la resistencia mecánica del material debido a la disociación del material en Ca^{+2} que junto al silicato utilizado como activador alcalino promueve la formación de gel tipo C-S-H mientras los iones SO_4^{-2} en el sistema provocan una mayor disolución de iones Al^{+3} , la resistencia final es superior a 40 MPa. En un estudio comparativo entre una ceniza volante y una ceniza de fondo concluyeron que la ceniza volante utilizada es más reactiva que la ceniza de fondo a pesar de que ambos materiales poseen la misma composición química, la diferencia radica en que la ceniza volante posee un mayor grado de polimerización cuando es activada alcalinamente (P. Chindaprasirt, et al. 2009). Quizás la menor reactividad de las cenizas de fondo pueda estar ligada con el tamaño y forma de sus partículas, las cuales son irregulares y porosas. Contrastando con la investigación anterior Hui Xu, et al. (2010), realizaron la síntesis de geopolímeros a base de cenizas de fondo provenientes de la combustión del carbón en lecho fluidizado circulante, el tamaño de

partícula inicial de la ceniza de fondo era superior a 10 mm, este se redujo en un molino de bolas hasta lograr un tamaño de 9 μm , el proceso de curado se realizó a 40°C por 24 horas, y obtuvieron resistencias mecánicas desde 5.5 MPa para las mezclas de menor desempeño hasta 52.9 MPa para la composición óptima, con esto se abre la posibilidad de utilizar cenizas de fondo como materias primas en la fabricación de materiales geopoliméricos, variando y adaptando el material a otros sistemas de curado distintos a los usualmente utilizados.

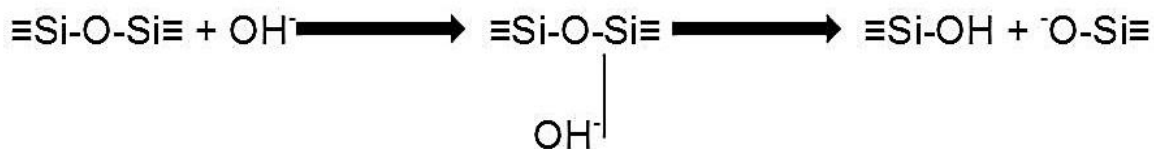
2.3 PROCESO DE HIDRATACIÓN DE CEMENTANTES ACTIVADOS ALCALINAMENTE

Los procesos de hidratación de los materiales activados alcalinamente dependen fundamentalmente de la fuente de aluminosilicatos sólida utilizada como material precursor, en particular según el nivel de calcio que tenga el precursor, se puede clasificar el proceso de hidratación en dos modelos.

El modelo de hidratación que utilizan los materiales ricos en (Si+Al) fue propuesto por Glukhovsky en la década de 1960, este es un modelo general básico que representa las etapas y mecanismos que gobiernan la formación del gel cementante para estos materiales silicoaluminosos (C. Shi, et al., 2011).

- Etapa 1 (Destrucción-Coagulación)

En esta primera etapa ocurre el proceso de disgregación o ruptura de los enlaces tipo Si-O-Si, Al-O-Al y Al-O-Si, con la disgregación de los materiales de partida se forman aniones inestables de tipo $\equiv\text{Si-O}^-$ los cuales son neutralizados por el metal alcalino para evitar la reacción inversa $\equiv\text{Si-ONa}$; el catión alcalino es el encargado de catalizar la reacción y de convertir el enlace destruido en fase coloidal, por otra parte los grupos OH^- atacan los enlaces Al-O-Si para generar aniones de tipo Al(OH)_4^- , Al(OH)_5^{2-} y Al(OH)_6^{3-} , la formación de este tipo de aniones complejos dependerá del pH del sistema.

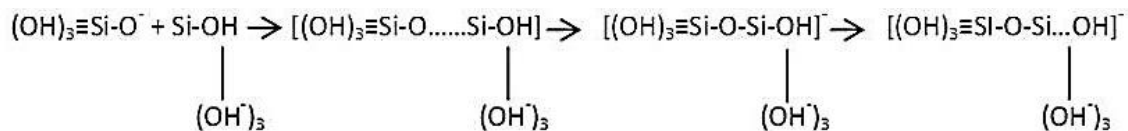


Ecuación 1

- Etapa 2 (Coagulación-Condensación)

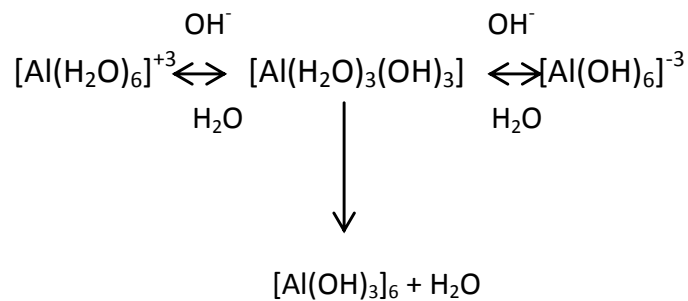
Se acumulan los productos disgregados, generando una estructura coagulada en donde se van formando los primeros enlaces y los primeros dímeros, la velocidad de la policondensación es determinada por el estado de los iones disueltos, los iones OH^- actúan como los catalizadores de la reacción, los ortosilicatos polimerizan en todas las direcciones y se forma el hidroaluminogel, la formación de este hidroaluminogel depende del pH del medio.

Condensación



Ecuación 2

Formación de Hidroaluminogel



Ecuación 3

El desarrollo de la resistencia mecánica se hace posible por la interacción del álcali con los hidrosilicatos e hidroaluminosilicatos que se han formado, en esta etapa del proceso de hidratación, el metal alcalino es el encargado del desarrollo de la estructura final del material sintetizado.

- Etapa 3 (Condensación-Cristalización)

La condensación se inicia cuando se alcanza la saturación en la formación de dímeros, trímeros...etc., para luego precipitar un gel rico en aluminio, este gel rico en aluminio se forma gracias al enlace tipo Al-O que se disocia mucho más rápido que el enlace tipo Si-O, a medida que va transcurriendo el tiempo el gel va aumentando la concentración de silicio, así de esta forma se genera el gel precursor tipo N-A-S-H, por último se reorganiza la microestructura y con ello la distribución de poros del material.

Gráficamente se puede representar el modelo de hidratación de los materiales ricos en (Si+Al), en donde se puede apreciar el desarrollo microestructural de estos cementantes activados alcalinamente (Figura 1); este modelo grafico fue propuesto por Fernández-Jiménez y Palomo, apoyándose esencialmente con los resultados obtenidos con las técnicas de caracterización MAS-NMR y FTIR (C. Shi, et al. 2011).

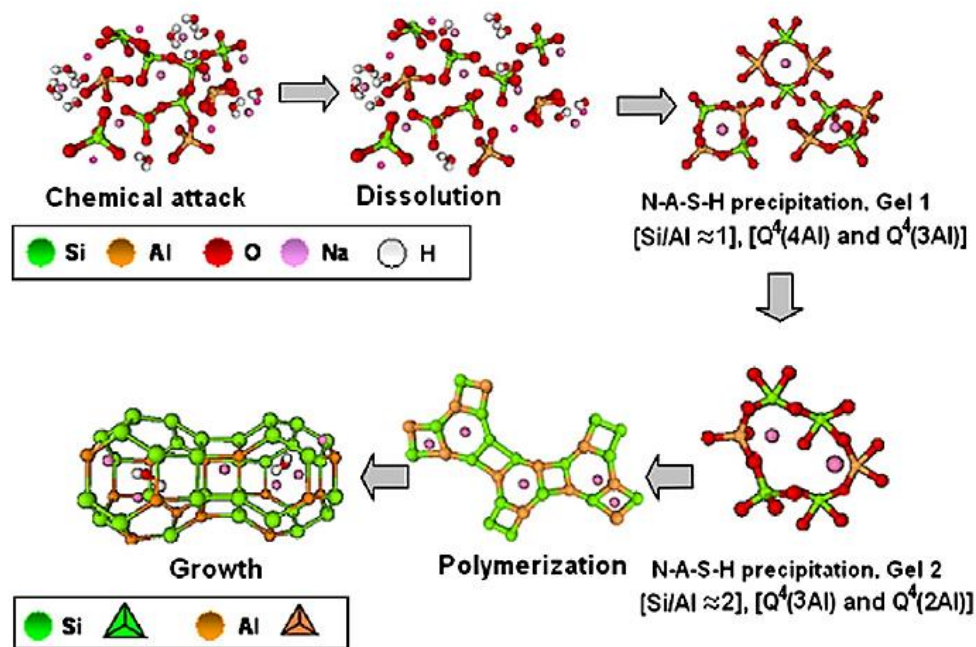


Figura 1. Modelo grafico por etapas de la activación alcalina de materiales silicoaluminosos Tomado de: (C. Shi, 2011)

Materiales precursores ricos en (Si+Ca) cuando son activados alcalinamente, presentan un proceso complejo que inicia con la destrucción de la estructura del material, posteriormente una policondensación y cristalización de los productos de reacción. Las escorias de alto horno encajan en este modelo de hidratación pues son materiales que se componen principalmente de CaO y SiO₂; Z. H (1993) estudiaron los mecanismos de

hidratación de una escoria granulada de alto horno activada alcalinamente con silicato de sodio, en su trabajo de investigación proponen que el modelo de hidratación para este tipo de material se puede dividir en cinco etapas (inicial, inducción, aceleración, desaceleración y finalización) (Puertas F. 1995).

- Inicial: en esta etapa en el caso de activar la escoria con silicato ocurre la reacción entre los iones del Na_2SiO_3 y los cationes Ca^{2+} disueltos de la escoria, esta reacción forma un hidrosilicato cálcico de tipo C-S-H. Esta etapa inicial termina cuando los granos de la escoria quedan cubiertos con el hidrato C-S-H, para dar inicio a la etapa de inducción.
- Inducción: el tiempo de la etapa de inducción depende del pH de la solución que está en contacto con las partículas sólidas de la escoria, si el pH es alto el tiempo de inducción será corto y dará paso a la etapa de aceleración. Se alcanza la saturación de la solución con iones Ca^{2+} y SiO_4^{4-} que provienen de la disolución de la escoria. A diferencia del cemento portland el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ formado se disuelve por el pH de la solución.
- Aceleración: en esta etapa se produce la reacción de los aluminatos y silicatos disueltos con los iones metálicos provocando la nucleación, crecimiento y precipitación de un gel C-S-H secundario y otros productos de hidratación más complejos (C-A-H, C-A-S-H).
- Desaceleración y finalización: gradualmente va disminuyendo la velocidad de la reacción, debido a la precipitación masiva de los hidratos alrededor de los granos de la escoria y disminución del agua libre lo cual impide que continúen los procesos de difusión.

2.4 PARÁMETROS DEL PROCESO

El proceso de activación alcalina se ve influenciado directamente por la composición de las materias primas, adicional a esto hay otras variables que juegan un papel importante en el desarrollo de la microestructura y resistencia de los materiales sintetizados como por ejemplo, la naturaleza y concentración del activador alcalino, temperatura, tiempo de curado, etc. Estas variables se conocen como los parámetros del proceso de activación alcalina.

2.4.1 Composición química, tamaño de partícula y morfología

La composición química inicial de los materiales precursores es uno de los parámetros más importantes a la hora de realizar el proceso de activación alcalina, con base en esta se puede hacer el diseño de las mezclas con el objetivo de predecir un resultado positivo

en la respuesta mecánica del material sintetizado, obviamente teniendo en cuenta las otras variables del proceso. En el caso de las cenizas volantes el conocer su composición química es fundamental, pues se puede identificar la cantidad de carbón no quemado que posee la ceniza, el conocimiento de este parámetro es necesario para tener una idea de la calidad de la ceniza volante. Un contenido alto de carbón inquemado, tal como se mencionó anteriormente, provoca una demanda excesiva de agua en la mezcla, este exceso de agua en la mezcla causa la dilución del activador alcalino disminuyendo el pH del medio, además de esto se puede producir la lixiviación del activador alcalino y como resultado una pobre respuesta en los ensayos mecánicos (E. I. Diaz, et al. 2010).

El grado de vitrificación de los materiales precursores utilizados juega un papel muy importante en el proceso de geopolimerización, la vitrificación es el resultado del historial térmico del material, así un mayor contenido de fase amorfa en el material proporciona un alto grado de polimerización y en consecuencia se obtienen materiales con alta resistencia a la compresión.

El tamaño y distribución de las partículas de los materiales que se pretenden activar alcalinamente están relacionados directamente con la reactividad del material en cuestión. S. Kumar, R. Kumar (2010), realizaron la activación mecánica de una ceniza volante, y reportan que el material que presentó un tamaño de partícula entre 5-7 μ m, puede ser activado alcalinamente a temperatura ambiente, obteniendo resistencias mecánicas mayores a 30 MPa 28 días, sin embargo hay que tener en cuenta que esto no solo es consecuente al tamaño de partícula del material, sino más bien a la sinergia que existe entre el tamaño de partícula obtenido después de la activación mecánica y la composición inicial del material, pues la ceniza utilizada por los investigadores tenía un nivel de inquemados bastante bajo y un alto porcentaje de fase amorfa.

2.4.2 Activadores alcalinos

Los activadores alcalinos utilizados en la síntesis de geopolimeros son los encargados de acelerar la disolución de los materiales de partida, además de promover la formación de la estructura final de los materiales hidratados. Los activadores se pueden dividir en seis grupos según su composición química: hidróxidos (MOH , $\text{M}(\text{OH})_2$), sales de ácido fuertes (Na_2SO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sales de ácido débil (M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , MF), silicatos ($\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$), aluminatos ($\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$) y aluminosilicatos ($\text{M}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2-6)\text{SiO}_2$), donde M=ion alcalino de tipo Na, K, Ca o Li. Los más comúnmente utilizados son los hidróxidos de sodio o potasio, los silicatos y los carbonatos. El tipo de catión alcalino juega un papel muy importante pues en las primeras etapas del proceso de geopolimerización actúa como el catalizador de las reacciones y en la etapa final de la policondensación es el encargado de generar el tipo de estructura del geopolimero final. El tipo de ion metálico utilizado en la síntesis de los geopolimeros juega un papel muy importante en el desarrollo de la resistencia mecánica de los materiales sintetizados, incorporando bajo las mismas condiciones los activadores alcalinos de tipo MOH con iones Na^+ y K^+ , al parecer el ion Na^+ provoca una alta disolución de los materiales de partida favorecido por su tamaño más

pequeño comparado con el ion K^+ , sin embargo las mejores resistencias mecánicas se logran utilizando el activador alcalino que posee el catión metálico K^+ , este fenómeno es debido a la fuerte tendencia de los iones Na^+ de formar enlaces con oligómeros de silicatos pequeños (monómeros), al formarse este par ion-anión, se dificulta la unión con algún otro anión de silicato impidiendo así la formación de grandes oligómeros de silicatos. Contrastando con esto el ion K^+ a pesar de tener un tamaño más grande, es más básico y posee un poder de disolución mayor, tiende a generar la formación de grandes oligómeros de silicatos con los cuales los aniones disueltos $Al(OH)_4^-$ prefieren hacer enlaces provocando mayores resistencias mecánicas en el material sintetizado (H. Xu, J.S.J. Van Deventer 2000). Teóricamente la concentración del activador alcalino favorecería la disolución de las materias primas generando materiales con altas prestaciones mecánicas. Contrario con lo anterior, A. Palomo, et al. (1999) reportaron que los geopolímeros basados en ceniza volante sintetizados con una concentración de activador alcalino 12M proporcionan mejores resultados que aquellos que se sintetizaron con una mayor concentración molar del activador alcalino, al respecto algunos investigadores informan que el incremento en la concentración del activador alcalino da lugar a mayor cantidad de especies iónicas, esto puede limitar o impedir la movilidad entre los iones provocando la disminución de la cinética en la formación de la estructura del material (S. Alonso, A. Palomo 2001).

Aunque diferentes reportes coinciden en afirmar que al utilizar silicatos como activadores alcalinos, la resistencia a la compresión de los materiales sintetizados se ve incrementada ya que se proporciona una cinética de reacción más alta si se compara con las soluciones de tipo MOH, se debe tener en cuenta que la adición excesiva de sílice soluble puede provocar una disminución del pH de la solución, aumento de la viscosidad y una consecuente caída en la reactividad del sistema (D. Panias, et al. 2007).

Además de los hidróxidos y silicatos utilizados como activadores alcalinos, también se ha estudiado el uso de carbonatos y sulfatos como activadores, A. Fernández-Jiménez, et al. (2003) activaron una escoria con NaOH, silicato de sodio y Na_2CO_3 , y reportan que independiente del tipo de solución activadora aunque el principal producto de reacción es un gel tipo C-S-H la estructura varía acorde al tipo de solución utilizada. Así, empleando silicato de sodio se incrementa la condensación de los aniones favoreciendo la formación de una estructura de cadenas lineales entrecruzadas, alta presencia de silicios en sitios Q^2 y Q^3 , lo que da origen a un material con alta resistencia mecánica; con el uso de NaOH los silicatos hidratados presentan alta concentración de silicios en sitios Q^2 provocando la formación de largas cadenas lineales, sin embargo no existe la presencia de silicios en sitios Q^3 lo cual implica que los silicatos hidratados poseen baja resistencia mecánica; por último al implementar el Na_2CO_3 como activador alcalino los autores reportaron la presencia en el gel tipo C-S-H de silicios en sitios Q^3 y una cantidad relativamente baja de silicios en sitios Q^2 lo cual traduce una resistencia mecánica intermedia entre los activadores alcalinos utilizados para esta investigación.

Por otro lado los investigadores Y. Fang, O. Kayali (2013) utilizan una combinación de $Na_2CO_3 + Ca(OH)_2$ como activador alcalino de una ceniza volante, con esta combinación

se provoca la formación de NaOH en la mezcla lo cual genera un fuerte ambiente alcalino y facilita la disolución de la ceniza acelerando el proceso de geopolimerización, su principal producto de reacción es un gel tipo N-A-S-H con trazas de gel de aluminato de calcio.

Los sulfatos utilizados como activadores alcalinos han ido aumentando paulatinamente el interés de los investigadores aun a pesar de no ser un activador tan fuerte como los silicatos o los hidróxidos, el interés se centra en la posibilidad de obtenerlos a partir de recursos naturales o subproductos industriales convirtiéndolo en un material ambientalmente amigable, a diferencia de los activadores alcalinos tradicionalmente usados que se obtienen por procesos de manufactura que utilizan grandes cantidades de energía. La activación alcalina realizada a una escoria utilizando sulfato de sodio por parte de los investigadores A.M. Rashad, et al. (2013), mostraron como resultado, que el incremento de la finura de la escoria tiene más relevancia que incrementar la concentración del sulfato utilizado para la activación alcalina; la resistencia a la compresión de las pastas de escoria activada alcalinamente con el sulfato fue alrededor de los 60 MPa a edades de 90 días y su principal producto de reacción fue un gel tipo C-S-H con cantidades apreciables de etringita.

2.4.3 Relaciones molares

El conocimiento de las relaciones molares en el sistema que se desea activar alcalinamente es muy importante porque nos permite identificar los rangos adecuados en la dosificación de la mezcla con un material en particular. Cuando se activan materiales precursores silicoaluminosos, las relaciones más relevantes a tener en cuenta son las relaciones molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2$. Particularmente la relación molar $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de la solución activadora donde $\text{M} = \text{Na}^+ \text{ o } \text{K}^+$, puede ser considerado el factor más crítico en la síntesis de los geopolimeros, esta relación molar se relaciona directamente con la concentración del activador alcalino utilizado en la disolución de las materias primas. Dependiendo de la concentración del activador se afecta el grado de polimerización de las especies disueltas en la mezcla, una mayor concentración de activador alcalino en una mezcla supone una mayor disolución de materia prima, lo cual conduce a la obtención de materiales con mayores resistencias mecánicas (E.D. Rodriguez, 2009) (A. Silva de Vargas, et al. 2011), aunque un exceso de especies disueltas puede provocar impedimentos en la movilidad de los iones o las cadenas en proceso de polimerización por el aumento de la viscosidad del sistema, generando materiales con menores resistencias pues la pasta solidificaría antes de que se completaran las reacciones de polimerización. La relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de una mezcla geopolimerica de materiales precursores silicoaluminosos es uno de los parámetros más importantes del proceso, está relacionado con el tiempo de endurecimiento de la mezcla, ya que el fraguado es controlado por la cantidad de Al_2O_3 que tenga el sistema.

Se sugieren ciertos rangos en las relaciones molares utilizadas en la dosificación de geopolimeros basados en aluminosilicatos, en los cuales se pueden obtener productos

sólidos: M_2O/SiO_2 entre 0.2 – 0.48, SiO_2/Al_2O_3 entre 3.3 – 4.5 y M_2O/Al_2O_3 entre 0.8 – 1.6, estos límites sugeridos son relativos debido a que las relaciones molares que se trabajan en la activación alcalina de algún material precursor dependen primordialmente de la clase de materia prima utilizada y el tipo de aplicación en la que se requiera el material sintetizado (D. Khale, R. Chaudhary, 2007).

Los investigadores P. Duxson, et al. (2007), E. Rodríguez (2009) evaluaron el efecto que tiene la relación molar SiO_2/Al_2O_3 en el desarrollo de la resistencia mecánica de un geopolimero sintetizado a partir de metacaolín, utilizando hidróxidos y silicatos como activadores alcalinos, observando que la resistencia mecánica del geopolimero incrementaba cuando aumentaba la relación SiO_2/Al_2O_3 hasta cierto punto crítico después del cual la resistencia mecánica disminuía. Un comportamiento similar reporta G. Kovalchuk, et al. (2008) con la activación alcalina de una ceniza volante en donde el aumento de la resistencia mecánica del geopolimero sintetizado no se relaciona linealmente con la relación molar SiO_2/Al_2O_3 , en este caso las mejores resistencias mecánicas se encontraron en el rango SiO_2/Al_2O_3 de 3.5 – 4.0, por encima de este rango la resistencia mecánica disminuye, esta respuesta está relacionada con el aumento de sílice soluble en el sistema y una posible disminución de la reactividad por aumento de la viscosidad y disminución del pH de la mezcla.

2.4.4 Humedad relativa, temperatura y tiempo de curado

En el proceso de activación alcalina el curado hidrotérmico puede llegar a ser relevante y proporcionar aumento en la resistencia mecánica de los especímenes, el efecto del curado hidrotérmico dependerá del tipo de material precursor utilizado y el tipo de activador alcalino empleado para la disolución de la materia prima. Muchos autores han reportado resultados positivos cuando aplican el curado térmico al activar cenizas volantes; T. Bakharev (2005), reportó en su investigación el beneficio de aplicar un pre-curado térmico a temperatura ambiente y luego un curado térmico a temperatura relativamente alta a una ceniza volante sintetizada con silicato de sodio, para este sistema la combinación de tiempo y temperatura que mejores resultados presentó con respecto a la resistencia mecánica fue el curado por 6 horas a 95°C. S. Alonso, A. Palomo (2001), reportaron la influencia positiva de aplicar curado térmico con temperaturas entre 35-60°C a una mezcla de metacaolín con $Ca(OH)_2$ activada con hidróxido de sodio, lo cual redujo el tiempo de la etapa de inducción y acelera la formación de productos de reacción estables. Con tan solo 2 horas de exposición a 60°C la mezcla desarrolló resistencias de hasta 30 MPa mientras que al ser curadas a bajas temperaturas algunas mezclas no presentaban endurecimiento.

Además de la temperatura y el tiempo de curado, la humedad relativa es un factor que debe ser considerado. Si las condiciones de curado no son las más óptimas pueden acelerarse los procesos de carbonatación en geopolímeros basados en cenizas volantes; una humedad relativa en el rango de 45 – 75% incrementa los procesos de carbonatación y pueden disminuir el pH del sistema, lo cual retarda la disolución de la ceniza y colabora

con la pérdida de agua de la mezcla propiciando la formación de gel con altos contenidos de aluminio, lo cual conduce a productos porosos y granulares que se caracterizan por tener baja resistencia mecánica (M. Criado, et al. 2012) (M. Criado, et al. 2005).

El curado térmico a temperaturas mayores que la temperatura ambiente en sistemas de escorias activadas alcalinamente, parece ser que es solo benéfico en las etapas iniciales del proceso en donde la resistencia alcanzada por los especímenes aumenta considerablemente, mientras que a edades avanzadas se ve un descenso en la resistencia, es posible que el decaimiento en las propiedades mecánicas del material a edades avanzadas sea provocado por la formación de material hidratado alrededor de los granos de la escoria, este material hidratado puede actuar como barrera tal que no permite la difusión de los iones con una consecuente disminución de los procesos de hidratación y por consiguiente la generación de una microestructura poco homogénea (T. Bakharev, et al. 1999). El curado térmico a temperaturas mayores que la temperatura ambiente en el caso de las escorias activadas alcalinamente no es tan relevante ya que la naturaleza del material lo hace de por sí muy reactivo y no es necesario aplicar temperaturas relativamente altas de curado térmico.

2.5 MICROESTRUCTURA Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES ACTIVADOS ALCALINAMENTE

Los geopolimeros basados en materiales aluminosilicatos se caracterizan por poseer estructuras tridimensionales amorfas o semicristalinas de cadenas y anillos de Si^{+4} y Al^{+3} en coordinación cuatro con el oxígeno. Utilizando técnicas como difracción de rayos-x los cambios microestructurales no pueden ser evidenciados con claridad, solo se puede identificar un halo amorfo atribuido a la fase vítrea en el material que se ubica en el espectro de difracción alrededor de los ángulos $2\theta = 25^\circ$ y $2\theta = 35^\circ$, este halo amorfo ubicado en esa posición indica el reordenamiento estructural del componente vítreo de los materiales de partida por acción del ataque alcalino. Actualmente gracias a técnicas como FTIR y especialmente la técnica ^{29}Si MAS-NMR se puede comprender mejor dicha reorganización estructural de los materiales activados alcalinamente; G. Kovalchuk, et al. (2008), M. Criado, et al (2007), utilizaron FTIR como técnica de caracterización para los productos de reacción de la activación alcalina de una ceniza volante tipo F, como principal producto de reacción se detectó un gel de aluminosilicato de sodio. Inicialmente la señal emitida por la materia prima de partida presenta la ubicación de una banda principal alrededor de los 1081cm^{-1} (Figura 2), esta señal es asociada a enlaces de tipo T-O (T= Si, Al); luego de ser activada alcalinamente la ceniza la banda principal se mueve a frecuencias más bajas en las primeras etapas de la reacción, posteriormente se ubica en frecuencias más altas (Figura 3), este movimiento de tipo pendular lo atribuyen los investigadores a la formación de dos tipos de gel en el transcurso de las reacciones, un gel primario rico en aluminio que provoca el movimiento de la banda principal a frecuencias más bajas debido a la fuerza del enlace de tipo Al-O. La ubicación posterior de la señal en frecuencias más altas se atribuye a la formación de un gel secundario enriquecido en silicio, el cual le proporciona las propiedades de resistencia mecánica al

material, este aumento en la frecuencia de las señales se debe a la fuerza del enlace tipo Si-O el cual posee una mayor energía de enlace que el enlace tipo Al-O. Además de esto en la banda principal se solapan varias señales tanto de las fases amorfas como de las fases cristalinas, por eso se aprecia más ancha y alta en el espectro FTIR.

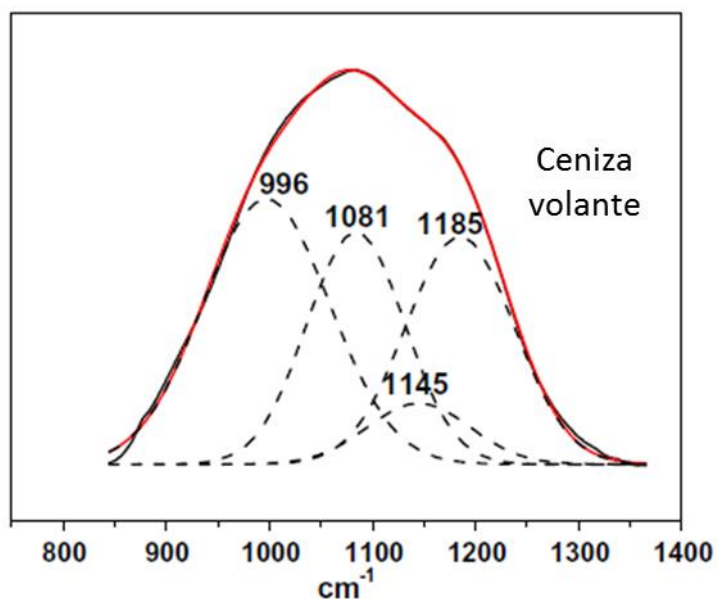


Figura 2 Banda principal del espectro FTIR de una ceniza volante. Tomado de (M. Criado A. F.-J., Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO₂/Na₂O ratio Part I: FTIR study, 2007).

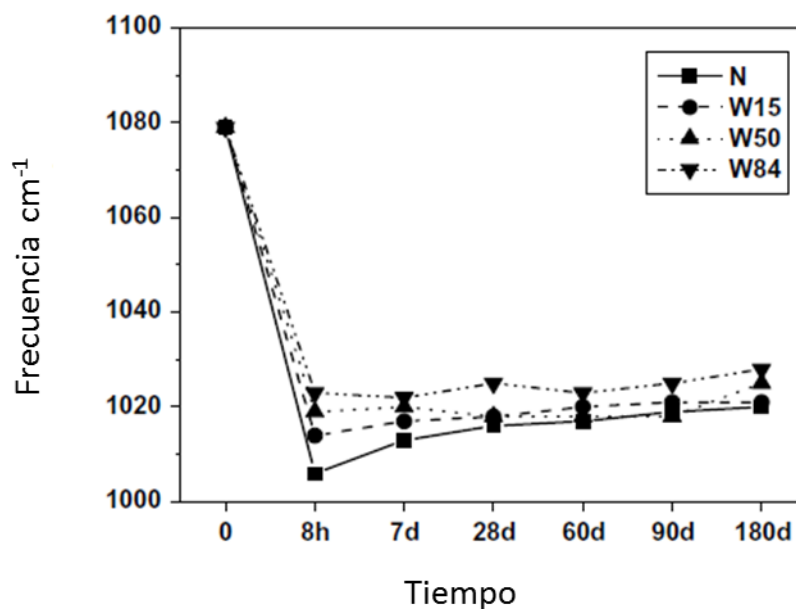


Figura 3 Cambio de frecuencias en la formación de productos de reacción después de la activación alcalina de una ceniza volante. Tomado de (M. Criado A. F.-J., Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO₂/Na₂O ratio Part I: FTIR study, 2007)

Varios investigadores como A. Fernández-Jiménez, et al. (2008), T. Bakharev (2006), G. Kovalchuk, et al. (2008) coinciden con lo anteriormente explicado en cuanto a que el corrimiento a frecuencias menores de la banda principal de un material Geopolimérico es causa del reordenamiento estructural del gel de aluminosilicatos alcalino como principal producto de reacción cuando se realiza la activación alcalina de materiales ricos en (Si + Al). Por otro lado en geopolimeros con materiales ricos en (Si + Ca) la principal banda de absorción se ubica alrededor de los 950cm^{-1} que corresponde a vibraciones asociadas a enlaces de tipo Si-O (I. Garcia-Lodeiro, et al 2011).

La técnica de caracterización ^{29}Si MAS-NMR se considera la más acertada para caracterizar la estructura de los geopolimeros, pues es una técnica capaz de identificar la estructura de los silicatos. Al respecto se reconoce una nomenclatura que permite identificar el tipo de silicato detectado en el material analizado Q_n , en donde Q representa las unidades básicas de SiO_4 , n representa los enlaces que las unidades básicas sostienen con otros tetraedros

Q_0 = Unidades básicas SiO_4

Q_1 = Se conocen como dímeros o final de cadena

Q_2 = Configuraciones en formación de cadenas lineales

Q_3 = Unidades de SiO_4 unidas por tres de sus vértices formando mallas

Q_4 = Tectosilicatos, configuración tridimensional de tetraedros SiO_4

Al identificar materiales cuyo precursor es una fuente rica en (Si + Ca) las señales principales detectadas son las unidades Q_1 , Q_2 , $Q_2(1\text{Al})$ (J. Schneidera, et al. 2001); el termino (1Al) significa que uno de los tetraedros que rodea el ortosilicato central es un tetraedro de tipo AlO_4 ($-\text{SiO}_4-\text{SiO}_4-\text{AlO}_4-$). Cuando se utilizan precursores ricos en (Si + Al) se genera una estructura tridimensional que es característico de un gel de aluminosilicatos de tipo N-A-S-H, esto quiere decir que todos los vértices de los tetraedros involucrados en la estructura están compartidos, por esta razón al identificar materiales geopolimeros provenientes de este tipo de materias primas se detectan varios tipos de unidades $Q_4(\text{mAl})$, con predominancia de unidades tipo $Q_4(3\text{Al})$ y $Q_4(2\text{Al})$ (A. Fernández-Jiménez, et al. 2005).

2.6 CEMENTANTES HIBRIDOS

Este grupo de materiales cementantes han atraído la atención de los investigadores debido a que pueden ser utilizados como materiales cementicios complementarios a los anteriormente mencionados, varios investigadores han demostrado que la adición de un activador alcalino puede mejorar las propiedades de los sistemas cementicios principalmente a edades tempranas (C. Shi, et al. 2011). Entre los sistemas cementantes híbridos pueden ser considerados los que tienen en común el uso del cemento portland en la composición, en porcentajes de hasta un 30% en peso. Los sistemas utilizados son:

- Escorias de alto horno + cemento portland,
- Cenizas volantes + cemento portland,

- Escorias de alto horno + cenizas volantes + cemento portland,

Los productos de reacción de este tipo de sistemas híbridos se caracterizan por la compatibilidad de dos tipos de gel cementante, el gel tipo C-S-H (principal producto de reacción del OPC) y el gel tipo N-A-S-H (principal producto de reacción de los aluminosilicatos). Esta compatibilidad de ambos tipos de gel se logra por las condiciones en las que se encuentran los materiales precursores, para ello es necesario tener dos condiciones fundamentales que son una cantidad mínima de calcio y un pH del sistema alto. La presencia de calcio con un pH alto favorece la formación de un gel tipo C-A-S-H en detrimento del gel tipo N-A-S-H, esto es posible por la naturaleza del gel de aluminosilicatos formado, el cual actúa como intercambiador iónico, en este caso los iones de Na^+ son remplazados por los iones de Ca^{++} , si la cantidad de calcio en el sistema es mínima, el gel tipo N-A-S-H no es degradado totalmente favoreciendo la formación de un gel sustituido de tipo (C,N)-A-S-H o gel híbrido (I. Garcia-Lodeiro, et al. 2011).

A. Palomo, et al. (2007), reportaron los estudios de los productos de reacción obtenidos de una mezcla híbrida activada alcalinamente, la materia prima utilizada en esta mezcla fue 70% de ceniza volante y 30% de cemento portland. La resistencia del material obtenido fue similar a la resistencia mecánica presentada por un cemento normal, esta similitud es debido a la incorporación de un activador alcalino en el sistema el cual es uno de los responsables del desarrollo de la resistencia mecánica y tiene un efecto muy importante en la precipitación de la mezcla de geles (C-A-S-H y N-A-S-H) a los que se les atribuye el endurecimiento en este tipo de cementante.

Utilizando también como fuente primaria cenizas volantes + cemento portland en una proporción de 80% y 20% respectivamente y usando activadores alcalinos sólidos como Na_2CO_3 y Na_2SO_4 , se obtuvo un material cementante en el cual termodinámicamente se favoreció la formación de un gel tipo (C, N)-A-S-H o gel híbrido, este cementante híbrido se obtuvo utilizando activadores alcalinos sólidos, abriendo así el abanico de posibilidades en cuanto al uso de activadores alcalinos que proporcionen una simplificación del proceso de mezclado, así como la dosificación de las mezclas (A. Fernández-Jiménez, et al. 2011)

La coexistencia del gel Geopolimérico y el gel de silicatos de calcio hidratado, fue igualmente reportada en anteriores investigaciones al estudiar el efecto de la adición de escoria de alto horno a un Geopolímero basado en metacaolín. C.K. Yip, et al. (2005), señalan en este estudio que la coexistencia de ambos tipos de gel depende de la alcalinidad del activador alcalino utilizado y la relación de la proporción entre el metacaolín y la escoria de alto horno añadida como fuente de calcio, los mejores resultados fueron proporcionados por las mezclas que tenían como proporción 80% de metacaolín y 20% de escoria de alto horno y un pH de la solución alto.

Mezclas ternarias también han sido utilizadas para producir cementantes híbridos, es así como A. Fernández-Jiménez, et al. (2013), en su investigación utilizaron una mezcla de 20% OPC + 40% escoria de alto horno + 40% de metacaolín como material de partida, y

como activadores alcalinos utilizaron sales de Na_2CO_3 y K_2CO_3 , y reportan altas resistencias al incorporar 5% en peso del activador alcalino tipo Na_2CO_3 ; aquí el principal producto de reacción es un gel híbrido de tipo (C, N)-A-S-H, además de esto el material sintetizado endurece a temperatura ambiente lo cual elimina el curado térmico.

La caracterización de la microestructura de los cementantes híbridos se hace básicamente igual como en los materiales geopoliméricos, en donde las principales técnicas de caracterización utilizadas son el FTIR y MAS-NMR, con estas se puede observar el cambio químico en las moléculas después de la activación alcalina y el ordenamiento espacial de los silicatos en la estructura final del material sintetizado.

Al adicionar una pequeña cantidad de calcio al sistema predominante N-A-S-H, se puede provocar una influencia en la estructura del gel. La estructura tridimensional del gel N-A-S-H no parece ser afectada por la incorporación del calcio, sin embargo la orientación y distribución de los tetraedros de SiO_4 y AlO_4 en la estructura sí parece ser influenciada por la incorporación de calcio en el sistema. Utilizando FTIR se corrobora lo anteriormente mencionado, pues la banda de absorción principal de un material híbrido aparece prácticamente con el mismo rango de frecuencias que las observadas en el espectro IR de un material con un gel de tipo N-A-S-H al cual no se ha modificado con calcio (Ines García-Lodeiro, et al. 2010); aparentemente esto indica que no existe una modificación considerable en el tipo de estructura tridimensional del gel, sin embargo la información predominante en el espectro IR es la del gel que se generó en mayores cantidades en el material híbrido. Complementando lo anterior, al utilizar ^{29}Si MAS-NMR se puede observar el cambio en el ordenamiento de los tetraedros de la estructura del gel, apareciendo señales hacia valores en el intervalo de -72 a -82 de la escala ppm del espectro de resonancia, estas señales son asignadas a unidades Q^2 unidades correspondientes a un gel de tipo C-S-H. Según algunas investigaciones realizadas (Ines García-Lodeiro, 2010) existe una diferencia entre los espectros analizados de un gel tipo N-A-S-H y un gel N-A-S-H modificado con calcio, estas diferencias están en las unidades $\text{Q}^4(\text{mAl})$ del gel, y radica en mayor número de unidades de tipo $\text{Q}^4(4\text{Al})$, $\text{Q}^4(3\text{Al})$ en el gel tipo N-A-S-H, mientras que en el gel modificado con calcio (híbrido), se incrementa la cantidad de unidades de tipo $\text{Q}^4(2\text{Al})$ y $\text{Q}^4(1\text{Al})$, esto es provocado por la fuerte polarización que presenta el Ca^{++} induciendo la formación de enlaces de tipo Si-O-Ca lo cual puede conducir a la disminución de las unidades ($\text{Q}^4(4\text{Al})$ y $\text{Q}^4(3\text{Al})$).

Coincidiendo con lo anteriormente explicado, los investigadores A. Palomo, et al. (2007) caracterizaron materiales cementicios híbridos fabricados a partir de cenizas volantes + OPC en porcentajes menores a 30%, en donde los espectros de resonancia ^{29}Si MAS-NMR presentaron señales entre -71 y -85 en la escala ppm, las cuales son atribuidas a unidades Q^2 relacionadas con gel de tipo C-A-S-H, combinadas en el mismo espectro con señales entre -85 y -108 las cuales son atribuidas a los diferentes ambientes de los silicatos en la estructura generada (unidades $\text{Q}^4(\text{mAl})$) las cuales son asociadas con el gel de tipo N-A-S-H, corroborando de esta forma la combinación en equilibrio de los productos de reacción del material híbrido, generando un gel híbrido de tipo (C,N)-A-S-H.

3 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El impacto al medio ambiente generado por la fabricación de materiales como el cemento portland, es bastante significativo, debido fundamentalmente a que el cemento portland es un material masivamente consumido a nivel mundial y en su producción se requiere un alto consumo energético y de recursos naturales, al igual que se liberan gases contaminantes. La energía es aportada generalmente por combustibles sólidos como el carbón, hulla, lignitos, etc. Cabe anotar, que alrededor del 2-3% de la energía primaria global se está utilizando en la fabricación del cemento portland (M.C.G. Juenger, et al. 2011), este masivo uso de energía provoca la emisión de grandes cantidades de gases, principalmente el CO_2 , que provocan el llamado efecto invernadero en la atmósfera. Además se debe tener en cuenta que la principal materia prima utilizada es la piedra caliza, que se obtiene por medio de la extracción en los yacimientos o canteras, terrenos que son sometidos a un proceso de demolición, cambiando así de forma permanente el aspecto y equilibrio del terreno y el ecosistema involucrado; esta caliza en el proceso de producción del Clinker es sometida a altas temperaturas generando su transformación en óxido de calcio y CO_2 . Por lo anterior, se afirma que la producción de una tonelada de cemento portland provoca la emisión de aproximadamente 0.87 toneladas de CO_2 (M.C.G. Juenger, et al. 2011).

Para contrarrestar este efecto se han estado desarrollando desde hace ya varios años por parte de los investigadores alrededor del mundo diferentes tipos de cementantes alternativos al cemento portland, que cumplan con los requerimientos necesarios para las aplicaciones en donde se requiera su uso, y además sean materiales amigables con el medio ambiente en su forma de fabricación. Muchos de estos materiales cementantes alternativos son hechos a base de subproductos o desechos industriales y sus propiedades tanto mecánicas como de durabilidad han superado a las presentadas por el cemento portland en ciertas aplicaciones además de que proporcionan algunas ventajas técnicas como por ejemplo la reducción de la temperatura de proceso en la fabricación del cementante y disminución de las emisiones de CO_2 a la atmósfera, también proporcionan algunas ventajas económicas con respecto a la fabricación de materiales cementantes tradicionales debido a que al ser subproductos su costo como materia prima es relativamente bajo.

Dentro de estos subproductos industriales se encuentran los producidos en la combustión del carbón, cenizas volantes, escorias de fondo o escorias de parrilla. Alrededor del 50% de las cenizas volantes se utiliza en la producción de cementos y concretos sin embargo para obtener resultados positivos se requiere una calidad y homogeneidad del subproducto, lo cual es difícil ya que existen factores no debidamente controlados que generan en estos materiales la presencia de impurezas tales como un alto nivel de inquemados que impiden su utilización, así mismo la proporción que puede incorporarse al cemento es reducida. Las cenizas de fondo o escorias por su mayor granulometría tienen uso más limitados que las cenizas volantes, generalmente se utilizan como rellenos

industriales, áridos para concreto y áridos para bases de carreteras, el resto de material que no es aprovechado es vertido en rellenos sanitarios o simplemente el material es apilado en área cercanas al foco de generación, que al entrar en contacto con el agua puede provocar lixiviación de metales pesados además en poco tiempo el volumen de estos desechos pueden ocupar áreas bastante considerables, por tal motivo el costo de transporte y restauración ambiental se eleva considerablemente.

Como una alternativa de solución, y en especial para asegurar la utilización en altas proporciones de las cenizas volantes y de las escorias de fondo, surge la posibilidad de generar cementantes activados alcalinamente o de tipo híbrido. Sin embargo, es necesaria la estandarización de los procesos de fabricación de estos nuevos cementantes alternativos y el conocimiento cierto de sus propiedades de desempeño tal que se genere confianza y aceptación por parte de los usuarios para incorporarlos como materiales en el sector de la construcción.

En este sentido, el presente trabajo de investigación se orientó a evaluar la viabilidad de utilización de un subproducto industrial procedente de una caldera industrial a carbón en la producción de un geopolímero de carácter híbrido, es decir adicionado con cemento portland en bajos porcentajes, y caracterizar su desempeño en la producción de un elemento constructivo en forma comparativa a los cementos portland tradicionales. Lo anterior, pretende además de dar aplicación a un desecho industrial de regular calidad, generar con este un nuevo cementante alternativo a partir de un proceso menos contaminante y de menor consumo energético que el tradicional del cemento portland.

4 OBJETIVOS

4.1 Objetivo General

Investigar la utilización de una ceniza de parrilla procedente de una caldera industrial en la producción de un material cementante híbrido que incorpore bajos porcentajes de OPC.

4.2 Objetivos Específicos

- Desarrollar un material geopolimérico a partir de la activación alcalina de una ceniza de parrilla y con base en este generar un material cementante híbrido.
- Evaluar el efecto del tipo de activador alcalino (SS, Na_2SO_4) en las propiedades del cementante híbrido.
- Probar el producto desarrollado en la fabricación de un elemento de construcción y evaluar sus propiedades físicas y mecánicas contrastando con las normas existentes.

5 METODOLOGÍA

5.1 INTRODUCCIÓN

En la Figura 4 se presenta el esquema de la metodología desarrollada en la presente investigación, la cual consta de cuatro etapas, la caracterización de la ceniza de parrilla, los procesos de síntesis del geopolímero base y el cementante híbrido, y el análisis de una aplicación del material.

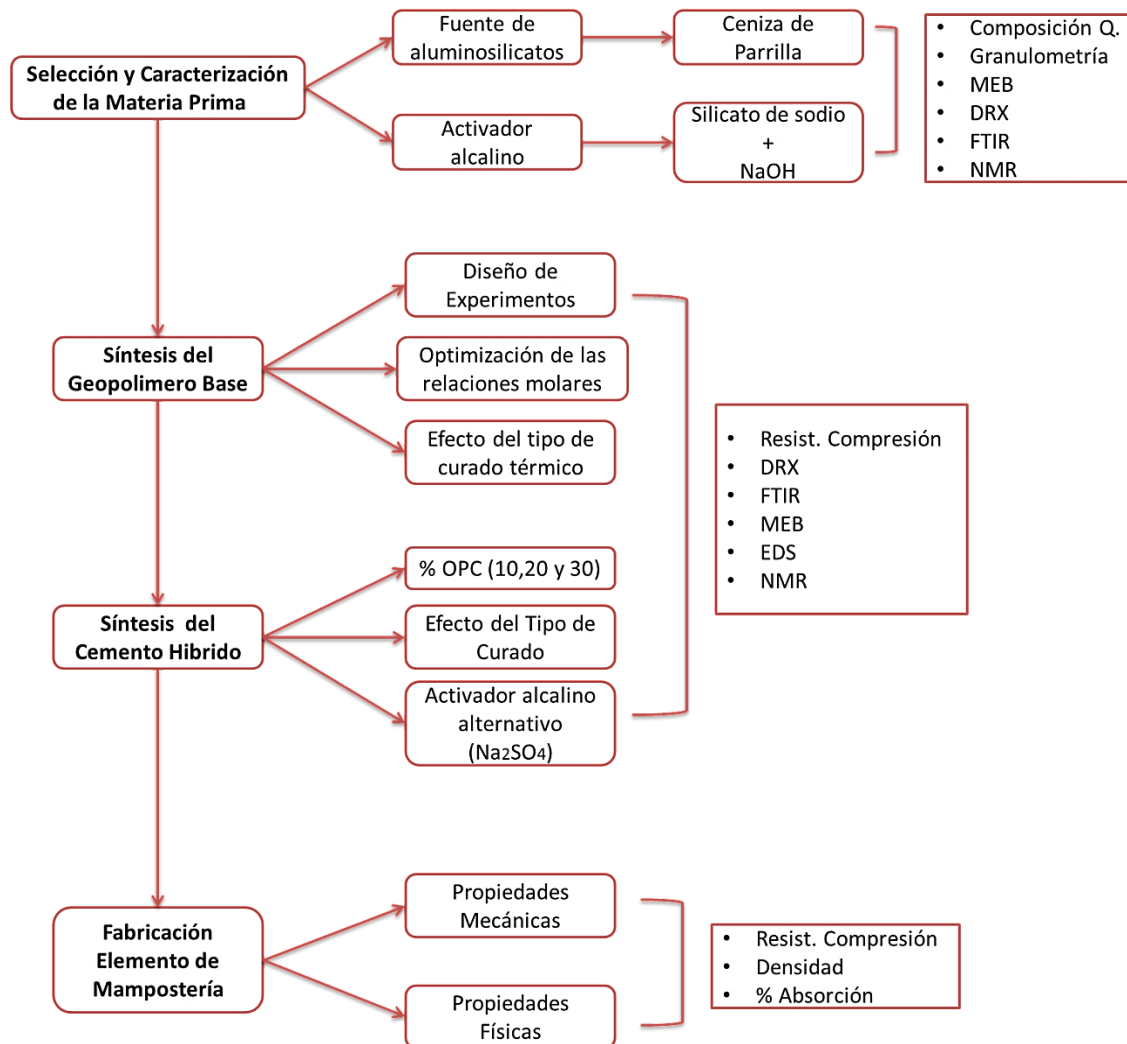


Figura 4 Esquema de la metodología de investigación

Inicialmente, el material de partida se somete a un proceso de caracterización y adecuación para posteriormente proceder a sintetizar el Geopolimero base mediante la activación alcalina del precursor (ceniza de parrilla); como activante se utiliza una solución de silicato de sodio y NaOH. En los sistemas Geopoliméricos se evalúa el efecto de la composición de mezcla y las variables de proceso, para ello se analiza la variación de las relaciones molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ y la concentración y proporción del activador alcalino usado en la síntesis, así como también las condiciones de curado. Posteriormente se procede al desarrollo de un material cementante híbrido, basado en la activación alcalina de una composición de mezcla definida en el proceso de geopolimerización a la cual se le incorpora Cemento Portland en porcentajes hasta de un 30% en peso. La caracterización de las propiedades del material geopolimérico y el material híbrido se lleva a cabo mediante la aplicación de diferentes técnicas instrumentales, tales como FTIR, DRX y NMR con la finalidad de reconocer su microestructura y corroborar que el material sintetizado es un cementante de tipo híbrido que combina en su microestructura los geles de tipo N-A-S-H y C-A-S-H. Por último se produce con el material cementante híbrido un elemento de construcción y se estudian sus propiedades de tipo físico y mecánico.

5.2 CARACTERIZACIÓN Y ADECUACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

5.2.1 Ceniza de parrilla

Se utilizó ceniza de parrilla (Figura 5) como fuente primaria de aluminosilicatos, este residuo se obtiene del proceso de combustión del carbón en una de las calderas de una empresa papelera en el Valle del Cauca. El material se sometió a varios análisis aplicando diferentes técnicas de caracterización con el objetivo de conocer sus características químicas, físicas y determinar así la calidad del material utilizado en esta investigación.



Figura 5 Ceniza de parrilla

5.2.1.1 Análisis químico (FRX)

La composición química de la ceniza de parrilla se determinó utilizando Fluorescencia de Rayos X, los resultados del análisis se pueden apreciar en la Tabla 1 corroborando que el material utilizado como materia prima posee una composición que es característica de los materiales aluminosilicatos, pues se compone principalmente de óxido de silicio (SiO_2) y óxido de aluminio (Al_2O_3); así mismo el análisis presenta un contenido de material inquemado en la ceniza de parrilla relativamente alto, con un valor en peso de 16%. Partiendo de la composición química se determina la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ obteniendo un valor de 3.3, este resultado sirve de guía para determinar el rango inferior en el diseño de las composiciones para la síntesis de los geopolímeros. El cemento portland (OPC) utilizado como fuente de calcio en el material híbrido muestra igualmente un contenido alto de inquemados (LoI), estos son atribuidos a la presencia de una adición de carbonato de calcio en el material.

Tabla 1. Composición Química (%w)

Materiales	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	MgO	LoI
Ceniza Parrilla	48.10	24.80	0.76	7.48	0.53	16.0
OPC	20.20	21.54	58.40	4.80	-	9.6

5.2.1.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Utilizando un equipo de difracción de amplio ángulo RINT2000 de la Universidad del Valle, con una señal $\text{K}\alpha_1$ del Cu a 45kV y 40mA, y un paso de 0.02° en un rango de 2θ 10° - 60° con velocidad de $5^\circ/\text{min}$, se obtuvo el espectro característico de la ceniza de parrilla, el cual se puede apreciar en la Figura 6, permitiendo así conocer la composición mineralógica de este material. En el espectro de difracción se evidenciaron varios picos o señales que son atribuidos a fases cristalinas tales como el cuarzo, mullita y hematita, adicionalmente se identificó un halo amorfo formado entre los ángulos 2θ : 20° y 30° , este halo amorfo sugiere la presencia de material reactivo (fase vítrea) en la ceniza de parrilla analizada.

5.2.1.3 Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

Se utilizó un Espectrómetro PERKIN ELMER SPECTRUM 100 del laboratorio de caracterización del Grupo de Materiales Compuestos de la Universidad del Valle, en modo de transmitancia en un rango de frecuencias comprendido entre 450 cm^{-1} y 4000 cm^{-1} . Las muestras fueron preparadas a través del método de pastillas comprimidas utilizando KBr. El espectro generado por medio del FTIR, es característico de un material de tipo aluminosilicatos que contiene bajas cantidades de calcio (Figura 7); las principales señales encontradas corresponden a los tetraedros de silicio y aluminio TO_4 ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$) que son las unidades básicas que componen este tipo de materia prima. La banda que está comprendida entre los $900 - 1200\text{ cm}^{-1}$ y se encuentra centrada en 1093 cm^{-1} es asociada a vibraciones de tensión asimétrica de los enlaces T-O, enlaces tanto del cuarzo, mullita y fase vítrea que se solapan generando una banda ancha e intensa en el espectro (S. Silgado 2010); igualmente otras señales encontradas en el espectro en las regiones 471 y 798 cm^{-1} son asociadas a vibraciones de flexión en el plano y extensión

simétrica de enlaces O-Si-O, Si-O-Si debidos a la presencia de cuarzo contenido en la materia prima analizada (W. K. W. Lee, J.S.J. van Deventer 2002). La banda ubicada en 560 cm^{-1} se atribuye a vibraciones de extensión simétrica de enlaces tipo Al-O-Si, asociados con el aluminio octaédrico (Al^{VI}) presente en la fase mullita identificada en el DRX del material (Figura 6) (M. Criado, et al. 2007).

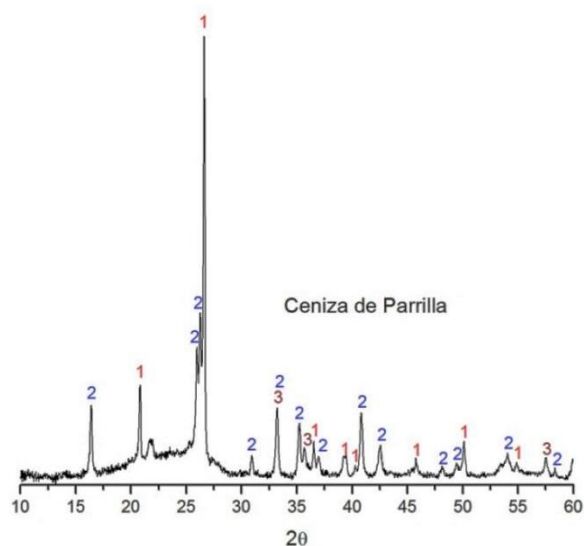


Figura 6 Espectro de difracción de la ceniza de parrilla

1=Cuarzo ICSD: 062404, 2=Mullita ICSD: 100805, 3= Hematita ICSD: 082137

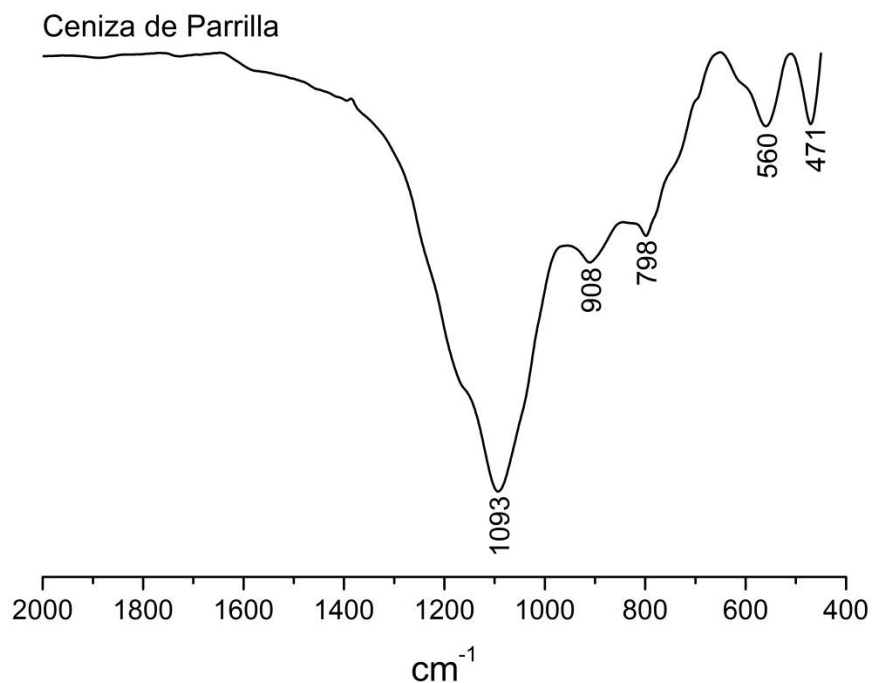


Figura 7. Espectro FTIR ceniza de parrilla

5.2.1.4 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Este análisis se realizó en un equipo BRUKER 4000 ULTRASHIELD AVANCE II 400, en el departamento de Química de la Universidad del Valle, utilizando una sonda para sólidos (Grupo de Materiales Compuestos). Esta técnica se aplica para detectar la coordinación de los elementos que se encuentran presentes en la estructura del material, básicamente en este caso el análisis se realizó para el Silicio (^{29}Si); la ubicación de las señales en el espectro determina el tipo de unidades de Silicio (Q_n), así como el potencial reemplazo de este por Aluminio en las unidades tetraédricas, siendo posible confirmar la presencia de materiales tanto cristalinos como amorfos.

El espectro generado por la ceniza de parrilla cuando se utiliza el isótopo ^{29}Si (Figura 8), evidencia varias señales relacionadas, en general, con los diferentes ambientes o entornos en los cuales se encuentra presente el Silicio. Las ubicadas en -84, -90, -93, -99 y -105 $\pm 1\text{ppm}$, son relacionadas con el componente amorfo de la ceniza de parrilla (A. Fernández-Jiménez, A. Palomo 2003); la señal detectada en $-87 \pm 1\text{ppm}$ del espectro de resonancia es atribuida a la sílice presente en la mullita ($\text{Q}^3(3\text{Al})$) y la señal detectada en $-112 \pm 1\text{ppm}$ se relaciona con formas cristalizadas de Silicio, unidades $\text{Q}^4(0\text{Al})$ básicamente correspondientes al cuarzo (A. Fernández-Jiménez, et al. 2006), concordando así con el espectro de difracción de rayos X (Figura 6)

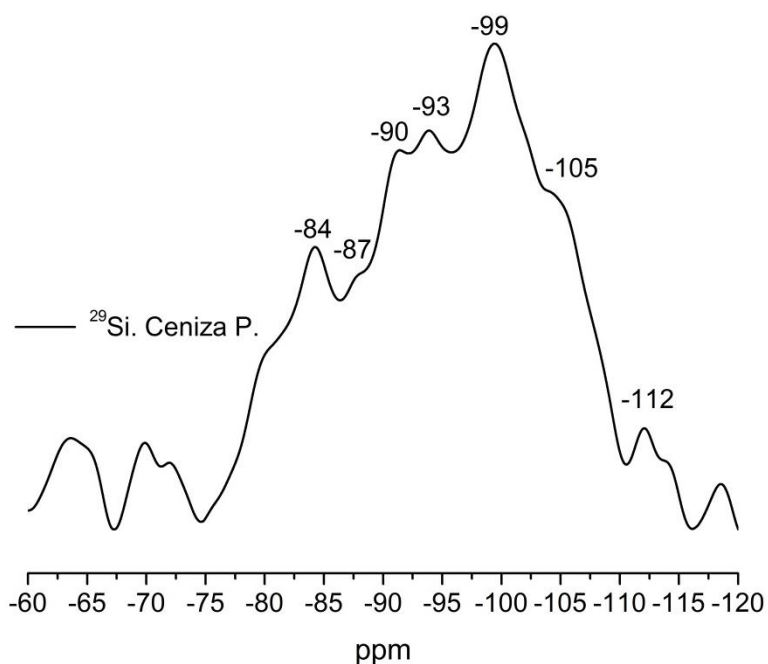


Figura 8. Espectro RMN ceniza de parrilla.

5.2.1.5 Granulometría Laser

Con la técnica de granulometría laser identificamos el tamaño promedio y la distribución de tamaño de las partículas que componen el material de partida. Debido a que la ceniza de parrilla está compuesta de trozos grandes y esponjosos de material fundido a consecuencia de la temperatura alcanzada durante la combustión del carbón en la caldera, tal como se observó en la Figura 5, previamente antes de proceder a realizar la granulometría laser, fue necesario procesar la materia prima para disminuir su tamaño a uno más adecuado y poderlo emplear en esta investigación. Inicialmente se realizó un proceso de molienda primario en un molino de discos para triturar los trozos grandes de material y obtener una textura mucho más fina que la inicial (Figura 9-a); posteriormente se llevó a cabo un segundo proceso de molienda en un molino de bolas por espacio de 2 horas, este material obtenido (Figura 9-b) fue el evaluado por granulometría laser. El ensayo se efectuó en un granulómetro láser modelo MASTERISER 2000, en el laboratorio de Caracterización del Grupo Materiales Compuestos de la Universidad del Valle. El tamaño de partícula medio $D(4,3)$, registrado por el análisis, fue de $19.143\ \mu\text{m}$ (Figura 10), el cual se considera óptimo para la producción del Geopolimero base y el cementante híbrido. La distribución de partículas se ubica en el rango de 1 a $100\ \mu\text{m}$.

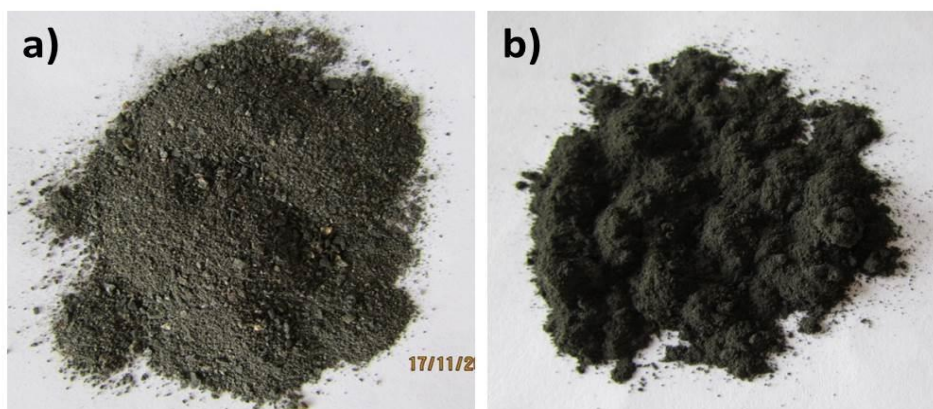


Figura 9 a) molida en molino de discos. b) molida en molino de bolas

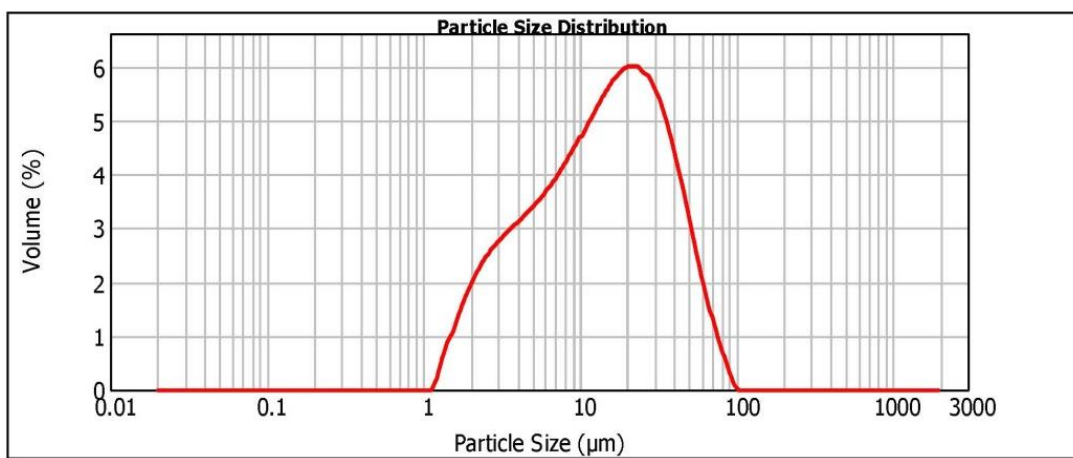


Figura 10 Granulometría laser ceniza de parrilla

5.2.1.6 Microscopía Electrónica (MEB)

Este análisis se realizó en el laboratorio de Microscopía Electrónica en la Escuela de Ingeniería de Materiales de la Universidad del Valle, utilizando un microscopio JEOL JSM-6490LV de alto vacío (10×10^{-6} Torr). Por medio de esta técnica se observó la morfología de las partículas de la ceniza, siendo estas en su mayoría de tipo angular, tal como se aprecia en la Figura 11. En la microfotografía igualmente se puede apreciar la diversidad y amplio rango de tamaño de partículas.

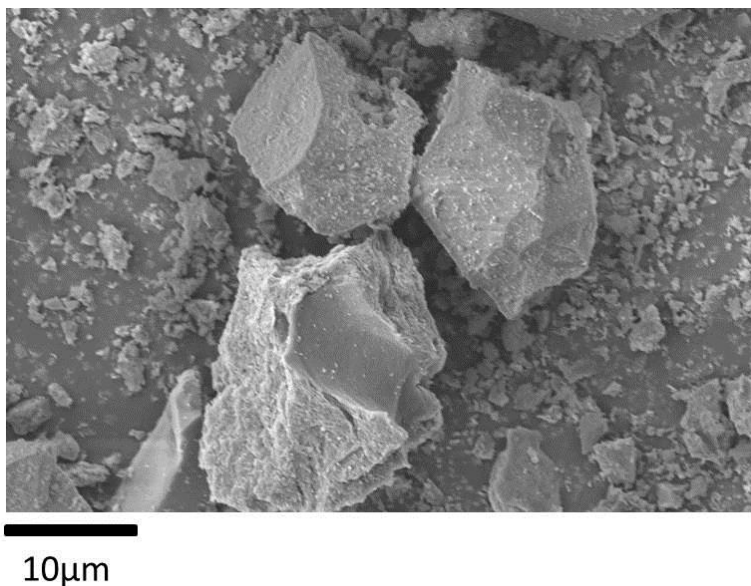


Figura 11 Morfología ceniza de parrilla

5.3 CONCLUSIONES CAPITULO 5

Basados en los resultados de la caracterización de la materia prima seleccionada para ser utilizada en la síntesis de los geopolímeros y cementantes híbridos en esta investigación podemos concluir lo siguiente:

- La ceniza de parrilla evaluada corresponde a un aluminosilicato, con una proporción de material inquemado del 16% en peso. Respecto a su composición mineralógica se observa la presencia de material amorfo o vítreo, y la presencia de fases cristalinas tales como cuarzo, mullita y hematita, que son fases típicas reportadas en subproductos originarios de la quema de carbón mineral.
- La ceniza de parrilla posee un tamaño de partícula inicial bastante grande lo cual hace necesario un tratamiento mecánico de trituración y molienda para obtener un tamaño de partícula óptimo para poder ser utilizada como precursor en un proceso

de geopolimerización. El tamaño apropiado se considera es del orden de 20 μm por lo cual el material requiere ser molturado hasta obtener un valor cercano (19.14 μm).

6 SÍNTESIS DE LOS GEOPOLIMEROS Y MATERIAL CEMENTANTE HÍBRIDO.

El proceso de síntesis de los geopolímeros está basado en una técnica que involucra la disolución química de los aluminosilicatos a través de un activador alcalino, las especies disueltas en el proceso completan la reacción condensando en cadenas poliméricas inorgánicas compuestas principalmente por tetraedros de SiO_4 y AlO_4 enlazados alternadamente y en distintas configuraciones, generando estructuras en 3D rígidas con propiedades parecidas a las rocas naturales. El desbalance de cargas generado por los tetraedros de AlO_4 es neutralizado por la presencia de cationes de Na^+ , K^+ y Ca^{++} , los cuales son los encargados de darle la neutralidad eléctrica a la estructura.

El proceso de Geopolimerización de este tipo de materiales depende de varios factores, como por ejemplo el tipo y concentración del activador alcalino, las condiciones de curado térmico al que son sometidos los materiales sintetizados, la cantidad de sílice disuelta, entre otros. Con respecto a la cantidad de sílice disuelta generalmente a mayor proporción de sílice, mayores resistencias mecánicas en el material sintetizado, sin embargo esta relación no es una relación lineal (G. Kovalchuk, et al. 2008), por eso es necesario determinar las composiciones químicas de las mezclas y determinar la relación que existe entre las propiedades mecánicas y las relaciones molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ en los sistemas geopoliméricos que se pretenden sintetizar.

Por lo anterior, el objetivo en este capítulo es evaluar las condiciones de síntesis de los geopolímeros fabricados a partir de 100% de ceniza de parrilla, siendo los módulos $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de la mezcla las variables de interés junto con los procesos de curado térmico de las pastas Geopoliméricas sintetizadas, para posteriormente basados en la optimización de las variables, seleccionar la composición de Geopolímero adecuada que servirá como base para fabricar el material cementante híbrido.

6.1 ENSAYOS PRELIMINARES Y EFECTO DEL PROCESO DE CURADO.

El diseño de un geopolímero se basa en el ajuste de las composiciones de mezcla, fundamentalmente las relaciones molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$. El mínimo valor de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ está determinado por las características químicas del precursor; en la presente investigación este fue de 3.3. Cuando el activante es basado exclusivamente en sodio o potasio, NaOH o KOH , la proporción del activante está determinada por la relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$; sin embargo en este caso al utilizar un activante mezcla de Silicato de Sodio e Hidróxido de sodio, las dos relaciones molares pueden estar afectadas acorde a la dosificación del activador alcalino. El silicato de sodio utilizado presenta una composición

química de 32,09% de SiO_2 , 11.92% de Na_2O y 55.99% de H_2O , y el hidróxido de sodio es de grado analítico (NaOH 99%) Merck.

Otro factor considerado en estos ensayos preliminares fue el requerimiento de un curado térmico, el cual es uno de los parámetros más importantes en la fabricación de materiales activados alcalinamente. En términos generales cuando se sintetizan geopolímeros utilizando cenizas volantes como precursor es necesario el curado térmico, mientras en el caso de las escorias siderúrgicas de alto horno no es requerido, se atribuye esto a que las cenizas volantes son menos reactivas por lo cual necesitan de energía externa para acelerar las reacciones de disolución, polimerización y formación de productos de reacción (Bakharev, 2006). Cabe anotar, que esto se asocia a la proporción de material amorfo o vítreo presente en el precursor.

Los ensayos preliminares consideraron el estudio de mezclas con relaciones molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 3.4 – 4.5 y $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ en un rango entre 0.2 – 0.35, y apoyado en la tecnología de fabricación de materiales geopoliméricos a base de cenizas volantes, se aplicó la siguiente técnica de curado: los materiales una vez moldeados se dejan un día para estabilizar la mezcla geopolimérica en un ambiente con alta humedad relativa (HR) > 90% y posteriormente se someten a un proceso de curado térmico a temperatura de 75°C y HR > 90% por espacio de 24 horas; sin embargo este procedimiento no dio el resultado esperado pues las mezclas de Geopolímero a base de ceniza de parrilla no presentaron resistencia mecánica satisfactoria. Por ello, se consideró necesario modificar las temperaturas de curado, en principio se evaluaron temperaturas hasta de 300°C y con base en los resultados obtenidos finalmente se ajustaron las condiciones de proceso tanto desde el punto de vista tecnológico como de propiedades finales del material.

Así se definió un proceso de curado adicional que se llamó proceso de secado; este proceso de secado se realiza seguidamente del curado térmico y se efectúa a una temperatura de 105°C en un horno por espacio de 3 horas aproximadamente; posteriormente el material se almacena en un ambiente de HR superior a 90% hasta la edad de ensayo. Este proceso de secado adicional tuvo efectos positivos en la resistencia, evidenciando para algunas composiciones de mezcla valores entre 25 y 73 MPa.

La necesidad de realizar un secado adicional para que el material de Geopolimérico alcance una resistencia mecánica que permita su adecuado manejo y posterior utilización se puede atribuir a la escasa reactividad de la ceniza de parrilla; cabe anotar que la materia prima utilizada en esta investigación, tiene similitud en sus propiedades físicas y químicas a los residuos de carbón denominados *Boiler Slag*, residuos que a juicio de otros investigadores son mucho menos reactivos que las cenizas volantes (Amr S. Meawad, et al. 2010).

6.2 OPTIMIZACIÓN DE LAS RELACIONES MOLARES Y SÍNTESIS DEL GEOPOLIMERO BASE.

En esta fase del proyecto se utiliza un diseño de experimentos, que emplea una metodología denominada superficie de respuesta (MSR), la cual consiste en un diseño factorial completo 2^2 , con puntos centrales, factoriales y axiales. Con esta metodología se propone conocer cuál es el efecto que tienen los factores sobre la variable de respuesta, y por tanto predecir el valor de los factores que maximizan la variable de respuesta. La unidad experimental en esta fase del proyecto son cubos con dimensión de 20 mm de lado (Figura 12), que se fabrican con una mezcla de Geopolimero homogénea; la variable de respuesta es la resistencia a la compresión a edad de 28 días de curado.

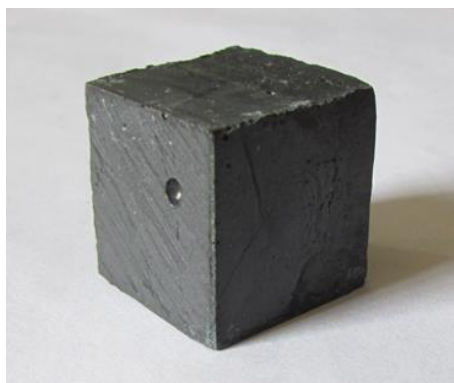


Figura 12 Unidad experimental

La dosificación del activador alcalino se determina a partir de las relaciones molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de la mezcla, ajustando cada variable a los rangos establecidos en la Tabla 2 (datos acotados a partir de los ensayos preliminares mencionados en el apartado anterior); con base en este diseño experimental, el total de mezclas realizadas en esta etapa fue de 12. Los resultados de resistencia a la compresión de las pastas Geopoliméricas se muestran en la gráfica de barras de la Figura 14, donde el número inferior de cada barra indica un código de muestra XXYY que hace referencia a las relaciones molares utilizadas en la mezcla, donde XX es la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y YY la relación molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$. Tomando como ejemplo la primera barra identificada con un número 3425, el 34 representa la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.4$ y 25 la relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.25$. Empleando el software Minitab (versión 16), y con base en el modelamiento de la resistencia a compresión obtenida para cada mezcla evaluada, se obtiene un gráfico de contorno en el que se puede visualizar las diferentes zonas asociadas a valores de resistencia mecánica en función de las variables optimizadas (Figura 13).

Tabla 2. Variables del Diseño de Experimentos.

Factores	Niveles
Relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	(-) Nivel Inferior 3.4 (+) Nivel Superior 4.0
Relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	(-) Nivel Inferior 0.2 (+) Nivel Superior 0.4
Valores centrados	Relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 3.7 Relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 0.25

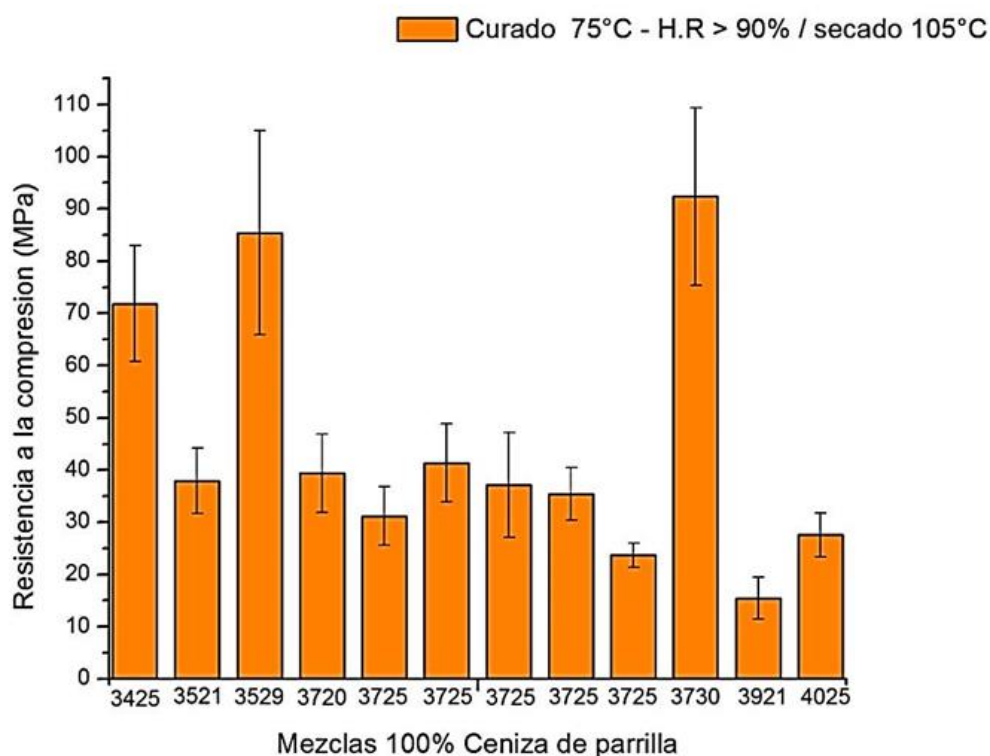


Figura 14 Resistencia mecánica 28 días Geopolimeros

Con base en el gráfico de contorno se observa que acorde a la variación de las relaciones molares de la mezcla, a las condiciones de curado definidas, es posible obtener geopolimeros cuya resistencia mecánica a edad de 28 días de curado sea hasta de 100 MPa, lo cual indica que la ceniza de parrilla independientemente de su alto contenido en inquemados (16%) puede ser utilizada para la producción de cementantes de ultra alto desempeño mecánico (Relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.4$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.3$).

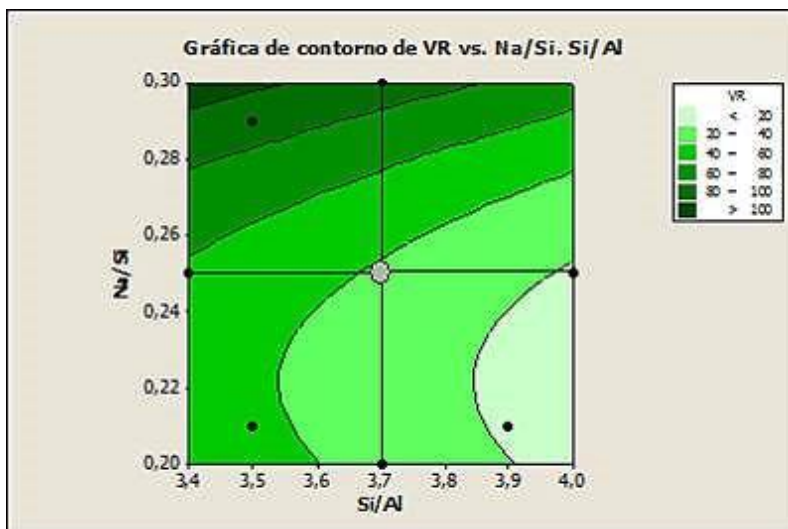


Figura 15 Optimización de las variables

6.3 SÍNTESIS DEL MATERIAL CEMENTANTE HIBRIDO.

Las variables de síntesis del material cementante híbrido se determinaron a partir de la optimización de las variables definidas para el Geopolimero; por tanto, basados en el gráfico de contorno de la Figura 16, se decidió escoger la composición con relaciones molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.7$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.25$ como la composición base para el material híbrido. Esta composición se seleccionó básicamente por dos razones: en primer lugar porque es posible incorporar OPC en diferentes porcentajes sin tener que modificar la relación L/S del Geopolimero base ($\text{L/S} = 0.28$), lo cual para propósitos comparativos es importante (cabe anotar que esta aseveración se basa en estudios de laboratorio realizados como fase previa de esta etapa). El segundo criterio fue la resistencia mecánica que esta mezcla (3725) presenta (20-40 MPa), valor que se considera aceptable al compararlo con el de un cemento portland tipo I (OPC) a la misma edad de curado (28 días). Además se parte del principio que en el material híbrido, al adicionar OPC en proporciones bajas esta propiedad se modifica positivamente. Por último, dado que el objetivo final de este trabajo de investigación es obtener un elemento constructivo, y se ha seleccionado un elemento tipo ladrillo y/o bloque, las resistencias requeridas no son muy elevadas.

En la fabricación del cementante híbrido se utilizaron porcentajes en peso de OPC del 10, 20 y 30%; la dosificación del activador alcalino se calculó para el porcentaje correspondiente de ceniza de parrilla en la mezcla del material híbrido y la relación L/S se mantiene constante (0.28), tal cual como en las mezclas del Geopolimero con el 100% de ceniza de parrilla. El Material Híbrido sintetizado se sometió a dos tipos de curado térmico. Uno fue un proceso de curado térmico + secado (75°C con $\text{H.R.} > 90\%$ x 24 horas – secado a 105°C x 3 horas) equivalente al utilizado en el geopolimero base, y el otro tipo de curado

térmico consistió en someter las probetas a 75°C con H.R.>90% x 24 horas que corresponde al curado tradicional. La resistencia de los materiales híbridos se evaluó a los 28 días de fabricados, los resultados se pueden apreciar en la Figura 17, donde también se ha incluido el Geopolimero base fabricado a la misma dosificación utilizando como cementante el 100% de ceniza de parrilla, para propósitos de comparación. El cementante híbrido con la composición 70/30 (70% de ceniza de parrilla / 30% de OPC) y curado a 75°C H.R.>90% presento las mejores resistencias mecánicas con un promedio de 33.25 MPa; aunque los materiales cementantes híbridos fabricados con una composición 70/30 (372530) y 80/20 (372520) curados a 75°C H.R.>90% más un proceso de secado a 105°C tienen resistencias mecánicas muy cercanas al anterior (30.85MPa y 31.71MPa respectivamente), el procesamiento de secado adicional a 105°C requerido para estas mezclas implicaría una desventaja tecnológica al producir elementos masivos tales como por ejemplo un ladrillo o Bloque. Cabe anotar, que la adición del 30% OPC al geopolimero permite un incremento del 50% de la resistencia a compresión, a la par que se elimina el proceso de secado.

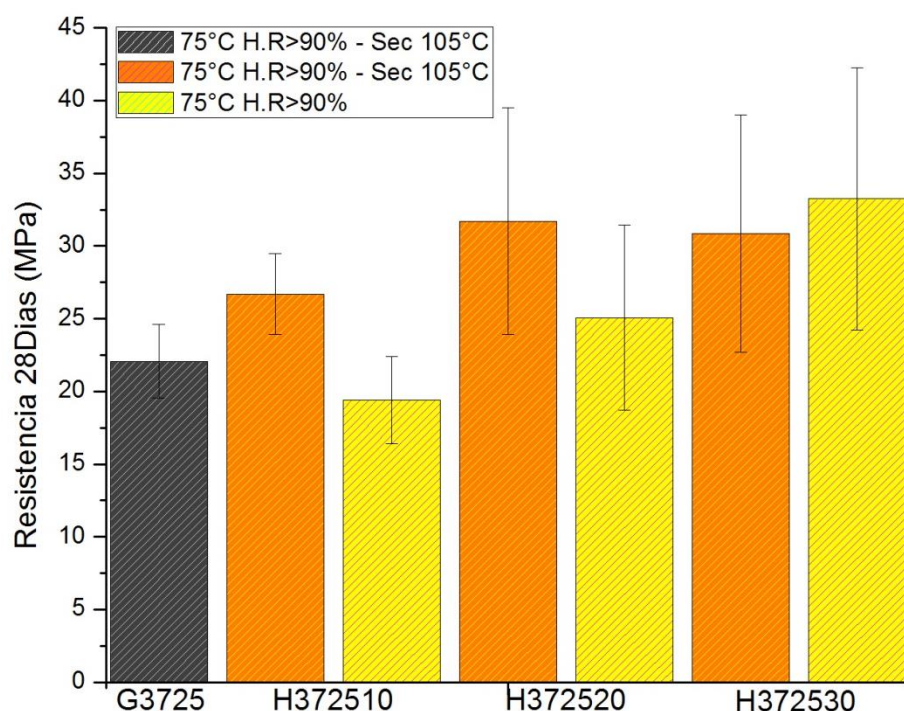


Figura 17. Resistencia mecánica a compresión Geopolimero Vs Cementos Híbridos

6.4 CONCLUSIONES CAPÍTULO 6.

- Para la síntesis de los geopolímeros se necesitó de curado hidrotérmico acompañado de un proceso de secado de los especímenes a temperatura de 100°C, con esta técnica fue posible que el material endureciera y presentara resistencias mecánicas que oscilaron entre los 20 y 90 MPa aproximadamente, permitiendo identificar que esta ceniza de parrilla independientemente de su elevado contenido de material inquemado se constituye en una excelente materia prima para la producción de materiales cementantes geopoliméricos con características mecánicas altamente significativas.
- La incorporación del OPC a la mezcla geopolimérica para obtener el cemento híbrido permite evitar el proceso de secado adicional, lo cual es altamente positivo desde el punto de vista tecnológico en la aplicación potencial del material.
- La mezcla seleccionada para el cementante híbrido es escoria de parrilla/OPC 70/30, con relaciones molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.7$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.25$, la cual reporta una resistencia mecánica de 33 MPa a 28 días de curado.

7 CARACTERIZACIÓN DEL GEOPOLIMERO BASE Y CEMENTO HIBRIDO.

En esta etapa los materiales sintetizados (Geopolimero e Híbrido) se someten a un proceso de caracterización de la microestructura utilizando técnicas como Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Difracción de Rayos x (DRX) y Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier FTIR. Con estas técnicas instrumentales se puede verificar la presencia de productos de reacción típicos en este tipo de materiales; básicamente se esperaría encontrar en la microestructura de los Geopolimeros un gel de aluminosilicatos de tipo N-A-S-H y en el material Híbrido se espera encontrar un gel híbrido, combinación sinérgica entre productos de reacción de tipo N-A-S-H + C-A-S-H o gel híbrido (C,N)-A-S-H.

7.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).

Las imágenes tomadas con el microscopio electrónico, incluidas en la Figura 18 a y b, muestran la presencia de gel endurecido que hace las veces de aglomerante de las partículas, tanto en el Geopolimero base como en el material híbrido sintetizado. Si bien las imágenes de los productos de reacción de los materiales sintetizados no nos proporcionan una suficiente información como para asegurar cuál de los dos materiales genera más gel cementante, aparentemente se observa que el cemento híbrido tiene una estructura más densa comparado con el geopolimero base; quizás la presencia de ambos tipos de gel C-A-S-H y N-A-S-H, coexistiendo en equilibrio en el material híbrido, hace posible una mayor cantidad de material cementante. Lo anterior, se relaciona a la resistencia mecánica obtenida, el Geopolimero base registro una resistencia de 22.07 MPa mientras que el material híbrido analizado registro una resistencia a la compresión de 33.25MPa (Figura 17).

La presencia de ambos tipos de gel en el material híbrido sintetizado se corrobora apoyándose en el análisis de EDS (Energía Dispersiva de Rayos X), tal como se aprecia del análisis de la composición del gel en el área seleccionada en la Figura 19. Aquí se han identificado los elementos principales que componen los productos de reacción, en este caso para el gel formado en el cemento híbrido, Si, Al, Ca y Na. Basándose en este análisis se puede presumir que efectivamente estos elementos son los componentes esenciales de los geles tipo C-A-S-H y N-A-S-H generando un gel sustituido (C,N)-A-S-H o gel cementante híbrido (I. Garcia-Lodeiro, et al. 2010). Aquí las proporciones son Si/Al: 3.1; Si/Ca: 0.93; Na/Si: 0.22 y Na/Al: 0.70.

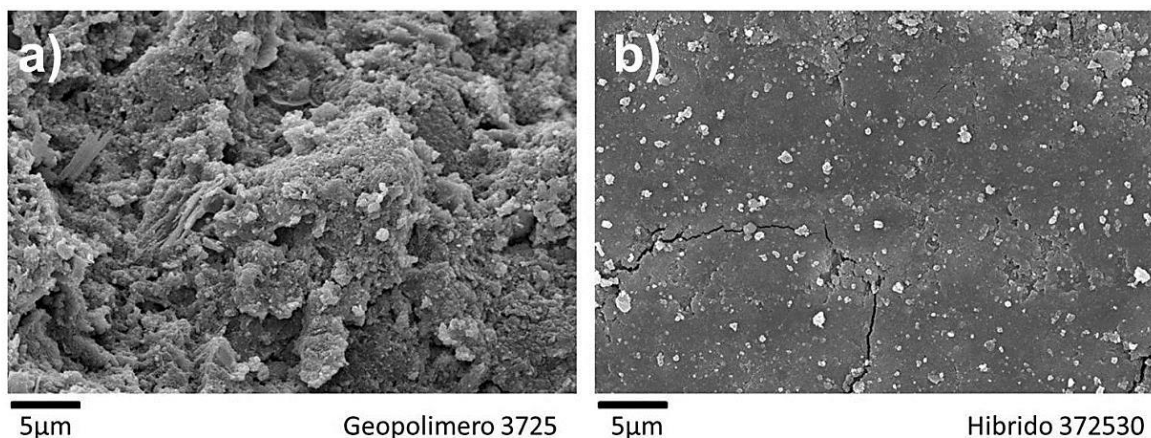


Figura 18 Microfotografías productos de reacción. a) Geopolimero. b) Híbrido

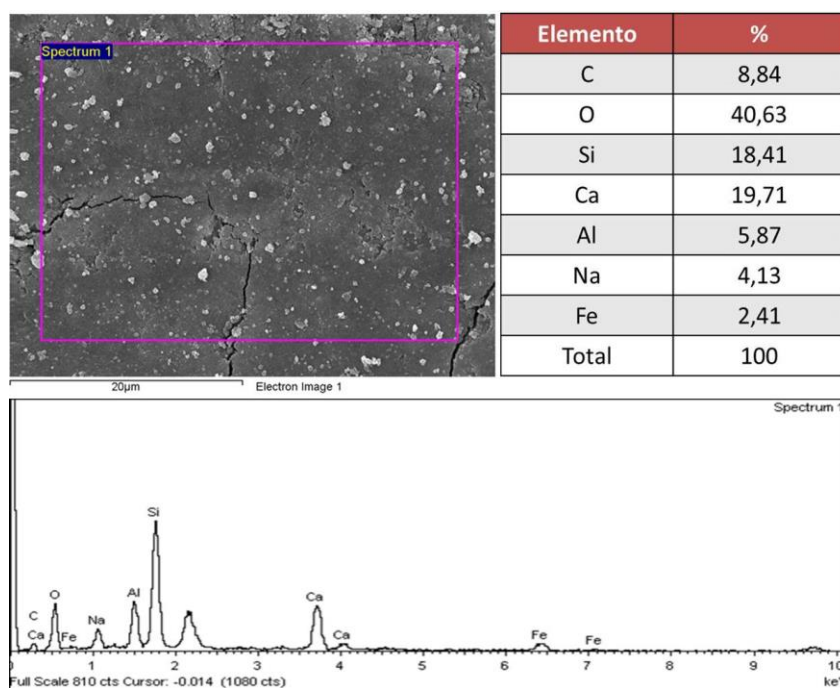


Figura 19 EDS Cemento híbrido (H372530)

7.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

La técnica de difracción de rayos x, nos presenta las fases que constituyen los diferentes tipos de materiales sintetizados, el Geopolimero base y el cemento híbrido desarrollado, el difractograma obtenido se observa en la Figura 20. Como se observó en la Figura 6, la ceniza de parrilla utilizada se compone principalmente de óxidos de Silicio y aluminio componentes principales de los materiales denominados aluminosilicatos, y contiene

fases cristalinas como son el cuarzo y la mullita y también presenta trazas de hematita, además posee una fase amorfa que juega el papel de fase reactiva en el material. Cuando la ceniza de parrilla es activada alcalinamente esta fase reactiva se disuelve y genera un gel de aluminosilicatos amorfo que es el encargado de cumplir con la cohesión de las partículas en el material. En el espectro generado por el Geopolimero sintetizado (G3725) se evidencia esta parte amorfa de la cual se componen los geopolimeros, la ubicación en el espectro de gel amorfo generado en el Geopolimero sintetizado se encuentra en la región 2θ entre 20° y 33° , lo cual concuerda a lo expresado por otros autores para geopolimeros basados en ceniza volantes (G. Kovalchuk, et al. 2008). Adicionalmente, aparte del gel de aluminosilicatos amorfo generado en el Geopolimero sintetizado, se muestra en el espectro DRX que las fases cristalinas como el cuarzo, la mullita y hematita no se ven aparentemente afectadas por el ataque alcalino del activador utilizado, por lo cual puede afirmarse que estas fases son poco reactivas o inertes concordando con lo expuesto por investigadores como A. Fernández-Jiménez y A. Palomo (2003).

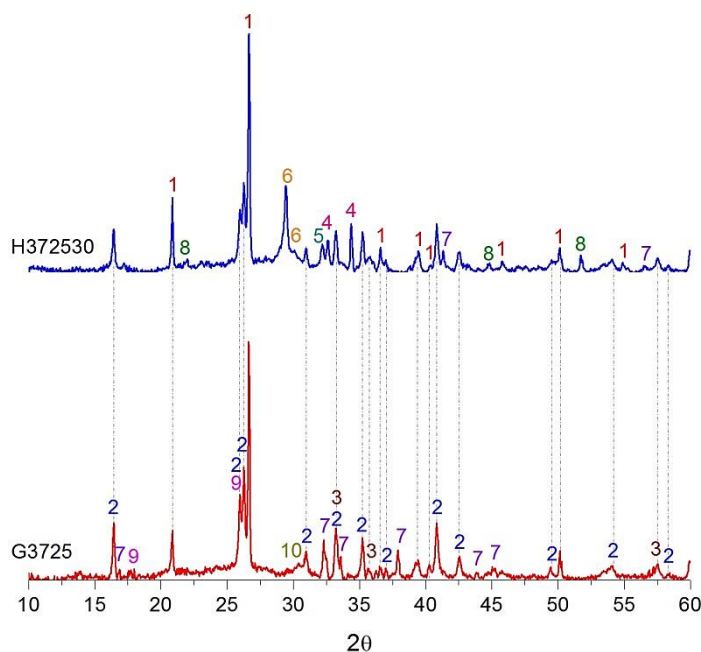


Figura 20 DRX Geopolimero (G3725) y cemento híbrido (H372530)

1=Cuarzo ICSD: 062404, 2=Mullita ICSD: 100805, 3=Hematita ICSD: 082137, 4=C3S, 5=C2S, 6=CaCO₃ ICSD: 080869, 7=Na₂CO₃ ICSD: 006293, 8=Pirsonita, 9=Gmelinita, 10=Analcita

Otra fase identificada en el Geopolimero base sintetizado, es la presencia de carbonatos de sodio (Na₂CO₃), este se forma por la difusión de CO₂ del medio ambiente hacia el interior de la pasta geopolimerica y su posterior reacción con el activante. Se considera que la rápida difusión del CO₂ se deba al tamaño en sí de la probeta la cual es relativamente pequeña, con dimensiones de 20 x 20 x 20mm, o también pueden ser

carbonatos formados en la parte superficial de la misma, la principal razón por la cual se forman los carbonatos se atribuye a la gran cantidad de álcalis del activador utilizado que posiblemente se encuentran en exceso presentes en la mezcla. El almacenamiento de las probetas después de sintetizadas, se hace en un recipiente con humedad relativa superior al 90% técnicamente sellado, sin embargo no es garantía de que quede totalmente aislado del medio ambiente y tampoco se cuenta con un control de la humedad relativa dentro del recipiente durante el tiempo de almacenamiento hasta la edad del ensayo de los especímenes. El control de la humedad relativa es un factor importante a la hora de evitar la formación de carbonatos en los geopolímeros, con H.R por encima del 70% en el ambiente de almacenamiento se hace mucho más lenta la difusión de CO_2 agente que causa la formación de los carbonatos; sin embargo también es posible que en el momento de la manipulación del material para extraer la muestra utilizada en el ensayo o en el mismo proceso de molienda es posible que se produzca la reacción con el CO_2 del ambiente. En el Geopolímero también se evidencio la presencia de fases cristalinas de aluminosilicatos de sodio, Analcita y Gmelinita, confirmando así formación del gel de aluminosilicatos semicristalino característico en la síntesis de este tipo de materiales frente al ataque alcalino.

Por otra parte el espectro de difracción del material Híbrido (H372530) presenta, al igual que en los espectros de la Ceniza de Parrilla y el Geopolímero, las fases cristalinas iniciales cuarzo y mullita afirmando nuevamente que estas fases permanecen sin alteración apreciable por el ataque alcalino al que es sometida la mezcla de material híbrido; igualmente se observa la calcita CaCO_3 , cuya presencia se atribuye fundamentalmente a la adición caliza previamente detectada en el OPC utilizado. Los productos de reacción propios de la hidratación del OPC, tales como la portlandita, no se observan en el material híbrido, esto se debe a que el ambiente altamente alcalino no permite la precipitación normal de la portlandita, lo que sugiere que el cemento como un componente de la mezcla híbrida no se hidrata normalmente. Considerando el pH del sistema, la formación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ no es posible pues este se disuelve generando iones de Ca^{++} , este tipo de iones puede desplazar los iones de Na^+ de la estructura del gel N-A-S-H, gel que presenta propiedades parecidas a una zeolita con la capacidad de permitir el intercambio iónico entre el Na^+ y el Ca^{++} al interior de su estructura, convirtiéndolo en un gel sustituido de tipo (C,N)-A-S-H o gel híbrido. Según lo expresado por otros autores (I. Garcia-Lodeiro, et al. 2010), este tipo de iones de Ca^{++} podrían reemplazar entre el 67 y 100% a los iones de Na^+ de la estructura, sin embargo este gel híbrido se mantiene estable si la cantidad de iones de Ca^{++} no son suficientes como para provocar este efecto, igualmente el pH del sistema ayuda a mantener la estabilidad del gel híbrido que coexiste en equilibrio; en general, se afirma que el pH del sistema debe de estar entre 9 y 12 aproximadamente.

7.3 INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).

Los espectros IR generados a partir de la materia prima, Geopolimero base e híbrido sintetizado, muestran una serie de bandas de absorción que nos dan una idea de la formación de nuevas microestructuras generadas por los procesos de polimerización de los aluminosilicatos activados alcalinamente, tal como se puede apreciar en la Figura 21. Como ya se había observado en el espectro de difracción de rayos X, la ceniza de parrilla posee fases cristalinas, estas fases se reflejan en el espectro IR por medio de bandas de absorción ubicadas en 471 y 798 cm^{-1} , identificadas como vibraciones de extensión asimétrica de enlaces Si-O-Si del cuarzo, la banda en 560 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de enlaces Al-O-Si que se asocian al aluminio octaédrico (Al^{VI}) de la mullita que contiene la ceniza de parrilla, por otro lado en la región comprendida entre los 900 y 1200 cm^{-1} se atribuyen las vibraciones de enlaces T-O (T= Al, Si) en donde se solapan fases cristalinas y amorfas de la materia prima.

Después de someter la materia prima al ataque alcalino, el espectro IR obtenido nos ayuda a identificar los cambios ocurridos durante la reorganización de las moléculas en el nuevo material sintetizado. En este caso en el espectro generado por el Geopolimero sintetizado después del ataque alcalino a la ceniza de parrilla, se puede observar las bandas asociadas a las fases cristalinas del precursor corroborando la baja reactividad de las mismas en el ambiente alcalino. La banda central ancha ubicada entre 900 y 1200 cm^{-1} , ha incrementado su tamaño y se ha presentado un corrimiento de la señal hacia frecuencias más bajas (desde 1093 cm^{-1} en la materia prima, hacia los 1013 cm^{-1} en el Geopolimero); este desplazamiento corresponde al reordenamiento de los tetraedros SiO_4 y AlO_4 que se generan por la disolución del material reactivo de la ceniza de parrilla y la formación de un nuevo componente, en este caso, se identifica la formación del gel de aluminosilicatos característico de un material activado alcalinamente. Es de anotar, que generalmente, el gel de aluminosilicatos se encuentra en el rango entre 1025 y 1006 cm^{-1} , aunque la posición final varía dependiendo exclusivamente del tipo de activador alcalino y el tiempo de curado térmico utilizados en el proceso de síntesis (M. Criado, et al. 2007).

También es importante mencionar que en los vidrios compuestos por silicatos, la banda ancha central está asociada a las vibraciones de enlaces Si-O-Si de las unidades Q^n , la posición de dicha banda depende del valor de n, con un valor de (n=4) la banda se posicionaría en 1200 cm^{-1} , al disminuir el valor de n, su posición disminuye a frecuencias más bajas: (n=3) 1100 cm^{-1} , (n=2) 950 cm^{-1} , (n=1) 900 cm^{-1} y (n=0) 850 cm^{-1} . Sin embargo, las estructuras de los geopolimeros se componen de unidades Q^4 , teniendo en cuenta lo anterior se puede observar en el espectro IR (Figura 21), que al estar su banda principal ubicada en una frecuencia alrededor de 1013 cm^{-1} esto se debe a la sustitución

de tetraedros de SiO_4 por tetraedros de AlO_4 en la estructura del Geopolimero sintetizado, esa inclusión se lleva a cabo en la etapa de condensación de las cadenas poliméricas. El enlace Al-O de la estructura del gel de aluminosilicatos tiene menor fortaleza y vibra a frecuencias mucho más bajas que los enlaces Si-O, ese es el motivo por el cual el Geopolimero que posee una estructura tridimensional de tetraedros condensados (unidades Q^4), presenta la principal banda del gel de aluminosilicatos oscilando entre los 1025 y 1006 cm^{-1} (Erich Rodríguez, et al. 2009). Otro tipo de señales de absorción que se pueden apreciar en el espectro del Geopolimero son las ubicadas en 866 cm^{-1} , la cual es asociada a vibraciones de enlaces Al-O del aluminio tetraédrico (Al^{IV}), corroborando la presencia de estructuras compuestas por tetraedros de SiO_4 y AlO_4 distribuidos en diferentes configuraciones. Un par de señales aparecen en las posiciones 1410 y 1450 cm^{-1} , estas se deben a la presencia de enlaces de tipo C-O asociados a vibraciones de tensión de compuestos CO_3^{2-} , en este caso son carbonatos que se forman por medio de la interacción de material sin reaccionar (silicato/hidróxido) con el CO_2 atmosférico en la superficie de los especímenes (Ayi D. Hounsi, et al. 2013). Por último en el espectro IR del Geopolimero se evidencia una banda ubicada en la posición 1650 cm^{-1} asociada con vibraciones OH^- características de las moléculas de agua que se encuentra en la superficie y también del agua alojada en las cavidades de la estructura tridimensional del Geopolimero (Kang Gao K., et al. 2014).

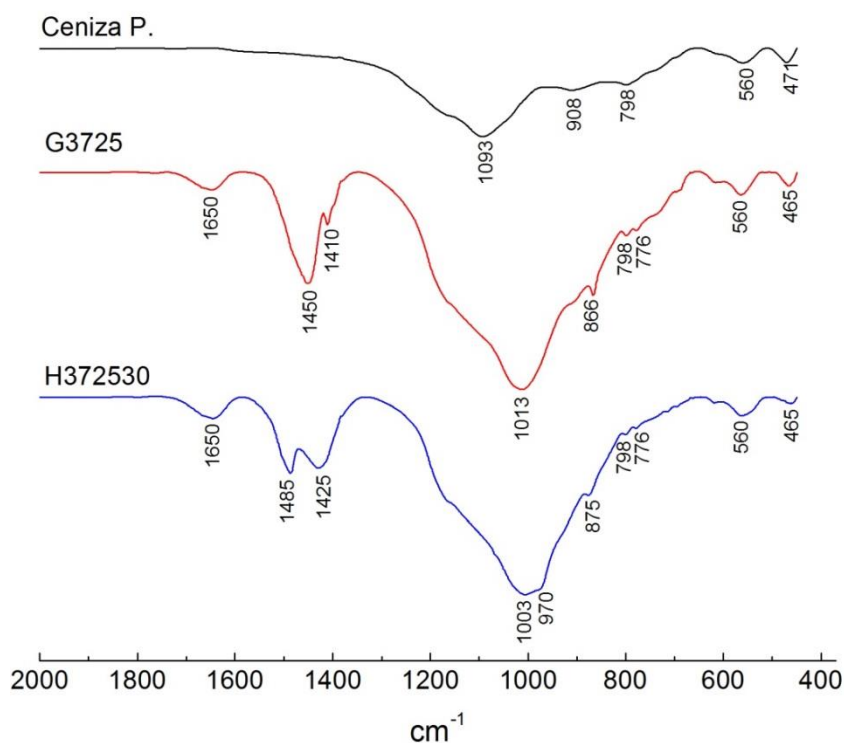


Figura 21 Espectros IR ceniza, Geopolimero, híbrido

La espectroscopia IR en el caso del material Híbrido sintetizado, basado en una composición de 70% de ceniza de parrilla y 30% de cemento portland de uso general, muestra dos componentes o productos de reacción el gel tipo N-A-S-H y gel tipo C-A-S-H, lo cual se identifica. Esta afirmación la podemos corroborar por la identificación de dos señales en la banda central del espectro en las posiciones 1003 y 970 cm^{-1} (Figura 21). La señal de la banda que corresponde a la posición 1003 cm^{-1} , como se explicó anteriormente, se debe a vibraciones de enlaces de tipo Si-O-T (T=Al, Si), anteriormente se comentó que este tipo de estructura se compone de unidades Q^4 , tetraedros de SiO_4 y AlO_4 condensados en diferentes configuraciones, estructura característica de un gel tipo N-A-S-H o gel de aluminosilicatos. Por otra parte la señal que se encuentra en la posición 970 cm^{-1} se identifica como unidades Q^2 , estructuras conformadas por tetraedros unidos por dos de sus vértices (cadenas de tetraedros) que son característicos de los productos de reacción del cemento portland, en el caso del material híbrido un gel de tipo C-A-S-H, demostrando así la coexistencia de ambos tipos de productos de reacción en el material cementante híbrido fabricado (A. Palomo A, et al. 2007). Las otras señales identificadas en el material cementante híbrido son análogas a las identificadas en el gel de aluminosilicatos del Geopolimero base: cuarzo en 465, 776 y 798 cm^{-1} , aluminio octaédrico (Al^{VI}) de la mullita en 560 cm^{-1} , aluminio tetraédrico (Al^{IV}) por la disolución de la materia prima en la posición 875 cm^{-1} , carbonatos en 1425 y 1485 cm^{-1} , y enlaces de tipo O-H de las moléculas de agua, señal ubicada en la posición 1650 cm^{-1} . La mayor amplitud de las bandas de carbonatos en el híbrido se atribuye igualmente al aporte de CaCO_3 por parte del OPC debido a que es un cemento adicionado con caliza. Esta analogía en el espectro entre el cemento Híbrido y el Geopolimero se debe a que el espectro predominante es aquel generado por la mayor formación de alguno de los productos de reacción en el material sintetizado, en el caso de nuestro material híbrido sintetizado el producto de reacción predominante aparentemente fue el gel de aluminosilicatos (C. Shi, et al. 2011), asociado a la mayor proporción en la mezcla de la ceniza de parrilla con respecto al cemento (70/30). En la Tabla 3 se incluye un resumen de las señales identificadas en los espectros IR de la materia prima, Geopolimero y material híbrido, que corresponde a cada uno de los diferentes tipos de vibración de los enlaces identificados en las estructuras de los materiales analizados.

Tabla 3. Señales IR Materia Prima, Geopolimero, Híbrido.

Numero de onda cm^{-1}			Enlace Identificado
Ceniza de Parrilla	Geopolimero	Híbrido	
471, 798	465, 776, 798	465, 776, 798	Si-O
560	560	560	Al-O (Al^{VI})
908	866	875	Al-OH, Al-O (Al^{IV})
		970	Si-O-T (unidades Q^2), Si-O
1093	1013	1003	Si-O-T (Gel de aluminosilicatos unidades Q^4), Si-O, Al-O
	1410,1450	1425, 1485	C-O (carbonatos)
	1650	1650	OH, H_2O

7.4 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN).

Complementando la información anteriormente presentada, se realiza el análisis de la microestructura del geopolimero base y el material cementante híbrido con la técnica de resonancia magnética nuclear (RMN), este tipo de técnica de caracterización es especializada en detectar las diferentes configuraciones de los silicatos, en este caso se utilizó el núcleo ^{29}Si , (Figura 22). Tal como se explicó en el capítulo 5, el espectro de resonancia de la ceniza de parrilla presenta señales o picos correspondientes al material amorfo ubicados en $(-84, -90, -93, -99 \text{ y } -105 \pm 1 \text{ ppm})$ y los característicos de las fases cristalinas del material como el cuarzo en $112 \pm 1 \text{ ppm}$ unidades $\text{Q}^4(\text{OAl})$ y la mullita (sílice en entorno del aluminio octaédrico Al^{VI}) ubicado en $-87 \pm 1 \text{ ppm}$ correspondiente a la mullita presente en la ceniza de parrilla. Después de someter la materia prima de partida a la síntesis alcalina, el material disuelto se condensa y reordena formando cadenas de silicatos en estructuras tridimensionales configuradas de diversas formas dependiendo del ion alcalino, estos cambios en la estructura se ven reflejados en el espectro por un corrimiento químico de las señales detectadas, las cuales dan información de las nuevas estructuras de silicatos que se generan en el nuevo material sintetizado.

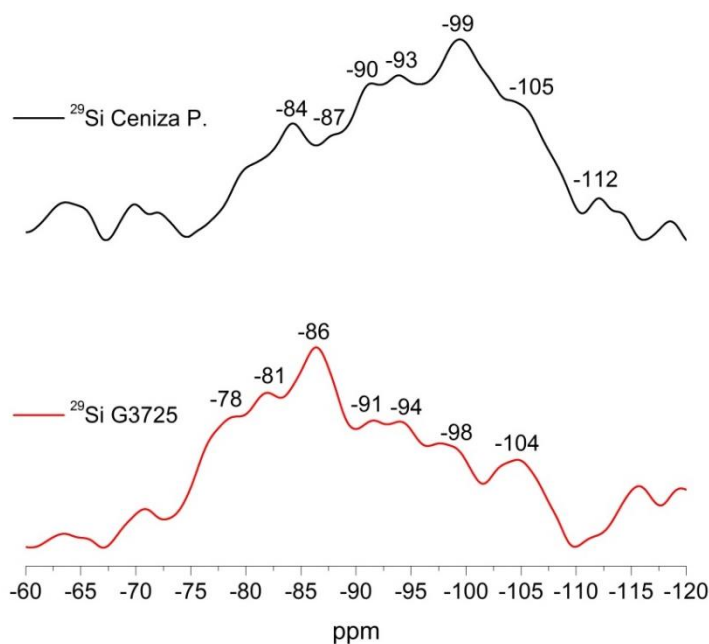


Figura 22. RMN Ceniza de Parrilla, Geopolimero

En el espectro de resonancia del geopolimero se puede observar una señal alrededor de $-86 \pm 1 \text{ ppm}$, esta señal es asociada a la formación de tectosilicatos ricos en aluminio, donde predominan unidades $\text{Q}^4(4\text{Al})$, lo cual significa que son tetraedros de silicio rodeados por tetraedros de aluminio enlazados por sus cuatro vértices, igualmente se

identifican en el espectro señales alrededor de -78 y -81 ± 1 ppm, estas son asociadas a grupos de silicatos menos condensados como monómeros y dímeros (A. Fernández-Jiménez, et al. 2006); la cantidad de monómeros y dímeros va decreciendo conforme aumenta la reticulación de la estructura tridimensional del geopolímero. Las cadenas de silicatos condensadas en la red tridimensional se pueden identificar también por las señales detectadas en el espectro de resonancia del geopolímero en las regiones -91 , -94 , -98 , -104 ± 1 ppm que corresponden a unidades $Q^4(3Al)$, $Q^4(2Al)$, $Q^4(1Al)$ y $Q^4(0Al)$, configuraciones típicas de un gel tridimensional de tipo N-A-S-H; las unidades $Q^4(4Al)$ y $Q^4(3Al)$ se caracterizan por ser pertenecientes a un gel N-A-S-H rico en Aluminio, mientras que las unidades $Q^4(2Al)$ y $Q^4(1Al)$ se caracterizan por ser más ricas en Silicio (C. Ruiz-Santaquiteria, et al. 2012). Cabe anotar, que la intensidad de esas señales depende de la relación SiO_2/Al_2O_3 con la cual se ha sintetizado el geopolímero.

Con respecto al espectro RMN (Figura 23), correspondiente al material híbrido sintetizado a partir de la composición del geopolímero base y la adición de un 30% en peso de OPC, la aparición de nuevas señales confirman la existencia de otra clase de estructura en el material; aunque cabe anotar que se conservan algunas señales de las estructuras encontradas anteriormente en el geopolímero base corroborando de esta forma la existencia de diferentes tipos de arreglos estructurales de los silicatos y la existencia de varios productos de reacción en equilibrio (gel tipo N-A-S-H y gel tipo C-A-S-H).

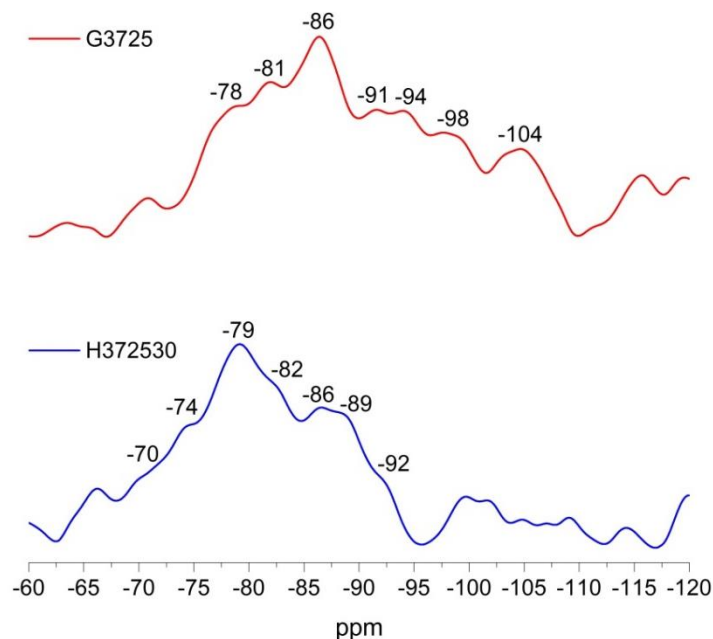


Figura 23. RMN Geopolímero, Cemento Híbrido.

En el rango comprendido entre -68 a -76 ± 1 ppm se identifican las unidades de silicatos Q^0 correspondientes a monómeros de silicatos sin condensar o silicatos anhidros que no han polimerizado (K.L. Lin, D.F. Lin 2006), las señales alrededor de -79 ± 1 ppm se

pueden identificar como unidades Q^1 las cuales identifican dímeros o finales de cadena en los silicatos condensados y las señales alrededor de -82 ± 1 ppm se identifican con unidades Q^2 que significa grupos de mitad de cadena, quiere decir que son silicatos unidos por dos de sus vértices en cadenas lineales, incluyendo aquellas cadenas que son ricas en aluminio las cuales suelen ser identificadas con unidades $Q^2(1Al)$ lo que quiere decir que uno de sus vértices está enlazado a un tetraedro de aluminio en la cadena, este tipo de señales son características en un gel de tipo C-A-S-H rico en Aluminio. Este tipo de configuraciones y de arreglos en las cadenas de silicatos son típicas en los productos de reacción de OPC. Adicionalmente a lo anterior, se generan estructuras de tipo tridimensional, cadenas de silicatos reticuladas características de un gel de tipo N-A-S-H. Las unidades correspondientes a las señales alrededor de -86 ± 1 ppm se pueden asociar a silicatos de tipo $Q^4(4Al)$ del gel tipo N-A-S-H, como también se pueden asociar a unidades Q^2 , típicas en un gel de tipo C-S-H (C. Shi, et al. 2011). Silicatos de configuración $Q^4(3Al)$ se asocian con señales alrededor de -89 ± 1 ppm, características de estructuras tridimensionales de gel N-A-S-H; una señal en el espectro RMN del material híbrido ubicada en la región alrededor de -92 ± 1 ppm puede atribuirse a unidades $Q^4(3Al)$ del gel N-A-S-H, como también a sitios de ramificación de las cadenas o inicio de reticulación de la estructura 3D (K.L. Lin, D.F. Lin 2006).

7.5 CONCLUSIONES CAPÍTULO 7.

- Los productos de reacción identificados en el material sintetizado después de activar alcalinamente la ceniza de parrilla corresponden a los típicamente encontrados en los materiales Geopoliméricos, gel N-A-S-H que se compone de una estructura tridimensional de tetraedros dispuestos en configuraciones específicas. Además de los productos de reacción típicos, se encuentran también carbonatos generados por la interacción de material alcalino (silicato/hidróxido) con el CO_2 del medio ambiente.
- El espectro IR del material Híbrido es análogo al espectro IR del Geopolímero base, esto es debido a una mayor presencia de gel tipo N-A-S-H, pues las bandas identificadas se ubican en las mismas regiones y corresponden a las vibraciones de los mismos enlaces, al existir mayor presencia de alguno de los productos de reacción el espectro IR adopta la forma del producto de reacción predominante en el cemento híbrido.
- En general, las fases cristalinas originalmente presentes en la ceniza de parrilla, cuarzo, mullita, y hematita, e inclusive el carbonato de calcio presente en el cemento portland no sufren alteración alguna durante el proceso de activación alcalina.
- El material sintetizado con 70% de ceniza de parrilla y 30% de OPC activado alcalinamente, fue identificado como un material Híbrido en donde se pudo observar que el OPC no hidrata de manera normal por el alto pH del sistema, por tal motivo no se encontró evidencia en el espectro DRX de la precipitación de

Ca(OH)_2 . El espectro IR del Híbrido mostro la presencia de dos productos de reacción principales, señales características de un gel de tipo N-A-S-H y señales que caracterizan un gel tipo C-A-S-H, esta interacción sinérgica de ambos productos de reacción provoca el aumento de la resistencia en los especímenes por la generación de más gel cementante que densifica la matriz del material Híbrido

8 EFECTO DEL TIPO DE ACTIVADOR ALCALINO.

En esta etapa se evaluó el efecto que tiene el uso de un activador alcalino alternativo diferente al tradicionalmente utilizado, la mezcla de silicato de sodio + NaOH. Aquí igualmente la unidad experimental fueron cubos de 20 mm de lado, y el activador alternativo utilizado fue sulfato de sodio (Na_2SO_4). El nuevo activador alcalino utilizado se dosifica como % en peso de la parte sólida de la mezcla, las demás variables de síntesis se mantienen constantes, relación L/S = 0.28 y temperatura de curado hidrotérmico a 75°C x 24 horas. Usando este nuevo activador alcalino no se tienen en cuenta las relaciones molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de la mezcla híbrida; en este caso el parámetro fundamental para dosificar el sulfato de sodio (Na_2SO_4) es la solubilidad del activador en el medio acuoso (Tabla 4), en otras palabras la cantidad de activador utilizado para la mezcla depende fundamentalmente de la cantidad de agua que existe en la mezcla híbrida y la temperatura del líquido a la hora de realizar la síntesis. Con respecto a los datos de la tabla y teniendo en cuenta la cantidad de agua presente en la síntesis (relación L/S= 0.28), la cantidad aproximada que el sistema permitida de sulfato de sodio para quedar saturada la parte líquida de la mezcla, fue del 8% en peso del componente sólido.

Tabla 4. Solubilidad del Sulfato.

Temperatura $^\circ\text{C}$	% en peso de solución saturada	Partes por 100 partes de agua
0	4.76	5.0
5	6.0	6.4
10	8.3	9.0
15	11.8	13.4
20	16.3	19.4
30	29.0	40.8
40	32.8	48.8
50	31.8	46.7

8.1. EFECTO EN LA RESISTENCIA MECANICA

Con base en lo anterior, en la mezcla híbrida sintetizada se utilizó una cantidad en peso de sulfato de sodio del 8% con respecto a la mezcla seca (Ceniza P. + OPC), y se evaluó la resistencia mecánica de los especímenes de material híbrido activado con sulfato de sodio (Hsulfato) a los 28 días de curado. En la Figura 24 se comparan los resultados obtenidos con el correspondiente al Geopolímero base (G3725) y su correspondiente híbrido (H372530), ambos activados con la mezcla de silicato de sodio + Hidróxido de

sodio. El material híbrido activado con Sulfato de Sodio reporto una resistencia a compresión de 44.16MPa. Esta es superior en un 33% con respecto al híbrido H372530 y en un 100% con respecto al geopolimero base (G3725).

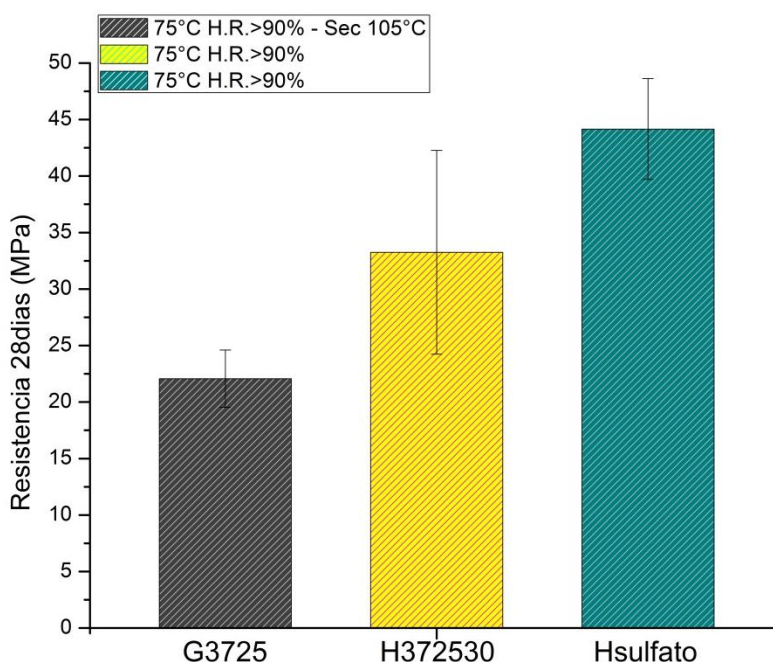


Figura 24. Resistencia a compresión híbrido activado con sulfato de sodio Vs Híbrido activado tradicionalmente

8.2 ANÁLISIS DEL EFECTO DEL TIPO DE ACTIVADOR ALCALINO (Na_2SO_4) EN LA MICROESTRUCTURA.

8.2.1 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

En la Figura 25 se muestran las microfotografías del cemento híbrido sintetizado con el activador alternativo (Na_2SO_4), se observa una morfología muy parecida a la presentada por el cemento híbrido sintetizado con el activador alcalino tradicional, un gel híbrido bastante denso que se encarga de proporcionar las propiedades mecánicas del material. En este material cementante se encontraron rastros de cristales de yeso (Figura 25 b y c), posiblemente estos cristales de yeso se formaron por la reacción del sulfato de sodio adicionado y los iones de calcio que contiene el sistema híbrido. En investigaciones realizadas por Fernandez-Jimenez A., et al. (2011) se mencionan la presencia de etringita en cementos híbridos activados con sulfato de sodio, cuya formación se da por la reacción del yeso con los aluminatos disueltos en la mezcla. Si bien existe la posibilidad de que se genere etringita en el sistema híbrido aquí investigado, en las microfotografías no se encontró ninguna morfología parecida a las agujas de etringita que se suelen observar en los productos de hidratación del cemento portland, sin embargo es de anotar que la

morfología de esta fase (etringita) depende mucho de la cantidad de agua, de la concentración de iones de Ca^{2+} y la temperatura que tenga el sistema cementante. En general, las agujas de etringita se generan cuando se tiene suficiente espacio en la matriz cementante y cuando se utiliza generalmente altas relaciones L/S (M.J. Sánchez-Herrero, et al. 2013); las condiciones en la síntesis de este cemento híbrido son totalmente diferentes, relaciones L/S bajas y cantidad de calcio limitado en el sistema, quizás esta sea la razón por la cual no se pudo apreciar etringita con su morfología habitual.

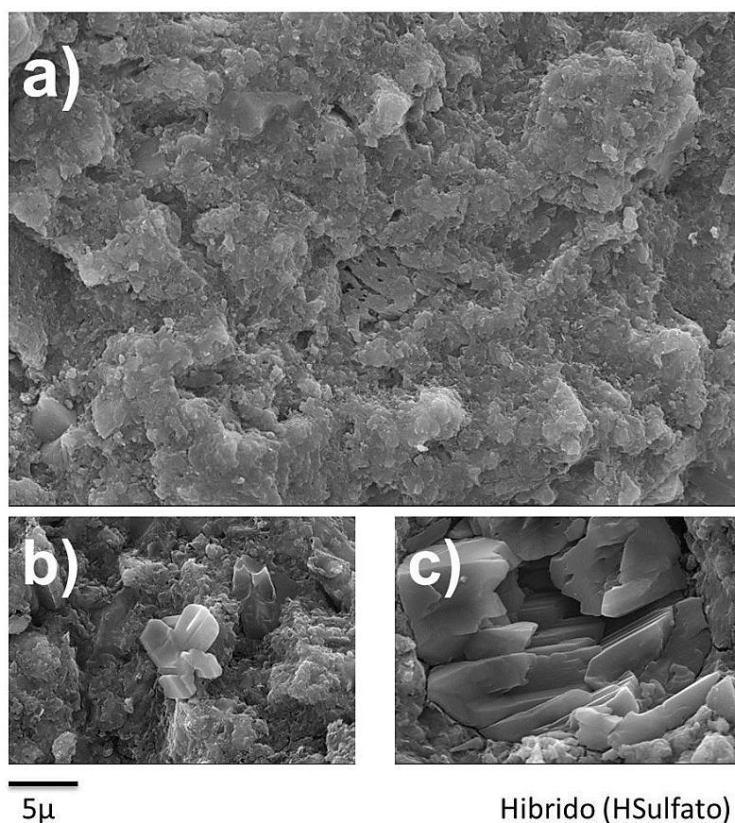


Figura 25. Microfotografías Cemento Híbrido. a) gel cementante, b) y c) cristales de yeso

Los resultados que se obtienen al utilizar EDS, permiten corroborar la composición de los cristales encontrados en la matriz cementante, los cuales se componen esencialmente de Calcio y azufre, principales componentes del Sulfato de Calcio (CaSO_4) (Figura 26).

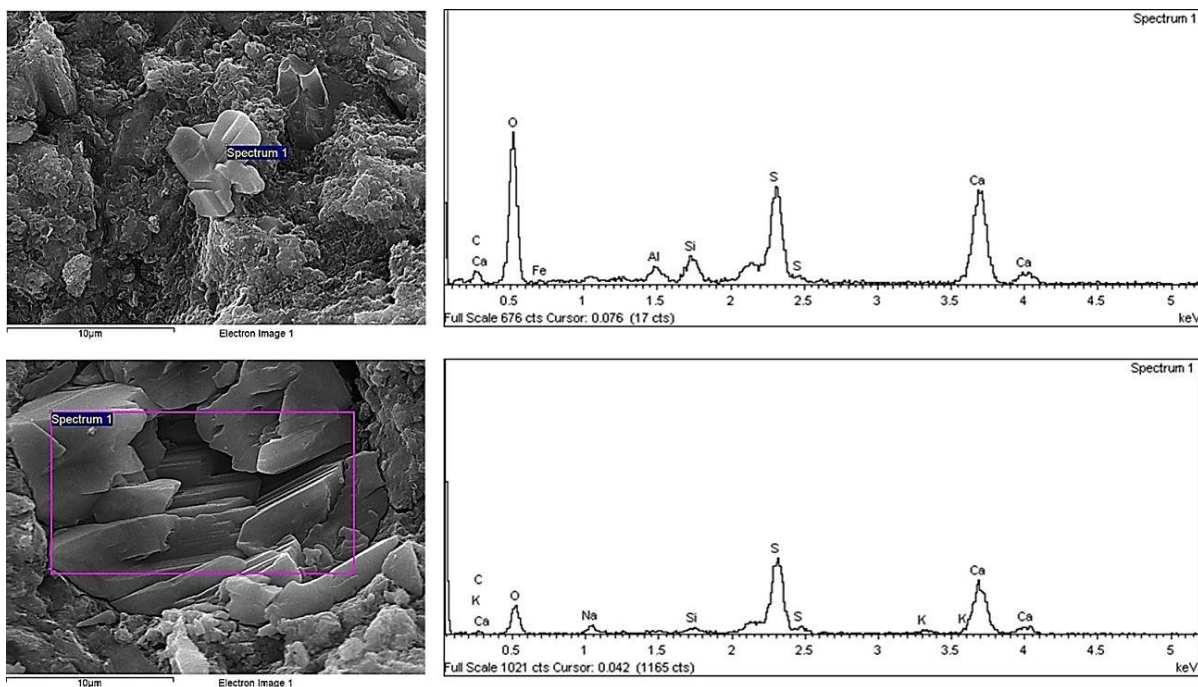


Figura 26. EDS Partículas de Yeso

8.2.2 Difracción de Rayos X (DRX).

En la Figura 27 se puede observar el espectro de difracción obtenido del cemento híbrido que se activó alcalinamente con sulfato de sodio (Na_2SO_4), el espectro al igual que en los cementos híbridos estudiados anteriormente, presenta fases de material cristalino propias de la materia prima sin sufrir cambios aparentes después de someterlo al proceso de síntesis alcalina; cuarzo, mullita y hematita. Al igual que en los híbridos sintetizados con silicato e hidróxido de sodio se aprecia la formación de carbonato de calcio (Calcita) debido al relleno (filler) calizo presente en el cemento portland utilizado en la mezcla híbrida. No se detecta en el espectro señales de portlandita, corroborando la no hidratación normal del cemento en este medio. Este sistema híbrido activado con sulfato de sodio (Na_2SO_4) no presenta, o al menos no fueron detectados en el espectro de difracción, carbonatos de Sodio (Na_2CO_3), esta puede ser una de las explicaciones del porque la resistencia del híbrido activado con sulfato llega a tener mejor desempeño que su antecesor; ya que la presencia de carbonatos de sodio en el híbrido sintetizado con el activador tradicional actúan como carbonatos solubles en agua y pueden aparecer como eflorescencias y a su vez generar una disminución en la cinética de reacción en la formación del gel cementante alcalino (gel de aluminosilicatos) afectando así el desempeño mecánico final (A. Fernández-Jiménez, et al. 2006).

Cabe anotar, que al igual que en el híbrido con silicato e hidróxido de sodio, en el híbrido activado con sulfato se detectaron fases cristalinas de aluminosilicatos como la anortita corroborando la presencia de gel de aluminosilicatos en el material cementante. Contrastando con la evaluación por MEB, en DRX se evidenció la presencia de etringita

en el espectro de difracción del cemento híbrido activado con el sulfato de sodio (Na_2SO_4), este posiblemente se forma a partir de la reacción entre los cristales de yeso y los aluminatos de la materia prima.

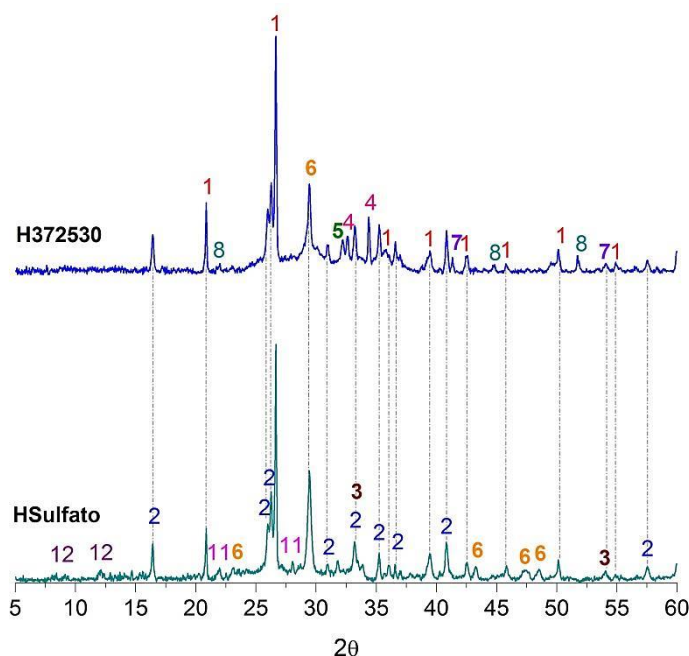


Figura 27. DRX Cementos Híbridos.

1= Cuarzo ICSD: 062404, 2= Mullita ICSD: 100805, 3= Hematita ICSD: 082137, 4= C3S, 5= C2S, 6= CaCO_3 ICSD: 080869, 7= NaCO_3 ICSD: 006293, 8= Pirsonita, 11= Anortita, 12= Etringita

8.2.3 Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).

En la Figura 28 podemos observar los espectros IR de los cementos híbridos sintetizados, el híbrido activado con la solución alcalina tradicional (Silicato de sodio + NaOH) y el cemento híbrido sintetizado con el activador alternativo (Na_2SO_4), los espectros IR son muy parecidos y presentan varias señales ubicadas en las mismas regiones. En ambos espectros se pueden ver señales que identifican enlaces Si-O-Si en 465 , 776 y 798 cm^{-1} , señales que corresponden a las vibraciones de extensión asimétrica del cuarzo. Así mismo, en los dos espectros se detectó una banda en 560 cm^{-1} , y como se mencionó en el capítulo 7, esta señal corresponde a las vibraciones de enlaces Al-O característicos del aluminio octaédrico de la mullita (Al^{VI}), corroborando que las fases cristalinas de la materia prima de partida son muy poco afectadas por el ataque alcalino incluso al utilizar un tipo diferente de activador en la síntesis de los cementos híbridos. También se identifica la presencia de aluminio tetraédrico (Al^{IV}), señal ubicada en 875 cm^{-1} sinónimo de que hubo disolución y reordenamiento en la estructura de los materiales que ahora se componen de tetraedros de SiO_4 y AlO_4 ordenados en diferentes configuraciones

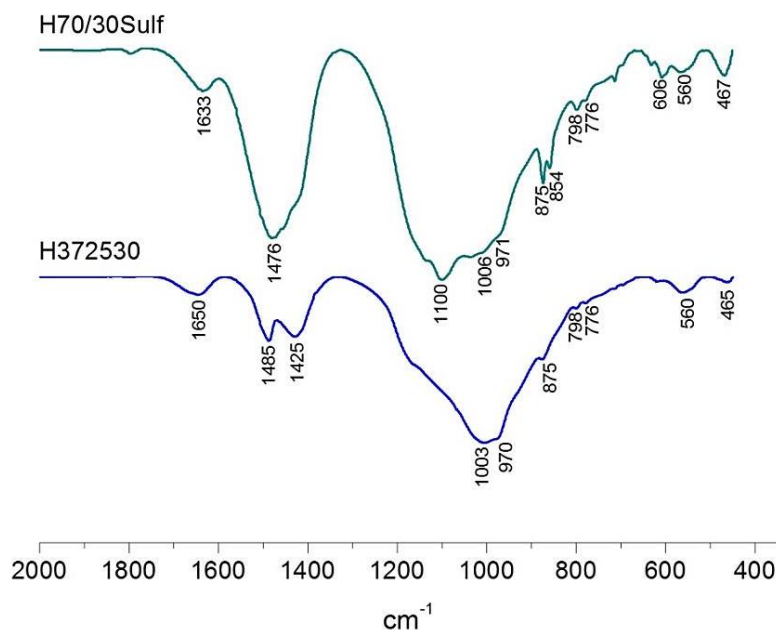


Figura 28. Espectros IR Cementos Híbridos.

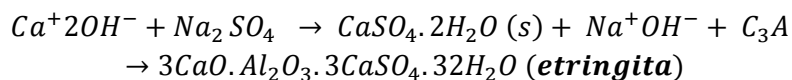
En ambos materiales híbridos también se evidencia una señal que representa la presencia de productos de reacción del OPC (gel C-S-H) en la región ubicada alrededor de 970 cm^{-1} vibraciones típicas de extensión asimétrica de enlaces Si-O generadas por estructuras compuestas por unidades Q^2 (I. García Lodeiro, et al. 2009). La identificación de estructuras compuestas por unidades Q^4 , características de los productos de reacción de los aluminosilicatos (gel N-A-S-H) en ambos cementos híbridos se asocia a la presencia de una banda alrededor de 1003 cm^{-1} para el cemento híbrido activado con mezcla de silicato + NaOH, y con señales alrededor de 1006 cm^{-1} para el híbrido activado con Na_2SO_4 . Las bandas identificadas en ambos espectros entre $1633 - 1650\text{ cm}^{-1}$ son causadas por enlaces O-H del agua superficial o el agua libre ubicada en las cavidades de la estructura de los cementantes.

La identificación de carbonatos se hace evidente también en ambos cementos híbridos. En el espectro generado por el híbrido sintetizado con (silicato + NaOH) se aprecian dos bandas ubicadas en 1425 y 1485 cm^{-1} la aparición de estos productos de reacción secundarios (Carbonatos de Sodio), se debe a la alta alcalinidad del sistema y exposición al CO_2 atmosférico (I. Garcia-Lodeiro, et al. 2013). En el espectro IR del cemento híbrido activado con (Na_2SO_4) en vez de dos bandas se aprecia una banda amplia centrada alrededor de los 1476 cm^{-1} y otra en la posición 854 cm^{-1} , las cuales también se relacionan con la presencia de carbonatos, este tipo de carbonatos son identificados como carbonatos formados por la interacción del calcio con el CO_2 atmosférico (CaCO_3) productos de reacción típicos del OPC (Priyanka A. Bhat, N.C. Debnath 2011). Como se mencionó anteriormente posiblemente una de las razones por las cuales la resistencia mecánica de los híbridos es afectada, se deba a la presencia del tipo de carbonatos

formados. En el caso del cemento híbrido activado con la solución alcalina tradicional (silicato + NaOH) se generan básicamente carbonatos de sodio por el ambiente altamente alcalino provocado por un exceso de álcalis en el sistema; los carbonatos de sodio (Na_2CO_3) son sales solubles en agua, esa solubilidad puede actuar en contra de la resistencia del cementante híbrido al entrar en contacto con humedad y abandonar la estructura dejando atrás cavidades o microporosidades, otra posibilidad es que el ion carbonato puede relentizar el proceso de reacción de la ceniza lo que generaría una disminución de la resistencia mecánica del material cementante (A. Fernández-Jiménez, et al. 2006). A diferencia de lo anteriormente expuesto, los carbonatos de calcio (CaCO_3) generados en el híbrido sintetizado con el activador alternativo no tienen problemas de solubilidad en el agua provocando el efecto contrario que en vez de abandonar la estructura actúan como microrelleno en las cavidades y densifican el material cementante viéndose reflejado en un aumento en la resistencia mecánica de los especímenes activados con (Na_2SO_4) después de 28 días.

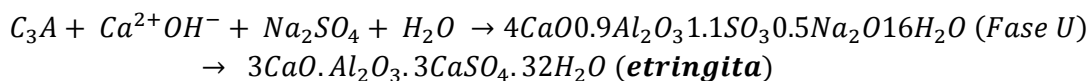
La diferencia entre los espectros IR de los cementos híbridos sintetizados con (Na_2SO_4) y activador alcalino tradicional (SS+NaOH), radica en la presencia de unas bandas ubicadas en 1100 cm^{-1} en el espectro IR del cementante híbrido sintetizado con sulfato, que son asignadas a vibraciones de flexión de especies SO_4^{-2} y otra banda ubicada en 606 cm^{-1} que identifica modos de vibración de extensión para enlaces tipo S-O de los iones SO_4^{-2} , señales que se encuentran básicamente en los productos de hidratación de OPC o gel de tipo C-S-H (Priyanka A. Bhat, N.C. Debnath 2011). Consecuente con lo anterior, la presencia del ion sulfato en el cemento híbrido puede ser debido a varios factores: sales de sulfato sin reaccionar y formación de yeso y etringita; cabe anotar que la fase yeso se detectó en MEB y la fase (etringita) fue detectada en DRX del cemento híbrido (Figura 27). La formación de la etringita en este tipo de sistemas híbridos, según las investigaciones realizadas por (Fernández-Jiménez A., et al. 2011), se puede dar por dos caminos; una de las hipótesis es que el sulfato de sodio adicionado al sistema reacciona con los aluminatos y genera etringita por la hidratación inicial del monosulfoaluminato (Ecuación 4), la otra hipótesis planteada por los investigadores es que los aluminatos tricálcicos del OPC (C_3A) reaccionan directamente con las especies iónicas disociadas Ca^{+2} y el sulfato de sodio adicionado para generar una fase U (Ecuación 5), que es estable mientras el pH del sistema es alto, a medida que se disuelve la materia prima y se generan los productos de reacción, el pH del medio comienza a disminuir, mientras la fase U se degrada convirtiéndose en etringita.

Hipótesis 1:



Ecuación 4

Hipótesis 2:



Ecuación 5

En este caso aparentemente la generación de etringita identificada en el cemento híbrido activado con sulfato de sodio se realiza según la primera hipótesis planteada por (Fernández-Jiménez A., et al. 2011), este camino se supone debido al haber observado en las imágenes de microscopía electrónica, la aparición de algunos cristales de yeso en la matriz.

8.3 CONCLUSIONES CAPITULO 8.

- El uso de Na_2SO_4 como activador alcalino alternativo en el cemento híbrido genera un aumento en la resistencia mecánica del cementante híbrido.
- La ventaja de utilizar Na_2SO_4 como activador alcalino desde el punto de vista técnico, es que no es necesario tener en cuenta las relaciones molares SiO_2/Al_2O_3 y Na_2O/SiO_2 de las mezclas, esto evita igualmente el producir la solución alcalina que por tener NaOH es bastante corrosiva y por tanto se considera que al utilizar sulfato de sodio como activante existen ventajas tecnológicas apreciables.
- A pesar de que el Na_2SO_4 no genera un ambiente extremadamente alcalino como el activador tradicional, la alcalinidad del sistema es la necesaria para generar el equilibrio en ambos productos de reacción el gel N-A-S-H y el gel C-A-S-H, que igualmente se generan en este tipo de cementos híbridos cuando son activados con SS+NaOH.

9 ELEMENTO DE MAMPOSTERÍA (LADRILLO).

Para implementar o darle una posible aplicación al cementante híbrido sintetizado y caracterizado en los capítulos anteriores, en esta última etapa se elaboró un elemento de construcción. El elemento producido fue un ladrillo con dimensiones de 10 x 15 x 30 cm, para el cual se utilizó una mezcla de material cementante híbrido de composición 372530 activado con silicato de sodio + hidróxido de sodio y arena de río convencional. El tamaño de partícula de la arena fue acondicionado para que pase el tamiz de malla 16, y se utilizó una relación cementante:arena de 1:2.75. La mezcla de arena + cemento híbrido se colocó en una prensa manual (CIMVA-RAM) para fabricar bloques (Figura 29). La relación L/S de la mezcla fue de 0.33, de esta manera la mezcla es relativamente seca y puede ser compactada sin lixiviar el activador alcalino por acción de la presión que ejerce la máquina a la hora de fabricar el elemento.



Figura 29. Máquina para fabricar bloques manualmente.

Al ladrillo tipo tolete obtenido se le realizó el mismo proceso de curado térmico al que fue sometido anteriormente el material cementante híbrido, temperatura de 75°C en un ambiente con humedad relativa (HR) mayor al 90%; además por ser una pieza de mayor tamaño se dejó a estas condiciones por un tiempo de 48 horas para garantizar que la humedad y la temperatura sea homogénea en la pieza. El producto fabricado se puede observar en la Figura 30. El curado se realizó en un ambiente húmedo durante 28 días para garantizar las condiciones en las cuales el material desarrolla su resistencia mecánica. Los ladrillos macizos de tipo tolete tienen diversas aplicaciones dependiendo

de sus propiedades mecánicas y físicas, en particular la resistencia a la compresión, % de absorción de humedad y densidad. Generalmente estos elementos se utilizan en muros estructurales o divisorios, muros de contención, entre otras aplicaciones.

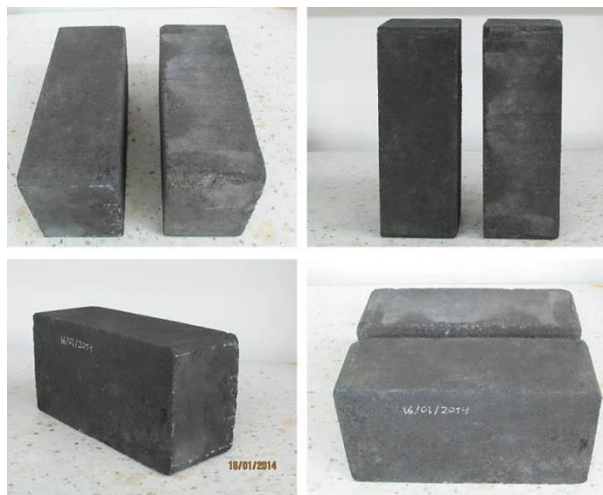


Figura 30. Ladrillo Cemento Híbrido.

9.1 PROPIEDADES MECÁNICAS Y FÍSICAS DE LAS PIEZAS FABRICADAS (LADRILLO).

Las propiedades de resistencia a la compresión y % de absorción para materiales de mampostería están dictaminados por las normas NTC 4026 para bloques estructurales y NTC 4076 para bloques no estructurales; en la Tabla 5 y Tabla 6 se resumen los requerimientos y la clasificación de este tipo de elementos de mampostería según sus propiedades. Los ladrillos producidos se ensayaron a los 28 días a compresión en una máquina ELE International (Figura 31), siguiendo los procedimientos definidos en la norma NTC 4024; este ensayo se llevó a cabo en el laboratorio de concretos de la Escuela de Ingeniería de Materiales.

En general, la norma establece que los elementos de mampostería se pueden ensayar a una edad diferente siempre y cuando se demuestre que alcanzan los valores especificados en la norma a la edad del ensayo.

Para calcular el % de absorción y la densidad se corta un trozo sano del elemento y se efectúa el ensayo según la norma NTC 4024, estos cálculos serán válidos para la pieza entera como tal.



Figura 31. Maquina Para Ensayos de Compresión al Ladrillo.

Tabla 5. Norma NTC para unidades de mampostería estructural.

NTC 4026					
Tipo de Resistencia	Resistencia Mínima a Compresión (MPa)		% de Absorción		
	Promedio de 3 especímenes	Individual	Max. Promedio de 3 especímenes		
			Peso Liviano	Peso Medio	Peso Normal
			Densidad < 1680 Kg/m ³	Densidad entre 1680 y < 2000 Kg/m ³	Densidad de 2000 Kg/m ³ o mayor
Alta	15	11	15	12	9
Baja	8	7	18	15	12

Tabla 6. Norma NTC para unidades de mampostería no estructural.

NTC 4076					
Bloques	Resistencia Mínima Compresión (MPa)		% de Absorción		
	Promedio de 3 Especímenes	Individual	Max. Promedio de 3 Especímenes		
			Peso Liviano	Peso Medio	Peso Normal
			Densidad < 1680 Kg/m ³	Densidad entre 1680 y < 2000 Kg/m ³	Densidad de 2000 Kg/m ³ o mayor
	6	5	18	15	12

La resistencia promedio a los 28 días de los ladrillos fabricados con el cementante híbrido fue de 11.12 MPa, la densidad promedio fue de 1790 Kg/m³ y el % de absorción de humedad promedio fue del 15.5%. Según los resultados obtenidos en el ensayo de resistencia mecánica, el ladrillo elaborado clasifica como un ladrillo de tipo estructural de resistencia mecánica baja, aunque es de anotar que su resistencia promedio se ubica por encima del valor mínimo establecido en la norma NTC 4026 que es de 8 MPa. La resistencia aquí obtenida supera la norma en un 39%. La densidad calculada de los elementos lo ubica en la categoría de peso medio según la norma para ladrillos estructurales estando el % de absorción de humedad en el límite de lo establecido por norma.

9.2 CONCLUSIONES CAPITULO 9.

- Como se puede apreciar de los resultados presentados en este capítulo, el material cementante híbrido sintetizado a partir de ceniza de parrilla + OPC activado alcalinamente, se comporta como un cemento portland tradicional al aglomerar las partículas de arena utilizadas en la fabricación del elemento de construcción (ladrillo), dejando claro que es una alternativa al uso de materiales cementantes tradicionales para la fabricación de este tipo de elementos, aunque es necesario la aplicación de un curado térmico para poder desarrollar una resistencia relativamente óptima (75°C y 90% humedad relativa).
- El aspecto más relevante a mencionar en este tipo de cementante es la gran cantidad de materia prima utilizada en la mezcla híbrida, un 70% de ceniza de parrilla, la cual es proveniente de la quema del carbón en términos generales no muy bien controlado debido al alto nivel de inquemados presentes.
- Los resultados aquí obtenidos evidencian la potencial aplicación de un desecho lo que permite otorgarle un valor agregado al demostrar que este puede ser utilizado en la fabricación de elementos prefabricados.

10 CONCLUSIONES.

De los resultados del presente trabajo de investigación se extraen las siguientes conclusiones:

- Es posible utilizar la ceniza de parrilla con un nivel de inquemados alto como materia prima para la fabricación de geopolímeros y cementos híbridos, estos últimos empleando un bajo porcentaje en peso de OPC como fuente de calcio y aplicando la técnica de activación alcalina, esto posibilita el uso de este tipo de residuos en la fabricación de cementantes alternativos.
- Los geopolímeros producidos utilizando como precursor la ceniza de parrilla (100%) y activados alcalinamente con una solución de Silicato de sodio e hidróxido de sodio presentaron resistencias mecánicas que oscilaron entre los 20 y 90 MPa, en función de las relaciones molares de la mezcla. Estos materiales requieren de un curado hidrotérmico seguido de un proceso de secado a temperatura de 100°C.
- La incorporación del 30% de OPC a una mezcla geopolimérica que originalmente tiene una resistencia baja (20MPa) para obtener el cemento híbrido permite evitar el proceso de secado adicional a la par que incrementa la resistencia en ordenes hasta de un 65%, lo cual es altamente positivo desde el punto de vista tecnológico en la aplicación potencial del material.
- Al aplicar un activador alcalino alternativo (Na_2SO_4) de naturaleza sólida es posible un incremento apreciable de la resistencia mecánica a la compresión del cemento híbrido con respecto al cemento híbrido activado con el activador alcalino convencional ($\text{SS} + \text{NaOH}$).
- Como una posible aplicación de este tipo de cementos híbridos se sugiere la utilización en la producción de elementos de construcción estructurales a nivel de prefabricación, tal como ladrillos macizos.
- En general se puede concluir que este tipo de cementos híbridos fabricados a partir de residuos industriales tienen el potencial de ser aplicados en la industria de la construcción con sostenibilidad tanto técnica como ambiental.

11 REFERENCIAS.

- A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. (2003). Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements. *Fuel* 82, 2259–2265.
- A. Fernández-Jiménez, F. Puertas. (2003). Structure of Calcium Silicate Hydrates Formed in Alkaline-Activated Slag: Influence of the Type of Alkaline Activator. *Journal of the American Ceramic Society* 86, 1389-1394.
- A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. (2005). Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator. *Cement and Concrete Research* 35, 1984 – 1992.
- A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. (2005). Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model. *Cement and Concrete Research* 35, 1204-1209.
- A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. (2006). Activación alcalina de cenizas volantes. Estudio comparativo entre activadores sódicos y potásicos. *Materiales de Construcción*, 51-65.
- A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz. (2006). The Role Played by the Reactive Alumina Content in the Alkaline Activation of Fly Ashes. *Microporous and Mesoporous Materials* 91, 111-119.
- A. Fernández-Jiménez, M. Monzo, M. Vicent, A. Barba, A. Palomo. (2008). Alkaline activation of metakaolin–fly ash mixtures: Obtain of Zeoceramics and Zeocements. *Microporous and Mesoporous Materials* 108, 41-49.
- A. Fernández-Jiménez, E. Flores, O. Maltseva, I. Garcia Lodeiro, A. Palomo. (2013). Hybrid Alkaline Cements. Part III: Durability and Industrial Applications. *Romanian Journal Of Materials* 43, 195-200.
- A. Fernandez-Jimenez, I. S. (3-8 de Julio de 2011). XIII ICCI International congress on the chemistry of cement. *Hybrid cements with very low OPC content*. Madrid, España.
- A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, G. Kovalchuk, L. M. Ordoñez, M. C. Naranjo. (2007). Opc-fly ash cementitious systems: study of gel binders produced during alkaline hydration. *J Mater Sci* 42, 2958–2966.
- A. Palomo, M. W Grutzeck, M.T. Blanco. (1999). Alkali-activated fly ashes. A cemento for the future. *Cement and Concrete Research* 29, 1323-1329.
- A. Palomo, O. Maltseva, I. Garcia Lodeiro, A. Fernández-Jiménez. (2013). Hybrid Alkaline Cements. Part II: The Clinker Factor. *Romanian Journal Of Materials* 43, 74-80.

- A. Silva de Vargas, D. C. C. Dal Molin, A. C. F. Vilela, F. Jose da Silva, V. Pavao, H. Veit. (2011). The effects of $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ molar ratio, curing temperature and age on compressive strength, morphology and microstructure of alkali-activated fly ash-based geopolymers. *Cement & Concrete Composites* 33, 653 - 660.
- A. M. Rashad, Y. Bai, P. A. M. Basheer, N. B. Milestone, N. C. Collier. (2013). Hydration and properties of sodium sulfate activated slag. *Cement & Concret Composites*.
- A. P. Luz, V. Pandolfelli. (2011). Halting the calcium aluminate cement hydration process. *Ceramics International* 37, 3789–3793.
- A. S. Meawad, D. Y. Bojinova, Y. G. Pelovsky (2010). An overview of metals recovery from thermal power plant solid wastes. *Waste Management* 30, 2548–2559.
- A. Sathonsaowaphak, P. Chindaprasirt, K. Pinraksa. (2009). Workability and strength of lignite bottom ash geopolymer mortar. *Journal of Hazardous Materials* 168, 44–50.
- Asociacion Colombiana de Productores de Concreto-ASOCRETO. (2002). *Coleccion Basica del Concreto 1. Tecnologia y Propiedades*. Bogota.
- Ayi D. Hounsi, G. L. Lecomte-Nana, G. Djeteli, P. Blanchart. (2013). Kaolin-based geopolymers: Effect of mechanical activation and curing process. *Construction and Building Materials* 42, 105–113.
- B. Kolani, L. Buffo-Lacarriere, A. Sellier, G. Escaderillas, L. Boutillon, L. Linger. (2012). Hydration of slag-blended cements. *Cement & Concrete Composites* 34, 1009–1018.
- B. J Saikia, G. Parthasarathy, N. C. Sarmah. (2008). Fourier transform infrared spectroscopic estimation of crystallinity in SiO_2 based rocks. *Bull. Mater. Sci. Vol* 31, 775–779.
- C. Li, H. Shun, L. Li. (2010). A review: The comparison between alkali-activated slag ($\text{Si}+\text{Ca}$) and metakaolin ($\text{Si}+\text{Al}$) cements. *Cement and Concrete Research* 40, 1341-1349.
- C. Pastor, A. Fernandéz-Jiménez, T. Vazquez, A. Palomo. (2009). Calcium aluminate cement hydration in a high alkalinity environment. *Materiales de Construcción vol* 59, 21-34.
- C. Ruiz-Santaquiteria, J. Skibsted, A. Fernandéz-Jiménez, A. Palomo. (2012). Alkaline solution/binder ratio as a determining factor in the alkaline activation of aluminosilicates. *Cement and Concrete Research* 42, 1242–1251.

- C. Shi, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. (2011). New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to portland cement. *Cement and Concrete Research* 41, 750-763.
- C.K. Yip, G. C. Lukey, J.S.J. van Deventer. (2005). The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation. *Cement and Concrete Research* 35, 1688– 1697.
- C. Li, H. Sun, L. Li. (2010). A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements. *Cement and Concrete Research* 40, 1341–1349.
- C. K. Yip, G. C. Lukey, J.S.J. van Deventer. (2008). Effect of calcium silicate sources on geopolymerisation. *Cement and Concrete Research* 38, 554–564.
- D. Bondar, C. J. Lynsdale, N.B. Milestone, N. Hassani, A. A. Ramezaniapour. (2011). Effect of tipe, from, and dosage of activators on strength of alkali-activated natural pozzolans. *Cement & Concrete Composites* 33, 251-260.
- D. Khale, R. Chaudhary.. (2007). Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review. *J Mater Sci* 42, 729 - 746.
- D. Panyas, I. P. Giannopoulou, T. Perraki. (2007). Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers. *Colloid and Surfaces A: Physicochen. Eng. aspects* 301, 246-254.
- D. Bondar, C. Lynsdale, N.B. Milestone, N. Hassani, A. A. Ramezaniapour. (2011). Effect of heat treatment on reactivity-strength of alkali-activated natural pozzolans. *Construction and Building Materials* 25, 4065–4071.
- D. L.Y. Kong, J. G. Sanjayan. (2009). Effect of elevated temperatures on geopolymer paste, mortar and concrete. *Cement and Concrete Research*.
- D. Khale, R. Chaudhary. (2007). Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review. *J Mater Sci*, 729–746.
- E. I. Diaz, E. N. Allouches, S. Eklund. (2010). Factors affecting the suitability of fly ash as source material for geopolymers. *Fuel* 89, 992-996.
- E.M.M. Ewais, N. Khalil, M. S. Amin, Y. M. Z. Ahmed, M. A. Barakat. (2009). Utilization of aluminum sludge and aluminum slag (dross) for the manufacture of calcium aluminate cement. *Ceramics International* 35, 3381–3388.
- E. ul Haq, S. K. Padmanabhan, A. Licciulli. (2014). Synthesis and characteristics of fly ash and bottom ash based geopolymers—A comparative study. *Ceramics International* 40, 2965–2971.

- E. Altan, S. T. Erdogan. (2012). Alkali activation of a slag at ambient and elevated temperatures. *Cement & Concrete Composites* 34, 131–139.
- E. Rodríguez, R. Mejia, S. Bernal, M. Gordillo. (2009). Effect of the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ratios on the properties of geopolymers based on MK. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia* N.º 49, 30-40.
- E. Rodríguez (2009). Eficiencia de activadores alcalinos basados en diferentes fuentes de sílice para la producción de sistemas geopoliméricos de ceniza volante. Valencia - España.
- E. Sakai, T. Sugiyama, T. Saito, M. Daimon. (2010). Mechanical properties and microstructures of calcium aluminate based ultra high strength cement. *Cement and Concrete Research* 40, 966–970.
- F. Bellmann, J. Stark. (2009). Activation of blast furnace slag by a new method. *Cement and Concrete Research* 39, 644–650.
- F. Cassagnabère, M. Mouret, G. Escadeillas. (2009). Early hydration of clinker–slag–metakaolin combination in steam curing conditions, relation with mechanical properties. *Cement and Concrete Research* 39, 1164–1173.
- F. Puertas, A. Fernández-Jiménez. (2003). Mineralogical and microstructural characterisation of alkali-activated fly ash/slag pastes. *Cement & Concrete Composites* 25, 287–292.
- F. Puertas, A. Fernández-Jiménez, M. T. Blanco-Varela. (2004). Pore solution in alkali-activated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research* 34, 139–148.
- F. Puertas, S. Martínez-Ramírez, S. Alonso, T. Vázquez. (2000). Alkali-activated fly ash/slag cement Strength behaviour and hydration products. *Cement and Concrete Research* 30, 1625-1632.
- F. Puertas, A. Fernández-Jiménez. (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.
- F. Puertas (1995). Cementos de escorias activadas alcalinamente: Situación actual y perspectivas a futuro. *Materiales de Construcción* 45.
- F. Zibouche, A. Fernández-Jiménez, N. Boudissa, M.T. Abadía, A. Palomo.. (s.f.). *Alkaline Activation of Metakaolin-Slag-Clinker Blends*. Algeria - Madrid, Spain: Laboratoire Matériaux Minéraux et Composites - Instituto Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja.

- F. Zibouche, H. Kerdjoudj, J.B. d'Espinose, H. Van Damme. (2009). Geopolymers from Algerian metakaolin. Influence of secondary minerals. *Applied Clay Science* 43, 453-458.
- F.P Glasser, L. Zhang. (2001). High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate-belite compositions. *Cement and Concrete Research* 31, 1881-1886.
- F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomez, S. Jalali. (2008). Alkali-activated binders: A review. Part 2. About materials and binders manufacture. *Construction and Building Materials* 22, 1315–1322.
- F. Winnefeld, B. Lothenbach. (2010). Hydration of calcium sulfoaluminate cements — Experimental findings and thermodynamic modelling. *Cement and Concrete Research* 40, 1239–1247.
- F. Skváraa, L. Kopecky, V. Smilauer, Z. Bittaur. (2009). Material and structural characterization of alkali activated low-calcium brown coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 168, 711–720.
- G. Kovalchuk, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. (2008). Alkali-activated fly ash. Relationship between mechanical strength gains. *Materiales de Construcción vol* 58, 291, 35-52.
- G. Renaudin, Y. Filinchuk, J. Neubauer, F. Goetz-Neunhoeffler. (2010). A comparative structural study of wet and dried ettringite. *Cement and Concrete Research* 40, 370–375.
- G. V. Tayler, W. Daidone. (2011). The use of bottom ash in the manufacture of clay face brick. *world of coal ash (WOCA) conference*. Denver, CO, USA.
- H. Xu, J.S.J. Van Deventer. (2000). The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. *International Journal of Mineral Processing* 59, 247-266.
- H.Y. Ghorab, E. Kishar, S. H. Abou. (1999). Studies on the stability of the calcium sulfoaluminate hydrates, Part III: The Monophases. *Cement and Concrete Research Vol. 28*, 763–771.
- H. Xu, J.S.J. Van Deventer. (2002). Geopolymerisation of multiple minerals. *Minerals Engineering* 15, 1131–1139.
- H. Xu, Q. Li, L. Shen, W. Wang, J. Zhai. (2010). Synthesis of thermostable geopolymer from circulating fluidized bed combustion (CFBC) bottom ashes. *Journal of Hazardous Materials* 175, 198-204.
- I. García Lodeiro, A. F.-J. (2010). Effect on fresh C-S-H gels of the simultaneous addition of alkali and aluminium. *Cement and Concrete Research* 40, 27–32.

- I. García Lodeiro, D. E. Macphee, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. (2009). Effect of alkalis on fresh C–S–H gels. FTIR analysis. *Cement and Concrete Research* 39, 147–153.
- I. Garcia-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. (2013). Hydration kinetics in hybrid binders: Early reaction stages. *Cement & Concrete Composites* 39, 82–92.
- I. Garcia-Lodeiro, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, D. E. Macphee. (2010). Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary. *Cement and Concrete Research* 41, 923–931.
- I. Garcia Lodeiro, O. Maltseva, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez. (2012). Hybrid Alkaline Cements: Part I: Fundamentals. *Romanian Journal Of Materials* 42, 330-335.
- I. Garcia-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez. (2008). FTIR study of the sol–gel synthesis of cementitious gels: C–S–H and N–A–S–H. *J Sol-Gel Sci Technol* 45, 63–72.
- I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez. (2010). Effect of Calcium Additions on N–A–S–H Cementitious Gels. *The American Ceramic Society* 93, 1934–1940.
- J. Pera, J. Ambroise. (2004). New applications of calcium sulfoaluminate cement. *Cement and Concrete Research* 34, 671–676.
- J. Schneidera, M. Cincotto. (2001). ²⁹Si and ²⁷Al high-resolution NMR characterization of calcium silicate hydrate phases in activated blast-furnace slag pastes. *Cement and Concrete Research* 31, 993-1001.
- J. M. Rivas Mercury, A. H. de Aza, X. Turrillas, P. Pena. (2003). Hidratacion de los cementos de aluminatos de calcio (parte 1). *Boletin de la Sociedad Española de Ceramica y Vidrio* 42, 269-276.
- J. M. Rivas Mercury, A. H. de Aza, X. Turrillas, P. Pena. (2003). Hidratación de los cementos de aluminatos de calcio. Parte II: Efecto de las adiciones de sílice y alumina. *Cerámica y Vidrio* 42, 361-368.
- J. Tailby, K. J. D. Mackenzie. (2010). Structure and mechanical properties of aluminosilicate geopolymer composites with Portland cement and its constituent minerals. *Cement and Concrete Research* 40, 787–794.
- J.S.J. VanDeventer, J. G. (1999). Effect of the Alkali Metal Activator on the Properties of Fly Ash-Based Geopolymers. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 3932-3941.
- K. Boonserm, V. Sata, K. Pinraksa, P. Chindaprasirt.. (2012). Improved geopolymerization of bottom ash incorporating fly ash and using waste gypsum as additive. *Cement & Concrete Composites* 34, 819-824.
- K. L. Scrivener, J. Cabiron, R. Letourneux. (1999). High-performance concretes from calcium aluminate cements. *Cement and Concrete Research* 29, 1215-1223.

- K. L. Lin, D. F. Lin (2006). Hydration characteristics of municipal solid waste incinerator bottom ash slag as a pozzolanic material for use in cement. *Cement & Concrete Composites* 28, 817–823.
- K. Gao, K.-L. Lin, D. Wang, C.-L. Hwang, H.-S. Shiu, Y.-M. Chang, T.-W. Cheng. (2014). Effects SiO₂/Na₂O molar ratio on mechanical properties and the microstructure of nano-SiO₂ metakaolin-based geopolymers. *Construction and Building Materials* 53, 503–510.
- K. Komnitsas, D. Zarak. (2007). Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry. *Minerals Engineering* 20, 1261–1277.
- L.G. Andiona, P. G. (2001). Metallic corrosion of steels embedded in calcium aluminate cement mortars. *Cement and Concrete Research* 31, 1263–1269.
- L. Dongxua, W. X. (2000). The influence of compound admixtures on the properties of high-content slag cement. *Cement and Concrete Research* 30, 45–50.
- L. Le-ping, C. X.-m.-d.-y. (2011). The phase evolution of phosphoric acid-based geopolymers at elevated temperatures. *Materials Letters* 66, 10–12.
- M. Criado, A. Fernández-jiménez, A. Palomo. (2010). Effect of sodium sulfate on the alkali activation of fly ash. *Cement & Concrete Composites* 32, 589–594.
- M. Criado, A. Fernández-jiménez, I. Sobrados, A. Palomo, J. Sanz. (2012). Effect of relative humidity on the reaction products of alkali activated fly ash. *Journal of the European Ceramic Society* 32, 2799 - 2807.
- M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. (2007). Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO₂/Na₂O ratio Part I: FTIR study. *Microporous and Mesoporous Materials* 106, 180-191.
- M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz. (2008). Effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash. Part II: 29Si MAS-NMR Survey. *Microporous and Mesoporous Materials* 109, 525–534.
- M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. (2010). Alkali activation of fly ash. Part III: Effect of curing conditions on reaction and its graphical description. *Fuel* 89, 3185–3192.
- M. Criado, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez. (2005). Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products. *Fuel* 84, 2048 - 2054.
- M. Monzó, A. Fernández-Jiménez, M. Vicent, A. Palomo, A. Barba. (2008). Activación alcalina de metacaolín. Efecto de la adición de silicato soluble y de la temperatura de curado. *Cerámica y Vidrio Vol 47.*, 35-43.

- M. Schneider, M. Romer, M. Tschudin, H. Bolio. (2011). Sustainable cement production-present and future. *Cement and concrete Research* 41, 642-650.
- M.C.G. Juenger, F. Winnefeld, J. L. Provis, J. H. Ideker. (2011). Advances in alternative cementitious binders. *Cement and Concrete Research*, 1232-1243.
- M.J. Sánchez-Herrero, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. (2013). C4A3Š hydration in different alkaline media. *Cement and Concrete Research* 46, 41–49.
- M. M. Radwan, M. Farag, S. A. Abo-El-Enein, H. K. Abd-El-Hamid. (2013). Alkali activation of blended cements containing oil shale ash. *Construction and Building Materials* 40, 367-377.
- M. S. Konsta-Gdoutos, S. P. Shah. (2003). Hydration and properties of novel blended cements based on cement kiln dust and blast furnace slag. *Cement and Concrete Research* 33, 1269–1276.
- M. García-Maté, I. Santacruz, A.G. De la Torre, L. León-Reina, M. A. G. Aranda. (2012). Rheological and hydration characterization of calcium sulfoaluminate cement pastes. *Cement & Concrete Composites* 34, 684–691.
- M. Kumar, S. Singh, N. P Singh, N. B Singh. (2012). Hydration of multicomponent composite cement: OPC-FA-SF-MK. *Construction and Building Materials* 36, 681–686.
- N. Ukrainczyk, T. Matusinovic. (2010). Thermal Properties of hydrating calcium aluminate cement pastes. *Cement and Concrete Research* 40, 128-136.
- N. Shafiq, J. G. Cabrera. (2004). Effects of initial curing condition on the fluid transport properties in OPC and fly ash blended cement concrete. *Cement & Concrete Composites* 26, 381–387.
- P. Chindaprasirt, C. Jaturapitakkul, W. Chalee, U. Rattanasak. (2009). Comparative study of the characteristics of fly ash and bottom ash geopolymers. *Waste Management* 29, 539-543.
- P. De Silva, K. Sagore-Crenstil, V. Sirivivatnanon. (2007). Kinetics of geopolymerization: Role of Al₂O₃ and SiO₂. *Cement and Concrete Research* 37, 512–518.
- P. Duxson, S. W. Mallicoat, G. C. Lukey, W. M. Kriven, J.S.J. Van Deventer. (2007). The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 292, 8 - 20.
- P. M. Carmona-Quiroga, M. Blanco-Varela. (2013). Ettringite decomposition in the presence of barium carbonate. *Cement and Concrete Research* 52, 140–148.

- P. De Silva, K. Sagoe-Crenstil. (2008). Medium-term phase stability of $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ geopolymer systems. *Cement and Concrete Research* 38, 870–876.
- P. A. Bhat, N. C. Debnath. (2011). Theoretical and experimental study of structures and properties of cement paste: The nanostructural aspects of C–S–H. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 72, 920–933.
- R. Kumar, S. Kumar, S. P. Mehrotra. (2007). Towards sustainable solutions for fly ash through mechanical activation. *Resources, Conservation and Recycling* 52, 157–179.
- R. A. Fletcher, K. J. D. Mackenzie, C. L. Nicholson, S. Shimada. (2005). The composition range of aluminosilicate geopolymers. *Journal of the European Ceramic Society* 25, 1471–1477.
- R. T. Chancey, P. Stutzman, M.C.G. Juenger, D. W. Flower. (2010). Comprehensive phase characterization of crystalline and amorphous phases of a Class F fly ash. *Cement and Concrete Research* 40, 146–156.
- S. Gomes, M. Francois. (2000). Characterization of mullite in silicoaluminous fly ash by XRD, TEM, and ^{29}Si MAS NMR. *Cement and Concrete Research* 30, 175–181.
- S. Goñi, A. Guerrero, F. Puertas, M.S. Hernández, M. Palacios, S. J. Dolado, W. Zhu, T. Howind. (2011). Textural and mechanical characterization of C-S-H gels from hydration of synthetic T1-C3S, β -C2S and their blends. *Materiales de Construcción Vol 61*, 169-183.
- S. Goñi, R. Peña, A. Guerrero. (2010). Hydrothermal synthesis of zeolite from coal class F fly ash. Influence of temperature. *Materiales de Construcción Vol 60*, 51-60.
- S. Kumar, R. Kumar. (2010). Mechanical activation of fly ash: Effect on reaction, structure and properties of resulting geopolymer. *Ceramics International*.
- S. Alonso, A. Palomo. (2001). Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio. *Materials Letters* 47, 55-62.
- S.C. Pal, A. Mukherjee, S.R Pathak. (2003). Investigation of hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete. *Cement and Concrete Research* 33, 1481-1486.
- S. Dong Wang, K. L. Scrivener. (2003). ^{29}Si and ^{27}Al NMR study of alkali-activated slag. *Cement and Concrete Research* 33, 769–774.
- S. Silgado. (2010). *Mezclas Binarias y Ternarias Basadas en Cenizas Volantes. Influencia del Activador Sobre la Formacion de Fases y Resistencias Mecanicas*. Barcelona: Universidad Politécnica de Cataluña.

- S. A. Bernal, E. Rodriguez. (2011). Activation of Metakaolin/Slag Blends Using Alkaline Solutions Based on Chemically Modified Silica Fume and Rice Husk Ash. *Waste Biomass Valor*, 99–108.
- T. Bakharev, J. Sanjayan, Y. B. Cheng (1999). Effect of elevated temperature curing on properties of alkali-activated slag concrete. *Cement and Concrete Research* 29, 1619 - 1625.
- T. Bakharev (2006). Geopolymeric materials prepared using class F fly ash and elevated temperature curing. *Cement and Concrete Research* 35, 1224-1232.
- T.J. Chotard, M. P. Boncoeur- Martel, A. Smith, J. P. Dupuy, C. Gaulta. (2003). Application of X-ray computed tomography to characterise the early hydration of calcium aluminate cement. *Cement & Concrete Composites* 25, 145–152.
- T.J. Chotarda, M. P. Boncoeur- Martel, A. Smith, J. P. Dupuy, C. Gaulta. (2003). Characterisation of early stage calcium aluminate cement hydration by combination of non-destructive techniques: acoustic emission and X-ray tomography. *Journal of the European Ceramic Society* 23, 2211–2223.
- T. Bakharev, J. Gnananandan. Y. B Cheng. (1999). Alkali activation of Australian slag cements. *Cement and Concrete Research* 29, 113–120.
- U. Rattanasak, P. Chindaprasirt. (2009). Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer. *Minerals Engineering* 22, 1073–1078.
- V. Zivica. (2007). Effects of type and dosage of alkaline activator and temperature on the properties of alkali-activated slag mixtures. *Construction and Building Materials* 21, 1463–1469.
- W. K. W. Lee, J.S.J Van Deventer. (2002). Structural Reorganization of Class F Fly Ash in Alkaline Silicate Solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 211, 49-66.
- X. Pardal, I. Pochard, A. Nonat. (2009). Experimental study of Si–Al substitution in calcium-silicate-hydrate (C-S-H) prepared under equilibrium conditions. *Cement and Concrete Research* 39, 637–643.
- X. Guo, H. Shi, L. Chen, W. A. Dick. (2010). Alkali-activated complex binders from class C fly ash and Ca-containing admixtures. *Journal of Hazardous Materials* 173, 480–486.
- X. Zhang, M. Zhao, Y. Zhang. (2012). Preparation and properties of self-pulverizing calcium sulfoaluminate cement. *Construction and Building Materials* 34, 107–113.
- X. Cui, L.P. Liu, G.J. Zheng, R.P. Wang, J.P. Lu. (2009). Characterization of chemosynthetic Al_2O_3 – 2SiO_2 geopolymers. *Journal of Non-Crystalline Solids*.

- Y. Fang, O. Kayal. (2013). The fate of water in fly ash-based geopolymers. *Construction and Building Materials* 39, 89-94.
- Y. Liao, X. Wei, G. Li. (2011). Early hydration of calcium sulfoaluminate cement through electrical resistivity measurement and microstructure investigations. *Construction and Building Materials* 25, 1572-1579.
- Y. Fan, S. Yin, Z. Wen, Y. Zhong. (1999). Activation of fly ash and its effects on cement properties. *Cement and Concrete Research* 29, 467–472.
- Z. Zuhua, Y. Xiao, Z. Huajun, C. Yue. (2009). Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer. *Applied Clay Science* 43, 218–223.