



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Departamento de Ingeniería de la Construcción y Proyectos de
Ingeniería Civil

**Reutilización de residuos de
construcción en la fabricación de
conglomerantes de activación
alcalina**

Yasna P. Segura Sierpe

Directores:

Dra. Dña. María Victoria Borrachero Rosado
Dr. D. Jorge Juan Payá Bernabeu

Valencia. Mayo 2016.

!Arriesgate!
No te quedes con las ganas
de saber que pasaría,
lánzate, vive, atrevete,
que si de los éxitos se disfrutan,
de los errores se aprende.

Sergio de Sa.

Agradecimientos

Quiero expresar mi más cordial agradecimiento en la presente Tesis Doctoral a todas las personas que han participado de una forma u otra para que este trabajo sea una realidad:

A la *Universidad de Magallanes*, Chile, la cual autorizó y financió mi estancia investigadora en Valencia; en especial a mis colegas del Departamento de Ingeniería en Construcción, Raúl, Berta y Jorge, por haber absorbido mis horas de trabajo y por su apoyo en esta última etapa.

A mis directores de tesis, el D. Jordi Payá Bernabeu, por los conocimientos transmitidos, por su comprensión y paciencia, y por todo el tiempo que me ha dado, especialmente al final, cuando más apoyo necesitaba. A Dña. M. Victoria Borrachero Rosado por todo tu apoyo, por la entrega de tus conocimientos, por sus valiosos consejos, por su paciencia y cercanía, muchas gracias por estar en los momentos difíciles.

A los académicos del grupo de investigación *GIQUIMA* del Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (*ICITECH*), a D. José María Monzó por su ayuda y por abrirme las puertas de la universidad, a Dña. Mercedes Bonilla por sus gratas conversaciones y tu preocupación sincera y a Dña. Ana Mellado por su colaboración, entrega de conocimiento y por ser una gran persona. A los tres muchas gracias.

Un agradecimiento especial a Dña. Lourdes Soriano, “Lur”, por ser una gran persona, por su apoyo incondicional en cualquier momento, por compartir el día a día en lo cotidiano y lo laboral, por saber escuchar y tener esas palabras en el momento justo ... muchas gracias.

Quiero dar las gracias al personal de apoyo del instituto, en especial a Paco, Pascual, Amparo y Natalia; y al personal de Microscopía Electrónica - (*UPV*) a Merche y Manolo.

A los compañeros de laboratorio, estudiantes de máster y doctorado, con los cuales compartí extensas jornadas de “trabajo”, y que participaron en las distintas etapas de mi estadía en la Universidad: Alba, Noe, Amin, Joao, Jesús, Lucia, Ariel, Pablo, Pepe,

Erich, Esther, Mauro, Covi, Martha Iris, Santiago, Mao, Arismendi, Ximena, José Luiz, Tomás, Marian y muchos otros.

Agradecer de forma muy especial a mi gran amiga Clara Calvo, por hacerme participe de su familia y de todo su entorno. Por esos días de trabajo en el laboratorio, por hacerme reír (. . . que no es fácil), por escucharme en los momentos de angustia, por estar en las buenas y en las no tan buenas . . . gracias de todo corazón.

A mis grandes amigos “UPV”, Paula, Vicente, Robert, Tati, Aitor y Javi; un gran grupo muy “disperso”, con distintas costumbres, con el gusto de viajar y disfrutar de las cosas buenas de la vida, les doy las gracias por su amistad, su apoyo y su cariño.

A Nancy, Cristian, Jordi y Gina por abrirme su hogar y su gran amistad. Gracias Rima y Nany por su humor y por todos los gratos momentos que vivimos. Gracias Laura por tu amistad y ayuda que no tiene precio.

A mis padres, por todo el esfuerzo y sacrificio que han hecho a lo largo de toda su vida para mi educación y formación. Por todos los días conmigo a pesar de la distancia, por su apoyo incondicional y confianza ciega.

Resumen

La industria de la construcción es una gran generadora de residuos que impacta de forma directa al medio ambiente, desde el proceso de construcción hasta el fin de la vida útil de las estructuras. Los procesos constructivos involucran el uso de grandes cantidades de materiales de construcción, entre ellos el cemento Portland (*OPC*). Este material es el de mayor producción a nivel mundial y durante su proceso de fabricación se emiten gases de efecto invernadero, especialmente elevadas emisiones de CO_2 . Otro de los factores que afectan el medio ambiente durante todo el ciclo de vida de una estructura de construcción es la generación de grandes volúmenes de residuos de construcción y demolición (*RCD*); estos presentan una composición muy heterogénea, estando formados, en su mayor parte, por mezclas de áridos, hormigones, morteros, piedra, materiales cerámicos, gravas y arenas, suelo y, en menor medida, metales, vidrios y plásticos, entre otros.

A partir de estos problemas ambientales, los científicos y la industria del cemento están estudiando la forma de disminuir las emisiones de CO_2 , y además, están valorando la reutilización y aprovechamiento de los residuos sólidos, provenientes de los distintos sectores industriales y, por supuesto, de la construcción. Así, una posible vía alternativa está encaminada hacia la sustitución parcial del *OPC* por residuos o el uso de otros tipos de conglomerantes como los geopolímeros o conglomerantes de activación alcalina. En este sentido, se ha demostrado que estos últimos conglomerantes son más sostenibles y contaminan menos que el cemento tradicional. Los conglomerantes de activación alcalina se preparan a partir de una sustancia precursora de composición silicoaluminosa y de una disolución activadora fuertemente alcalina.

En la investigación realizada se presenta el estudio que simula en laboratorio un residuo de demolición a partir del cemento hidratado y carbonatado (a partir de cemento tipo *CEM I*), el cual contiene, entre otros compuestos, sílice y alúmina vítreas; para ello se realizó un proceso de carbonatación acelerada, saturando al residuo con CO_2 en dos tipos de ambientes; un ambiente seco, donde la humedad relativa no sobrepasaba el 70% (*CHC Seco*) y el otro un medio acuoso y frío con temperatura de 5 ± 1 °C (*CHC Magallanes*). En ambos casos se trata de una transformación con fijación de CO_2 , pero con el medio acuoso se consigue disminuir el tiempo de carbonatación de 15 días a 2 h.

Una vez obtenido este nuevo material se procedió a su caracterización desde el punto de vista físico - químico. A partir de estos parámetros se confirmó su reactividad puzolánica mediante la medida del pH y conductividad eléctrica en suspensiones de hidróxido cálcico/*CHC*. Además,

se procedió a fabricar pastas y morteros activados alcalinamente con mezclas de hidróxido de sodio ($NaOH$) y silicato de sodio (Na_2SiO_3): la microestructura de las pastas y los desarrollos de la resistencia mecánica de los morteros fabricados confirmaron la estabilidad de los materiales formados por medio de la activación alcalina.

Adicionalmente, el *CHC Magallanes* se combinó con otros materiales, con el fin de evaluar la influencia de diversas sustancias finas que se encuentran presentes en los residuos de construcción y demolición, como es el caso del yeso. En ese caso los valores de resistencia mecánica del *CHC Magallanes* activado alcalinamente no fueron muy elevados, por lo que se desarrolló con éxito una línea de trabajo a partir de mezclas con escoria de alto horno (a partir de 40 % de sustitución) y cemento de aluminato de calcio (a partir de 20 %). Estos sistemas binarios con *CHC Magallanes* han presentado unos excelentes comportamientos frente al ataque por sulfatos y a los ciclos hielo-deshielo, con unas prestaciones superiores a los sistemas con cemento Portland.

Similarmemente, se procedió a la obtención de otros precursores de activación alcalina a partir de la hidratación y carbonatación de los cementos tipo *CEM III/A* (con escoria de alto horno), *CEM IV/A* (con ceniza volante) y cemento de aluminato cálcico (*CAC*), los cuales se identificarán como *Mag3*, *Mag4* y *CAC Atacama*. Se llevó a cabo su caracterización físico - química y se fabricaron pastas y morteros con estos nuevos precursores de activación alcalina. Los resultados demostraron que este tipo de materiales, que pueden encontrarse en residuos de construcción y demolición, también son susceptibles de ser aplicados en conglomerantes de activación alcalina.

Análogamente, se procedió a determinar las características físico - químicas de una fracción fina real de un residuo de construcción y demolición (*RCD*) proveniente de una planta de reciclaje. Se determinó su comportamiento puzolánico, y se fabricaron morteros de activación alcalina usando *RCD* y con sustitución de escoria; se demostró la viabilidad de los morteros, tanto desde el punto de vista mecánico como de durabilidad.

Con el fin de conocer la huella de carbono de los nuevos precursores, se procedió a estudiar el balance (emisión y fijación) de CO_2 producido en la fabricación de cada uno de los materiales *CHC Magallanes*, *Mag3*, *Mag4* y *CAC Atacama* y las emisiones de (CO_2) resultantes en el proceso de fabricación de los morteros geopoliméricos. Los datos demostraron que los precursores tienen un impacto mucho menor que el cemento Portland, si bien los morteros de activación alcalina presentaron valores de emisiones muy próximos a los de cemento Portland debido a la elevada contribución del silicato sódico empleado.

Todos estos resultados demuestran que los materiales proveniente de residuos relacionados con cemento hidratado, tras un proceso adicional de carbonatación, lo cual supone una cantidad significativa de CO_2 fijado, poseen características adecuadas para ser reutilizados como precursores en conglomerantes activados alcalinamente, y por ende se pueden utilizar como un nuevo material de construcción.

Resum

La indústria de la construcció és una gran generadora de residus que impacta de forma directa al medi ambient, des del procés de construcció fins a la fi de la vida útil de les estructures. Els processos constructius suposen l'ús de grans quantitats de materials de construcció, entre els quals es troba el ciment Portland (*OPC*). Aquest material és el de major producció a nivell mundial i durant el seu procés de fabricació s'emeten gasos d'efecte hivernacle, especialment elevades emissions de CO_2 . Altre dels factors que afecta el medi ambient durant tot el cicle de vida d'una estructura de construcció és la generació de grans volums de residus de construcció i demolició (*RCD*); aquests presenten una composició molt heterogènia, ja que estan formats en la seua major part, per mescles d'àrids, formigons, morters, pedra, materials ceràmics, graves i arenes, sòl i, en menor mesura, metalls, vidres i plàstics, entre uns altres.

A partir d'aquests problemes ambientals, els científics i la indústria del ciment estan estudiant la forma de disminuir les emissions de CO_2 , i a més, estan valorant la reutilització i aprofitament dels residus sòlids, provinents dels diferents sectors industrials i, per descomptat, de la pròpia construcció. Així, una possible via alternativa està encaminada cap a la substitució parcial del *OPC* per residus o l'us de conglomerants alternatius com els geopolímers o conglomerants d'activació alcalina. En aquest sentit, s'ha demostrat que aquests últims conglomerants són més sostenibles i contaminen menys que el ciment tradicional. Els conglomerants d'activació alcalina es preparen a partir d'una substància precursora rica en sílice i alumina que s'activen mitjançant una dissolució fortament alcalina.

A la investigació realitzada es presenta l'estudi que simula en laboratori un residu de demolició a partir del ciment hidratat i carbonatat (a partir del ciment *CEM I*), el qual conté, entre altres compostos, sílice i alumina vítries; per açò es va realitzar un procés de carbonatació accelerada, saturant al residu amb CO_2 en dos tipus d'ambients; un ambient sec, on la humitat relativa no sobrepassava el 70% (*CHC sec*) i altre ambient aquós i fred amb temperatura de 5 ± 1 °C (*CHC Magallanes*). Tots dos casos representen una transformació amb fixació de CO_2 , però amb el mitjà aquós s'aconsegueix disminuir el temps de carbonatació de 15 dies a 2 hores.

Una vegada obtingut aquest nou material es va procedir a la seua caracterització des del punt de vista fisicoquímic. A partir d'aquests paràmetres es confirma la seua reactivitat putzolònica mitjançant la mesura del pH i conductivitat elèctrica en suspensions d'hidròxid càlcic/*CHC*. A més, es va procedir a fabricar pastes i morters activats alcalinament amb mescles d'hidròxid de sodi (*NaOH*) i silicat de sodi (Na_2SiO_3): la microestructura de les

pastes i els desenvolupament de la resistència mecànica dels morters fabricats van confirmar l'estabilitat dels materials formats per mitjà de l'activació alcalina.

Adicionalment, el *CHC Magallanes* es va combinar amb altres materials, amb la finalitat d'avaluar la influència de diverses substàncies fines que es troben presents en els residus de construcció i demolició, com és el cas del guix. En aquest cas els valors de resistència mecànica del *CHC Magallanes* activat alcalinament no van ser molt elevats, per la qual cosa es va desenvolupar amb èxit una línia de treball a partir de mescles amb escòria d'alt forn (a partir de 40 % de substitució) i ciment d'aluminat de calci (a partir de 20 %). Aquests sistemes binaris amb *CHC Magallanes* han presentat uns excel·lents comportaments front l'atac per sulfats i als cicles de gel - desgel, amb unes prestacions elevades respecte dels sistemes amb ciment Portland.

Similarment, es va procedir a l'obtenció d'altres precursors d'activació alcalina a partir de la hidratació i carbonatació dels ciments tipus *CEM III/A* (amb escòria d'alt forn), *CEM IV/A* (amb cendra volant) i ciment d'aluminat càlcic (*CAC*), els quals s'identificaran com *Mag3*, *Mag4* i *CAC Atacama*. Es va dur a terme la seua caracterització fisicoquímica i es van fabricar pastes i morters amb aquests nous precursors d'activació alcalina. Els resultats van demostrar que aquest tipus de materials, que poden trobar-se als residus de construcció i demolició, també són susceptibles de ser aplicats com conglomerants d'activació alcalina.

Anàlogament, es va procedir a determinar les característiques fisicoquímiques d'una fracció fina real d'un residu de construcció i demolició (*RCD*) provinent d'una planta de reciclatge. Es va determinar el seu comportament putzolànic, i es van fabricar morters d'activació alcalina de *RCD* amb substitució parcial d'escòria; va quedar demostrada la viabilitat dels morters, tant des del punt de vista mecànic com de la durabilitat.

Amb la finalitat de conèixer la petjada de carboni dels nous precursors, es va procedir a estudiar el balanç (emissió i fixació) de CO_2 produït en la fabricació de cadascun dels materials *CHC Magallanes*, *Mag3*, *Mag4* i *CAC Atacama* i les emissions de (CO_2) resultants del procés de fabricació dels morters geopolimèrics. Les dades van demostrar que els precursors tenen un impacte molt menor que el ciment Portland, si bé els morters d'activació alcalina van presentar valors d'emissions molt pròxims als de ciment Portland a causa de l'elevada contribució del silicat sòdic emprat.

Tots aquests resultats demostren que els materials provinents de residus relacionats amb ciment hidratat, després d'un procés addicional de carbonatació, la qual cosa suposa una quantitat significativa de CO_2 fixat, posseeixen característiques adequades per poder ser reutilitzats com a precursors en conglomerants activats alcalinament, i per tant es pot utilitzar com un nou material de construcció.

Abstract

The building industry generates a large amount of waste that directly affects the environment, starting from the construction process up until the end of the useful life of the buildings. Construction processes involve the use of large quantities of building materials, including ordinary Portland cement (*OPC*). This is the most produced material worldwide and during its manufacturing process greenhouse gases are emitted, including especially high emissions of CO_2 . Another factor which affects the environment throughout the life cycle of a building is the generation of large volumes of waste from construction and demolition (*C & D*); these present very heterogeneous compositions, for the most part formed by mixtures of aggregates, concrete, mortar, stone, ceramic materials, gravel and sand, soil and, to a lesser extent, metals, glass and plastics, among others.

From these environmental problems, scientists and the cement industry are exploring ways to reduce emissions of CO_2 and they are also assessing the reuse and exploitation of solid waste from different industries and of course, from construction industry. Thus, a possible alternative route is headed towards the partial replacement of *OPC* by waste or the use of other types of binders such as geopolymers or alkali-activated binders. In this regard, it has been shown that the latter binders are more sustainable and less polluting than traditional concrete. The alkali-activated binder is made from a precursor substance composed of aluminosilicate and a strongly alkaline activator solution.

In the research carried out, simulated demolition waste from carbonated hydrated cement (from cement *CEM I*) in the laboratory is described. This mixture contains vitreous silica and vitreous alumina among other compounds; to do this a process of accelerated carbonation was carried out, saturating the residue with CO_2 in two types of environments; a dry environment, where relative humidity didn't exceed 70% (*Dry HCC*) and the other was a cold aqueous medium at 5 ± 1 °C (*Magallanes HCC*). In both cases there was a CO_2 fixation, but by using the aqueous medium the time of carbonation can be reduced from 15 days to 2 hours.

Once this new material was obtained it was evaluated from a physical-chemical point of view. Using these parameters its pozzolanic reactivity was confirmed by measuring

pH and electrical conductivity in suspensions of calcium hydroxide/*HCC*. In addition, alkali-activated pastes and mortars containing mixtures of sodium hydroxide (*NaOH*) and sodium silicate (N_2SiO_3) were made: the microstructure of the pastes and the development of the mechanical strength of the manufactured mortars confirmed the stability of the materials formed by the alkali activation.

In addition, the *Magallanes HCC* was combined with other materials in order to evaluate the influence of various fine substances that are present in construction and demolition waste, such as gypsum. The mechanical resistance values of the alkali-activated *Magallanes HCC* were not very high, so a research line was successfully developed from mixtures with blast furnace slag (substitution from 40 %) and calcium aluminate cement (from 20 %). These systems have shown excellent resistance against sulphate attack and freeze-thaw cycles with better performances observed in Portland cement systems.

Similarly, other alkali-activated precursors were obtained from the hydration and carbonation of type cements *CEM III/A* (with blast furnace slag), *CEM IV/A* (with fly ash) and calcium aluminate cement (*CAC*), these precursors were identified as *Mag3*, *Mag4* and *Atacama CAC*. The physical-chemical characterization of the precursors was carried out and pastes and mortars were produced with these new alkali-activated precursors. The results showed that these materials, which can be found in construction and demolition waste, are also suitable to be used in alkali-activated binders.

Similarly, the physical-chemical characteristics of a real fine fraction of construction and demolition waste (*C & D*) from a recycling plant were determined. Their pozzolanic behavior was determined, alkali-activated mortars were produced using *C & D*, and by substituting with slag; the mechanical viability of the mortars was demonstrated, as was their durability.

In order to investigate the carbon footprint of the new precursors, the balance (emission and fixation) of the amount of CO_2 produced during the manufacture of the *Magallanes HCC*, *Mag3*, *Mag4* and *Atacama CAC* was studied. CO_2 emissions from the manufacturing process of geopolymer mortars were also evaluated. The data showed that the precursors have a much lower impact than Portland cement, although alkali-activated mortars showed emission values very close to those of Portland cement due to the high contribution of the sodium silicate used.

All these results demonstrate that the materials from hydrated cement-waste are suitable to be re-used as precursors in alkali-activated binders when they have undergone an additional carbonation process, which involves a significant amount of fixed CO_2 . They can therefore be used as a new building material.

Índice general

Resumen	I
Índice general	VII
Lista de figuras	XV
Lista de tablas	XXXI
1 Introducción	1
1.1 Aspectos generales.	1
1.2 Estructura de la tesis.	5
2 Objetivos	9
2.1 Objetivo General	9
2.2 Objetivo Específico.	9
3 Estado del arte.	11
3.1 Contexto histórico.	11
3.2 Contexto medio ambiental.	12
3.2.1 Industria del cemento.	13
3.2.2 Residuos de construcción y demolición (RCD).	17
3.3 Activación alcalina.	25

3.4	Activadores alcalinos.	31
3.4.1	Efecto del tipo de ión alcalino	32
3.4.2	Efecto del contenido de silicatos solubles.	32
3.5	Materia prima	33
3.6	Condiciones de curado	33
3.7	Durabilidad	34
3.8	Aplicaciones	35
3.9	Emissiones de los conglomerantes activados alcalinamente.. . . .	37
3.10	Investigaciones previas sobre la activación alcalina de residuos de demolición..	38
4	Metodología experimental.	41
4.1	Materiales.	41
4.1.1	Cemento Portland (<i>OPC</i>)	41
4.1.2	Cemento de aluminato cálcico (<i>CAC</i>).	42
4.1.3	Escoria de alto horno (<i>S</i>).	43
4.1.4	Ceniza volante (<i>FA</i>).	45
4.1.5	Yeso (<i>G</i>).	45
4.1.6	Kephalite Andalucita.	46
4.1.7	Filler calizo.. . . .	46
4.1.8	Residuos de construcción y demolición (<i>RCD</i>).	47
4.1.9	Áridos.. . . .	48
4.1.10	Agua de amasado.	49
4.1.11	Agua desionizada.	49
4.1.12	Hidróxido de calcio.	49
4.1.13	Hidróxido de sodio.. . . .	49
4.1.14	Silicato sódico.	50
4.1.15	Otros.	50
4.2	Equipos y métodos de ensayo.	50
4.2.1	Trituración y molienda del material.	50
4.2.2	Análisis de partículas por difracción de rayos láser (<i>ADL</i>).. . . .	52
4.2.3	Fluorescencia de rayos X (<i>FRX</i>).	53
4.2.4	Análisis termogravimétrico (<i>TGA</i>).	53
4.2.5	Difracción de rayos X (<i>DRX</i>).	55
4.2.6	Conductividad eléctrica y pH en suspensión acuosa.	56
4.2.7	Microscopía electrónica de barrido (<i>SEM</i>).	57
4.2.8	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (<i>FESEM</i>).	57

4.2.9 Preparación de muestras para los microanálisis.	58
4.2.10 Pérdida por calcinación.	60
4.2.11 Determinación de carbonatos mediante el calcímetro de Bernard.	61
4.2.12 Determinación de la dureza total.	62
4.2.13 Determinación del residuo insoluble (<i>R.I.</i>).	63
4.2.14 Preparación de morteros.	64
4.2.15 Trabajabilidad.	67
4.2.16 Resistencia mecánica.	68
4.2.17 Determinación de la expansión mediante reloj comparador.	69
4.3 Programa experimental.	70
I CHC Magallanes	73
5 Obtención y caracterización del cemento hidratado y carbonatado.	75
5.1 Obtención del material de partida.	75
5.1.1 Carbonatación en seco.	78
5.1.2 Carbonatación en húmedo.	84
5.2 Caracterización física y química del <i>CHC</i>	88
5.2.1 Fluorescencia de rayos X (<i>FRX</i>).	88
5.2.2 Difracción de rayos X (<i>DRX</i>).	88
5.2.3 Análisis de distribución de partículas por difracción láser (<i>ADL</i>).	89
5.2.4 Microscopía electrónica de barrido (<i>SEM</i>).	91
5.2.5 Evaluación del proceso de carbonatación.	92
5.3 Estudio de la reactividad puzolánica del <i>CHC Seco</i>	93
5.3.1 Medida de pH y conductividad en suspensión acuosa cal/ <i>CHC Seco</i>	94
5.3.2 Temperatura de ensayo: 40 °C.	95
5.3.3 Temperatura de ensayo: 60 °C.	98
5.3.4 Análisis termogravimétrico en pastas de cal.	100
5.4 Pastas de <i>CHC Seco</i> activadas alcalinamente.	102
5.4.1 Análisis termogravimétrico (<i>TGA</i>).	104
5.4.2 Avance del proceso de geopolimerización.	115
5.4.3 Difracción de rayos X (<i>DRX</i>).	118
5.4.4 Microscopía electrónica de barrido (<i>SEM</i>).	120
5.4.5 Fabricación de morteros. Medidas de resistencia mecánica.	125
5.5 Conclusiones.	130

6	Sistemas combinados.	133
6.1	<i>CHC Magallanes</i> - Yeso.	133
6.1.1	Análisis termogravimétrico (<i>TGA</i>).	135
6.1.2	Difracción de rayos X (<i>DRX</i>).	141
6.1.3	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (<i>FESEM</i>).	143
6.1.4	Fabricación de morteros. Medidas de resistencia mecánica.	146
6.2	Sustitución <i>CHC Magallanes</i> - Escoria de alto horno.	148
6.2.1	Análisis termogravimétrico (<i>TGA</i>).	149
6.2.2	Difracción de rayos X (<i>DRX</i>).	157
6.2.3	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (<i>FESEM</i>).	160
6.2.4	Fabricación de morteros. Medidas de resistencia mecánica.	162
6.3	Sustitución <i>CHC Magallanes</i> - <i>CAC</i>	168
6.3.1	Análisis termogravimétrico (<i>TGA</i>).	171
6.3.2	Difracción de rayos X (<i>DRX</i>).	175
6.3.3	Fabricación de morteros. Medidas de resistencia mecánica.	176
6.4	Sustitución <i>CHC Magallanes</i> - Otros.	178
6.4.1	Filler Calizo.	178
6.4.2	Andalucita.	180
6.4.3	<i>CHC Magallanes</i>	181
6.4.4	Difracción de rayos X (<i>DRX</i>).	183
6.4.5	Fabricación de morteros. Medidas de resistencia mecánica.	185
6.5	Conclusiones.	187
II	Otros materiales	189
7	Obtención y caracterización de <i>Mag3</i> .	191
7.1	Obtención del material de partida.	191
7.1.1	Carbonatación en húmedo.	192
7.2	Caracterización física y química del <i>Mag3</i>	195
7.2.1	Fluorescencia de rayos X (<i>FRX</i>).	195
7.2.2	Difracción de rayos X (<i>DRX</i>).	196
7.2.3	Análisis de distribución de partículas por difracción láser (<i>ADL</i>).	197
7.2.4	Microscopía electrónica de barrido (<i>SEM</i>).	197
7.3	Estudio de la reactividad puzolánica del <i>Mag3</i>	199
7.3.1	Temperatura de ensayo: 40 °C.	199

7.3.2	Temperatura de ensayo: 60 °C.	201
7.4	Pastas de <i>Mag3</i> activadas alcalinamente.	203
7.4.1	Análisis termogravimétrico (<i>TGA</i>).	204
7.4.2	Avance del proceso de geopolimerización.	205
7.4.3	Difracción de rayos X (<i>DRX</i>).	207
7.4.4	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (<i>FESEM</i>).	208
7.4.5	Fabricación de morteros. Medidas de resistencia mecánica.	210
7.5	Conclusiones.	212
8	Obtención y caracterización de <i>Mag4</i>	215
8.1	Obtención del material de partida.	215
8.1.1	Carbonatación en húmedo.	216
8.2	Caracterización física y química del <i>Mag4</i>	220
8.2.1	Fluorescencia de rayos X (<i>FRX</i>).	220
8.2.2	Difracción de rayos X (<i>DRX</i>).	221
8.2.3	Análisis de distribución de partículas por difracción láser (<i>ADL</i>).	221
8.2.4	Microscopía electrónica de barrido (<i>SEM</i>).	222
8.3	Medida de pH y conductividad eléctrica en suspensión acuosa cal/ <i>Mag4</i>	224
8.3.1	Temperatura de ensayo: 40 °C.	225
8.3.2	Temperatura de ensayo: 60 °C.	227
8.4	Pastas de <i>Mag4</i> activadas alcalinamente.	229
8.4.1	Análisis termogravimétrico (<i>TGA</i>).	229
8.4.2	Avance del proceso de geopolimerización.	231
8.4.3	Difracción de rayos X (<i>DRX</i>).	233
8.4.4	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (<i>FESEM</i>).	234
8.4.5	Fabricación de morteros. Medidas de resistencia mecánica.	237
8.5	Conclusiones.	239
9	Obtención y caracterización de <i>CAC Atacama</i>	241
9.1	Obtención del material de partida.	241
9.1.1	Carbonatación en húmedo.	241
9.2	Caracterización físico y químico del <i>CAC Atacama</i>	246
9.2.1	Fluorescencia de rayos X (<i>FRX</i>).	246
9.2.2	Análisis de distribución de partículas por difracción láser (<i>ADL</i>).	246
9.2.3	Difracción de rayos X (<i>DRX</i>).	247

9.2.4	Microscopía electrónica de barrido (<i>SEM</i>).	249
9.3	Estudio de la reactividad puzolánica del CAC Atacama.	251
9.3.1	Medida de pH y conductividad en suspensión acuosa cal/ <i>CAC Atacama</i> , a una temperatura de ensayo de 60 °C.	251
9.3.2	Análisis termogravimétrico en pastas de cal.	255
9.4	Pastas de <i>CAC Atacama</i> activadas alcalinamente.	256
9.4.1	Análisis termogravimétrico (<i>TGA</i>).	257
9.4.2	Difracción de rayos X (<i>DRX</i>).	259
9.4.3	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (<i>FESEM</i>).	261
9.4.4	Fabricación de morteros. Medidas de resistencia mecánica.	262
9.5	Conclusión.	264
III	Residuos de construcción y demolición.	267
10	Caracterización RCD provenientes de plantas de reciclado.	269
10.1	Caracterización físico-químico del RCD.	270
10.1.1	Composición física del RCD.	270
10.1.2	Fluorescencia de rayos X (<i>FRX</i>).	271
10.1.3	Granulometría.	272
10.1.4	Análisis granulométrico por difracción láser (<i>ADL</i>).	272
10.1.5	Difracción de rayos X (<i>DRX</i>).	273
10.1.6	Análisis termogravimétrico del <i>RCD</i>	274
10.1.7	Caracterización por microscopía electrónica de barrido (<i>SEM</i>).	276
10.1.8	Conductividad eléctrica y pH.	277
10.2	Resistencias mecánicas.	280
10.2.1	Morteros de <i>OPC</i> con sustitución de <i>RCD</i>	280
10.2.2	Morteros de <i>RCD</i> activados alcalinamente.	282
10.2.3	Morteros de <i>RCD</i> y escoria de alto horno activados alcalinamente.	287
10.2.4	Ganancia de resistencia de los morteros de <i>RCD</i> -escoria activados alcalinamente.	296
10.3	Análisis de pastas de activación alcalina del <i>RCD</i> y de sistemas <i>RCD</i> -escoria.	299
10.3.1	Análisis termogravimétrico (<i>TGA</i>).	299
10.3.2	Difracción de rayos X (<i>DRX</i>).	301
10.3.3	Microscopía electrónica de barrido (<i>SEM</i>).	301
10.4	Conclusiones.	303

11 Huella de carbono para los nuevos materiales.	305
11.1 Huella de carbono.	305
11.2 Captura CO_2 fijado en la materia prima.	314
11.2.1 Metodología general de cálculo.	314
11.2.2 <i>CHC Magallanes</i> .	315
11.2.3 <i>Proceso de carbonatación Mag3</i> .	323
11.2.4 <i>Proceso de carbonatación Mag4</i> .	331
11.2.5 <i>Proceso de carbonatación CAC Atacama</i> .	340
11.2.6 <i>Comentarios generales</i> .	348
11.3 Dióxido de carbono (CO_2) emitido en el proceso de geopolimerización de los morteros.	350
11.4 Conclusiones.	361
12 Durabilidad de los sistemas conglomerantes en base de <i>CHC Magallanes</i> .	363
12.1 Estudio del ataque externo de sulfatos sobre los distintos conglomerantes.	364
12.1.1 Procedimiento experimental.	364
12.1.2 Análisis del proceso de expansión.	365
12.1.3 Difracción de rayos X (<i>DRX</i>).	367
12.1.4 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (<i>FESEM</i>).	370
12.2 Degradación por ciclo de hielo/deshielo.	373
12.2.1 Procedimiento experimental.	376
12.3 Conclusiones.	380
13 Conclusiones y consideraciones finales.	381
13.1 Conclusiones finales.	381
13.2 Propuestas para futuras líneas de investigación.	383
Bibliografía	385

Índice de figuras

3.1. Emisiones globales de CO_2 por el uso de combustibles fósiles y la producción de cemento, 1970 - 2013.	13
3.2. Evolución de la sustitución del clínker desde 1973 hasta 2007.[76] . . .	16
3.3. Distribución porcentual de la generación de residuos, UE-28, 2012. . .	18
3.4. Impacto ambiental según el tipo de disposición de los <i>RCD</i> [93]. . . .	19
3.5. Distribución porcentual de los <i>RCD</i> en planta, para el año 2013. . . .	22
3.6. Composición en peso de los <i>RCD</i> producidos en obras de construcción, en España	23
3.7. Composición de los residuos de la construcción, Chile (CONAMA, 1999). . .	24
3.8. Modelo conceptual de la geopolimerización.	30
4.1. Distribución granulométrica del CEM I - 52,5R.	42
4.2. Distribución granulométrica del cemento de aluminato cálcico.	43
4.3. a) Fotografía de la escoria original; b) fotografía de la escoria molida; c) curvas granulométricas de la escoria molida.	44
4.4. Distribución granulométrica de la ceniza volante molida (<i>FA</i>).	45
4.5. Distribución granulométrica del Kephallite-andalucita.	46
4.6. Distribución granulométrica del filler calizo.	47
4.7. Distribución granulométrica del <i>RCD</i>	48
4.8. Equipos de trituración y molienda.	51

4.9. Equipo para granulometría láser.	52
4.10. Espectrómetro secuencial de rayos X.	53
4.11. Equipo de análisis termogravimétrico (TGA).	54
4.12. Accesorios TGA.	55
4.13. Equipo de difracción de rayos X.	56
4.14. Equipos medición de conductividad eléctrica y pH.	56
4.15. Microscopio electrónico de barrido (SEM).	57
4.16. Equipo utilizado para la microscopia electrónica de emisión de campo de emisión mediante barrido.	58
4.17. Equipos usados en la preparación de pastas.	59
4.18. Mufla.	60
4.19. Calcímetro de Bernard.	62
4.20. Esquema determinación de la dureza total.	63
4.21. Esquema de ensayo R.I.	64
4.22. Equipos de amasado y compactación.	66
4.23. Proceso de curado.	67
4.24. Molde y mesa de sacudidas.	68
4.25. Equipo de ensayo a compresión.	69
4.26. Reloj comparador digital.	70
4.27. Esquema programa experimental.	72
5.1. Secado, molienda y tamizado de <i>CHid</i>	76
5.2. Curvas <i>TGA</i> y <i>DTG</i> del material de partida cemento hidratado (<i>CHid</i>).	77
5.3. Proceso de carbonatación en seco.	79
5.4. Curvas <i>TGA/DTG</i> para <i>CHC Seco</i>	80
5.5. Curvas <i>TGA/DTG</i> para <i>CHC Atacama</i>	85
5.6. Proceso de carbonatación <i>CHC Magallanes</i>	86

5.7. Curvas TGA/DTG CHC Magallanes.	87
5.8. Difractogramas de rayos X para el CHC Seco y CHC Magallanes.	89
5.9. Granulometría del cemento hidratado (CHid).	90
5.10. Distribución granulométrica de: (a) CHC Seco y (b) CHC Magallanes.	90
5.11. Micrografías: (a) Aumento 500x CHC Seco y (b) Aumento 1.000x CHC Magallanes.	91
5.12. Micrografías: (a) Aumento 5.000xCHC Seco y (b) Aumento 6.000x CHC Magallanes.	91
5.13. Micrografías aumento 8.000x CHC: (a) Seco y (b) Magallanes.	92
5.14. Indicador de pH de fenolftaleína, CHC Magallanes según periodo de carbonatación; (a) 0 h y (b) 3 h.	93
5.15. Porcentaje de carbonato cálcico para muestras de cemento hidratado carbonatado.	93
5.16. Representación esquemática del ensayo de conductividad eléctrica y pH.	94
5.17. Medidas de conductividad eléctrica y pH para CHC Seco a 40°C.	96
5.18. Pérdida de conductividad eléctrica para CHC Seco a 40 °C.	97
5.19. Curva DTG/TGA para la parte sólida de la suspensión 1,5:8,5 a 40 °C.	98
5.20. Medidas de conductividad eléctrica y pH para CHC Seco a 60°C.	99
5.21. Pérdida de conductividad eléctrica para CHC Seco a 60 °C.	100
5.22. Curvas para pasta de cal/CHC Seco con relación 3,0:7,0; curadas a 3 y 7 d.	101
5.23. Curvas DTG/TGA correspondientes a la pasta con CHC Seco 9/75/0,45, 7 d.	105
5.24. Curvas DTG a 3 d, para las distintas dosificaciones para: (a) CHC Seco y (b) CHC Magallanes.	106
5.25. Curvas DTG a 7 d, para las distintas dosificaciones: (a) CHC Seco y (b) CHC Magallanes.	110
5.26. Comparación desplazamiento de temperaturas de descomposición entre el material de partida CHC Magallanes y pasta 9/75/0,45 curada a 7 días.	111

5.27. Curvas <i>DTG</i> para pastas de <i>CHC Seco</i> ; (a) 9/75 curada a 7 d, Relaciones 0,45 y 0,50 y (b) 9/75/0,45, curada a 3 y 7 d	112
5.28. Curvas <i>DTGs</i> pasta 9/75/0,45, curada a 7 días, de las mezclas con <i>CHC Seco</i> y <i>CHC Magallanes</i>	113
5.29. Pérdida de masa entre 400 - 800 °C, para distintas dosificaciones, a partir de <i>CHC Seco</i> y <i>CHC Magallanes</i> , a edades de 3 y 7 d.	114
5.30. Curvas <i>DTGs</i> de <i>CHC Seco</i> cuyas dosificaciones son 7/75 y 9/75; relación a/b=0,5, curadas a 7 d.	114
5.31. Valores relativos de concentración de OH^- y de conductividad eléctrica para pastas de activación alcalina de <i>CHC Seco</i>	116
5.32. Valores relativos de concentración OH^- y de conductividad eléctrica para pastas de activación alcalina de <i>CHC Magallanes</i>	118
5.33. Difractograma de rayos X para las pastas con <i>CHC Seco</i> , con dosificación 7/75/0,50, curadas en baño 65 °C a edades de 3 y 7 d.	119
5.34. Difractograma de rayos X para las pastas con <i>CHC Magallanes</i> , con dosificación 9/75/0,45, curadas en baño 65 °C a 7 d.	120
5.35. Microscopía electrónica de barrido de la pasta <i>CHC Seco</i> 7/75/0,50, curada en baño térmico a 65 °C por 7 d, (a) 2.000 aumentos y (b) 6.500 aumentos.	121
5.36. Microscopía electrónica de barrido de la pasta <i>CHC Seco</i> 7/75/0,45, curada en baño térmico a 65 °C por 7 d, (a) Aumento 2.000x, (b) Aumento 6.500x y (c) Aumento 10.000x/ <i>EDS</i>	122
5.37. Microscopía electrónica de barrido para pasta <i>CHC Seco</i> 9/75/0,45 curada en baño térmico a 65 °C por 7 d, (a) Aumento 100x, (b) Aumento 2.000x y (c) Aumento 10.000x.	123
5.38. Microscopía electrónica de barrido para pasta <i>CHC Magallanes</i> 9/75/0,45 curada en baño térmico a 65 °C por 7 d, (a) Aumento 100x, (b) Aumento 2.000x y (c) Aumento 10.000x.	124
5.39. Resistencia a compresión para morteros de <i>CHC Seco</i> curados en cámara de 20 °C a 7 y 28 d.	126
5.40. Resistencia a compresión para morteros de <i>CHC Seco</i> curados en baño de 65 °C a distintas edades.	127
5.41. Resistencia a compresión para morteros, con dosificación 9/75/0,45 y curados en cámara a distintas edades.	128

5.42. Resistencia a compresión para morteros de <i>CHC Seco</i> y <i>CHC Magallanes</i> , dosificación 9/75/0,45, curados en baño 65 °C, a 3 y 7 d.	129
6.1. Producción mundial de yeso por país en 2014.	134
6.2. Curvas <i>TGA-DTG</i> de una pasta de yeso típica.	136
6.3. Curvas <i>TGA-DTG</i> de <i>CHC Magallanes</i> con la sustitución 7,5% de yeso, dosificación 7/75/0,50, curado en cámara a 20 °C a 90 d. . . .	137
6.4. Comparación curvas <i>DTGs</i> de pastas <i>CHC Magallanes</i> con yeso, dosificación 7/75/0,50, (a) Sustitución 5 y 7,5% a 28 d. y (b) Curado a 28 y 90 d, sustitución 5%, curados en cámara húmeda.	138
6.5. Esquema método termogravimétrico de alta resolución.	139
6.6. Curvas <i>TGA</i> y <i>DTG</i> para las pastas <i>CHC Magallanes</i> y sustitución de yeso al 7,5% curadas a 28 d, dosificación 7/75/0,50: (a) Análisis termogravimétrico convencional; (b) método de alta resolución (<i>HRTG</i>).140	140
6.7. Curvas <i>TGA</i> y <i>DTG</i> para las pastas <i>CHC Magallanes</i> y sustitución de yeso al 7,5% curadas a 90 d, dosificación 7/75/0,50: (a) Análisis termogravimétrico convencional; (b) método de alta resolución (<i>HRTG</i>).140	140
6.8. Curvas <i>DTG</i> para las pastas <i>CHC Magallanes</i> y sustitución de yeso al 5% curadas en baño térmico a 65 °C, dosificación 7/75/0,50, (a) Curado a 3 d y (b) Curado a 7 d.	141
6.9. Difractograma de rayos X para la pasta de <i>CHC Magallanes</i> con sustitución de yeso dihidrato al 7,5%, dosificación 7/75/0,50, curada a 28 d.	142
6.10. Micrografías de las pastas <i>CHC Magallanes</i> -Yeso, sustitución del 5%: (a),(b) Edad de curado 28 d; (c) Edad de curado 90 d y (d) Espectro E1.	144
6.11. Micrografías de las pastas <i>CHC Magallanes</i> -Yeso, con una sustitución de 7,5%: (a), (b) curadas a 28 d y (c), (d) curadas a 90 d.	145
6.12. Fluorescencia de rayos X para la pasta de <i>CHC Magallanes</i> con sustitución de yeso dihidrato (7,5%) a 28 d de curado en cámara húmeda a 20 °C.	146
6.13. Resistencia a compresión morteros <i>CHC Magallanes</i> -yeso dihidrato, curados a 28 y 90 d.	147
6.14. Difractograma de rayos X correspondiente a la escoria de alto horno. .	148

6.15. Curvas <i>TGAs/DTGs</i> de pastas de escoria activadas alcalinamente para las relaciones $a/b = 0,35, 0,40$ y $0,45$, curadas 28 d en cámara húmeda.	151
6.16. Curvas <i>DTGs</i> para las pastas <i>CHC/Esc</i> , curadas a 3 d ($65\text{ }^{\circ}\text{C}$) y 28 d ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$).	151
6.17. Curvas <i>TGA/DTG</i> correspondientes a la pasta <i>CHC/Esc 60/40</i> , $a/b = 0,40$, curada 7 d en baño de $65\text{ }^{\circ}\text{C}$.	152
6.18. Pérdida de masa entre los $35 - 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, para las pastas curada en baño térmico a $65\text{ }^{\circ}\text{C}$, a 3 y 7 d, en pastas <i>CHC/Esc</i> .	155
6.19. Pérdida de masa entre los $400 - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, para las pastas curadas a temperatura ambiente ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$), a 28 y 90 d, en mezclas de <i>CHC/Esc</i> .	155
6.20. Curvas <i>DTGs</i> comparativas entre pastas <i>CHC Magallanes</i> , escoria y <i>CHC/Esc-70/30</i> , dosificación $7/75/0,45$ y curada a 3 d a $65\text{ }^{\circ}\text{C}$.	156
6.21. Curvas <i>DTGs</i> para las pastas <i>CHC/Esc</i> , (a) Relación $a/b = 0,35$, sustitución de escoria 90 y 50 %; (b) $a/b = 0,40$, sustitución de escoria 50 y 20 %.	157
6.22. Espectros de difracción de rayos X de mezclas <i>CHC/Esc</i> activadas alcalinamente $7/75/0,40$ curadas a 7 d a $65\text{ }^{\circ}\text{C}$: a) <i>CHC/Esc - 90/10</i> ; b) <i>CHC/Esc - 70/30</i> ; c) <i>CHC/Esc - 60/40</i> ; d) <i>CHC/Esc - 50/50</i> .	158
6.23. Espectros de difracción de rayos X de mezclas <i>CHC/Esc</i> activadas alcalinamente $7/75/0,35$ curadas a 90 d a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$: a) Escoria 100 % y b) <i>CHC/Esc - 10/90</i> .	159
6.24. Espectros de difracción de rayos X de mezclas <i>CHC/Esc</i> activadas alcalinamente $7/75/0,35$ curadas a 7 d a $65\text{ }^{\circ}\text{C}$: a) Escoria 100 % y b) <i>CHC/Esc - 10/90</i> .	159
6.25. Micrografías correspondientes a las pasta de escoria (100 %) con relación $a/b = 0,35$ (a) Baño - 3 d, (b) Cámara - 28 d y con relación $a/b = 0,40$, (c) Baño - 3 d, (d) Cámara - 28 d.	160
6.26. Micrografías correspondientes a las pastas de <i>CHC/Esc-50/50</i> , (a) Superior/Inferior, Relación $a/b = 0,35$, (b) Superior/Inferior, Relación $a/b = 0,40$ y (c) Superior/Inferior, Relación $a/b = 0,45$, a 28 d.	161
6.27. Micrografías correspondientes a las pastas <i>CHC/Esc-60/40</i> , dosificación $7/75/0,40$, curada en cámara húmeda a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$; (a) Edad 28 d y (b) Edad 90 d.	162

6.28. Resistencia a compresión para morteros de <i>CHC/Esc</i> en baño térmico a 3 d y cámara a 28 d con relación $a/b=0,35$	164
6.29. Ganancia de la resistencia a compresión para morteros de <i>CHC/Esc</i> en baño térmico a 3 d y cámara a 28 d, con relación $a/b = 0.35$	165
6.30. Resistencia a compresión para morteros de <i>CHC/Esc</i> con relaciones de a/b 0,35, 0,40 y 0,45, curados en cámara a 28 d.	166
6.31. Ganancia de la resistencia a compresión para morteros de <i>CHC/Esc</i> con distintas relaciones de a/b , curada en cámara a 28 d.	167
6.32. Resistencia a compresión <i>CHC/Esc</i> , se presentan dos casos: a) Relación $a/b = 0,40$, sustitución 60/40 curada a 28, 90 y 180 d y b) Relación $a/b = 0,45$, sustitución escoria de 0, 20, 30, 40 y 50% a 28 días en cámara húmeda.	167
6.33. Evolución de la resistencia a compresión <i>CHC/Esc</i> , para las distintas relaciones a/b , a 28 d.	168
6.34. Esquema del proceso de hidratación y conversión del <i>CAC</i> . [217]	170
6.35. Curvas <i>DTGs</i> para las pastas <i>CHC/CAC</i> , a diferentes edades (a) 3 días y (b) 7 días, curado a 65 °C.	172
6.36. Curvas <i>DTGs</i> para las pastas <i>CHC/CAC</i> , a diferentes edades (a) 28 días y (b) 90 días, curado a 20 °C.	172
6.37. Pérdida de masa de las distintas pastas con sustitución en mezcla <i>CHC/CAC</i> y edades de curado.	174
6.38. Curvas <i>DTGs</i> pasta <i>CHC Magallanes</i> y <i>CHC/CAC-80/20, 7/75/0,45</i> a 7 d.	174
6.39. Curvas <i>DTGs</i> pasta activada alcalinamente <i>CHC/CAC-80/20</i> y <i>CAC</i> con relación $a/b = 0,35$, curadas a 7 d.	175
6.40. Difractograma de rayos X para la pasta de <i>CHC/CAC</i> a) 90/10; b) 85/15 y c) 80/20, activadas con la dosificación 7/75/0,45, curadas a 7 d 65 °C.	176
6.41. Evolución de la resistencia a compresión de los morteros <i>CHC/CAC</i> curados en baño térmico a 3 y 7 d y cámara húmeda a 28 y 90 d.	177
6.42. Distribución granulométrica del filler calizo.	179
6.43. Curvas <i>TGAs/DTGs</i> pastas <i>Filler/Esc-60/40, 7/75/0,40</i> , curada en cámara húmeda a 28 d.	180

6.44. Curvas <i>TGAs/DTGs</i> pastas <i>KERP/Esc-60/40, 7/75/0,40</i> , curada en baño a 65 °C a 7 d y en cámara húmeda a 28 d.	181
6.45. Curvas <i>TGAs/DTGs</i> pastas <i>CHC/Esc-6040, 7/75/0,40</i> , curada en baño a 65 °C a 7 d y en cámara húmeda a 28 d.	182
6.46. Difractograma de rayos X para la pasta de <i>CHC/ESC-60/40, 7/75/0,40</i> a 7 d, baño a 65 °C.	183
6.47. Difractograma de rayos X para la pasta de <i>Filler/ESC-60/40, 7/75/0,40</i> a 7 d, baño a 65 °C.	184
6.48. Difractograma de rayos X para la pasta de <i>KERP/ESC-60/40, 7/75/0,40</i> a 7 d, baño a 65 °C.	185
6.49. Resistencia a compresión de los morteros de <i>Filler, Kephelite y CHC Magallanes</i> con escoria de alto horno, curadas a 3 y 7 d en baño de 65 °C.	186
6.50. Ganancia o pérdida de la resistencia a compresión, <i>7/75/0,40</i> , curada en baño térmico a 65 °C, por 3 y 7 d.	187
7.1. Curvas <i>TGA/DTG</i> de <i>CEM III/A hidratado</i> 30 d.	193
7.2. Proceso de carbonatación en húmedo de <i>Mag3</i>	194
7.3. Curvas <i>TGA/DTG</i> de <i>Mag3</i>	194
7.4. Difractograma de rayos X para <i>Mag3</i>	196
7.5. Granulometría <i>CEM III/A</i> y <i>Mag3</i> molido.	197
7.6. Micrografías <i>SEM</i> para el cemento <i>CEM III/A</i> (a) Aumento 100x, (b) Aumento 2.000x y (c) Aumento 5.000x.	198
7.7. Micrografías <i>SEM</i> para el cemento <i>CEM III/A hidratado</i> (a) Aumento 100x, (b) Aumento 2.000x y (c) Aumento 5.000x.	198
7.8. Micrografías <i>FESEM</i> para el cemento <i>Mag3</i> sin moler (a) Aumento 200x, (b) Aumento 4.000x y (c) Aumento 6.000x.	199
7.9. Micrografías <i>FESEM</i> para el cemento <i>Mag3</i> molido (a) Aumento 200x, (b) Aumento 5.000x y (c) Aumento 6.000x.	199
7.10. Medidas de <i>conductividad eléctrica</i> y <i>pH</i> para <i>Mag3</i> a 40°C.	200
7.11. Pérdida de <i>conductividad eléctrica</i> para <i>Mag3</i> a 40 °C.	201

7.12. Pérdida de conductividad eléctrica para <i>Mag3</i> a 60 °C.	202
7.13. Curva <i>TGA/DTG</i> de la parte sólida de la suspensión 1,5:8,5 a 60 °C.	203
7.14. Análisis termogravimétrico (a) Curva <i>TGA/DTG Mag3</i> y (b) Curvas <i>TGA/DTG</i> pasta 9/75/0,45 - 7 d.	204
7.15. Valores relativos de concentración de OH^- y de conductividad eléctrica para pastas de activación alcalina de <i>Mag3</i>	207
7.16. Difractogramas de pastas de <i>Mag3</i> activadas alcalinamente curadas 7 d 65 °C, con la dosificación a) 7/75/0,50 y b) 9/75/0,50.	208
7.17. Micrografía pasta <i>Mag3</i> , con una dosificación 7/75/0,50, curada en baño térmico a 65 °C por 7 d, (a) Aumento 500x, (b) Aumento 2.000x, (c) Espectro 1 y (d) Espectro 2.	209
7.18. Micrografías de las pastas <i>Mag3</i> , (a) Dosificación 9/75/0,45 y (b) Dosificación 9/75/0,50, curadas en baño térmico a 65 °C por 7 d.	210
7.19. Resistencia a compresión para morteros <i>Mag3</i> curados en cámara húmeda (20 °C).	211
7.20. Resistencia a compresión para morteros <i>Mag3</i> curados en baño térmico (65 °C).	212
8.1. Difractograma de rayos X correspondiente a la ceniza volante.	217
8.2. Curvas <i>TGA/DTG</i> de <i>CEM IV/A hidratado</i> 90 d.	218
8.3. Curvas <i>TGA/DTG</i> de <i>Mag4</i>	219
8.4. Difractograma de rayos X de la muestra <i>Mag4</i>	221
8.5. Curvas <i>ADL</i> de los materiales <i>CEM IV/A</i> , <i>CEM IV/A hidratado</i> , <i>Mag4 sin moler</i> y <i>Mag4 molido</i>	222
8.6. Micrografías de <i>CEM IV/A</i>	223
8.7. Micrografías de <i>CEM IV/A hidratado</i> 90 d.	223
8.8. Micrografías de <i>Mag4</i> sin moler.	224
8.9. Micrografías de <i>Mag4</i> molido.	224
8.10. Medidas de conductividad eléctrica y pH para <i>Mag4</i> a 40 °C.	225
8.11. Pérdida de conductividad eléctrica para <i>Mag4</i> a 40 °C.	226

8.12. Comparación concentración Ca^{+2} para las suspensiones de cal/puzolana, obtenidas a 40 °C.	227
8.13. Pérdida de conductividad eléctrica para <i>Mag4</i> a 60 °C.	227
8.14. Curvas <i>DTGs</i> para la parte sólida de las suspensiones 0,5:9,5; 1:9; 1,5:8,5; 2:8; 2,5:7,5 y 3:7, obtenidas en el ensayo a 60 °C.	228
8.15. Curvas <i>TGAs/DTGs</i> de las pastas <i>Mag4</i> (a) 7/75/0,45 y (b) 9/75/0,45, curadas en baño térmico a 65 °C a 7 d.	230
8.16. Comparación curvas <i>DTG</i> de las pastas <i>CHC Magallanes</i> y <i>Mag4</i> , dosificación 9/75/0,45, curada a 7 d.	231
8.17. Comparación curvas <i>DTG</i> entre el material de partida <i>Mag4</i> y pasta 9/75/0,45 curada a 7 d a 65 °C.	231
8.18. Avance del proceso geopolimérico de las pastas de <i>Mag4</i>	232
8.19. Difractogramas de pastas de <i>Mag4</i> activadas alcalinamente curadas 7 d 65 °C, con la dosificación a) 7/75/0,45 y b) 9/75/0,45.	233
8.20. Micrografías para las pastas <i>Mag4</i> con un aumento de 1.000x, a) 7/75/0,45, b)7/75/0,50, c) 9/75/0,45 y d) 9/75/0,50, curadas en baño térmico a 65 °C a 7 d.	234
8.21. Micrografías <i>FESEM/EDS</i> de la pasta <i>Mag4-7/75/0,45</i> : (a) Micrografía 3.000x, (b) Micrografía 4.000x y los espectros <i>EDS</i> en las gráficas (c), (d) y (e).	235
8.22. Micrografías <i>FESEM</i> de las pasta <i>Mag4</i> : (a), (b) Dosificación 7/75/0,50 y (c), (d) Dosificación 9/75/0,45.	236
8.23. Micrografías <i>FESEM</i> de las pastas <i>Mag4</i> : (a) 9/75/0,45 y (b) 9/75/0,50.237	
8.24. Resistencia a compresión para morteros <i>Mag4</i> curados en baño térmico a 65 °C.	238
8.25. Resistencia a compresión para morteros <i>Mag4</i> curados en cámara húmeda.	239
9.1. Curvas <i>TGA/DTG CAC hidratado</i> 30 d.	244
9.2. Proceso de carbonatación de <i>CAC Atacama</i>	244
9.3. Curvas <i>TGA/DTG CAC Atacama</i>	246
9.4. Granulometría de <i>CAC</i> y <i>CAC Atacama</i> molido.	247

9.5. Difractograma de rayos X para CAC hidratado.	248
9.6. Difractograma de rayos X correspondiente al CAC Atacama.	249
9.7. Micrografías SEM (a), (b) CAC y (c), (d) CAC hidratado.	250
9.8. Micrografías SEM (a), (b) CAC Atacama sin moler y (c), (d) CAC Atacama molido.	251
9.9. Medidas de conductividad eléctrica y pH para CAC Atacama a 60 °C.	252
9.10. Pérdida de conductividad eléctrica para CAC Atacama en suspensiones con cal a 60 °C.	253
9.11. Curvas DTGs para los residuos sólidos de las suspensiones cal/CAC Atacama con relaciones 0,5:9,5; 1:9; 1,5:8,5; 2:8; 2,5:7,5 y 3:7.	255
9.12. Curvas DTG del CAC Atacama y de la pasta de cal/CAC Atacama con relación 3,0:7,0; curadas a 3 y 7 d a 20 °C.	256
9.13. Curvas TGAs/DTGs de las pastas CAC Atacama (a) 7/75/0,50 y (b) 9/75/0,50, curadas en baño térmico a 65 °C a 7 d.	258
9.14. Comparación de las curvas DTG de la materia prima CAC Atacama y las pastas 7/75/0,50 y 9/75/0,50, curadas a 7 d a 65 °C.	259
9.15. Difractograma de rayos X correspondiente a la pasta 7/75/0,50 curada 7 d a 65 °C.	260
9.16. Difractograma de rayos X correspondiente a la pasta 9/75/0,50 curada 7 d a 65 °C.	260
9.17. Micrografías de pasta de CAC Atacama 7/75/0,50, curada a 7d.	261
9.18. Micrografías de pastas de CAC Atacama 7/75/0,50 (a) Espectro EDS E1, (b) Aumento 3.000x y (c) Espectro EDS E2.	261
9.19. Micrografías de pasta CAC Atacama 9/75/0,50, curada a 7d.	262
9.20. Resistencia a compresión para morteros activados alcalinamente de CAC Atacama curados en baño térmico a 65 °C.	263
9.21. Resistencia a compresión para morteros activados alcalinamente de CAC Atacama curados en cámara húmeda a 20 °C.	264
10.1. Ubicación planta SECOPSA, Valencia.	270
10.2. Proceso de producción RCD, (a) Acopio, (b) Residuos y (c) Demolición.	270

10.3. Identificación de los componentes por separación manual de los <i>RCD</i> .	271
10.4. Valores de la composición de los <i>RCD</i> de la planta SECOPSA.	271
10.5. Granulometría del materia de partida, <i>RCD</i>	272
10.6. Distribución granulométrica del <i>RCD</i>	273
10.7. Difractograma de rayos X del <i>RCD</i>	274
10.8. Curvas <i>TGA</i> y <i>DTG</i> del <i>RCD</i>	275
10.9. Curvas <i>TGA</i> y <i>DTG</i> del <i>RCD</i> carbonatado.	275
10.10 Microscopía electrónica de barrido del <i>RCD</i> molido a: (a) Aumento 100x y (b) Aumento 1.000x.	276
10.11 Medidas de <i>conductividad eléctrica</i> y <i>pH</i> para <i>RCD</i> a 60°C.	278
10.12 Pérdida de <i>conductividad eléctrica</i> para <i>RCD</i> a 60 °C.	279
10.13 Curvas <i>DTGs</i> de los sólidos resultantes (<i>cal/RCD</i>) del ensayo de <i>pH</i> y <i>conductividad eléctrica</i>	280
10.14 Resistencias a compresión de los morteros de <i>OPC</i> con sustitución de <i>RCD</i> y filler calizo, a edades de 7 y 28 d.	281
10.15 Trabajabilidad de morteros de <i>OPC</i> con sustitución de <i>RCD</i> y filler calizo.	282
10.16 Resistencia a compresión (MPa) de los morteros curados a temperatura de 65 °C, a 3 y 7 d, para las relaciones a/b 0,45 y 0,50.	284
10.17 Resistencia a compresión (MPa) de los morteros curados a 20 °C a 28 d, para las relaciones a/b 0,45 y 0,50.	285
10.18 Resistencia a compresión (MPa) de los morteros curados a 20 °C a 28 y 90 d.	286
10.19 SiO_2/Na_2O vs. resistencia a compresión de morteros activados alcalinamente con <i>RCD</i> para distintas edades 3 y 7 d, curados en baño térmico.	286
10.20 SiO_2/Na_2O vs. resistencia a compresión de morteros activados alcalinamente con <i>RCD</i> para edades a 28 y 90 d, curados a 20 °C.	287
10.21 Resistencia a compresión de morteros activados alcalinamente <i>RCD</i> y sustitución de escoria de alto horno, curados a 65 °C, a 3 d.	290

10.22 Resistencia a compresión de morteros activados alcalinamente de <i>RCD</i> y sustitución de escoria de alto horno, curados a 65 °C, a 7 d.	291
10.23 Resistencia a compresión de morteros de <i>RCD</i> con sustitución de escoria de alto horno a 28 d.	292
10.24 Resistencia a compresión de morteros de <i>RCD</i> con sustitución de escoria de alto horno a 90 d.	293
10.25 Influencia de la concentración de sodio en el activador sobre la resistencia a compresión en las distintas edades de curado en morteros activados <i>RCD/escoria</i>	294
10.26 Influencia de la relación agua/conglomerante sobre la resistencia a compresión para las dosificaciones 7/75 y 9/75, curadas a 3 y 7 d a 65 °C.	295
10.27 Influencia de la temperatura de curado en la resistencia a compresión de morteros <i>RCD/Escoria</i> , a 28 d.	296
10.28 Resistencia a compresión morteros activados alcalinamente de Control (escoria), <i>RCD/ESC</i> y <i>KERP/ESC</i> , curados a 3 d y 65 °C.	298
10.29 Ganancia de la resistencia a compresión en morteros con escoria y <i>RCD/Kerphalite</i> . (Los datos de sustitución representan el porcentaje de escoria en la mezcla).	298
10.30 Curvas <i>DTGs</i> para pastas de <i>RCD</i> activadas (9/75/0,45) a 3, 7 y 28 d de curado a 65 °C y 20 °C.	300
10.31 Difractograma de rayos X correspondiente a la pasta 9/75/0,45 curada 28 d a 65 °C.	301
10.32 Microscopía electrónica de barrido de la pasta de <i>RCD</i> , con una dosificación 9/75/0,45, curada en baño térmico a 65 °C, aumentos 1.000x, 2.000x y 12.000x; (a), (c) y (e) curado a 3 d y (b), (d) y (f) curado a 7 d.	302
10.33 Microscopía electrónica de barrido de la pasta de <i>RCD</i> , con una dosificación 9/75/0,45, curada a 28 d/65 °C: aumentos (a) 1.000x, (b) 2.000x y (c) 12.000x.	303
11.1. Emisiones globales de <i>CO</i> ₂ para combustión de combustible fósil y producción de cemento (1751-2010).	306
11.2. Países industrializados, Protocolo de Kioto.	306

11.3. Comparación emisiones globales CO_2 para los Países Industrializados v/s España, 1990-2008.	307
11.4. Emisiones de CO_2 en Chile por sector, 1973-2007.	308
11.5. Producción de cemento 2012, por región	309
11.6. Variación producción y consumo de cemento España - Chile.	310
11.7. Emisiones de CO_2 por continente y España-Chile, periodo 2008-20012.	311
11.8. Procesos y sistemas de captación CO_2 [23].	313
11.9. Esquema de carbonatación del <i>CHid</i> para obtener <i>CHC Magallanes</i>	317
11.10 Esquema de carbonatación del <i>CEM III hidratado</i> para obtener <i>Mag3</i>	325
11.11 Esquema de carbonatación del <i>CEM IV hidratado</i> para obtener <i>Mag4</i>	333
11.12 Esquema de carbonatación del <i>CAC hidratado</i> para obtener <i>CAC Atacama</i>	341
11.13 Comparación de emisiones de CO_2 entre los cementos de partida y los nuevos materiales.	349
11.14 Esquema del proceso de fabricación de los morteros <i>OPC</i>	350
11.15 Esquema del proceso de fabricación de los morteros geopoliméricos.	352
11.16 Comparación de las emisiones de CO_2 entre los distintos morteros (kg CO_2 /kg de mortero).	360
11.17 Comparación de las emisiones de CO_2 entre los distintos morteros (kg CO_2/m^3).	360
12.1. Evolución del proceso de expansión de morteros sumergido en Na_2SO_4 al 10%.	366
12.2. Evolución pérdida de peso probetas de expansión distintos materiales.	367
12.3. Difractograma de rayos X para mortero <i>OPC</i> , relación a/b = 0,45 y sumergida en Na_2SO_4	368
12.4. Difractograma de rayos X para mortero <i>CHC Magallanes</i> , dosificación 7/75/0,45, sumergida en Na_2SO_4	369
12.5. Difractograma de rayos X para mortero <i>CHC/Esc-60/40</i> , dosificación 7/75/0,45, sumergida en Na_2SO_4	370

12.6. Difractograma de rayos X para mortero <i>CHC/CAC-80/20</i> , dosificación 7/75/0,45, sumergida en Na_2SO_4	371
12.7. Difractograma de rayos X para mortero <i>RCD</i> , dosificación 9/75/0,45, sumergida en Na_2SO_4	372
12.8. Microscopía FESEM, pasta control <i>OPC</i> , expuesto a Na_2SO_4 al 10 % a 60 d.	372
12.9. Microscopía SEM para la pasta <i>CHC Magallanes</i> , expuesta a Na_2SO_4 al 10 % a 60 d.	373
12.10 Microscopía SEM para la pasta <i>RCD</i> , expuesta a Na_2SO_4 al 10 % a 60 d.	373
12.11 Microscopía FESEM para la pasta <i>CHC/Esc-60/40</i> , expuesta a Na_2SO_4 al 10 % a 60 d.	374
12.12 Microscopía FESEM para la pasta <i>CHC/CAC-80/20</i> , expuesta a Na_2SO_4 al 10 % a 60 d.	375
12.13 Esquema de almacenaje de las probetas saturadas durante 18 h.	376
12.14 Pérdida de peso en porcentaje (%) tras los <i>CHD</i>	377
12.15 Resistencia a compresión de morteros - <i>CHD</i> tras diverso número de ciclos.	379
12.16. % cambio de la resistencia a compresión tras los ciclos de hielo-deshielo.	380

Índice de tablas

3.1. Esquema general de procesos de una planta de reciclaje.	21
3.2. Producción de <i>RCD</i> controlados en toneladas, periodo 2009 - 2013. .	22
3.3. Composición química de los escombros de hormigón y cerámico, porcentaje.	24
3.4. Desarrollo histórico de los conglomerantes activados alcalinamente. . .	26
3.4. Continuación de la tabla	27
3.5. Comparativa entre los 2 grupos de cementos de activación alcalina. .	28
3.6. Factores que determinan la geopolimerización.	31
3.7. Factores que determinan la geopolimerización [109].	35
4.1. Composición química del cemento de Portland, tipo <i>CEM I - 52,5R</i> . (% de peso).	42
4.2. Composición química del cemento de aluminato cálcico (% de peso).	42
4.3. Composición química de la escoria de alto horno (% de peso).	44
4.4. Composición química de la ceniza volante. (% de peso).	45
4.5. Composición química del residuos de construcción y demolición (<i>RCD</i>) (% de peso).	47
4.6. Granulometría del árido silíceo. Material acumulado que pasa (%) (realizado por tamizado en seco).	48
4.7. Análisis químico del agua de amasado.	49

4.8. Otros reactivos químicos.	50
4.9. Resumen de las condiciones de molienda según la materia prima. . . .	51
5.1. Resumen datos termogravimétricos para <i>CHid</i> y <i>CHC Seco</i>	80
5.2. Porcentaje en base calcinada de las distintas formas de CaO (CaO^{CH} , CaO^{Cc} , CaO^{Of}) y del resto de óxidos (Ox^{rest}) en <i>Chid</i> , <i>CHC Seco</i> y <i>CHC Magallanes</i> y <i>CHC Atacama</i> , y porcentaje de $Ca(OH)_2$ y otras fases cálcicas transformadas en carbonato durante las carbonataciones (CaO^{CH-tr} y CaO^{Of-tr}).	84
5.3. Resumen datos termogravimétricos para <i>CHC Atacama</i>	85
5.4. Resumen datos termogravimétricos para <i>CHC Magallanes</i>	87
5.5. Composición química del <i>CHC Seco</i> (% de peso).	88
5.6. Distribución granulométrica de los <i>CHid</i> , <i>CHC seco</i> y <i>CHC Magallanes</i>	90
5.7. Valores de concentración de iones Ca^{+2} para las distintas suspensiones <i>cal/CHC Seco</i> , obtenidos a 40 °C.	97
5.8. Valores de concentración de iones Ca^{+2} para las distintas suspensiones <i>cal/CHC Seco</i> , obtenidos a 60 °C.	100
5.9. Valores de pérdida total, deshidratación y carbonatos para las mezclas <i>cal:CHC Seco</i> con relación 3,0:7,0 a las edades 3 y 7 d.	102
5.10. Condiciones de activación alcalina de sistemas geopoliméricos con <i>CHC Seco</i> y curadas a temperatura ambiente.	103
5.11. Resumen de las mezclas de activación alcalina utilizadas para pastas y morteros de <i>CHC Seco</i> y <i>CHC Magallanes</i>	104
5.12. Resumen de datos termogravimétricos de pérdida de masa en las pasta de <i>CHC Seco</i> y <i>CHC Magallanes</i> , activadas alcalinamente y curadas a 3 d en baño de 65 °C.	106
5.13. Resumen de CO_2 presente en las pastas activadas de <i>CHC Seco</i> y <i>CHC Magallanes</i> , curada a 3 d en baño de 65 °C.	109
5.14. Resumen de datos termogravimétricos de pérdida de masa en las pastas de <i>CHC Seco</i> y <i>CHC Magallanes</i> , activadas alcalinamente y curadas a 7 d en baño de 65 °C.	109

5.15. Resumen captura de contenido de CO_2 de las pastas activadas de <i>CHC Seco</i> y <i>CHC Magallanes</i> , curada a 7 d en baño de 65 °C.	111
5.16. Valores de <i>pH</i> y <i>conductividad eléctrica</i> para las pastas <i>CHC Seco</i> activadas alcalinamente.	115
5.17. Valores de <i>pH</i> y <i>conductividad eléctrica</i> para las pastas <i>CHC Magallanes</i> activadas alcalinamente.	117
5.18. Análisis por <i>EDS</i> de la pasta <i>CHC Seco 7/75/0,45</i> , curada en baño térmico a 65 °C por 7 d.	122
5.19. Resumen dosificación morteros de <i>CHC Seco</i>	125
5.20. Resumen dosificación morteros de <i>CHC Magallanes</i>	125
5.21. Valores de resistencia mecánica a compresión para morteros de <i>CHC Seco</i> activados con solución <i>NaOH</i> y silicato sódico, curados en cámara húmeda a 20 °C.	126
5.22. Valores de resistencia mecánica a compresión para morteros con <i>CHC Seco</i> activados con solución <i>NaOH</i> y silicato sódico, curados en baño a 65 °C.	127
5.23. Valores de resistencia mecánica a compresión para morteros con <i>CHC Seco</i> , dosificación 9/75/0,45 curados en cámara a 20 °C, a distintas edades.	128
5.24. Valores de resistencia mecánica a compresión para morteros de <i>CHC Seco</i> y <i>CHC Magallanes</i> , curados en baño a 65 °C a 3 y 7 d.	129
6.1. Dosificaciones de las pastas de activación alcalina de <i>CHC Magallanes</i> y sustitución de yeso dihidrato.	135
6.2. Resumen datos termogravimétricos para yeso.	136
6.3. Resumen datos termogravimétricos de la pérdida de masa de las pasta <i>CHC Magallanes</i> - Yeso dihidrato.	137
6.4. Resumen datos termogravimétricos de la pérdida de masa de las pastas <i>CHC Magallanes</i> y <i>CHC/yeso</i> al 5 %, curado en baño térmico/65 °C a 3 y 7 d.	141
6.5. Análisis por <i>EDS</i> de la pasta <i>CHC Magallanes</i> con sustitución de yeso dihidrato (7,5%), 7/75/0,50, curada en en cámara húmeda a 20 °C por 28 d.	146

6.6. Dosificaciones morteros <i>CHC Magallanes</i> y sustitución de yeso dihidrato.	146
6.7. Valores de resistencia mecánica a compresión para mortero de <i>CHC Magallanes</i> - yeso dihidrato, curados a 28 y 90 d.	147
6.8. Dosificaciones de la activación alcalina de <i>CHC Magallanes</i> y sustitución de escoria.	149
6.9. Resumen datos termogravimétricos de la pérdida de masa en las pastas de escoria, curadas en baño de 65 °C, a 3 y 7 d.	150
6.10. Resumen datos termogravimétricos de la pérdida de masa en las pastas de escoria, curadas en cámara a 20 °C, a 28 y 90 d.	150
6.11. Resumen datos termogravimétricos de la pérdida de masa en las pastas <i>CHC/Esc</i> , curadas en baño de 65 °C, a 3 d.	153
6.12. Resumen datos termogravimétricos de la pérdida de masa en las pastas <i>CHC/Esc</i> , curadas en baño de 65 °C, a 7 d.	153
6.13. Resumen datos termogravimétricos de la pérdida de masa en las pastas <i>CHC/Esc</i> , curadas en cámara a 20 °C, a 28 d.	154
6.14. Resumen datos termogravimétricos de la pérdida de masa en las pastas <i>CHC/Esc</i> , curadas en cámara a 20 °C, a 90 d.	154
6.15. Dosificaciones de morteros de <i>CHC Magallanes</i> y sustitución de escoria.	162
6.16. Valores de resistencia mecánica a compresión para morteros de <i>CHC/Esc</i> a 3 (65 °C) y 28 d (20 °C), con relación a/b=0,35.	163
6.17. Valores de resistencia mecánica a compresión para morteros <i>CHC/Esc</i> cuyas relaciones de a/b son 0,35, 0,40 y 0,45, curados en cámara húmeda a 28 d.	165
6.18. Dosificaciones de la activación alcalina de <i>CHC Magallanes</i> y sustitución de cemento de aluminato de cálcico (<i>CAC</i>).	171
6.19. Resumen datos termogravimétricos de la pérdida de masa en las pastas <i>CHC/CAC</i> , curadas en baño térmico (65 °C) y cámara húmeda (20 °C).	173
6.20. Resumen resistencia a compresión para morteros de <i>CHC Magallanes</i> y <i>CHC/CAC</i> a distintas edades y tipos de curado.	177
6.21. Composición química del <i>CHC Magallanes</i> (% de peso).	181

6.22. Resumen datos termogravimétricos de la pérdida de masa en las pastas <i>CHC/Esc-60/40</i> , curadas en baño (65 °C) y cámara (20 °C), a 7 y 28 d respectivamente.	182
6.23. Resistencia a compresión para los morteros <i>Filler/KERP/CHC</i> con sustitución de escoria de alto horno y el mortero de control con solo escoria.	186
7.1. Composición química del cemento Portland tipo <i>CEM I 52,5R</i> y escoria de alto horno (% de peso).	192
7.2. Resumen datos termogravimétricos para <i>CEM III/A hidratado</i> y <i>Mag3</i> .	194
7.3. Porcentaje en base calcinada de las distintas formas de <i>CaO</i> (<i>CaO^{CH}</i> , <i>CaO^{Cc}</i> , <i>CaO^{Of}</i>) y del resto de óxidos (<i>Ox^{rest}</i>) en <i>CEM III hidratado</i> y <i>Mag3</i> , y porcentaje de <i>Ca(OH)₂</i> y otras fases cálcicas transformadas en carbonato durante las carbonataciones (<i>CaO^{CH-tr}</i> y <i>CaO^{Of-tr}</i>).	195
7.4. Composición química del <i>Mag3</i> (% de peso).	196
7.5. Resumen distribución granulométrica de <i>CEM III/A</i> y <i>Mag3</i> molido.	197
7.6. Valores de concentración de iones <i>Ca⁺²</i> para las distintas suspensiones <i>cal/Mag3</i> , obtenidos a 40 °C.	201
7.7. Valores de concentración de iones <i>Ca⁺²</i> para las distintas suspensiones <i>cal/Mag3</i> , obtenidos a 60 °C.	202
7.8. Resumen de las mezclas de activación alcalina utilizadas para pastas y morteros de <i>Mag3</i>	203
7.9. Resumen datos termogravimétricos de <i>Mag3</i> y las pastas activadas alcalinamente.	205
7.10. Valores de <i>pH</i> y <i>conductividad eléctrica</i> para las pastas <i>Mag3</i> activadas alcalinamente.	205
7.11. Resumen dosificación morteros de <i>Mag3</i>	210
7.12. Resumen resistencia a compresión para los morteros <i>Mag3</i> curados en cámara húmeda (20 °C).	211
7.13. Resistencia a compresión para los morteros <i>Mag3</i> curados en baño térmico (65 °C).	212
8.1. Composición química del cemento Portland tipo <i>CEM I 52,5R</i> y ceniza volante (% de peso).	216

8.2. Resumen datos termogravimétricos para <i>CEM IV/A hidratado</i> y <i>Mag4</i> .	219
8.3. Porcentaje en base calcinada de las distintas formas de CaO (CaO^{CH} , CaO^{Cc} , CaO^{Of}) y del resto de óxidos (Ox^{rest}) en <i>CEM IV hidratado</i> y <i>Mag4</i> , y porcentaje de $Ca(OH)_2$ y otras fases cálcicas transformadas en carbonato durante las carbonataciones (CaO^{CH-tr} y CaO^{Of-tr}).	220
8.4. Composición química del <i>Mag4</i> (% de peso).	220
8.5. Resumen distribución granulométrica de los distintos materiales: <i>CEM IV/A</i> , <i>CEM IV/A hidratado</i> , <i>Mag4 sin moler</i> y <i>Mag4 molido</i> .	222
8.6. Valores de concentración de iones Ca^{+2} para las distintas suspensiones <i>cal/Mag4</i> , obtenidos a 40 °C.	226
8.7. Valores de concentración de iones Ca^{+2} para las distintas suspensiones <i>cal/Mag4</i> , obtenidos a 60 °C.	228
8.8. Resumen de las mezclas de activación alcalina utilizadas para pastas y morteros de <i>Mag4</i> .	229
8.9. Resumen datos termogravimétricos para las pastas de <i>Mag4</i> .	230
8.10. Valores de <i>pH</i> y <i>conductividad eléctrica</i> para las pastas <i>Mag4</i> activadas alcalinamente.	232
8.11. Resistencia a compresión para los morteros <i>Mag4</i> curados en baño térmico a 65 °C.	238
8.12. Resistencia a compresión para los morteros <i>Mag4</i> curados en cámara húmeda.	239
9.1. Fases anhidras del <i>CAC</i> .	242
9.2. Composición química del <i>CAC</i> (% de peso).	243
9.3. Resumen datos termogravimétricos para <i>CAC hidratado</i> y <i>CAC Atacama</i> .	245
9.4. Composición química del <i>CAC Atacama</i> (% de peso).	246
9.5. Resumen distribución granulométrica de los distintos materiales.	247
9.6. Valores de concentración de iones Ca^{+2} para las distintas suspensiones <i>cal/CAC Atacama</i> , obtenidos a 60 °C.	253
9.7. Resumen datos termogravimétricos suspensiones <i>cal/CAC Atacama</i> a 60 °C.	254

9.8. Valores de pérdida total, deshidratación y carbonatos para las mezclas <i>cal:CAC Atacama</i> con relación 3,0:7,0 a las edades 3 y 7 d.	256
9.9. Resumen de las mezclas de activación alcalina utilizadas para pasta y morteros de <i>CAC Atacama</i>	257
9.10. Resumen datos termogravimétricos para las pastas de <i>CAC Atacama</i>	258
9.11. Resumen resistencia a compresión para los morteros activados alcalinamente <i>CAC Atacama</i> curados en baño térmico a 65 °C y cámara húmeda.	263
10.1. Composición química del residuos de construcción y demolición (<i>RCD</i>) (% de peso).	272
10.2. Distribución granulométrica del <i>RCD</i> molido.	273
10.3. Resumen datos termogravimétricos para <i>RCD planta y carbonatado</i>	276
10.4. Valores de concentración de iones Ca^{+2} para las distintas suspensiones <i>cal/RCD</i> , obtenidos a 60 °C.	279
10.5. Resistencia a compresión de morteros de <i>OPC</i> con sustitución de <i>RCD</i> y filler calizo.	281
10.6. Dosificaciones de la activación alcalina de <i>RCD</i>	283
10.7. Valores de resistencia mecánica a compresión para mortero de <i>RCD</i> activados con solución <i>NaOH</i> y silicato sódico, curados en baño térmico de 65 °C.	284
10.8. Valores de resistencia mecánica a compresión para mortero de <i>RCD</i> activados con solución <i>NaOH</i> y silicato sódico, curados en cámara húmeda.	285
10.9. Resumen de morteros de <i>RCD</i> y sustitución de <i>escoria de alto horno</i>	288
10.10 Resistencia a compresión de morteros activados alcalinamente de <i>RCD</i> y sustitución de <i>escoria de alto horno</i> , con una dosificación 7/75 curados en baño térmico (65 °C) a 3 y 7 d.	289
10.11 Resistencia a compresión de morteros activados alcalinamente de <i>RCD</i> y sustitución de <i>escoria de alto horno</i> con una dosificación 9/75 curados en baño térmico (65 °C) a 3 y 7 d.	289

10.12 Resistencia a compresión de morteros activados alcalinamente con <i>RCD</i> y sustitución de <i>escoria de alto horno</i> para distintas dosificaciones y curados en cámara a 20 °C durante 28 y 90 d.	291
10.13 Resistencia a compresión de morteros activados de <i>RCD</i> y sustitución de <i>escoria de alto horno</i> para la dosificación 7/75/0,45, en distintas condiciones de curado por 28 d.	295
10.14 Resumen dosificación <i>RCD</i> -escoria, <i>RCD-KERP</i> y la resistencia a compresión a 3 d a 65 °C.	297
10.15 Resumen de datos termogravimétricos de la pasta de <i>RCD</i> activada alcalinamente.	300
11.1. Mayores productores de cemento a nivel mundial, 2010-2014 (Mt). . .	309
11.2. Resumen de las emisiones de CO_2 de los distintos materiales utilizados ($kg\ CO_2/kg$ de material final).	348
11.3. Resumen de las características de la materia prima del mortero <i>OPC</i>	351
11.4. Resumen de las características técnicas de la materia prima de los morteros geopoliméricos.	351
11.5. Dosificación de los morteros preparados.	353
11.6. Resumen de las características técnicas de los equipos empleados en la fabricación de morteros.	353
11.7. Comparación huella de carbono de los distintos morteros.	359
12.1. Resumen de la cantidad de conglomerante para los morteros sometidos a ensayos de durabilidad.	364
12.2. Resumen pH solución Na_2SO_4 , para las probetas de activación alcalina.	365
12.3. Resumen de los datos de expansión a distintas edades de ensayo.	366
12.4. Resistencia a compresión de los morteros expuestos los ciclos de hielo - deshielo.	378

Capítulo 1

Introducción

1.1. Aspectos generales.

El desarrollo económico de las sociedades industriales lleva consigo el consumo de recursos materiales, económicos y energéticos, determinando la economía global y la prosperidad de cada país.

El desarrollo industrial de una sociedad está ligado directamente al aumento de las emisiones de CO_2 . Esto se puede apreciar realizando un sencillo seguimiento histórico; en los albores de la revolución industrial a mediados del siglo XVIII, la concentración de CO_2 en el aire era de 280 ppm. Al estallar la Segunda Guerra Mundial, 200 años después, los niveles de CO_2 aumentaron a 310 ppm y entre los años 1960 al 2010, la concentración de CO_2 aumentó de 315 ppm a 389 ppm [1]-[4].

Actualmente, el consumo de energía de la industria varía entre un 30 y 70 % de la energía total utilizada, según el país [5], [6]. La demanda de energía ha ido en aumento desde la revolución industrial y todo esto coincide con la generación y aumento de gases de efecto invernadero, tales como dióxido de carbono (CO_2), óxidos de nitrógeno (NO_x), metano (CH_4), hidrofluorocarbonos (HFC) y hexafluoruro de azufre (SF_6), son consecuencia de la combustión de los derivados del petróleo y de la reducción de la masa forestal [7], [8]; así, en el 2011 las emisiones totales debidas a la combustión de combustibles fósiles, la producción de cemento y la quema fueron de $34,8 \pm 2,9 GtCO_2/año$ [9]. Según datos del Banco Mundial las emisiones totales de CO_2 para el año 2010 en España fueron de 269.675 (kt) y en Chile llegó a 72.258 (kt) [10], [11].

La industria de la construcción es la mayor consumidora de energía y de materias primas [12]; por lo que no supone una actividad especialmente respetuosa con el medio ambiente, influye en el uso y deterioro de la tierra, agotamiento de los recursos natu-

rales, la generación de residuos de construcción y de diversas formas de contaminación [13].

El material de construcción de síntesis más utilizado es el hormigón [14], el cual es un material compuesto que consiste esencialmente en un medio ligante dentro del cual hay partículas o fragmentos de agregado, generalmente una combinación de agregado fino y agregado grueso [15] con una proporción del volumen entre 60 y 80 % [16]; y que se caracteriza por su elevada resistencia mecánica, versatilidad de su encofrado y por su coste económico relativamente bajo [17].

La producción de hormigón está asociada habitualmente con el uso del cemento Portland (*OPC*). En el año 2014 la producción mundial de *OPC* se estimó en 4.180 *Mt*, siendo China el mayor productor con 2.500 *Mt* que equivalen al 40 % de la producción mundial [18]; en el 2013 en España la producción y consumo de cemento llegó a 12.218.492 *t* [19] y las estadísticas entregadas por el Instituto del Cemento y del Hormigón de Chile (*ICH*) mostraron que la producción de cemento, correspondiente sólo a las cementeras tradicionales se cerró con una producción de 4.671.530 *t* [20].

A nivel mundial, la industria del cemento es la mayor emisora de gases efecto invernadero, específicamente CO_2 ; algunos autores establecen que las emisiones fluctúan entre un 6 -7 % de las emisiones totales [21], [22]. Las emisiones de CO_2 están vinculadas a la energía utilizada para la combustión y a la descarbonatación del crudo del clínker, molienda y otras operaciones, de manera que las emisiones por kilogramo de cemento están en el orden de 0,65 - 0,92 *kg* de CO_2 , basado en plantas con tecnología y equipos modernos [23].

Debido a esta problemática, la industria del cemento ha integrado diferentes recursos al proceso de producción para reducir y mitigar las emisiones de gases de efecto invernadero, como son: aumentar la eficiencia energética, uso de combustibles alternativos, producción de cementos compuestos, captura y almacenamiento de CO_2 y conglomerantes no basados en clínker de *OPC* [23]. Uno de estos tipos de conglomerantes son los geopolímeros.

La "geopolimerización" se define como una reacción química de minerales de origen inorgánico, cuya composición base es la sílice y la alúmina (silicoaluminatos) y que son capaces de reaccionar con una sustancia altamente alcalina (hidróxidos, silicatos) para formar un sistema conglomerante [24]. Estos minerales de origen inorgánico, a los que se les conoce como precursores, pueden ser un residuo proveniente de distintos sectores de la industria; entre los más comunes están: las escorias de alto horno (granulated blastfurnace slag, *GBFS*) [25], [26] y las cenizas volantes de central termoeléctrica de carbón (fly ash, *FA*) [27]-[29], y otros que actualmente se encuentran en investigaciones como son cenizas de bagazo de caña de azúcar (sugarcane bagasse ash, *SCBA*) [30], [31], cenizas de lodos de depuradoras (sewage sludge ash, *SSA*) [32], [33], residuos de craqueo catalítico de industrias petroleras (fluid cracking catalytic catalyst, *FCC*) [34], [35], residuos de la industria del vidrio (vitreous calcium aluminosilicate, *VCAS*)

[36] y residuos de construcción y demolición (*RCD*) [37]-[39]. El rendimiento de los geopolímeros se ha demostrado que es comparable al de cemento tradicional y tienen una gama amplia de aplicaciones [40].

Otro componente de la industria de la construcción que causa grandes daños al medio ambiente es la generación de grandes volúmenes de residuos de construcción y demolición, según las estadísticas de *Eurostat* en 2012, la generación de residuos por parte del grupo *EU-28* llegó a 2,57 *Gt* donde la generación de *RCD* correspondió a un 33% y el 28% a la explotación minas y canteras [41], [42]. Los datos correspondiente a España están dados por la Federación Española de Gestores de Residuos de Construcción y Demolición (*FERCD*) [43], donde se establecen que los *RCD* "controlados" (producción y gestión oficial) en el año 2013 llegaron a 12,8 *Mt*, pero en la realidad se deben sumar también los *RCD* "incontrolados" que suponen unos 7,3 *Mt*, por lo que la ratio de producción es de 0,43 *t/hab/año*. En Chile, se carece de la intención de mantener las edificaciones en el tiempo, ya que los terrenos se ven marcados por regulaciones económicas del mercado, esto se traduce en consecutivas demoliciones de edificios, por lo que se generan grandes cantidades de *RCD*, de acuerdo a los datos entregados por el Ministerio de Planificación y Cooperación (*Mideplan*) y Comisión Nacional de Medio Ambiente *Conama*, en el año 2007 se generaron 5,0 *Mt*, que equivale entre un 70 a 75% de la cantidad de residuos sólidos del país [44].

La reutilización de los residuos de construcción y demolición se ha centrado en la obtención de áridos reciclados, debido a la escasez de áridos naturales y al creciente aumento de la demanda global de este material, el cual estima un aumento anual del 5,2% hasta el 2015, llegando a una demanda de 48,3 *Gt* [45]. La producción y uso del árido reciclado se encuentra normado en muchos países, al igual que el árido natural, debe ser sometido a ensayos de: granulometría, densidad, absorción, coeficiente de los Ángeles, contenido de cloruros, sulfatos, materia orgánica, entre otras [46]. Este material es utilizado en la construcción de carreteras (capas de sub-base y base sin ligar, capas ligadas hidráulicamente, pavimento superficial bituminoso) y en morteros de cemento y hormigón [42].

Cuando los *RCD* son machacados, una cierta cantidad de pasta de mortero se mantiene unida a las partículas de agregado. Este mortero adherido es la causa principal de la baja calidad de los áridos reciclados comparados con los agregados naturales [47]. Es por esta razón que no se les considera para ejecutar elementos estructurales de gran importancia ya que tiene una mayor absorción y hace que el hormigón sea más permeable, generando la penetración de agentes agresivos, y provocando la corrosión de las armaduras de refuerzo. Es por esto que se limita el tamaño de árido reciclado mayor a 4 *mm*, lo cual garantiza las propiedades mínimas del hormigón estructural [46], ya que la presencia de fracciones finas de áridos ha reportado la disminución de la resistencia a compresión [16].

A partir de lo anterior es que en este trabajo se propone estudiar la posible valorización de esa fracción fina de los *RCDs* mediante su uso en conglomerantes de activación

alcalina. Para ello, se simulan fracciones finas de cemento hidratado y carbonatado, utilizando diferentes tipos de cemento (*CEM I 52,5R*, *CEM III/A*, *CEM IV/A* y *CAC*), el cual simula un residuo fino de demolición como materia prima para la fabricación de un geopolímero. Con esto se conseguirá, por una parte, poder cerrar el ciclo de vida del material "hormigón" al reutilizar la fracción fina del *RCD* y, por otra parte, fabricar un nuevo conglomerante cuya principal característica es presentar menores emisiones de CO_2 .

Para poder realizar este objetivo, se presentan las siguientes hipótesis de partida: en primer lugar, conocemos que el hormigón se puede reciclar, haciendo que parte del árido se recupere para fabricación de un nuevo hormigón. En este proceso, una parte significativa del hormigón a reciclar, básicamente la fracción mortero/pasta, se descarta debido a la elevada porosidad. En segundo lugar, sabemos que esa fracción descartable, contiene, además de árido fino, los productos de hidratación del *OPC* y en su caso, productos generados por una carbonatación. Es por ello que contaremos con una material rico en portlandita (*CH*), silicatos cálcicos hidratados (*C-S-H*) [48], aluminatos cálcicos hidratados (*A-C-H*), aluminosilicatos cálcicos hidratados (*C-A-S-H*), etringita (*Et*) y cantidades variables de carbonatos con distintos tipos de cristalización, (fundamentalmente calcita). Estos productos de hidratación, en esas condiciones, tienen una reactividad muy limitada desde el punto de vista hidráulico o puzolánico. En tercer lugar, sabemos que todos esos productos de hidratación (*C-S-H*, *A-C-H*, *C-A-S-H*, *CH*) son de carácter básico y podrían sufrir reacciones con ácidos. Y el CO_2 es una sustancia ácida que tiene gran capacidad de combinación con calcio (para generar carbonato cálcico), de modo que una reacción ácido-base de ese tipo liberaría a la sílice y a la alúmina procedentes de los productos de hidratación del cemento. Por último, se considera que es muy probable que esa sílice y esa alúmina sean reactivas ya que tendrán carácter amorfo, y que por tanto podrán ser utilizadas en sistemas geopoliméricos.

En la parte experimental de esta tesis doctoral, se desarrolló en primer lugar, el proceso de transformación de los distintos cementos previamente hidratados durante un mínimo de 28 días, a partir de la inyección forzada de CO_2 para carbonatar los materiales; de ahí se han obtenido cuatro tipos diferentes de precursores para procesos de activación alcalina, los cuales se denominan *CHC Magallanes* (a partir de *CEM I 52,5R*), *Mag3* (*CEM III/A*), *Mag4* (*CEM IV/A*) y *CAC Atacama* (con cemento de aluminato de calcio - *CAC*). Dichos materiales carbonatados fueron, caracterizados física, química y mineralógicamente así como su posible reactividad puzolánica. Por último, se determinó su comportamiento como precursor en conglomerante activado alcalinamente, desde el punto de vista microestructural en pastas y desde el punto de vista mecánico en morteros. Además, se trabajó con una fracción fina de *RCD* procedentes de una planta de reciclaje, para comparar su comportamiento con los materiales producidos en el laboratorio.

1.2. Estructura de la tesis.

El contenido de esta tesis cuenta de trece capítulos:

- El **capítulo 1** presenta la descripción de la relevancia del tema y de la estructura interna de la tesis.
- El **capítulo 2** se expone de forma clara y concisa el objetivo general y los objetivos específicos de la *Tesis Doctoral*.
- El **capítulo 3** resume el estado del arte de los principales aspectos vinculados a la investigación, el contexto medio ambiental donde se encuentra el cemento Portland (*OPC*) y los residuos de construcción y demolición (*RCD*); también se recopiló la bibliografía sobre los sistemas de activación alcalina y de los tipos de conglomerantes activados alcalinamente, sus procesos, propiedades y aplicaciones.
- El **capítulo 4** aborda la metodología experimental empleada durante el desarrollo de la *Tesis*; describe en forma general los materiales, equipos y los procedimientos de ensayo empleados durante el trabajo de investigación.
- El **capítulo 5** describe los procedimientos para obtener el material *CHC Magallanes* a partir de la hidratación y carbonatación del cemento tipo *CEM I 52,5R*. Se analizaron los resultados obtenidos en la caracterización física y química del *CHC Magallanes*. Para ello han sido utilizadas diferentes técnicas instrumentales, tales como: *FRX*, *ADL*, *SEM* y *DRX*. Además se determina su posible actividad puzolánica mediante la técnica de medición de pH y conductividad eléctrica de la suspensión cal/*CHC Magallanes*. Y por último, se determinó su comportamiento como conglomerante activado alcalinamente.
- El **capítulo 6** describe el comportamiento del conglomerante *CHC Magallanes* con la sustitución de otros materiales como yeso, escoria de alto horno (*CHC/Esc*), cemento de aluminato cálcico (*CAC*) (*CHC/CAC*) y otros, activados alcalinamente. Se determinaron sus características físico - químicas mediante el análisis por *FRX*, *ADL*, *SEM* y *DRX* y también se determinó el comportamiento mecánico en probetas de activación alcalina de estas mezclas de materiales y mediante la fabricación de pastas de activación alcalina para su estudio microestructural.
- El **capítulo 7** describe el procedimiento para obtener el material *Mag3* a partir de la hidratación y carbonatación del cemento tipo *CEM III/A* el cual está compuesto por 35 % de cemento tipo *CEM I 52,5R* y 65 % de escoria de alto horno. Los resultados obtenidos en la caracterización física y química del *Mag3*, se realizaron por medio de las siguientes técnicas instrumentales: *FRX*, *ADL*, *SEM* y *DRX*. Además, se determinó su posible actividad puzolánica mediante la

técnica de medición de pH y conductividad eléctrica de la suspensión cal/*Mag3*. Y por último, se determinó su comportamiento como conglomerante activado alcalinamente, mediante la fabricación de morteros ensayados a la resistencia a compresión y mediante la fabricación de pastas de activación alcalina para su estudio microestructural.

- El **capítulo 8** describe el procedimiento para obtener el material *Mag4* a partir de la hidratación y carbonatación del cemento tipo *CEM IV/A* el cual está compuesto por un 65 % de cemento tipo *CEM I 52,5R* y un 35 % de ceniza volante (*FA*). La caracterización física y química del *Mag4*, se realizó por medio de las siguientes técnicas instrumentales: *FRX*, *ADL*, *SEM* y *DRX*. Además se determinó su posible actividad puzolánica mediante la técnica de medición de pH y conductividad eléctrica de la suspensión cal/*Mag4*. Y por último se determinó su comportamiento como conglomerante activado alcalinamente, mediante la fabricación de morteros ensayados a la resistencia a compresión y mediante la fabricación de pastas de activación alcalina para su estudio microestructural .
- El **capítulo 9** describe el procedimiento para obtener el material *CAC Atacama* a partir de la hidratación y carbonatación del cemento de aluminato cálcico *CAC*. Al igual que los materiales anteriores el *CAC Atacama* se caracterizó física y química, por medio de las técnicas instrumentales, tales como: *FRX*, *ADL*, *SEM* y *DRX*. Además, se determinó su posible actividad puzolánica mediante la técnica de medición de pH y conductividad eléctrica de la suspensión cal/*Mag4*. Y por último se determinó su comportamiento como conglomerante activado alcalinamente, mediante la fabricación de morteros ensayados a la resistencia a compresión y mediante la fabricación de pastas de activación alcalina para su estudio microestructural.
- El **capítulo 10** presenta los estudios realizados al residuo real de construcción y demolición (*RCD*): su caracterización y el estudio de su posible reactividad puzolánica mediante la técnica de la medida del pH y conductividad en disolución de cal y su comportamiento mecánico en morteros de activación alcalina. Además se estudió su comportamiento mecánico en mezclas *RCD*/escorias de alto horno, para mejorar su capacidad resistente.
- El **capítulo 11** estudia las emisiones de CO_2 producidas por la fabricación de los nuevos conglomerantes a partir de desechos de las fracciones de cemento hidratado carbonatado fabricadas (*CHC Magallanes*, *Mag3*, *Mag4* y *CAC Atacama*) para compararlas con las emisiones de CO_2 en conglomerantes a partir de cemento Portland.
- El **capítulo 12** analizó el comportamiento de algunos de los tipos de morteros fabricados en esta tesis frente a ambientes agresivos como ataque externo de sulfatos y ciclos hielo-deshielo.

- Por último, el **capítulo 13** expone las principales conclusiones obtenidas en el trabajo de investigación y se plantea una serie de propuestas para futuras líneas de investigación.

Capítulo 2

Objetivos

2.1. Objetivo General

Reutilizar la fracción fina del hormigón procedente de los residuos de construcción y demolición en la fabricación de nuevos conglomerantes de activación alcalina (geopoliméricos).

2.2. Objetivo Específico.

- Caracterizar procesos de hidratación y carbonatación de distintos tipos de cementos para poder usarlos en la preparación de geopolímeros.
- Estudiar las dosificaciones más adecuadas del proceso de activación alcalina con este residuo generado, como es la relación agua/conglomerante, los tipos y porcentajes de disoluciones activadoras, y el tiempo y temperatura de curado.
- Estudiar la influencia del carbonato cálcico presente en este residuo en el proceso de geopolimerización.
- Cuantificar las emisiones o fijaciones de CO_2 relacionadas con el uso de estos residuos carbonatados en la fabricación de conglomerantes activados alcalinamente.
- Analizar sistemas basados en cemento hidratado carbonatado (*CHC*) con otras adiciones como escoria de alto horno, cemento de aluminato de calcio y yeso.

- Estudiar los aspectos referidos a la durabilidad de los distintos conglomerantes fabricados por activación alcalina de cementos hidratados carbonatados.
- Caracterizar materiales provenientes de plantas de residuos de construcción y demolición (*RCD*) para poder determinar sus capacidades de reactividad geopolimérica y fabricar, con las fracciones más finas, conglomerantes de activación alcalina.

Capítulo 3

Estado del arte.

3.1. Contexto histórico.

El cemento es un conglomerante hidráulico, es decir, un material inorgánico finamente molido que, cuando es amasado con agua, forma una pasta que fragua y endurece debido a una serie de reacciones y procesos de hidratación y que, una vez endurecido, conserva su resistencia y estabilidad incluso bajo el agua [49]. El tipo de cemento más utilizado a nivel mundial es el cemento Portland (*OPC*) el cual resulta de la mezcla del clinker de cemento Portland con yeso [15]; además se pueden añadir adiciones minerales que pueden mejorar las propiedades o conferirle características especiales a sus hormigones y/o morteros [50].

La utilización de materias minerales reactivas no es reciente y se remonta desde la antigüedad. La primeras evidencias se remontan al año 3.000 a.C, en el norte de Chile, donde utilizaron algas calcinadas (huïro) mezcladas con cal produciendo morteros [51]. En Egipto, en año 2.560 a.C. se realizaron morteros de yeso en bruto, arena y agua que servía para unir los bloques de piedra de las pirámides Gizeh y Keops, entre otras. En el año 500 a.C., los griegos mezclaron caliza calcinada (cal viva) y agua con arenas, siendo esta mezcla utilizada para recubrir y unir piedra y ladrillo no cocido, siendo el origen del primer mortero [50], [52].

Los romanos fueron los primeros en usar los morteros hidráulicos de forma consciente, ya que introdujeron mejoras al agregarle a la cal puzolanas naturales. El auge de las construcciones romanas llegó en el siglo I d.C con la construcción del Panteón y el Anfiteatro Flavio (Coliseo romano), monumentos que a pesar de los años pasados presentan buen estado de conservación [51].

Algunos investigadores como Joseph Davidovits establece que los morteros de los monumentos romanos y egipcios presentan una estructura del tipo zeolitas (aluminosilicatos alcalinos), además de geles de silicato de calcio hidratado formados por la reacción entre la cal y la ceniza volcánica, atribuyendo que la resistencia de estos conglomerantes se debe a las zeolitas [53] - [54].

Después de la caída del Imperio Romano el uso de morteros y hormigones hidráulicos decayó por ser de menor calidad, lo que hizo que en la Edad Media y Renacimiento fuera poco empleado. En 1756, John Smeaton, se encargó de reconstruir el faro de Eddystone, usando para ello una mezcla de cal apagada que procedía de una caliza arcillosa, arena y escoria de hierro triturada, que hoy se conoce como “cal hidráulica”. En 1818, Louis-Joseph Vicat, determinó la importancia de las proporciones de arcilla que debía tener la mezcla para endurecer [51].

En 1824, Joseph Aspdin, “descubrió” el cemento Portland, calcinando en un horno una mezcla de tres partes de piedra caliza por una de arcilla. Este material presentaba características importantes como: rápido fraguado, elevada resistencia mecánica, durabilidad aceptable, etc.; y en 1828, se asocia con William Beverly para montar una fábrica en Wakefield. A partir de este hecho el uso de cemento Portland se hizo común, dejando de lado las mezclas de cal/adición. En la década de 1950 se retoma el uso de adiciones al cemento Portland, con el fin de mejorar sus propiedades físico-mecánicas y de durabilidad utilizando subproductos del sector agrícola y/o industrial [55] - [56], como la escoria de alto horno, la ceniza volante, humo de sílice y ceniza de cascara de arroz, entre otras.

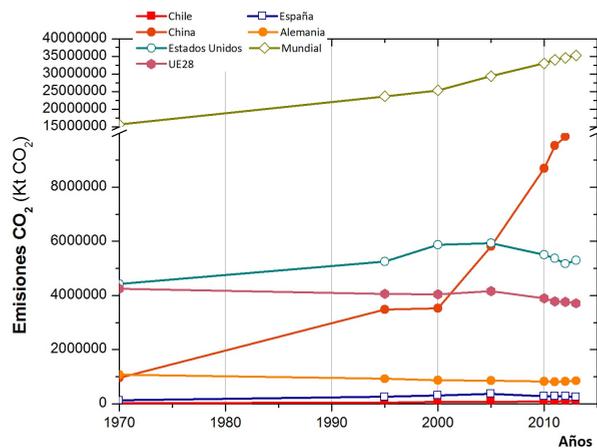
3.2. Contexto medio ambiental.

El cambio climático es un tema que preocupa a la comunidad científica, a los grupos sociales, empresariales y organizaciones e instituciones políticas. Este problema está asociado al aumento de la temperatura global del planeta; así, en el año 1992 dentro del marco de la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo, realizada en Río de Janeiro, se aprobó con la presencia de 172 estados, la Convención sobre el Cambio Climático, que expresa la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero [57] y en la XV Conferencia sobre cambio climático de la ONU (CMNUCC), 192 países acordaron controlar el calentamiento global por debajo de los 2 °C [58].

Para ello se estableció como eje estratégico la mitigación, la cual consiste en disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), entre los que se encuentra el dióxido de carbono (CO_2) y otros gases como óxidos nitrosos (NO_x), metano (CH_4), hidrofluorocarbonos (HFC) y hexafluoruro de azufre (SF_6), los cuales son consecuencia de la combustión de los derivados del petróleo y de la reducción de la masa forestal [8]. Dentro de los gases de efecto invernadero, el CO_2 es el gas más impor-

tante y abundante, y en el año 2011 en el contexto mundial se estimó una emisión de alrededor de 34,8 Gtn/año de CO_2 [9].

Los países o zonas que mas contribuyeron a las emisiones de CO_2 en el año 2013 fueron: China (29%), Estados Unidos (15%), la Unión Europea (UE28) (11%), India (6%), la Federación Rusa (5%) y Japón (4%) [59]. En la Figura 3.1 se observa que las emisiones de China en los últimos años ha disminuido, para le periodo 2012 - 2013 sólo presenta un incremento del 4,2%, mientras que la UE desciende en un 1,4%; esto fenómeno también ocurre en España disminuyendo un 12%; en cambio en Chile la emisiones suben en un 4% [60].



Fuente: EDGAR 4.2FT2010 (JRC/PBL 2012); World Bank 2014; IMF 2014; BP 2014; NBS China 2014; USGS 2014; WSA 2014; NOAA 2012

Figura 3.1: Emisiones globales de CO_2 por el uso de combustibles fósiles y la producción de cemento, 1970 - 2013.

3.2.1. Industria del cemento.

El material de mayor uso en la industria de la construcción es el hormigón, el cual es un material compuesto que se usa para edificios e infraestructuras en todo el mundo y para ello se utiliza principalmente el OPC [61]. La producción mundial de cemento para el año 2014, según las estadísticas del U.S. Geological Survey (USGS) llega a las 4.180 Mt y en el periodo de tiempo entre 2010 - 2014 la producción se ha incrementado en un 21%. China es el mayor productor de cemento, llegando a 2.500 Mt lo que supone el 59,8% de la producción mundial. Según los datos proporcionados por la Agrupación de fabricantes de cemento en España (OFICEMEN), en el 2013 la producción de cemento llegó a 12.218.492 t [19] y según las estadísticas entregadas por el Instituto

del Cemento y del Hormigón de Chile (*ICH*) la producción de cemento, correspondiente sólo a las cementeras tradicionales cerró con una producción de 4.671.530 t, para el año 2013 [20].

La fabricación del cemento posee un gran costo energético, ya que su consumo abarca el combustible utilizado para la producción del clínker y la electricidad para la molienda de las materias primas y del cemento terminado. Por cada tonelada de cemento se consume entre 4 y 5 GJ por tonelada de cemento [62]. Este proceso contribuye a las emisiones mundiales de CO_2 en aproximadamente entre un 5 a 7% [21], [22], [63], [64]; esto datos se pueden incrementar si se tiene en cuenta el crecimiento económico de países emergentes como China e India. En resumen, en cuanto a las emisiones globales de CO_2 , se puede decir que de 1 t de *OPC*, se emite entre 0,8 - 1 t de CO_2 a la atmósfera [23], [47].

La industria del cemento junto con los grupos de investigadores están estudiando y aplicando mejoras en los procesos de obtención del *OPC* con el fin de disminuir las emisiones de CO_2 , entre las propuestas de mejoras ya implementadas encontramos:

- **Proceso de fabricación:** En esta etapa se puede mejorar el proceso de fabricación del *OPC* mediante el aumento de la eficiencia energética por la sustitución de equipos obsoletos por hornos mas eficientes, y también se puede cambiar el proceso de fabricación por ejemplo de pasar de húmedo a seco o semi-seco, esto puede reducir las emisiones de CO_2 entre un 8 - 28% [65]. En este punto también se debe considerar el uso de combustibles alternativos que reemplacen a los combustibles fósiles que actualmente se usan como el carbón, petróleo, gas natural y coque; y actualmente se están reemplazando por combustibles alternativos o secundarios, los cuales se clasifican en gaseosos (gases de vertedero, gases de pirólisis), líquidos (disolventes, aceites usados, grasas) y sólidos (corteza, papel, neumáticos, plásticos) [22], [66], lo que podría suponer una disminución de las emisiones de CO_2 entre un 6 - 16% [65].
- **Tecnología de captura y almacenamiento de CO_2 :** la captura de CO_2 consiste en producir un flujo concentrado a alta presión para ser fácilmente transportado a su lugar de almacenamiento. Según estudios de Andersen y Newell [67] la reducción de las emisiones de CO_2 podrían estar entre un 65 - 70%. Entre, los métodos de captura de CO_2 se encuentran el sistema de membranas, separación criogénica y absorción física. Estos sistemas, tienen como desventajas el costo de implementación relacionados con el rendimiento técnico, el crecimiento económico de la empresa y con el tipo de combustible a utilizar [68]. Otras formas de captura que se están utilizando son: captura de post - combustión (*PCC*), captura de oxígeno - gas (*OCC*) y captura de precombustión [23], [69].
- **Producción de cementos compuestos:** En la fabricación del *OPC*, el proceso de emisiones se puede mitigar al reducir la relación clínker/cemento, sustituyendo partes de clínker por adiciones como ceniza volante o escoria de alto horno [70].

También se puede reemplazar por piedra caliza, puzolanas naturales y humo de sílice, estando comprendida la reducción de las emisiones de CO_2 entre 7 - 22% [71], [72]. El uso de estos materiales está estandarizado para ser aplicados en Europa [49]; la norma incluye los componentes y requisitos de desempeño en términos de resistencia mecánica, y características físicas y químicas.

En España, la regulación del uso del cemento esta resguardada por la Comisión Permanente del Cemento, la cual ha elaborado la Instrucción para la recepción de cementos (RC-08), donde se recogen en términos generales “las nuevas normativas armonizadas en vigor así como la reglamentación existente relativa a aquellos cementos que no disponen de normas europeas armonizadas” [73].

El uso de estas adiciones minerales no solo tiene ventajas desde el punto de vista tecnológico y ecológico, también producen ventajas en el ámbito económico y social [74]. Con respecto a la ventaja **tecnológica** proporciona a los morteros y hormigones en algunos casos un aumento de la resistencia mecánica e incremento en la durabilidad frente a los ataque químicos, y en otros tipos pueden mejorar las propiedades reológicas y disminuir el calor de hidratación de los conglomerantes.

Las adiciones minerales provienen de otros sectores productivos, y pueden ser residuos, por lo tanto presentan una ventaja **ecológica**, ya que contribuye al ahorro de energía como materia prima, reduce las emisiones de CO_2 y evita el depósito de residuos en vertederos.

Desde el punto de vista **económico** el uso de adiciones muchas veces presenta valores de mercado menores al clínker de *OPC*, lo que permite una reducción en el precio final del cemento, sin alterar las propiedades finales del conglomerante; además, el uso de las adiciones ayuda **socialmente**, ya que genera una amplia gama de puestos de trabajo tanto en la producción como en la distribución del material [74]. En la Figura 3.2 se presenta la evolución del uso de las adiciones minerales en el proceso de fabricación del cemento en el periodo de tiempo entre 1973 - 2007: el porcentaje total de los últimos 30 años ha permanecido constante llegando al 20%. Se observa en el caso de la escoria de alto horno una disminución en el tiempo, mientras que lo contrario se aprecia con el uso de la piedra caliza [22], [75].

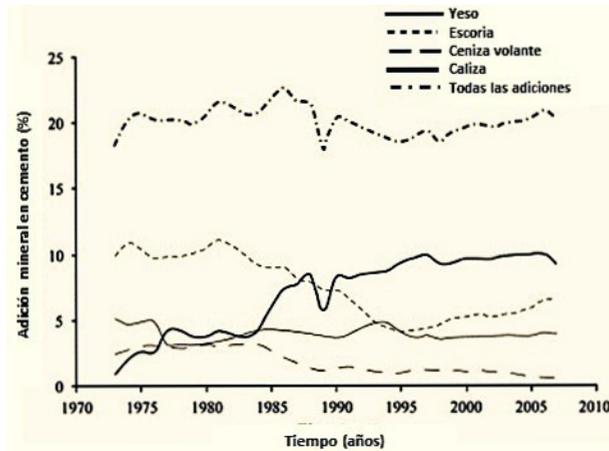


Figura 3.2: Evolución de la sustitución del clínker desde 1973 hasta 2007. [76]

- Conglomerantes no basados en clínker de cemento Portland:** Otra forma de contribuir con la disminución de las emisiones de CO_2 es la reutilización de los residuos provenientes de la industria y de la agricultura; y usando dichos residuos para la fabricación de otros tipos de cementos distintos al cemento Portland. Entre las alternativas estudiadas está el desarrollo de los cementos belíticos de cenizas volantes (CBCV). En este tipo de cemento la ceniza volante actúa como materia prima secundaria, gracias al alto contenido de CaO , e implica la reducción de las emisiones de CO_2 en comparación con el clínker del OPC, además disminuye el consumo de energía en el proceso de fabricación [77], [78]. Las principales propiedades son las siguientes: lenta velocidad de hidratación, lo que evita los problemas de retracción; poca formación de portlandita, por lo que se asegura una excelente durabilidad en aquellos ambientes agresivos y bajo pH de la fase acuosa; estos cementos tienen como principales aplicaciones la construcción de presas y almacenamiento de residuos radiactivos [79].

También cabe destacar los cementos de sulfoaluminato de calcio (CSAC) [80], que reducen las emisiones de CO_2 aproximadamente un 35 %, en comparación con OPC [81]. En China, este tipo de cemento se ha desarrollado y utilizado a escala industrial desde la década de 1970. Las principales materias primas son la piedra caliza, bauxita (o una arcilla de alúmina) y yeso. Las propiedades más destacables de los cementos CSAC son: el desarrollo muy rápido de resistencias mecánicas (incluso a bajas temperaturas), buena resistencia a las heladas durante la hidratación y buena resistencia a la degradación y durabilidad frente a aguas agresivas [82].

Otros tipos de conglomerantes sin cemento Portland son los cementos de activación alcalina, cuyo rendimiento es comparable al cemento tradicional y tienen una amplia gama de aplicaciones [24]. Su estudio será objeto de un apartado especial en el estado del arte en esta tesis por su especial relevancia.

3.2.2. Residuos de construcción y demolición (RCD).

Los residuos de construcción y demolición, *RCD* por sus siglas, pueden definirse como desechos de suelo, de materiales y otros generados por cualquier clase de actividades de la construcción, incluyendo el desarrollo, rehabilitación y remodelación de proyectos de construcción. Este tipo de materiales pueden incluir:

- Residuos que surgen de las actividades de construcción, remodelación y demolición [83].
- Materiales excedentes derivados de excavaciones, construcciones civiles y edificios, trabajos en vías, actividades de remodelación y demolición [84].
- Materiales de desecho generados por la construcción, renovación y demolición de edificios, de las obras públicas y de los desarrollos urbanos [85].
- En Chile, se define los Residuos de la Construcción (*RESCON*) como todos aquellos sólidos generados en faenas tales como la construcción, reconstrucción, reparación, alteración, ampliación y demolición de edificios y obras de urbanización de cualquier naturaleza, sean urbanas o rurales [86].

En la Figura 3.3 se representa la estimación de los residuos totales generados por la *UE-28*, durante el año 2012; donde establece que el 33 % corresponde a los residuos provenientes de las actividades de la construcción y demolición [41]. Es por esto que el *RCD* se han convertido en un residuo prioritario en la Unión Europea (*U.E.*), debido a los grandes volúmenes producidos [87]. En EE.UU. en el año 2012 se estimó aproximadamente un total de 480 Mt de *RCD* de los cuales se proyectó que el 70 % sería reutilizado [88]; en Japón ocupan aproximadamente el 65 % y más del 50 % en Reino Unido [89]. Esto ha provocado que la disposición final de estos materiales sea difícil y costosa.

En el caso de España se estima que se producen 2 kg de residuos de construcción y demolición por habitante y por día [90], siendo el quinto país de la Unión Europea en la producción de residuos, de los cuales sólo se recicla un 17 % [89].

Para solucionar este problema, la administración española promueve comportamientos ecológicos respecto a la gestión de residuos de construcción y demolición (producción y posterior manejo y utilización de los mismos) a través de la redacción de normas que regulen el tema.

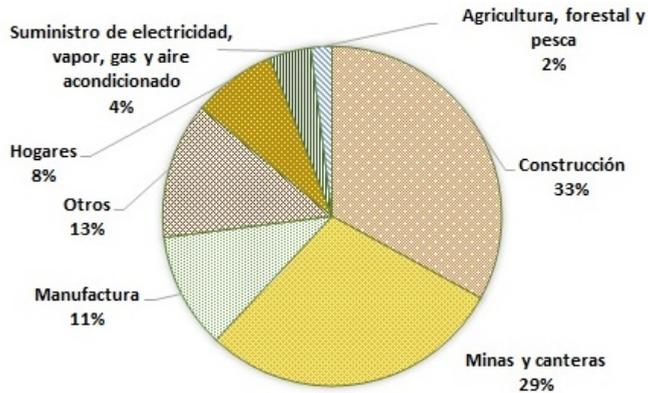


Figura 3.3: Distribución porcentual de la generación de residuos, UE-28, 2012.

Este es el caso de la Directiva *2006/12/CE* relativa a los residuos, del Ministerio de Medio Ambiente de España (*MMA*), donde se aprueba el primer Plan Nacional Integral de Residuos (*PNIR*) 2008 a 2015. Hoy, en día, está vigente el *PNIR* 2014 - 2020 . Este programa se configura en torno a cuatro líneas estratégicas destinadas a incidir en los elementos clave de la prevención de residuos [91]:

- reducción de la cantidad de residuos,.
- reutilización y alargamiento de la vida útil de los productos,
- reducción del contenido de sustancias nocivas en materiales y productos, y
- reducción de los impactos adversos sobre la salud humana y el medio ambiente, de los residuos generados.

El destino final más habitual y sencillo de estos residuos consiste en la disposición final en vertederos sin tratamiento previo, debido al bajo coste que supone, en comparación con el coste de transportarlos y tratarlos para obtener productos que no son competitivos [92]. La Figura 3.4 se muestra un esquema sobre el impacto ambiental del más bajo al más alto nivel de seis tipos de disposición final de *RCD*.

Dejando de lado el tema ambiental y haciendo un enfoque meramente económico, el reciclaje de *RCD* solo será atractivo cuando el producto obtenido a partir del reciclado sea competitivo con los recursos naturales en relación a su calidad y coste. Los materiales reciclados normalmente serán competitivos en aquellos lugares no solo donde haya escasez de materia prima, sino también en lugares con depósitos [94].

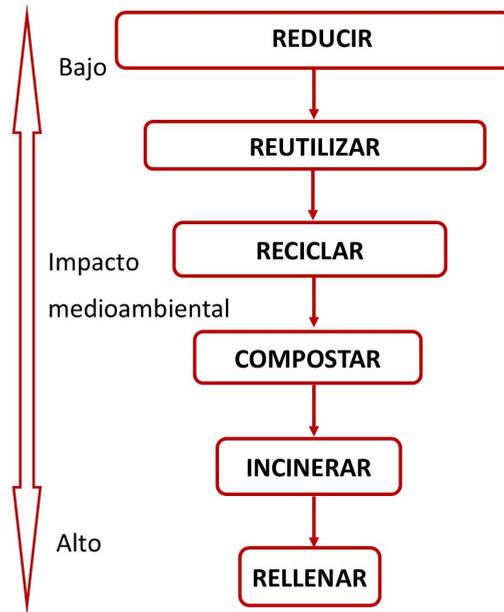


Figura 3.4: Impacto ambiental según el tipo de disposición de los RCD [93].

Sin embargo, depositar los RCD sin ningún tratamiento es una solución que no es sostenible, debido a que produce alteraciones al paisaje, contaminación del suelo y aguas circundantes y tampoco es una solución ventajosa económicamente porque se pierde el valor potencial remanente que dicho material pudiera tener, el cual pudiera ser valorizado en aplicaciones adicionales.

El tratamiento sostenible de estos residuos supone una gestión responsable que debe ser ejecutada por una planta de tratamiento, cuyo funcionamiento, según Morán del Pozo et al. [90], sigue el siguiente procedimiento:

- Inspección visual de la mezcla, posterior pesado y determinación de la densidad estimada para establecer el posterior tratamiento del residuo.
- Una vez que el residuo es aceptado, pasa a la zona de descarga para la segregación por medios manuales o mecánicos de los distintos componentes.
- Introducción en la línea de tratamiento y triaje compuesta por machacadora de mandíbulas, sistemas de cribado, trómeles, separadores y zona de acopio final. El material resultante pasa por un molino de impactos y un sistema de tamizado para obtener áridos de diferentes granulometrías a los cuales se les denomina áridos reciclados.

El tratamiento de *RCD* en las plantas de gestión tiene la siguiente los siguiente objetivos [89]:

- separación de fracciones de residuos mixtos, por ejemplo, extracción de madera, plástico y acero de los agregados, para permitir la reutilización, reciclado y eliminación segura;
- trituración, molienda y clasificación de los tamaños de grano y productos comercializables;
- eliminación de los productos contaminantes como el asbesto, yeso, metales pesados y alquitrán

Las plantas de tratamiento de *RCD* se pueden clasificar según el grado de admisión, las condiciones de entrada de los *RCD*, es decir referidos a la cantidad de impurezas orgánicas (plástico, papel, madera, textiles) e inorgánicas (vidrio, yeso, asfalto) que pueden presentarse en los residuos originales [95]:

- **Categoría 1.** Plantas que aceptan *RCD* muy variado (*VM*): aceptan *RCD* de naturaleza orgánica (papel, madera, textil, etc.) e inorgánica (vidrio, yeso, asfalto), independientemente de la proporción.
- **Categoría 2.** Plantas que aceptan *RCD* variado pero que predomina una fracción pétreo (*M*). Aceptan: *RCD* con mayor fracción pétreo (hormigón, cerámica y piedra natural), aunque permite niveles de impurezas superiores al 10 %.
- **Categoría 3.** Plantas que sólo aceptan *RCD* seleccionados (*S*). Aceptan residuos compuestos fundamentalmente por escombros de naturaleza pétreo (hormigón, piedras naturales y/o materiales cerámicos), con niveles de impurezas inferiores al 10 %.

Por otra parte, la Guía Española de Áridos Reciclados Procedentes de Residuos de Construcción y Demolición (*RCD*) (proyecto *GEAR*) establece que una planta de tratamiento de residuos se compone de todas o algunas de las etapas que se presentan en el esquema de la Tabla 3.1; lo que se persigue con estas etapas es garantizar la calidad, composición y trazabilidad del producto reciclado.

Las plantas de gestión de residuos se pueden además clasificar según la tecnología que emplean y según su capacidad de desplazamiento. Respecto a su capacidad de desplazamiento se clasifican en móviles, que son aquellas se trasladan directamente a la obra para realizar el proceso (12 %), semi-móviles que son aquellas que se llevan a la obra o también operan en un emplazamiento fijo (39 %) y las plantas fijas, que se encuentran en un emplazamiento permanente y proporcionan la mayor gama de capacidad (49 %) [96].

Las plantas de tratamiento *RCD* se clasifican de acuerdo a la tecnología en plantas de primera, segunda y tercera generación. Las plantas de primera generación tiene un

Tabla 3.1: Esquema general de procesos de una planta de reciclaje.

Etapa	Tipo de proceso	Proceso
Control de admisión	Manual	Control organoléptico inicial (color, olor y textura)
	Manual y/o informático	Documentación de origen
	Manual	Identificación de contaminaciones
	Manual y/o informático	Pesaje
Pre tratamiento (separación de entrada)	Manual	Definición de acopios específicos por material de entrada
	Manual	Separación manual en acopio
Precibado	Mecánico	Separación mecánica en acopio (uso de martillos, palas y retroexcavadoras)
	Mecánico	Alimentador precibador Trómel
Clasificación y limpieza	Manual	Cabina de triaje Trómel
	Mecánico	Electroimanes
		Lavadoras Sopladores Ciclón
Trituración primaria o secundaria	Mecánico	Mandíbula Impacto Conos
Cribado	Mecánico	Cintas y criba

nivel tecnológico más simple, carecen de mecanismos de eliminación de contaminantes a excepción del acero y otros elementos metálicos. La plantas de segunda generación cuentan con mecanismos mecánicos o manuales de eliminación de contaminantes previos al machaqueo, elementos de limpieza y clasificación por vía seca o húmeda. Por último las de tercera generación con mayor tecnología, están dirigidas a la reutilización prácticamente integral de los materiales secundarios [46].

Por todo esto, se puede concluir que la composición de los *RCD* es muy heterogénea, estando formados, en su mayor parte, por mezclas de áridos, hormigones, piedra, materiales cerámicos, gravas y arenas y, en menor medida, por maderas, metales, vidrio, papel, plásticos y otros elementos. La Federación Española de *RCD* (*FERCD*) ha realizado el informe sobre producción y gestión de los *RCD* por el periodo 2009 - 2013, indicando una producción media anual de 15,89 Mt, con un ratio de producción de 0,34 t/hab/año. En la Tabla 3.2 se detalla la producción de *RCD* controlado

en toneladas y la producción de *RCD* incontrolado que será la diferencia entre la producción de *RCD* según superficie construida y la producción oficial de *RCD* [43].

Tabla 3.2: Producción de *RCD* controlados en toneladas, periodo 2009 - 2013.

Producción	Años				
	2009	2010	2011	2012	2013
Total (T)	20.375.965	18.956.026	15.223.594	12.085.306	12.818.181
Planta de reciclaje <i>RCD</i> (1)	6.247.981	6.897.405	3.448.170	3.659.782	870.761
Residuos otros gestores (2)	0	0	0	91.488	116.744
Vertedero (incluido rechazo) (3)	1.496.585	1.988.904	1.242.908	2.016.411	282.084
No especificado [T-1-2-3]	12.631.399	10.069.717	10.532.515	6.317.625	11.548.592
Incontrolada <i>RCD</i>	25.329.970	18.860.150	14.206.109	9.373.265	7.367.528

En la Figura 3.5 se establece la distribución porcentual correspondiente a la composición de los *RCD* producidos en las plantas de reciclaje en España para el año 2013. Los productos que salen de la planta son los áridos reciclados los cuales llegan a un 26 %, relleno un 14 % y los metales, madera y plásticos representan un 10 %, existe una fracción de material reciclado que no especifica sus características y que llega a un 37 %; además existe un porcentaje de material de rechazo que va a vertedero y corresponde a un 13 %.

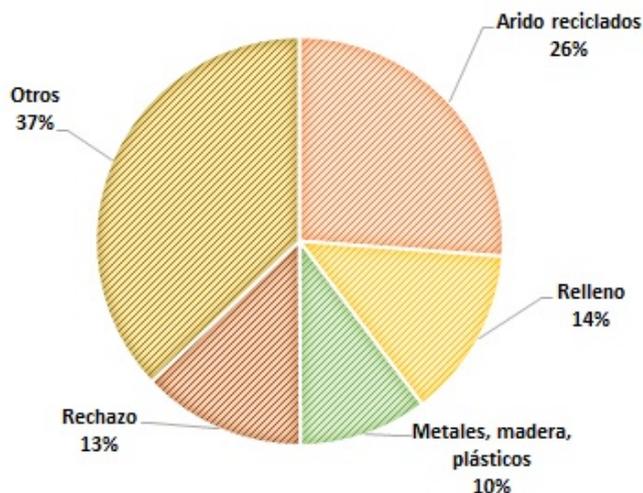


Figura 3.5: Distribución porcentual de los *RCD* en planta, para el año 2013.

El *PNIR*, mediante estudios estadísticos, establece la composición típica de los residuos producidos en obras reales. En la Figura 3.6 se muestra la composición en peso de los *RCD* producidos en obras de construcción, donde la fracción pétreo (ladrillos, azulejos y otro cerámicos, piedra arena, grava y otros áridos) equivalen un 75 % y el resto equivale un 25 % (madera, vidrio, plástico, metales, asfalto, yeso, basura, papel y otros) [90].

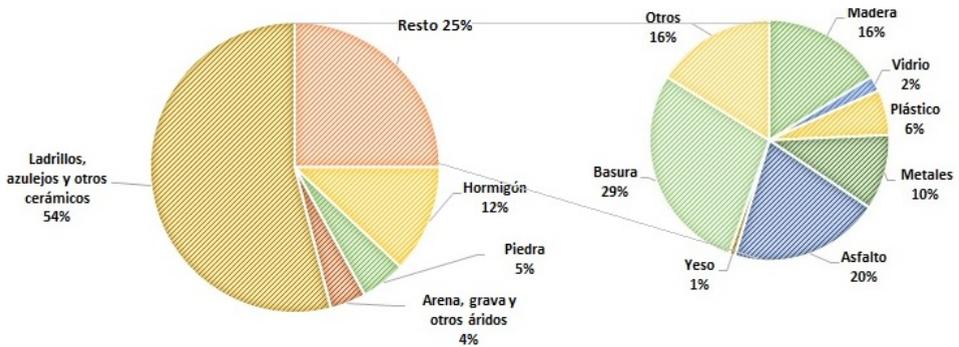


Figura 3.6: Composición en peso de los *RCD* producidos en obras de construcción, en España

En Chile la estimación de los residuos industriales se encuentra incompleta o gruesamente estimada; los residuos provenientes de la construcción equivale a un 56 % para el año 2009, llegando a 5,80 (Mt) [97]. En la Figura 3.7 se representa la distribución porcentual de la composición de los *RCD* [98].

Otra forma de caracterizar los *RCD* es por medio de su composición química. Para el caso de los escombros de hormigón depende de la composición del árido utilizado en su producción, puesto que más del 75 % del total del hormigón lo constituye el árido, siendo el resto los componentes de hidratación del cemento, silicatos y aluminatos cálcicos hidratados o hidróxidos o carbonatos cálcicos. Los escombros cuya composición es mayoritariamente cerámica son muy heterogéneos, dependiendo de sus componentes principales. En la Tabla 3.3 se distinguen las diversas composiciones químicas [99].

Los *RCD* son muy variados, uno de los más importantes por su cantidad y por el desarrollo en la investigación son los áridos reciclados, en especial los áridos de mayor tamaño ($>$ a los 4 mm de diámetro), además hay que considerar el tipo, calidad y nivel de trituración al que es sometido [46], ya que los áridos al ser machacados mantienen una cierta cantidad de mortero que se mantiene unida a las partículas de agregados. Este mortero adherido es la causa principal de la baja calidad de los áridos reciclados comparados con los agregados naturales [47], [100], [101], y por esta razón se restringe su uso en elementos de hormigón estructural.

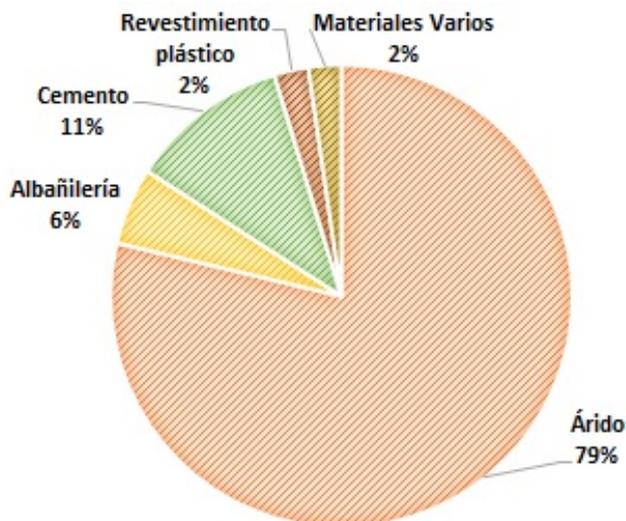


Figura 3.7: Composición de los residuos de la construcción, Chile (CONAMA, 1999).

Tabla 3.3: Composición química de los escombros de hormigón y cerámico, porcentaje.

Compuesto	Escombro silíceo (%)	Escombro calizo (%)	Escombros cerámicos (%)
SiO_2	45 - 60	4 - 5	40 - 50
Al_2O_3	15 - 20	1 - 2	6 - 8
Fe_2O_3	2 - 5	1 - 2	2 - 4
CaO	5 - 7	52 - 54	20 - 28
MgO	0,5 - 0,8	0,2 - 0,8	0 - 1

Estos áridos reciclados pueden ser empleados, entre otras obras, en bases y sub-bases de caminos y lotes de estacionamientos, en hormigones de bajas exigencias, en bloques de hormigón, rellenos no estructurales, cubiertas de botaderos municipales, etc. [102].

El instrumento normativo que rige la construcción del hormigón estructural en España es la Instrucción de Hormigón Estructural (EHE-08) [103]. En su Anejo 15 "Recomendaciones para la utilización de hormigones reciclados", limita la sustitución del árido grueso natural en un 20% de su peso por árido reciclado. Por otra parte, en esta misma Instrucción, en su Anejo 18 "Hormigones de uso no estructural", en el apartado 2.2., permite la sustitución en hasta el 100% para la producción de hormigón no estructural. De todas formas, diversos estudios han demostrado la viabilidad de la utilización del

árido reciclado como sustituto del árido natural en el hormigón, desde sustituciones de 0 a 100 % obteniendo buenos resultados [104]-[106].

3.3. Activación alcalina.

Para poder contribuir a la disminución de las emisiones de CO_2 , la reutilización y aprovechamiento de los residuos sólidos, provenientes de los distintos sectores de la industria, una de las vías a implementar y desarrollar, se centra en la activación alcalina o geopolímeros. Las investigaciones han revelado que estos materiales son capaces de alcanzar altas resistencias [21], [39], [107], [108], en algunos casos tienen más durabilidad (lixiviación, ciclos hielo-deshielo, ciclos humedad - sequedad, penetración de cloruros, carbonatación, entre otros) y más resistencia química (ataque por sulfatos, carbonatación, ataque por ácidos, reacción árido-álcali) que el *OPC* [109].

Los primeros estudios de la activación alcalina se remontan al año 1908 cuando Kühl patentó una combinación de escoria vítrea con un sulfato o carbonato alcalino [110] y en 1930 publica la investigación acerca del fraguado de las escorias con soluciones de hidróxido de potasio (*KOH*) [109]. En Bélgica, Purdon entre 1930 a 1950 desarrolló su investigación probando 30 diferentes escorias de alto horno, activadas con soluciones de *NaOH*. Esta mezcla producía un nuevo conglomerante que presentaba un rápido fraguado; además propuso un mecanismo de dos pasos para el proceso. El primer paso implica la liberación de sílice, alúmina e hidróxidos de calcio y en el segundo paso se produce la formación de hidratos de sílice y alúmina.

Glukhovsky, a partir del 1957 identifica una nuevas zeolitas del tipo de silicato de calcio hidratado ($C-S-H$) y de aluminosilicatos de calcio y sodio hidratado. De esta manera introdujo el nombre "soil cements" y también aplicó el término "cemento alcalino" que se desarrolló a partir de la activación alcalina de escoria de alto horno [53]. Dependiendo de la composición del material de partida, Glukhosvsky clasificó estos productos en dos grupos: $Me_2O - Me_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ y $Me_2O - MeO - Me_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ (siendo *Me* el metal alcalino correspondiente) [109], [111].

A partir de 1970, Davidovits, desarrolló sistemas de activación alcalina de materiales basados en caolín (*K*) y metacaolín (*MK*). La mezcla de este aluminosilicato sólido con una solución altamente alcalina constituida por hidróxidos y/o silicatos, producen los materiales conocidos como "geopolímeros" los cuales representan una amplia gama de materiales caracterizados por cadenas o redes de moléculas inorgánicas [112].

En 1981, Davidovits publicó los resultados obtenidos con mezclas de metacaolín (*MK*), piedra caliza y dolomita; desarrollando geopolímeros con alta resistencia temprana. En 1986 Krivenko publicó los resultados de investigación sobre los principios que rigen la física y las propiedades mecánicas de los hormigones preparados por la escorias activadas alcalinamente. Ese mismo autor, junto con los profesores D. Roy y C. Shi, publicó

el primer libro sobre activación alcalina en 2006. Otro avance se produjo en 1999, cuando A. Palomo publicó el primer artículo que abordaba la posibilidad de producir cementos tecnológicamente competitivos a partir de ceniza volante con un proceso altamente alcalino [109], [113]. En la Tabla 3.4 muestra el resumen bibliográfico del desarrollo histórico de los conglomerantes activados alcalinamente [114], [115].

Tabla 3.4: Desarrollo histórico de los conglomerantes activados alcalinamente.

Autor (año)	Importancia
Ferret (1939)	Uso de escorias en cemento
Purdon (1940)	Combinación de álcalis y escoria
Glukhosvky (1959)	Bases teóricas y desarrollo de los cementos alcalinos
Glukhosvky (1965)	Primera denominación "cementos alcalinos"
Davidovits (1979)	Término "geopolímero"
Malinowski (1979)	Caracterización de acueductos antiguos
Forss (1983)	F-cement (escoria-álcali-superplastificante)
Langton y Roy (1984)	Caracterización de materiales de edificios antiguos
Davidovits y Sawyer (1985)	Patente del cemento "Pyrament"
Krivenko (1986)	Tesis doctoral, $R_2O - RO - SiO_2 - H_2O$
Malolepsy y Petri (1986)	Activación de escorias melílicas sintéticas
Malek et al (1986)	Cementos de escorias con bajo nivel de residuos radiactivos
Davidovits (1987)	Comparación de hormigones modernos y antiguos
Deja y Malolepsy (1989)	Resistencia frente a cloruros
Kaushal et al (1989)	Residuos nucleares en mezclas alcalinas
Roy y Langton (1989)	Hormigones antiguos análogos
Majundar et al (1989)	$C_{12}A_7$ - activación de la escoria
Talling y Brandstetr (1989)	Activación de escorias
Wu et al (1990)	Activación de cemento de escoria
Roy et al (1991)	Rápido fraguado de los cementos activados alcalinamente
Roy y Silsbee (1992)	Cementos activados alcalinamente: visión general
Palomo y Glasser (1992)	CBC con metacaolín
Roy y Malek (1993)	"Cemento de escoria"
Glukhosvky (1994)	Hormigones antiguos, modernos y futuros
Krivenko (1994)	Cementos alcalinos
Wang y Scrivener (1995)	Microestructura de la escoria y de la activación alcalina
Shi (1996)	Resistencia, estructura del poro y permeabilidad de las escorias activadas alcalinamente
Fernández-Jiménez y Puertas (1997)	Estudios cinéticos de los cementos de escorias activadas alcalinamente
Katz (1998)	Microestructura de la ceniza volante activada alcalinamente
Davidovits (1999)	Química de los sistemas geopoliméricos, tecnología
Roy (1999)	Oportunidades y desafíos de los cementos activados alcalinamente

Tabla 3.4: Continuación de la tabla

Autor (año)	Importancia
Palomo (1999)	Ceniza volante activada alcalinamente - Un cemento para el futuro
Gong y Yang (2000)	Cemento de activación alcalina de lodo rojo - escoria
Puertas (2000)	Cemento de activación alcalina ceniza volantes/escoria
Bakharev (2001-2002)	Hormigón de escoria activado alcalinamente
Palomo y Palacios (2003)	Inmovilización de residuos peligrosos
Grutzeck (2004)	Formación de zeolitas
Sun (2006)	Tecnología "Sialite"
Duxson (2007)	Tecnología de los geolólimeros: Estado actual del arte
Hajimohammadi et al (2008)	One-part geopolymer
Provis y van Deventer (2009)	Geopolimeros: estructura, procesamiento, propiedades y aplicaciones industriales

Los cementos de activación alcalina son conglomerantes básicamente formados a partir de dos componentes: un material pulverulento de naturaleza silicoaluminosa de composición parcial o totalmente amorfa o vítrea (material precursor); y una fase acuosa fuertemente alcalina, comúnmente denominado activador alcalino, que puede ser el uso exclusivo o combinado de hidróxido sódico ($NaOH$), carbonato sódico (Na_2CO_3), silicato sódico (Na_2SiO_3), sulfato sódico (Na_2SO_4), o de otros activadores en base potasio [94], [116].

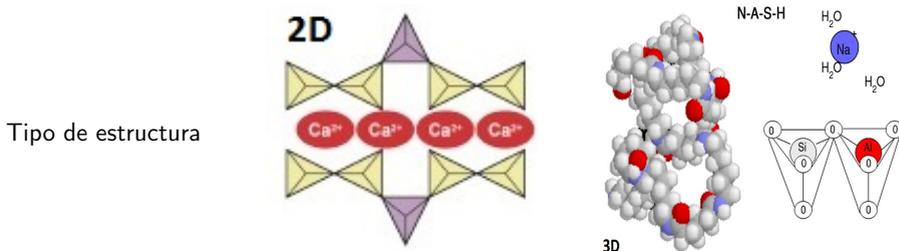
Los cementos de activación alcalina se basan según sus componentes cementicios ($CaO - SiO_2 - Al_2O_3$) y se pueden agrupar en 3 principales categorías: cementos moderadamente ricos en calcio, cementos de bajo calcio y cementos híbridos.

- **Modelo 1.** $(Na, K)_2O - CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$: se caracterizan por tener un alto contenido de calcio y sílice ($SiO_2 + CaO > 70\%$), un ejemplo del modelo es la escoria de alto horno que son activadas bajo condiciones alcalinas relativamente moderadas y el principal producto de reacción es el gel tipo $C - A - S - H$ similar al producido durante la hidratación OPC con un pequeño porcentaje de la aluminio (Al) en su estructura [115], [117]-[119].
- **Modelo 2.** $(Na, K)_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$, este modelo se caracteriza por contener fundamentalmente sílice y alúmina y muy bajas proporciones de calcio. En este, modelo se encuentran el metacaolín o la ceniza volante del tipo F. Para la activación de esta clase de materiales se requiere medios fuertemente alcalinos, y se obtienen como principal producto de reacción un aluminosilicato alcalino, gel de tipo $N - A - S - H$, además de algunas estructuras de tipo zeolítico [40], [109], [115], [120].

En la Tabla 3.5 se comparan los modelos 1 y 2 de los cementos de activación alcalina [109].

Tabla 3.5: Comparativa entre los 2 grupos de cementos de activación alcalina.

Característica	Material de partida	
	Silicoaluminatos ricos en CaO	Silicoaluminatos pobres en CaO
Sistema	$(Na, K)_2O - CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$	$(Na, K)_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$
Principal producto de reacción	Silicoaluminato cálcico hidratado Gel $C - A - S - H$	Silicoaluminato alcalino hidratado Gel $N - A - S - H$
Concentración de la disolución activadora	$NaOH < 3M$	$NaOH > 6M$
Temperatura de curado	Temperatura ambiente	Temperatura $> 65\text{ }^\circ\text{C}$



- **Modelo 3.** Este modelo es una combinación de los otros dos modelos. El producto de activación que se forma sería un nuevo conglomerante denominado cemento alcalino híbrido formado a partir de la activación alcalina de materiales con contenido en CaO , SiO_2 y $Al_2O_3 > 20\%$. Estos materiales se dividen en dos grupos [121], [122].

- *Grupo A:* Incluye materiales con bajo contenido de clínker de cemento Portland y una alta adición de adiciones minerales ($> 70\%$). Ejemplo: cemento + ceniza volante, cemento + escoria, cemento + escoria + ceniza volante [123], [124].
- *Grupo B:* estas mezclas no contienen cemento Portland y están compuestas por diferentes materiales silicoaluminosos como precursores. Ejemplo: escoria de alto horno + ceniza volante, escoria de fosfato + ceniza + escoria de alto horno o similar [25], [125].

Los productos de reacción resultantes de estos grupos son bastante complejos, una mezcla de geles cementantes, incluyendo geles $C-A-S-H$ (que contienen sodio) y gel $(N, C) A-S-H$ (con alta concentración de $N-A-S-H$) [109], [115], [126].

El mecanismo general de activación alcalina fue propuesto por Glukhovsky en 1950. El modelo divide el proceso de geopolimerización en tres etapas: destrucción/coagulación, coagulación/condensación y condensación/cristalización. A continuación se describe cada una de estas etapas:

- **Destrucción/ coagulación:** esta primera etapa del proceso de activación alcalina se caracteriza por la disolución y/o ruptura de los enlaces $Si-O-Si$, $Al-O-Al$ y $Al-O-Si$ de la materia prima de origen silicoaluminoso, provocado por el incremento del pH en el medio acuoso [127]; sugieren que se trata de una reacción química de hidratación, donde los iones hidroxilo hidrolizan la superficie de la fuente de silicoaluminato ($Al-Si$) y se disuelve una pequeña parte de Al y Si para formar sus respectivos monómeros.
- **Coagulación/condensación:** en esta segunda etapa los productos disgregados se acumulan, formando una estructura de coagulación en la que se producen los procesos de policondensación.
- **Condensación/cristalización:** en esta etapa se genera el producto final de reacción. De esta manera, las partículas condensadas, así como el material silicoaluminoso sin reaccionar, precipitan para formar el conglomerante activado alcalinamente [17].

A partir de este modelo, en el año 1994, Davidovits propuso un modelo para los conglomerantes formados a partir del metacaolín [17]. El investigador concluyó que la estructura geopolimérica está formada por una alternancia de átomos de Si y Al en los sitios tetraédricos pertenecientes a la estructura, y que el espacio formado entre estas estructuras es lo suficientemente grande para que los iones alcalinos (Na^+ o K^+) puedan alojarse, logrando así, el equilibrio de las cargas [128].

En la Figura 3.8 se muestra el modelo conceptual de la formación de geopolímeros y se desarrollan las etapas que pueden ocurrir de manera simultánea [40]:

- a) Disolución de las fases Si y Al de la fuente primaria por hidrólisis alcalina, generando especies activas de aluminosilicatos.
- b) La fase acuosa, estará constituida por silicatos solubles proveniente de la solución activante. Por lo tanto, la presencia de silicatos, aluminatos y silicoaluminatos forman una mezcla compleja, cuyas proporciones y equilibrio estequiométrico determinan la cinética de las reacciones de activación y propiedades finales del producto.

- c) Gelación de los aluminosilicatos polimerizados; el tiempo necesario para la obtención de la solución supersaturada de aluminosilicatos y posterior formación del gel varía considerablemente en función de la reactividad de las materias primas, condiciones de activación y tipo de concentración de la solución.
- d) Fraguado y endurecimiento a causa de la condensación de los geles, formando redes tridimensionales con estructura similar a las zeolitas y con un alto grado de amorficidad.
- e) Transformación al estado sólido de los geles de aluminosilicatos.

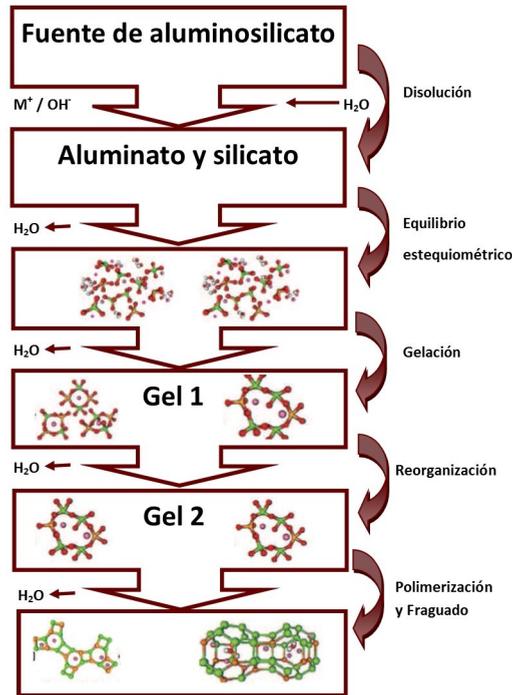


Figura 3.8: Modelo conceptual de la geopolimerización.

Por lo tanto, se puede afirmar que la formación de los conglomerantes activados alcalinamente depende de dos componentes principales: el activador alcalino y la materia prima de origen silicoaluminoso, los factores se muestran en la Tabla 3.6 [7]:

Tabla 3.6: Factores que determinan la geopolimerización.

Fuente aluminosilicato	<ol style="list-style-type: none"> 1. Composición química 2. Mineralogía 3. Microestructura 4. Distribución del tamaño de partícula
Activador alcalino	<ol style="list-style-type: none"> 1. Alcalinidad 2. Tipo y naturaleza 3. Relación $Si/cati\acute{o}n$ 4. Relación especies iónicas/cati\acute{o}n

Hoy en día se dispone de una gran variedad de materias primas de muy buena calidad para la producción de sistemas geopoliméricos, tanto como fuentes primarias como de activadores alcalinos. Los precursores de aluminosilicatos como la ceniza volante [129], [130], escoria de alto horno [30], [131], humo de sílice [132], [133] y FCC [134], [135], entre otros, han sido estudiados bajo los aspectos indicados en la Tabla 3.6.

3.4. Activadores alcalinos

Los activadores alcalinos son soluciones cáusticas o sales alcalinas que tienen la función de acelerar la solubilización de la materia prima, favorecer la formación de hidratos estables de baja solubilidad y promover la formación de una estructura estable [7]. Los activadores alcalinos se clasifican en seis grupos, donde M es un ion alcalino [53]:

- Álcalis: MOH
- Sales de ácidos débiles M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , MF
- Silicatos $M_2O \cdot nSiO_3$
- Aluminatos $M_2O \cdot nAl_2O_3$
- Aluminosilicatos $M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2 - 6)SiO_2$
- Sales de ácidos fuertes M_2SO_4

Al respecto, los activadores comúnmente usados son el *hidróxido de sodio* ($NaOH$) o potasio (KOH), *silicatos de sodio* y carbonatos (Na_2CO_3), los cuales son los más efectivos desde el punto de vista mecánico y de otras propiedades [118], [119], [136], [137]. Las funciones de las sustancias activadoras deben ser las siguientes: Acelerar la solubilización de la materia prima, favorecer la formación de hidratos estables de baja

solubilidad y favorecer la formación de una estructura compacta con estos hidratos formados. También es importante la presencia de los iones OH^- que catalizan la disolución del catión Si^{4+} y Al^{3+} induciendo la hidrólisis del $Si-O-Si$ y $Si-O-Al$, sino que también eleva los valores del pH al inicio de la activación (por encima de 12), para que exista una buena disolución de la materia prima y se puedan formar los compuestos hidratados estables [115], [119].

3.4.1. Efecto del tipo de ión alcalino

La elección del tipo de ión alcalino es un factor fundamental que afecta a todas las etapas del proceso de geopolimerización. Durante la etapa de síntesis el catión tiene un papel muy importante, ordenando las moléculas de agua y los silicatos solubles en el proceso de nucleación y formación de la estructura geopolimérica [138]. En esta etapa, el ión determina la estructura final y sirve como guía o modelo para direccionar y controlar la capacidad, tan rápido como sea posible, de la policondensación y crecimiento estructural [7].

La concentración del activador alcalino también es un factor a considerar, cuanto mayor es su concentración, mayor es la solubilidad de la materia prima, y en consecuencia, mayores son las resistencias mecánicas alcanzadas por el conglomerante. No obstante, Palomo et al. [113] reportan la existencia de una concentración óptima de activador, puesto que en uno de sus estudios para activar cenizas volantes la concentración de 12 M produjo materiales de mayores resistencias mecánicas que materiales activados con 18 M . La existencia de una concentración óptima también fue informada por Tashima [17] y Reig et al. [37] para aluminosilicato cálcico vítreo (VCAS) y residuos de ladrillo de arcilla roja (RCBW) respectivamente.

3.4.2. Efecto del contenido de silicatos solubles

El silicato sódico es el segundo agente más utilizado en la activación alcalina de escoria y aluminosilicatos (ceniza volantes y metacaolín). El mecanismo y cinética de las reacciones de geopolimerización se ve también afectado considerablemente, en función del contenido de silicatos solubles presentes en el activador alcalino, pueden modificar la composición del gel y la microestructura del material formado. Al mezclarse con escoria, el silicato soluble forma un gel que al reaccionar con el ion Ca^{2+} y da lugar a geles tipo $C-S-H/C-A-S-H$ e hidratos ricos en sílice y silicatos cálcicos, desarrollando de esta forma alta resistencia mecánica [115]. El tiempo de fraguado también se ve influido por la utilización de silicatos solubles. El contenido en Al_2O_3 es el que controla el fraguado de estos conglomerantes, y el aumento de la relación SiO_2/Al_2O_3 implica un incremento en el tiempo de fraguado [17].

3.5. Materia prima

En principio, la materia prima utilizada en el proceso de activación alcalina puede ser cualquier material inorgánico de origen silicoaluminoso que se presente en estado amorfo. Entre estos materiales se puede incluir residuos agrícolas y/o industriales, y se pueden agrupar de acuerdo a la fuente [115]: producción de energía, metalurgia, minería, industria cerámica y vidrio, construcción y demolición de edificación e infraestructura, industria química y petroquímica y agroindustria.

La mayoría de las investigaciones sobre activación alcalina se centran en el estudio de las escorias de alto horno [139]-[141], cenizas volantes [142]-[144] y del metacaolín [145], [146], también se ha estudiado los minerales naturales [147], [148], los residuos provenientes de la agricultura (ceniza de cáscara de arroz, ceniza de bagazo de caña de azúcar, entre otros) [30], [149]-[152] y residuos de construcción (utilizando cerámicos, ladrillos, etc.) [37], [38], [153] entre otros.

Las propiedades finales de los conglomerantes activados alcalinamente dependen de forma directa de las características de las materias primas utilizadas en su preparación. Por lo tanto, dependiendo del contenido en $SiO_2-Al_2O_3$, del estado mineralógico del material y de la finura, se pueden conseguir conglomerantes de propiedades mejoradas [126], [154].

3.6. Condiciones de curado

Los conglomerantes activados alcalinamente antes de ser ensayados son afectados significativamente con las condiciones de curado, ya que juegan un papel importante en el proceso de activación alcalina y con ello en el desarrollo de la resistencia [155]. El tiempo de curado varía desde horas hasta 28 días o más, los cuales se pueden comparar con los resultados del *OPC*.

El rango de temperaturas de curado utilizado es muy amplio, ya que va desde temperatura ambiente hasta los 100 °C. Las muestras por lo general son tapadas durante el proceso de curados o bien son curadas bajo condiciones de humedad controlada, con el fin de evitar una evaporación excesiva durante el proceso de fraguado de los geopolímeros, lo cual podría disminuir la resistencia o provocar fisuras por la pérdida de agua en las muestras [35], [156].

3.7. Durabilidad

Los conglomerantes activados alcalinamente presentan limitaciones al momentos de determinar la durabilidad en servicio, esto depende de la microestructura de los productos de reacción formados en cada sistema que a su vez dependen del tipo de materia prima, de la naturaleza y concentración del activador y también del tipo de curado del material.

- **Resistencia a las heladas.** Los conglomerantes activados alcalinamente poseen una matriz porosa y su microestructura es diferente al *OPC*. Estudios han reportado que las estructuras reales con conglomerantes activados alcalinamente construidas entre 1980 y 1990 en países donde las heladas son un problema, las estructuras resisten bien después de los años de servicio. En Rusia, en la ciudad de Lepetsk, se construyeron edificios residenciales entre 1986 - 1994; y en el año 2000 se evaluaron y se indicó que la estructura se presentaba en buenas condiciones, sin grietas, deterioros o defectos superficiales. Los durmientes del ferrocarril entre Moscú y St. Petersburgo (1988) también estaban en buenas condiciones después de 13 años de servicio [115].

También se han realizado ensayos de laboratorio donde las muestras se expusieron a ciclos de hielo - deshielo. Al exponer las muestras de escoria activadas alcalinamente, se obtuvieron buenas resistencia satisfaciendo los requisitos de congelación/descongelación, al igual que ocurre con los morteros a partir de ceniza volante activada alcalinamente [157], [158].

- **Carbonatación:** Los conglomerantes activados alcalinamente, muestran que son mas susceptibles al fenómeno de la carbonatación que los fabricados con *OPC*, siendo una de las principales limitaciones frente a su aplicación a escala industrial [115], [159], [160].
- **Ataque de sulfatos:** El ataque de sulfatos externos se refiere al deterioro del conglomerante ocurrido por la reacción química cuando es expuesto a una solución que contiene una alta concentración de sulfato disuelto. Los conglomerantes activados alcalinamente usualmente muestran una resistencia superior al ataque de una solución agresiva comparado con *OPC*.

Los conglomerantes con alto contenido de calcio resisten al ataque de sulfatos y se puede atribuir a la ausencia de portlandita y que el aluminio no reacciona con el sulfato; cuando el conglomerante tiene bajo contenido de calcio muestra buena resistencia al ataque de sulfato sódico, aunque ante $MgSO_4$, al ser una solución mas agresiva, la pérdida de resistencia a compresión es significativa. [115], [161].

En la Tabla 3.7 se puede observar las ventajas que presentan los conglomerantes activados alcalinamente en relación a otros cementos:

Tabla 3.7: Factores que determinan la geopolimerización [109].

Tipo de cemento	Resistencia a edades tempranas	Durabilidad	Resistencia química
Cemento Portland	++	++	+
Cemento compuesto	+	+++	++
Cemento alto contenido alúmina	+++	+	+++
Cemento alto contenido sulfato	+	++	+++
Conglomerante activado alcalinamente	+++	+++	+++

3.8. Aplicaciones

El uso de sistemas geopoliméricos constituye un cambio importante en el paradigma de la industria de la construcción basada en el uso del cemento Portland, para lo cual se hace necesaria la investigación de los hormigones geopoliméricos para poder validar su uso generalizado. Desde los años 1970 se ha realizado aplicaciones en áreas como la ingeniería hidráulica, carreteras, ingeniería civil y en la minería.

El uso de los conglomerantes activados alcalinamente presentan una serie de ventajas y se destacan las siguientes:

- La gran variedad de materias primas que potencialmente pueden ser aplicadas dentro de esta tecnología.
- Menor impacto ambiental debido a los bajos niveles de consumo energético y con ello una baja emisión de gases contaminantes a la atmósfera.
- Al no requerir equipos de elevado costo permiten ser preparados fácilmente, por medio de una mezcla homogénea de las materias primas.
- Cuando en estos materiales son empleados como refractario o en cierta aplicación como cerámica, su utilización tiene ventajas económicas, debido a que no requiere procesos de sinterización en su manufactura. Las temperaturas que promueven el endurecimiento de la pasta no superan los 200 °C.
- Pueden adquirir elevadas resistencias mecánicas en corto tiempo, teniendo en cuenta las condiciones de curado.
- Alta durabilidad. Presenta excelente estabilidad cuando son expuestos a medios agresivos.

Desde hace más de 50 años que los científicos y profesionales han desarrollado los distintos cementos alcalinos. La eficiencia y el potencial de estos cementos han sido ampliamente demostrados por la investigación exhaustiva llevada a cabo en países

como Rusia, Ucrania, Polonia, Finlandia, Japón, China, Estados Unidos, Canadá, India, Australia, España, Reino Unido y muchos otros [162]-[164]. El desarrollo tecnológico de los cementos y hormigones se describen a continuación:

- **Hormigón:** primero el material aluminosilicato, el activador alcalino, áridos y aditivos (en seco o solución) se vierte, y a continuación se mezcla como un hormigón convencional.
- **Cemento:** la materia prima se muele conjuntamente con el activador y el producto final se envasa en bolsa como el *OPC*.
- **Prefabricado:** Los elementos prefabricados tienen la ventaja que al ser curados a mayores temperaturas, mejoran el ritmo de fabricación acortando los tiempos sin afectar la durabilidad del elemento.

Para esto se han realizado varias experiencias de aplicaciones reales, las cuales podemos mencionar [109]:

En la ex URSS hoy en día Rusia, desarrollaron construcciones a partir de 1980, en la ciudad de Lepetsk, donde se construyeron edificios residenciales entre 1986 - 1994; y los durmientes del ferrocarril entre Moscú y St. Petersburgo (1988) [115]. En China, en 1988 se realizó la construcción de un edificio de oficinas de 6 plantas.

Desde 1983, Estados Unidos, se ha involucrado en el desarrollo del concepto de nuevos materiales cementicios, teniendo en consideración la química de la geopolimerización. En años recientes, nuevos cementantes inorgánicos activados alcalinamente fueron comercialmente introducidos en el mercado de los Estados Unidos bajo el nombre de PYRAMENT® y desarrollado por la empresa Lone Star Industries; se caracterizan por su alta resistencia y baja permeabilidad [165].

En España, el Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja ha publicado una patente relacionada con el procedimiento de obtención de un conglomerante hidráulico basado en la activación cáustica de cenizas volantes [166]. En el año 2007, Palomo et al. publicaron las investigaciones sobre el desarrollo de hormigón de ceniza volante activado alcalinamente, para ser usado en durmientes de ferrocarriles, caracterizándose por su alta resistencia en un periodo corto de tiempo y su excelente durabilidad [164].

En Australia, existe un producto comercial patentado como E-Crete™, para el cual se utiliza como materia prima ceniza volante y escoria de alto horno. Este producto se utiliza para aplicaciones de pre-mezclado para caminos, vías de acceso, etc [167]. Como ejemplo específico, se puede mencionar la reposición de la autopista entre Westgate y Port Melbourne, en el estado de Victoria donde se ejecutaron aceras fabricadas *in-situ* y uso de aceras prefabricadas usadas en el puente Salmon, entre otros proyectos.

Países como Rusia y Ucrania presentan una gran cantidad de normas de industrialización y comercialización de este tipo de los cementos alcalinos. Las autoridades de la

URSS han aprobado oficialmente el uso de los cementos alcalinos para la construcción de todo tipo de estructuras, al igual que el cemento Portland. En 2009 se aprobó en Ucrania una norma de regulación de cementos alcalinos (Ukrainian standard DSTU B V.2.7-181:2009), donde clasifican los cementos en tipo *ACEM I* (cemento alcalino de escoria y cemento alcalino de escoria con aditivo de ceniza volante), *ACEM II* (cemento alcalino Portland), *ACEM III* (cemento alcalino puzolánico), *ACEM IV* (cemento alcalino escoria - Portland) y *ACEM V* (cemento alcalino compuesto) [168].

En *EE.UU.* se ha desarrollado la norma *ASTM C 1157:11* para los cementos hidráulicos tanto para uso tanto general como especial y no hay restricciones en la composición del cemento o de sus componentes [169].

En el año 2007 el Comité Técnico *RILEM* (TC 224-AAM) comenzó a recopilar y resumir las experiencias sobre la calidad de la materia prima, cementos, hormigones, procedimientos de ensayo, durabilidad; todo esto con el fin de competir en igualdad de condiciones con el *OPC*.

3.9. Emisiones de los conglomerantes activados alcalinamente.

El uso de morteros u hormigones geopoliméricos tiene un gran potencial como un material "verde", ya que los precursores utilizados poseen una huella de carbono menor en relación al *OPC*. Varios estudios han evaluado diferentes sistemas geopoliméricos por medio del análisis del ciclo de vida (*ACV*) [170].

Para comprobar los resultados anteriores, se analizó la investigación realizada por Turner y Collins quienes compararon la huella de carbono entre un hormigón *OPC* y un hormigón geopolimérico. Para el estudio consideraron una gran cantidad de actividades, desde la obtención de las materias primas, fabricación y preparación del hormigón, en el área metropolitana de Melbourne. La huella de carbono del hormigón geopolimérico fue de aproximadamente un 9 % menos que el hormigón de *OPC*, los factores que influyen son: el transporte de la materia prima, el gasto de energía que influye en la fabricación del silicato sódico y la energía empleada para el curado el hormigón geopolimérico [72].

Yang et al. también estudiaron la huella de carbono para hormigones geopoliméricos, *OPC* y *OPC* con sustitución (ceniza volante y escoria de alto horno), para el análisis se consideraron los siguientes parámetros: materias primas, producción, curado y transporte; además, de la combinación de diferentes activadores alcalinos. Los resultados obtenidos al comparar el hormigón activado alcalina con el hormigón de *OPC* disminuye las emisiones de CO_2 entre un 55 - 75 %, dependiendo del tipo, de la concentración y la dosificación de los activadores alcalinos. Y al comparar el hormigón de

OPC con los hormigones de *OPC* con sustituciones las emisiones de CO_2 disminuyen en un 80 %, cuando la resistencia a compresión llega a 40 *MPa* [171].

En ambos casos, se comprueba que el impacto ambiental de los hormigones activados alcalinamente está asociado a la fabricación de los reactivos en especial en la síntesis de la solución de silicato de sodio. Para poder mitigar este efecto, Bouzón et al. investigaron el uso de dos residuos, el craqueo catalítico de industrias petroleras (*FCC*), usado como precursor; y la ceniza de cáscara de arroz (*CCA*), usado como activador alcalino. Los resultados fueron muy satisfactorios, ya que se obtuvieron morteros geopoliméricos con resistencia a compresión entre 31 - 41 *MPa*, valores muy similares a los resultados del mortero control (*FCC* y la mezcla de silicato sódico y *NaOH*), por lo tanto estos materiales reducen el costo ambiental y económico para producir morteros geopoliméricos [172].

Para comprobar el impacto medio ambiental de nuevo activador se realizó el cálculo de la huella de carbono del mortero geopolimérico y del *OPC*, y las emisiones de CO_2 disminuyeron en un 63 %. Y al comparar los activadores alcalino comercial (silicato sódico) y la ceniza de cascara de arroz, las emisiones de CO_2 se redujeron en un 50 %, por lo que este activado contribuye a reducir la emisiones de gases efecto invernadero [173].

3.10. Investigaciones previas sobre la activación alcalina de residuos de demolición.

Como ya se ha comentado los residuos de construcción y demolición (*RCD*) se han convertido en un problema ambiental, debido a los grandes volúmenes que generan. Es por ello que se busca la alternativa de reutilizar como precursor alcalino, la fracción derivada de ladrillos, azulejos, vidrio y hormigón, ya han sido estudiadas.

En España, el uso de ladrillos fabricados con arcilla roja, constituyen una fracción importante de *RCD*. Es por ello que se ha estudiado su comportamiento como precursor, fabricando morteros geopoliméricos, los cuales llegaron a obtener resistencias mecánicas de hasta 50 *MPa*, después de 7 d de curado a 65 °C, esto demuestra un potencial de reutilización del residuo [37].

Otros estudios han utilizado los residuos de ladrillo y hormigón fabricado en un laboratorio con una edad de curado de 8 meses. Ambos materiales se molieron obteniendo un diámetro medio para el ladrillo 26,74 μm y el hormigón de 24,17 μm . Las proporciones ladrillo/hormigón utilizadas fueron 40/60, 50/50, 60/40, 80/20 y 100/0. La resistencia mecánica llegó a 40 *MPa* cuando se tenía 100 % de ladrillo; al ir disminuyendo la sustitución de ladrillo, las resistencias también disminuyeron llegando a 16,5 *MPa*; por lo que se hace necesario la optimización de ambas proporciones [39].

También se ha utilizado el limo generado en las plantas de lavado de áridos reciclados, como material precursor para elaborar conglomerante activado alcalinamente, obteniendo resultados aceptables. Además se realizaron mezclas de este limo con metacaolín y con ceniza volante, logrando aumentar significativamente la resistencia mecánica [87]. Además, se ha estudiado el uso del *OPC* hidratado como materia prima para la producción de geopolímeros, donde los óxidos de silicio y aluminio se obtuvieron del proceso de carbonatación que se realizó al material de partida, por medio de la transformación de los productos de hidratación $C-S-H$ y $C-A-H$ en geles de sílice y alúmina; a partir de esto se observó que los geopolímeros son mecánicamente estables, llegando a una resistencia mecánica a compresión superior a los 10 *MPa* cuando los morteros se curaron a 65 °C durante 3 d, por lo tanto se podría considerar como un conglomerante de bajo nivel de emisiones de CO_2 [174].

También esta fracción fina de limo se ha estudiado como componente del crudo en la preparación de nuevo clínker para el *OPC*. Los hormigones fabricados con este cemento han alcanzado, a los seis meses, 54 *MPa* [175]. Otros investigadores trabajaron con la fracción fina del *RCD*, la cual sometieron a tratamiento térmico. El material tratado se combinó con *OPC* y ceniza volante, llegando a resistencias de hasta 18 *MPa* [176].

Capítulo 4

Metodología experimental.

En el presente capítulo se describe la metodología utilizada en el desarrollo de esta tesis doctoral. Se recogen las propiedades y características de los materiales conglomerantes usados como materia prima, se describen los diferentes equipos utilizados para realizar la caracterización físico-química de los productos obtenidos y su comportamiento como conglomerantes activados alcalinamente y se explican además los procedimientos de los distintos ensayos realizados. Además, se presentará el esquema general del programa experimental llevado a cabo para este trabajo.

4.1. Materiales.

4.1.1. Cemento Portland (OPC)

El cemento Portland del tipo *CEM I - 52,5R* es la materia prima para la elaboración del cemento hidratado (*CHid*) y posteriormente para el cemento hidratado carbonatado (*CHC*); este proceso de elaboración se describirá en la sección 5.1.

El cemento Portland tipo *CEM I - 52,5R*, es suministrado por LAFARGE ESPAÑA (Sagunto, Valencia), posee un diámetro medio de 15,81 μm . Este cemento se clasifica de acuerdo a lo establecido en la norma EN 197-1 [49]. La composición química y pérdida al fuego se especifican en la Tabla 4.1. La distribución granulométrica del material se presenta en la Figura 4.1.

Tabla 4.1: Composición química del cemento de Portland, tipo *CEM I - 52,5R*. (% de peso).

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	$P.F.^*$
20,80	4,60	4,80	65,60	1,20	1,70	1,00	0,07	2,02

* Pérdida al fuego.

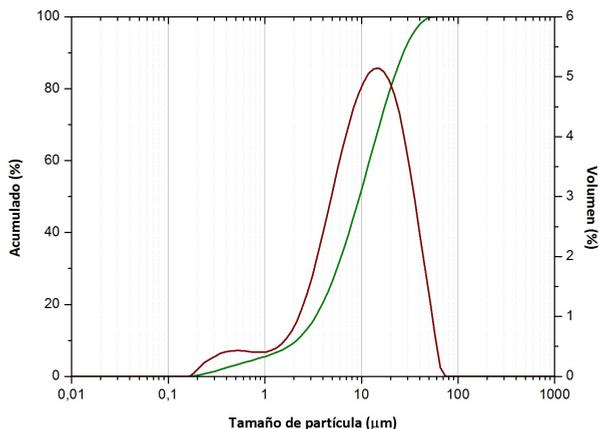


Figura 4.1: Distribución granulométrica del CEM I - 52,5R.

4.1.2. Cemento de aluminato cálcico (CAC).

El cemento de aluminato cálcico (CAC) es fabricado por Cementos Molins Industrial, S.A. La composición química completa, se observa en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2: Composición química del cemento de aluminato cálcico (% de peso).

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Ti_2O	Na_2O	Otros	$P.F.^*$
4,90	37,10	15,60	35,4	1,30	0,7	2,40	0,6	0,30	1,84

* Pérdida al fuego.

La granulometría del CAC fue analizada por medio del método de difracción de rayos láser (ADL), obteniéndose un diámetro medio de partícula $27,70 \mu m$ y el percentil de 90 % esta bajo $65,67 \mu m$. En la Figura 4.2 se representa la curva acumulada y derivada de la distribución granulométrica del material.

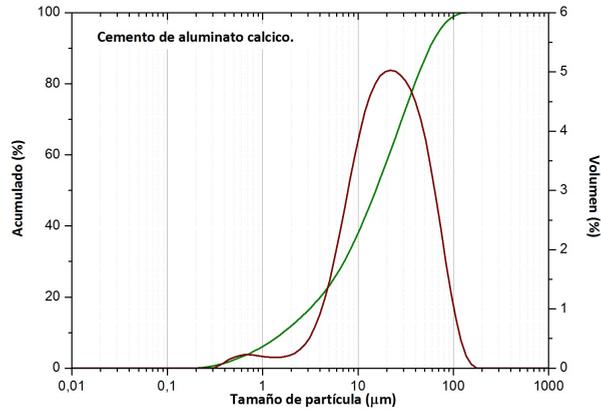


Figura 4.2: Distribución granulométrica del cemento de aluminato cálcico.

4.1.3. Escoria de alto horno (S).

La escoria de alto horno utilizada para esta tesis fue suministrada por CEMENTVAL MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN, S.L.. Este material se utilizó como materia prima para la elaboración del cemento de horno alto (*CEM III*) y como material de sustitución en combinación con el *CHC* y residuos reales de demolición (*RCD*), para elaborar morteros de activación alcalina.

La escoria granulada de alto horno debe cumplir lo dispuesto en la norma EN 197-1 [49], que establece que al menos dos tercios de la masa debe estar compuesta por *CaO*, *MgO* y *SiO₂* y la relación de masa $(CaO + MgO)/SiO_2$ debe ser superior a 1, en este caso es de 1,59. Los índices más utilizados son Índice de Basicidad (I_b) e Índice de Basicidad Simple (I_{bs}):

$$I_b = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3} = 1,18 \quad (4.1)$$

$$I_{bs} = \frac{CaO}{SiO_2} = 1,34 \quad (4.2)$$

En la Tabla 4.3 se muestra la composición química de la escoria de alto horno, que contiene un elevado porcentaje de *CaO* (40,15 %) y de *SiO₂* (29,89 %).

La escoria granulada se molió en un molino de bolas de laboratorio por 30 min, posteriormente se analizó por medio de difracción de rayos láser (*ADL*), donde se obtuvo un diámetro medio de 26,09 μm . En la Figura 4.3 se observa una fotografía de la

Tabla 4.3: Composición química de la escoria de alto horno (% de peso).

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O
29,89	10,55	1,29	40,15	7,43	1,93	0,57
Na_2O	TiO_2	Cl^-	MnO	BaO	$P.F.$ ^a	
0,87	0,50	0,44	0,39	0,18	5,53	

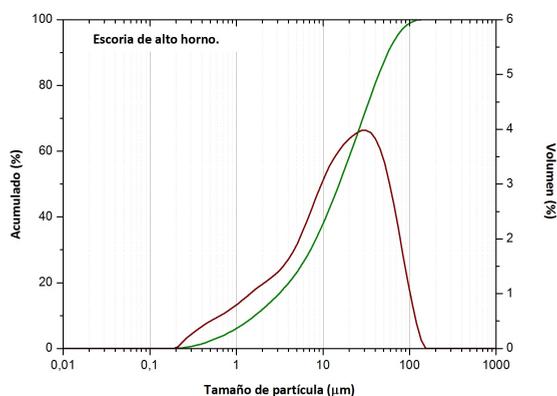
^aPérdida al fuego = 950 °C

escoria sin moler y molida y la representación de la curva acumulada y derivada de la distribución granulométrica del material.



(a)

(b)



(c)

Figura 4.3: a) Fotografía de la escoria original; b) fotografía de la escoria molida; c) curvas granulométricas de la escoria molida.

4.1.4. Ceniza volante (FA).

La ceniza volante utilizada para este trabajo proviene de la Central Termoeléctrica de Escucha (Teruel) y fue suministrada por la empresa Infraestructuras Balalva S.L. De acuerdo con la norma EN 197-1 [49] el tipo de ceniza volante empleada se puede clasificar como de tipo V, y según lo establecido en la norma EN 450-1 [177], ya que la cantidad de CaO es inferior al 10%; en este caso es de 3,84 %. La composición química queda reflejada en la Tabla 4.4:

Tabla 4.4: Composición química de la ceniza volante. (% de peso).

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	SO_3	$P.F.*$
49,91	25,80	13,94	3,84	1,06	2,47	1,00	1,97

* Pérdida al fuego.

La molienda de esta ceniza se realizó en un molino industrial durante 10 h. El tamaño medio de la partícula corresponde a $21,07 \mu m$ y en los correspondientes percentiles se tiene $d_{(0,1)}$ $2,09 \mu m$, $d_{(0,5)}$ $11,52 \mu m$ y $d_{(0,9)}$ $47,75 \mu m$. En la Figura 4.4 se representa la curva acumulada y derivada de la distribución granulométrica de dicha FA.

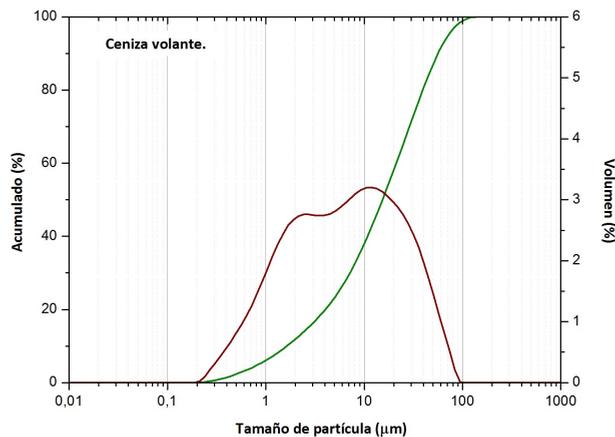


Figura 4.4: Distribución granulométrica de la ceniza volante molida (FA).

4.1.5. Yeso (G).

El yeso utilizado fue suministrado por la empresa Placo, Grupo Saint - Gobain. El yeso Iberplast [®], es un yeso de construcción (B1), con un tiempo fraguado mínimo

de 50 min., un porcentaje de pureza es $\geq 75\%$ en sulfato cálcico, cumpliendo con los requisitos de la norma EN 13.279-1 [178]. El yeso se utilizó junto con el *CHC Magallanes*, para crear sistemas combinados (ver sección 6.1) y presenta un diámetro medio de partícula de $54,49 \mu\text{m}$.

4.1.6. Kephallite Andalucita.

Se utilizó Kephallite Andalucita como material de sustitución en los morteros de activación alcalina junto con de *CHC Magallanes*. La andalucita es un aluminosilicato ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) cristalino, muy utilizado en la producción de materiales refractarios. El diámetro medio de las partículas de este material es de $31,05 \mu\text{m}$, en la Figura 4.5 se representan las curvas granulométricas derivada y acumulada, obtenidas por análisis de difracción láser.

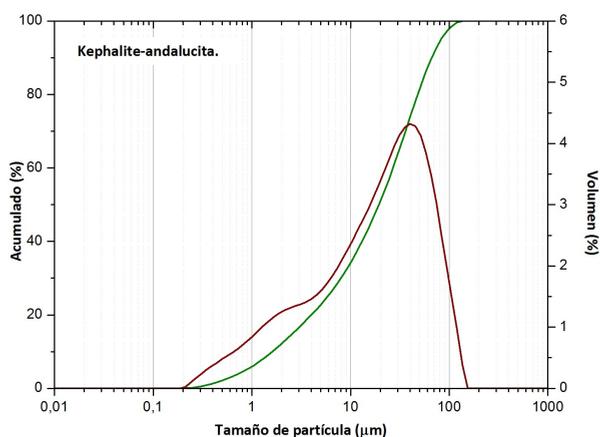


Figura 4.5: Distribución granulométrica del Kephallite-andalucita.

4.1.7. Filler calizo.

Se utilizó filler calizo suministrado por la empresa Omya Clariana S.L.. Este material fue utilizado como sustitución inerte en el cemento hidratado carbonatado en frío (*CHC Magallanes*), por ser un material sin características puzolánicas. Este material tiene un diámetro medio de partícula $30,35 \mu\text{m}$. La curva granulométrica derivada y acumulada se muestran en la Figura 4.6.

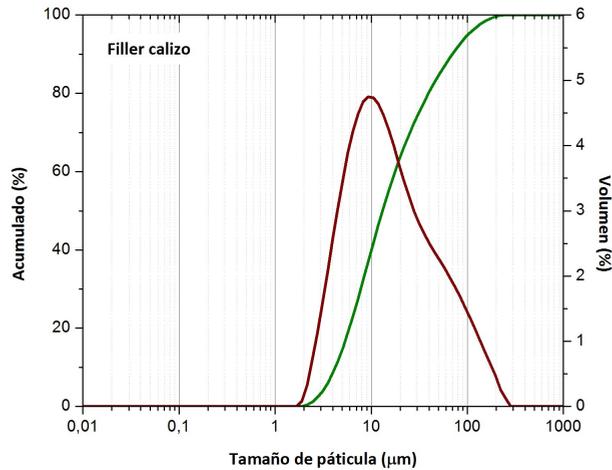


Figura 4.6: Distribución granulométrica del filler calizo.

4.1.8. Residuos de construcción y demolición (RCD).

El residuo de construcción y demolición (RCD) procede de la planta de clasificación y valorización de residuos manejada por la empresa SECOPSA MEDIO AMBIENTE filial del Grupo SECOPSA. Dicha planta opera en una parcela industrial de la pedanía de Horno de Alcedo, Valencia.

La composición química del material se obtuvo por medio de la técnica de fluorescencia de rayos X, presentando mayoritariamente SiO_2 (38,76%) y CaO (23,41%). En la Tabla 4.5 se observa el porcentaje de óxidos, así como otros parámetros como la pérdida al fuego (P.F.) y el residuo insoluble (R.I.).

Tabla 4.5: Composición química del residuos de construcción y demolición (RCD) (% de peso).

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O
38,76	8,43	3,67	23,41	1,29	3,80	1,71
Na_2O	TiO_2	Cl^-	Otros	P.F. ^a	R.I. ^b	
0,22	0,44	0,04	0,76	0,17,46	31,08	

^aPérdida al fuego = 950 °C

^bResiduo Insoluble

En la Figura 4.7 se observa la curva acumulada y derivada de la distribución granulométrica el diámetro medio de partículas del *RCD* obtenido por medio el análisis de difracción láser fue de $19,24 \mu\text{m}$.

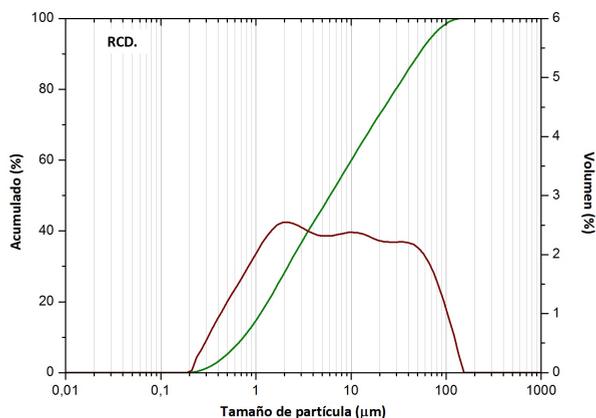


Figura 4.7: Distribución granulométrica del *RCD*.

4.1.9. Áridos.

Para la realización de los morteros de activación alcalina se utilizó árido fino (arena) de origen silíceo, constituido por una mezcla de tres tamaño de arenas (arena gruesa, media y fina). Estos materiales fueron suministrados por la empresa Caolines Lapidra (Lliria, Valencia). El módulo de finura estuvo comprendido entre 3,05 y 4,30, debido al uso de diferentes partidas de material. En la Tabla 4.6 se presenta la granulometría típica de las partículas según la norma EN 933-1 [179]

Tabla 4.6: Granulometría del árido silíceo. Material acumulado que pasa (%) (realizado por tamizado en seco).

Tamiz (mm)	4	2	1	0,5	0,25	0,125	0,063
Material acumulado que pasa (%)	100	99,8	57,8	20,0	6,7	2,0	0,6

4.1.10. Agua de amasado.

El agua utilizada para la elaboración de las pastas y morteros, proviene de la red de distribución del agua potable de la Universitat Politècnica de València (UPV), España. En la Tabla 4.7 se presentan los datos correspondiente al análisis químico.

Tabla 4.7: Análisis químico del agua de amasado.

Cloruro (<i>mg/l</i>)	<i>Ca</i> y <i>Mg</i> (en <i>CaCO</i> ₃ (<i>mg/l</i>))	Sulfatos (<i>mg/l</i>)	20 °C	
			Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	<i>pH</i>
93,0	480,0	298,0	939	7,33

4.1.11. Agua desionizada.

El agua desionizada se caracteriza por estar desprovista de iones, por lo tanto se utilizó en algunos ensayo de tipo químico, por ejemplo en la medida de pH y conductividad eléctrica de pastas y de los materiales, en los ensayos de durabilidad humedad/desecación, hielo/deshielo, entre otros; ya que con ello evitamos que las condiciones variables dentro del agua pueden producir resultados no deseados.

4.1.12. Hidróxido de calcio.

El hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) utilizado fue suministrado por Panreac Química S.A.U., con un grado de pureza del 95 %; se utilizó para la preparación de las suspensiones cal/puzolana, a través de la medición de pH y conductividad en suspensiones acuosas saturadas.

4.1.13. Hidróxido de sodio.

Este material se usó en la preparación de las soluciones alcalinas para la producción del conglomerante activado alcalinamente. Es distribuido por la empresa Panreac Química S.A.U., en formato de pellets de hidróxido de sodio (NaOH); presenta una pureza del orden del 98 %.

4.1.14. Silicato sódico.

El silicato de sodio, también conocido como waterglass (Na_2SiO_3) se utilizó para la preparación de la solución activadora para la fabricación de los geopolímeros, junto con el hidróxido de sodio. Este material fue suministrado por Merck KGaA, y sus principales características físico-químicas son: densidad de 1,35 (g/cm^3) y un pH entre 11 - 11,5. La composición química del silicato de sodio es de aproximadamente un 8% Na_2O , 28% SiO_2 y 64% de H_2O .

4.1.15. Otros.

En la Tabla 4.8 se pueden observar otros reactivos químicos que se utilizaron durante el desarrollo experimental de esta tesis:

Tabla 4.8: Otros reactivos químicos.

Reactivo	Características	Casa comercial
Acetona	99,5 (%)	Guinama
Vaselina	...	Panreac
Fenoltaleína (al 1%)	98,0 (%)	Panreac

4.2. Equipos y métodos de ensayo.

4.2.1. Trituración y molienda del material.

La preparación del material de partida se realiza en los laboratorios de ICITECH, en dos fases; la primera consiste en triturar el cemento hidratado ($CHid$) de los distintos tipos de cemento preparados ($CEM I - 52,5R$, $CEM III/A$, $CEM IV/A$ y CAC), hasta conseguir un tamaño de partícula que pase por el tamiz 1,25 mm. El equipo utilizado para este fin fue una machacadora de mandíbulas modelo BB200 de la casa comercial Retsch, como la que se observa en la Figura 4.8 (a).

Este de equipo se utiliza para la trituración primaria rápida y suave de materiales semiduros, duros, frágiles y tenaces. La trituradora BB 200 es una trituradora de palanca única robusta y potente. El material alimentado pasa por la tolva "antirrebote" cerrada cayendo en la cámara de trituración, donde es triturado entre el brazo fijo y el brazo triturador movido por un eje excéntrico. Además tiene un ajuste de la abertura de salida (0 a 30 mm) con indicación analógica de la misma, que garantiza un ajuste óptimo según el material alimentado y la granulometría final deseada. La granulometría inicial debe ser menor a 90 mm y la final es menor de 2 mm.

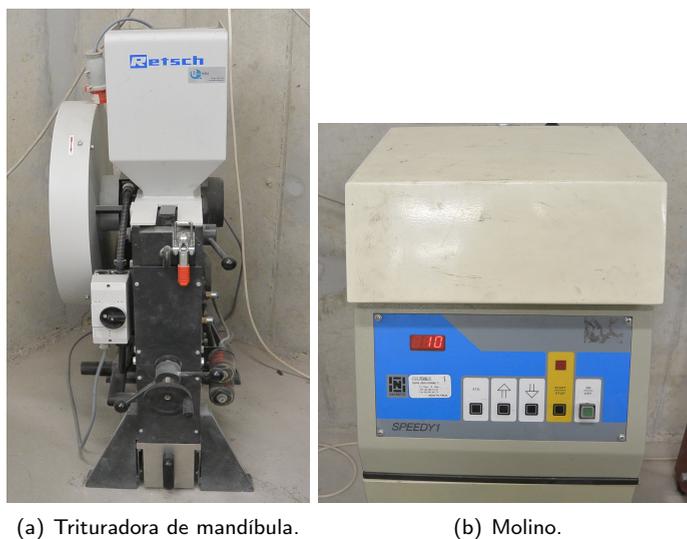


Figura 4.8: Equipos de trituración y molienda.

El tamaño de partícula es importante ya que mejora el proceso de activación alcalina [116] y diferentes estudios muestran que al variar el tamaño de partículas de las puzolanas mejora su reactividad [181], [182], y también pueden influir sus respuestas reológicas [183], [184].

El material obtenido en la primera fase es sometido a un proceso de carbonatación acelerada; una vez terminado este proceso el material se seca en la estufa y a continuación se muela en un molino de bolas planetario modelo Gabrielli Mill - 2, como se observa en la Figura 4.8 (b); la molienda se realiza en una jarra de 1 l y se introducen bolas de alúmina de 20 mm de diámetro. En la Tabla 4.9 se detallan las condiciones de molienda de cada material:

Tabla 4.9: Resumen de las condiciones de molienda según la materia prima.

Nº de bolas	Tipo de material	Sigla	Peso (g)	Tiempo de molienda (min)
80	CHid carbonatado tipo CEM I - 52,5R	CHC Magallanes	200	10
96	CAC hidratado-carbonatado	CAC Atacama	150	10
98	Escoria	ESC	450	30
98	CHid carbonatado tipo CEM III/A	Mag3	150	10
80	CHid carbonatado tipo CEM IV/A	Mag4	150	10

Una vez transcurrido el tiempo fijado se recoge el material, se limpian las bolas y la jarra, evitando dejar resto para no disminuir la eficacia de la molienda.

4.2.2. Análisis de partículas por difracción de rayos láser (ADL).

Esta es una técnica empleada para la determinación de la distribución del tamaño de partículas. El equipo utilizado es el Mastersizer 2000 de Malvern Instruments, tal y como se observa en la Figura 4.9.

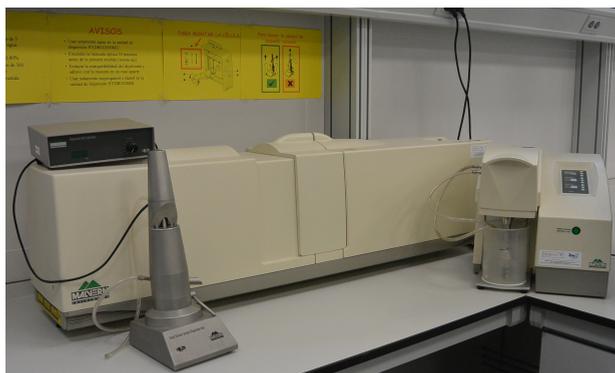


Figura 4.9: Equipo para granulometría láser.

La técnica consiste en que cuando un frente de luz monocromática incide sobre la partícula que va a ser analizada se produce la dispersión del frente de luz, siendo ésta captada por detectores ópticos. La información obtenida es procesada aplicando una serie de modelos ópticos, que consideran las partículas como esferas, obteniéndose así, la distribución del tamaño de partículas.

Además de suministrar información sobre la distribución del tamaño de partículas y sobre el diámetro medio de las partículas, también se pueden calcular parámetros como el $d_{(0,1)}$, $d_{(0,5)}$ y $d_{(0,9)}$. Estos parámetros representan el percentil por el cual, el 10 %, 50 % y 90 % del volumen de las partículas, respectivamente, se encuentran por debajo del tamaño indicado.

El equipo permite medir partículas en el rango de 0,02 a 2000 micras y tiene como principio de medición la dispersión de Fraunhofer y Mie. Las fuentes de luz que utiliza son: luz roja es un láser de helio neón que detecta la dispersión frontal, dispersión lateral y retrodifracción; y la luz azul que es una fuente de luz de estado sólido la cual detecta la dispersión de ángulo amplio frontal y la retrodispersión.

El equipo permite realizar medidas solamente en vía húmeda. El disolvente utilizado fue el agua desionizada y/o líquido de base solvente (isopropanol). Además, el equipo cuenta con una fuente de ultrasonidos que puede ser utilizado para ayudar a dispersar las muestras.

4.2.3. Fluorescencia de rayos X (FRX).

Se empleó un espectrómetro secuencial de rayos X Philips MAGIC PRO, modelo PW2400 equipado con tubo de rodio y ventana de berilio de la Universidad de Alicante, como se ve en la Figura 4.10.



Figura 4.10: Espectrómetro secuencial de rayos X.

El equipo está constituido por un espectro secuencial con un canal de medida gobernado por un goniómetro, que cubre la totalidad del rango de medida del instrumento. Los diferentes componentes del equipo son controlados por un microprocesador, proporcionándole así una gran flexibilidad.

4.2.4. Análisis termogravimétrico (TGA).

El método usado en este trabajo es la termogravimetría (TG), donde se registra continuamente la variación de masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura, o del tiempo, al ir aumentando la temperatura de la

muestra. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica.

La medida de los saltos observados en el termograma nos permite determinar la variación en la masa de la muestra. Dichas variaciones de masa son características de las reacciones químicas que se producen en la experiencia, durante el calentamiento.

La curva derivada (*DTG*) nos proporciona información sobre la velocidad de pérdida o ganancia de masa con la temperatura o con el tiempo. Esta representación nos permite identificar con mayor facilidad las variaciones de masa, especialmente cuando las pérdidas son muy pequeñas o bien cuando existen varios procesos con temperatura de activación muy cercanas. Adicionalmente, la curva derivada (*DTG*) nos permite por medio de la integración, evaluar saltos pequeños que resultan complicados de evaluar sobre la curva *TG*.

El equipo utilizado es un modelo *TGA 850 Mettler-Toledo* (ver la Figura 4.11) que permite medir simultáneamente la curva termogravimétrica y la curva de análisis térmico-diferencial (*DTA*).



Figura 4.11: Equipo de análisis termogravimétrico (TGA).

El equipo cuenta con una electrobalanza horizontal, un horno y sensores de temperatura que están en comunicación con un ordenador, donde se registran y se procesan los datos. La microbalanza tiene una resolución de $0,1 \mu\text{g}$.

Los crisoles utilizados son del tipo alúmina de $70 \mu\text{l}$ con tapa con orificio (sin sellar) para temperatura de $1.000 \text{ }^\circ\text{C}$ y los crisoles de aluminio de $100 \mu\text{l}$ con tapa sellable con micro-agujero, para temperatura de $600 \text{ }^\circ\text{C}$, esta característica facilita la obtención de una atmósfera autogenerada, por lo que la muestra permanece por un mayor tiempo en equilibrio con su fase gaseosa dando como resultado una mejor separación de los procesos de pérdida de masa simultáneos, con el consecuente desplazamiento de picos hacia temperaturas superiores. En la Figura 4.12 se observan (a) crisol de alúmina, (b) crisol de aluminio y (c) prensa para sellar crisoles.

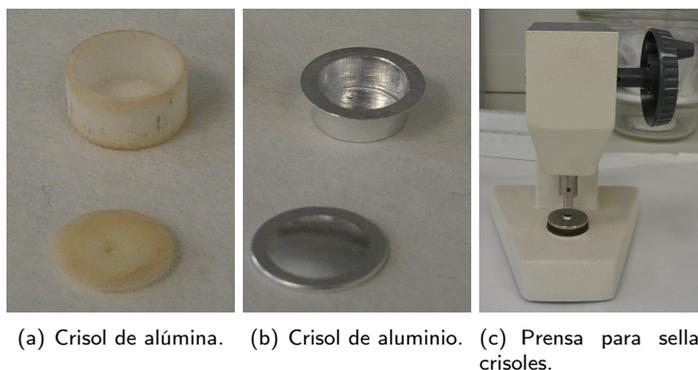


Figura 4.12: Accesorios TGA.

4.2.5. Difracción de rayos X (DRX).

La técnica de difracción de rayos X es útil para identificar la mineralogía de los materiales expuestos, ya que cada sustancia cristalina genera un único espectro de difracción. El ensayo consiste en medir la desviación que sufre un haz primario o monocromático de rayos X cuando incide sobre una muestra. Los ángulos de desviación están íntimamente relacionados con la distancia entre los planos de la red cristalina del material, siguiendo la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d * \sin \theta \quad (4.3)$$

Donde: n = es un número entero (orden de difracción);
 λ = es la longitud de onda de los rayos X;
 d = es la distancia interplanar entre dos planos atómicos paralelos sucesivos en el cristal
 θ = es el ángulo de difracción.

El difractómetro de rayos X utilizado es un modelo *Brucker AXS D8 Advance* (ver Figura 4.13).

Se ha utilizado la radiación $K\alpha$ de *Cu* y monocromador secundario (filtro de Níquel) que elimina la radiación $K\beta$ de *Cu*. La intensidad y voltaje del tubo generador de rayos X se ha ajustado en todas las medidas a 20 mA y 40 KV respectivamente. Se registraron los difractogramas para el intervalo 2θ entre 5° y 70° , con un ángulo de paso de 0,05 y un tiempo de acumulación de 2 seg.

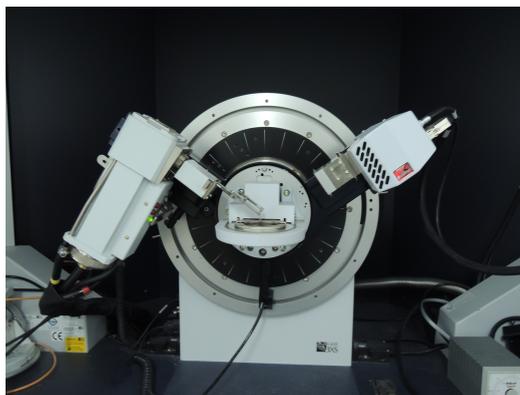


Figura 4.13: Equipo de difracción de rayos X.

4.2.6. Conductividad eléctrica y pH en suspensión acuosa.

Esta técnica se utilizó para medir pH y conductividad de las suspensiones acuosas cal/*CHC Magallanes*, cal/*CAC Atacama*, cal/*Mag3*, cal/*Mag4*, cal/*RCD* y de los diferentes materiales de partida, utilizando el procedimiento descrito en la sección 5.3.1. También se utilizó para evaluar el avance del proceso de geopolimerización en las pastas de activación alcalina. Los equipos utilizados fueron: un baño de agua con agitación modelo SW22 (Figura 5.16 (a)), de la casa comercial Julabo, que nos permite trabajar con temperaturas comprendidas entre 20 °C hasta 99 °C y para tomar las medidas de pH y de conductividad eléctrica se utilizó un pHmetro Crison microPH2001 y un conductímetro Crison microCM2201 (Figura 5.16 (b)).



(a) Baño con agitador.

(b) Conductímetro y pHmetro.

Figura 4.14: Equipos medición de conductividad eléctrica y pH.

4.2.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La microscopia electrónica de barrido tiene por finalidad caracterizar la naturaleza física y química de la superficie de los sólidos, así como visualizar posibles formaciones de estructuras cristalinas debido a las reacciones que pueden ocurrir en los procesos de hidratación, en el caso de los conglomerantes o en los procesos de activación alcalina.

El equipo de microscopia utilizado es el JEOL JSM6300 aplicando a la muestra un voltaje de 20 kV para la obtención de imágenes, ver Figura 4.15.



Figura 4.15: Microscopio electrónico de barrido (SEM).

Para la realización del ensayo, las muestras deben ser previamente metalizadas para facilitar la conductividad eléctrica de las mismas. El recubrimiento de dichas muestras se realizó con oro, porque se obtienen imágenes más nítidas que con carbono. El recubrimiento con oro se realizó utilizando el equipo BALTEC SCD 005, mediante el método de "sputtering" que consiste en inyectar gas Argón, a una presión de trabajo entre 0,05 a 0,1 *mbar*, fijando el tiempo de exposición, lo cual genera un plasma de iones Ar^+ , que producen que los átomos de Au caigan en la muestra por gravedad recubriéndola.

4.2.8. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM).

La microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) es una técnica instrumental que ayuda a caracterizar la naturaleza física y química de la superficie de los sólidos; además se utiliza para averiguar la morfología, aspecto y textura del material a analizar, los productos de reacción en las pastas de activación alcalina y la matriz conglomerante en los morteros de activación alcalina.

El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (*FESEM*), es capaz de ofrecer una amplia variedad de información procedente de la superficie de la muestra, pero con mejor resolución y con un rango de energía mucho mayor que *SEM*. El funcionamiento es igual al de un *SEM* convencional, pero en este caso el *FESEM* utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo que proporciona haces de electrones de alta y baja energía muy focalizados, lo que mejora notablemente la resolución espacial y permite trabajar a muy bajos potenciales (0,02 - 5,00 kV); esto ayuda a minimizar el efecto de carga en especímenes no conductores y a evitar daños en muestras sensibles al haz electrónico.

El equipo utilizado (ver Figura 4.16), es el microscopio modelo ZEISS Ultra-55 de Carl Zeiss Microscopy. Las muestras destinadas al *FESEM* han de cumplir dos condiciones: deben estar secas y ser conductoras. Para facilitar la conductividad eléctrica de las mismas se coloca un puente de plata y se recubre con platino que facilita su conductividad y permite su observación en el microscopio, obteniéndose imágenes muy nítidas y mejores que en el *SEM*.

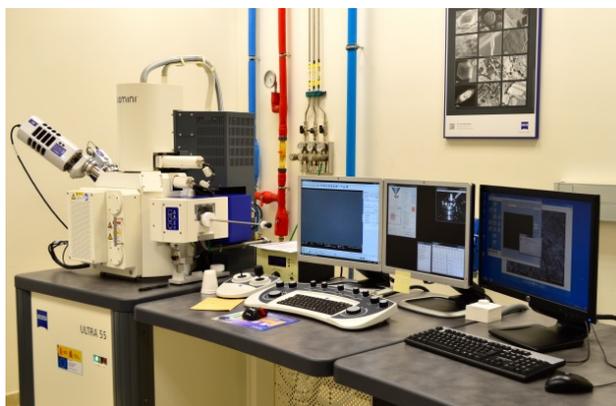


Figura 4.16: Equipo utilizado para la microscopía electrónica de emisión de campo de emisión mediante barrido.

4.2.9. Preparación de muestras para los microanálisis.

A continuación se describirá el proceso de preparación de las pastas activadas alcalinamente:

- Se prepara la solución alcalina compuesta por hidróxido de sodio, silicato sódico y agua, en las proporciones correspondientes.
- Se pesa la materia prima a utilizar (10 gr).

- Se mezcla la solución alcalina con la materia prima, hasta obtener una mezcla homogénea. Se compacta en forma manual con el fin de eliminar aire atrapado durante la mezcla y se tapa para evitar posibles carbonataciones.
- La mezcla se cura, ya sea en baño de 65 °C durante 3 ó 7 días, o en cámara húmeda a una temperatura de 20 °C y una humedad relativa de un 95 % durante 28 ó 90 días.
- Una vez cumplida las edades de curado respectivo se procede a extraer la muestra, la cual se muele en un mortero, con acetona, para detener los procesos de reacción de las pastas.
- A continuación se filtra mediante una bomba de vacío y se lleva a estufa por 30 min, a una temperatura de 60 °C.
- Para finalizar la muestra obtenida se pasa por el tamiz 125 μm y se almacena en tubos "eppendorf" para ser posteriormente analizados para los ensayos TGA y DRX, respectivamente. Los equipos se pueden observar en la Figura 4.17
- Para identificar y cuantificar los procesos de deshidratación de la materia prima y las pastas de activación alcalina, las muestras se sometieron a un calentamiento en un rango de temperatura de 35 a 1.000 °C, con una velocidad de calentamiento de 20 (°C/min) en una atmósfera de aire seco de 75 mL/min, usando crisoles de alúmina, mientras en los casos donde se deseaba estudiar una posible reactividad puzolánica, se trabajó en un rango de temperatura entre 35 a 600 °C, con una velocidad de 10 (°C/min), en crisoles de aluminio sellado, bajo una atmósfera de nitrógeno seco, también de 75 mL/min.

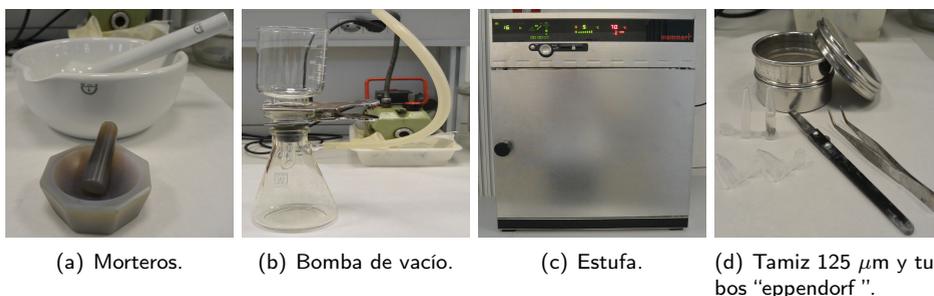


Figura 4.17: Equipos usados en la preparación de pastas.

4.2.10. Pérdida por calcinación.

En los materiales de partida y en los preparados mediante hidratación y carbonatación, es necesario determinar la pérdida por calcinación.

El procedimiento consiste en pesar un crisol calcinado y tarado previamente, a continuación se pesa la muestra ($1,00 \pm 0,05$ g) (m_1), con una exactitud de $\pm 0,0001$ g, se coloca el crisol en una mufla, en nuestro caso una mufla modelo Carbolite - RHF 1500, que alcanza los 1200 °C (ver Figura 4.18). El conjunto crisol + muestra se somete a un calentamiento a 950 ± 25 °C por 1 h; a continuación se deja enfriar hasta temperatura ambiente, primero dentro de la mufla y luego en un desecador, y luego se pesa (m_2).



Figura 4.18: Mufla.

Se calcula la pérdida por calcinación observada (P.F), expresada en tanto por ciento en masa, mediante la siguiente expresión, de acuerdo a lo establecido en la norma EN 196-2 [186]:

$$P.F. = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_1} \right) * 100 \quad (4.4)$$

Donde: m_1 = es el conjunto crisol + la masa de la muestra de ensayo, en gramos;
 m_2 = es el conjunto crisol + la masa de la muestra de ensayo calcinada, en gramos.

4.2.11. Determinación de carbonatos mediante el calcímetro de Bernard.

Para la realización de este procedimiento, se aplicó la norma UNE 103200 [187] correspondiente a la "Determinación del contenido de carbonatos en los suelos" que se fundamenta en la descomposición de los carbonatos por la acción de ácido clorhídrico, con desprendimiento de dióxido de carbono gaseoso, según la reacción expresada a continuación:



Para poder calibrar el calcímetro (ver la Figura 4.19), se utiliza un patrón de carbonato cálcico puro, usando una cantidad de 0,20 g. A continuación se repite el procedimiento con la muestra, la cual debe alcanzar aproximadamente 0,30 g.

Mediante la expresión siguiente, se puede calcular el porcentaje de carbonatos (% CC) de la muestra.

$$\%CC = \frac{0,2 * (V_b - V_B)}{g * (V_a - V_A)} * 100 \quad (4.6)$$

Donde: V_b = Volumen máximo medido en la bureta al mezclarse la muestra y HCl;
 V_B = Volumen medido en la bureta al tapan el matraz del calcímetro (antes de que empiece la reacción);
 g = Son los gramos de la muestra ensayada;
 V_a = Volumen máximo medido al mezclarse el todo el carbonato y el HCl;
 V_A = Volumen medido al igual el nivel del agua del depósito con el de la bureta.



Figura 4.19: Calcímetro de Bernard.

4.2.12. Determinación de la dureza total.

La dureza total de un agua se define como el contenido en cationes alcalino -térreos, fundamentalmente de Ca^{+2} y Mg^{+2} .

La técnica de análisis de la dureza total se conoce como complexometría y consiste en la formación de un complejo estable entre el reactivo *EDTA* (sal sódica del ácido etilendiaminotetracético) y los cationes Ca^{+2} y Mg^{+2} disueltos en una muestra acuosa. Este ensayo se ha utilizado para poder determinar la cantidad de iones Ca^{+2} y Mg^{+2} presentes en la parte acuosa del ensayo de pH y conductividad de las mezclas cal/puzolana que se describe en el apartado 5.3.1

La muestra de agua que contiene los iones calcio y magnesio se le se agrega el indicador calcón, la muestra acuosa queda de color rosa y se procede a valorar con disolución de *EDTA* de concentración 0,005M hasta la aparición de un complejo de color azul, tal como se observa en la Figura 4.20

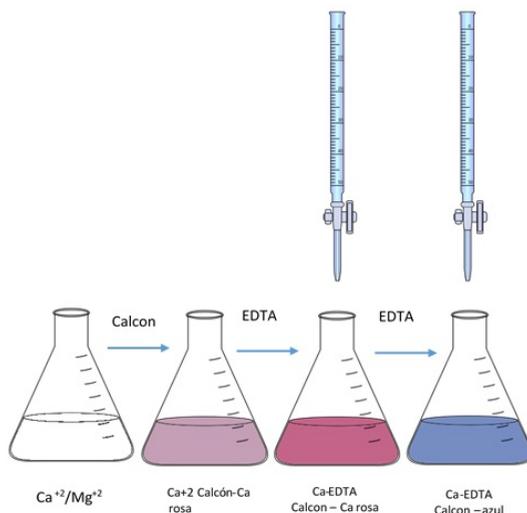


Figura 4.20: Esquema determinación de la dureza total.

4.2.13. Determinación del residuo insoluble (R.I.).

El método de residuo insoluble se ha determinado para la muestra de residuo de construcción y demolición (*RCD*). El procedimiento se basa en atacar dicho residuo con ácido clorhídrico, a continuación con una solución hirviendo de hidróxido de potasio. El residuo que queda se calina y se determina gravimétricamente. El procedimiento a seguir corresponde al establecido en la norma EN 196-2 para el cemento [186]. En la Figura 4.21 se puede ver un esquema del procedimiento de trabajo y a continuación se enumeran las etapas seguidas:

- Pesar la muestra de *RCD* $1,00 \pm 0,05$ g, con exactitud de 0,0001 g (m_1)
- El *RCD* se mezcla con agua (25 ml) y ácido clorhídrico concentrado (40 ml), hasta que se disgregue completamente.
- La disolución se evapora por sequedad, usando una manta calefactora. Se evapora y se adiciona 2 veces *HCl* concentrado (20 ml)
- El residuo de la 3ª evaporación se trata con 100 ml de *HCl* 1 + 3 y se vuelve a calentar.
- Una vez calentado se filtra a través de un filtro medio y se lava con agua próxima a la ebullición, hasta que la muestra este libre de iones cloruro, esto se determina con una disolución de nitrato de plata.

- f) Se transfiere el filtro y la muestra a un matraz de 250 ml con 100 ml de hidróxido de potasio y se deja reposar por 16 hr a temperatura ambiente.
- g) A continuación la disolución se hierve a reflujo durante 4 hr.
- h) Se filtra a través de papel medio, se lava con agua, después con 100 ml de HCl 1 + 9. Y se repite el paso e).
- i) El sólido con el filtro se calcina a $950 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta masa constante (m_2)



Figura 4.21: Esquema de ensayo R.I.

Para calcular el residuo insoluble, se expresa en tanto por ciento de la masa, por medio de la siguiente expresión:

$$R.I. = \frac{m_2}{m_1} * 100 \quad (4.7)$$

Donde: m_1 = es la masa de muestra de ensayo, en gramos
 m_2 = es la masa del residuo insoluble calcinado, en gramos

4.2.14. Preparación de morteros.

A continuación, se describe los pasos a seguir para la realización de los morteros activados alcalinamente, los cuales difieren de los morteros de cemento:

a) Proceso de amasado.

Se realizó en la amasadora planetaria de la casa comercial Ibertest (ver la Figura 4.22 a)) formada por: un recipiente de acero inoxidable, de una capacidad de 5 l, con forma y dimensiones normalizadas y equipada de manera que pueda ser fijada firmemente al bastidor de la amasadora durante el proceso de amasado y que la altura del recipiente con la relación a la pala pueda ser ajustada y mantenida con precisión. Presenta dos velocidades:

- Velocidad lenta 140 ± 5 rpm,
- Velocidad rápida 285 ± 5 rpm.

Este tipo de amasado tiene una duración de 240 s, las etapas son:

0 - 30 s Se agita la solución alcalina.

30 - 90 s Se vierte en forma homogénea y constante el material precursor (*CHC Magallanes, CAC Atacama, Mag3, Mag4 ó RCD*), a velocidad lenta.

90 - 120 s Se mezcla a velocidad lenta el material con la solución.

120 - 180 s Se vierte en forma homogénea el árido.

180 - 240 s Se mezcla el conglomerante activado alcalinamente con los áridos.

b) Moldes.

A continuación del amasado, la mezcla se vierte en los moldes, los cuales previamente se cubren con vaselina para poder desmoldar con mayor facilidad. Se utilizaron moldes prismáticos de $160\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 40\text{ mm}$, moldes cúbicos $40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ y moldes prismáticos de $285\text{ mm} \times 25,6\text{ mm} \times 25,6\text{ mm}$ (ver la Figura 4.22 b)), los cuales están fabricados de manera que se facilite el desmoldeado de las probetas sin dañarlas. El ensamblado debe ser tal que no permita que se produzcan distorsiones o falta de estanqueidad.

c) Vibrado.

Para el proceso de vibrado de los morteros se utilizó una mesa vibratoria, vibrando los moldes durante 2 min, aproximadamente. En la Figura 4.22 c) se muestra la mesa vibratoria utilizada.

d) Desmoldado de probetas.

Después del vibrado, los moldes se recubren con un film plástico o un vidrio a modo de evitar cualquier tipo de problemas como evaporación de agua o carbonatación de los especímenes. En seguida, los moldes se colocan en un

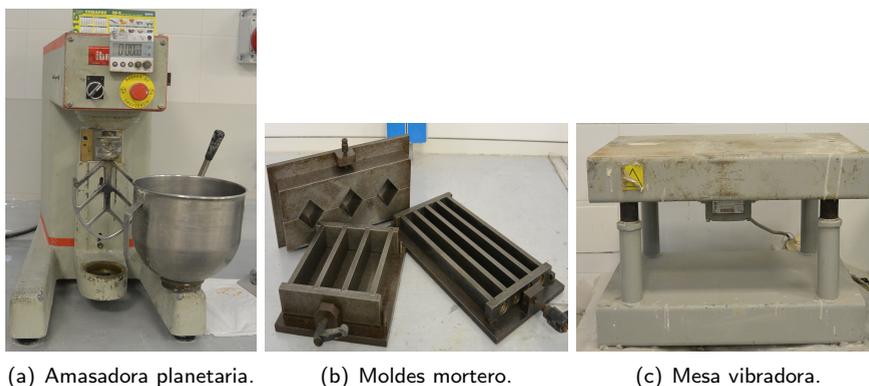


Figura 4.22: Equipos de amasado y compactación.

baño térmico o en cámara húmeda, dependiendo de las condiciones de curado requerido por las probetas.

Los morteros que se curan en baño térmico se desmoldan a las 4 h después del amasado, mientras que en el caso de aquellos morteros curados en cámara húmeda, debido a que el proceso de endurecimiento y fraguado es más lento, se desmoldan a las 24h. A continuación, las probetas se identifican y se envuelven en film transparente para evitar la evaporación y protegerlo frente a los agentes externos.

e) Curado de morteros.

■ Baño térmico.

El baño térmico (ver la Figura 4.23 a)) compuesto por un recipiente de 1.000 l de agua, resistencias que sirven para calentar el agua a la temperatura deseada, un sensor de temperatura, un termostato y una bomba de agua con el fin de hacer circular en agua de manera continuada. La temperatura, se regula a 65 ± 1 °C. Las probetas se introducen en el baño dentro de una cajas plásticas, que se mantienen cerradas hasta el tiempo de rotura, 3 y 7 d. El baño está aislado para poder mantener el calor, además se cubre para evitar pérdida de agua por evaporación.

■ Cámara húmeda.

La cámara húmeda es un recinto hermético (ver la Figura 4.23 b)), donde se mantienen unas condiciones de temperatura de 23 °C al 95 % de humedad relativa. Las probetas se almacenan hasta el tiempo de rotura, de 28 y 90 d.



Figura 4.23: Proceso de curado.

4.2.15. Trabajabilidad.

La medida de la trabajabilidad en morteros frescos se realizó utilizando una mesa de sacudidas, cumpliendo los requisitos exigidos en la norma UNE 83-811 [188]. La mesa de sacudidas consta de:

- Un armazón sobre una base rígida horizontal.
- Mesa construida a base de acero y sostenida por el armazón antes mencionado.
- Una placa de vidrio de 350 mm de diámetro y 7 mm de espesor.
- Una leva que permite levantar la mesa a la altura indicada por la norma, dejándola caer por su propio peso.

El molde usado es tronco-cónico, de cobre, con 60 mm de altura y con diámetro interior de 70 mm en la parte superior y 100 mm en la parte inferior. Cuenta con una tolva que permite el fácil llenado del molde, así como también el enrasado del mismo.

El material se compacta haciendo uso de un pisón de madera con forma cilíndrica de 40 mm de diámetro y 250 g de peso, en la Figura 4.24 se muestra el sistema utilizado.

La trabajabilidad de un mortero dado se obtuvo por medio del siguiente proceso:

- Se coloca el molde junto con la tolva en el centro de la mesa.
- Se rellena el molde en dos fases de igual volumen.

- Se apisona cada fase con diez golpes del pisón a razón de 1 golpe por segundo.
- Se enrasa el molde retirando la tolva.
- Se retira el molde dejando el material sobre la mesa.
- Se golpea la mesa 15 veces haciendo uso de la leva a razón de una vez por segundo.



Figura 4.24: Molde y mesa de sacudidas.

4.2.16. Resistencia mecánica.

La determinación de las resistencias mecánicas a compresión se realizó de acuerdo a lo estipulado en la norma EN 1015-11 [189]. Por cada amasada se obtuvieron tres probetas prismáticas de $160\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 40\text{ mm}$, las cuales se parten en dos mitades con el fin de obtener seis semi-primas.

La máquina utilizada para las rotura a compresión fue una prensa electromecánica Ibertest MUP-60, la cual cuenta con dos platos de acero, con una dureza *Vickers* de al menos 600 HV; el plato superior debe poder alinearse libremente con el adaptador el cual traspasará la carga a las probetas.

Para tomar los datos de carga de la resistencia a compresión se debió centrar cada semiprisma lateralmente con relación a los platos del adaptador (ver Figura 4.25), el valor de la resistencia a compresión (R_c) se obtiene del promedio de dichos valores y el error es representado por la desviación estándar. La resistencia a compresión se determina de acuerdo a la siguiente expresión:

$$R_c = \frac{F}{b^2} \quad (4.8)$$

Donde: F = Carga máxima a la rotura (N)
 b = Sección transversal de las probetas (mm^2)



Figura 4.25: Equipo de ensayo a compresión.

4.2.17. Determinación de la expansión mediante reloj comparador.

- La variación de la longitud (expansión/retracción) se tomaron de acuerdo al comportamiento presentado por los distintos morteros, los tiempos de medida han sido: 1, 2, 3 y 7 d, después una vez a la semana durante 5 semanas, a continuación cada 15 d por 2 meses y finalmente cada mes hasta completar los 300 d.
- Para poder medir las probetas estas se sacaban del contenedor donde estaban sumergidas, se secaban superficialmente, se pesaron y se midió su longitud mediante el reloj comparador.
- El equipo de medición consta de un soporte de acero con dos apoyos sobre la misma vertical donde introducir la probeta de mortero de dichas dimensiones. El

apoyo superior está comunicado a un reloj comparador digital que amplifica la medición de la probeta ya que las diferencias a observar en esta clase de ensayo son inferiores al milímetro (ver la Figura 4.26).

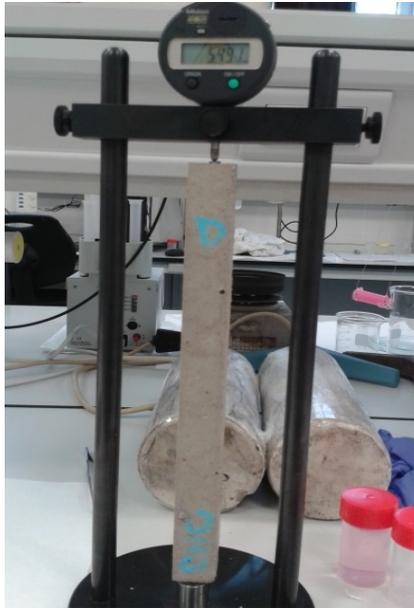


Figura 4.26: Reloj comparador digital.

- Para determinar el cálculo de longitud a cualquier edad se determina como sigue:

$$\Delta L = \frac{L_x - L_i}{L_g} * 100 \quad (4.9)$$

Donde: ΔL = Cambio de longitud a edad 'x' en (%);
 L_x = Lectura de la probeta con reloj comparador a edad 'x' ;
 L_i = Lectura inicial antes de la inmersión de la probeta con el reloj comparador (referencia)
 L_g = Factor de referencia, donde se ha utilizado 285 mm para su cálculo

4.3. Programa experimental.

Este apartado muestra el desarrollo experimental para alcanzar los objetivos expuestos en el Capítulo 2 de la tesis doctoral. La metodología desarrollada se dividió en tres grandes secciones como se observa de forma esquemática en la Figura 4.27:

1. *CHC Magallanes*. "Obtención y caracterización físico-química". En esta etapa se simuló la obtención de un *RCD*, correspondiente a la fracción fina del hormigón, mediante los métodos de hidratación y carbonatación de un cemento tipo (*CEM I-52,5R*); a continuación se realizaron ensayos para su caracterización físico-química y su posible actividad puzolánica. Para esto se aplicaron distintas técnicas instrumentales como: fluorescencia de rayos X (*FRX*), difracción de rayos (*DRX*), análisis termogravimétrico (*TGA*) y microscopía electrónica de barrido (*SEM*). Se evaluó la posible actividad puzolánica del *CHC Magallanes* a través del método de Tashima et al. [17] pH y conductividad eléctrica de suspensiones de cal/puzolana. Por último se estudió el uso *CHC Magallanes* en la fabricación de conglomerantes de activación alcalina. A los morteros con mejores resultados se analizó su durabilidad y se comparó con morteros de cemento Portland. Además, se cuantificaron para estas nuevas mezclas las emisiones y fijaciones de CO_2 .

En la segunda parte de esta primera fase se fabricaron sistemas compuestos. Se evaluó el efecto de la incorporación de diferentes adiciones al *CHC Magallanes*, para estudiar la influencia de pequeñas sustancias finas presentes en dichos residuos de demolición. Así, se fabricaron morteros de activación alcalina para estas mezclas. Los morteros así fabricados se caracterizaron microestructuralmente y se determinó su resistencia mecánica.

2. Otros materiales. Se intentó comparar el proceso de activación alcalina simulando otros tipos de fracciones finas de hormigón correspondiente a otros tipos de cementos. Para ello se realizaron procesos similares para la obtención de material hidratado y carbonatado a partir de cementos tipo *CEM III/A (Mag3)*, *CEM IV/A (Mag4)* y *CAC (CAC Atacama)*. A continuación, se realizó la caracterización físico-química de cada uno de los nuevos materiales y se utilizaron para fabricar conglomerantes activados alcalinamente.
3. Residuos de construcción y demolición (*RCD*). Una vez fabricados y caracterizados los materiales en el laboratorio, se procedió a determinar las características físico - químicas de una fracción fina real de *RCD* provenientes de la planta de reciclaje. Se determinó su comportamiento puzolánico, y se fabricaron morteros de activación alcalina usando tanto dicho residuo como mezclas de dicho *RCD* con escoria para luego comprobar su resistencia mecánica y su durabilidad.

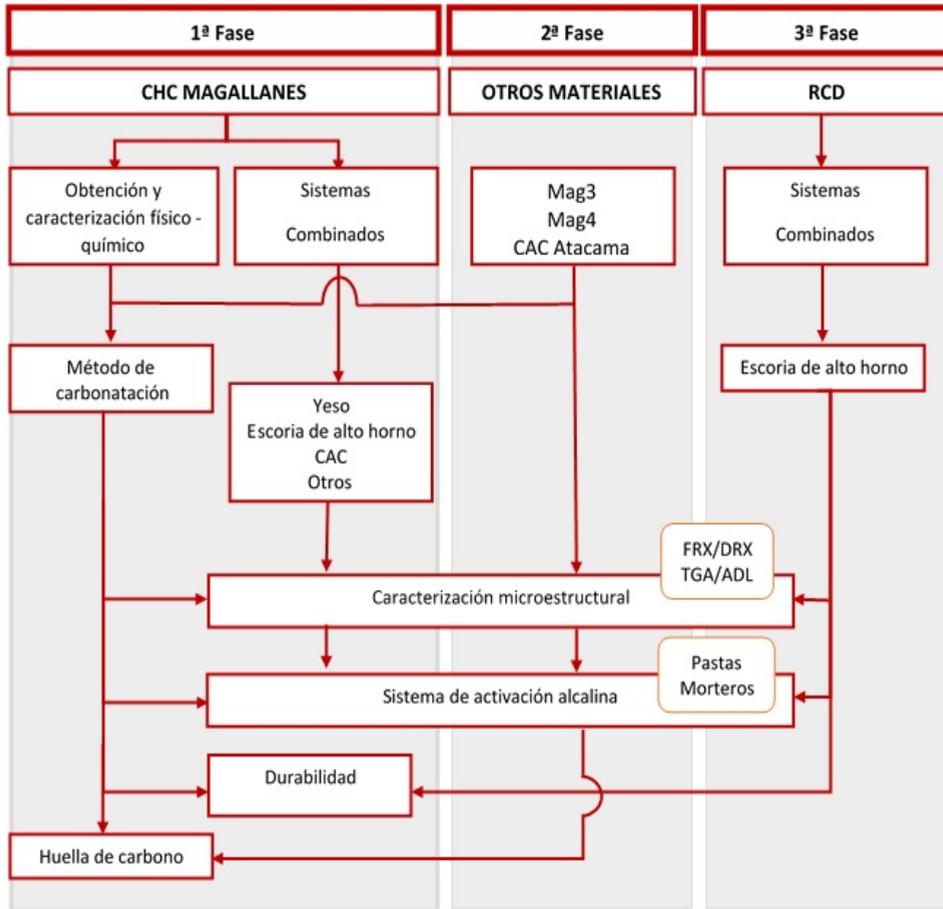


Figura 4.27: Esquema programa experimental.

Parte I

CHC Magallanes

Capítulo 5

Obtención y caracterización del cemento hidratado y carbonatado.

En el presente capítulo se simuló en laboratorio un residuo de demolición, a partir del cemento hidratado y carbonatado del tipo CEM I-52,5R. Para ello, se procedió a realizar una carbonatación acelerada un residuo de cemento hidratado, en dos tipos de ambientes; un ambiente seco (CHC Seco) y un medio acuoso y frío (CHC Magallanes).

Estos materiales CHC Seco y CHC Magallanes fueron caracterizados desde el punto de vista físico-química y se analizó su posible reactividad puzolánica mediante la medida del pH y conductividad eléctrica en suspensiones de hidróxido cálcico/CHC, donde se detecta la capacidad del cemento hidratado carbonatado de fijar hidróxido cálcico.

Además, se procedió a fabricar pastas y morteros activados alcalinamente con mezclas de hidróxido de sodio ($NaOH$) y silicato de sodio (Na_2SiO_3), para estudiar la microestructura de las pastas y medir la resistencia mecánica de los morteros fabricados.

5.1. Obtención del material de partida.

El objetivo de este proceso es conseguir un material que contenga sílice y alúmina amorfa provenientes del cemento hidratado (*CEM I 52,5-R*), intentando simular un tipo de los residuos de construcción y demolición (*RCD*), y que consistiría en la frac-

ción más fina de escombros de hormigón (con árido de origen silíceo o calizo), y sin materiales cerámicos presentes. De esta forma, el material preparado podría ser capaz de reaccionar como puzolana o ser un material precursor para la activación alcalina, lo cual lo haría un material reutilizable.

El proceso de preparación se describe a continuación y se puede dividir en las etapas siguientes:

1. Se mezclaron 7 kg de cemento Portland (*OPC*) con 55 L de agua potable, en una amasadora Beteck de 130 L de capacidad. Durante 24 h en ciclos programados de agitación/reposo (las primeras 3 h se agita continuamente, en las siguientes 3 h se realiza un ciclo agitando 45 min y los siguientes 15 min en reposo. Las siguientes 3 h se realizó un ciclo de 30 min agitando 30 min de reposo y las 15 h restantes el ciclo es 15 min de agitación y 45 min de reposo), con el fin de poder hidratar completamente la mezcla y evitar que el sólido decante y fragüe.
2. Después del ciclo anterior de 24 h se saca la muestra de la amasadora, dejándola en recipientes de plástico en reposo durante 30 d, con el fin de obtener una reacción completa en la formación de los hidratos del *OPC*.
3. A continuación se elimina el agua por decantación, se secó en el laboratorio a temperatura ambiente, y se trituró, pasando dicha muestra molida por el tamiz 1,25 mm, obteniendo el cemento hidratado (*CHid*) (ver Figura 5.1) [174].

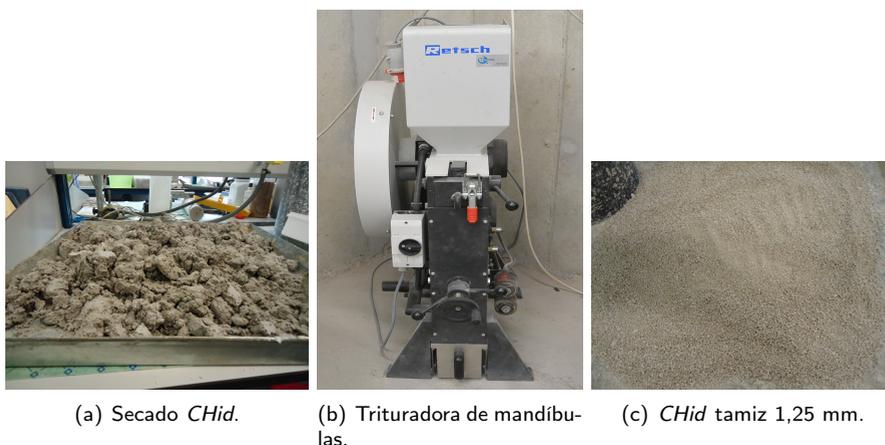


Figura 5.1: Secado, molienda y tamizado de *CHid*.

La composición típica, en óxidos, del cemento de partida se presenta en la Tabla 4.1, este cemento normalmente, contiene cuatro fases mayoritarias: la alita o silicato tricálcico, la belita o silicato dicálcico, el aluminato tricálcico y el ferroaluminato tetracálcico [190]. Al mezclarlo con agua se forman los productos de hidratación, que son princi-

palmente, la portlandita o hidróxido cálcico, el gel de silicato cálcico hidratado amorfo $C-S-H$, etringita, y aluminatos ($C-A-H$) y silicoaluminatos cálcicos hidratados ($C-A-S-H$). En condiciones ideales de cristalización la portlandita precipita en forma de cristales hexagonales [191], [192]. El $C-S-H$ denominada tobermorita, es de baja cristalinidad y la relación *calcio/silicio* depende de la composición del cemento, relación agua-cemento y la temperatura[193].

A continuación, se representa en la Figura 5.2 la curva *TGA* y *DTG* del cemento hidratado que hemos considerado nuestro material de partida.

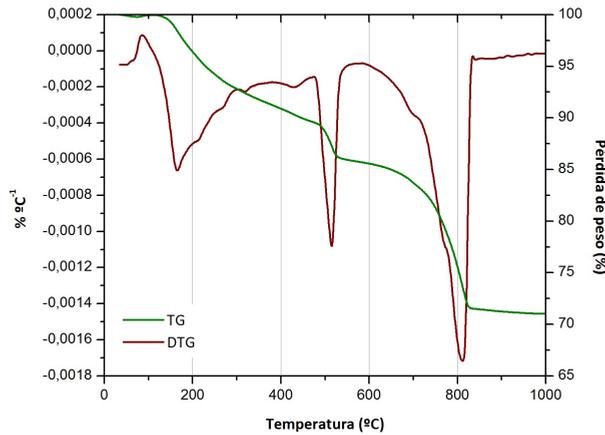
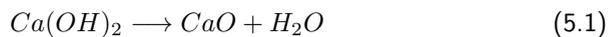


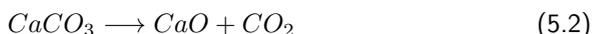
Figura 5.2: Curvas *TGA* y *DTG* del material de partida cemento hidratado (*CHid*).

En la Figura 5.2 se puede observar la curva *TGA*, la cual presenta una pérdida de masa continua, pero donde, claramente, se diferencian tres regiones térmicas (identificadas con ayuda de los picos en la curva *DTG* correspondiente). La pérdida de masa total en todo el intervalo de calentamiento (35 - 1000 °C) es del 28,73 %:

- De 100 a 300 °C: se produce la pérdida del agua de los compuestos como la etringita, $C-S-H$, $A-C-H$. La pérdida de masa correspondiente a este intervalo es del 10,02 %. (ver Tabla 5.1)
- De 450 a 550 °C: se detecta una pérdida debida al agua correspondiente a la descomposición de la portlandita presente (CH), que es del 4,18 %, la cual corresponde a 17,21 % de hidróxido cálcico, según la reacción química:

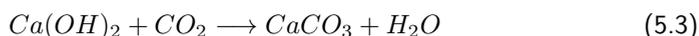


- De 700 a 850 °C: se obtiene la pérdida de CO_2 , correspondiente a la reacción de descomposición de los carbonatos presentes, cuyo valor es del 14,53 %, lo que correspondería a un 33,04 % de carbonato cálcico, según la reacción química:



Este elevado valor de carbonato cálcico presente en $CHid$ es debido a que el proceso de secado del cemento hidratado al aire, favoreció la carbonatación, en especial de la portlandita (que es el material más soluble y alcalino).

Para poder obtener el material rico con sílice y alúmina vítrea se realizó el proceso de carbonatación. Según, el Comité *ACI CT-13*, se define un proceso de carbonatación como la “reacción entre el dióxido de carbono y un hidróxido o un óxido para formar un carbonato, especialmente en una pasta de cemento, mortero u hormigón; reacción con compuestos de calcio para producir carbonato de calcio”; es decir, involucra los principales productos de hidratación [194]:



La carbonatación es un proceso lento y superficial, ligado a las concentraciones de CO_2 presentes en el aire, a la presencia de humedad y a la temperatura del medio. Además, se ha comprobado que una vez carbonatada la portlandita, el exceso de CO_2 ataca al CaO que forma parte de los $C-S-H$ y $A-C-H$, destruyendo estos compuestos y liberando SiO_2 y Al_2O_3 , según las reacciones anteriores.

Es por ello que en este trabajo, el cemento hidratado de partida ($CHid$) se ha hecho reaccionar con CO_2 , en diferentes medios, con el fin de encontrar el método más eficaz para la obtención del cemento hidratado totalmente carbonatado (CHC). A continuación se describirán los procesos realizados en el laboratorio con este fin.

5.1.1. Carbonatación en seco.

Para este ensayo se debe procurar mantener la humedad relativa (HR) entre 50 - 70 %; si ésta sobrepasa el 70 % la carbonatación se reduce debido a que la tasa de difusión del CO_2 es más lenta y para HR menor al 50 % es insuficiente para que se produzca la carbonatación del sistema por falta de agua. Algunas investigaciones consideran

importante el tamaño de partícula del material que será carbonatado, a menor tamaño aumentará la velocidad de reacción, debido a que se aumenta el área de contacto. En nuestro caso, el diámetro medio de partícula del *CHid* es de $31,75 \mu\text{m}$.

Para esta forma de carbonatar, el cemento hidratado es colocado en un desecador estanco; junto a una solución de glicerina y agua (al 30%) y silicagel con el fin de mantener una humedad relativa entre el 60 - 70%. Posteriormente, se ingresa CO_2 creando una atmósfera rica en este gas. Todo este proceso se realiza a temperatura ambiente. El proceso de carbonatación descrito se realiza durante 15 min de ingreso de CO_2 , por 15 d, obteniéndose finalmente el cemento hidratado carbonatado (*CHC Seco*). En la Figura 5.3 se observa el esquema del proceso de carbonatación en seco. Una vez que el material se ha carbonatado se procede a secar completamente en una estufa a $65 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h; y a continuación se muele en el molino de bolas durante 10 min, donde se obtiene un material de diámetro medio de $21,55 \mu\text{m}$.

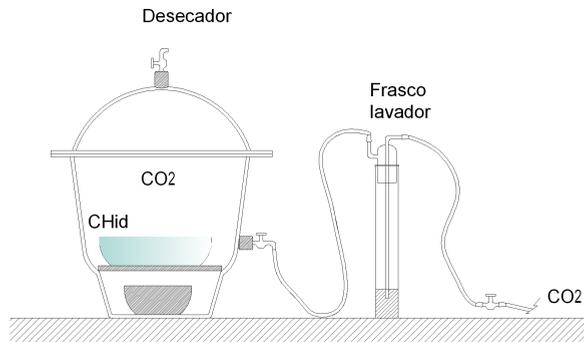


Figura 5.3: Proceso de carbonatación en seco.

Una vez terminado el ensayo, se procede a realizar el análisis termogravimétrico de *CHC Seco*, para poder determinar las pérdidas de peso del nuevo material y evaluar la transformación de las diferentes fases. En la Figura 5.4 se observa las curvas *TGA* y *DTG* para el *CHC Seco*.

En este caso podemos observar una pérdida total mayor que la obtenida para la muestra sin carbonatar (ver Tabla 5.1). Concretamente en el intervalo de temperatura entre $100 - 300 \text{ }^\circ\text{C}$ existe una pérdida del orden del 7,00% (Tabla 5.1), atribuida al agua y grupos *OH* residuales de la sílice y alúmina amorfas generadas, ya que debido a la carbonatación de la muestra los productos hidratados del cemento (*C-S-H* y *C-A-H*) se han descompuesto parcialmente. Obviamente, también puede solaparse la pérdida de agua de los geles cementantes no descompuestos. Se ha producido una

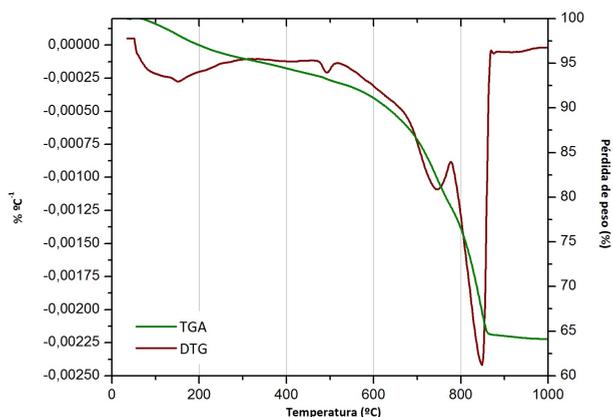


Figura 5.4: Curvas TGA/DTG para CHC Seco.

disminución de la pérdida en ese intervalo, porque parte de los geles cementantes han sido descompuestos por la carbonatación.

Por otra parte, la pérdida de masa entre los 450 - 550 °C supone solamente un 0,44 % de hidróxido cálcico. A pesar de que la carbonatación ha sido intensa, no ha sido completa la transformación de la portlandita, probablemente debido a que los cristales de $Ca(OH)_2$ que se carbonatan dan lugar a una película de carbonato cálcico que impide la carbonatación completa de los cristales, quedando en el interior de los mismos una pequeña cantidad de $Ca(OH)_2$ sin carbonatar.

La pérdida de masa correspondiente al carbonato aumenta considerablemente (Tabla 5.1) y la curva DTG presenta un pico centrado a 841 °C, con un pico de menor intensidad a temperaturas ligeramente menores (742 °C). Esa pérdida equivaldría en carbonato cálcico a un 63,95 %.

Tabla 5.1: Resumen datos termogravimétricos para CHid y CHC Seco.

Material	Pérdida total TG	Pérdida de masa (%)			$Ca(OH)_2$	$CaCO_3$
		100 - 300 °C	450 - 550 °C	700 - 850 °C		
CHid	28,72	10,02	4,18	14,53	17,21	33,04
CHC Seco	35,26	7,00	0,11	28,14	0,44	63,95

El porcentaje tan elevado de carbonato cálcico que aparece en CHid es debido por una parte a la presencia de una pequeña cantidad de caliza en el cemento de partida (CEM I) contiene aproximadamente 4,6 % de $CaCO_3$. Además, en el proceso de secado al aire se ha producido una importante carbonatación que inicialmente dio lugar a un contenido de 33,04 % de $CaCO_3$.

A partir de los datos termogravimétricos se puede calcular el porcentaje de CaO que forma parte de las distintas fases en el cemento carbonatado. Para ello (ver Tabla 5.2) se calcula el porcentaje de CaO en forma de $Ca(OH)_2$ (CaO^{CH}), en forma de $CaCO_3$ (CaO^{Cc}) y el que está combinado en otras fases, tales como silicatos y aluminatos cálcicos hidratados (CaO^{of}). El procedimiento de cálculo es el que se detalla a continuación:

- **Paso 1:** Se debe obtener el valor de la base calcinada ($B.C.$), la cual se obtiene de la diferencia de 100 menos la pérdida de masa total obtenida en el TG , en este caso corresponde al CHC Seco (35,26 %)

$$B.C. = 100 - \text{Pérdida de masa total} \quad (5.6)$$

$$B.C. = 100 - 35,26 = 64,74\%$$

- **Paso 2:** Donde la pérdida de agua del CH obtenida por el TG es de 0,11 % y se calcula el CaO del CH (CaO^{CH}):

$$CaO^{CH} = \frac{\text{Pérdida de agua}}{PM(H_2O)} \times PM(CaO) \quad (5.7)$$

$$CaO^{CH} = \frac{0,11}{18} \times 56 = 0,34g$$

- **Paso 3:** La pérdida de CO_2 del $CaCO_3$ es de 28,14 %, a partir de esto se calcula el CaO del $CaCO_3$ (CaO^{Cc}):

$$CaO^{Cc} = \frac{\text{Pérdida de } CO_2}{PM(CO_2)} \times PM(CaO) \quad (5.8)$$

$$CaO^{Cc} = \frac{28,14}{44} \times 56 = 35,81g$$

- **Paso 4:** A partir de los CaO obtenidos en los pasos 2 y 3, se obtiene por diferencia entre la base calcinada y el CaO^{CH} y el CaO^{Cc} , el término "Otros" (que incluyen los compuestos de silicio y de aluminio fundamentalmente):

$$Otros = B.C. - CaO^{CH} - CaO^{Cc} \quad (5.9)$$

$$Otros = 64,74 - 0,34 - 35,81 = 28,59g$$

- **Paso 5:** A continuación se realizan los cálculos con respecto a base 100, donde se tienen los siguientes resultados:

$$\%CaO^{CH} = \frac{0,34}{64,74} \times 100 = 0,53 \%$$

$$\%CaO^{Cc} = \frac{35,81}{64,74} \times 100 = 55,31 \%$$

$$\%Otros = \frac{28,59}{64,74} \times 100 = 44,16 \%$$

- **Paso 6:** Para poder calcular el CaO de otras fases diferentes al CaO^{CH} y del CaO^{Cc} , se usarán los datos para $CEM I 52,R$ del CaO (65,60 %) y de la pérdida al fuego ($P.F.$) (2,02 %) (ver Tabla 4.1). Primero se calculará la base calcinada del $CEM I$ y a continuación, se calcula el porcentaje del CaO correspondiente al $CEM I$

$$B.C. = 100 - 2,02 = 97,98 \%$$

$$\%CaO^{CEM} = \frac{65,60}{97,98} \times 100 = 66,95 \%$$

- **Paso 7:** A partir del CaO^{CEM} de 66,95 %, se puede calcular el CaO correspondiente a las otras fases diferentes a CaO^{CH} y CaO^{Cc} , en porcentaje:

$$\%CaO^{Of} = 66,95 - 0,53 - 55,31 = 11,11 \%$$

- **Paso 8:** Para obtener el resto de los óxidos (Ox^{rest}), se combinan los datos obtenidos de la diferencia entre la base calcinada y la suma de CaO^{CH} y CaO^{Cc} y se resta el valor correspondiente al CaO^{Of} :

$$\%Ox^{rest} = Otros - CaO^{Of} \quad (5.10)$$

$$\%Ox^{rest} = 44,16 - 11,11 = 33,05 \%$$

Para los cálculos sobre los materiales antes y después de la carbonatación se parte de la base calcinada, esto es teniendo en cuenta la pérdida total según el termograma (ver Tabla 5.1). Se calcula también el porcentaje de $Ca(OH)_2$ transformado en carbonato (CaO^{CH-tr}) y el porcentaje de CaO en otras fases transformado en carbonato (CaO^{Of-tr}).

- **Paso 9:** En este paso se obtiene el CaO transformado de las fases $C - S - H/C - A - H$, según la siguiente ecuación (ver Tabla 5.2), además se calcula el porcentaje de CaO transformado en relación del $CHid$:

$$\%CaO^{Of-tr} = [\%CaO^{Of}]_{CHid} - [\%CaO^{Of}]_{CHCSeco} \quad (5.11)$$

$$\%CaO^{Of-tr} = 22,76 - 11,11 = 11,65 \%$$

$$\% \text{ transformado de } CaO^{Of} = \frac{11,65}{22,76} \times 100 = 51,19 \%$$

$$\%CaO^{tr-CH} = [\%CaO^{CH}]_{CHid} - [\%CaO^{CH}]_{CHCSeco} \quad (5.12)$$

$$\%CaO^{tr-CH} = 18,24 - 0,53 = 17,71 \%$$

$$\% \text{ transformado de } CaO^{CH} = \frac{17,71}{18,24} \times 100 = 97,09 \%$$

En resumen, se puede observar que en el caso de *CHC Seco* la carbonatación ha supuesto una disminución desde el 18,24 % de CaO^{CH} hasta el 0,53 %, lo que supone una reducción del 17,71 %, o lo que es lo mismo, la carbonatación ha supuesto una transformación del 97,09 % de la portlandita.

Además, la carbonatación ha supuesto un incremento muy importante de los carbonatos, de modo que se ha producido un aumento de CaO^{Cc} desde el 25,95 % al 55,31 %, en parte debido a la carbonatación de $Ca(OH)_2$. Pero una parte importante de los carbonatos generados provienen de la transformación de los silicatos y aluminatos cálcicos hidratados [194]. En este caso, se ha producido un 11,65 % de carbonato (en base CaO) por esta transformación, lo que supone que se ha descompuesto el 51,19 % del CaO proveniente de los $C - S - H/A - C - H$ para generar carbonato de calcio y geles de sílice y alúmina.

Tabla 5.2: Porcentaje en base calcinada de las distintas formas de CaO (CaO^{CH} , CaO^{Cc} , CaO^{Of}) y del resto de óxidos (Ox^{rest}) en *Chid*, *CHC Seco* y *CHC Magallanes* y *CHC Atacama*, y porcentaje de $Ca(OH)_2$ y otras fases cálcicas transformadas en carbonato durante las carbonataciones (CaO^{CH-tr} y CaO^{Of-tr}).

Material	CaO^{CH}	CaO^{Cc}	CaO^{Of}	Ox^{rest}	CaO^{CH-tr}	CaO^{Of-tr}
<i>Chid</i>	18,24	25,95	22,76	33,05
<i>CHC Seco</i>	0,53	55,31	11,11	33,05	17,71	11,66
<i>CHC Atacama</i>	0,00	56,81	10,14	33,05	18,24	12,62
<i>CHC Magallanes</i>	0,00	52,86	14,04	33,05	18,24	8,68

5.1.2. Carbonatación en húmedo.

Debido a que el proceso de carbonatación en seco es un proceso muy lento se procedió a buscar una nueva forma de carbonatación, esta vez burbujeando directamente CO_2 en una suspensión acuosa del material de partida. Para ello se optó por el siguiente sistema:

Se hace ingresar el dióxido de carbono (CO_2) a través de un frasco lavador, para verificar el paso del gas hacia un matraz de 3 bocas, se debe procurar que éste se encuentre lo más hermético posible, y se coloca sobre un agitador magnético. Posteriormente se rellena con la suspensión de agua más *Chid*, en una proporción del 8% en sólido, se añaden unas gotas del indicador de fenolftaleína y un imán que agita la solución durante 3 h aproximadamente con el ingreso constante de CO_2 . El término del proceso se establece cuando se produce un cambio de color de la solución de rosa a amarillo claro. Dicho proceso se produce a temperatura ambiente.

Posteriormente la mezcla se cambia de envase, donde se deja decantar por 24 h, a continuación se filtra con el fin de no perder material y se deja secar por 24 h en una estufa a 100 ± 5 °C. Posteriormente se molió, con el mismo procedimiento del *CHC Seco* y se obtuvo un material con un diámetro medio de $15,86 \mu m$.

En la bibliografía se establece que al aumentar la temperatura hasta 60 °C (a presión atmosférica) aumenta la carbonatación del producto al ingresar el CO_2 [195]. Por otra parte, las temperaturas más altas disminuyen la solubilidad del CO_2 en el agua (de acuerdo con la *ley de Henry*), por lo tanto, disminuyen la tasa de carbonatación [196]. A partir de esto se procedió a modificar el sistema aplicando diferencias térmicas al sistema. Se comenzó aumentando la temperatura con una baño de 55 ± 3 °C, donde se sumerge el matraz con la suspensión (agua + *Chid*). De esa forma, el tiempo de carbonatación fue de 3 h [195], [196]; posteriormente se seca y se muele, obteniéndose un tamaño de las partículas es de $13,04 \mu m$. En la Figura 5.5 se observan las curvas

TGA y DTG del nuevo material obtenido en suspensión acuosa y a 55 °C (*CHC Húmedo Caliente*, a partir de ahora *CHC Atacama*¹).

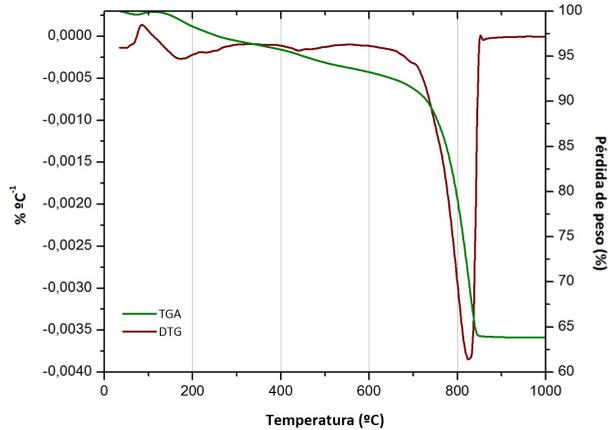


Figura 5.5: Curvas TGA/DTG para *CHC Atacama*.

El *CHC Atacama* presenta una pérdida total de 36,53%; en el rango de temperatura de 100 - 300 °C presenta un pérdida del orden del 8,20%, atribuida al agua y *OH* residuales de la sílice y alúmina vítrea presente y a los compuestos hidratados que no se han carbonatado; en el rango de 450 - 550 °C correspondiente al hidróxido cálcico no presenta pérdidas. La pérdida de masa correspondiente a la descomposición de los carbonatos es de 28,33% lo que equivale a un 64,39% de carbonatos cálcicos, el pico se centra en los 835 °C, la Tabla 5.3 se aprecia el resumen de las pérdidas de masa del material.

Tabla 5.3: Resumen datos termogravimétricos para *CHC Atacama*.

Material	Pérdida total TG	Pérdida de masa (%)			<i>Ca(OH)₂</i>	<i>CaCO₃</i>
		100 - 300 °C	450 - 550 °C	700 - 850 °C		
<i>CHC Atacama</i>	36,53	8,20	0,00	28,33	0,00	64,39

Para el *CHC Atacama* también se calcularon los valores *CaO* que se producen al ser carbonatados (ver Tabla 5.2); se puede observar que el *CaO^{CH}* correspondiente a la transformación de la portlandita es nulo, indicando que se ha carbonatado en su totalidad. Por otra parte, la cantidad de carbonatos (*CaO^{Cc}*) se incrementan de 25,95% a 56,18%, debido a la carbonatación del *Ca(OH)₂*. Y por último, los carbonato provenientes del *C - S - H/A - C - H* que genera carbonato de calcio y geles de sílice y alúmina lo cual supone una descomposición de 44,65%.

¹*CHC Atacama*: "Atacama" es el desierto más árido del mundo, ubicado en el norte de Chile, la temperatura durante el día se sitúa entre los 25 - 50 °C; en la noche puede bajar hasta los -25 °C.

Para el nuevo material *CHC Atacama*, se comprobó su efecto conglomerante, a través de la activación alcalina con hidróxido de sodio y silicato sódico. Este sistema alcalino no funcionó, debido a que la mezcla no fue capaz de amasarse, por lo que este material se desechó. En este caso, el comportamiento no se puede atribuir a la presencia de portlandita.

A continuación se procedió a repetir el proceso de carbonatado en húmedo, pero disminuyendo la temperatura hasta $5\text{ }^{\circ}\text{C}$, aproximadamente. Por ello, el matraz con la suspensión (agua + *CHid*), se sumergió en un baño agua/hielo manteniendo una temperatura de $5 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$, y se le burbujeó constantemente CO_2 . En la Figura 5.6 se observa esquemáticamente el proceso de carbonatación del *CHC Magallanes*. Una vez que la solución cambió de color después de 3 h aproximadamente, se procedió como siempre a dejar decantar el material, secar en la estufa y se procedió a moler, obteniendo un diámetro medio de partícula de $9,37\text{ }\mu\text{m}$. Este material (a partir de ahora *CHC Magallanes*²) fue activado con una disolución alcalina y se obtuvo una pasta fácil de amasar y compactar, además fue capaz de fraguar a temperatura ambiente.

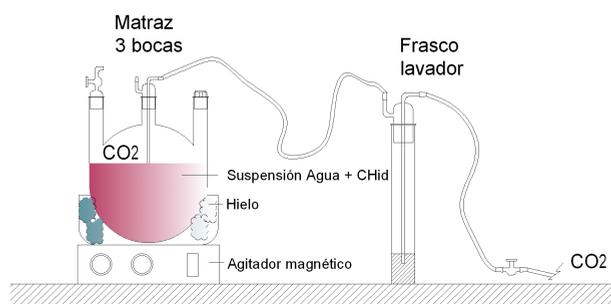


Figura 5.6: Proceso de carbonatación *CHC Magallanes*.

A continuación, se procede a realizar el análisis termogravimétrico de *CHC Magallanes*, para poder determinar las pérdidas de masa. En la Figura 5.7 se observa las curvas *TGA* y *DTG* para el nuevo material:

El *CHC Magallanes* presenta una pérdida total de 35,43 %, con una pérdida continua en el rango $35 - 1.000\text{ }^{\circ}\text{C}$; se puede distinguir una primera pérdida en el rango de temperatura entre $100 - 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ que muestra el agua asociada a los hidratos del cemento presentes, así como los grupos hidroxilo residuales de los compuestos amorfos

²*CHC Magallanes*: "Magallanes" región más austral y extensa de Chile; presenta temperaturas promedio mensuales entre los $2,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ y los $9\text{ }^{\circ}\text{C}$; el promedio de temperatura del mes más frío fluctúa entre los $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

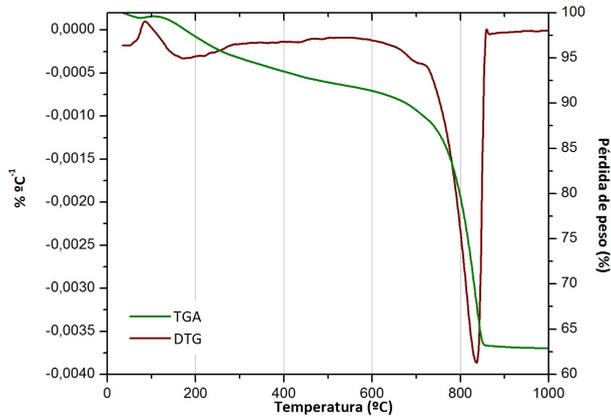


Figura 5.7: Curvas TGA/DTG CHC Magallanes.

formados (SiO_2 y Al_2O_3 amorfas). Esta pérdida de masa es del 8,60 %, muy parecida a la obtenida en el producto carbonatado en seco. Sin embargo, en este caso no se detecta en la curva *DTG* ningún pico correspondiente a la descomposición de la portlandita entre 450 - 550 °C. Por último, en el intervalo 700 - 850 °C, de la curva *DTG* se muestra la descomposición de los carbonatos (pico en la curva *DTG* a 830 °C). La pérdida de masa es de 26,82 %, que corresponde estequiométricamente a un contenido en carbonato cálcico del 60,95 %, valor muy parecido al obtenido en la carbonatación en seco (ver Tabla 5.4).

Tabla 5.4: Resumen datos termogravimétricos para *CHC Magallanes*.

Material	Pérdida total TG	Pérdida de masa (%)			$CaCO_3$
		100 - 300 °C	450 - 550 °C	700 - 850 °C	
<i>CHC Magallanes</i>	35,43	8,61	0,00	26,82	60,95

La diferencia fundamental con la muestra carbonatada en seco se encuentra fundamentalmente en que en esta última zona de los carbonatos solamente se detecta un pico en la curva *DTG*, mientras que en la muestra obtenida en un proceso en seco, se observaban en la curva *DTG* un pico con un hombro a menor temperatura.

Para esta carbonatación, se ha observado (ver Tabla 5.2) que CaO de otras fases (CaO^{Of}) se ha reducido de 22,76 a 14,04 %, una reducción ligeramente menor que la observada para la carbonatación en seco. Esta reducción supone el 8,68 % de CaO en $C-S-H/A-C-H$ que ha sido transformado, es decir, solamente 38,12 % (frente a 51,20 % para el método en seco). Por tanto, podemos afirmar que el método en húmedo es más efectivo en la carbonatación de la portlandita, pero menos efectivo en

la carbonatación de $C - S - H / A - C - H$, y por ello menos efectivo en la formación de geles de alúmina y sílice, que son los de mayor interés para la activación alcalina.

5.2. Caracterización física y química del *CHC*.

Para la caracterización del cemento hidratado carbonatado (*CHC*) fueron empleadas las siguientes técnicas instrumentales: Fluorescencia de rayos X (*FRX*), difracción de rayos X (*DRX*), granulometría por difracción láser (*ADL*) y microscopía electrónica de barrido (*SEM*). Con la ayuda de estas técnicas fue posible determinar la morfología y mineralogía del *CHC*, así como su composición química.

5.2.1. Fluorescencia de rayos X (*FRX*).

La fluorescencia de rayos X (*FRX*) fue utilizada para determinar la composición química, en forma de óxidos, del *CHC Seco* (ver Tabla 5.5). Se puede observar que el material presenta un elevado contenido en CaO (44,26%). Además, se aprecia un porcentaje considerable (11,47%) de SiO_2 y en menor cantidad Al_2O_3 (2,90%) y Fe_2O_3 (2,29%).

El valor de la pérdida al fuego obtenido es muy elevado, lo cual es lógico, debido a la gran cantidad de carbonatos presente en la muestra. Dicho valor, coincide con los valores de pérdida total, obtenidos por análisis termogravimétrico.

Tabla 5.5: Composición química del *CHC Seco* (% de peso).

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	TiO_2	P_2O_5	Cl^-	<i>P.F.</i>
11,47	2,90	2,29	44,26	1,04	1,64	0,51	0,23	0,25	0,15	0,06	35,21

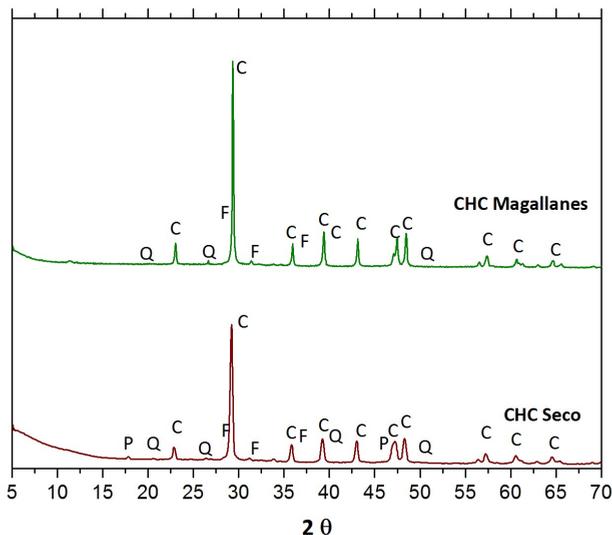
* Pérdida al fuego 950 °C.

5.2.2. Difracción de rayos X (*DRX*).

En los difractogramas de rayos X, que se muestran en la Figura 5.8 se representan los compuestos mineralógicos, del *CHC Magallanes* y *CHC Seco*. El compuesto mineralógico mayoritario en ambos materiales es la calcita ($CaCO_3$) (*PDFcard 050586*) y debido a las elevadas cantidades de material cristalino, no es posible distinguir una desviación de la línea base entre 15-30 grados 2θ . Por ello la presencia de sustancias amorfas relacionadas con la sílice y la alúmina no puede ser detectadas. Además, para ambos materiales se observa la presencia de trazas de un carbosilicato cálcico,

la fukalita ($Ca_4Si_2O_6(CO_3)(OH)_2$) (PDFcard 290308) y cuarzo (SiO_2) (PDFcard 331161).

En el caso del *CHC Seco* se aprecian trazas de portlandita ($Ca(OH)_2$) (PDFcard 040733), lo que corrobora los resultados obtenidos por *TGA*. Es importante destacar que no se aprecia, en ninguna de las dos muestras, compuestos hidratados del cemento de origen como la etringita.



C: Calcita ($CaCO_3$); P: Portlandita ($Ca(OH)_2$); F: Fukalita ($Ca_4Si_2O_6(CO_3)(OH)_2$); Q: Cuarzo (SiO_2).

Figura 5.8: Difractogramas de rayos X para el *CHC Seco* y *CHC Magallanes*.

5.2.3. Análisis de distribución de partículas por difracción láser (ADL).

En la Figura 5.9 se muestra la curva acumulada y derivada de la distribución granulométrica del material, para el caso del cemento hidratado, cuyo diámetro medio es de $31,75 \mu\text{m}$; para los distintos percentiles se tiene $d(0,1)$ $9,97 \mu\text{m}$; $d(0,5)$ $28,42 \mu\text{m}$ y $d(0,9)$ $58,63 \mu\text{m}$. En la Figura 5.10. se representa la distribución granulométrica del *CHC Seco* (a) y *CHC Magallanes* (b).

En la Tabla 5.6 se observan los valores del diámetro medio de la muestra y los percentiles 10, 50 y 90 de los materiales producidos; tanto molidos como sin moler.

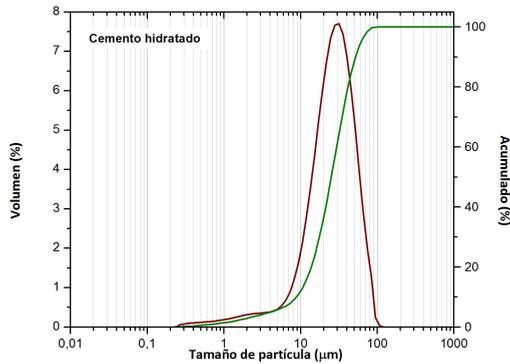


Figura 5.9: Granulometría del cemento hidratado (*CHid*).

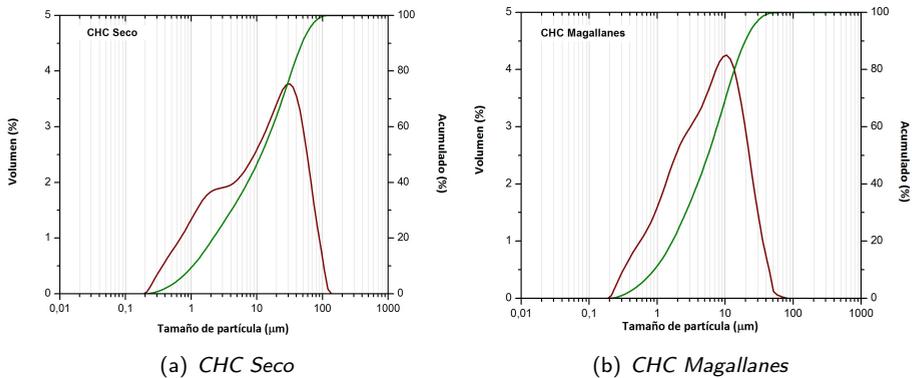


Figura 5.10: Distribución granulométrica de: (a) *CHC Seco* y (b) *CHC Magallanes*.

Tabla 5.6: Distribución granulométrica de los *CHid*, *CHC seco* y *CHC Magallanes*.

Tipo del material		d_{medio} (μm)	$d_{(0,1)}$ (μm)	$d_{(0,5)}$ (μm)	$d_{(0,9)}$ (μm)
<i>CHid</i>		37,75	9,97	28,42	58,63
<i>CHC Seco</i>	s/moler	33,38	9,79	29,55	62,62
	molido	21,55	1,19	13,11	54,93
<i>CHC Magallanes</i>	s/moler	18,32	3,93	16,23	35,15
	molido	9,37	1,02	6,27	22,13

El diámetro medio del *CHC Seco* es de 21,55 μm y del *CHC Magallanes* es de 9,37 μm ; esta diferencia se puede producir gracias a que el material de partida *CHid* se

mezcla con el agua y se agita con el imán durante 2 h aproximadamente, provocando un tamaño de partícula más pequeño y que los cristales obtenidos de la reacción de carbonatación también lo sean, ya que durante la agitación existe una ligera molturación del material y una reacción de carbonatación con obtención de productos de tamaño de partícula menores que el caso de la carbonatación en seco.

5.2.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Mediante el uso de la microscopía electrónica de barrido (SEM) se puede averiguar la forma, aspecto y la textura del *CHC Seco* y *CHC Magallanes*; a continuación se observan algunas micrografías de los dos materiales a distintos aumentos, en la Figura 5.11, 5.12 y 5.13.

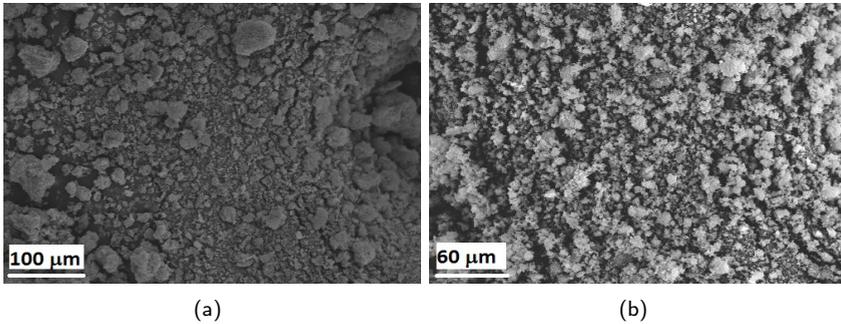


Figura 5.11: Micrografías: (a) Aumento 500x *CHC Seco* y (b) Aumento 1.000x *CHC Magallanes*.

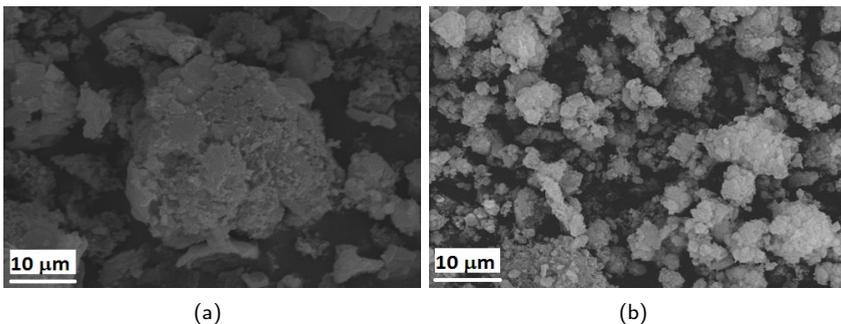


Figura 5.12: Micrografías: (a) Aumento 5.000x *CHC Seco* y (b) Aumento 6.000x *CHC Magallanes*.

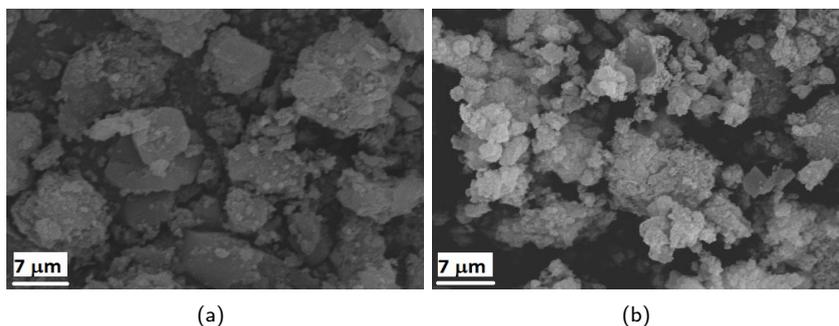


Figura 5.13: Micrográficas aumento 8.000x CHC: (a) Seco y (b) Magallanes.

Podemos observar que se trata de agregados irregulares y de textura rugosa, además se observa que en general los agregados obtenidos en la carbonatación en seco presentan un tamaño mayor que los obtenidos en frío y húmedo, lo que está de acuerdo con los datos de *ADL*.

5.2.5. Evaluación del proceso de carbonatación.

Con el objetivo de controlar el proceso de carbonatación tanto en seco (*CHC Seco*) como en húmedo frío (*CHC Magallanes*), se utiliza como indicador la fenolftaleína a modo de test de tipo cualitativo. Este procedimiento permite diferenciar tres zonas de pH, inferior a 8, donde la disolución se torna incolora, entre 8 y 9,5, donde adquiere una tonalidad rosa suave, y mayor de 9,5, donde adquiere un color rojo púrpura intenso (Ver Figura 5.14). De esta manera cuando la muestra cambia de color de rosa a incoloro se debe detener el proceso de carbonatación.

Además de evaluar la cantidad de carbonatos formados por termogravimetría durante el proceso de carbonatación también se ha utilizado el método del calcímetro de Bernard; de acuerdo con el procedimiento de la norma UNE 103200 [187]. Mediante esta técnica se ha calculado el porcentaje de carbonatos en un total de 100 muestras obteniendo una media del 65,73 %, expresado como carbonato cálcico y un rango promedio entre los valores mínimos y máximos es de 64 - 67 %. En la Figura 5.15 se puede ver los porcentajes de carbonato cálcico para todos procesos de carbonatación del cemento hidratado realizados durante este trabajo.

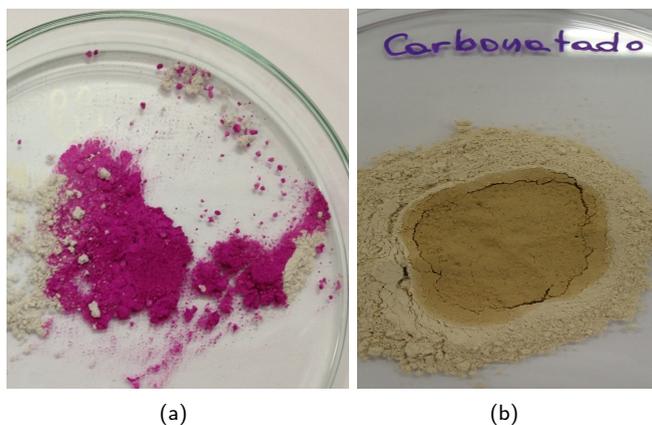


Figura 5.14: Indicador de *pH* de fenolftaleína, *CHC Magallanes* según periodo de carbonatación; (a) 0 h y (b) 3 h.

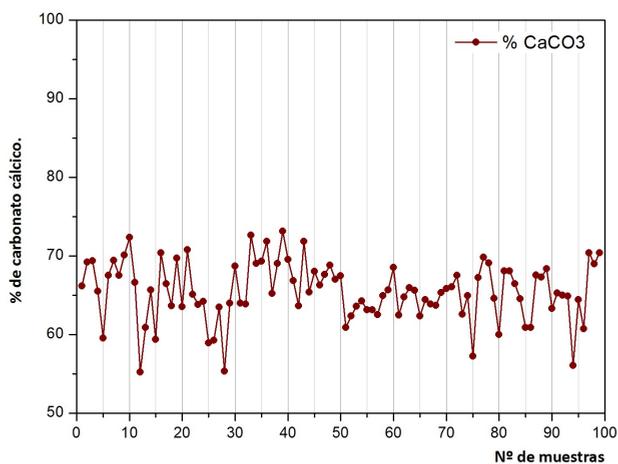


Figura 5.15: Porcentaje de carbonato cálcico para muestras de cemento hidratado carbonatado.

5.3. Estudio de la reactividad puzolánica del *CHC Seco*.

A continuación, se evaluará la actividad puzolánica del *CHC Seco*, mediante el método expuesto por Tashima et. al [174]. Este método consiste en evaluar la reactividad de

los materiales puzolánicos mediante la evolución del *pH* y *conductividad eléctrica* de las suspensiones hidróxido de calcio/*CHC Seco* en distintas relaciones.

5.3.1. Medida de *pH* y *conductividad* en suspensión acuosa cal/*CHC Seco*.

El nuevo método de ensayo consiste en la monitorización, mediante medidas de *conductividad eléctrica* y *pH* de suspensiones acuosas cal/*CHC Seco* en distintas proporciones y distintas temperaturas de ensayo, a lo largo de 7 días.

Este ensayo a medida que transcurre el tiempo, nos indica el avance de la reacción puzolánica, la cual ha llegado a producir la insaturación de la disolución respecto al hidróxido de calcio. La disminución en estos valores se debe a la reacción entre los iones Ca^{+2} y OH^{-} con las partículas de la puzolana, para formar compuestos cementantes, que precipitan. La presencia de hidróxido de calcio ($Ca(OH)_2$) sólido sin disolver hace que se mantengan más o menos constantes las concentraciones de este compuesto en la fase líquida (saturación), y que a medida que se consuman los iones en la disolución, se irá produciendo la solubilización del $Ca(OH)_2$ presente en forma de sólido, hasta que se agote la reserva sólida.

Esto se cumplirá, hasta que se consuma todo el sólido, momento a partir del cual se podrá advertir un descenso significativo de los valores de *pH* y *conductividad eléctrica*, puesto que el sistema estará insaturado con respecto a hidróxido cálcico. En la Figura 5.16 se representa esquemáticamente el ensayo para evaluar la actividad puzolánica, mediante la medición de *pH* y *conductividad eléctrica*.

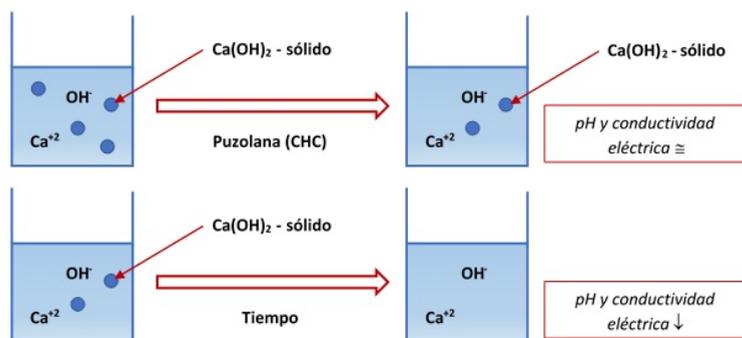


Figura 5.16: Representación esquemática del ensayo de *conductividad eléctrica* y *pH*.

Para este estudio se midió la *conductividad eléctrica* y *pH*, de la suspensión acuosa cal/*CHC Seco* en distintas proporciones y a las temperaturas de ensayo de 40 y 60 °C, a lo largo de 7 d.

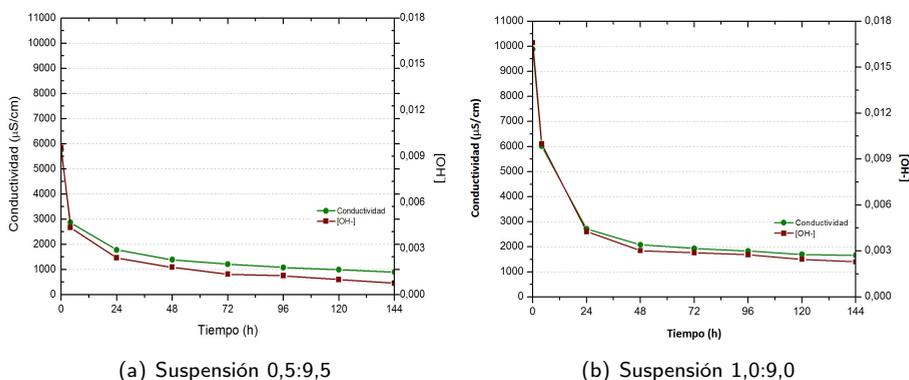
En un matraz Erlenmeyer de 100 mL se agregan 50 mL de agua desionizada y las siguientes proporciones de *cal/CHC Seco*: 0,5:9,5; 1:9; 1,5:8,5; 2:8; 2,5:7,5 y 3:7, siendo el total de la masa sólida corresponde a 1 g.

Las suspensiones deben agitarse de manera continua para facilitar los procesos de la reacción puzolánica. Los matraces se mantienen tapados para evitar cualquier tipo de problema en el ensayo, como puede ser la carbonatación y la pérdida de agua por evaporación.

La toma de datos se lleva a cabo a tiempo cero, 4 h, 24 h y cada día hasta los 7 d. A continuación, las suspensiones acuosas *cal/CHC Seco* fueron filtradas, separándose la parte sólida de la parte líquida. Con el sólido se realizaron ocasionalmente ensayos de análisis termogravimétrico (*TGA*) para algunas proporciones; y con la parte líquida se determinó la concentración de iones Ca^{+2} residual mediante valoraciones químicas con *EDTA 0,005 M*.

5.3.2. Temperatura de ensayo: 40 °C.

A continuación en la Figura 5.17 se puede observar los resultados para las suspensiones de cal y *CHC Seco* ensayadas durante 7 d a 40 °C. Para las suspensiones con poca cantidad de cal se aprecia una rápida reducción en los valores de *conductividad eléctrica* y *pH*. Por ejemplo, en el sistema 1,0:9,0 para que comience a consumirse el hidróxido de calcio sólido, sólo bastan 24 h.



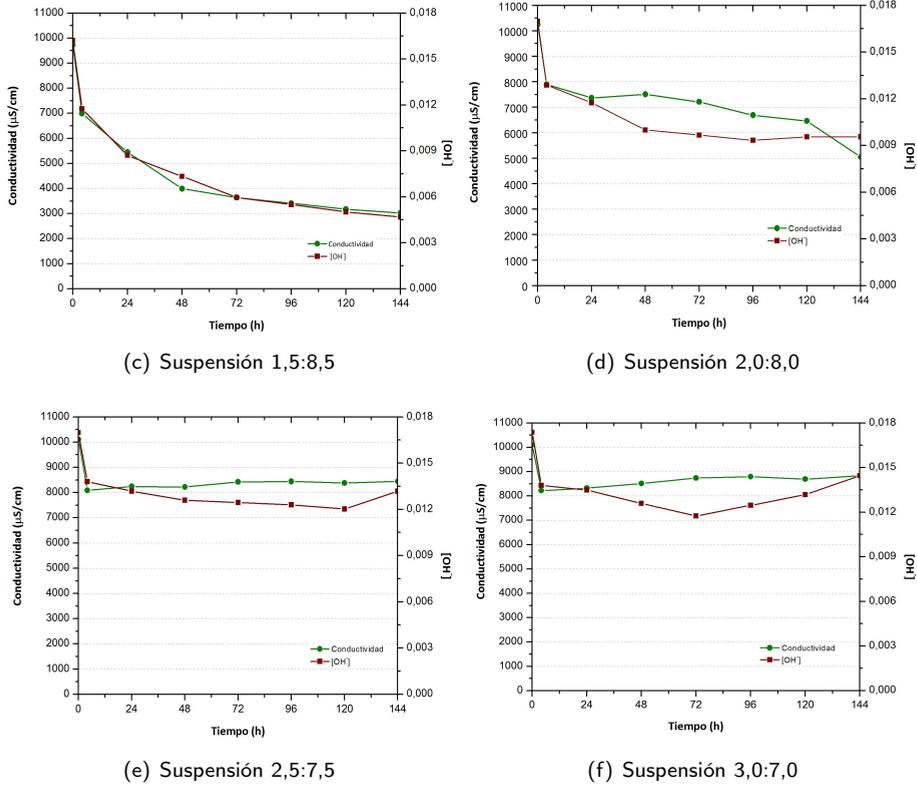


Figura 5.17: Medidas de *conductividad eléctrica* y *pH* para *CHC Seco* a 40°C.

Se puede observar, que a partir de la suspensión 2:8, los valores de *pH* y *conductividad eléctrica* de las suspensiones no sufren prácticamente una disminución importante, ya que permanecen saturadas en hidróxido cálcico ($Ca(OH)_2$).

A continuación, las curvas de *conductividad eléctrica* fueron representadas en términos de *pérdida de conductividad*, la cual fue calculada en porcentaje según la siguiente ecuación:

$$L_c(\%) = \frac{C_0 - C_i}{C_0} * 100 \quad (5.13)$$

$$C_i = C_t - C_{puz} \quad (5.14)$$

Donde: C_0 = Conductividad inicial de la suspensión de hidróxido de calcio antes de añadir el *CHC Seco*;
 C_t = Valor de conductividad medido en la mezcla *cal/CHC Seco* a un tiempo (t);
 C_{puz} = Conductividad eléctrica de la puzolana en agua.

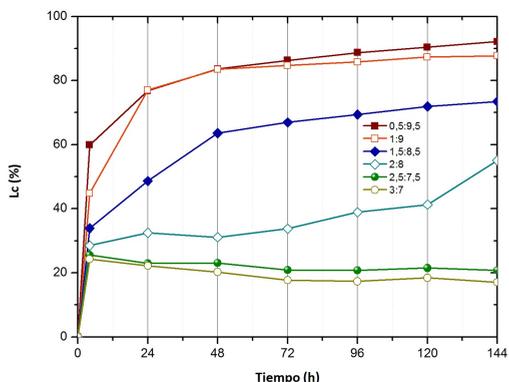


Figura 5.18: Pérdida de conductividad eléctrica para *CHC Seco* a 40 °C.

Según Tashima et al [17], aquellas suspensiones cuya pérdida de conductividad eléctrica son superiores a 30 % ($L_c=30\%$), podemos decir que se encuentran insaturadas respecto al hidróxido de calcio.

En este caso, como se puede ver en la Figura 5.18 a partir de la suspensión 2,0:8,0, se observa que la pérdida de conductividad eléctrica está por debajo de ese valor. Por el contrario las suspensiones que presentan menor proporción de cal, se insaturan en las primeras 24 h, llegando a un pérdida de conductividad de un 90 % a los 7 d. Por tanto, los datos obtenidos nos indican que el material *CHC Seco* tiene un cierto grado de reactividad puzolánica, debido a la presencia de sílice y alúmina amorfas.

Una vez terminado el ensayo, la suspensión es filtrada en caliente y con la parte líquida se determinó la concentración de iones de Ca^{+2} , por medio del método de valoración química con *EDTA 0,005M*. Como indicador se utilizó el calcón. En la Tabla 5.7 se muestran las concentraciones de iones Ca^{+2} para las distintas suspensiones.

Tabla 5.7: Valores de concentración de iones Ca^{+2} para las distintas suspensiones *cal/CHC Seco*, obtenidos a 40 °C.

<i>cal/CHC Seco</i>	0,5:9,5	1,0:9,0	1,5:8,5	2,0:8,0	2,5:7,5	3,0:7,0
$[Ca^{+2}]$ (mmol/l)	0,98	2,00	7,08	9,58	14,18	14,85

Para corroborar dicho comportamiento al residuo sólido de la suspensión 1,5:8,5, una vez filtrado y secado, se le sometió a un análisis termogravimétrico. Se puede observar, en la Figura 5.19 las curvas *DTG* y *TGA*, donde se observa la pérdida del agua debido a la presencia de productos de hidratación del tipo *C-S-H* y *A-C-H*, identificada en los rangos de temperatura 120 - 250 °C y la ausencia de portlandita (ausencia de pico en la curva *DTG* en el intervalo 500 - 600°C).

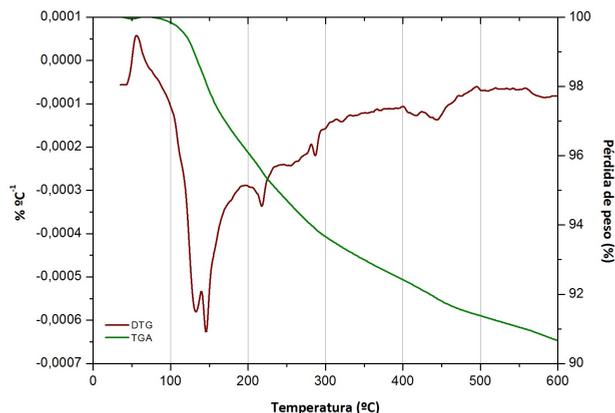


Figura 5.19: Curva *DTG/TGA* para la parte sólida de la suspensión 1,5:8,5 a 40 °C.

5.3.3. Temperatura de ensayo: 60 °C.

Con el objetivo de ver si la reactividad puzolánica se modificaba con la temperatura, se procedió a repetir el ensayo anterior, a la temperatura de 60 °C. En la Figura 5.20 se presentan las curvas de *conductividad eléctrica* y *pH* para el *CHC Seco*, en las distintas proporciones.

En las suspensiones con bajo contenido de hidróxido de calcio (0,5:9,5 y 1,0:9,0), ya se consumen prácticamente toda la cal a las 24 h, en cambio para las suspensiones centrales (1,5:8,5; 2,0:8,0) la disminución de la conductividad se produce lentamente, mientras que de manera análoga al ensayo anterior, aquellas suspensiones con mayor cantidad de hidróxido de calcio mantienen su conductividad prácticamente constante en valores elevados a lo largo de los 7 d (suspensiones 2,5:7,5 y 3,0:7,0).

En la Figura 5.21 se puede observar que a partir de la suspensión 1,5:8,5, la pérdida de conductividad a los 7 d, están sobre el 60 %, lo que indica que estas suspensiones se encuentran insaturadas.

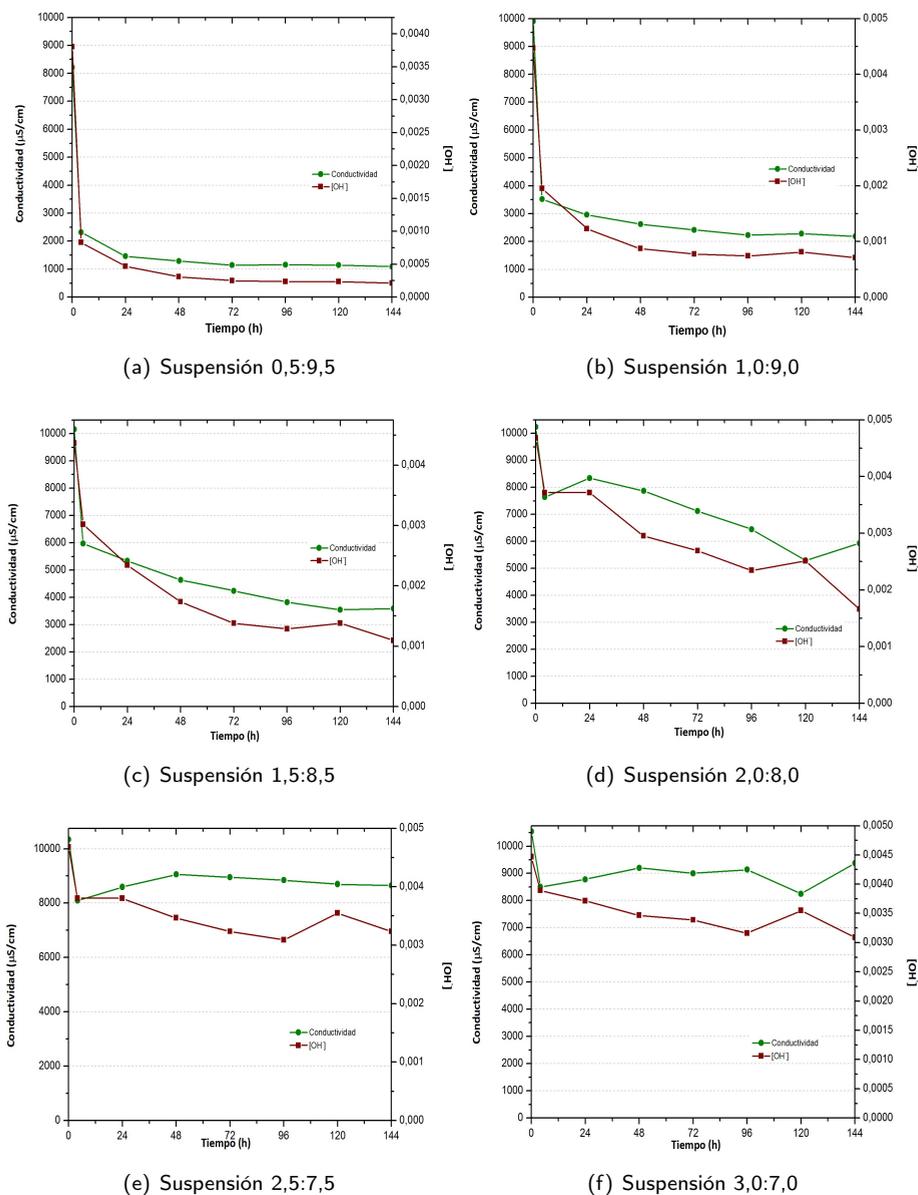


Figura 5.20: Medidas de *conductividad eléctrica* y *pH* para *CHC Seco* a 60°C .

En la Tabla 5.8 se presentan los valores de los iones de Ca^{+2} , estos datos se obtuvieron al analizar la concentración de iones de Ca^{+2} , por medio del método de valoración química con *EDTA 0,005M*.

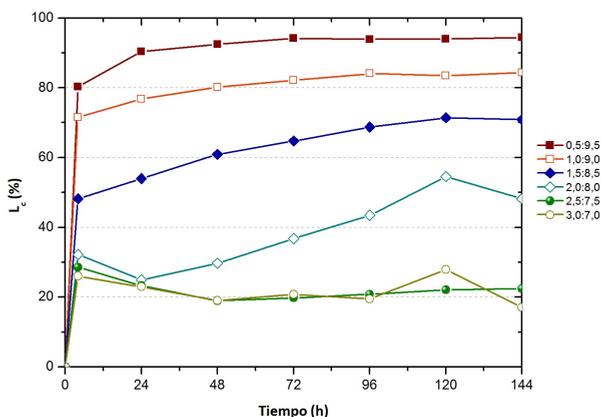


Figura 5.21: Pérdida de conductividad eléctrica para *CHC Seco* a 60 °C.

Tabla 5.8: Valores de concentración de iones Ca^{+2} para las distintas suspensiones *cal/CHC Seco*, obtenidos a 60 °C.

<i>cal/CHC Seco</i>	0,5:9,5	1,0:9,0	1,5:8,5	2,0:8,0	2,5:7,5	3,0:7,0
$[Ca^{+2}]$ (mmol/l)	1,05	2,28	4,23	7,20	12,13	12,98

5.3.4. Análisis termogravimétrico en pastas de cal.

El objetivo de este conjunto de ensayos es corroborar los resultados obtenidos por la técnica anterior en relación con el posible carácter puzolánico del *CHC Seco*; para esto se realizaron análisis termogravimétricos (*TGA*) de pastas de *CHC Seco* con $Ca(OH)_2$. La reacción puzolánica es un proceso por el cual la adición mineral reacciona con la cal (por ejemplo, con la liberada durante la hidratación del cemento Pórtland) para formar productos hidratados similares a los generados en la hidratación del cemento.

Para este tipo de mezcla $Ca(OH)_2/CHC Seco$, todos los productos formados son originados por la reacción puzolánica, puesto que el hidróxido de calcio no es capaz de reaccionar por sí solo para formar productos cementantes, como es el caso del cemento Pórtland.

A partir de esta evidencia se puede extrapolar el proceso y cuantificar la reacción puzolánica, evaluando la cantidad de hidróxido de calcio fijado por la adición mineral en estudio. Para ello, se prepararon pastas de *cal/CHC Seco* en la proporción 3,0:7,0 y

con una relación a/b de 0,6; siendo curadas a temperatura ambiente con una humedad relativa del 100 % y ensayadas a las edades de 3 y 7 días [17].

En la Figura 5.22 se representa a modo de ejemplo, el resultado del ensayo de análisis termogravimétrico para la pasta *cal/CHC Seco* con relación 3,0:7,0 en masa, a las edades de 3 y 7 d de curado a temperatura ambiente (20 °C) y con una humedad relativa del 100 %.

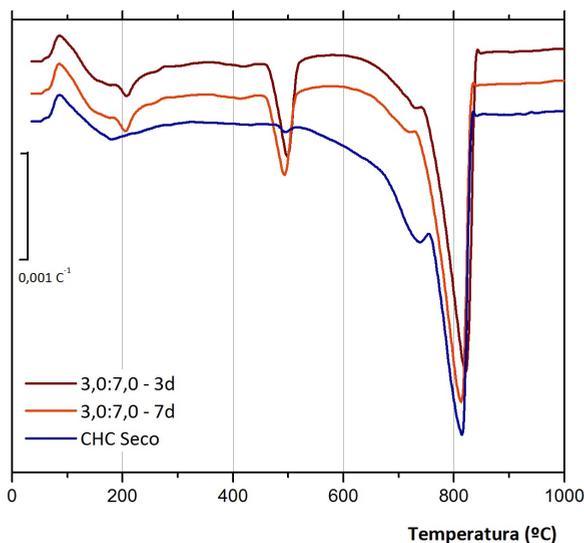


Figura 5.22: Curvas para pasta de *cal/CHC Seco* con relación 3,0:7,0; curadas a 3 y 7 d.

En las curvas *DTG* de la mezcla cuya dosificación es 3,0:7,0 curadas a 3 y 7 d se observan claramente 3 picos, los cuales se pueden interpretar como sigue: para 3 d se tiene una pérdida total de masa del 33,01 %, en rango de 35 - 1.000 °C. En el primer intervalo entre 100 - 300 °C esta pérdida de masa representa el agua asociada a los hidratos y es del 7,64 %. Por otra parte, en la zona de 450 - 550 °C la pérdida de masa es de 5,29 % que corresponde a un porcentaje de hidróxido cálcico del 21,76 % cuyo pico se centra en los 498 °C; para la tercera zona correspondiente al rango de temperatura entre 700 - 900 °C muestra una pérdida de masa de 20,07 %, que corresponde al contenido de carbonato cálcico equivalente a 45,61 %; el pico de temperatura se centra a los 816 °C. Para 7 d la pérdida de masa total es de 32,08 %; en la fase correspondiente a la pérdida de los grupos hidroxilos y agua cuyo rango de temperatura es de 100 - 300 °C es de 7,55 %; la pérdida producto de la descomposición de la portlandita entre 450 - 550 °C es del 4,77 % que equivale a un porcentaje de hidróxido cálcico del 19,61 % y el pico de temperatura se centra en 494 °C, mientras que para la última fase entre 700

- 900 °C muestra una pérdida de 19,76 %; equivalente a un contenido de carbonato cálcico de 44,91 %.

En la Tabla 5.9 se observan en forma resumida los porcentajes de cal fijados (%), para la mezcla 3,0:7,0. A 3 y 7 d, la fijación de cal aumenta en el tiempo, por lo que estos resultados demostrarían que el *CHC Seco* presenta cierta actividad puzolánica puesto que es capaz de fijar el hidróxido de calcio y su reactividad se ve incrementada con el tiempo.

Tabla 5.9: Valores de pérdida total, deshidratación y carbonatos para las mezclas *cal:CHC Seco* con relación 3,0:7,0 a las edades 3 y 7 d.

Edad (d)	Pérdida total (%)	Pérdida de masa			$Ca(OH)_2$	$CaCO_3$	% de cal Fijada
		100 - 300 °C	450 - 550 °C	700 - 850 °C			
3	33,01	7,64	5,29	20,07	21,76	45,61	23,68
7	32,08	7,55	4,77	19,76	19,61	44,91	31,19

5.4. Pastas de *CHC Seco* activadas alcalinamente.

Para poder analizar el comportamiento del *CHC Seco* como material geopolimérico, se prepararon pasta activadas con hidróxido de sodio ($NaOH$) y silicato de sodio (Na_2SiO_3); con una relación de agua/conglomerante (a/b) de 0,45 y 0,50. En esta primera etapa el curado se realizó a 20 °C a temperatura ambiente (T.A.) con el fin de observar si las mezclas eran trabajables, es decir, que todos los componentes se podían mezclar de forma homogénea, y se obtenía una pasta lo suficientemente fluida para dejarse mezclar; en la Tabla 5.10 se puede ver el resumen de las distintas dosificaciones de activación utilizadas, donde la molalidad del Na^+ se trabajó con 5, 7, 9 y 10 *m*, la disolución comercial de silicato sódico utilizado fue de 0, 50, 75 y 100 % y las observaciones físicas que tuvieron las pastas entre el tiempo cero y las primeras 24 h.

La nomenclatura dada a las pastas y morteros producidos con activadores alcalinos a base de silicatos solubles está relacionada con la concentración total de Na^+ y con el porcentaje de silicato sódico utilizado. Dicho porcentaje se refiere a la máxima cantidad de silicato sódico que se podría añadir a la solución activadora sin alterar la relación *agua/CHC Seco*. Eso quiere decir, que una dosificación del 100 % de silicato, significa que el agua de la mezcla es únicamente la que contiene la disolución de silicato sódico añadida. En la nomenclatura se expresa *xx/yy/zz* (siendo *xx* la concentración total de Na^+ en la disolución alcalina, expresada en molalidad (*m*), la expresión *yy* el porcentaje (%) de silicato sódico utilizado en la preparación de la solución y la expresión *zz* corresponde a la relación a/b).

Tabla 5.10: Condiciones de activación alcalina de sistemas geopoliméricos con CHC Seco y curadas a temperatura ambiente.

Descriptor	[Na ⁺] (m)	SiO ₂ / Na ₂ O	H ₂ O/ Na ₂ O	Observaciones
5/0/0,45	5	0	22,22	Mezcla trabajable. No fragua a T.A.
5/0/0,50	5	0	22,22	Mezcla trabajable. No fragua a T.A.
5/50/0,45	5	1,46	22,22	Mezcla trabajable. Fragua a T.A.
5/50/0,50	5	1,46	22,22	Mezcla trabajable. Fragua a T.A.
5/75/0,45	5	2,19	22,22	Se mezcla con facilidad. Fragua a T.A.
5/100/0,45	5	2,92	22,22	Mezcla trabajable. Fragua a T.A.
10/0/0,45	10	0	11,11	Mezcla seca Se desecha
10/0/0,50	10	0	11,11	No se unen los materiales, muy seca. Se desecha
7/50/0,45	7	1,04	15,87	Mezcla muy trabajable Fragua a T.A.
7/75/0,45	7	1,56	15,87	Mezcla trabajable. Fragua a T.A.
7/75/0,50	7	1,56	15,87	Mezcla trabajable. Fragua a T.A.
7/100/0,45	7	2,08	15,87	Mezcla viscosa, poco trabajable. Fragua a T.A.
9/50/0,45	9	0,81	12,35	Mezcla trabajable. Fragua a T.A.
9/50/0,45	9	0,81	12,35	Mezcla trabajable.. Fragua a T.A.
9/75/0,45	9	1,22	12,35	Mezcla trabajable. Fragua a T.A.
9/75/0,50	9	1,22	12,35	Se mezcla y compacta fácil. Mezcla muy fluida. Fragua a T.A.
9/100/0,45	9	1,62	12,35	Se mezcla y compacta fácil. Fragua a T.A.

A partir de lo expuesto en la Tabla 5.10 y teniendo en cuenta criterios de trabajabilidad y endurecimiento, con estos parámetros se procedió a rechazar las pastas que contenían $NaOH$, las cuales se mezclaron pero no fraguaron a T.A. y se seleccionaron solamente los sistemas 7/75 y 9/75, cuya relación molar SiO_2/Na_2O , corresponde a 1,56 y 1,22, respectivamente.

Una vez elegidas dichas pastas, se volvieron a fabricar con 10 g de *CHC Seco* y *CHC Magallanes*; se curaron en baño de 65 °C y se analizaron a edades de 3 y 7 d (se realizaron ensayos *DRX*, *TGA* y *SEM*). En la Tabla 5.11 se resumen las distintas dosificaciones para las pastas *CHC Seco* y *CHC Magallanes*.

Tabla 5.11: Resumen de las mezclas de activación alcalina utilizadas para pastas y morteros de *CHC Seco* y *CHC Magallanes*.

Descriptor	$[Na^+]$ (mol/kg)	H_2O/Na_2O	SiO_2/Na_2O	(% respecto al conglomerante)		
				Na_2O	SiO_2	H_2O
7/75/0,45	7	15,87	1,56	9,77	14,77	45
7/75/0,50	7	15,87	1,56	10,85	16,41	50
9/75/0,45	9	12,35	1,22	12,56	14,77	45
9/75/0,50	9	12,35	1,22	13,95	16,41	50

5.4.1. Análisis termogravimétrico (TGA).

El análisis termogravimétrico *TGA* de los sistemas geopoliméricos se evaluó en un rango de temperatura de 35 - 1.000 °C, con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min en atmósfera de aire seco (flujo de 75 mL/min) en crisoles de alúmina.

Antes de ser ensayadas, las muestras deben de ser molidas en un mortero de ágata con acetona con el objetivo de detener los procesos de hidratación de la pasta. A continuación se filtra la muestra con el auxilio de una bomba de vacío, y se lleva la muestra a estufa durante 30 a 40 min a 60 °C. Para finalizar la etapa de preparación de las muestras, se pasa por el tamiz de 125 μm ; se trabajó con el material que pasa.

Todas las curvas obtenidas muestran una forma similar. En la Figura 5.23 se muestra las curvas *TGA* y *DTG* de una muestra de *CHC Seco* activada alcalinamente con una relación molar SiO_2/Na_2O al 1,22 (activador 9/75), curada a 7 d en baño de 65 °C. En ella se observa una pérdida continua de masa en todo el intervalo, detectando pérdidas más pronunciadas en los intervalos siguientes:

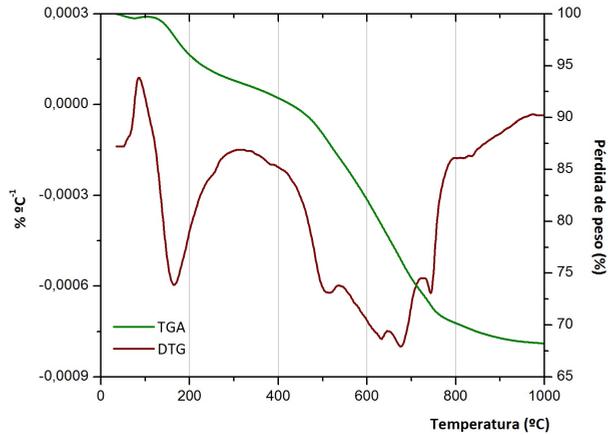


Figura 5.23: Curvas *DTG/TGA* correspondientes a la pasta con CHC Seco 9/75/0,45, 7 d.

- a) Temperaturas entre 35 y 300 °C: Pérdidas de peso a temperaturas inferiores a 90 °C están asociadas al agua libre o evaporable presente en la muestra (proceso de secado). Por su parte pérdidas de peso comprendidas entre 90 y 200 °C son atribuidas al agua químicamente combinada en los geles de $N - A - S - H$ y $C - A - S - H$ [7]. Dichos geles se han formado por reacción entre los geles de sílice y alúmina y el sodio y calcio presentes en el medio.
- b) Temperatura entre 400 y 800 °C: Esta segunda zona está relacionada con la descomposición de los carbonatos. Debe destacarse que ahora el pico que aparece a 830 °C en el *CHid* en la curva *DTG* se ha movido a temperaturas más bajas. A menor temperatura, se descomponen los carbosilicatos (fukalita) y carboaluminatos (hidrotalcita), mientras que a temperaturas mayores se descomponen los carbonatos cálcicos (calcita y vaterita) [197]. Ahora, la activación alcalina ha producido una reducción en la temperatura de descomposición de la calcita, con respecto a la muestra *CHid*: se puede observar que los picos *DTG* en la Figura 5.23 que aparecen por debajo de 800 °C, mientras que para *CHid* ese pico se encontraba a 830 °C.

En este caso se han cuantificado en las curvas *TGA* las pérdidas de peso para cada uno de los sistemas evaluados, obteniéndose datos de pérdida total (35 - 1000 °C), pérdida de peso debida a la presencia de carbonatos (entre 400 - 800 °C) y pérdida de masa debida a productos de activación alcalina tipo $N - A - S - H$ y $C - A - S - H$ (entre 35 - 300 °C). Los datos correspondientes a la pérdida de peso total y por cada tramo de temperatura para los materiales *CHC Seco* y *CHC Magallanes* se presentan en la Tabla 5.12 y las curvas *DTG* se observan en la Figura 5.24, a edad de 3 d.

Tabla 5.12: Resumen de datos termogravimétricos de pérdida de masa en las pasta de *CHC Seco* y *CHC Magallanes*, activadas alcalinamente y curadas a 3 d en baño de 65 °C.

Relación	CHC	Pérdida de masa (%)		
		Total (%)	35 - 300 °C	400 - 800 °C
7/75/0,45	Seco	31,40	5,29	23,50
	Magallanes	25,59	6,06	20,86
9/75/0,45	Seco	31,37	6,74	21,87
	Magallanes	29,55	6,27	20,45
7/75/0,50	Seco	30,39	5,34	22,61
	Magallanes	29,70	6,46	20,66
9/75/0,50	Seco	30,68	5,56	21,88
	Magallanes	29,14	6,31	19,57

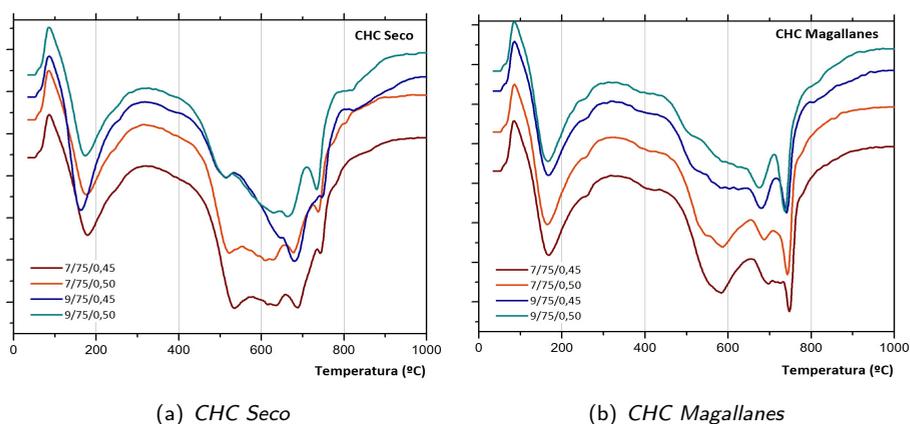


Figura 5.24: Curvas DTG a 3 d, para las distintas dosificaciones para: (a) *CHC Seco* y (b) *CHC Magallanes*.

Se realizó el cálculo del porcentaje de CO_2 teórico presente en las pastas activadas. A modo de ejemplo se muestran los cálculos realizados para la pasta 7/75/0,45 y en la Tabla 5.13 se recogen dichos cálculos teóricos. Se puede observar que a pesar que las pérdidas de peso observadas son menores que en el material carbonatado de partida, no se ha perdido el CO_2 , sino que se ha combinado en forma de distintos compuestos.

Para realizar los cálculos se trabajó con 1.000 g de *CHC Seco* ($m_{CHC Seco}$) y la correspondiente cantidad de agua, para este caso 450 g. La pasta activada utilizada de ejemplo corresponde a la 7/75/0,45 curada a 3 d; además, se debe conocer la pérdida

total de masa del *CHC Seco* 35,26 % que equivale en peso a 352,6 g y presenta un total de CO_2 de 281,4 g.

- **Paso 1:** Se calcula la base calcinada del *CHC Seco*.

$$B.C. = 1000 - 352,6 = 647,4g$$

- **Paso 2:** Cálculo de la cantidad de Na_2O a partir de la molalidad del $NaOH$ 7 molal y la relación a/b de 0,45. (Dato: PM (Na_2O) = 62 (g/mol))

$$nNaOH = 7 \times 0,45 = 3,15mol$$

$$nNa_2O = \frac{3,15}{2} = 1,575mol$$

$$mNa_2O = 1,575 \times 62 = 97,65g$$

- **Paso 3:** Se calcula la cantidad de SiO_2 a partir de la relación $nSiO_2/nNa_2O$ el cual corresponde a 1,56. (Dato: PM (SiO_2) = 60 (g/mol))

$$nSiO_2 = 1,575 \times 1,56 = 2,457mol$$

$$mSiO_2 = 2,457 \times 60 = 147,42g$$

- **Paso 4:** A partir de los datos obtenidos anteriormente se calcula la cantidad de materia seca (m_s)

$$m_s = m_{CHCSecco} + m_{Na_2O} + m_{SiO_2} \quad (5.15)$$

$$m_s = 1000 + 97,65 + 147,42 = 1245,09g$$

- **Paso 5:** A continuación se calcula la masa correspondiente a la materia calcinada (m_c) y el total de la masa de la materia de partida.

$$m_c = B.C. + m_{Na_2O} + m_{SiO_2} \quad (5.16)$$

$$m_c = 647,4 + 97,65 + 147,42 = 892,49g$$

$$m_{part} = m_c + mCO_2 = 892,49 + 281,4 = 1,173,89g$$

- **Paso 6:** La dosificación de la pasta *CHC Seco* es la 7/75/0,45, donde la pérdida de masa total es de 31,40% que corresponde a 313,99 g y la cantidad correspondiente a la pérdida de masa del CO_2 es de 234,97 g, se calcula la masa de base calcinada de la pasta y el total de la masa del material geopolimerizado.

$$m_{B.C.} = 1000 - 313,99 = 686,01g$$

$$m_{geo} = m_{B.C.} + mCO_2 = 686,01 + 234,97 = 920,98g$$

- **Paso 7:** Por último se determina la relación entre la masa de CO_2 y la masa del material total (de partida y geopolimerizado).
- *Material de partida.*

$$\frac{mCO_2}{m_{part}} = \frac{281,4}{1173,89} \times 100 = 23,97\%$$

- *Material geopolimerizado.*

$$\frac{mCO_2}{m_{geo}} = \frac{234,97}{920,98} \times 100 = 25,51\%$$

$$\Delta = 25,51 - 23,97 = 1,54\%$$

En la Tabla 5.13 se resumen los datos correspondientes al CO_2 presente en las pastas activadas de *CHC Seco* y *CHC Magallanes*, curadas a 3 d en baño de 65 °C.

Las pastas activadas alcalinamente de *CHC Seco* y *CHC Magallanes* que fueron curadas a 3 d en baño de 65 °C muestran que la diferencia de CO_2 entre el material de partida y el material geopolimerizado corresponde a valores muy bajos; por lo tanto no se pierde ni gana CO_2 sino lo que ha ocurrido es que ahora los carbonatos en las pastas activadas se descomponen a temperaturas menores.

Tabla 5.13: Resumen de CO_2 presente en las pastas activadas de *CHC Seco* y *CHC Magallanes*, curada a 3 d en baño de 65 °C.

Relación	<i>CHC Seco</i>								Diferencia (%)
	Masa material de partida				Masa material geoplimerizado				
	Calcinado	CO_2	Total	m_{CO_2}/m_{part}	Calcinado	CO_2	Total	m_{CO_2}/m_{geo}	
7/75/0,45	892,47	281,40	1.173,87	23,97	686,01	234,97	920,98	25,51	1,54
9/75/0,45	921,18	281,40	1.202,58	23,40	686,30	218,73	905,03	24,17	0,77
7/75/0,50	919,70	281,40	1.201,10	23,43	696,07	226,13	922,21	24,52	1,09
9/75/0,50	951,60	281,40	1.233,00	22,82	693,23	218,83	912,06	23,99	1,17
<i>CHC Magallanes</i>									
7/75/0,45	890,77	268,20	1.158,97	23,14	744,12	208,64	952,76	21,90	-1,24
9/75/0,45	858,64	268,20	1.126,84	23,80	704,51	204,45	908,96	22,49	-1,31
7/75/0,50	918,00	268,20	1.186,20	22,61	702,99	206,63	909,63	22,72	0,11
9/75/0,50	882,30	268,20	1.150,50	23,31	708,62	195,71	904,33	21,64	-1,67

En la Tabla 5.14 observamos los valores de pérdida de masa de cada material y en la Figura 5.25 se resumen las curvas *DTG*, para cada uno de los sistemas evaluados curados a 7 d en baño de 65 °C.

Tabla 5.14: Resumen de datos termogravimétricos de pérdida de masa en las pastas de *CHC Seco* y *CHC Magallanes*, activadas alcalinamente y curadas a 7 d en baño de 65 °C.

Relación	<i>CHC</i>	Pérdida de masa (%)		
		Total (%)	35 - 300 °C	400 - 800 °C
7/75/0,45	Seco	30,79	4,746	23,91
	Magallanes	29,73	6,36	21,22
9/75/0,45	Seco	31,78	6,05	21,71
	Magallanes	31,81	8,43	19,07
7/75/0,50	Seco	29,62	4,68	22,38
	Magallanes	29,85	5,35	24,03
9/75/0,50	Seco	30,76	5,54	21,80
	Magallanes	30,39	8,02	18,92

A la vista de los datos obtenidos se puede concluir que en los procesos de activación alcalina ha habido una reacción de los carbonatos presentes en la muestra original con la disolución alcalina, formando probablemente carbosilicatos y carboaluminatos [197], [198]. Las pérdidas asociadas en el intervalo entre 400 - 800 °C, son similares para ambos precursores, ligeramente mayores para *CHC Seco*, debido a que el material de partida tenía una mayor cantidad de carbonatos.

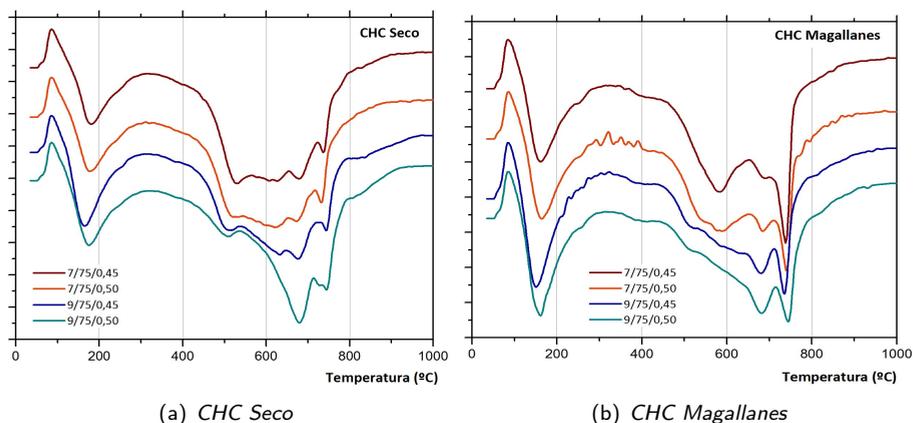


Figura 5.25: Curvas *DTG* a 7 d, para las distintas dosificaciones: (a) *CHC Seco* y (b) *CHC Magallanes*.

La forma de las curvas *DTG* asociadas a carbonatos es distinta, dependiendo del material carbonatado como se puede observar en las curvas *DTG* de la Figura 5.25. Así, para las muestras con *CHC Seco*, la pérdida en el intervalo 400 - 600 °C es mayor que la encontrada para *CHC Magallanes*. Probablemente este hecho puede ser debido a la distinta finura del material de partida

Podemos observar que mientras las muestras originales de cemento hidratado carbonatado en seco y en húmedo-frío, sus termogramas mostraban que las pérdidas de peso en el intervalo (700 - 850 °C) eran de 28,14 % y 26,85 %, respectivamente, en la Tabla 5.14 correspondiente a las pastas de *CHC Seco* y *CHC Magallanes*, curadas a 7 d, se observa que en el intervalo entre 400 - 800 °C, la pérdida de masa es notablemente menor, alrededor del 21 %, para las muestras activadas a partir del *CHC Seco*, lo que equivale en carbonato cálcico a un 49,54 %, y del 19,00 %, para las muestras preparadas a partir de *CHC Magallanes*, en valores de carbonato cálcico equivale a 43,00 %, ambas a edades de 7 d. Este hecho viene corroborado por la ampliación del intervalo de pérdidas, donde se observa que en la muestra sin activar, la pérdida asociada a la presencia de carbonatos se produce en el intervalo 650 - 900 °C, mientras que en las muestras activadas alcalinamente dicha pérdida está centrada a menores temperaturas (500 - 800 °C), tal y como se aprecia en la Figura 5.26.

Por otra parte las curvas *DTG* de estas pastas nos indican que existe claramente un proceso de activación, formando geles de tipo *C-A-S-H* y *N-A-S-H*, ya que existen pérdidas en el intervalo 35 - 300 °C que son aproximadamente del 5 % para las muestras con *CHC Seco* y del 7 % para las muestras con *CHC Magallanes*.

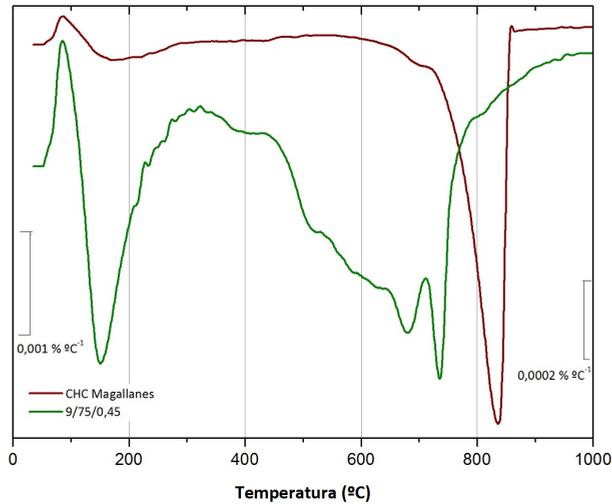


Figura 5.26: Comparación desplazamiento de temperaturas de descomposición entre el material de partida *CHC Magallanes* y pasta 9/75/0,45 curada a 7 días.

Tabla 5.15: Resumen captura de contenido de CO_2 de las pastas activadas de *CHC Seco* y *CHC Magallanes*, curada a 7 d en baño de 65 °C.

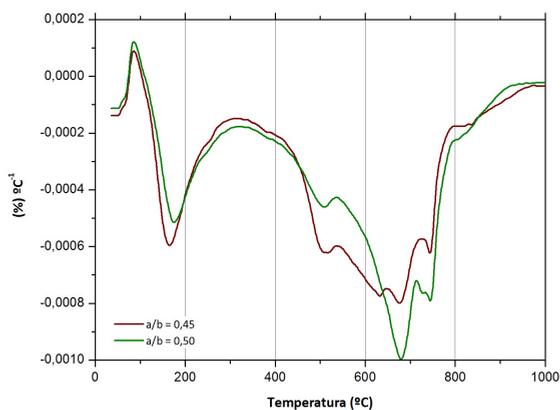
Relación	<i>CHC Seco</i>								Diferencia (%)
	Masa material de partida				Masa material geoplimerizado				
	Calcinado	CO_2	Total	m_{CO_2}/m_{part}	Calcinado	CO_2	Total	m_{CO_2}/m_{geo}	
7/75/0,45	892,47	281,40	1.173,87	23,97	692,12	239,11	931,23	25,68	1,70
9/75/0,45	921,18	281,40	1.202,58	23,40	682,25	217,13	899,38	24,14	0,74
7/75/0,50	919,70	281,40	1.201,10	23,43	703,60	223,83	927,63	24,13	0,70
9/75/0,50	951,60	281,40	1.233,00	22,82	692,39	217,98	910,37	23,94	1,12
	<i>CHC Magallanes</i>								
7/75/0,45	890,77	268,20	1.158,97	23,14	702,75	212,16	914,92	23,19	0,05
9/75/0,45	858,64	268,20	1.126,84	23,80	681,90	190,65	872,65	21,85	-1,95
7/75/0,50	918,00	268,20	1.186,20	22,61	701,5	240,30	941,80	25,51	2,90
9/75/0,50	882,30	268,20	1.150,50	23,31	696,07	189,20	885,27	21,37	-1,94

En la Tabla 5.15 correspondiente al contenido de CO_2 de las pastas activadas alcalinamente de *CHC Seco* y *CHC Magallanes*, curadas a 7 d en baño de 65 °C, al igual que a 3 d, presentan bajas diferencias entre el material de partida y el material geopolimerizado, por lo que el material no pierde ni gana CO_2 .

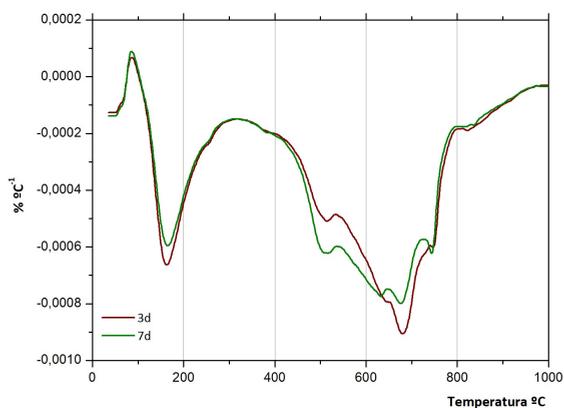
En la Figura 5.27 (a) se detecta que al aumentar la relación *agua/conglomerante* en una misma dosificación y tipo de material a activar las pérdidas de masa en los

distintos intervalos son similares (ver Tabla 5.14), pero la forma de la curva *DTG* de los carbonatos difieren ligeramente, ya que en el caso de las relaciones 0,50 se observa una banda con varios hombros en el intervalo 400 - 800 °C y un pico centrado a 690°C, mientras que para la relación 0,45 dicho pico no es detectado y solamente se observa la banda ancha entre 500 - 800 °C.

En la Figura 5.27 (b) podemos comparar las curvas *DTG* de dos pastas de *CHC Seco* con las mismas relaciones *agua/conglomerante* curadas a 3 y 7 d en baño a 65 °C. En este caso no se observan diferencias significativas ni entre las pérdidas de peso obtenidas ni en la forma de las curvas.



(a) Relación a/b



(b) Tiempo de curado.

Figura 5.27: Curvas *DTG* para pastas de *CHC Seco*; (a) 9/75 curada a 7 d, Relaciones 0,45 y 0,50 y (b) 9/75/0,45, curada a 3 y 7 d .

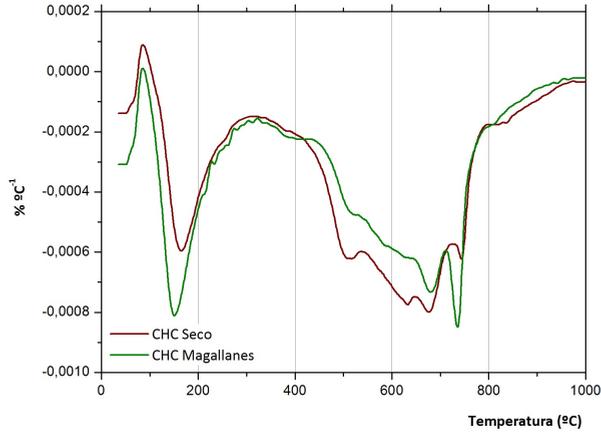


Figura 5.28: Curvas *DTGs* pasta 9/75/0,45, curada a 7 días, de las mezclas con *CHC Seco* y *CHC Magallanes*.

En la Figura 5.28 se muestran las curvas *DTG* de dos pastas *CHC Seco* y *CHC Magallanes*, curadas a 7 d y activadas con la misma dosificación 9/75/0,45. En este caso existen diferencias significativas en la zona de pérdida asociada a carbonatos, siendo menor la pérdida de masa en esta zona para las pastas activadas a partir de *CHC Magallanes*, tanto a 3 como a 7 d de curado y para todas las relaciones *agua/conglomerante* y dosificaciones (ver Tabla 5.12 y 5.14). También podemos observar en esta Figura 5.28 que en el caso de las pastas con *CHC Seco* se presenta una banda ancha de descomposición de carbonatos bien definida entre 690 - 740 °C aproximadamente, mientras que para *CHC Magallanes* también se observa dicha banda pero se destaca un pico centrado a 740 °C.

En la Figura 5.29 se puede apreciar gráficamente las pérdidas de masa entre las temperaturas 400 - 800 °C correspondiente a los carbonatos en todas las pastas activadas alcalinamente. En general dicha pérdida es mayor para las pastas con *CHC Seco*, lo cual es lógico ya que este material tenía inicialmente un porcentaje de carbonatos mayor que el *CHC Magallanes*. Entre 3 y 7 d no existen diferencias apreciables en cuanto a pérdida de peso, aunque dichas pérdidas disminuyen en todos los casos al aumentar la concentración de Na^+ .

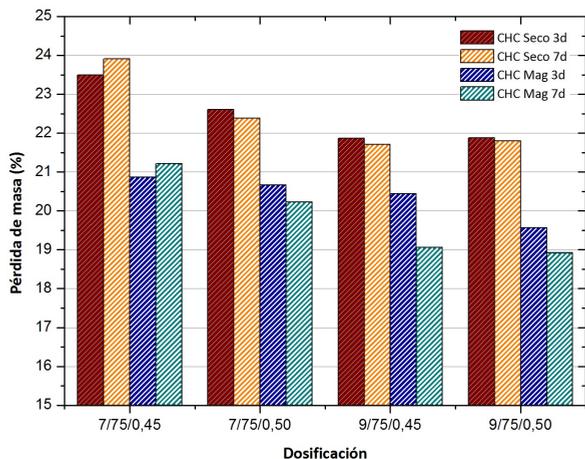


Figura 5.29: Pérdida de masa entre 400 - 800 °C, para distintas dosificaciones, a partir de *CHC Seco* y *CHC Magallanes*, a edades de 3 y 7 d.

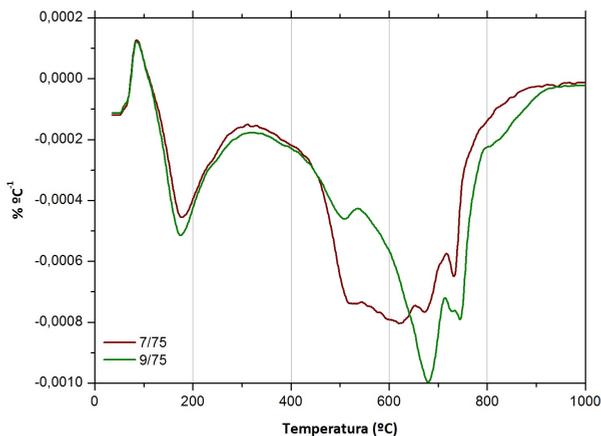


Figura 5.30: Curvas *DTG*s de *CHC Seco* cuyas dosificaciones son 7/75 y 9/75; relación $a/b=0,5$, curadas a 7 d.

Por último, al comparar las curvas *DTG* de dos pastas activadas con la misma relación $a/b = 0,50$ y distinta dosificación (7/75 y 9/75), también presentan diferencias en la forma de la curva de la zona de carbonatos (Figura 5.30). La descomposición de los carbonatos se inicia a menores temperaturas cuando disminuye la concentración de sodio en la disolución activadora.

5.4.2. Avance del proceso de geopolimerización.

Con el fin de tratar de encontrar más diferencias entre los dos materiales y estudiar en mayor profundidad el avance del proceso de geopolimerización para el *CHC Seco* y *CHC Magallanes* se procedió a la medida del *pH* y de *conductividad eléctrica* de suspensiones acuosas elaboradas con dichas pastas activadas alcalinamente curadas a diferentes edades. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

El ensayo consiste en medir la evolución de los valores de *pH* y *conductividad eléctrica* en suspensión acuosa en función del tiempo de curado. Las pastas fueron curadas en baño a una temperatura de 65 °C con humedad relativa superior al 95 %. Las edades de ensayo fueron fijadas en: 0, 3, 6, 24, 48, 72 (3 d) y 168 (7 d) horas. Las medidas se realizaron moliendo 1 g de pasta geopolimérica, mezclándola con 10 mL de agua desionizada. La suspensión era sometida a una agitación continua durante 10 min, seguidos de la toma de datos. En la Tabla 5.16 se muestran los datos obtenidos para las pastas activadas con distintas dosificaciones de hidróxido de sodio (*NaOH*) y silicato de sodio (*Na₂SiO₃*).

Tabla 5.16: Valores de *pH* y *conductividad eléctrica* para las pastas *CHC Seco* activadas alcalinamente.

Dosificación	7/75/0,45		7/75/0,50		9/75/0,45		9/75/0,50	
Tiempo (h)	pH	Cond. ($\mu\text{S/cm}$)						
0	12,21	13.020	12,15	13.280	12,47	19.390	12,45	21.000
3	11,99	9.400	11,98	10.200	12,27	13.880	12,29	15.630
6	11,93	9.410	11,96	10.360	12,26	13.610	12,26	15.950
24	12,00	9.560	11,93	10.270	12,26	14.110	12,23	15.830
48	11,93	8.840	11,90	10.750	12,19	13.900	12,22	16.020
72	11,99	8.915	11,92	10.070	12,25	13.335	12,23	15.310
168	12,04	8.990	11,93	9.800	12,25	12.770	12,24	14.600

A partir de estos datos, se puede observar que al aumentar la concentración de Na^+ (de 7 a 9 molal), se obtienen lógicamente valores más elevados de *pH* y *conductividad eléctrica* al inicio de la reacción. Este comportamiento es sencillo de interpretar puesto que el incremento en la concentración implica un aumento en la cantidad de iones OH^- y Na^+ que influyen directamente en las medidas de *pH* y *conductividad eléctrica* de las suspensiones de las matrices conglomerantes.

Para facilitar la interpretación de los datos obtenidos, y como los valores iniciales de *pH* y *conductividad eléctrica* son variables, dependiendo de la concentración del activador, los datos fueron analizados en términos relativos, haciéndose uso de la siguiente expresión:

$$r[OH^-] = [OH^-]_i/[OH^-]_0 \quad (5.17)$$

Donde: $[OH^-]_i$ = Es la concentración de OH^- de la pasta a una determinada edad;
 $[OH^-]_0$ = Es la concentración de OH^- a 0 h,
 (calculadas en ambos casos a partir de los valores de pH)

Éstos índices representan los valores de la concentración de OH^- para un tiempo determinado respecto al valor tomado pasados 5 min de la preparación de la muestra (los tomados a tiempo $t=0$ h).

Para confirmar esta tendencia se analizará en términos relativos los valores correspondientes a la *conductividad eléctrica*, los cuales se expresaron de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$rCond = Cond_i/Cond_0 \quad (5.18)$$

Donde: $Cond_i$ = Es la *conductividad eléctrica* de la pasta a una determinada edad;
 $Cond_0$ = es la *conductividad eléctrica* a 0 h

En las Figura 5.31 (a) se muestran los índices obtenidos para las pastas *CHC Seco*. Con relación al índice obtenido a través de los datos del pH se observa que para las distintas concentraciones, a partir de las 24 h tienen un comportamiento relativamente constante.

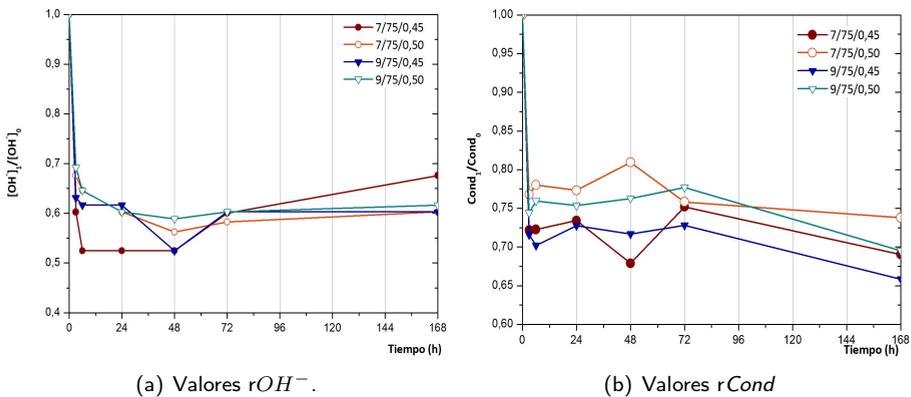


Figura 5.31: Valores relativos de concentración de OH^- y de conductividad eléctrica para pastas de activación alcalina de *CHC Seco*.

En la Figura 5.31 (b) se representa los valores relativos de conductividad eléctrica de las pastas de *CHC Seco* en las distintas dosificaciones 7/75 y 9/75 para las relaciones a/b 0,45 y 0,50; se puede observar una pérdida de conductividad muy alta en las primeras 24 h; las relaciones convergen a valores situados entre 0,65 y 0,75, a partir de ésto prácticamente la conductividad eléctrica llega a tener un valor constante.

A continuación, en la Tabla 5.17 se listan los datos correspondientes al *pH* y *conductividad eléctrica* para las pastas de *CHC Magallanes*.

Tabla 5.17: Valores de *pH* y *conductividad eléctrica* para las pastas *CHC Magallanes* activadas alcalinamente.

Tiempo (h)	7/75/0,45		7/75/0,50		9/75/0,45		9/75/0,50	
	pH	Cond. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)						
0	12,49	11.970	12,53	13.370	12,82	19.310	12,82	22.200
3	12,27	9.940	12,35	10.230	12,55	15.720	12,59	15.190
6	12,20	9.590	12,36	10.960	12,58	15.430	12,60	16.910
24	12,17	9.300	12,09	10.080	12,44	14.190	12,43	15.820
48	11,89	9.860	11,93	9.710	12,19	14.280	12,31	15.860
72	12,12	9.680	12,05	10.500	12,43	14.410	12,34	14.830
168	11,77	9.370	11,82	10.860	11,98	13.850	12,02	15.360

A partir de estos datos, de la Tabla 5.17 se puede observar el aumento de los valores de *pH* y *conductividad eléctrica*, según se aumenta el hidróxido de sodio. En la Figura 5.32 (a) se puede observar los índices obtenidos para las pastas de *CHC Magallanes*; el índice obtenido a través de los datos de *pH* muestra que la concentración disminuye a través del tiempo en todas las dosificaciones convergiendo en valores entre 0,15 y 0,20.

En la Figura 5.32 (b) se presentan los valores relativos de la *conductividad eléctrica* correspondientes al *CHC Magallanes*, para la dosificación 7/75 y 9/75, con una relación a/b de 0,45 y 0,50, donde se observa que las caídas de conductividad están en las primeras horas, y el rango de caída es más amplio y varía entre 0,70 y 0,82.

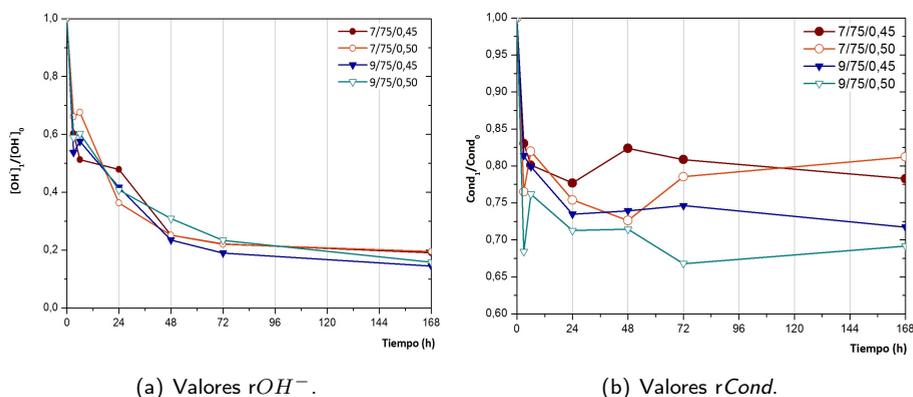


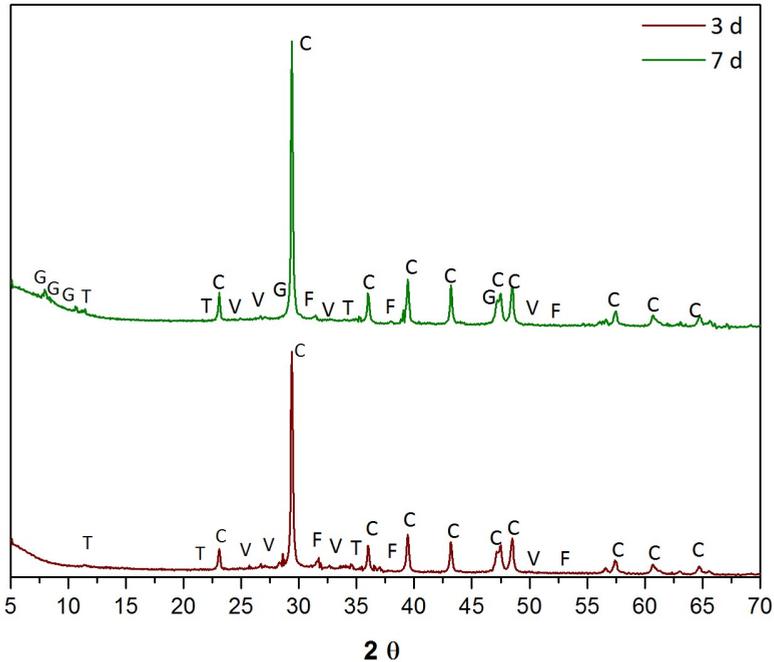
Figura 5.32: Valores relativos de concentración OH^- y de conductividad eléctrica para pastas de activación alcalina de *CHC Magallanes*.

5.4.3. Difracción de rayos X (DRX).

En la Figura 5.33 se muestra los difractogramas de rayos X de la pasta 7/75/0,50 de *CHC Seco* a 3 y 7 d curada en baño a 65 °C. Se detectan los compuestos presentes en el material carbonatado de partida, siendo el componente principal la calcita ($CaCO_3$) (*PDFcard* 050586). También se detecta la fukalita ($Ca_4Si_2O_6(CO_3)(OH)_2$) (*PDFcard* 290308).

Por otra parte se han observado como trazas los picos de la vaterita ($CaCO_3$) (*PDFcard* 040030), y de hidrotalcita ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}$) (*PDFcard* 140191), que probablemente se hayan generado debido al ambiente alcalino de la activación. Además, en la pasta a 7 d se detecta trazas de un silicato cálcico hidratado tipo girolita ($Ca_8Si_{12}O_{30}(OH)_4 \cdot 7H_2O$) (*PDFcard* 120217).

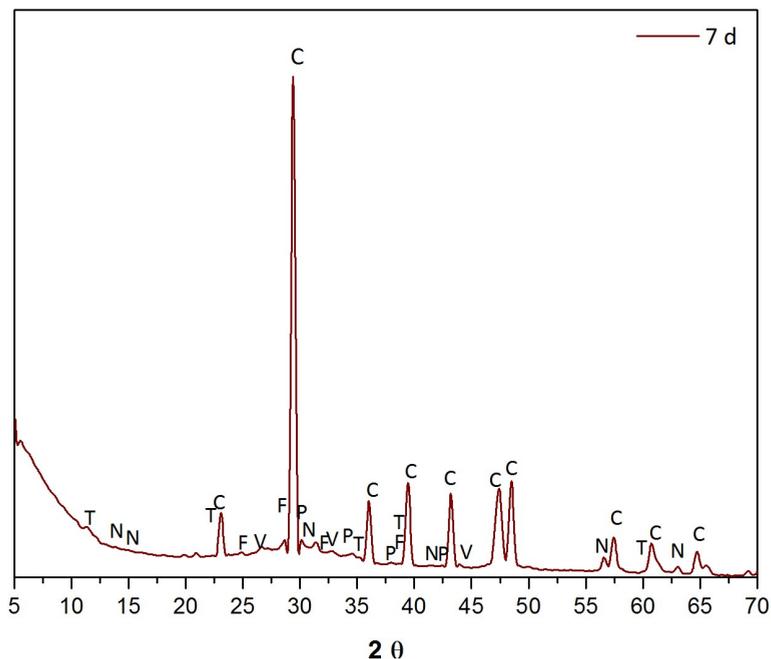
La pasta de *CHC Seco* 9/75/0,50, presenta difractogramas de rayos X muy similares a los anteriores, aunque la presencia de girolita en la pasta curada a 7 d es más difícil de detectar, ya que los picos son menos intensos que en el caso anterior.



T: Hidrotalcita ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}$); C: Calcita ($CaCO_3$); V: Vaterita ($CaCO_3$); F: Fukalita ($Ca_4Si_2O_6(CO_3)(OH)_2$); G: Girolita ($Ca_8Si_{12}O_{30}(OH)_4 \cdot 7H_2O$).

Figura 5.33: Difractograma de rayos X para las pastas con *CHC Seco*, con dosificación 7/75/0,50, curadas en baño 65 °C a edades de 3 y 7 d.

Respecto a las pastas con *CHC Magallanes*, se muestra en la Figura 5.34, a modo de ejemplo, el difractograma de la pasta 9/75/0,45 a 7 d a 65 °C: se observa, igualmente como compuesto mayoritario, la calcita con trazas de fukalita, hidrotalcita y vaterita. Además se observan en el espectro trazas de un carbonato sódico, la natrita (Na_2CO_3) (PDFcard 370451), y compuestos de tipo zeolítico como la natrolita ($Na_2Al_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$) (PDFcard 200759), que son productos de la evolución de los geles *N-A-S-H* formados durante la activación alcalina.



T: Hidrotalcita ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}$); N: Natrita (Na_2CO_3); C: Calcita ($CaCO_3$); V: Vaterita ($CaCO_3$); F: Fukalita ($Ca_4Si_2O_6(CO_3)(OH)_2$); P: Natrolita ($Na_2Al_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$).

Figura 5.34: Difractograma de rayos X para las pastas con *CHC Magallanes*, con dosificación 9/75/0,45, curadas en baño 65 °C a 7 d.

5.4.4. Microscopía electrónica de barrido (*SEM*).

Para visualizar la microestructura de los conglomerantes formados durante el proceso de activación alcalina, se utilizó la técnica de microscopía de barrido (*SEM*). A continuación podemos observar las pastas activadas de *CHC Seco*.

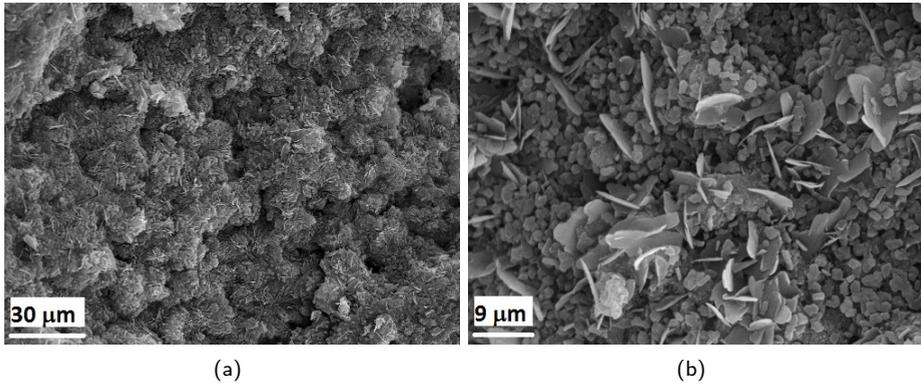
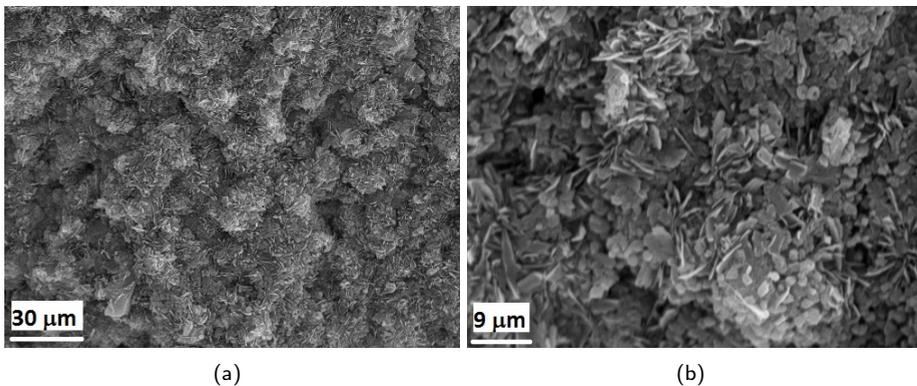


Figura 5.35: Microscopía electrónica de barrido de la pasta *CHC Seco* 7/75/0,50, curada en baño térmico a 65 °C por 7 d, (a) 2.000 aumentos y (b) 6.500 aumentos.

En las Figuras 5.35 y 5.36 (a) y (b) se muestran las micrografías de las pastas activadas de *CHC Seco*, a 7/75, con relación a/b de 0,50 y 0,45 curadas durante a 7 d a 65 °C; se muestra una masa con morfología similar al material de partida, pero de aspecto más compacto, con productos irregulares y laminares, éstos podrían deberse a la presencia de geles de silicoaluminatos cálcicos hidratados (*C-A-S-H*). En la Tabla 5.18 expresan los resultados correspondientes al *EDS* de la pasta 7/75/0,45 a 7 d, esto debido a la elevada presencia de *Ca*, *Si*, *Na* y *C*, lo cual es característico de las mezclas de *CHC Seco* y la activación alcalina.



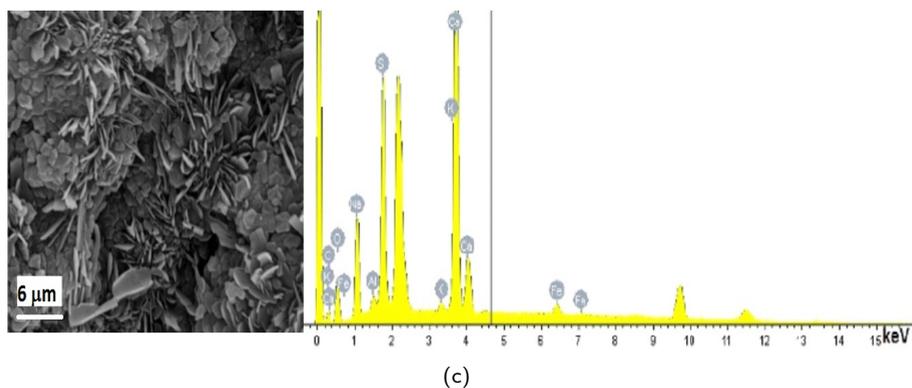


Figura 5.36: Microscopía electrónica de barrido de la pasta *CHC Seco 7/75/0,45*, curada en baño térmico a 65 °C por 7 d, (a) Aumento 2.000x, (b) Aumento 6.500x y (c) Aumento 10.000x/EDS.

Tabla 5.18: Análisis por EDS de la pasta *CHC Seco 7/75/0,45*, curada en baño térmico a 65 °C por 7 d.

Elementos	<i>C</i>	<i>Na</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Fe</i>	<i>O</i>
Peso (%)	7,21	8,32	0,67	10,30	0,54	25,76	1,82	45,36

En la Figura 5.37 y Figura 5.38 se observan mezclas compactas tanto para la pasta de *CHC Seco* como para *CHC Magallanes*, con una dosificación 9/75/0,45 y curadas a 65 °C a 7 d; en el caso del *CHC Magallanes* se observa un material fibroso, el cual se puede atribuir a la presencia de zeolita tipo natrolita que podrían ser producto de la evolución de los geles *N-A-S-H* o bien de natrita, debido a que el exceso de sodio en la pasta hace que se produzca carbonatación del hidróxido sódico no reaccionado.

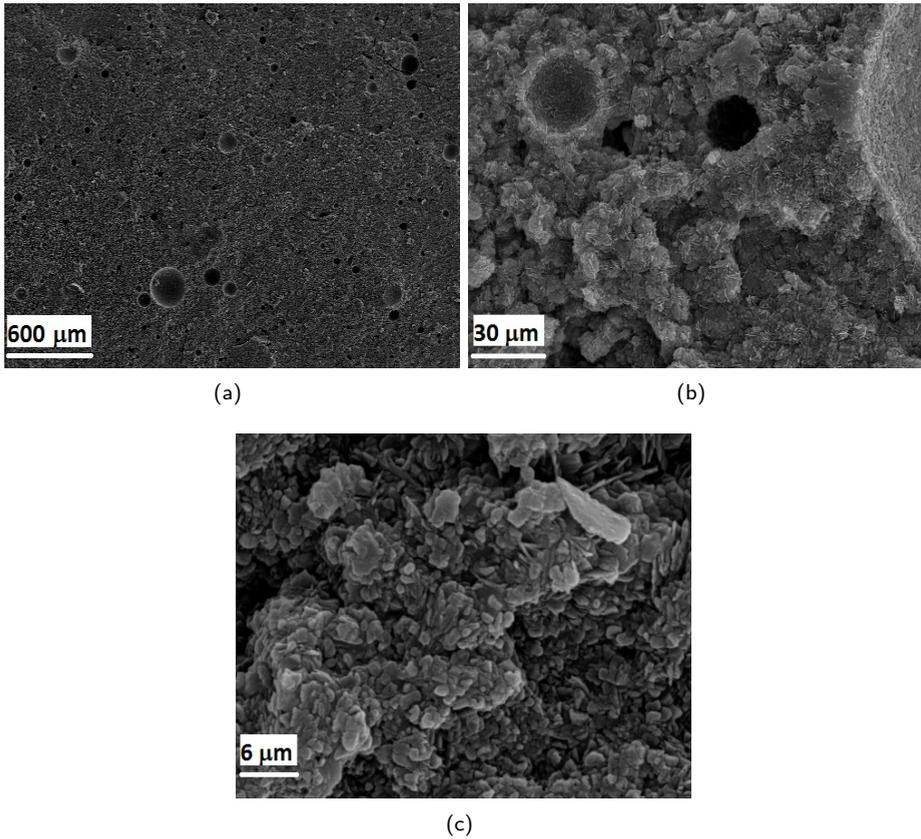


Figura 5.37: Microscopía electrónica de barrido para pasta *CHC Seco* 9/75/0,45 curada en baño térmico a 65 °C por 7 d, (a) Aumento 100x, (b) Aumento 2.000x y (c) Aumento 10.000x.

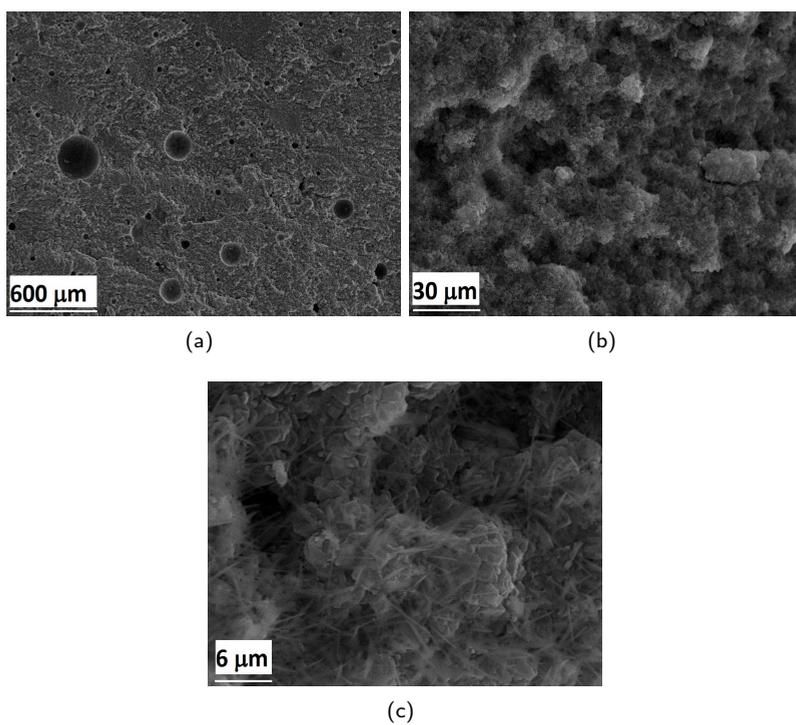


Figura 5.38: Microscopía electrónica de barrido para pasta *CHC Magallanes 9/75/0,45* curada en baño térmico a 65 °C por 7 d, (a) Aumento 100x, (b) Aumento 2.000x y (c) Aumento 10.000x.

5.4.5. Fabricación de morteros. Medidas de resistencia mecánica.

Con el objeto de determinar cuáles son las resistencias mecánicas de morteros activados alcalinamente a partir de residuos de pastas de cemento hidratado carbonatado, se fabricaron los morteros de acuerdo con el procedimiento explicado en el apartado experimental.

Después del proceso de amasado y compactación, los morteros fueron curados en cámara húmeda a 20 °C de temperatura y humedad relativa superior al 95 %, a edades de 7 y 28 d ó también curados en baño de 65 °C, a edades de ensayo de 3 y 7 d.

En las Tablas 5.19 y 5.20 se pueden observar las dosificaciones realizadas en la fabricación de los morteros de activación alcalina sobre el *CHC Seco* y *CHC Magallanes*, respectivamente:

Tabla 5.19: Resumen dosificación morteros de *CHC Seco*.

<i>CHC Seco</i> (g)	$[Na^+]$ (mol/kg)	SiO_2/Na_2O	a/b	Árido (g)	Tipo de curado			
					Baño 65 °C		Cámara 20 °C	
					3	7	7	28
450	7	1,56	0,45-0,50	1.350	✓	✓	✓	✓
	9	1,22			✓	✓	✓	✓

Tabla 5.20: Resumen dosificación morteros de *CHC Magallanes*.

<i>CHC Magallanes</i> (g)	$[Na^+]$ (mol/kg)	SiO_2/Na_2O	a/b	Árido (g)	Tipo de curado	
					Baño 65 °C	
					3	7
450	9	1,22	0,45-0,50	1.350	✓	✓

A continuación, se analizará los resultados de los promedios de la resistencia a compresión de los morteros geopoliméricos producidos con el *CHC Seco* y *CHC Magallanes* y sus respectivos errores obtenidos de la desviación estándar.

La Tabla 5.21 muestra los valores de la resistencia mecánica a compresión para morteros de *CHC Seco*, curados en cámara húmeda a 20 °C y una *HR* del 95 %, cuyas edades son 7 y 28 d.

De acuerdo a lo observado en la Tabla 5.21, se aprecia un aumento de su resistencia a compresión, para las distintas dosificaciones a medida que se incrementa el tiempo de

Tabla 5.21: Valores de resistencia mecánica a compresión para morteros de *CHC Seco* activados con solución *NaOH* y silicato sódico, curados en cámara húmeda a 20 °C.

	a/b	R_c (MPa)			
		7 d		28 d	
7/75	0,45	10,05	± 0,28	13,35	± 0,44
	0,50	9,07	± 0,15	11,52	± 0,26
9/75	0,45	9,47	± 0,25	13,94	± 0,29
	0,50	7,76	± 0,33	10,60	± 0,23

curado, no observándose diferencias significativas con el aumento de sodio en la dosificación, para una misma relación agua/conglomerante. Si parece que influya la relación a/b, encontrando que el aumento desde 0,45 a 0,50 supone una ligera reducción en el valor de la resistencia a compresión.

En la Figura 5.39 se puede ver gráficamente los resultados correspondiente a la resistencia mecánica a compresión de los morteros curados en cámara húmeda a 20 °C a edades de 7 y 28 d, cuando la relación a/b aumenta la resistencia mecánica disminuye y al aumentar el tiempo de curado la resistencia mecánica aumenta.

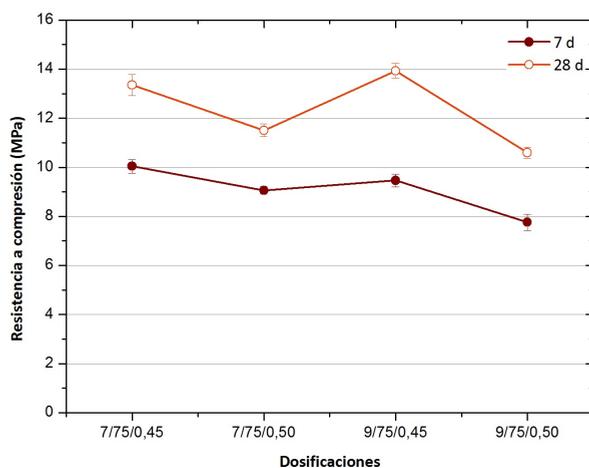


Figura 5.39: Resistencia a compresión para morteros de *CHC Seco* curados en cámara de 20 °C a 7 y 28 d.

Las mismas dosificaciones se usaron para realizar morteros curados en baño de 65 °C, con el objetivo de aumentar la velocidad de reacción en los procesos geopoliméricos;

para este caso también se usó *CHC Seco* y las edades de curado fueron 3 y 7 d. En la Tabla 5.22 podemos ver los resultados correspondientes.

Tabla 5.22: Valores de resistencia mecánica a compresión para morteros con *CHC Seco* activados con solución *NaOH* y silicato sódico, curados en baño a 65 °C.

	a/b	R_c (MPa)			
		3 d		7 d	
7/75	0,45	16,38	± 0,78	15,96	± 0,79
	0,50	15,93	± 0,39	14,23	± 0,45
9/75	0,45	19,52	± 0,94	20,18	± 1,02
	0,50	16,33	± 0,65	16,16	± 1,04

De acuerdo a lo observado en la Tabla 5.22, se aprecia que la resistencia mecánica es prácticamente constante con el tiempo de curado. En la Figura 5.40 se puede ver que la mayor resistencia se alcanza con la dosificación 9 (*m*) de *NaOH* al 75 % de silicato sódico con una relación a/b de 0,45, alcanzando los 20 MPa.

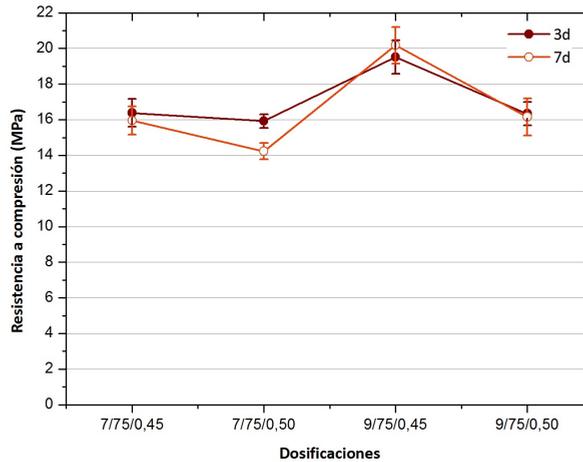


Figura 5.40: Resistencia a compresión para morteros de *CHC Seco* curados en baño de 65 °C a distintas edades.

En la Tabla 5.23 se pueden ver los datos correspondiente a los resultados de la resistencia a compresión de los morteros de *CHC Seco*, con una dosificación de 9/75/0,45, curados a temperatura ambiente, a edades de 7, 28, 90 y 365 d. En la Figura 5.41 se observa un leve aumento de la resistencia a compresión que se presenta en esta dosificación. Se puede destacar que este aumento es reflejo de la evolución de la reacción de la activación, y que a tiempos largos se alcanzan valores ligeramente inferiores a los que se obtuvieron en curado a 65 °C. Es de destacar que a temperatura ambiente no se ha observado ninguna caída de las resistencias mecánicas, lo que sugiere una elevada estabilidad de los productos cementantes en las condiciones estudiadas.

Tabla 5.23: Valores de resistencia mecánica a compresión para morteros con *CHC Seco*, dosificación 9/75/0,45 curados en cámara a 20 °C, a distintas edades.

R_c (MPa)			
7 d	28 d	90 d	365 d
$9,47 \pm 0,25$	$13,93 \pm 0,29$	$15,34 \pm 0,80$	$16,74 \pm 1,03$

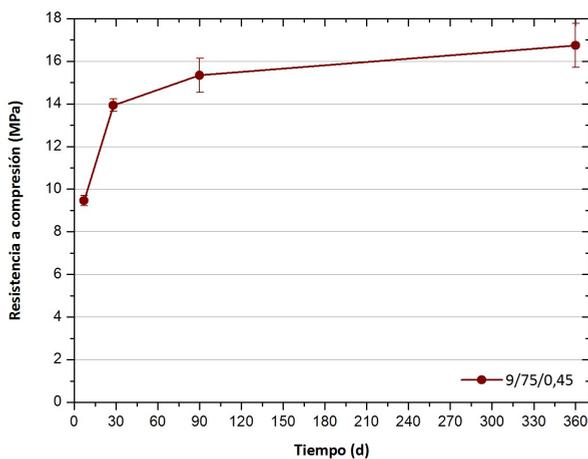


Figura 5.41: Resistencia a compresión para morteros, con dosificación 9/75/0,45 y curados en cámara a distintas edades.

En la Tabla 5.24 podemos ver los datos comparativos de los morteros fabricados con *CHC Seco* y *CHC Magallanes*, correspondientes a la resistencia a compresión a 3 y 7d, de los morteros de curados en baño de 65 °C y una *HR* de 100 %.

Tabla 5.24: Valores de resistencia mecánica a compresión para morteros de *CHC Seco* y *CHC Magallanes*, curados en baño a 65 °C a 3 y 7 d.

		CHC Seco		CHC Magallanes	
		3 d	7 d	3 d	7 d
9/75		R_c (MPa)	R_c (MPa)	R_c (MPa)	R_c (MPa)
	0,45	19,52 ± 0,94	20,18 ± 1,02	15,85 ± 0,96	16,74 ± 0,66
	0,50	16,33 ± 0,65	16,16 ± 1,04	13,25 ± 0,88	19,04 ± 0,94

Si se compara la resistencia a compresión correspondiente a los materiales *CHC Seco* y *CHC Magallanes*, y curados en baño a 65 °C, podemos ver en la Figura 5.42 que se tiene resistencia cercanas a 20 MPa, lo que demuestra que el material transformado es un residuo que puede ser reutilizado con éxito.

Parece que no existen grandes diferencias en los morteros curados a 65 °C al pasar de 3 a 7 d de curado; la reacción geopolimérica se produce en los primeros días, lo que está de acuerdo con los datos de *pH* y *conductividad eléctrica* de las pastas, del apartado 5.4.2.

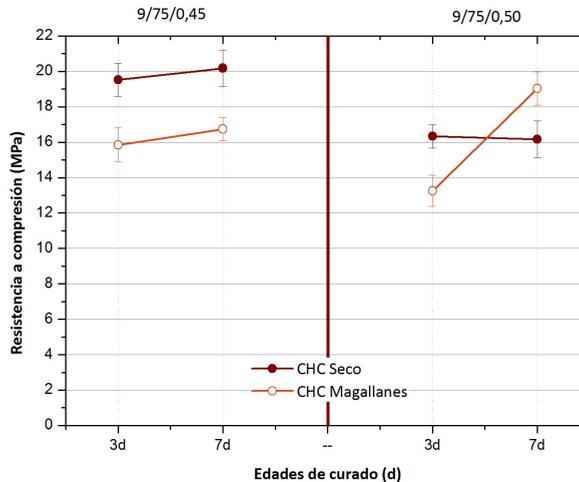


Figura 5.42: Resistencia a compresión para morteros de *CHC Seco* y *CHC Magallanes*, dosificación 9/75/0,45, curados en baño 65 °C, a 3 y 7 d.

En este caso, cuando se usa *CHC Magallanes*, tenemos un incremento de resistencia al pasar de una relación a/b de 0,45 a 0,50. Este comportamiento es justamente el contrario de lo observado para *CHC Seco*. Probablemente, el aumento en la proporción de agua produce una mejor compactación que al principio merma ligeramente la resistencia mecánica, pero que a edades más largas acaba produciendo un mejor desarrollo mecánico.

5.5. Conclusiones.

- El material de partida, cemento hidratado (*CHid*) fue carbonatado bajo varias condiciones con el fin de buscar un tiempo óptimo de carbonatación y con características químicas que hagan del material un buen conglomerante. Para este efecto se procedió en una primera fase a carbonatarlo a temperatura ambiente donde se ingresaba el CO_2 en un ambiente estanco y seco (*CHC Seco*); en la segunda fase se acortó el periodo de tiempo de carbonatación debido a que se cambió el ambiente a uno acuoso variando las temperaturas, de muy bajas 5 ± 1 °C (*CHC Magallanes*) a temperaturas relativamente altas 55 ± 5 °C (*CHC Atacama*), ingresando el CO_2 en forma continua. Los distintos materiales que se obtuvieron para poder utilizarlos, se probaron realizando una mezcla de activación alcalina. El mejor comportamiento se observó para *CHC Seco* y *CHC Magallanes*, los cuales se mezclaron, compactaron y fraguaron en forma correcta.
- La caracterización del *CHC Seco* y *CHC Magallanes* nos indica una serie de propiedades físicas, químicas, morfológicas y mineralógicas de ambos productos. A partir de estos resultado se puede concluir que:
 - Por *FRX* se detecta cantidades importantes de CaO , además, se detecta la presencia de SiO_2 y Al_2O_3 , siendo estos componentes importantes para participar en una reacción puzolánica.
 - Por *ADL* se observa una diferencia en los diámetros medio de partículas entre el *CHC Seco* y *CHC Magallanes* (que varía entre $21,54 \mu m$ y $9,37 \mu m$), respectivamente, pero con estos diámetros ambos materiales pueden ser utilizados en conglomerantes cementantes.
 - Por *DRX* se observa la presencia en ambos materiales *CHC Seco* y *CHC Magallanes* de calcita, debido a que es un material cristalino; su alta presencia hace difícil identificar compuestos amorfos relacionados con la sílice y alúmina.
- Para determinar la reactividad del *CHC Seco* se realizaron los ensayos de análisis termogravimétrico y la medición del *pH* y *conductividad eléctrica* en suspensio-

nes acuosas de cal/puzolana y pasta de cal/*CHC*, determinándose que existe reactividad puzolánica que se atribuye a la presencia de sílice y alúmina amorfas.

- A partir de la caracterización del material *CHC Seco* y *CHC Magallanes*, que presentan características favorables para ser una puzolana activada alcalinamente, se fabricaron morteros activados con disoluciones de *NaOH* y silicato sódico en relaciones molares SiO_2/Na_2O entre 1,22 - 1,56. Se lograron valores de resistencia a compresión para *CHC Seco* de 20,18 MPa y para *CHC Magallanes* de 19,00 MPa, ambos materiales se curaron en baño de 65 °C a edades de 7 d. No se aprecia en este último caso, un incremento notable de resistencia al pasar de 3 a 7 d de curado, lo que indica que a esta temperatura de curado, la reacción geopolimérica progresa en gran medida en los primeros días de curado. En resumen, podemos afirmar que la transformación de un cemento hidratado por medio de la carbonatación permite obtener un producto con características reactivas desde el punto de vista puzolánico, y que puede ser utilizado en la elaboración de conglomerantes activados alcalinamente

Capítulo 6

Sistemas combinados.

El objetivo de este capítulo es dar a conocer el análisis y resultados del comportamiento de las pastas de CHC Magallanes con distintos tipos de materiales en diversas cantidades (yeso dihidrato, escoria de alto horno, cemento de aluminato cálcico y otras combinaciones). Dichas mezclas serán activadas con hidróxido de sodio ($NaOH$) y silicato sódico (Na_2SiO_3). Se caracterizaron físico, química y mecánicamente dichas mezclas, a fin de determinar el proceso de reactividad de las distintas combinaciones.

6.1. CHC Magallanes - Yeso.

El residuo de construcción y demolición (*RCD*) es un material heterogéneo y por lo tanto difícil de separar en fracciones puras; por ello, la finalidad de este estudio es utilizar la fracción fina, la cual está compuesta por diferentes tipos de materiales que tendrá fundamentalmente cemento hidratado, pero mezclado con otros tipos de materiales como arena fina y yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), entre otros [153].

La presencia de yeso en los residuos de demolición puede generar sulfuro de hidrógeno (H_2S) siendo un gas tóxico de olor desagradable, que incluso puede ocasionar problemas de salud en los operarios [199] que trabajan en los vertederos de *RCD*. En el caso de ser usado en ingeniería civil como árido reciclado (*AR*), el contenido de sulfato soluble es un factor limitante, ya que puede conducir a la inestabilidad dimensional de la sección [200] y la pérdida de resistencia en los hormigones [103] por lo tanto, es importante saber la proporción de este material en las escombreras.

En la Figura 6.1 se observa la producción mundial de yeso por país para el año 2014 [201], donde el mayor productor, al igual que el cemento, es China con un 54 %, gracias a su desarrollo económico e infraestructura; los países que lo siguen son Estados Unidos (7%), Irán (5%), España, Tailandia y Turquía (3%).

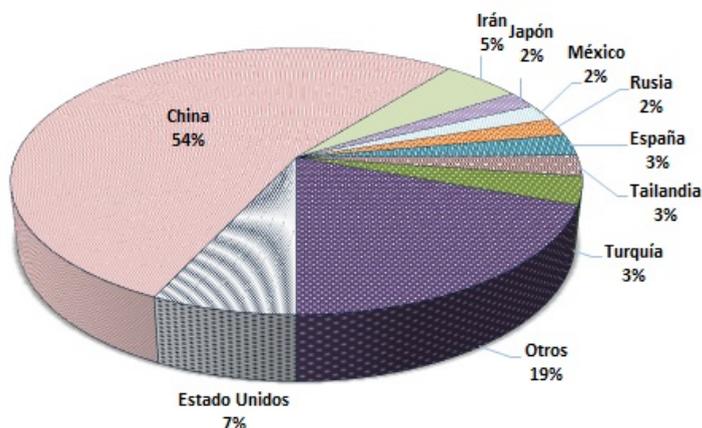


Figura 6.1: Producción mundial de yeso por país en 2014.

Varios estudios han determinado la cantidad de yeso en los *RCD* por dos vías: una es la proveniente de trabajos generados por construcción y demolición que llega a ser del 13,4% y los generados por trabajos de construcción 1,1% [153], siendo el principal generador las plancha de yeso-cartón. El contenido específico de yeso es del 52,4% en Japón [202], el cual proviene de la fracción fina del *RCD* que equivale al 27,9%. En *EE.UU* el contenido de yeso varió entre un 8,6 a un 22,0%, analizado en diferentes instalaciones y distintos lotes de una sola planta [203]. En los escombros mixtos, evaluados en España se tiene una cantidad de yeso está entre el 0,98 -1,20% [204].

A partir de lo anteriormente expuesto, lo que se pretende es estudiar la influencia de la sustitución de parte del *CHC Magallanes* por residuo de yeso dihidrato ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), en las pastas activadas alcalinamente. Dicho residuo de yeso suele provenir en los *RCD* de la mezcla de agua y yeso hemihidrato, cuya reacción es:



En nuestro caso, el residuo de yeso se elaboró en el laboratorio a partir de sulfato hemihidrato de pureza del 95 %, se amasó con agua con relación 0,5, se dejó endurecer durante 1 semana y se secó a temperatura ambiente; para ser utilizado se procedió a moler y pasar por el tamiz 250 μm . Las proporciones utilizadas para la sustitución

en pasta de *CHC Magallanes/Yeso* fueron del 5 y 10%, pero esta última cuando se fabricaron los morteros no cumplió las expectativas de trabajabilidad, por lo tanto se cambió por una sustitución de 7,5%; la relación agua/conglomerante fue de 0,45 y 0,50. Para las pastas de activación alcalina se utilizó la proporción 7 molal y 75% de silicato sódico y las mezclas activadas fueron curadas a temperatura ambiente. En la Tabla 6.1 muestra el resumen de las dosificaciones empleadas para pastas y morteros.

Tabla 6.1: Dosificaciones de las pastas de activación alcalina de *CHC Magallanes* y sustitución de yeso dihidrato.

Dosificación	a/b	[Na ⁺] (mol/kg)	SiO ₂ / Na ₂ O	Sust. (%)	Edad de curado (d)			Observación
					7	28	90	
7/75/0,45	0,45	7	1,56	5	✓	✓	✓	La mezcla en morteros no fue muy trabajable
				10	✓	✓	✓	
7/75/0,50	0,50	7	1,56	5	...	✓	✓	Morteros trabajables
				7,5	...	✓	✓	
				10	...	✓	✓	En mortero no se podía amasar

6.1.1. Análisis termogravimétrico (TGA).

Para poder determinar los productos de reacción de la actividad alcalina entre el material de partida (*CHC Magallanes*) con la sustitución de yeso dihidrato, se realizaron los análisis termogravimétricos de las distintas dosificaciones. El ensayo se realizó en un rango de temperatura desde 35 a 1.000 °C, a una velocidad de calentamiento controlada de 20 °C/min, en atmósfera de aire seco de 75 ml/min, usando un crisol de alúmina.

En una curva termogravimétrica de una pasta de yeso preparado se observan las pérdidas de peso consecutivas debido a los procesos de descomposición dihidrato - hemihidrato y hemihidrato - anhidrita entre los rangos de temperatura entre 131 - 227 °C [205]. En la Figura 6.2 se presenta la descomposición del yeso dihidrato en hemihidrato, y en el segundo pico corresponde a la descomposición del hemihidrato en anhidrita. La relación de pérdidas de peso en la curva TGA es de 3:1, indicativa de la presencia únicamente de dihidrato (y por tanto confirmando que la hidratación del hemihidrato ha sido completa). En la Tabla 6.2 se resumen las pérdidas de peso correspondientes al yeso utilizado en la experiencia.

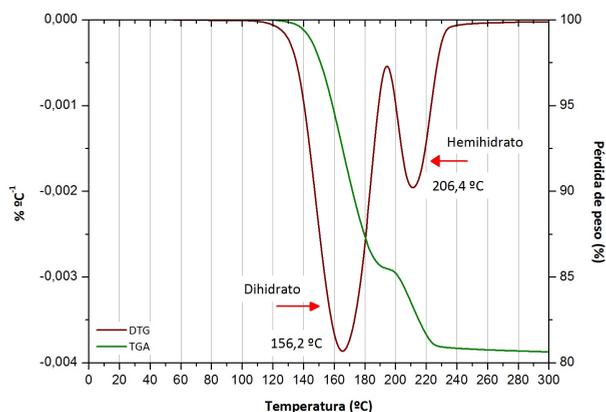


Figura 6.2: Curvas TGA-DTG de una pasta de yeso típica.

Tabla 6.2: Resumen datos termogravimétricos para yeso.

Material	Pérdida total (%)	Pérdida de masa (%)		Pico de temperatura (°C)	
		100 - 200 °C	200 - 250 °C	Dihidrato	Hemihidrato
Yeso	19,91	14,56	4,72	156,2	206,4

En la Figura 6.3 se muestra las curvas TGA y DTG para las pastas de CHC Magallanes con la sustitución de yeso dihidrato al 7,5%, con una relación SiO_2/Na_2O al 1,56, curada a 90 d, a temperatura ambiente 20 °C y humedad relativa del 100%. En ella se observa claramente dos intervalos de pérdidas; el primer intervalo que va desde 35 a 300 °C donde se presentan los productos de activación alcalina tipo C-A-S-H y N-A-S-H, así como estaría englobado la posible presencia de yeso; y desde los 400 a los 900 °C donde se presenta la pérdida de peso debido a la presencia de carbonatos. En la Tabla 6.3 se presentan las pérdidas de masa de los diferentes sistemas analizados para las edades de 7, 28 y 90 d.

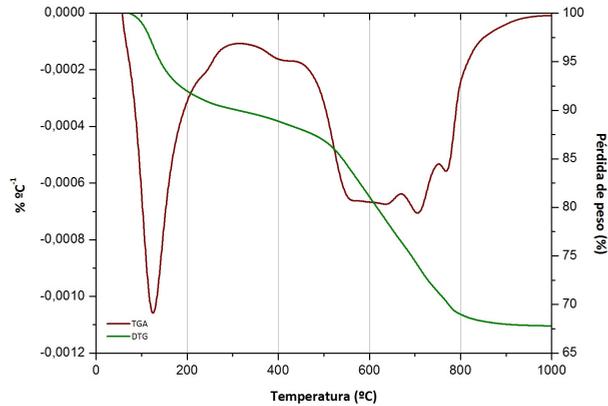


Figura 6.3: Curvas TGA-DTG de CHC Magallanes con la sustitución 7,5% de yeso, dosificación 7/75/0,50, curado en cámara a 20 °C a 90 d.

Tabla 6.3: Resumen datos termogravimétricos de la pérdida de masa de las pasta CHC Magallanes - Yeso dihidrato.

Relación	% Sust.	Edad (d)	Pérdida de masa			Temperatura Pico (°C)
			Total	35 - 300 °C	400 - 900 °C	
7/75/0,45	5	7	31,57	7,79	22,24	122,88
		28	32,92	7,61	23,35	126,84
		90	31,88	8,24	21,82	130,48
	10	7	31,85	9,43	21,19	107,99
		28	31,21	6,26	23,33	138,93
		90	30,57	8,16	22,22	137,23
7/75/0,50	5	28	32,68	10,35	20,68	113,92
		90	31,99	9,25	21,24	121,72
	7,5	28	33,00	11,19	20,45	113,23
		90	32,33	9,44	21,76	117,15

En la Figura 6.4 (a) se puede observar las curvas DTG de las pasta de CHC Magallanes con sustitución de yeso dihidrato al 5 a 7,5%, curada a 20 °C durante 28 d; en la Figura 6.4 (b) se comparan las curvas DTG de las pasta de CHC Magallanes con un 5% de sustitución de yeso curadas a 28 y 90 d en cámara húmeda a 20 °C; en ambas figuras se observa que los porcentajes de pérdida de masa por descomposición no cambian, ni aumentar la cantidad de sustitución de yeso 5 a 7,5%, ni al aumentar el tiempo de curado.

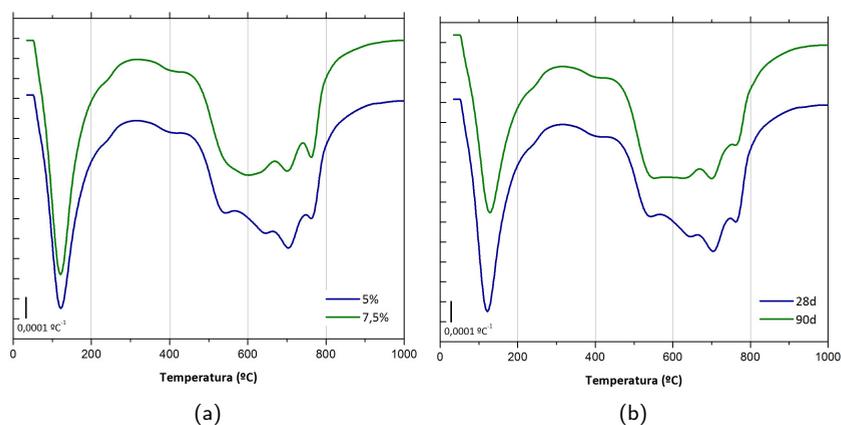


Figura 6.4: Comparación curvas *DTGs* de pastas *CHC Magallanes* con yeso, dosificación 7/75/0,50, (a) Sustitución 5 y 7,5% a 28 d. y (b) Curado a 28 y 90 d, sustitución 5%, curados en cámara húmeda.

Para poder ver de forma más clara los productos de reacción en el primer rango de temperatura del termograma de las pastas de *CHC Magallanes*/yeso con una sustitución del 7,5% curadas a 28 y 90 d, se aplicó la técnica de termogravimetría de alta resolución *HRTG* la cual consiste en controlar la velocidad de calentamiento en función de la evolución de la muestra. Para este caso se utilizó el software *MaxRes* de Mettler Toledo, el cual consiste en determinar previamente cuatro parámetros:

- Velocidad de calentamiento máxima: $V_{mx}, 10 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$
- Velocidad de calentamiento mínima: $V_{min}, 0,5 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$
- Umbral máximo de pérdida de masa: $W_{mx}, 3 \text{ } \mu\text{g s}^{-1}$
- Umbral mínimo de pérdida de masa: $W_{min}, 1 \text{ } \mu\text{g s}^{-1}$

El rango de temperatura seleccionado fue de 35 a 300 °C y se utilizó un flujo de aire seco con una velocidad de 75 mL min^{-1} y crisol de aluminio de 100 mL con tapa microagujereada y sellada. La masa inicial de la muestra fue de 35 ± 2 mg. En la Figura 6.5 muestra de forma esquemática de método termogravimétrico de alta resolución.

En las Figuras 6.6 y 6.7 se muestra el análisis termogravimétrico convencional y el método de alta resolución (*HRTG*). Para las muestras a 28 d en la curva convencional *TGA*, se observa una pérdida de masa continua entre los 50 a 275 °C y en la curva *DTG* se observa un pico de temperatura a los 115,3 °C. Sin embargo, al usar la técnica *HRTG* el pico de temperatura se centra 94,2 °C; además la pérdida de peso en el primer método es de 11,19% y con el segundo método solo se llega a 8,85%; cuando aumentó el tiempo de curado la pérdida de masa y el pico de temperatura son

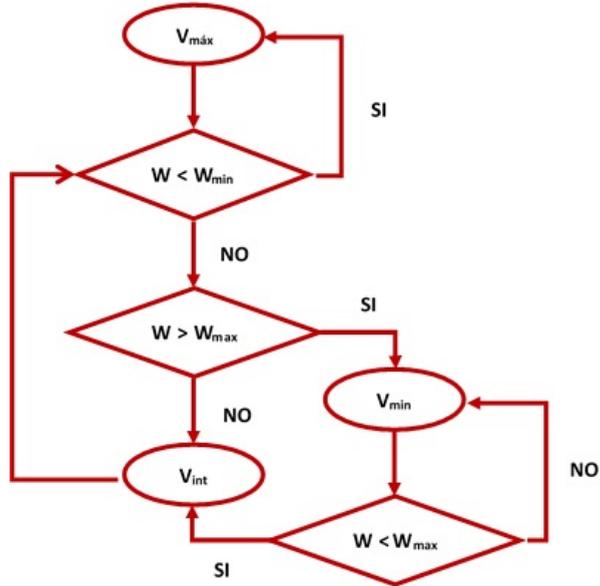


Figura 6.5: Esquema método termogravimétrico de alta resolución.

muy similares (8,58 % y 94,4 °C). Con estos resultados no se observan los picos de temperatura típicos del yeso centrados en 146 °C y 194 °C establecidos por Borrachero et al. [206]; para este caso la presencia del pico antes de 100 °C representa la presencia de deshidratación de los geles cementantes de las pastas.

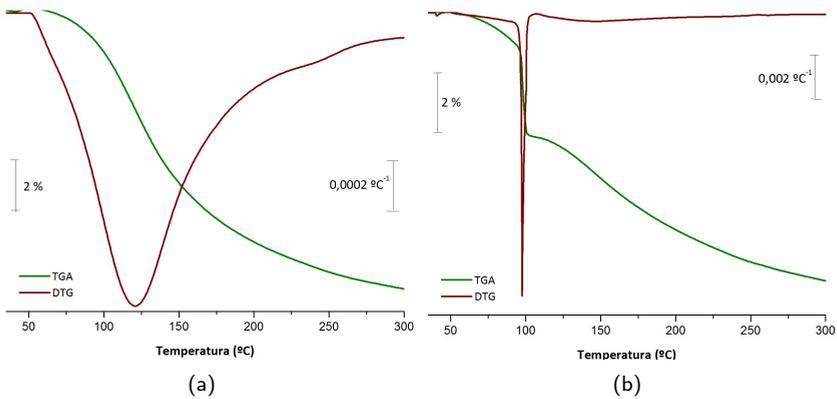


Figura 6.6: Curvas TGA y DTG para las pastas CHC Magallanes y sustitución de yeso al 7,5% curadas a 28 d, dosificación 7/75/0,50: (a) Análisis termogravimétrico convencional; (b) método de alta resolución (HRTG).

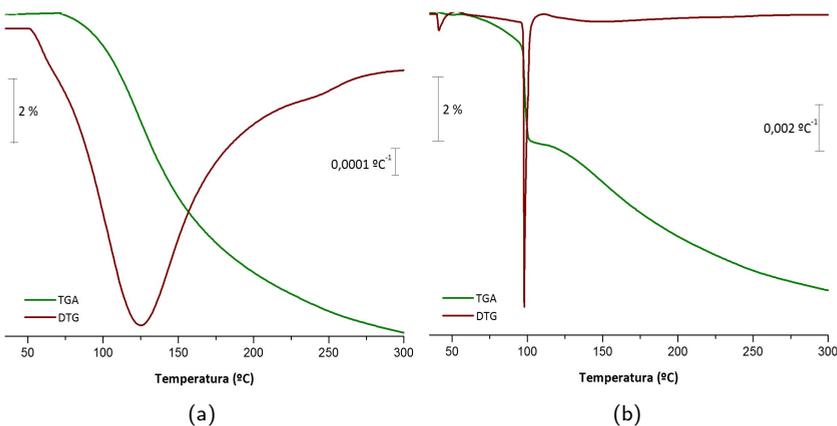


Figura 6.7: Curvas TGA y DTG para las pastas CHC Magallanes y sustitución de yeso al 7,5% curadas a 90 d, dosificación 7/75/0,50: (a) Análisis termogravimétrico convencional; (b) método de alta resolución (HRTG).

En la Tabla 6.4 se presenta las pérdidas de masa de las pastas activadas de CHC Magallanes y CHC Magallanes con sustitución de yeso al 5% con relación de a/b, las cuales se curaron a 3 y 7 da 65 °C.

En la Figura 6.8 se comparan las curvas DTG correspondiente a las pastas CHC Magallanes y CHC Magallanes con sustitución de yeso al 5% y curado en baño térmico a 65 °C a 3 y 7 d. Se sabe que la pérdida de masa total correspondiente al yeso dihidrato

Tabla 6.4: Resumen datos termogravimétricos de la pérdida de masa de las pastas *CHC Magallanes* y *CHC/yeso* al 5 %, curado en baño térmico/65 °C a 3 y 7 d.

Relación	% Sust.	Edad (d)	Pérdida de masa			Temperatura Pico
			Total	35 - 300 °C	400 - 900 °C	
7/75/0,50	0	3	29,85	5,35	24,03	162,49
	5	3	32,61	8,43	23,76	125,59
	0	7	29,47	6,48	20,23	162,52
	5	7	31,82	8,65	22,52	119,41

es de 19,95 % y la sustitución de las pasta de *CHC Magallanes* de un 5 %, por lo tanto la pérdida de agua asociada al yeso presente es de 1,00 %. Para determinar si el yeso en las pastas reaccionó se debe considerar la pérdida de masa entre 35 - 300 °C: la pasta *CHC Magallanes* tuvo una pérdida de 5,35 % y la pasta de *CHC Magallanes* con sustitución del 5 % tuvo una pérdida de 8,43 %. Al sumar el yeso más la pasta inicial (*CHC Magallanes*) se obtiene un valor menor que el dato experimental (frente a 8,43 %); a partir de esto se demuestra que existe una reacción debido a la mayor presencia de hidratos en la pasta *CHC Magallanes* más yeso.

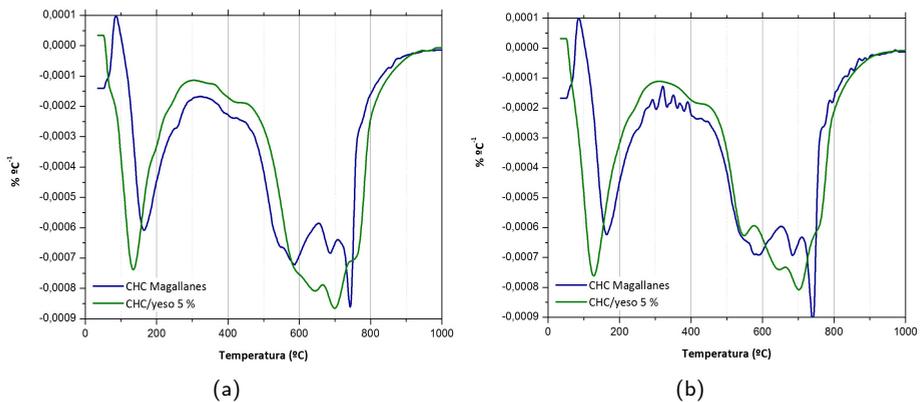
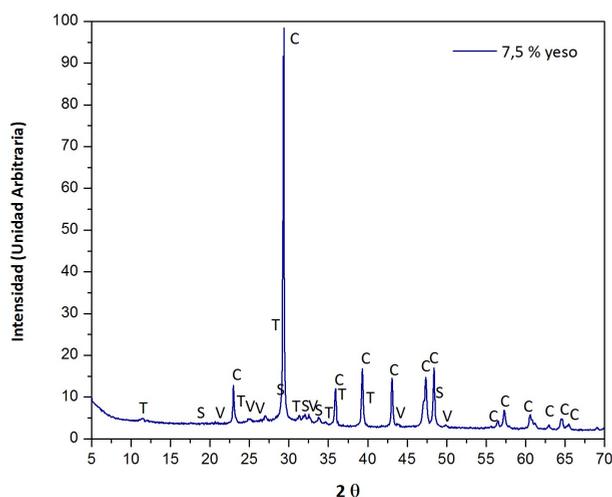


Figura 6.8: Curvas DTG para las pastas *CHC Magallanes* y sustitución de yeso al 5 % curadas en baño térmico a 65 °C, dosificación 7/75/0,50, (a) Curado a 3 d y (b) Curado a 7 d.

6.1.2. Difracción de rayos X (DRX).

En la Figura 6.9 se observa el difractorgrama de rayos X de las pasta de *CHC Magallanes* con sustitución de yeso dihidrato al 7,5 % curada a 28 d. Se puede apreciar como

pico mayoritario el de la calcita ($CaCO_3$)(PDFcard 050586), que proviene del CHC de partida. También se observa hidrotalcita ($Mg_6Al_2(CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O)$)(PDFcard 140191), que es un carboaluminato que ya se observó en las pastas activadas alcalinamente del CHC Magallanes (Apartado 5.4.3) y trazas de vaterita ($CaCO_3$)(PDFcard 240030). No se ha detectado ni yeso de partida, ni compuestos relacionados con sulfoaluminatos tipo etringita. Únicamente se observaron trazas de thernardita (Na_2SO_4)(PDFcard 371465). Estos datos podrían sugerir que los sulfatos se han incorporado a los geles cementantes del sistema activado alcalinamente.



T: Hidrotalcita ($Mg_6Al_2(CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O)$); C: Calcita ($CaCO_3$); V: Vaterita ($CaCO_3$); S: Thernardita (Na_2SO_4).

Figura 6.9: Diffractograma de rayos X para la pasta de CHC Magallanes con sustitución de yeso dihidrato al 7,5 %, dosificación 7/75/0,50, curada a 28 d.

6.1.3. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (*FESEM*).

Para completar este estudio, se muestran algunas micrografías realizadas por *FESEM* de las pastas de *CHC Magallanes* con sustitución de yeso dihidrato. En la Figura 6.10 se observan aquellas cuya sustitución es del 5% y curadas a 28 y 90 d. Se observa material fibroso que podría ser debido a presencia de compuestos hidratados donde existiese sulfato en su estructura, de tipo etringita, aunque dichos compuestos no fueron detectados por *DRX*.

En la Figura 6.11 se observan las pastas con sustitución de yeso al 7,5% y curadas a 28 y 90 d, en estas podemos observar productos de formas laminares e irregulares. En ambas sustituciones 5 y 7,5%, a la edad de 90 d, se observa un desarrollo de cristales, los cuales podrían ser sulfato sódico (thernardita), detectada en el *DRX* y como se observa en el espectro E1 (Figura 6.10 (c) y (d)) [207].

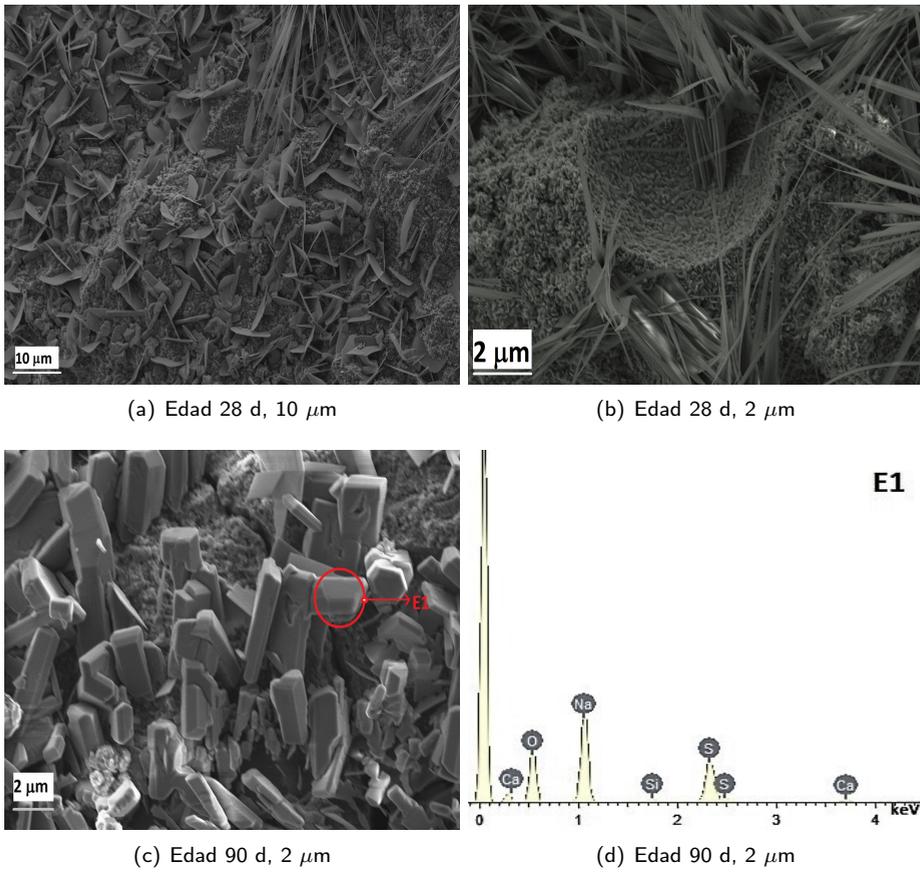


Figura 6.10: Micrografías de las pastas *CHC Magallanes-Yeso*, sustitución del 5%: (a),(b) Edad de curado 28 d; (c) Edad de curado 90 d y (d) Espectro E1.

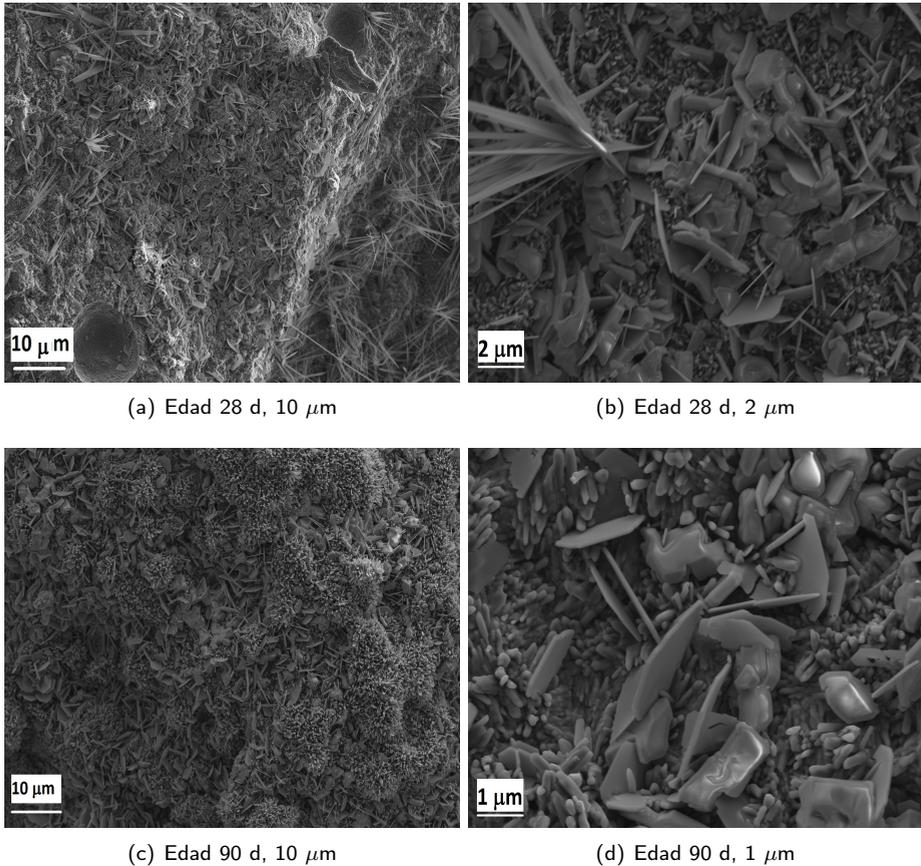


Figura 6.11: Micrografías de las pastas *CHC Magallanes-Yeso*, con una sustitución de 7,5%: (a), (b) curadas a 28 d y (c), (d) curadas a 90 d.

En la Figura 6.12 se observan los espectros obtenidos por *EDS* para la pasta correspondiente a *CHC Magallanes* con sustitución del 7,5%, y cuya dosificación es 7/75/0,50, curada a 28 d. Se puede identificar la presencia mayoritaria *Ca*, *O*, *Na*, *Si* y trazas de *S*, este último indicaría la presencia de sulfato sódico. En la Tabla 6.5 se presenta el detalle de los porcentajes de peso de cada uno de los elementos.

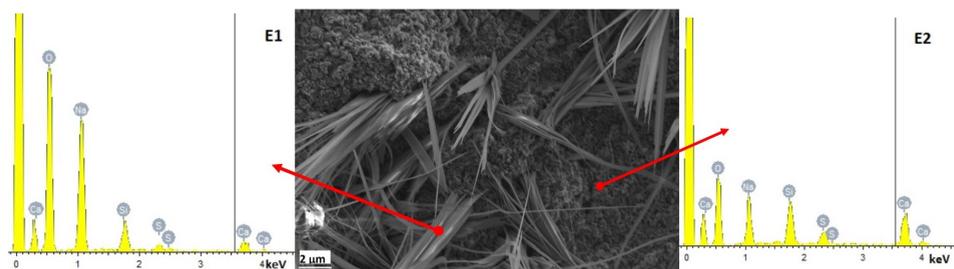


Figura 6.12: Fluorescencia de rayos X para la pasta de *CHC Magallanes* con sustitución de yeso dihidrato (7,5 %) a 28 d de curado en cámara húmeda a 20 °C.

Tabla 6.5: Análisis por EDS de la pasta *CHC Magallanes* con sustitución de yeso dihidrato (7,5 %), 7/75/0,50, curada en en cámara húmeda a 20 °C por 28 d.

Espectro	Elementos, peso (%)				
	<i>O</i>	<i>Na</i>	<i>Si</i>	<i>S</i>	<i>Ca</i>
E1	58,50	26,22	6,38	2,35	6,55
E2	45,09	10,08	11,30	5,35	15,52

6.1.4. Fabricación de morteros. Medidas de resistencia mecánica.

En la Tabla 6.6 se muestran las amasadas realizadas para los morteros con dosificación 7/75/0,50 y relación conglomerante/arena de 1:3. Dichos morteros, fueron curados a temperatura ambiente en cámara a 20 °C con una humedad relativa del 100 %, y las edades de curado fueron 28 y 90 d. La relación a/b = 0,45 no se pudo amasar por problemas de trabajabilidad y rápido fraguado. Los morteros para el cálculo de resistencia a compresión se realizaron en probetas de 4 x 4 x 4 cm³, de las cuales se obtuvieron los valores promedios y el error por desviación estándar.

Tabla 6.6: Dosificaciones morteros *CHC Magallanes* y sustitución de yeso dihidrato.

Descripción	Dosificación	a/b	[Na ⁺] (mol/kg)	<i>SiO</i> ₂ / <i>Na</i> ₂ <i>O</i>	Sust. (%)	Conglomerante/Arena		
						Arena	<i>CHC Magallanes</i>	Yeso
Mortero	7/75/0,50	0,50	7	1,56	5	1.350	427,50	22,50
					7,5	1.350	416,25	33,75

En la Tabla 6.7 se muestra los valores de resistencia mecánica a compresión, correspondiente a los morteros de *CHC Magallanes* y yeso dihidrato, para sustituciones al 5 y 7,5% y para las edades de curado a 28 y 90 d.

Tabla 6.7: Valores de resistencia mecánica a compresión para mortero de *CHC Magallanes* - yeso dihidrato, curados a 28 y 90 d.

Dosificación	Sust. (%)	R_c (MPa)			
		28 d		90 d	
7/75/0,50	0	11,51	± 0,26	12,57	± 0,33
	5	8,91	± 0,34	9,77	± 0,31
	7,5	8,29	± 0,18	9,59	± 0,29

En la Figura 6.13 se observa un ligero aumento de las resistencias con el tiempo de curado para los tres sistemas. Sin embargo, la presencia de yeso en las mezclas hace que las resistencias disminuyan ligeramente con respecto a la mezcla control sin yeso. Esto indica que la presencia de yeso impide en cierta medida en buen desarrollo de la matriz geopolimérica. [208].

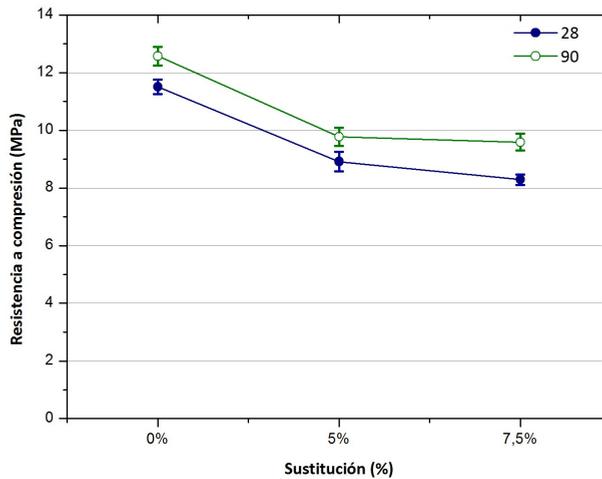


Figura 6.13: Resistencia a compresión morteros *CHC Magallanes* -yeso dihidrato, curados a 28 y 90 d.

6.2. Sustitución *CHC Magallanes* - Escoria de alto horno.

El cemento hidratado carbonatado (*CHC*) ha demostrado por medio de los ensayos realizados en la sección 5.2, que es un material que presenta características favorables para ser un material susceptible de ser activado alcalinamente. Para mejorar algunas de sus características microestructurales y/o aumentar la resistencia mecánica a compresión se ha propuesto la incorporación de la escoria de alto horno.

La escoria de alto horno se caracteriza por poseer una capacidad hidráulica latente o potencial, con agua y con agentes activadores [209]. El uso de escoria en procesos activados alcalinamente presenta ciertas ventajas respecto al cemento Pórtland: es más rápida y se obtienen mayores resistencias mecánicas, mejor impermeabilidad, mayores resistencias a agentes externos como ataques químicos, ciclos de hielo - deshielo, altas temperaturas y tiene menor calor de hidratación [119], entre otras; aunque todas estas características están relacionadas directamente con el tipo de activador, la concentración del activador alcalino, la finura del material, las condiciones de curado, la relación de a/b, etc. [209], [210].

La caracterización de la escoria usada se encuentra en el capítulo 4, apartado 4.1.3. En la Figura 6.14 se muestra el difractograma de la escoria utilizada, la cual es totalmente amorfa, detectándose solamente trazas de calcita ($CaCO_3$) (PDFcard 050586) y merwinita ($Ca_3Mg(SiO_4)_2$) (PDFcard 040728).

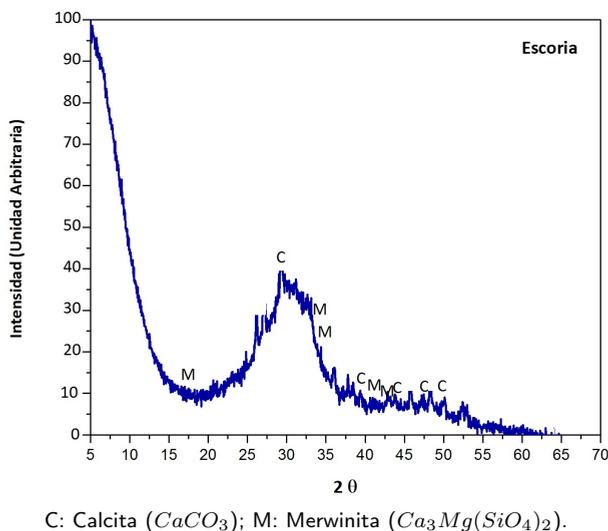


Figura 6.14: Difractograma de rayos X correspondiente a la escoria de alto horno.

En este trabajo se utilizaron distintas proporciones de *CHC Magallanes* y escoria (0 a 100 %), además se varió la relación $a/b = 0,35, 0,40$ y $0,45$; con una molalidad de 7 *m* de hidróxido de sodio y una concentración de silicato sódico al 75 %. Las mezclas fabricadas se curaron en distintas condiciones: en baño a 65 °C y en cámara a 20 °C con una humedad relativa del 100 %. En la Tabla 6.8 se muestra la dosificación utilizada para las pastas de *CHC Magallanes* - Escoria. Las distintas dosificaciones utilizadas en función de la relación agua/conglomerante, están relacionadas con la obtención de una trabajabilidad adecuada para poder fabricarlas. Es por ello, que como la escoria produce pastas mas fluidas, en el caso de la relación $a/b = 0,35$ se utilizaron dosificaciones donde la escoria era mayoritaria, mientras que al aumentar la relación a/b , se tiende a incrementar la cantidad de *CHC* en las relaciones.

Tabla 6.8: Dosificaciones de la activación alcalina de *CHC Magallanes* y sustitución de escoria.

Dosificación	a/b	Na^+ (m)	SiO_2/Na_2O	Sustitución (%)		Edad de curado (d)			
				<i>CHC</i>	Escoria	3	7	28	90
7/75	0,35	7	1,56	0	100	✓	✓	✓	✓
				10	90	✓	✓	✓	✓
				20	80	✓	✓	✓	✓
				30	70	✓	✓	✓	✓
				40	60	✓	✓	✓	✓
				50	50	✓	✓	✓	✓
				60	40		✓	✓	
7/75	0,40	7	1,56	0	100	✓	✓	✓	✓
				50	50	✓	✓	✓	✓
				60	40	✓	✓	✓	✓
				70	30	✓	✓	✓	✓
				80	20	✓	✓	✓	✓
				90	10	✓	✓		
7/75	0,45	7	1,56	0	100	✓	✓	✓	✓
				50	50			✓	✓
				60	40			✓	✓
				70	30	✓	✓	✓	✓
				80	20	✓	✓		
				90	10	✓	✓		

6.2.1. Análisis termogravimétrico (TGA).

A partir de las pastas de *CHC Magallanes* con sustitución de escoria, se procedió a determinar el avance geopolimérico de las pastas activadas alcalinamente, con fin de observar la variación de los productos de reacción, ya sea por las distintas dosificaciones, relación a/b o las edades de curado.

Para poder analizar el comportamiento del material sustituyente, en las Tablas 6.9 y 6.10 se muestran el resumen de los datos termogravimétricos correspondiente a la pérdida de masa de las pastas de 100 % escoria, con la dosificación 7/75 y las distintas relaciones de a/b 0,35, 0,40 y 0,45, curadas a 3 y 7 d, en baño de 65 °C; y 28 y 90 d en cámara húmeda, respectivamente.

Tabla 6.9: Resumen datos termogravimétricos de la pérdida de masa en las pastas de escoria, curadas en baño de 65 °C, a 3 y 7 d.

Dosificación	Edad (d)	Pérdida de masa (%)			
		Total	35 - 300 °C	300 - 500	700 - 850 °C
7/75/0,35	3	18,82	15,39	1,03	0,34
7/75/0,40		18,55	14,25	2,12	0,37
7/75/0,45		18,27	13,11	3,22	0,41
7/75/0,35	7	19,00	14,40	2,43	0,46
7/75/0,40		18,11	12,80	3,12	0,48
7/75/0,45		17,22	11,19	3,82	0,51

Tabla 6.10: Resumen datos termogravimétricos de la pérdida de masa en las pastas de escoria, curadas en cámara a 20 °C, a 28 y 90 d.

Dosificación	Edad (d)	Pérdida de masa (%)			
		Total	35 - 300 °C	300 - 500	700 - 850 °C
7/75/0,35	28	18,45	14,08	3,37	0,37
7/75/0,40		19,78	14,85	2,85	0,53
7/75/0,45		21,95	16,69	3,68	0,44
7/75/0,35	90	19,41	14,26	3,66	0,60
7/75/0,40		18,87	13,14	4,19	0,66
7/75/0,45		19,61	13,36	4,46	0,78

En la Figura 6.15 se representan las curvas *TGAs* y *DTGs* para las distintas relaciones *a/b* 0,35, 0,40 y 0,45, curadas en cámara a 20 °C y humedad relativa del 100%. Podemos distinguir tres zonas de mayor pérdida de peso. Entre 100 y 300, con el pico *DTG* centrado a 130,68 °C (*a/b* = 0,35), 132,55 °C (*a/b* = 0,40) y 134,64 °C (*a/b* = 0,45), se detecta la pérdida debida a los geles *C-S-H* y *C-A-S-H*, generados en la activación alcalina de la escoria; dicha pérdida de peso es la mayor pérdida observada en los termogramas; en segundo lugar, se observa una pérdida de peso entre los 300 - 500 °C, atribuibles a la formación de hidrotalcita, o de otros carboaluminatos, además de la pérdida de agua de las posibles zeolitas formadas en la activación alcalina. Por último, se observa una leve pérdida de masa entre los 700 - 850 °C, atribuible a la presencia de carbonatos.

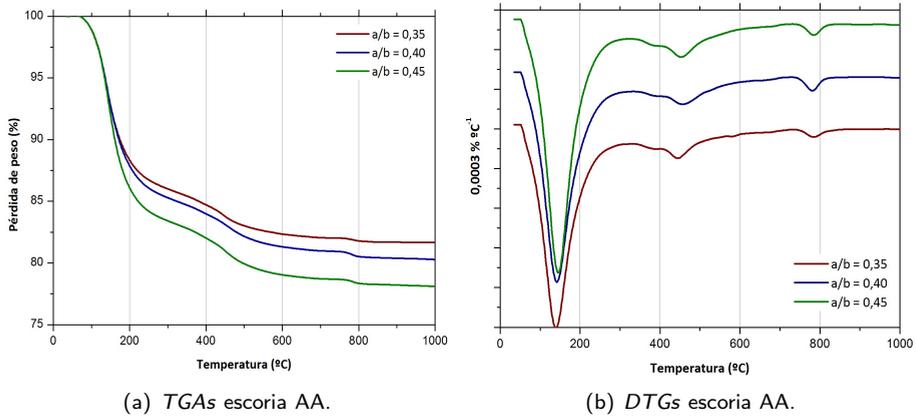


Figura 6.15: Curvas *TGAs/DTGs* de pastas de escoria activadas alcalinamente para las relaciones $a/b = 0,35, 0,40$ y $0,45$, curadas 28 d en cámara húmeda.

En la Figura 6.16 se puede observar las curvas *DTGs* para las dosificaciones 7/75/0,35 con las distintas sustituciones desde 90, 80, 70, 60 y 50 % de escoria las cuales fueron curadas en baño de $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ a 3 d y 28 d en cámara a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una humedad relativa de 100 %.

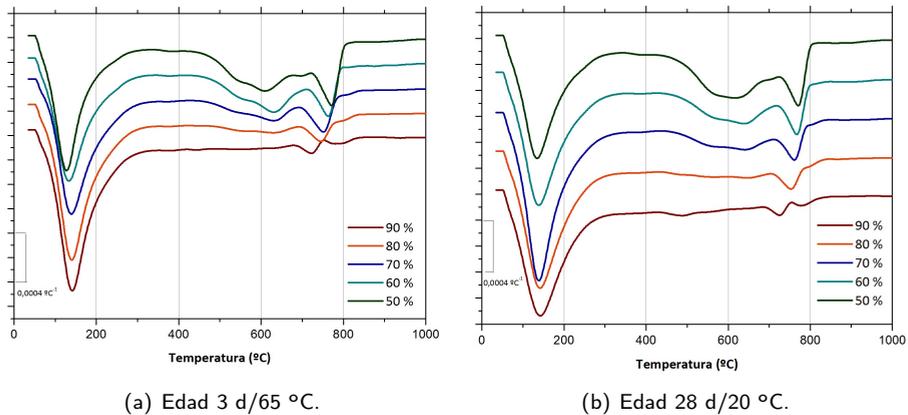


Figura 6.16: Curvas *DTGs* para las pastas *CHC/Esc*, curadas a 3 d ($65\text{ }^{\circ}\text{C}$) y 28 d ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Respecto a la forma de las curvas *DTGs*, podemos observar una pérdida de peso acentuada entre 100 y $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, mientras que conforme aumenta la proporción de *CHC Magallanes* (relaciones (*CHC/Esc*) 30/70; 40/60 y 50/50, aparece una banda ancha entre $550 - 850\text{ }^{\circ}\text{C}$, similar a la que se produce en las pastas de *CHC Magallanes*

activado, mientras que para las pastas donde la proporción de escoria es muy alta (10/90 y 20/80), la forma de las curvas es similar a la obtenida en las pastas 100 % escoria, donde la banda debida a la pérdida por carbonatos se desplaza a mayores temperaturas (700 - 850 °C). Este comportamiento se produce con mayor intensidad en las pastas curadas a temperatura de 65 °C que en las pastas curadas a temperatura ambiente a 28 días.

A modo de ejemplo de este comportamiento, podemos observar en la Figura 6.17 las curvas *TGA* y *DTG* de una muestra de *CHC Magallanes* y escoria con una sustitución del 40 % (60/40), con una relación $a/b = 0,40$ y curada en baño de 65 °C por 7 d. Se ven claramente dos rangos de temperatura el primero entre los 35 - 300 °C, con un pico situado a 114,6 °C, este rango se atribuye al agua combinada de baja energía de enlace presente entre las capas de los productos de reacción, especialmente en los geles del tipo *N-A-S-H* y *C-A-S-H* [7]. El segundo rango entre los 400 - 850 °C atribuible a la presencia de carbo-silicatos y carbonatos, que se presenta una pérdida total de 27,02 %.

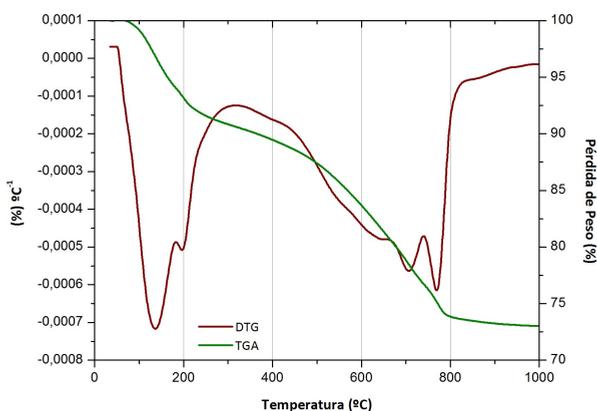


Figura 6.17: Curvas *TGA/DTG* correspondientes a la pasta *CHC/Esc* 60/40, $a/b = 0,40$, curada 7 d en baño de 65 °C.

En las Tablas 6.11 y 6.12 se muestran los valores de pérdida de masa en los distintos intervalos de temperatura de las pastas de *CHC Magallanes* y la sustitución de escoria, curadas en baño de 65 °C a edades de 3 y 7 d, para la relación $a/b=0,35$ con sustituciones de escoria de 90 a 50 %, para la relación $a/b = 0,40$ con sustituciones de escoria de 50 a 10 % y la relación $a/b = 0,45$ y sustitución de escoria de 30 a 10 %. La razón de usar distintos porcentajes de escoria en las pastas en función de la relación agua/conglomerante elegida es debida que el *CHC Magallanes* es un material que demanda agua, por lo que a menor cantidad de agua (0,35) la cantidad de *CHC Magallanes* usada en las pastas fue más pequeña. Por otra parte, en las pastas con

mayor contenido en agua (0,40 y 0,45), no se realizaron pastas con mucha escoria, ya que las pastas eran demasiado fluidas.

Tabla 6.11: Resumen datos termogravimétricos de la pérdida de masa en las pastas *CHC/Esc*, curadas en baño de 65 °C, a 3 d.

Dosificación	Sust. (%) <i>CHC/Esc</i>	Pérdida de masa (%)		
		Total	35 - 300 °C	400 - 800 °C
7/75/0,35	10/90	18,64	12,99	1,56
	20/80	20,44	12,68	5,79
	30/70	21,14	11,28	7,89
	40/60	22,34	11,11	10,39
	50/50	24,07	10,41	12,32
7/75/0,40	50/50	24,39	10,37	12,68
	60/40	24,48	8,80	14,30
	70/30	27,75	8,68	17,39
	80/20	28,05	8,02	18,40
	90/10	31,05	8,49	21,05
7/75/0,45	70/30	27,65	9,84	16,50
	80/20	29,04	9,53	17,91
	90/10	31,17	9,06	20,44

Tabla 6.12: Resumen datos termogravimétricos de la pérdida de masa en las pastas *CHC/Esc*, curadas en baño de 65 °C, a 7 d.

Dosificación	Sust. (%) <i>CHC/Esc</i>	Pérdida de masa (%)		
		Total	35 - 300 °C	400 - 800 °C
7/75/0,35	10/90	18,67	12,26	4,83
	20/80	20,98	12,78	6,54
	30/70	22,38	11,96	8,59
	40/60	23,28	11,13	10,54
	50/50	24,43	10,30	12,54
7/75/0,40	50/50	24,97	10,40	12,98
	60/40	27,02	9,30	15,98
	70/30	28,80	9,39	17,55
	80/20	27,84	7,99	18,19
	90/10	30,38	7,98	20,51
7/75/0,45	70/30	27,32	9,41	16,14
	80/20	28,48	9,01	17,98
	90/10	29,96	7,97	20,09

En las Tablas 6.13 y 6.14 se expresan las pérdidas de masa total y parcial por tramo de temperatura para las pastas *CHC/Esc* con sustitución de escoria de 90 - 50 % para

la relación de $a/b=0,35$, de 50 - 10% para la relación $a/b=0,40$ y por último de 30 - 10%, $a/b = 0,45$; estas pastas se han curado en cámara a 20 °C con una humedad relativa de 100 %, a edades de 28 y 90 d de curado.

Tabla 6.13: Resumen datos termogravimétricos de la pérdida de masa en las pastas *CHC/Esc*, curadas en cámara a 20 °C, a 28 d.

Dosificación	Sust. (%) <i>CHC/Esc</i>	Pérdida de masa (%)		
		Total	35 - 300 °C	400 - 800 °C
7/75/0,35	10/90	18,46	11,65	3,06
	20/80	20,46	12,87	2,01
	30/70	23,05	14,12	8,08
	40/60	23,61	11,66	10,33
	50/50	24,89	10,45	12,86
	60/40	26,14	9,80	14,97
7/75/0,40	50/50	25,64	12,34	11,87
	60/40	26,19	10,46	14,11
	70/30	28,13	10,35	16,15
	80/20	29,28	9,19	18,22
7/75/0,45	50/50	24,98	12,09	11,44
	60/40	27,58	12,64	13,35
	70/30	28,56	10,59	16,19

Tabla 6.14: Resumen datos termogravimétricos de la pérdida de masa en las pastas *CHC/Esc*, curadas en cámara a 20 °C, a 90 d.

Dosificación	Sust. (%) <i>CHC/Esc</i>	Pérdida de masa (%)		
		Total	35 - 300 °C	400 - 800 °C
7/75/0,35	10/90	19,28	12,44	5,14
	20/80	20,81	11,99	7,03
	30/70	22,08	11,48	8,67
	40/60	27,10	15,63	9,69
	50/50	26,87	13,50	11,69
	60/40	27,35	11,59	14,21
7/75/0,40	50/50	25,57	11,49	12,09
	60/40	26,51	10,48	14,28
	70/30	26,89	8,18	16,91
	80/20	28,59	8,15	18,53
7/75/0,45	50/50	26,68	12,59	12,16
	60/40	27,57	12,37	13,52
	70/30	26,73	8,45	16,36

Analizando los datos de las Tablas 6.11, 6.12, 6.13 y 6.14 y de las Figuras 6.18 y 6.19, podemos concluir lo siguiente:

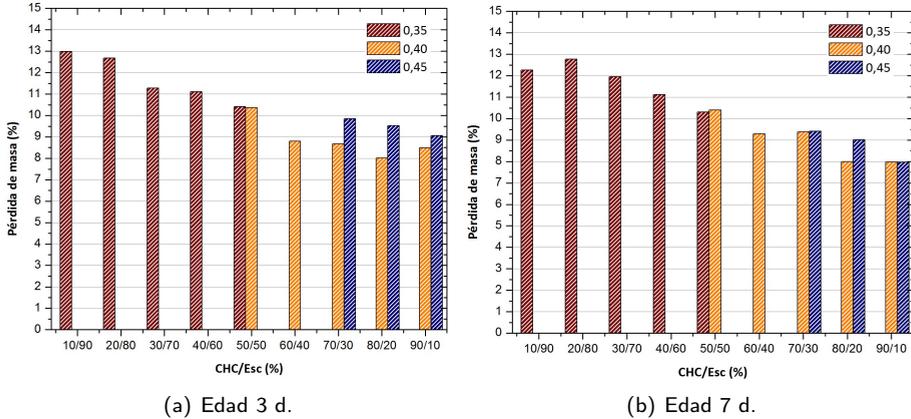


Figura 6.18: Pérdida de masa entre los 35 - 300 °C, para las pastas curada en baño térmico a 65 °C, a 3 y 7 d, en pastas *CHC/Esc*.

Conforme aumenta la proporción de escoria, en las pastas curadas a 65 °C podemos observar que la pérdida de masa en el intervalo 35 - 300 °C aumenta, tanto a 3 como a 7 d de curado. También se observa que a medida que aumenta la relación agua/conglomerante, para una misma edad de curado, y una misma relación *CHC/Esc*, la pérdida de masa en este mismo intervalo tiende a aumentar ligeramente.

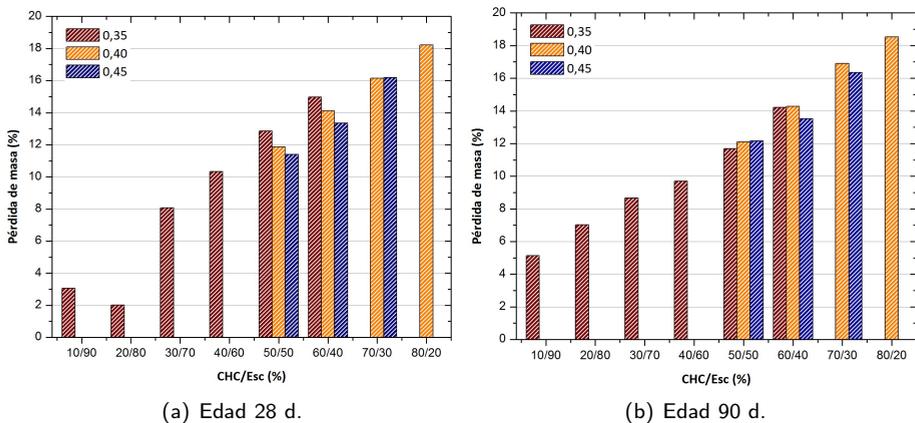


Figura 6.19: Pérdida de masa entre los 400 - 800 °C, para las pastas curadas a temperatura ambiente (20 °C), a 28 y 90 d, en mezclas de *CHC/Esc*.

Para las pastas curadas a temperatura ambiente, no se observan grandes diferencias en cuanto a los valores de pérdida de masa en el intervalo 35 - 300 °C, respecto a las pastas curadas a 65 °C. Solamente las pérdidas en el intervalo entre 400 - 800 °C, parecen ligeramente menores que las obtenidas para las pastas curadas a 65 °C. Los procesos de carbonatación parecen ser más lentos en estas condiciones. En este caso, cuando mayor es la sustitución de escoria menor es el porcentaje de carbonatos. En las pastas curadas a temperatura ambiente, se observa que cuando la relación agua/conglomerante aumenta y menor es la cantidad de escoria, se observa una mayor cantidad de pérdidas de masa (ver Figura 6.19) para el intervalo 400 - 800 °C.

En la Figura 6.20 se representaron las curvas DTGs de las pastas de *CHC Magallanes*, escoria y *CHC/Esc 70/30*, cuya dosificación es 7/75/0,45, curadas a 3 d en baño a 65 °C. Se observa en las pastas de *CHC Magallanes* y *CHC/Esc* ha reaccionado ante la activación alcalina formado carbo-silicatos y carboaluminatos: en el intervalo de temperatura entre 400 a 800 °C, la pérdida de peso para el primero es de 20,84 % y para *CHC/Esc* es de 17,39 %, lo cual equivale en carbonato cálcico 47,36 y 39,52 % respectivamente.

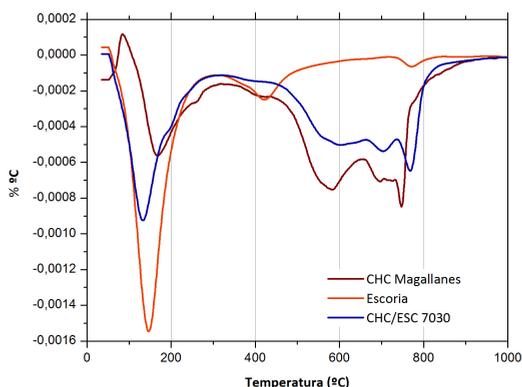


Figura 6.20: Curvas DTGs comparativas entre pastas *CHC Magallanes*, escoria y *CHC/Esc-70/30*, dosificación 7/75/0,45 y curada a 3 d a 65 °C.

En la Figura 6.21 (a) se comparan las curvas DTGs, la relación $a/b = 0,35$ y se toman los porcentajes de sustitución extremos de escoria *CHC/Esc-10/90* y *CHC/Esc-50/50*, se puede observar la gran diferencia de productos de reacción en la zona entre 400 - 800 °C. En la Figura 6.21 (b) la relación $a/b = 0,40$ y los porcentajes de sustitución de escoria *CHC/Esc-50/50* y *CHC/Esc-80/20*, ambos curados 28 d en cámara húmeda a 20 °C, al comparar los valores correspondientes a la pérdida de masa en el rango de 400 - 800 °C presentan las pérdidas no son muy significativas.

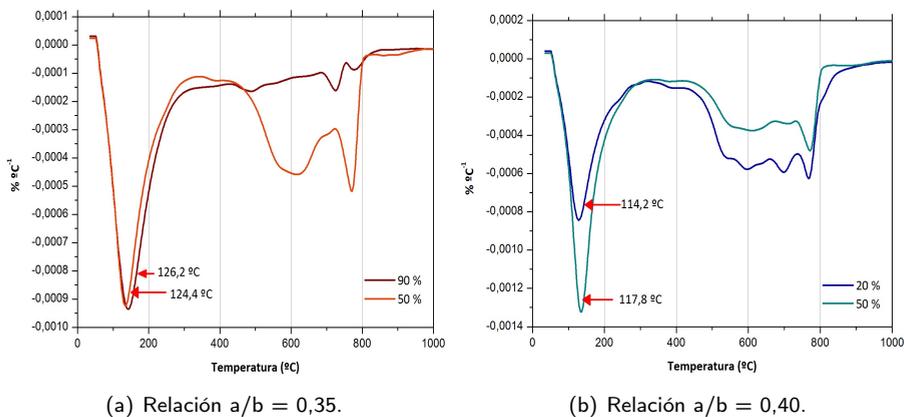


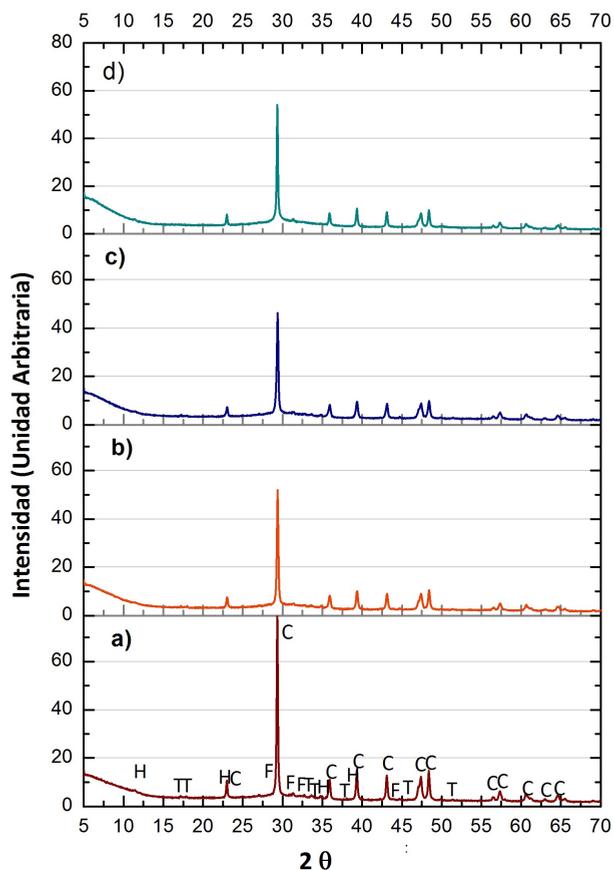
Figura 6.21: Curvas *DTGs* para las pastas *CHC/Esc*, (a) Relación $a/b = 0,35$, sustitución de escoria 90 y 50%; (b) $a/b = 0,40$, sustitución de escoria 50 y 20%.

6.2.2. Difracción de rayos X (DRX).

En la Figura 6.22 se representan las mezclas *CHC Magallanes* con escoria activadas alcalinamente con la dosificación 7/75/0,4, curadas a 7 d 65 °C, cuyas relaciones son (a) *CHC/Esc* - 90/10, (b) *CHC/Esc* - 70/30, (c) *CHC/Esc* - 60/40 y (d) *CHC/Esc* - 50/50. Podemos observar en todas ellas la presencia de calcita ($CaCO_3$) (*PDFcard 050586*) como pico mayoritario, acompañado de trazas del silicocarbonato fukalita ($Ca_4Si_2O_6(CO_3)(OH)_{16}$) (*PDFcard 290308*), presente en el *CHC Magallanes*. También se han detectado trazas de hidrotalcita ($Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$) (*PDFcard 140191*), que suele estar presente en los geopolímeros de escoria, y thermonatrita ($Na_2CO_3 \cdot H_2O$) (*PDFcard 080448*), debido probablemente a la carbonatación de las muestras. No se encuentran grandes diferencias, aunque a medida de aumenta el contenido en escoria en la mezcla se produce un mayor grado de carácter amorfo (desviación de la línea base entre 25 - 35 de 2θ), lo que indicaría una mayor presencia de geles *N-A-S-H* y *C-A-S-H*.

Examinados los difractogramas de las muestras curadas a temperatura ambiente, a 90 d de curado, no se han observado diferencias con los curados a 7 d a 65 °C.

En la Figura 6.23 se grafican los difractogramas de las mezclas activadas a partir de 100 % escoria y la mezcla *CHC/Esc*-10/90, curadas a temperatura ambiente 90 d. Se puede observar que no existen diferencias apreciables. Su característica principal es su carácter amorfo que se manifiesta por la desviación de la línea base entre 25-35 grados 2θ , probablemente debido a la presencia de geles tipo *C-A-S-H*, detectándose picos cristalinos de calcita ($CaCO_3$) (*PDFcard 050586*), presente en la escoria de origen y hidrotalcita ($Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$) (*PDFcard 140191*). Al añadir

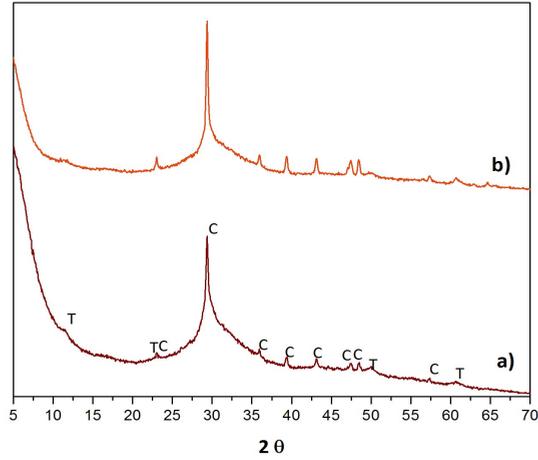


H: Hidrotalcita ($Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$); T: Thermonatrita ($Na_2CO_3 \cdot H_2O$); F: Fukalita ($Ca_4Si_2O_6(CO_3)(OH)_2$); C: Calcita ($CaCO_3$).

Figura 6.22: Espectros de difracción de rayos X de mezclas CHC/Esc activadas alcalinamente 7/75/0,40 curadas a 7 d a 65 °C: a) CHC/Esc - 90/10; b) CHC/Esc - 70/30; c) CHC/Esc - 60/40; d) CHC/Esc - 50/50.

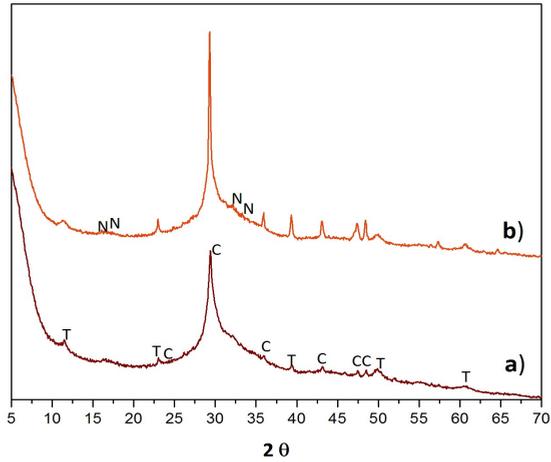
CHC Magallanes, el halo amorfo disminuye y los picos cristalinos, sobre todo el de la calcita, son más evidentes, debido a que este compuesto es el mayoritario también en el CHC Magallanes.

En las muestras de 100% escoria y CHC/Esc-10/90 curadas 7 d a 65°C (ver Figura 6.24), no se observan diferencias apreciables. Únicamente, se detecta la presencia de thermonatrita ($Na_2CO_3 \cdot H_2O$) (PDFcard 080448), principalmente en la mezcla con CHC Magallanes, probablemente debido a procesos de carbonatación de la muestra o a la transformación de carbonato cálcico en carbonato sódico.



T: Hidrotalcita ($Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$); C: Calcita ($CaCO_3$).

Figura 6.23: Espectros de difracción de rayos X de mezclas CHC/Esc activadas alcalinamente 7/75/0,35 curadas a 90 d a 20 °C: a) Escoria 100% y b) CHC/Esc - 10/90.



T: Hidrotalcita ($Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$); C: Calcita ($CaCO_3$); N: Thermonatrita ($Na_2CO_3 \cdot H_2O$).

Figura 6.24: Espectros de difracción de rayos X de mezclas CHC/Esc activadas alcalinamente 7/75/0,35 curadas a 7 d a 65 °C: a) Escoria 100% y b) CHC/Esc - 10/90.

6.2.3. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM).

En la Figura 6.25 se pueden ver las micrografías de las pastas de escoria con dosificación 7/75 y relaciones de $a/b = 0,35$ y $0,40$, para los dos tipos de curados en baño térmico a 65°C (3 d) y cámara húmeda (28 d). Cuando las pastas se curan en baño térmico de 65°C se aprecia una estructura muy compacta; cuando este tipo de pastas se curan en cámara a 20°C , el desarrollo de la superficie estructural es irregular, al aumentar la relación $a/b = 0,40$, la irregularidad se presenta en forma laminar. Probablemente, la menor temperatura hace que los cristales que se forman sean de mayor tamaño.

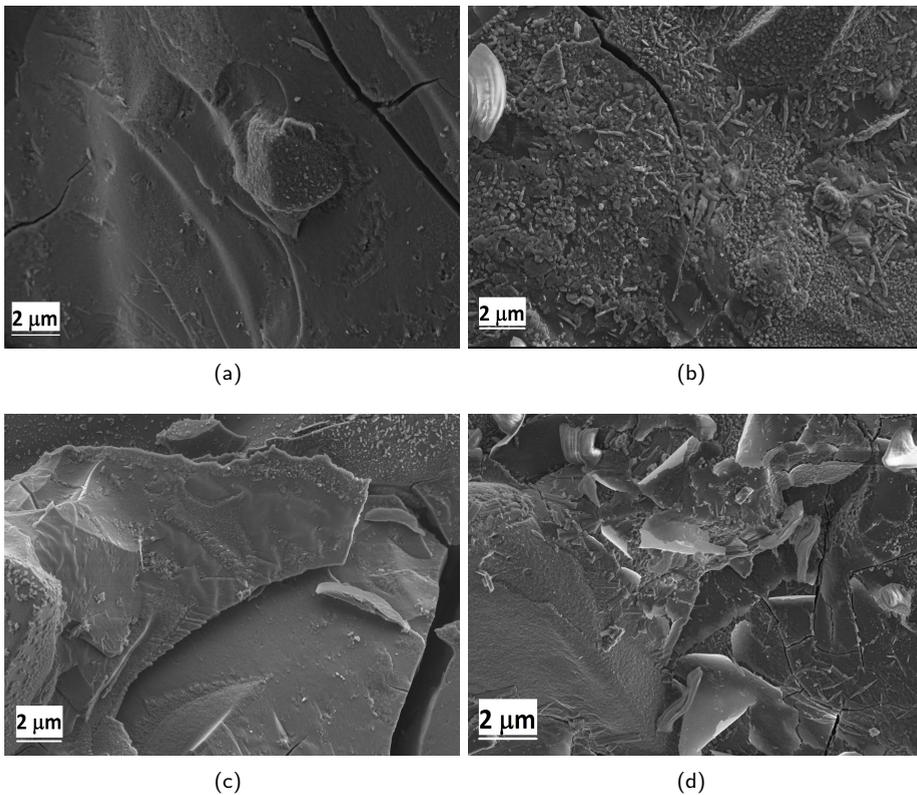


Figura 6.25: Micrografías correspondientes a las pasta de escoria (100%) con relación $a/b = 0,35$ (a) Baño - 3 d, (b) Cámara - 28 d y con relación $a/b = 0,40$, (c) Baño - 3 d, (d) Cámara - 28 d.

En la Figura 6.26 se compara el desarrollo la estructura de las pasta de *CHC/Esc* cuando se tiene una sustitución de escoria del 50% y curada en cámara húmeda por 28 d, para las distintas relaciones de $a/b = 0,35, 0,40$ y $0,45$. En la Figura 6.26 (a) se observa en la micrografía superior ($a/b = 0,35$), una partícula de escoria rodeada de productos de hidratación. Similares comportamientos se ven al aumentar la relación agua/conglomerante y se observan en las Figuras 6.26 superiores (b) y (c), además pequeños cristales laminares probablemente de silicoaluminatos cálcicos hidratados [211]. En la Figura 6.26 inferiores (a), (b) y (c) la micrografías se tomaron a mayores aumento a $6.000\times$ apreciándose mejor los productos de hidratación tipo $C-A-S-H$ y $N-A-S-H$ formados.

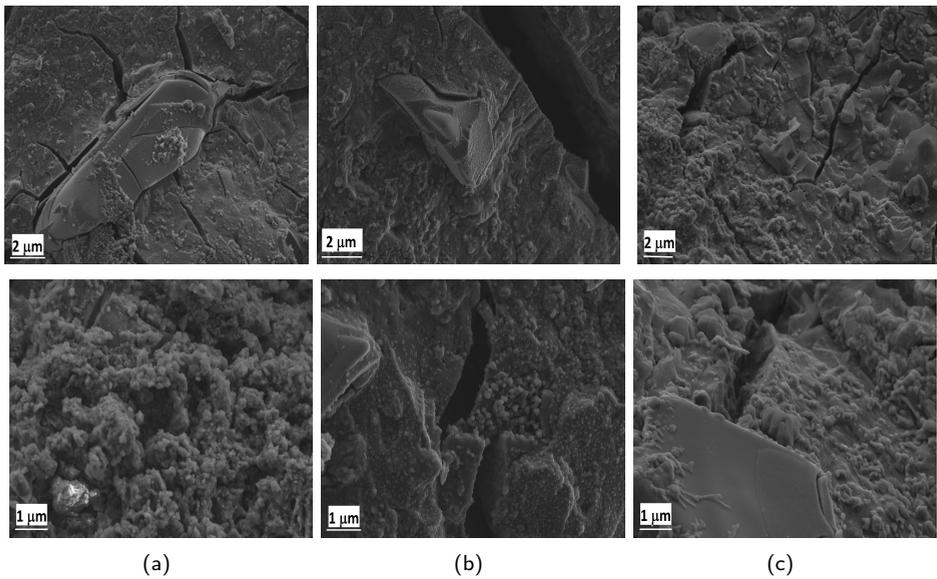


Figura 6.26: Micrografías correspondientes a las pastas de *CHC/Esc-50/50*, (a) Superior/Inferior, Relación $a/b = 0,35$, (b) Superior/Inferior, Relación $a/b = 0,40$ y (c) Superior/Inferior, Relación $a/b = 0,45$, a 28 d.

En la Figura 6.27 (a) y (b) se compara la evolución de la pasta *CHC/Esc-60/40*, con una relación $a/b = 0,40$, a edades de curado 28 y 90 d, en cámara húmeda a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$; en la Figura 6.27 (a) se presenta una estructura homogénea con cristales que podrían ser del tipo carbo-silicatos y estructuras del tipo thermonatrita, las cuales se podrían haber formado por la carbonatación de la muestra. Al pasar el tiempo la estructura se observa más compacta que se puede deber a la evolución de la escoria, que además se comprueba con la resistencia mecánica a compresión, la cual aumenta.

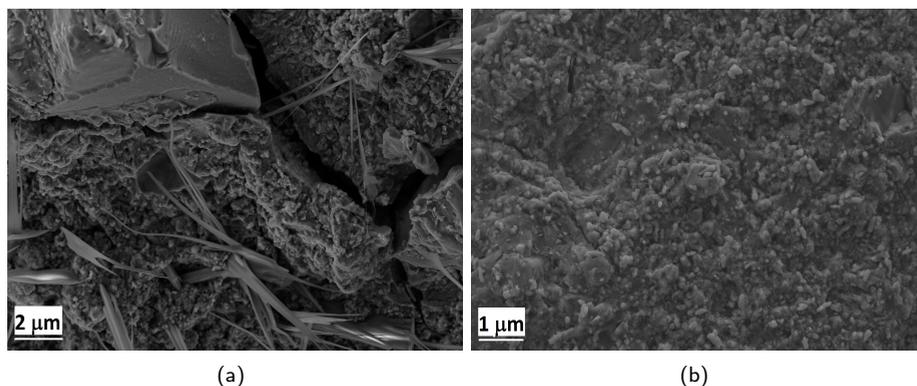


Figura 6.27: Micrografías correspondientes a las pastas *CHC/Esc-60/40*, dosificación 7/75/0,40, curada en cámara húmeda a 20 °C; (a) Edad 28 d y (b) Edad 90 d.

6.2.4. Fabricación de morteros. Medidas de resistencia mecánica.

Los ensayos mecánicos a compresión se han realizado con el fin de analizar el comportamiento del *CHC Magallanes* con la sustitución de escoria. Los morteros con relación $a/b = 0,35$ se han curado en baño térmico a 65 °C a 3 d y se compararon con morteros de igual relación agua/conglomerante curados en cámara húmeda a 28 d. Además, con las relaciones $a/b = 0,40$ y $0,45$, se curaron a 90 y 180 d en cámara húmeda para ver la evolución para períodos más largos. En la Tabla 6.15 se presenta el resumen de los morteros realizados para esta experiencia:

Tabla 6.15: Dosificaciones de morteros de *CHC Magallanes* y sustitución de escoria.

Dosificación	Sustitución (%)	0/100	10/90	20/80	30/70	40/60	50/50	60/40	70/30	80/20
7/75/0,35	Conglomerante (g)	CHC	0	45	90	135	180	225	270	
		Escoria	450	405	360	315	270	225	180	
	Tiempo de curado	Baño térmico = 3 d/ Cámara húmeda = 28 d.								
7/75/0,40	Conglomerante (g)	CHC	0				225	270	315	
		Escoria	450				225	180	135	
	Tiempo de curado	Cámara húmeda = 28 d. C.H. = 90 y 180 d.(60/40)								
7/75/0,45	Conglomerante (g)	CHC	0				225	270	315	360
		Escoria	450				225	180	135	90
	Tiempo de curado	Cámara húmeda = 28 d.								

En la Tabla 6.16 se muestran los resultados de resistencias mecánicas a compresión (MPa) para todos los morteros correspondiente a *CHC/Esc*, con una dosificación

7/75/0,35 curadas en baño térmico a 65 °C y cámara húmeda a 20 °C, a 3 y 28 d respectivamente.

Tabla 6.16: Valores de resistencia mecánica a compresión para morteros de *CHC/Esc* a 3 (65 °C) y 28 d (20 °C), con relación $a/b=0,35$.

Sust. (%) (<i>CHC/Esc</i>)	R_c (MPa)					
	3 d			28 d		
0/100	92,98	±	4,56	93,79	±	1,89
10/90	98,08	±	4,30	96,62	±	2,51
20/80	89,50	±	6,34	88,76	±	5,15
30/70	76,33	±	2,98	83,25	±	3,86
40/60	75,33	±	2,98	76,05	±	3,39
50/50	56,24	±	1,42	58,80	±	3,82
60/40				29,49	±	0,98

El desarrollo de la resistencia a compresión de los morteros con relación $a/b = 0,35$, curados en baño térmico a 65 °C y cámara a 20 °C, se muestran en la Figura 6.28. El objetivo de estas mezclas ha sido el mejorar los valores de resistencias mecánicas en los morteros con *CHC Magallanes*, ya que como se ha recogido en la sección 5.4.5, las resistencias mecánicas con los morteros con únicamente *CHC Magallanes* activado alcalinamente eran menores de 20 MPa. Por lo tanto en este caso se procedió a sustitución del material por escoria desde el 100 al 40 % que es la máxima sustitución que tolera la mezcla de ambos materiales para esa relación agua/conglomerante. Se puede establecer que al tener un 90 % de sustitución en ambos tipos de curados la resistencia aumentan levemente entre un 5,20 y 2,93 %, respecto del mortero con sólo escoria, a partir de ahí la resistencia comienza a disminuir hasta llegar a una pérdida del 42,66 % y 39,29 %, respectivamente.

Para comprobar la efectividad de la sustitución de la escoria, se determinó su comportamiento por medio de la ganancia de resistencia de los morteros, con una relación agua/conglomerante del 0,35 y curados en baño térmico a 3 d y en cámara húmeda a 28 d.

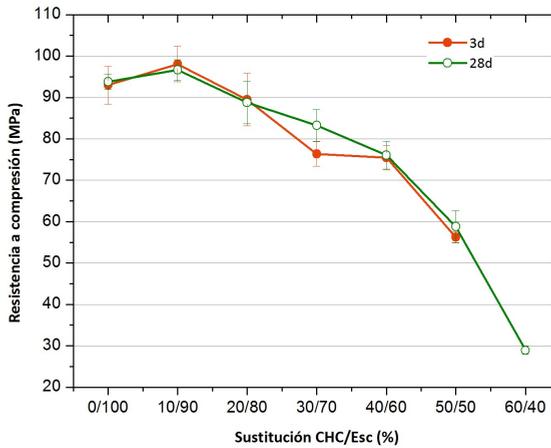


Figura 6.28: Resistencia a compresión para morteros de *CHC/Esc* en baño térmico a 3 d y cámara a 28 d con relación $a/b=0,35$.

Se usó como mortero Control aquel compuesto por 100 % de escoria de alto horno, con el fin de determinar si el *CHC Magallanes* tiene capacidad cementante con la escoria. Se determinó el índice de ganancia, por medio de la ecuación 6.2 [210] la cual entrega la ganancia o pérdida de resistencia, ya sea que se obtenga un resultado positivo o negativo.

$$SG_{(\%)} = \frac{[R_c S - (R_c C * S_{\%})]}{R_c C * S_{\%}} * 100 \quad (6.2)$$

Donde: $SG_{(\%)}$ = Representa la ganancia o pérdida de resistencia;
 $R_c S$ = Resistencia del mortero con sustitución;
 $R_c C$ = Resistencia del mortero control;
 $S_{\%}$ = Proporción de escoria en el mortero con sustitución (en tanto por uno).

En la Figura 6.29 se observa los resultados correspondiente a la ganancia o pérdida obtenido a partir de la ecuación anteriormente expuesta. Como se puede observar, los morteros de *CHC/Esc* al usar sustituciones de escoria altas, ya sea curadas en baño térmico a 3 d y cámara húmeda a 28 d, los resultados hasta el 50 % de escoria presentan ganancia en ambos tipos de curados y quien presenta un mejor comportamiento es cuando la sustitución es del 60 % llegando, a un 35 % de ganancia. En el caso de la mayor proporción de *CHC Magallanes* (60/40) se observa una caída de la ganancia hasta valores negativos.

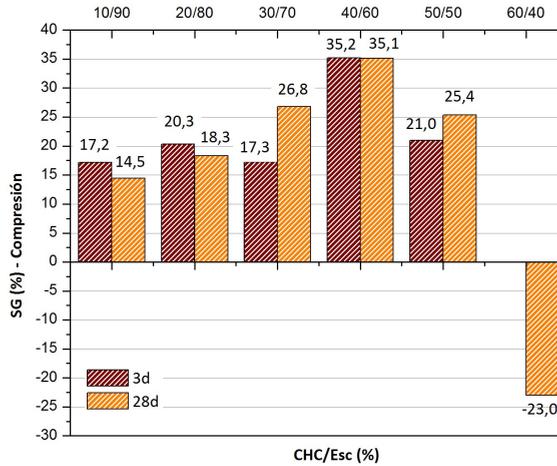


Figura 6.29: Ganancia de la resistencia a compresión para morteros de *CHC/Esc* en baño térmico a 3 d y cámara a 28 d, con relación a/b = 0.35.

En la Tabla 6.17 observan los datos de resistencia a compresión de los morteros curados en cámara húmeda a 28 d, para las distintas relaciones de agua/conglomerante 0,35, 0,40 y 0,45 y para todas las sustituciones de 100 a 0 % de escoria.

Tabla 6.17: Valores de resistencia mecánica a compresión para morteros *CHC/Esc* cuyas relaciones de a/b son 0,35, 0,40 y 0,45, curados en cámara húmeda a 28 d.

CHC/Esc (%)	R_c (MPa)					
	0,35		0,40		0,45	
0/100	93,79	± 1,89	87,89	± 3,45	75,85	± 0,60
10/90	96,62	± 2,51	
20/80	88,76	± 5,15	
30/70	83,25	± 3,86	
40/60	76,05	± 3,86	
50/50	58,80	± 3,82	38,63	± 1,45	31,49	± 0,50
60/40	29,49	± 0,98	24,85	± 0,85	20,95	± 0,83
70/30	...		28,33	0,83	18,04	± 0,32
80/20		15,62	± 0,53
100/0		13,35	± 0,44

En la Figura 6.30 se puede observar las mezclas control de escoria y la combinación de *CHC/Esc* con sustitución de escoria de 50 y 40 %; se puede observar que el desarrollo de la resistencia a compresión va disminuyendo cuanto mayor es la cantidad de *CHC Magallanes*; para la relación $a/b = 0,35$, la resistencia baja en un 68,56 %, de la misma forma ocurre al aumentar la relación a/b , la resistencia a compresión disminuye, para los distintos porcentajes de sustitución.

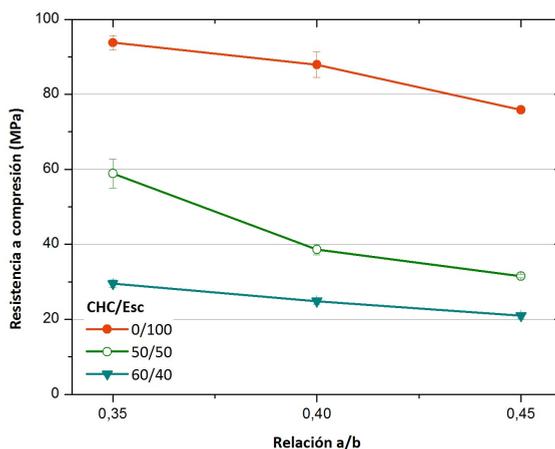


Figura 6.30: Resistencia a compresión para morteros de *CHC/Esc* con relaciones de a/b 0,35, 0,40 y 0,45, curados en cámara a 28 d.

Para comprobar la evolución de la resistencia a compresión de los morteros de *CHC Magallanes* con sustitución de escoria, se realizó el cálculo de ganancia o pérdida de resistencia, donde se tomó como mortero Control aquel con 100 % de escoria para la relación agua/conglomerante 0,40 y 0,45. En la Figura 6.31 se observa que la mezcla con 30 % de escoria para la relación $a/b = 0,40$ presenta una ganancia del 7,4 % y al sustituir un 20 % la relación $a/b = 0,45$ la ganancia es de un 3,0 %, el resto de valores de ganancia son negativos, lo que es indicativo de que la introducción del *CHC Magallanes* en la mezcla no tiene efectos beneficiosos a esa edad de curado.

En la Figura 6.32 (a) se observa la evolución de la resistencia a compresión con el tiempo de curado para una relación $a/b = 0,40$, con una sustitución por escoria del 40 %, para morteros curados a temperatura ambiente. Se observa un aumento de resistencia con el tiempo de curado, llegando a alcanzar casi 60 MPa a 180 d de curado. Por tanto, se observa que no hay caídas de resistencia a tiempos largos de curado y que los morteros obtenidos son estables mecánicamente. En la Figura 6.32 (b), analizamos la evolución de las resistencias en función del contenido en escoria. Se ha graficado el caso de una relación $a/b = 0,45$, con edad de curado a 28 d, en cámara húmeda a 20 °C. Como se detecta en la gráfica la resistencia va aumentando

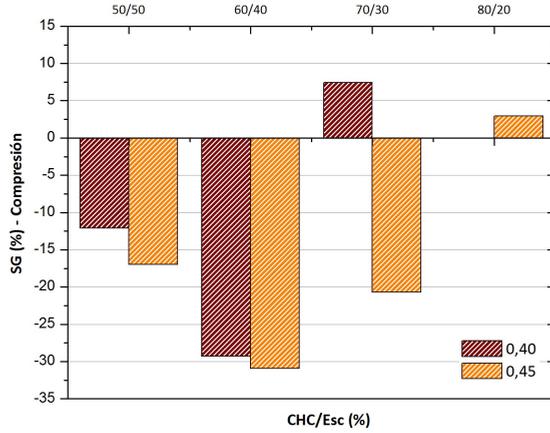


Figura 6.31: Ganancia de la resistencia a compresión para morteros de *CHC*/*Esc* con distintas relaciones de *a/b*, curada en cámara a 28 d.

paulatinamente con el contenido en escoria, llegando a obtener casi 30 *MPa* con una relación 50/50.

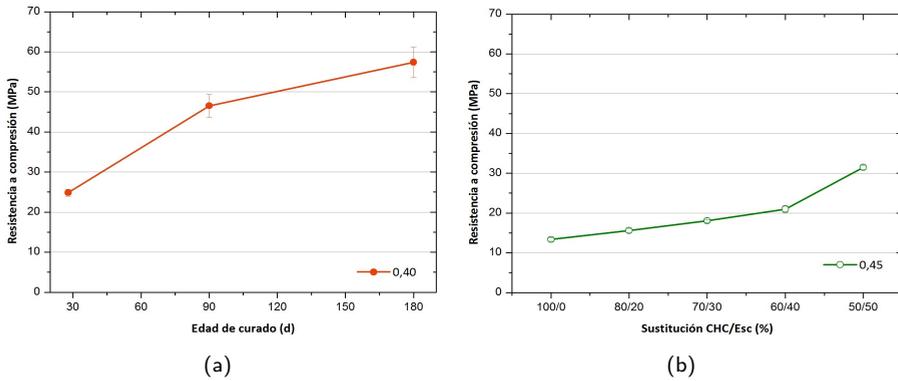


Figura 6.32: Resistencia a compresión *CHC*/*Esc*, se presentan dos casos: a) Relación *a/b* = 0,40, sustitución 60/40 curada a 28, 90 y 180 d y b) Relación *a/b* = 0,45, sustitución escoria de 0, 20, 30, 40 y 50% a 28 días en cámara húmeda.

En la Figura 6.33 se observa que para la sustitución de escoria del 40 %, las resistencias son muy similares al variar la relación a/b, alcanzando una diferencia de 4 MPa aproximadamente, y cuando esta sustitución aumenta en un 10 % la diferencia aumenta considerablemente cuando menor es la relación a/b, la resistencia a compresión aumenta en un 47 %. Por tanto, el efecto sinérgico entre *CHC Magallanes* y escoria es importante en algunas dosificaciones, en especial aquellas con bajas relaciones a/b.

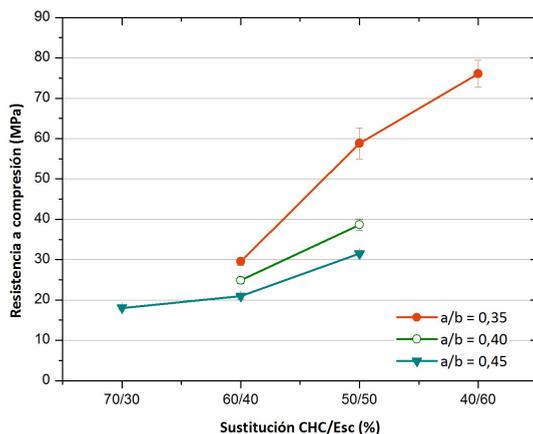


Figura 6.33: Evolución de la resistencia a compresión *CHC/Esc*, para las distintas relaciones a/b, a 28 d.

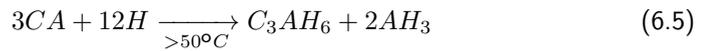
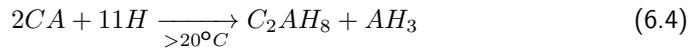
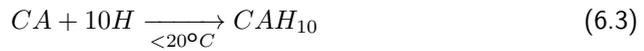
En resumen, se puede decir que los morteros de *CHC Magallanes* con sustitución de escoria, presentan un mejor comportamiento a la resistencia a compresión, ya que esta aumenta a tiempos largos de curado; también se confirma que la resistencia disminuye cuando el porcentaje de sustitución de escoria es igual y aumenta la relación agua/conglomerante; cuando se aumenta el contenido de escoria las resistencias también aumentan. Por lo tanto, se puede decir que *CHC Magallanes* se activa y no presenta un comportamiento inerte, por lo que existe un efecto sinérgico.

6.3. Sustitución *CHC Magallanes* - CAC.

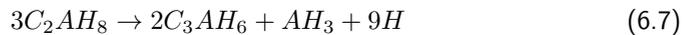
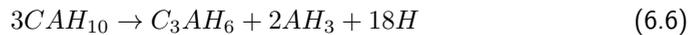
El cemento de aluminato de calcio (CAC) se desarrolló y comercializó a finales del siglo XIX y comienzos del siglo XX, como alternativa al cemento Pórtland [212]. El CAC es un conglomerante hidráulico que se utiliza en aplicaciones de alto rendimiento, debido al endurecimiento rápido y tiene excelente resistencia al ataque químico, alta resistencia temprana, resistencia a la abrasión y propiedades refractarias [213].

El principal componente del CAC es el aluminato monocálcico ($CaO \cdot Al_2O_3$) (CA) y sus otros componentes mineralógicos son los aluminoferritos de calcio, silicato bicálcico y silicoaluminato de calcio o gehlenita [214]. Todas las fases del CAC son del tipo hidráulico y sus procesos de hidratación principales se explican a partir de la hidratación de CA que rige las resistencia a corto y largo plazo [215].

Las reacciones de hidratación del CA cuando la temperatura es inferior a 15 °C se obtiene un aluminato cálcico decahidratado (CAH_{10}) Ec. 6.3; cuando la temperatura es mayor a 20 °C se obtienen un aluminato cálcico octo-hidratado (C_2AH_8) más hidróxido de aluminio (AH_3), en la Ec. 6.4:



Los productos CAH_{10} y C_2AH_8 son termodinámicamente inestables (metaestables) a temperatura ambiente y con el paso del tiempo, la influencia de la temperatura, humedad y el pH [216], estos hidratos evolucionan a una fase termodinámicamente estable, obteniendo aluminato cálcico hexahidratado (C_3AH_6) junto con el hidróxido de aluminio (AH_3) (ver Ec. 6.5) que cambia gradualmente a gibbsita, forman las fases estables del sistema ternario ($A-C-H$), este fenómeno se denomina conversión y se expresa en las ecuaciones Ec. 6.6 y 6.7. Mientras el CAH_{10} y el C_2AH_8 son fases hexagonales, la fase C_3AH_6 presenta una estructura cúbica, que ocupa menos volumen que las anteriores. Por esto, es que se aumenta la porosidad de la pasta y con el tiempo disminuye la resistencia del material [215], [217], y modifica la interfase árido - pasta. En la Figura 6.34 se observa de forma esquemática del proceso de hidratación del CAC:



El CAC puede sufrir carbonatación ante la alta presencia de CO_2 , o cuando existe una alta relación a/b [218], lo que afecta a los aluminatos de calcio hidratados (hexagonales y cúbicos), formando carbonato cálcico e hidróxido de aluminio; esta reacción se expresa en la Ec. 6.8; el proceso de conversión genera un alto porcentaje de porosidad lo cual ayudará al avance del frente de carbonatación en la masa de hormigón [217].

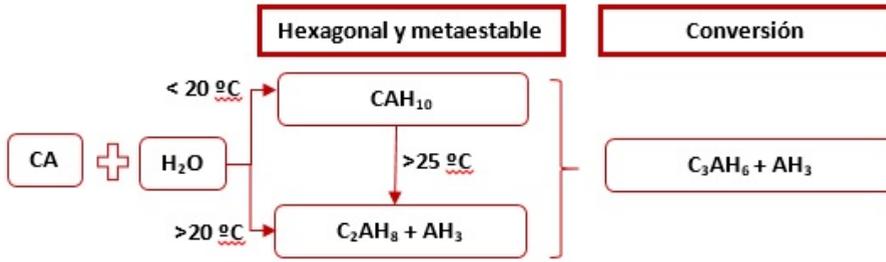
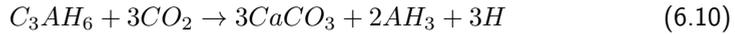
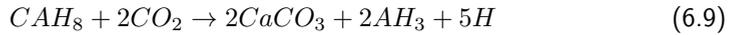
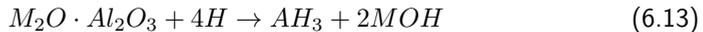
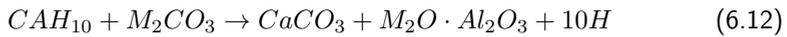
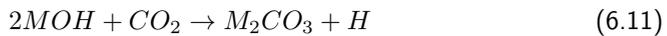


Figura 6.34: Esquema del proceso de hidratación y conversión del CAC.[217]



Otro problema importante que puede tener CAC es la hidrólisis alcalina, la cual es favorecida por la alta porosidad, el agua y el CO_2 , debido a que estos álcalis son solubles en agua y forman carbonatos (de sodio o potasio), los cuales serán expresados con la letra "M".



Para solucionar o mitigar los problemas de durabilidad del CAC, que proceden de los procesos de conversión, carbonatación e hidrólisis alcalina diversos autores han introducido al sistema materiales puzolánicos como el catalizador gastado de craqueo catalítico (FCC), que reacciona con el CAC a temperatura ambiente formando nuevos hidratos del tipo C-A-S-H estabilizando el proceso de conversión [219]. También, al usar metacaolín (MK) los compuestos de Al y Ca del CAC reaccionan con el MK, obteniéndose dos geles ricos de Al, mayoritariamente N-A-S-H y productos minoritarios del tipo C-A-S-H [220]. Cuando, se utiliza humo de sílice (SF) y ceniza volante (FA)

con un activador como el sulfato sódico (Na_2SO_4) se aumenta la eficiencia de inhibición de la reacción de conversión del *CAC*, disminuyendo la porosidad y aumentando la resistencia de los morteros [221]

Dado que el *CAC* es una fuente de aluminio que puede ayudar a la reacción de activación alcalina, se decidió utilizar el cemento de aluminato cálcico (*CAC*) con el cemento hidratado carbonatado (*CHC Magallanes*), utilizando como activador alcalino hidróxido de sodio (*NaOH*) y silicato sódico. Las pastas y morteros preparados fueron curados en baño térmico a 65 °C y en cámara húmeda a temperatura ambiente; en la Tabla 6.18 se puede ver el resumen de las pastas con las que se ha trabajado.

Tabla 6.18: Dosificaciones de la activación alcalina de *CHC Magallanes* y sustitución de cemento de aluminato de cálcico (*CAC*).

Dosificación	a/b	$[Na^+]$ (mol/kg)	$SiO_2/$ Na_2O	Sustitución (%)		Edad de curado (d)			
				<i>CHC</i>	<i>CAC</i>	3	7	28	90
7/75	0,45	7	1,56	90	10	✓	✓	✓	✓
				85	15	✓	✓	✓	✓
				80	20	✓	✓	✓	✓

6.3.1. Análisis termogravimétrico (TGA).

En esta sección, se estudiaron mediante esta técnica las pastas de *CHC Magallanes* y la sustitución de *CAC* (a partir de ahora *CHC/CAC*), con sustituciones del 10, 15 y 20%. En la Figura 6.35 se muestran las curvas *DTG* de las pastas analizadas, curadas tanto a 65 °C a 3 y 7 d y en la Figura 6.36 a temperatura ambiente a 28 y 90 d de curado. Todas las curvas son similares y se observan dos rangos de temperaturas diferenciados:

1. Rango (I) 35 - 350 °C: en este rango se observa una pérdida de peso diferenciada en la curva *DTG* por un pico centrado que varía de acuerdo a los datos de la Tabla 6.19. Esta pérdida puede ser debida tanto a la deshidratación de los geles *C-A-S-H* y *N-A-S-H*, como a la deshidratación de los productos hidratados asociados al *CAC*. Tanto en las pastas curadas a 65 °C como a las curadas a temperatura ambiente, se detecta un pico en las curvas *DTG* centrado alrededor de 250 - 300 °C, probablemente debido a la deshidratación del hidrogarnet C_3AH_6 . Dicho pico se observa con mayor claridad en las pastas con un 10 y 15% de sustitución y curadas a 65 °C. En la pasta del 20% parece englobarse con el pico anterior a menor temperatura que aumenta su intervalo de descomposición.
2. Rango (II) 450 - 850 °C: Se puede observar la descomposición de carbonatos de distinta cristalinidad.

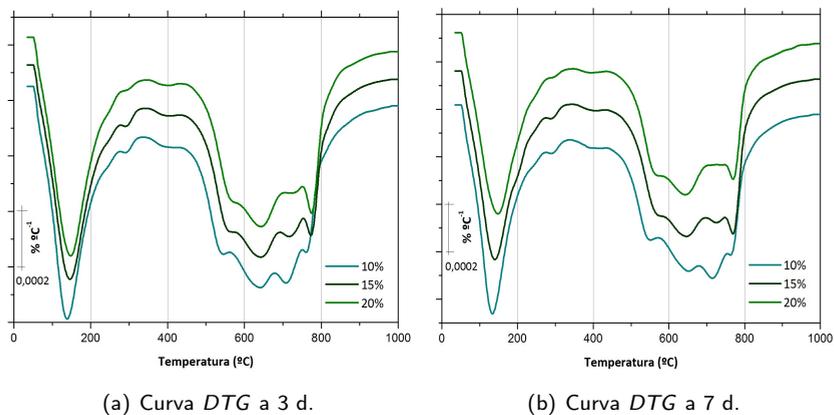


Figura 6.35: Curvas DTGs para las pastas CHC/CAC, a diferentes edades (a) 3 días y (b) 7 días, curado a 65 °C.

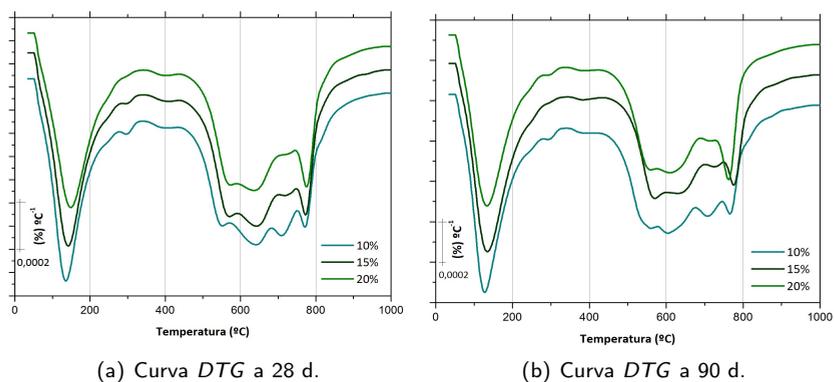


Figura 6.36: Curvas DTGs para las pastas CHC/CAC, a diferentes edades (a) 28 días y (b) 90 días, curado a 20 °C.

En la Tabla 6.19 se resumen los datos de la pérdida de masa de las curvas DTGs para las pastas activadas alcalinamente (CHC/CAC) con una dosificación 7/75/0,45 y curadas en baño térmico a 65 °C a edades de 3 y 7 d; y las curadas en cámara húmeda a 28 y 90 d.

Tabla 6.19: Resumen datos termogravimétricos de la pérdida de masa en las pastas *CHC/CAC*, curadas en baño térmico (65 °C) y cámara húmeda (20 °C).

Edad (d)	Sust. (%) <i>CHC/CAC</i>	Baño térmico a 65 °C			Temp. Pico (°C)
		Pérdida de masa (%)		Temp. Pico (°C)	
		Total	35 - 350 °C		
3	90/10	31,13	9,76	21,08	123,8
	85/15	30,69	9,85	20,27	132,8
	80/20	29,90	9,55	19,42	136,1
7	90/10	31,84	10,60	21,09	124,7
	85/15	31,46	10,58	20,64	129,0
	80/20	29,73	6,36	21,22	132,8
Cámara húmeda a 20 °C					
28	90/10	32,22	10,28	21,55	124,1
	85/15	31,26	10,00	20,98	130,8
	80/20	29,51	9,76	19,49	138,2
90	90/10	32,26	11,45	20,59	114,9
	85/15	30,37	11,47	18,65	124,6
	80/20	30,85	10,84	19,79	123,0

En la Figura 6.37 se observa la variación de la pérdida de masa total correspondiente a los distintos porcentajes de sustitución de *CAC* 10, 15 y 20 %, para las distintas edades y tipos de curado. Con el avance del tiempo, independiente del tipo de curado para el caso de la sustitución del *CAC* al 10 % la pérdida de masa aumenta con el tiempo; al aumentar la cantidad de sustitución de *CAC* la pérdida de masa total disminuye entre un 4 a 8 % aproximadamente.

En la Figura 6.38 se puede observar la comparación entre las curvas *DTGs* para las pastas de *CHC Magallanes* y *CHC/CAC-80/20*, con una dosificación 7/75/0,45, curada en baño térmico a 65 °C a 7 d. A temperaturas bajas, la inclusión de *CAC* produce un ligero descenso de la temperatura de deshidratación, mientras que a temperaturas altas el efecto es el contrario. En cualquier caso, no parece que los cambios sean muy significativos en cuanto a la naturaleza de los productos de hidratación.

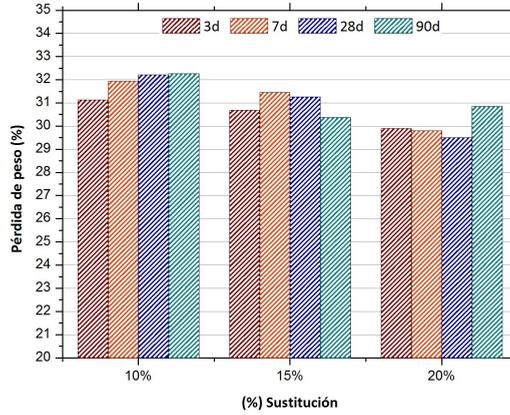


Figura 6.37: Pérdida de masa de las distintas pastas con sustitución en mezcla *CHC/CAC* y edades de curado.

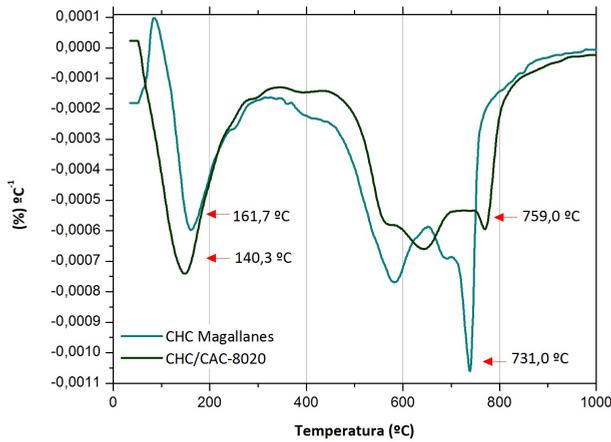


Figura 6.38: Curvas *DTGs* pasta *CHC Magallanes* y *CHC/CAC-80/20*, 7/75/0,45 a 7 d.

En la Figura 6.39 se observan las curvas *DTGs* de la pasta activada alcalinamente de *CHC/CAC-80/20* con una dosificación 7/75/0,45 y la pasta de *CAC* con una relación $a/b = 0,35$, se utiliza esta pasta debido a que es la que mejor asimila la trabajabilidad de la mezcla en comparación a la pasta activada. Se analiza sólo el primer rango de temperatura entre 35 - 350 $^{\circ}\text{C}$, ya que es el mas representativo para las dos pastas; podemos observar la curva típica de las pastas de *CAC* entre 35 a 180 $^{\circ}\text{C}$ se asocia a la deshidratación de los geles de alúmina y *A-C-H* y también se asociaría a la deshidratación del CAH_{10} y C_2AH_8 ; entre los 250 a 350 $^{\circ}\text{C}$ se observa una pico que

podría deberse a la deshidratación del hidrogranate C_3AH_6 [216], [219], la pérdida de masa corresponde a 19,89 %; la pasta activada alcalinamente de *CHC/CAC-80/20* presenta un pico de temperatura a 140,3 °C y la pérdida de peso corresponde a 10,29 %; es decir se pierde aproximadamente el 50 % de la masa de los productos de hidratación al ser activado alcalinamente. Todos estos datos indican que la presencia de *CAC* en la activación alcalina de *CHC Magallanes* no produce los habituales hidratos del *CAC*, si no que los productos de hidratación del *CAC* se integran en los geles cementantes de la activación del *CHC Magallanes*.

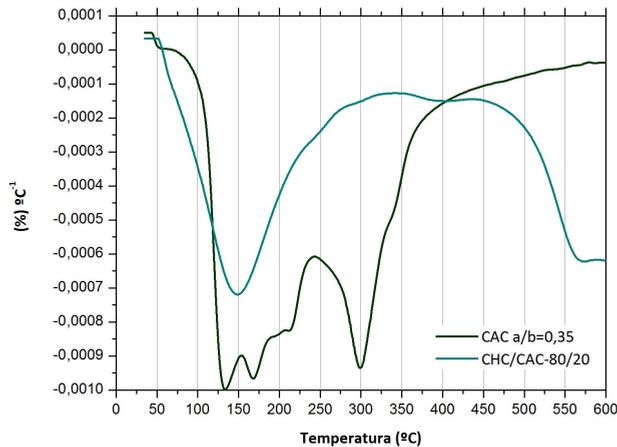
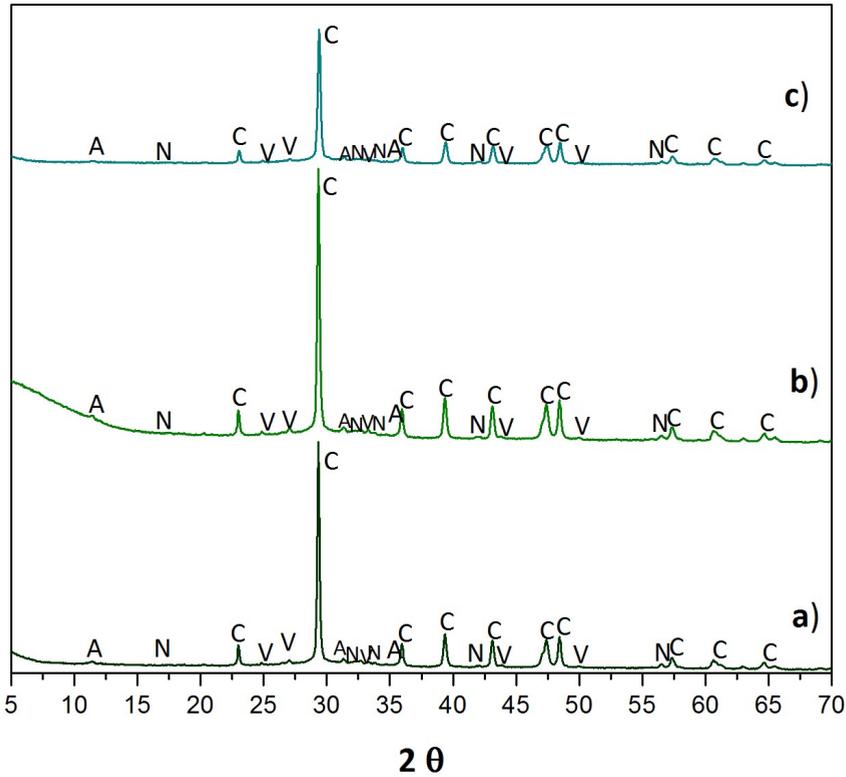


Figura 6.39: Curvas DTGs pasta activada alcalinamente *CHC/CAC-80/20* y *CAC* con relación $a/b = 0,35$, curadas a 7 d.

6.3.2. Difracción de rayos X (DRX).

En la Figura 6.40 se muestran los difractogramas de las mezclas *CHC/CAC* en proporciones (a) 90/10, (b) 85/15 y (c) 80/20, activadas con la dosificación 7/75/0,45, curadas a 7 d a 65 °C. Podemos observar picos debidos a la presencia mayoritaria de calcita (*PDFcard 050586*), y trazas de vaterita ($CaCO_3$) (*PDFcard 330268*), producto de la hidrólisis alcalina de los productos de hidratación del cemento de activación alcalina [222]. También se detecta la presencia de un carboaluminato ($Ca_4Al_2O_6CO_3 \cdot 11H_2O$) (*PDFcard 410219*) y thermonatrita ($Na_2CO_3 \cdot H_2O$) (*PDFcard 080448*). Analizadas las mismas pastas pero curadas a temperatura ambiente a 90 d, no se han observado diferencias, con los difractogramas anteriores.



A: carboaluminato ($Ca_4Al_2O_6CO_3 \cdot 11H_2O$); N: Thermonatrita ($Na_2CO_3 \cdot H_2O$); C: Calcita ($CaCO_3$); V: Vaterita ($CaCO_3$).

Figura 6.40: Difractograma de rayos X para la pasta de *CHC/CAC* a) 90/10; b) 85/15 y c) 80/20, activadas con la dosificación 7/75/0,45, curadas a 7 d 65 °C.

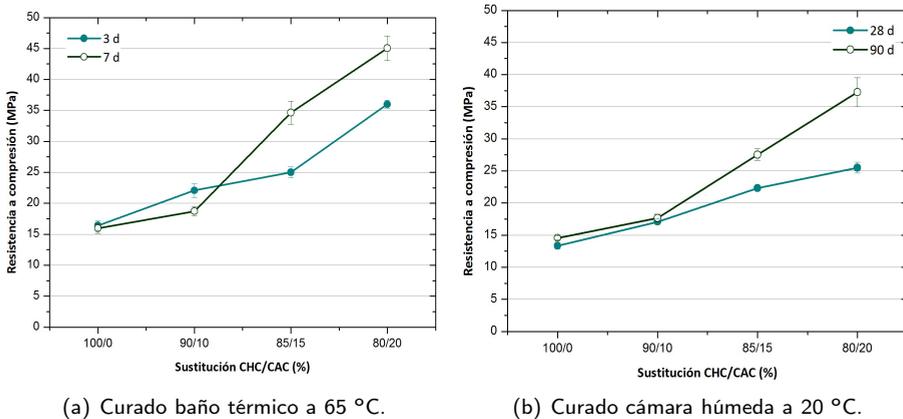
6.3.3. Fabricación de morteros. Medidas de resistencia mecánica.

En la Tabla 6.20 se proporciona los resultados correspondientes a los valores medios de la resistencia a compresión de los morteros y su respectivo error estándar, la dosificación alcalina utilizada corresponde a 7 m de hidróxido de sodio y el silicato sódico al 75 %, con una relación de $a/b = 0,45$, curados en baño térmico a 65 °C a 3 y 7 d, y los morteros curados a cámara húmeda a 20 °C a 28 y 90 d. Cuando se aumenta el porcentaje de sustitución de *CAC* en todas las edades se tiene un efecto positivo significativo sobre el desarrollo de la resistencia mecánica.

Tabla 6.20: Resumen resistencia a compresión para morteros de *CHC Magallanes* y *CHC/CAC* a distintas edades y tipos de curado.

<i>CHC/CAC</i> (%)	R_c (MPa)							
	Baño térmico a 65 °C				Cámara húmeda a 20 °C			
	3 d		7 d		28 d		90 d	
100/0	16,38	± 0,78	15,96	± 0,79	13,35	± 0,44	14,57	± 0,33
90/10	22,08	± 1,12	18,73	± 0,72	17,08	± 0,41	17,66	± 0,60
85/15	25,00	± 0,85	34,66	± 1,87	22,31	± 0,16	27,54	± 0,92
80/20	35,98	± 0,70	45,04	± 1,99	25,51	± 0,85	37,26	± 2,24

El desarrollo de la resistencia a compresión de los morteros *CHC/CAC* activados alcalinamente, al aumentar la sustitución de *CAC* desde un 10, 15 y 20 %, a las distintas edades y tipos de curados aumenta la resistencia mecánica. También se destaca que mientras para los morteros de *CHC Magallanes* o una relación *CHC/CAC*-90/10, la resistencia con el tiempo de curado no evoluciona, sino que se prácticamente se mantiene; en el caso de las mezclas 85/15 y 80/20, las resistencias mecánicas evolucionan con el tiempo de curado, incrementándose casi 10 MPa en en el caso del curado a 65°C entre 3 y 7 días de curado y hasta 12 MPa en el caso de la mezcla 80/20, cuando se cura a temperatura ambiente entre 28 y 90 días de curado.

**Figura 6.41:** Evolución de la resistencia a compresión de los morteros *CHC/CAC* curados en baño térmico a 3 y 7 d y cámara húmeda a 28 y 90 d.

6.4. Sustitución *CHC Magallanes* - Otros.

En los apartados anteriores se ha comprobado que con diversas adiciones al *CHC Magallanes* se mejoran sus prestaciones mecánicas. Además se ha encontrado a que medida que aumenta el porcentaje de adición, aumenta la resistencia a compresión de los morteros. Para comprobar que el *CHC* en dichas mezclas se activa y que la resistencia mecánica de estas mezclas no depende solamente de la activación alcalina e hidratación de la adición elegida, a continuación en esta sección, se analizarán diferentes mezclas de *CHC* con adiciones “inertes” de 60 % de filler calizo, kerphalite y *CHC Magallanes* con un 40 % de escoria. En las tres combinaciones, la dosificación utilizada fue la 7/75/0,40, curada en baño térmico a 3 y 7 d.

6.4.1. Filler Calizo

El filler calizo es un material mineral, de origen natural, fabricado por molienda a partir de rocas calizas con una composición mayoritaria en $CaCO_3$ en forma de calcita (75 - 85 %) y para su utilización como adición en el hormigón deben de estar libres de materia orgánica y arcilla [223] y que utilizadas como adición en las mezclas de cemento, generen cambios en sus propiedades, como una mejora de la trabajabilidad, disminución de la porosidad y una mayor retención de agua [205], [224], [225].

a) Análisis de partículas por difracción de rayos láser (*ADL*).

Según la definición de la norma UNE 1097-7 [226] el filler es un componente cuya mayor parte pasa por el tamiz de 0,063 mm. Para tener un tamaño ideal debe cumplir que el tamaño máximo no exceda los 0,125 mm y es deseable que más de un 70 % pase por el tamiz de 0,063 mm. Estos finos tienen la ventaja de mejorar la uniformidad de la distribución del tamaño de la partícula entre amasadas, generando un mayor control de la demanda de agua, siendo especialmente adecuados para el hormigón autocompactante [227].

En la Figura 6.42 se representa la curva acumulada y derivada de la distribución granulométrica del filler calizo; este ensayo se realizó analizando por medio de difracción de rayos láser (*ADL*). La muestra tiene un diámetro medio $30,35 \mu\text{m}$, los diámetros de acuerdo a los percentiles son: $d(0,1) 4,77 \mu\text{m}$, $d(0,50) 14,82 \mu\text{m}$ y $d(0,9) 78,58 \mu\text{m}$. Con este filler, se han preparado pastas en las que se ha combinado con escoria.

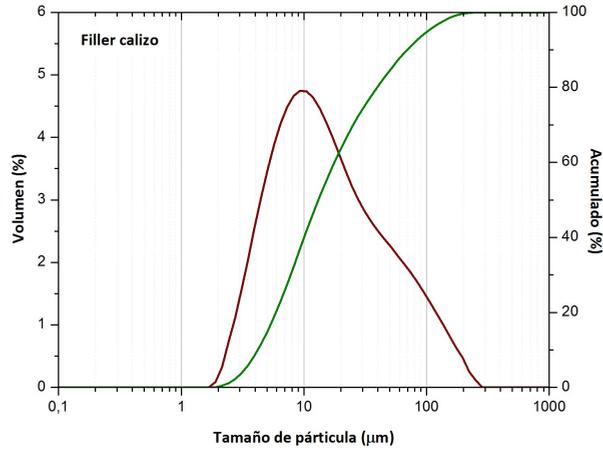


Figura 6.42: Distribución granulométrica del filler calizo.

b) Análisis termogravimétrico (TGA) de las pastas.

Se analizó mediante termogravimetría de las pastas (*Filler/ESC-60/40*), con una dosificación 7 *m* de hidróxido de sodio, 75 % de silicato sódico y relación de $a/b = 0,40$. En la Figura 6.43 se observan las curvas (a) TGA y (b) DTG para las pastas curadas en baño térmico a 7 d y cámara húmeda a 28 d.

En las curvas TGA/DTG se observa en zonas 100 - 300 °C la descomposición por evaporación del agua combinada en los geles *C-S-H* y *C-A-S-H* formados por la activación alcalina y a los 400 °C se descomponen los carboaluminatos del tipo hidrotalcitas o similares; finalmente, entre los 800 y 900 °C se muestra la pérdida de peso del carbonato cálcico aportado por el filler calizo [228], [229].

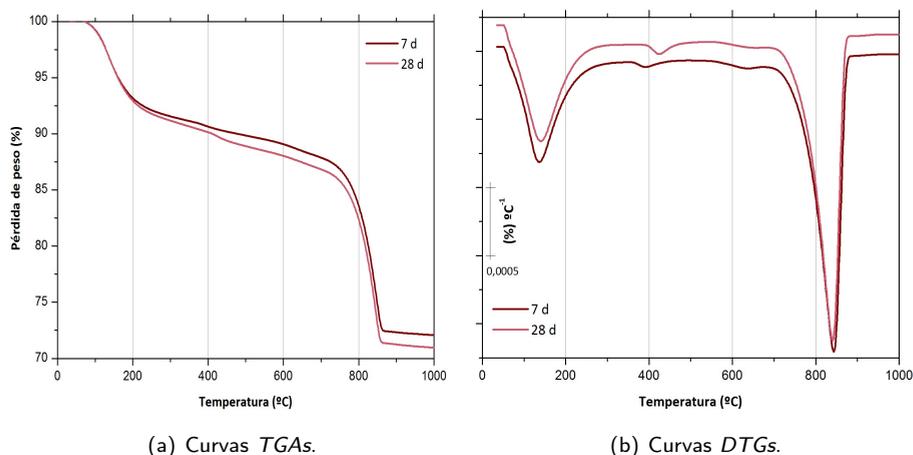


Figura 6.43: Curvas *TGAs/DTGs* pastas *Filler/Esc-60/40, 7/75/0,40*, curada en cámara húmeda a 28 d.

6.4.2. Andalucita.

La andalucita o kerpahlite (Al_2SiO_5) es un aluminosilicato cristalino, que contiene Al_2O_3 entre un 58 - 60% [230], siendo un material que prácticamente no va a disolverse en un medio alcalino. De ese modo podemos considerarlo un material inerte al ser utilizado como conglomerante. Según estudios realizados por Xu et al. se ha comprobado la activación alcalina de 15 minerales naturales a base de óxido $Al-Si$ y entre ellas está la andalucita, la cual activaron con $NaOH$ y KOH : en estas condiciones se alcanzó 8,8 y 11,1 MPa [231]. El material usado en nuestros ensayos presenta un diámetro medio de partícula de $31,05 \mu m$, la curva correspondiente a la distribución granulométrica de la andalucita se observa en la sección 4.1.6.

■ Análisis termogravimétrico (TGA) de las pastas.

En el ensayo del análisis termogravimétrico se analizó la pasta de andalucita (*KERP*) al 60% y escoria al 40% (*KERP/ESC-60/40*), con una dosificación 7/75/0,40.

En las Figura 6.44 se observan las curvas en (a) *TGAs* y (b) *DTGs* para las pastas curadas en baño térmico a 7 d y cámara húmeda a 28 d; se puede observar que existe una mayor pérdida de masa cuando la pasta es curada a mayor temperatura (baño térmico), el peso corresponde a 12,33%, a diferencia del curado en cámara que corresponde a 10,17%, en el rango de temperatura entre los 35 - 300 °C. Para mezcla a 28 d se corresponde con la descomposición de los geles *C-S-H* y *C-A-S-H* y el pico de temperatura de 439,2 °C correspondería

a la descomposición de los carboaluminatos; en cambio, a 7 d este tramo se descompone totalmente, cuando es curado en baño térmico a 65 °C; y para el rango de temperatura 650 - 850 °C se observa la descarbonatación de los distintos carbonatos teniendo una pérdida de peso 0,63% aproximadamente para ambos tipos de curado.

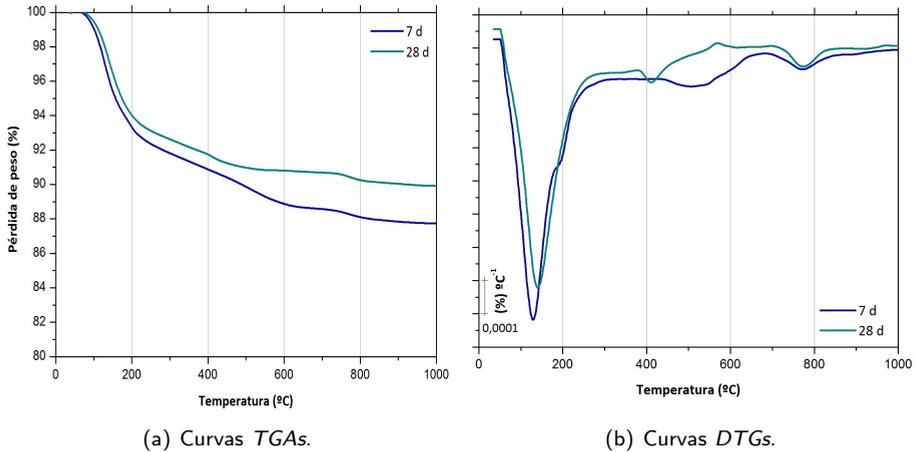


Figura 6.44: Curvas TGAs/DTGs pastas KERP/Esc-60/40, 7/75/0,40, curada en baño a 65 °C a 7 d y en cámara húmeda a 28 d.

6.4.3. CHC Magallanes.

El CHC Magallanes como ya se ha descrito en la sección 5.1.2 se presenta como un material con alto contenido de CaO que llega a 43,02%; los demás componentes químicos se observan en la Tabla 6.21; su diámetro medio de partícula es 9,37 μm , y que para mejorar su resistencia y trabajabilidad se combinó con la escoria de alto horno, desde ahora denominada CHC/Esc-60/40.

Tabla 6.21: Composición química del CHC Magallanes (% de peso).

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	TiO_2	P_2O_5	Cl^-	P.F.
12,14	2,79	2,46	43,02	1,46	0,88	0,35	0,17	0,24	0,18	0,04	36,26

* Pérdida al fuego 950 °C.

■ **Análisis termogravimétrico (TGA) de las pastas.**

En la Figura 6.45 (a) se presentan las curvas *TGAs* correspondiente a la pasta *CHC/Esc-60/40* a 7 d curada en baño térmico y a 28 d curada en cámara húmeda y en la Figura 6.45 (b) se observan las curvas *DTGs* para ambas pastas. En la Tabla 6.22 se encuentra el detalle de las pérdidas de peso obtenidas en el ensayo termogravimétrico.

Tabla 6.22: Resumen datos termogravimétricos de la pérdida de masa en las pastas *CHC/Esc-60/40*, curadas en baño (65 °C) y cámara (20 °C), a 7 y 28 d respectivamente.

Dosificación	Edad (d)	Pérdida de masa (%)		
		Total	35 - 300 °C	400 - 800 °C
7/75/0,40	7	27,02	9,30	15,98
	28	26,19	10,46	14,11

En la Figura 6.45 se observa que en las pastas curada en baño térmico a 7 d, en el primer rango de temperatura entre 35 - 300 °C, se observa un doble hombro, el primer pico de temperatura se sitúa a 114,6 °C y el segundo cercano a los 200 °C, las pasta curada en cámara húmeda a 20 °C, se presenta un sólo pico de temperatura, y además se se observa una mayor pérdida de masa de 9,30 % a 10,46 %; esto se atribuye al agua combinada producida por los geles *N-A-S-H* y *C-A-S-H*. En el segundo rango entre 400 - 850 °C se atribuye a la presencia de carbo-silicatos y carbonatos, teniendo una pérdida de masa para el caso de 7 d de 15,98 %, superior en 1,87 % a la pasta curada en cámara húmeda.

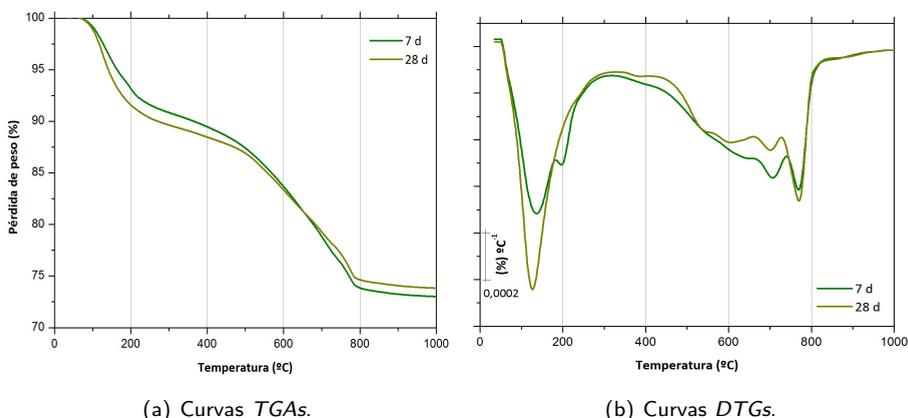
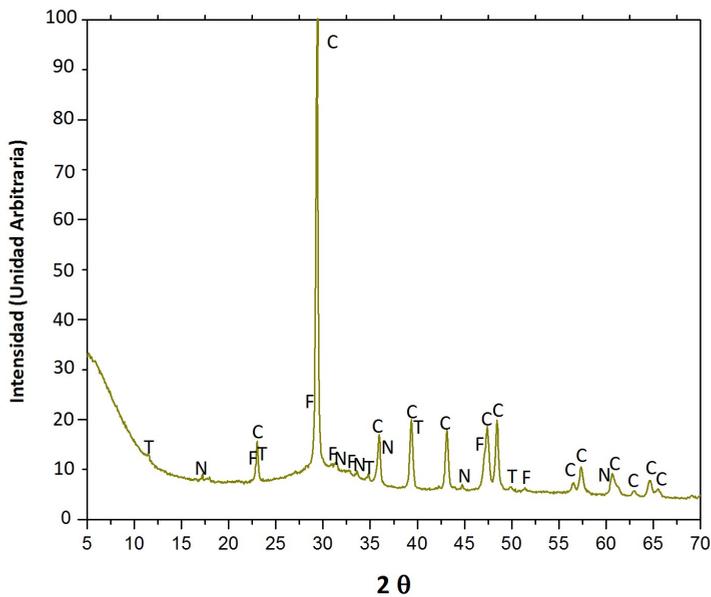


Figura 6.45: Curvas *TGAs/DTGs* pastas *CHC/Esc-6040*, 7/75/0,40, curada en baño a 65 °C a 7 d y en cámara húmeda a 28 d.

6.4.4. Difracción de rayos X (DRX).

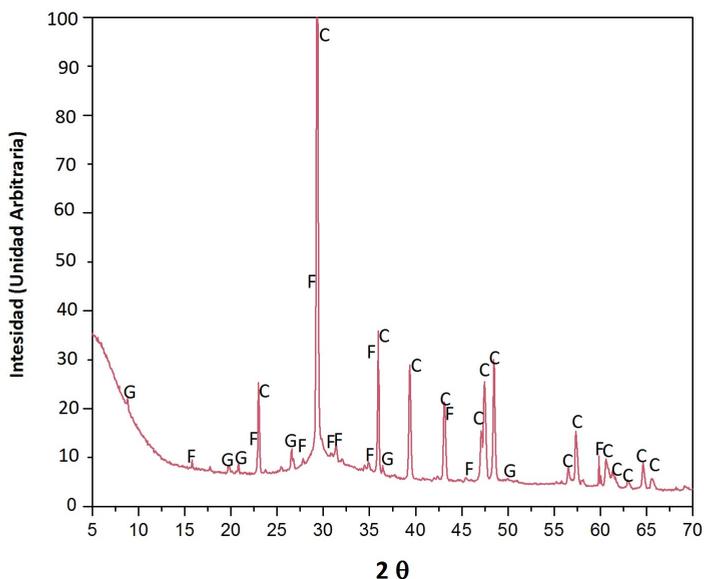
En las Figura 6.46, 6.47 y 6.48 se muestran los difractogramas de las mezclas 60/40 de sustituciones (*CHC Magallanes*, filler y andalucita) y escoria de alto horno, con una dosificación 7/75/0,40 y curado en baño térmico a 65 °C por 7 d. Podemos observar que en el primer caso, se detectan los compuestos cristalinos presentes en el *CHC Magallanes* (ver Figura 6.46) como calcita ($CaCO_3$) y fukalita ($Ca_4Si_2O_6(CO_3)(OH)_2$), además de hidrotalcita ($Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$) que es producto de la activación de la escoria y thermonatrita ($Na_2CO_3 \cdot H_2O$), producto de la carbonatación de la muestra, debido al exceso de sodio presente.



T: Hidrotalcita ($Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$); N: Thermonatrita ($Na_2CO_3 \cdot H_2O$); F: Fukalita ($Ca_4Si_2O_6(CO_3)(OH)_2$); C: Calcita ($CaCO_3$).

Figura 6.46: Difractograma de rayos X para la pasta de *CHC/ESC-60/40*, 7/75/0,40 a 7 d, baño a 65 °C.

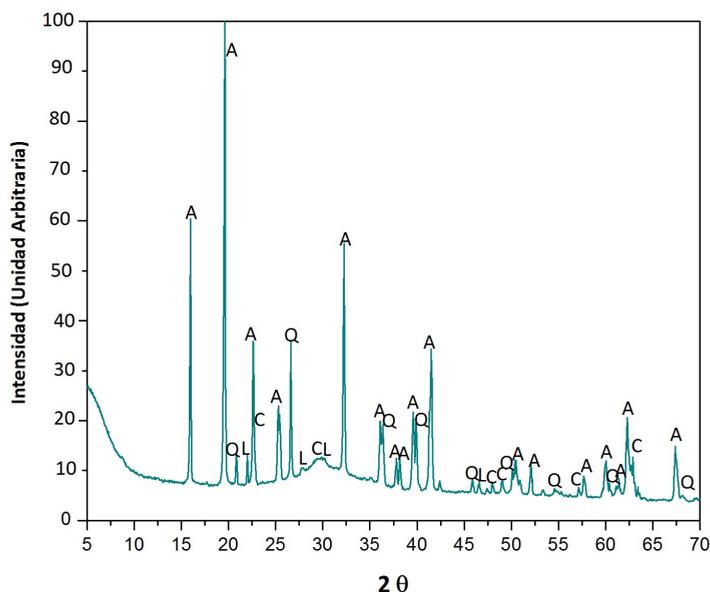
En el difractograma de la muestra con filler (ver Figura 6.47) se observa, lógicamente calcita que proviene del filler, pero se observa que se ha formado como producto de carbonatación, debido al exceso de carbonato cálcico en la muestra, fukalita ($Ca_4Si_2O_6(CO_3)(OH)_2$) y además se detecta una zeolita cálcica, la gismondina ($CaAl_2Si_2O_8 \cdot 4H_2O$) (*PDFcard 200452*). Se ve aquí por tanto, que el filler es un material que reacciona en cierta medida con la escoria cuando conjuntamente se activan alcalinamente.



G: Gismondina ($CaAl_2Si_2O_8 \cdot 4H_2O$); C: Calcita ($CaCO_3$); F: Fukalita ($Ca_4Si_2O_6(CO_3)(OH)_2$).

Figura 6.47: Difractograma de rayos X para la pasta de *Filler/ESC-60/40, 7/75/0,40* a 7 d, baño a 65 °C.

Por último en la mezcla con andalucita (ver Figura 6.48), debido al carácter altamente cristalino de este material, se aprecian picos de andalucita (Al_2SiO_5) (PDFcard 390376), cuarzo (SiO_2) (PDFcard 331161) y albita ($NaAlSi_3O_8$) (PDFcard 100393), no detectándose ningún producto cristalino propio de la escoria. Esta última muestra presenta un carácter amorfo, que se manifiesta por la desviación de la línea base entre 25 - 35 °θ. Se aprecian trazas de calcita ($CaCO_3$), que está presente en la escoria de partida.



A: Andalcita (Al_2SiO_5); Q: Cuarzo (SiO_2); C: Calcita ($CaCO_3$); L: Albita ($NaAlSi_3O_8$).

Figura 6.48: Difractograma de rayos X para la pasta de KERP/ESC-60/40, 7/75/0,40 a 7 d, baño a 65 °C.

6.4.5. Fabricación de morteros. Medidas de resistencia mecánica.

Se realizaron los morteros con las combinaciones *Filler/Esc*, *KERP/Esc* y *CHC/Esc* todas con un porcentaje de material de 60 y 40 % respectivamente. Las amasadas se realizaron con una relación conglomerante:arena de 1:3, la dosificación realizada es de 7/75/0,40 para todas las combinaciones y se curaron en baño térmico a 65 °C a 3 y 7 d. En la Tabla 6.23 se expresan los resultados de la resistencia a compresión en *MPa*, para las edades de curado a 3 y 7 d.

En la Figura 6.49 se puede observar que para los morteros con sustitución al ser curados a 3 d, el que tiene mejor comportamiento a compresión es el mortero de *Filler/Esc*; esto puede deberse a que el filler al ser usado como material de sustitución disminuye la porosidad, por lo que se obtiene un material más compacto, lo cual ayuda al aumento de la resistencia. Los morteros *KERP/Esc* para las dos edades (3 y 7 d) presentan similares valores de resistencia a compresión, comprobando el efecto inerte de la andalcita. Y por último, en el caso del mortero de *CHC/Esc*, como ya se ha expresado anteriormente, el uso de escoria sirve para mejorar su comportamiento mecánico, en este caso la resistencia aumenta de 3 a 7 d en un 42,34 %.

Tabla 6.23: Resistencia a compresión para los morteros *Filler/KERP/CHC* con sustitución de escoria de alto horno y el mortero de control con solo escoria.

Sustitución	R_c (MPa)			
	3 d		7 d	
Control	68,22	± 3,48	77,02	± 2,28
Filler/Esc	35,27	± 2,05	45,25	± 2,42
KERP/Esc	27,64	± 0,78	30,91	± 2,31
CHC/Esc	26,67	± 0,28	46,24	± 4,58

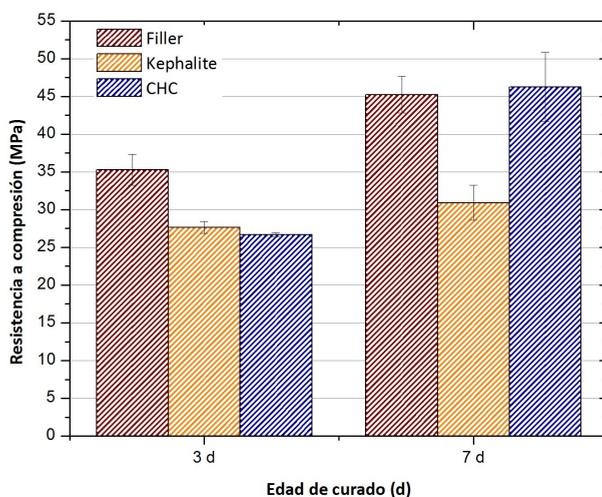


Figura 6.49: Resistencia a compresión de los morteros de *Filler*, *Kephallite* y *CHC Magallanes* con escoria de alto horno, curadas a 3 y 7 d en baño de 65 °C.

■ **Ganancia de resistencia a compresión de los morteros: Otros - Escoria activados alcalinamente.**

Para determinar el comportamiento de las distintas combinaciones de conglomerantes *Filler/Esc*, *KERP/Esc* y *CHC/Esc* en referencia a un mortero Control compuesto 100% de escoria de alto horno, y con el fin de evaluar si el *CHC Magallanes* tiene capacidad cementante con la escoria, se determinó el índice de ganancia o pérdida de acuerdo con la ecuación expuesta en el apartado 6.2.4.

En la Figura 6.50 se observa los resultados correspondientes a la ganancia o pérdida de resistencia a compresión obtenidas a partir de la ecuación anteriormente citada. Se puede observar que al usar filler con la escoria y ser curado a 3 y

7 d, presenta ganancia de resistencia. En el caso del uso de andalucita con la escoria los resultados obtenidos son cercanos a cero por lo que se demuestra el comportamiento inerte de este material. Para el caso del mortero de *CHC/Esc* se puede observar que a 3 d, el mortero no presenta ganancia, pero a mayor edad esta aumenta a un 50 %, por lo que se demuestra que el *CHC Magallanes* es reactivo frente a la escoria.

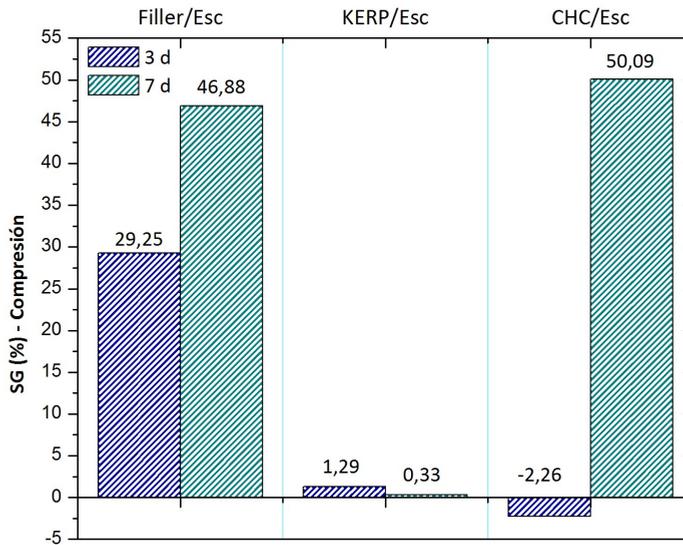


Figura 6.50: Ganancia o pérdida de la resistencia a compresión, 7/75/0,40, curada en baño térmico a 65 °C, por 3 y 7 d.

6.5. Conclusiones

- El *CHC Magallanes* se combinó con el yeso dihidrato ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), y se activó alcalinamente. Los valores de la resistencia a compresión disminuyeron al aumentar la sustitución de yeso y con el tiempo de curado. En el *DRX* y *SEM* se detecta sulfato sódico, al parecer dichos sulfatos no contribuyen en la activación alcalina del material.
- El uso de escoria de alto horno como sustitución del *CHC Magallanes*, presenta varias ventajas: se puede disminuir la relación a/b hasta 0,35, y con porcentajes de sustitución desde 40 a 90 %, se produce un aumento sustancial de la resistencia mecánica con el tiempo de curado y con el porcentaje de sustitución de escoria. Los análisis termogravimétricos de las pastas sustituidas cambian de

forma en función del porcentaje de *CHC Magallanes* añadido, principalmente en el rango de temperaturas entre 400 - 800 °C.

- Al sustituir el *CHC Magallanes* con el cemento de aluminato cálcico (*CAC*) es decir con un material rico en aluminato monocálcico, esta combinación ayudó a mejorar la trabajabilidad de los morteros y con el aumento de la sustitución de *CAC* aumenta la resistencia a compresión comportándose muy bien la sustitución *CHC/CAC-80/20*.
- Al fabricar morteros sustituciones/*Esc-60/40* (filler, andalucita y *CHC Magallanes*), el uso de filler calizo aporta ganancia de resistencia y se comporta como una adición activa en la mezcla, lo cual se confirma por *DRX* con la presencia de una zeolita cálcica, la gismondina; por lo que el filler reacciona en cierta medida con la escoria al ser activado alcalinamente. La andalucita prácticamente no presenta ganancia de resistencia, mostrando un desempeño muy pobre en cuanto a la resistencia a compresión, esto se debe por su característica de material inerte. Para el caso de *CHC Magallanes* se observa que el material aporta ganancia de resistencia a partir de los 7 d de curado, por lo que el nuevo material presenta características de reactividad, además de presentar un gran valor al usarse como sustitución de la escoria de alto horno en matrices de activación alcalina.

Parte II

Otros materiales

Capítulo 7

Obtención y caracterización de *Mag3*.

7.1. Obtención del material de partida.

La industria del cemento y muchos grupos de investigación tanto a nivel nacional como internacional, están realizando estudios para mejorar la gestión de la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero producidos por la fabricación del cemento Portland. Una posible alternativa para esto es el desarrollo de cementos compuestos, los cuales utilizan residuos como la escoria de alto horno, ceniza volante u otras pulzolanas [15], [232]. Al utilizar estos residuos se disminuye el costo de eliminación en la disposición final del residuo; además de reducir el costo de fabricación del cemento [233]. Por otra parte este tipo de cementos compuestos tienen propiedades excelentes en ambientes agresivos.

Cada vez se usan más este tipo de cementos para grandes construcciones y por ello, también van a estar presentes en los residuos de construcción y demolición. Es por ello, que en este capítulo, se propone estudiar la activación alcalina de un posible residuo compuesto por un cemento de tipo III, con escoria. Para ello, se utilizó escoria de alto horno; según la *U.S.G.S.*, estima que la producción anual a nivel mundial de escoria de hierro para el año 2014 fue del orden 310 - 370 *Mt* y la escoria de acero fluctúa entre 170 - 250 *Mt* [234]. En Alemania para el año 2011 los residuos de escoria utilizados llegaron a 14 *Mt*, donde el 75,5 % [235] corresponde a escoria de alto horno granulada; y en España, en el año 2011 el consumo de escoria fue de 794.526 *t* [236]. Según los datos proporcionados por OFICEMEN, para el año 2012 el consumo de cemento en España llegó a 10,74 millones (t) y la producción de cemento tipo III llegó a un 3 %, lo que equivale aproximadamente a 322.000 (t) [237]. El cemento *CEM III/A* se utiliza en

hormigones en masa para obras portuarias y marítimas, además de tubos de hormigón, canales y otras aplicaciones hidráulicas [236].

En este capítulo se analizó la hidratación y carbonatación del cemento con escoria de alto horno del tipo *CEM III/A* el cual fue fabricado en el *Laboratorio de ICITECH*. El cemento fue preparado a partir de un 35 % de *CEM I 52,5R*, y un 65 % de escoria. Como la escoria se encontraba en forma granular, se optó por una molienda previa, mediante el uso de un molino de bolas planetario modelo Gabrielli Mill-2.

7.1.1. Carbonatación en húmedo.

Como se ha comentado anteriormente, para obtener un material rico en sílice y alúmina vítrea, se fabricó el cemento tipo *CEM III/A* a partir de un 35 % de cemento tipo *CEM I 52,5R* y 65 % de escoria de alto horno; esta composición está de acuerdo con la Tabla 1, de la norma EN 197-1:2011. Una vez mezclado en seco ambos materiales se procedió con el proceso de hidratación, siguiendo los mismos pasos utilizados para obtener el *CHC Magallanes*, es decir se mezclaron 7 kg de *CEM III/A* con 55 l de agua potable en la amasadora por 24 h; a continuación la mezcla se mantuvo en un lugar oscuro por 30 d, con el fin de obtener los productos de hidratación.

El cemento tipo *CEM III/A* al estar conformado por dos materiales presenta diferencias en su composición química, lo que se puede observar en la Tabla 7.1

Tabla 7.1: Composición química del cemento Portland tipo *CEM I 52,5R* y escoria de alto horno (% de peso).

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	TiO_2	Cl^-	MnO	BaO	P.F.
<i>CEM I 52,5R</i>	20,80	4,60	4,80	65,60	1,20	1,70	1,00	0,07	2,02
Escoria	29,89	10,55	1,29	40,15	7,43	1,93	0,57	0,87	0,50	0,44	0,39	0,18	5,53

En la Figura 7.1 se muestra las curvas *TGA/DTG* del producto de hidratación del *CEM III/A* a 30 d de curado a temperatura ambiente y se representan las pérdida de masa por deshidratación de los productos cementantes, deshidroxilación del $Ca(OH)_2$ y las descarbonatación del carbonato cálcico [238]. En el rango entre 35 - 400 °C se produce la deshidratación del gel *C-S-H*, *A-C-H* y *C-A-S-H*, además de otros posibles hidratos provenientes de la hidratación de la escoria, con una pérdida de masa que llega a 11,77 %. En el rango de temperatura entre los 450 - 600 °C se produce la descomposición de la portlandita (*CH*) la cual alcanza una pérdida de masa de 2,65 % que corresponde a un porcentaje de hidróxido cálcico del 10,89 %, con un pico de *DTG* centrado a 474 °C; y el rango entre los 600 - 850 °C corresponde a la pérdida de masa de los carbonatos la cual llega a 2,22 %, que corresponde a un 5 % de carbonato cálcico con un pico en la curva *DTG* centrado a 734 °C.

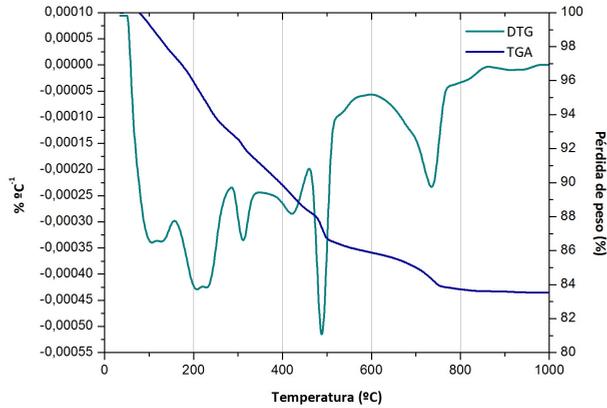


Figura 7.1: Curvas TGA/DTG de CEM III/A hidratado 30 d.

Una vez que el CEM III/A se hidrató durante 30 d, a continuación se secó a temperatura ambiente y se procedió a triturar y clasificar pasando por el tamiz 1,25 mm, donde se obtuvo el CEM III/A hidratado, el cual se procedió a carbonatar.

El proceso de carbonatación en húmedo consistió básicamente en ingresar el dióxido de carbono (CO_2) hacia el matraz de tres bocas, como se observa en la Figura 7.2; en el interior se encuentra la solución de 2,5 l de agua potable fría y 250 g de CEM III/A hidratado, con una temperatura ambiente de 5 ± 1 °C manteniéndose mediante el uso de hielo. Esta solución se agitó constantemente por un periodo de tiempo de 2 h. Se procedió a trabajar a baja temperatura, ya que el proceso de carbonatación es un proceso exotérmico, el calor de reacción promueve la formación de formas metaestables del $CaCO_3$ y para que esto se produzca el proceso debe estar a bajas temperaturas entre un rango de 0 - 10 °C [196]. Los componentes alcalinos o básicos de las fases hidratada del cemento son los responsables de la alta alcalinidad del sistema, como lo es la portlandita y el CO_2 reacciona con este material, disminuyendo el pH y formando carbonato cálcico [242]. Este material se carbonata mas rápido debido a que CEM III/A tiene una menor cantidad de portlandita [243], [244].

A partir de esto, la muestra de CEM III/A carbonatada, desde ahora Mag3 se le realizó un análisis termogravimétrico. En la Figura 7.3 se observan las curvas TGA/DTG, donde la pérdida total de masa obtenida entre el rango de temperatura de 35 - 1.000 °C es de 23,19%, la pérdida de masa entre el rango de temperatura 50 - 300 °C es de 6,13% asociada a los hidratos remanentes y a los geles de sílice y alúmina, y el tramo de pérdida de masa que va desde los 650 - 900 °C es de 14,63%, lo cual equivale a un contenido de carbonato cálcico de 33,25%. En la Tabla 7.2 se presentan las pérdidas de masa del CEM III hidratado y Mag3.

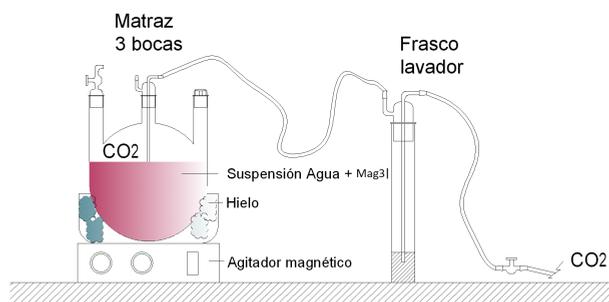


Figura 7.2: Proceso de carbonatación en húmedo de Mag3.

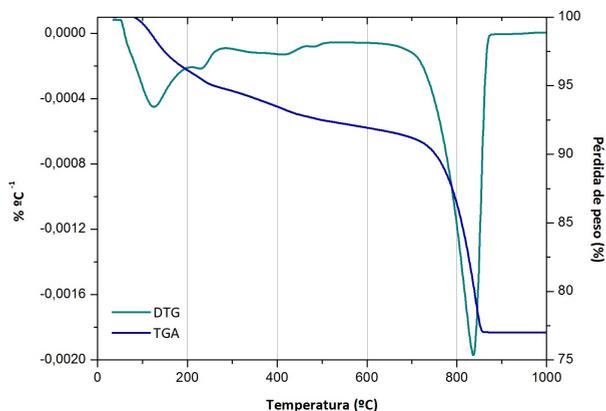


Figura 7.3: Curvas TGA/DTG de Mag3.

Tabla 7.2: Resumen datos termogravimétricos para CEM III/A hidratado y Mag3.

Material	Pérdida total TG	Pérdida de masa (%)			$Ca(OH)_2$	$CaCO_3$
		100 - 300 °C	450 - 550 °C	700 - 850 °C		
CEM III/A hidratado	16,17	11,77	2,65	2,223	10,89	5,05
Mag3	23,19	6,13	0,00	14,63	0,00	33,25

Al igual que con el *CHid* y *CHC Magallanes*, a partir de los datos termogravimétricos se puede calcular el porcentaje de CaO que forma parte de las distintas fases en el cemento carbonatado del tipo *Mag3*. En la Tabla 7.3 se presentan los porcentaje de CaO en forma de $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$ y el que está combinado en otras fases, tales como silicatos y aluminatos cálcicos hidratados.

Tabla 7.3: Porcentaje en base calcinada de las distintas formas de CaO (CaO^{CH} , CaO^{Cc} , CaO^{Of}) y del resto de óxidos (Ox^{rest}) en *CEM III hidratado* y *Mag3*, y porcentaje de $Ca(OH)_2$ y otras fases cálcicas transformadas en carbonato durante las carbonataciones (CaO^{CH-tr} y CaO^{Of-tr}).

Material	CaO^{CH}	CaO^{Cc}	CaO^{Of}	Ox^{rest}	CaO^{CH-tr}	CaO^{Of-tr}
<i>CEM III hidratado</i>	9,83	3,37	52,27	34,53
<i>Mag3</i>	0,00	24,24	41,22	34,53	9,83	11,05

En resumen, se puede observar que en *Mag3* se ha producido una carbonatación completa de la portlandita, la cual se expresa como CaO^{CH} . Además, la carbonatación ha supuesto un incremento muy importante de los carbonatos, se ha producido un aumento de CaO^{Cc} de 3,37 al 24,24: esto se debe, en parte, a la carbonatación de $Ca(OH)_2$. Y la transformación de los silicatos y aluminatos cálcicos ha producido 11,05% de carbonato, esto supone que se ha descompuesto 21,13% del CaO proveniente de los *C-S-H/A-C-H*, los cuales generan carbonato de calcio y geles de sílice y alúmina.

7.2. Caracterización física y química del Mag3.

En la caracterización del cemento hidratado carbonatado del tipo *CEM III/A (Mag3)*, se emplearon las siguientes técnicas instrumentales: Fluorescencia de rayos X (*FRX*), difracción de rayos X (*DRX*), granulometría por difracción láser (*ADL*), microscopía electrónica de barrido (*SEM*) y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (*FESEM*). Con estas técnicas se determinó la morfología, mineralogía y la composición química del *Mag3*.

7.2.1. Fluorescencia de rayos X (*FRX*).

La técnica de Fluorescencia de rayos X (*FRX*) es un método que se utiliza para determinar la composición química en forma de óxidos, en este caso caracterizando al *Mag3*, este análisis se muestra en la Tabla 7.4. El material mayoritario es el CaO (37,56%), además presenta SiO_2 (20,09%) y en menor cantidad Al_2O_3 (6,23%) y MgO (3,78%); también presenta una alta pérdida al fuego, debido a la presencia de altos niveles de carbonato (28,37%).

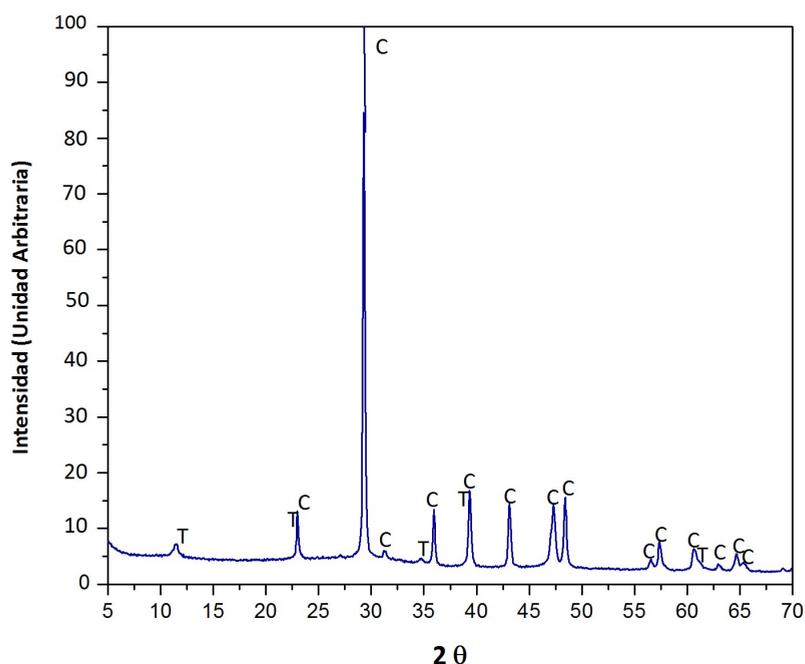
Tabla 7.4: Composición química del Mag3 (% de peso).

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	TiO_2	MnO	Cl^-	Otros	P.F. *
20,09	6,23	1,46	37,56	3,78	1,17	0,28	0,13	0,38	0,26	0,06	0,20	28,37

* Pérdida al fuego 950 °C.

7.2.2. Difracción de rayos X (DRX).

En la Figura 7.4 se ha graficado el difractograma del producto de partida Mag3 (cemento tipo III hidratado y carbonatado). Solamente se observan picos cristalinos debidos a la calcita ($CaCO_3$) (PDFcard 140191) y a la hidrotalcita ($Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$) (PDFcard 140191) compuesto formado a partir de la hidratación de la escoria. La presencia mayoritaria de calcita, impide observar desviación en la línea base, que indicaría material amorfo o algún otro producto formado en la hidratación de la escoria que tuviese dicho carácter amorfo.



T: Hidrotalcita ($Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$); C: Calcita ($CaCO_3$).

Figura 7.4: Difractograma de rayos X para Mag3.

7.2.3. Análisis de distribución de partículas por difracción láser (ADL).

En la Figura 7.5 se puede observar la distribución granulométrica para el material de partida *CEM III/A* y para el cemento hidratado y carbonatado *Mag3* (molido), donde el diámetro medio del *CEM III/A* es 22,46 (μm) y el *Mag3* (molido) 24,62 (μm). Se observa que los diámetros medios son bastante similares. En la Tabla 7.5 se observan los valores de los diámetros medios y los percentiles 10, 50 y 90 del material primario y el producto final.

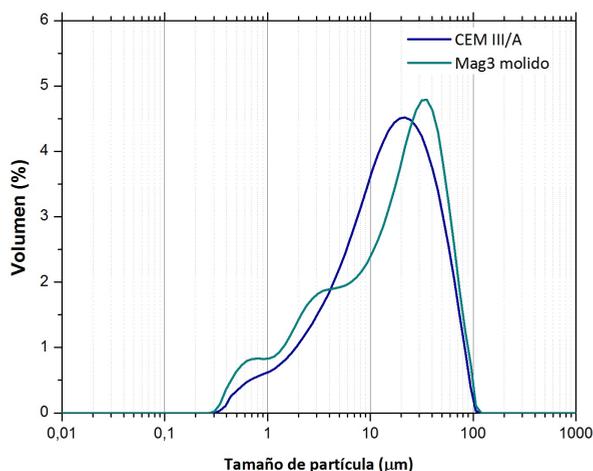


Figura 7.5: Granulometría *CEM III/A* y *Mag3* molido.

Tabla 7.5: Resumen distribución granulométrica de *CEM III/A* y *Mag3* molido.

Tipo del material	d_{medio} (μm)	$d_{(0,1)}$ (μm)	$d_{(0,5)}$ (μm)	$d_{(0,9)}$ (μm)
<i>CEM III/A</i>	22,46	2,63	16,22	52,15
<i>Mag3</i> molido	24,62	1,81	18,55	57,43

7.2.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La técnica de microscopía electrónica de barrido (*SEM*), se utilizó para los materiales de partida *CEM III/A* y *CEM III/A* hidratado. En la Figura 7.6 (a),(b) y (c) se re-

presenta al *CEM III/A*, donde se observa una morfología rugosa, granos de escoria de alto horno y productos aglomerados.

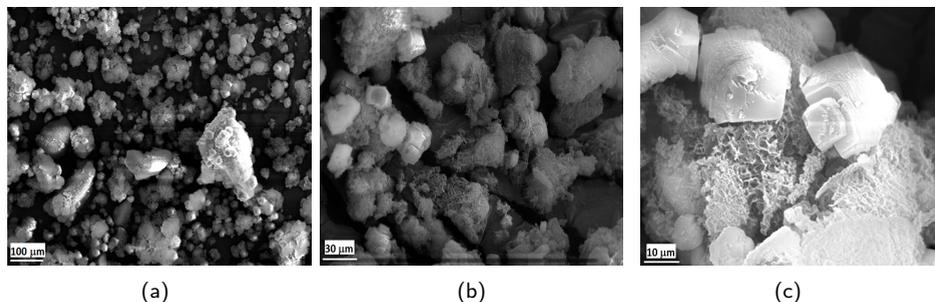


Figura 7.6: Micrografías SEM para el cemento *CEM III/A* (a) Aumento 100x, (b) Aumento 2.000x y (c) Aumento 5.000x.

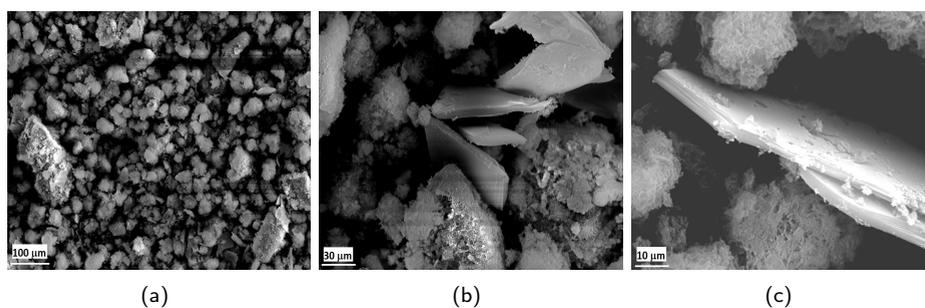


Figura 7.7: Micrografías SEM para el cemento *CEM III/A hidratado* (a) Aumento 100x, (b) Aumento 2.000x y (c) Aumento 5.000x.

En la Figura 7.7 (a), (b) y (c) *CEM III/A hidratado* también fue observado por la técnica SEM, este material presenta una superficie irregular.

Los materiales *Mag3* sin moler y molido se analizaron por medio de la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (*FESEM*); en la Figura 7.8 (a) se aprecia un material granular, similar al observado en el *CEM III/A hidratado*. A mayores aumentos (micrografías 7.8 (b) y (c)), se detecta una textura irregular de estructura granulada que probablemente contenga calcita y productos de hidratación; una vez que el material *Mag3* se muele (ver Figura 7.9 (a), (b) y (c)) la textura del material es más homogénea.

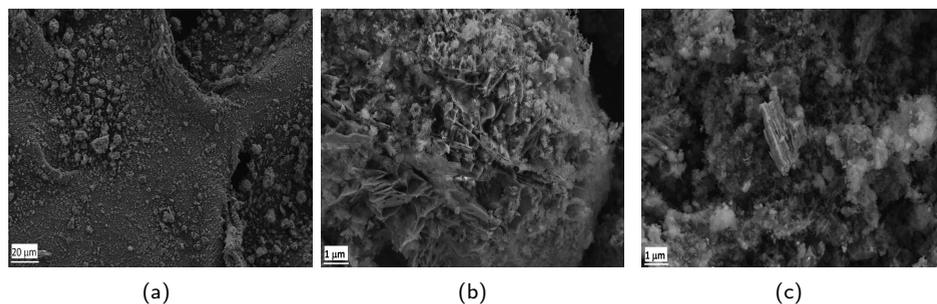


Figura 7.8: Micrografías FESEM para el cemento *Mag3* sin moler (a) Aumento 200x, (b) Aumento 4.000x y (c) Aumento 6.000x.

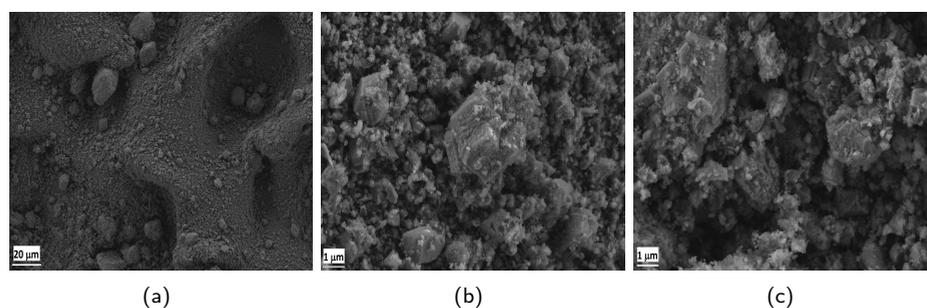


Figura 7.9: Micrografías FESEM para el cemento *Mag3* molido (a) Aumento 200x, (b) Aumento 5.000x y (c) Aumento 6.000x.

7.3. Estudio de la reactividad puzolánica del *Mag3*.

Este nuevo material, *Mag3*, fue evaluado para determinar la actividad puzolánica mediante la medición de la conductividad eléctrica y el pH de una suspensión acuosa cal/puzolana (*Mag3*), en las temperaturas de 40 y 60 °C, durante 7 d. En un matraz Erlenmeyer de 100 mL, se agrega 50 mL de agua desionizada y 1 g de cal/*Mag3*; las proporciones utilizadas son: 0,5:9,5; 1:9; 1,5:8,5; 2:8; 2,5:7,5 y 3:7. Los datos se midieron a tiempo cero, 4, 24 h y cada día hasta las 168 h, siguiendo el mismo procedimiento que el explicado en la sección 5.3.1.

7.3.1. Temperatura de ensayo: 40 °C.

En la Figura 7.10 se observa los resultados de conductividad eléctrica y pH para las suspensiones de cal y *Mag3* ensayadas durante 7 d a 40 °C.

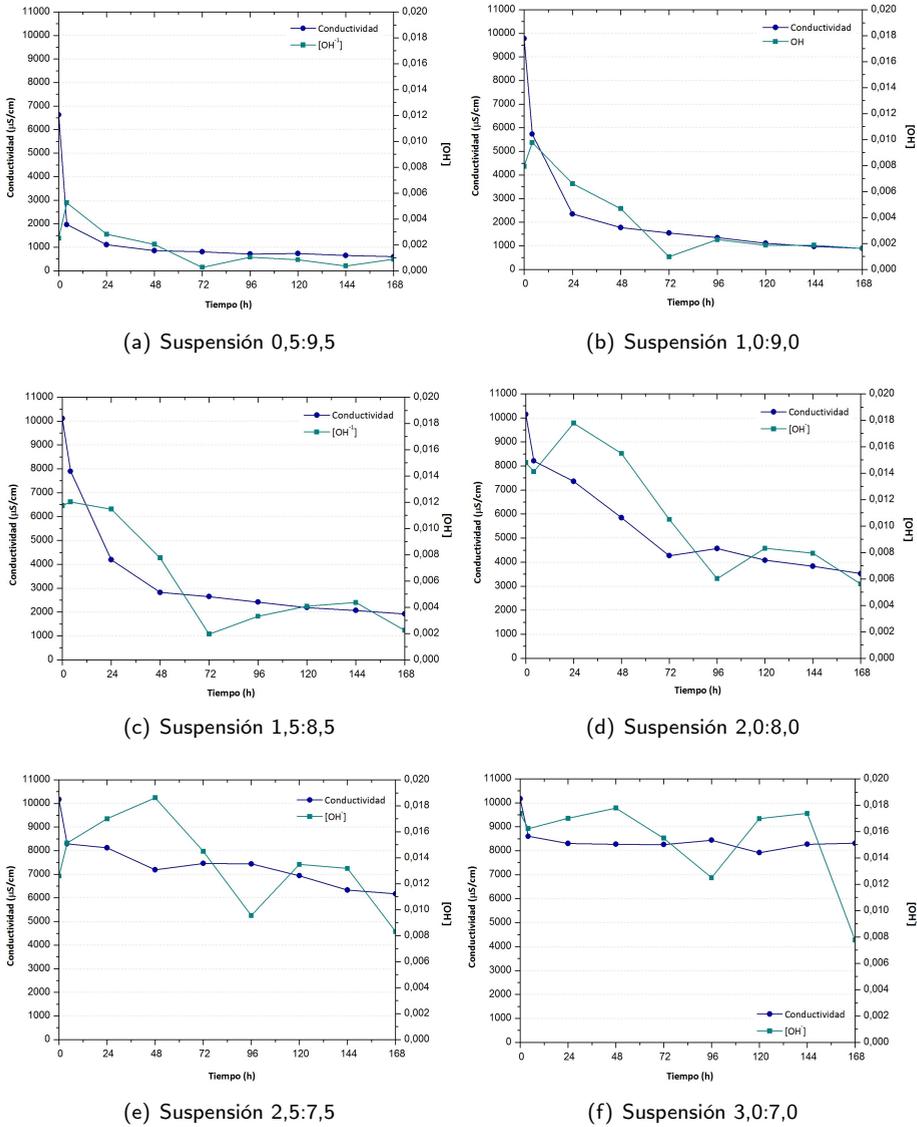


Figura 7.10: Medidas de conductividad eléctrica y pH para Mag3 a 40°C.

Como se observa en las gráficas se reduce la conductividad eléctrica y el pH, hasta las suspensiones 1,5:8,5 antes de las 48 h. Las suspensiones a partir del 2,5:7,5 permanecen saturadas en hidróxido de calcio ($Ca(OH)_2$), ya que la concentración de $[OH^-]$ y

de los valores de conductividad no se modifican prácticamente a lo largo del tiempo de medida. Para verificar estos resultados en la Figura 7.11 se observa que la pérdida de conductividad eléctrica por debajo de la suspensión 2,5:7,5 están por arriba del 30 %, lo cual establece que las soluciones se encuentran insaturadas respecto al $(Ca(OH)_2)$, aquellas suspensiones con menor proporción de cal (hasta 1,0:9,0) se encuentran insaturadas en las primeras 24 h, llegando a tener una pérdida de conductividad eléctrica a los 7 d de hasta el 90 %. La única suspensión que no llegó a insaturarse es la 3,0:7,0.

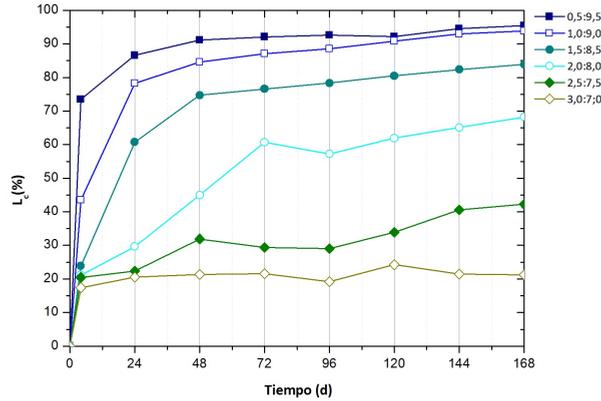


Figura 7.11: Pérdida de conductividad eléctrica para Mag3 a 40 °C.

Al terminar el ensayo, la suspensión acuosa es filtrada en caliente, con la parte líquida se determina la concentración de iones de Ca^{+2} , por el método de la valoración química con EDTA 0,005 M. En la Tabla 7.6 se muestran las concentraciones de iones Ca^{+2} . Se observa una gran diferencia de concentraciones de iones, entre la disoluciones insaturadas frente a las saturadas.

Tabla 7.6: Valores de concentración de iones Ca^{+2} para las distintas suspensiones cal/Mag3, obtenidos a 40 °C.

cal/Mag3	0,5:9,5	1,0:9,0	1,5:8,5	2,0:8,0	2,5:7,5	3,0:7,0
$[Ca^{+2}]$ (mmol/l)	0,63	0,85	1,43	4,53	6,50	10,50

7.3.2. Temperatura de ensayo: 60 °C.

Para poder verificar la reactividad puzolánica, el ensayo anterior se volvió a realizar, modificando la temperatura a 60 °C, y esta vez las suspensiones de cal/Mag3 utilizadas

fueron 0,5:9,5; 1:9; 1,5:8,5; 2:8; 2,5:7,5 y 3:7. En la Figura 7.12 se puede observar la pérdida de conductividad eléctrica, determinándose que para las relaciones con relaciones menores o iguales a 1,5:8,5 se tiene un pérdida superior al 80% al término de los 7 d, lo que indica que estas relaciones fueron rápidamente insaturadas de cal.

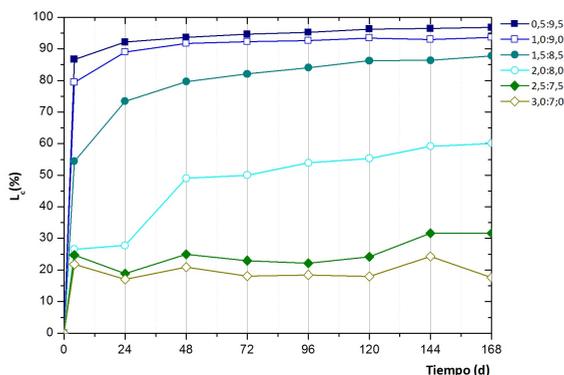


Figura 7.12: Pérdida de conductividad eléctrica para Mag3 a 60 °C.

Para verificar los resultados expuestos anteriormente, se procedió a analizar la concentración de iones $[Ca^{+2}]$ para cada una de las disoluciones resultantes de la experiencia realizada después de los 7 d; en la Tabla 7.7 se presentan los valores de los iones $[Ca^{+2}]$.

Tabla 7.7: Valores de concentración de iones Ca^{+2} para las distintas suspensiones cal/Mag3, obtenidos a 60 °C.

cal/Mag3	0,5:9,5	1,0:9,0	1,5:8,5	2,0:8,0	2,5:7,5	3,0:7,0
$[Ca^{+2}]$ (mmol/l)	0,88	1,05	2,20	4,00	7,90	11,13

A la vista de estos valores se corrobora que las suspensiones con relaciones mayores de 2,0:8,0 están saturadas, ya que la concentración de iones calcio e hidroxilo es muy superior a las detectadas en las relaciones cal/Mag3 con menor porcentaje de cal.

Para corroborar estas medidas, la parte sólida de la suspensión 1,5:8,5, se filtró y se secó en la estufa a 60 °C y posteriormente se sometió a un análisis termogravimétrico. En la Figura 7.13 se presentan las curvas TGA y DTG obtenidas. Se puede observar una pérdida de masa más acentuada, con un pico ancho de la curva DTG, en el rango de temperatura entre 120 - 300 °C, que corresponde a la pérdida del agua debido a la presencia de productos de hidratación del tipo C-S-H y A-C-H. Además, se aprecia

un pico centrado a 442 °C de la curva *DTG*, debido probablemente a la presencia de algún hidrato tipo hidrogranate.

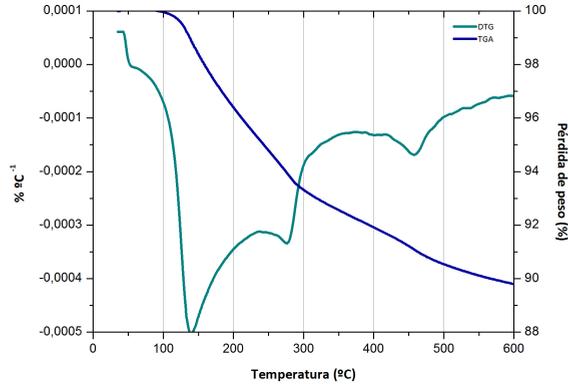


Figura 7.13: Curva *TGA/DTG* de la parte sólida de la suspensión 1,5:8,5 a 60 °C.

7.4. Pastas de *Mag3* activadas alcalinamente.

En esta sección se evaluará el comportamiento geopolimérico del conglomerante *Mag3*. Para ello, se prepararon pastas con hidróxido de sodio (*NaOH*) y silicato de sodio (Na_2SiO_3) como activador; con una relación a/b de 0,45 y 0,50. En la Tabla 7.8 se puede ver el resumen de las distintas dosificaciones.

Tabla 7.8: Resumen de las mezclas de activación alcalina utilizadas para pastas y morteros de *Mag3*.

Descriptor	$[Na^+]$ (mol/kg)	$H_2O/$		(%) respecto al conglomerante		
		Na_2O	$SiO_2/$ Na_2O	Na_2O	SiO_2	H_2O
7/75/0,50	7	15,57	1,56	10,85	16,41	50
9/75/0,45	9	12,35	1,22	12,56	14,77	45
9/75/0,50	9	12,35	1,22	13,95	16,41	50

Las pastas de *Mag3* se realizaron con 10 g de material y se curaron en baño térmico a 65 °C, a 3 y 7 d, con el fin de ser analizadas mediante *TGA*, *DRX* y *SEM/FESEM*.

7.4.1. Análisis termogravimétrico (*TGA*).

En la Figura 7.14 (a) y (b) se observa las curvas *TGA* y *DTG* del material de partida y de la pasta activada alcalinamente a partir de este material, con dosificación 9/75/0,45 y curada en baño térmico a 65 °C por 7 d, respectivamente. En el primer rango de temperatura 35 - 300 °C se aprecia en ambas muestras una pérdida de masa en la curva *TGA*, siendo mucho mas importante y mucho más definida en la pasta activada alcalinamente, debido a la formación de productos hidratados de geopolimerización tipo *C-A-S-H* y *N-A-S-H*. De hecho, se detecta un aumento de pérdida de masa entre ambas curvas *TGA* desde el 6,13 % al 10,89 % debido al proceso de geopolimerización.

En el intervalo de temperatura entre 700 - 850 °C, se detecta en las curvas *DTG* que mientras la muestra *Mag3* presenta un pico centrado a 840°C, aproximadamente, en la pasta 9/75/0,45, se observa un desdoblamiento de este pico, convirtiéndose en una banda ancha, que se desplaza hacia menores temperaturas 400 - 850 °C. En dicha banda se distinguen dos picos, el primero centrado alrededor de 627 °C y el segundo, al rededor de 765 °C, lo que demuestra que la combinación *Mag3* - solución activadora produce el desarrollo del proceso de geopolimerización, con formación de silicocarbonatos y otros tipos de carbonatos. En la curva *TGA* se mide que en este intervalo de temperaturas, la pérdida de masa es del 14,63 % para el *Mag3*, mientras que la de la pasta activada pasa a ser del 15,75 %.

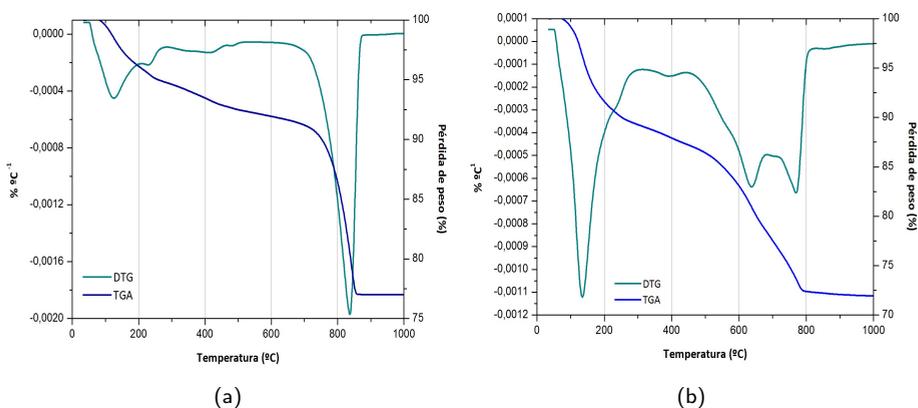


Figura 7.14: Análisis termogravimétrico (a) Curva *TGA/DTG* *Mag3* y (b) Curvas *TGA/DTG* pasta 9/75/0,45 - 7 d.

Para el resto de las pastas las curvas TGA y DTG obtenidas son similares. En la Tabla 7.9 se recogen las pérdidas de masa del Mag3 y las pastas analizadas.

Tabla 7.9: Resumen datos termogravimétricos de Mag3 y las pastas activadas alcalinamente.

Descripción	Edad (d)	Pérdida total TG	Pérdida de masa (%)	
			35 - 300 °C	400 - 850 °C
Mag3		23,19	6,13	14,63
7/75/0,50	3	27,65	11,65	15,10
9/75/0,45	3	27,61	12,33	14,27
9/75/0,45	7	28,46	10,86	15,75
9/75/0,50	3	27,18	10,49	14,45

7.4.2. Avance del proceso de geopolimerización.

Para determinar el avance del proceso de geopolimerización de las pastas con Mag3, se realizó el ensayo para medir conductividad eléctrica y pH de una suspensión acuosa en función del tiempo de curado; la suspensión está compuesta por 1 g de pasta geopolimérica molida (curada en baño térmico de 65 °C) y mezclada con 10 mL de agua desionizada; esta mezcla fue agitada durante 10 min, antes de la medición. Las edades de curado a las que se tomaron las medidas fueron: 0, 3, 6, 24, 72 y 192 h. En la Tabla 7.10 se muestran los datos obtenidos para las 3 dosificaciones utilizadas en este capítulo.

Tabla 7.10: Valores de pH y conductividad eléctrica para las pastas Mag3 activadas alcalinamente.

Tiempo (h)	7/75/0,50		9/75/0,45		9/75/0,50	
	pH	Cond. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH	Cond. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH	Cond. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
0	12,36	12.080	12,73	16.680	12,71	18.330
3	12,18	9.120	12,46	12.670	12,48	14.390
6	12,18	8.780	12,46	11.930	12,52	13.960
24	12,36	7.710	12,48	8.500	12,55	12.190
48	11,95	6.640	12,19	8.340	12,22	11.290
72	12,20	6.680	12,39	9.710	12,51	10.410
192	12,15	6.820	12,36	9.750	12,36	10.300

Se observa que al aumentar la concentración del Na^+ de 7 a 9 *m* los valores de conductividad eléctrica son más elevados por el incremento de la concentración de los iones OH^- y Na^+ , los cuales influyen directamente en las medidas de pH y conductividad eléctrica de las suspensiones.

A continuación se analizan estos datos de forma relativa para el pH y la conductividad eléctrica, utilizando las expresiones:

$$r[OH^-] = [OH^-]_i/[OH^-]_0 \quad (7.1)$$

Donde: $[OH^-]_i$ = Es la concentración de OH^- de la pasta a una determinada edad ;
 $[OH^-]_0$ = es la concentración de OH^- a 0 h, (calculadas en ambos casos a partir de los valores de pH)

$$rCond = Cond_i/Cond_0 \quad (7.2)$$

Donde: $Cond_i$ = Es la *conductividad eléctrica* de la pasta a una determinada edad;
 $Cond_0$ = es la *conductividad eléctrica* a 0 h

En la Figura 7.15 (a) se muestran los índices relativos obtenidos para las pastas *Mag3*; en los índices obtenidos a través de los datos de pH, se observa que para las distintas dosificaciones a partir de los 72 h se obtiene una relación constante hasta las 192 h, observándose este hecho también en los valores relativos de la conductividad eléctrica de las pastas (ver Figura 7.15 (b)). Según estos datos, se produce una reacción en las primeras 72 h con formación de productos geopoliméricos que retiran del medio iones solubles, para producir una estabilización de iones a mayor tiempo de curado. Este comportamiento ya se ha visto en otras pastas de activación alcalina [17].

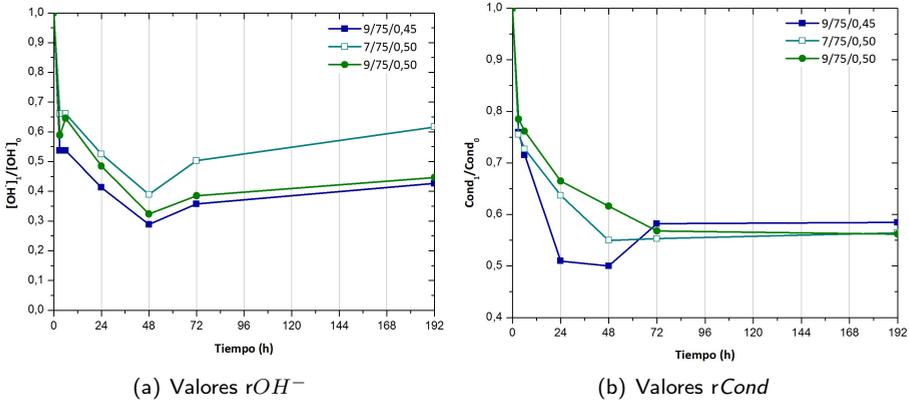


Figura 7.15: Valores relativos de concentración de OH^- y de conductividad eléctrica para pastas de activación alcalina de Mag3.

7.4.3. Difracción de rayos X (DRX).

Como se puede observar en la Figura 7.16, la presencia de una mayor concentración en sodio, no modifica los difractogramas de las pastas. En ellos se observa una desviación de la línea base en el intervalo $25 - 35 2\theta$, debido probablemente a la presencia de productos amorfos tipo C-A-S-H. Se aprecian mayoritariamente la presencia de calcita ($CaCO_3$) (PDFcar 050586), con trazas de hidrotalcita ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$) (PDFcard 140191), ambos compuestos presentes en el Mag3 original. Además se detectan dos nuevos productos cristalinos; el carbosilicato fukalita ($Ca_4Si_2O_6(CO_3)(OH)_2$) y un aluminosilicato cálcico, producto de la activación: la katoita, ($Ca_3Al_2(SiO_4)(OH)_8$) (PDFcard 290308).

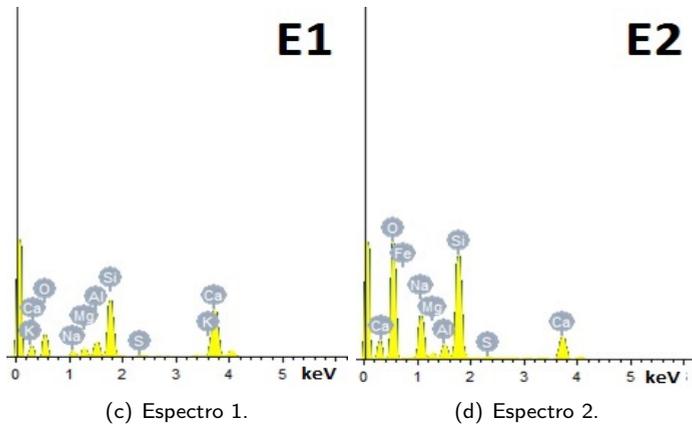
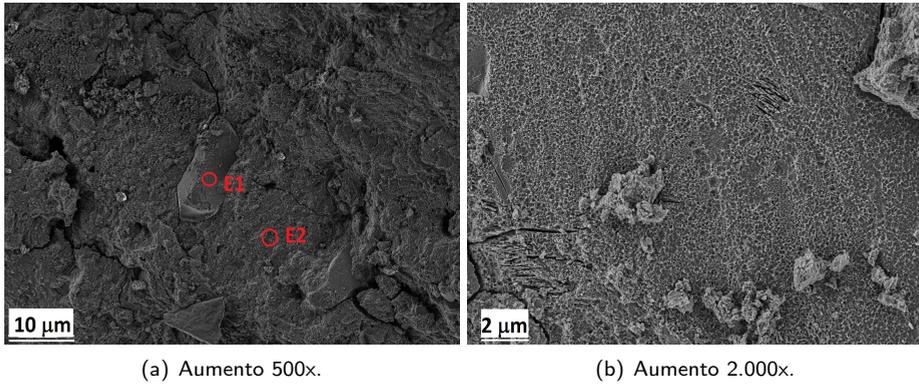


Figura 7.17: Micrografía pasta *Mag3*, con una dosificación 7/75/0,50, curada en baño térmico a 65 °C por 7 d, (a) Aumento 500x, (b) Aumento 2.000x, (c) Espectro 1 y (d) Espectro 2.

En la Figura 7.18 (a) se muestra la imagen correspondiente a la pasta 9/75/0,45 y en la Figura 7.18 (b) se muestra la micrografía de la pasta 9/75/0,50; al aumentar la relación a/b de 0,45 a 0,50 se puede observar que en ambos casos la superficie es compacta e irregular, con alto grado de densidad.

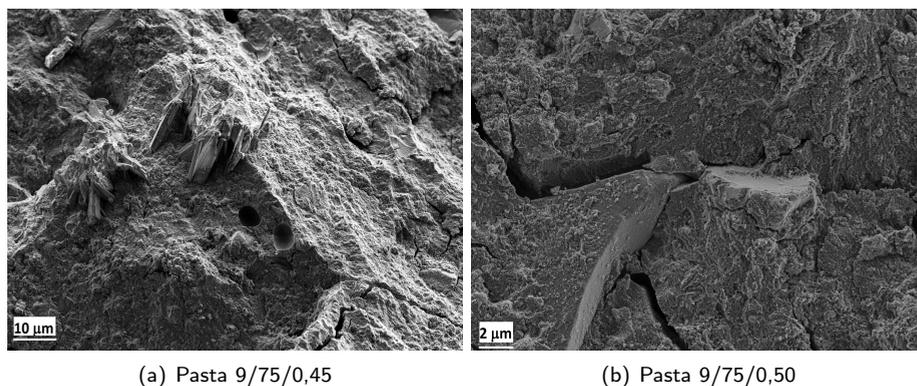


Figura 7.18: Micrografías de las pastas *Mag3*, (a) Dosificación 9/75/0,45 y (b) Dosificación 9/75/0,50, curadas en baño térmico a 65 °C por 7 d.

7.4.5. Fabricación de morteros. Medidas de resistencia mecánica.

Se fabricaron morteros de *Mag3*, con fin de analizar el comportamiento de los morteros activados alcalinamente, por medio de la determinación de la resistencia mecánica a compresión, se trabajó con los valores medios de las resistencia y se obtuvo el error por desviación estándar. Los morteros se fabricaron de acuerdo con la sección 4.2.14. Estos, morteros se curaron en cámara húmeda a 20 °C, a edades de 28 y 90 d a temperatura ambiente y en baño térmico a 65 °C a edades de 3 y 7 d. En la Tabla 7.11 se pueden observar las dosificaciones utilizadas en la fabricación de los morteros de activación alcalina de *Mag3*.

Tabla 7.11: Resumen dosificación morteros de *Mag3*.

<i>Mag3</i> (g)	Na^+ (m)	SiO_2/Na_2O	a/b	Árido (g)
450	7	1,56	0,50	1.350
450	9	1,22	0,45 - 0,50	1.350

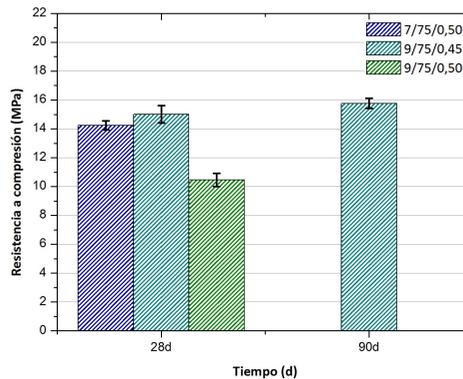
A continuación se analizarán los resultados de los valores medios de la resistencia mecánica a compresión, de los morteros geopoliméricos de *Mag3*. En la Tabla 7.12 se muestran los valores de los morteros curados en cámara húmeda a 20 °C y HR del 100 %.

En la Figura 7.19 se puede observar que la dosificación que presenta una mejor resistencia compresión es aquella con mayor molalidad (9 M) y con la relación de a/b = 0,45

Tabla 7.12: Resumen resistencia a compresión para los morteros *Mag3* curados en cámara húmeda (20 °C).

Dosificación	R_c (MPa)	
	28 d	90 d
7/75/0,50	14,24 ± 0,32	
9/75/0,45	15,01 ± 0,59	15,76 ± 0,35
9/75/0,50	10,46 ± 0,45	

obteniendo una resistencia de 15,01 (MPa) a 28 d de curado, lo que demuestra que a menor cantidad de agua se produce una mayor resistencia. Esta afirmación se ve corroborada por el hecho de que la concentración de Na^+ no parece ser un factor decisivo para un incremento de resistencias, ya que a igualdad de relación agua/conglomerante (0,50) el mortero con menor molalidad (7 M) presenta una mayor resistencia 14,24 MPa frente al mortero 9/75/0,50 que presenta 10,46 MPa a 28 d.

**Figura 7.19:** Resistencia a compresión para morteros *Mag3* curados en cámara húmeda (20 °C).

Al cambiar el método de curado, de cámara húmeda a baño térmico de 65 °C, con el fin de aumentar la velocidad de reacción del proceso geopolimérico, podemos observar en la Tabla 7.13 los resultados obtenidos. En la Figura 7.20 se puede observar que la dosificación 9/75/0,45 es también la que presenta mayor resistencia para ambas edades de curado, produciéndose un incremento significativo de resistencia al pasar de 3 a 7 d de curado. Por lo tanto, parece que esta forma de curado mejora los resultados e indica que el material reacciona mucho mejor a temperaturas mayores.

Tabla 7.13: Resistencia a compresión para los morteros *Mag3* curados en baño térmico (65 °C).

Dosificación	R_c (MPa)					
	3 d			7 d		
7/75/0,50	9,92	±	0,90	13,72	±	0,80
9/75/0,45	13,68	±	0,54	19,88	±	0,64
9/75/0,50	13,58	±	0,60	18,49	±	0,97

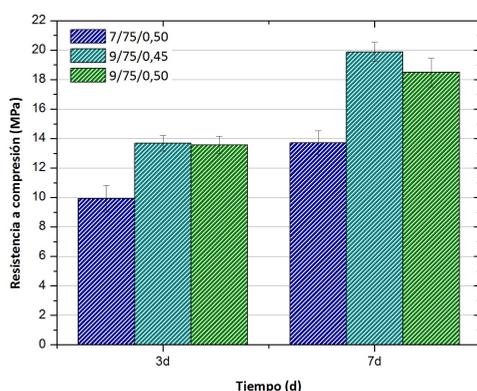


Figura 7.20: Resistencia a compresión para morteros *Mag3* curados en baño térmico (65 °C).

7.5. Conclusiones

- El material de partida CEM III/A hidratado fue carbonatado mediante el método de carbonatación forzada, ingresando al sistema CO_2 con el fin tener un material rico en sílice y alúmina amorfa y poder reutilizarlo como conglomerante alcalino; esto se logró en un ambiente líquido y frío con una temperatura aproximada de 5 ± 1 °C.
- El nuevo conglomerante alcalino *Mag3*, se caracterizó por medio del análisis *FRX* donde se detectaron compuestos mayoritario como CaO y SiO_2 ; y en menos cantidad Al_2O_3 y MgO ; y obteniéndose un diámetro medio de las partículas de $24,62 \mu m$.
- Para comprobar la reactividad de *Mag3* se realizaron los ensayos de *pH* y *conductividad eléctrica*, en suspensiones acuosas de cal/*Mag3*, la cual entregó resultados donde el material posee una cierta reactividad puzolánica.

- *Mag3* se utilizó como conglomerante alcalino, fabricando morteros activados con hidróxido de sodio (con una molalidad de 7 y 9 *M*) y silicato sódico al 75 %, con relaciones de $a/b = 0,45 - 0,50$, al ser curado en baño térmico a 65 °C. Se detectan microestructuralmente la formación de compuestos de naturaleza geopolimérica y se alcanzaron resistencias a compresión próximas a los 20 *MPa* en curado en baño térmico a 65 °C, lo que demuestra la viabilidad de usar este tipo de residuo como precursor en la activación alcalina.

Capítulo 8

Obtención y caracterización de Mag4.

8.1. Obtención del material de partida.

A veces los cemento de las nuevas construcciones, presentan una gran cantidad de adiciones y se construyen con cementos de tipo especial. Es por eso que en esta tesis se ha contemplado la posibilidad que un *RCD* pueda estar compuesto en parte de su fracción final con un cemento tipo *CEM IV/A* que contenga ceniza volante. Por ello, y para ver su posible comportamiento en activación alcalina se simuló en el laboratorio un residuo de este tipo. Para ello, se elaboró en las dependencias del *ICITECH* un cemento *CEM IV/A*, a partir de una proporción del 65% de *CEM I 52,5R* y un 35% de ceniza volante (*FA*).

La ceniza volante "es un material que se obtiene por precipitación electrostática o mecánica de partículas pulverulentas arrastradas por los flujos gaseosos de hornos alimentados con carbón pulverizado", según la norma EN 197-1:2011 [49]. De acuerdo a la normativa de los *EE.UU* la *FA* de tipo *F* se define "como residuo finamente dividido, resultado de la combustión de carbón molido o en polvo, que es transportado por los gases de escape desde el hogar a través de la caldera" [15]; este material, la ceniza volante tipo *F* (bajo contenido en calcio) es del tipo puzolánico y contiene mayoritariamente SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 .

En el año 2014, la producción mundial de carbón fue del orden de 8.164,9 millones de toneladas [245]. El porcentaje de cada uno de los residuos depende de las características de la central térmica, del tipo de caldera empleado y de las condiciones del proceso de

combustión. El total del peso de la ceniza volante producida por las centrales térmicas es aproximadamente del 30 % de la masa de carbón consumida [246].

En la *EU* la producción de productos de combustión del carbón (*CCP*), para el año 2010 se estimó en 105 millones de toneladas, de las cuales el 65,6 % corresponde a ceniza volantes (*FA*), 8,4 % a ceniza de fondo (*bottom ash, BA*), un 21,1 % de yeso procedente de la desulfuración de efluentes gaseosos (*Flue gas desulphurization gypsum, FDG*) y 4,9 % de otros componentes. Además, en este informe se reporta la utilización de 32 millones de toneladas de *FA* en la industria de la construcción como materia prima en la producción de cemento, de cementos compuestos, adición mineral en hormigones, material de relleno en general y estructural [247]. *EE.UU.* en el año 2013 utilizó 21,1 millones de toneladas y estima que para el 2033 utilizará 32,4 millones de toneladas, datos obtenidos de la *American Coal Ash Association* [248].

Para el caso de *Chile* la cantidad de las plantas termoeléctricas con carbón representan el 18,3 % de la energía nacional [249], las que pueden llegar a producir 708.000 t de *FA*, según el grado de tecnología que presenten las centrales eléctricas [250]. Hoy, en día la ceniza volante es un residuo y que se dispone en vertedero, ya que la industria cementera chilena tradicionalmente utiliza puzolanas naturales para obtener cementos compuestos, lo que supone un costo elevado por la extracción y transporte por lo que podrían ser reemplazadas por *FA* [251].

El uso de cemento compuesto con *FA* en la fabricación de hormigones contribuye a la mejora económica y medioambiental; además ayuda a la trabajabilidad del hormigón, reduce los poros por la generación de productos de reacción puzolánica, reduce la contracción por secado, reduce la corrosión del hormigón armado y mejora la durabilidad por ataque de sulfato [27], [252], [253].

8.1.1. Carbonatación en húmedo.

El cemento tipo *CEM IV/A* utilizado para este capítulo está compuesto por 65 % de *CEM I 52,5R* y 35 % de ceniza volante. Estos materiales se mezclaron y a continuación se procedió a la hidratación al igual que el *CEM I 52,5R (CHC Magallanes)* y *CEM III/A (Mag3)*; en la Tabla 8.1 se presenta la composición química de ambos materiales *CEM I 52,5R* y *FA*.

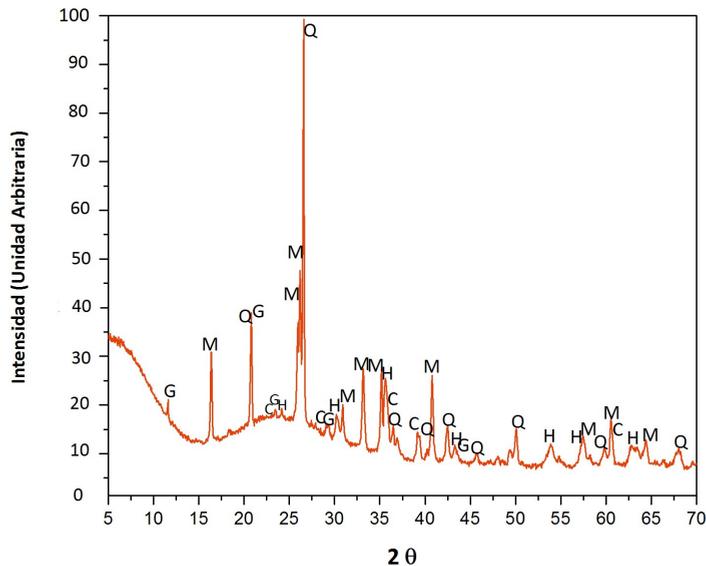
Tabla 8.1: Composición química del cemento Portland tipo *CEM I 52,5R* y ceniza volante (% de peso).

	<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>CaO</i>	<i>MgO</i>	<i>SO₃</i>	<i>K₂O</i>	<i>Na₂O</i>	<i>P.F.</i>
<i>CEM I 52,5R</i>	20,80	4,60	4,80	65,60	1,20	1,70	1,00	0,07	2,02
<i>Ceniza Volante (FA)</i>	49,91	25,80	13,94	3,84	1,06	1,00	2,47	...	1,97

El estudio por difracción de rayos X (DRX) proporciona información sobre la composición mineralógica presente en el material a estudiar. En la Figura 8.1 se puede ver el difractograma correspondiente a la ceniza volante. En él se detecta la presencia de yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) (PDFcard 700982) en forma de trazas, probablemente debido a una contaminación del suelo, ya que se trata de una ceniza volante que ha sido depositada en un suelo rico en margas y yesos. También la presencia de calcita ($CaCO_3$) (PDFcard 050586) se debe probablemente a una impureza del suelo.

La ceniza volante también está constituida por una serie de fases cristalinas como el cuarzo (SiO_2) (PDFcard 331161), siendo este compuesto el mayoritario, mullita ($Al_6Si_2O_{13}$) (PDFcard 150776) que también se presenta como compuesto mayoritario, pero con menor intensidad que el cuarzo.

También encontramos maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$) (PDFcard 391346) que se forma por oxidación de la magnetita (Fe_3O_4) con el tiempo, que es el compuesto que normalmente se detectaba en otras cenizas volantes [29], [254], debido como se ha comentado antes que esta ceniza se recoge de unos depósitos del suelo.



G: Yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$); M: Mullita ($Al_6Si_2O_{13}$); Q: Cuarzo SiO_2 ; C: Calcita ($CaCO_3$); H: Maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$).

Figura 8.1: Difractograma de rayos X correspondiente a la ceniza volante.

El proceso de hidratación del CEM IV/A duró aproximadamente 90 d, debido a que la FA es una puzolana de acción lenta y contribuye al consumo de $Ca(OH)_2$ formado

durante el proceso de hidratación del cementos productos adicionales del gel *C-S-H*, *A-C-H* y *C-A-S-H* [255], [256].

En la Figura 8.2 se observa las curvas *TGA/DTG* correspondientes al *CEM IV/A hidratado* durante 90 d. En la curva *TGA* se observa una pérdida continua, que se ve más acentuada en tres intervalos de temperatura:

- 35 - 400 °C el cual representa la pérdida de masa por la deshidratación de los productos hidratados; en la curva *DTG* se detectan, dos picos de temperatura 179,4 y 306,7 °C, correspondiendo a *C-S-H*, *A-C-H* y *C-A-S-H* y representa un 11,64 % de pérdida [257].
- 400 - 550 °C que corresponde a la descomposición de la portlandita (*CH*) cuya pérdida es del 2,00 % y el pico de temperatura está 492,6 °C y que corresponde al 8,22 % de hidróxido cálcico. Cabe destacar que esta pérdida de peso es menor que el *CEM I 52,5R hidratado* el cual tenía una pérdida de 4,18 % [256] por lo que se pone de manifiesto la reactividad puzolánica de la *FA*.
- 600 - 850 °C, donde se presenta la pérdida de masa debida a la presencia de carbonatos, que es del 4,53 % y que corresponde a un 10,30 % de $CaCO_3$, este valor corresponde a que el material fue secado al aire, produciendo su carbonatación natural.

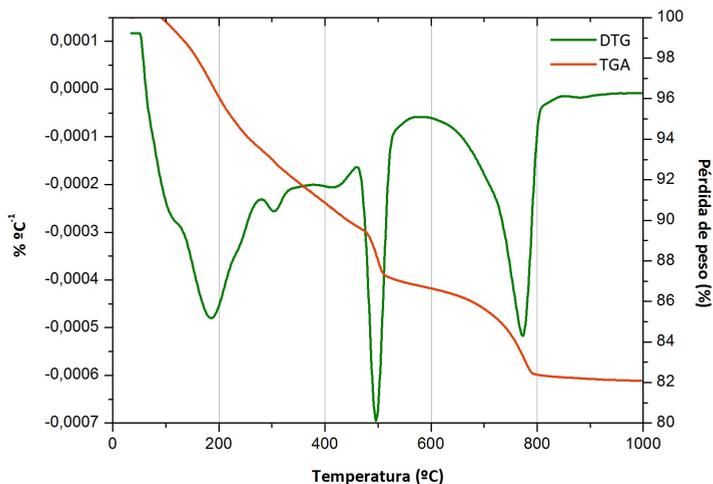


Figura 8.2: Curvas *TGA/DTG* de *CEM IV/A hidratado* 90 d.

El cemento *CEM IV/A hidratado* fue carbonatado en iguales condiciones que *Mag3*, con tiempo de agitado e inyección del CO_2 de 4 h. En la Figura 8.3 se observan las curvas *TGA/DTG* del cemento tipo *CEM IV/A* carbonatado (a partir de ahora *Mag4*): presenta una pérdida de masa total del 29,45 % y muestra dos intervalos de temperatura: el primero 35 - 400 °C, donde la pérdida de masa correspondiente a los hidratos y es del 6,28 % y el segundo rango entre los 600 - 900 °C, donde la pérdida de masa se asocia a la presencia de los carbonatos, y es del 20,13 %, lo que equivale a 45,75 % en carbonato cálcico. En la Tabla 8.2 se observa el resumen de las pérdidas de masa correspondiente a los materiales *CEM IV/A hidratado* y *Mag4*.

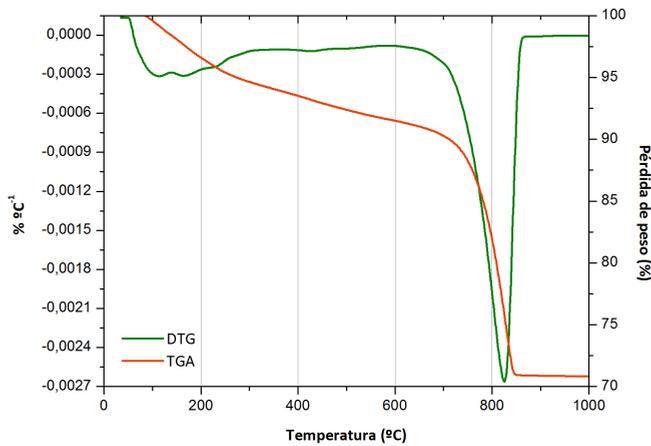


Figura 8.3: Curvas *TGA/DTG* de *Mag4*.

Tabla 8.2: Resumen datos termogravimétricos para *CEM IV/A hidratado* y *Mag4*.

Material	Pérdida total TG	Pérdida de masa (%)			$Ca(OH)_2$	$CaCO_3$
		135 - 400 °C	400 - 550 °C	600 - 850 °C		
<i>CEM IV/A hidratado</i>	18,17	11,64	2,00	4,53	8,22	10,30
<i>Mag4</i>	29,45	6,28	0,00	20,13	0,00	45,75

A partir de los datos termogravimétricos se calculó el porcentaje de CaO que forma parte de las distintas fases en el cemento carbonatado del tipo *Mag4*. En la Tabla 8.3 se presentan los porcentaje de CaO en forma de $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$ y el que está combinado en otras fases, tales como silicatos y aluminatos cálcicos hidratados. Se puede observar que *Mag4* presenta una carbonatación completa de la portlandita, la cual se expresa como CaO^{CH} . Además, la carbonatación ha supuesto un incremento muy importante de los carbonatos, tal como ocurre con el *CHC Seco*, *CHC Magallanes* y *Mag3*, se ha producido un aumento de CaO^{Cc} de 7,05 al 33,36 %, esto se debe, en

parte, a la carbonatación de $Ca(OH)_2$. Y los carbonatos producidos por la transformación de los silicatos y aluminatos cálcicos han producido 18,71 % de carbonato, esto supone que ha descompuesto aproximadamente en un 56 % del CaO proveniente de los $C-S-H/A-C-H$, los cuales generan carbonato de calcio y geles de sílice y alúmina.

Tabla 8.3: Porcentaje en base calcinada de las distintas formas de CaO (CaO^{CH} , CaO^{Cc} , CaO^{Of}) y del resto de óxidos (Ox^{rest}) en *CEM IV hidratado* y *Mag4*, y porcentaje de $Ca(OH)_2$ y otras fases cálcicas transformadas en carbonato durante las carbonataciones (CaO^{CH-tr} y CaO^{Of-tr}).

Material	CaO^{CH}	CaO^{Cc}	CaO^{Of}	Ox^{rest}	CaO^{CH-tr}	CaO^{Of-tr}
<i>CEM IV hidratado</i>	7,60	7,05	33,58	51,77
<i>Mag4</i>	0,00	33,36	14,88	51,77	7,60	18,71

8.2. Caracterización física y química del Mag4.

El conglomerante para activación alcalina *Mag4*, se caracterizó mediante las siguientes técnicas instrumentales: Fluorescencia de rayos X (*FRX*), difracción de rayos X (*DRX*), granulometría por difracción láser (*ADL*) y microscopía electrónica de barrido (*SEM*) y emisión de campo (*FESEM*). Con estas técnicas se determinó la morfología, mineralogía y la composición química del *Mag4*, además, de realizarse el ensayo de medida de pH y conductividad eléctrica en suspensiones acuosas cal/puzolana, con el fin de determinar el carácter puzolánico del material.

8.2.1. Fluorescencia de rayos X (*FRX*).

Mediante la técnica de fluorescencia de rayos X, se obtuvo la composición química en forma de óxidos del nuevo material *Mag4*. En la Tabla 8.4 se observa que los compuestos mayoritarios son SiO_2 (21,27 %) y CaO (32,97 %), y en menor cantidad se presentan Al_2O_3 (8,33 %) y Fe_2O_3 (5,35 %); la pérdida al fuego es de 28,01 %.

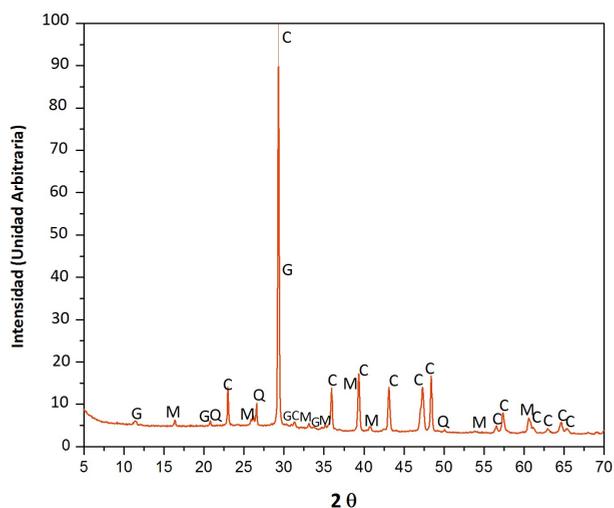
Tabla 8.4: Composición química del *Mag4* (% de peso).

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	TiO_2	P_2O_5	Cl^-	Otros	P.F. *
21,27	8,33	5,35	32,97	1,29	1,01	0,83	0,18	0,41	0,14	0,04	0,18	28,00

* Pérdida al fuego 950 °C.

8.2.2. Difracción de rayos X (DRX).

En Figura 8.4 se observa el difractograma de la muestra *Mag4* con una presencia mayoritaria de calcita ($CaCO_3$) (PDFcard 050586), debido a la carbonatación del cemento Portland de partida, con el que se ha realizado la mezcla. También se detectan, picos de los compuestos cristalinos presentes en la ceniza volante de partida mullita ($Al_6Si_2O_{13}$) (PDFcard 150776), cuarzo (SiO_2) (PDFcard 331161) y yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) (PDFcard 700982). No se han detectado óxidos de hierro que también están presentes en la ceniza utilizada ni otros tipos de carbo-silicatos o aluminatos.



G: Yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$); M: Mullita ($Al_6Si_2O_{13}$); Q: Cuarzo SiO_2 ; C: Calcita ($CaCO_3$)

Figura 8.4: Difractograma de rayos X de la muestra *Mag4*.

8.2.3. Análisis de distribución de partículas por difracción láser (ADL).

En la Figura 8.5 se observan las curvas de distribución de partículas de los materiales *CEM IV/A*, *CEM IV/A hidratado*, *Mag4 sin moler* y *Mag4 molido*, donde se observan los diferentes cambios de tamaño de acuerdo a los distintos procesos realizados. En la Tabla 8.5 se presentan los datos correspondientes al diámetro medio de partícula, y de los percentiles 10, 50 y 90.

Tabla 8.5: Resumen distribución granulométrica de los distintos materiales: *CEM IV/A*, *CEM IV/A hidratado*, *Mag4 sin moler* y *Mag4 molido*.

Tipo del material	d_{medio} (μm)	$d_{(0,1)}$ (μm)	$d_{(0,5)}$ (μm)	$d_{(0,9)}$ (μm)
CEM IV/A	16,56	2,63	12,61	36,70
CEM IV/A hidr	27,08	9,45	23,73	49,72
Mag4 s/moler	40,92	6,57	22,34	95,55
Mag4 molido	25,41	1,47	16,80	60,45

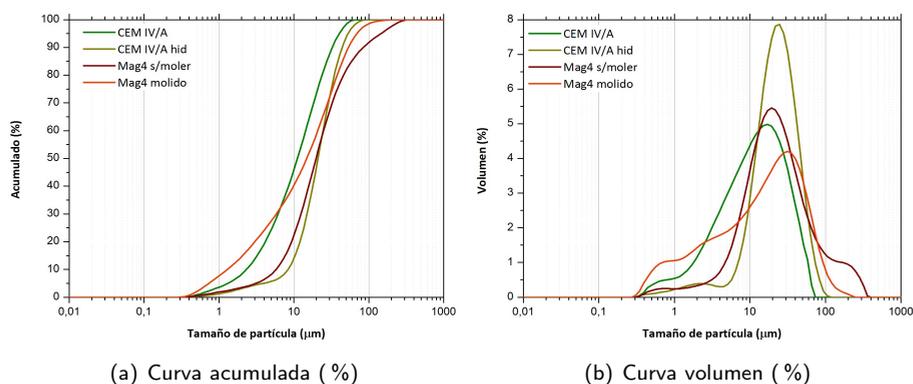


Figura 8.5: Curvas ADL de los materiales *CEM IV/A*, *CEM IV/A hidratado*, *Mag4 sin moler* y *Mag4 molido*.

8.2.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

A continuación se observan las microfografías correspondientes al material inicial *CEM IV/A* y del *CEM IV/A hidratado* a 90 d, obtenidas por medio por SEM. En la Figura 8.6 (a), (b) y (c) se puede apreciar la mezcla heterogénea compuesta por granos esféricos correspondientes a la FA y partículas de cemento anhidro.

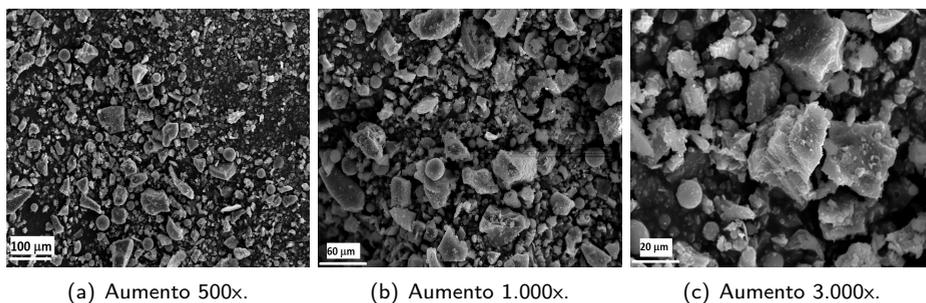


Figura 8.6: Micrografías de *CEM IV/A*.

En la Figura 8.7 se representan las micrografías del *CEM IV/A hidratado* a 90 d, se observa un material más heterogéneo con partículas esféricas de *FA* que se encuentran recubiertas por los productos de hidratación como podría ser gel *C-S-H* con estructura fibrosa, además se observan estructuras irregulares [79].

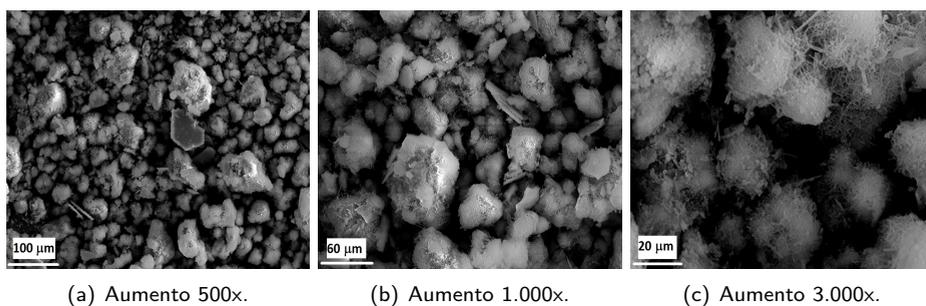


Figura 8.7: Micrografías de *CEM IV/A hidratado* 90 d.

En las Figuras 8.8 y 8.9, se muestran las micrografías del conglomerante Mag4 sin moler y molido respectivamente; se pueden observar las diferencias de tamaño de las partículas antes y después de moler el material *Mag4*, en la Figura 8.8 (b) a mayores aumentos sólo se aprecia productos derivados de la carbonatación del material como es la calcita [196], [258].

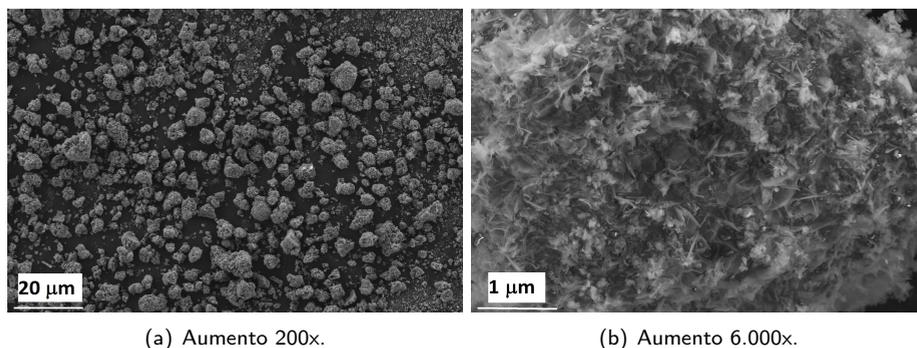


Figura 8.8: Micrografías de *Mag4* sin moler.

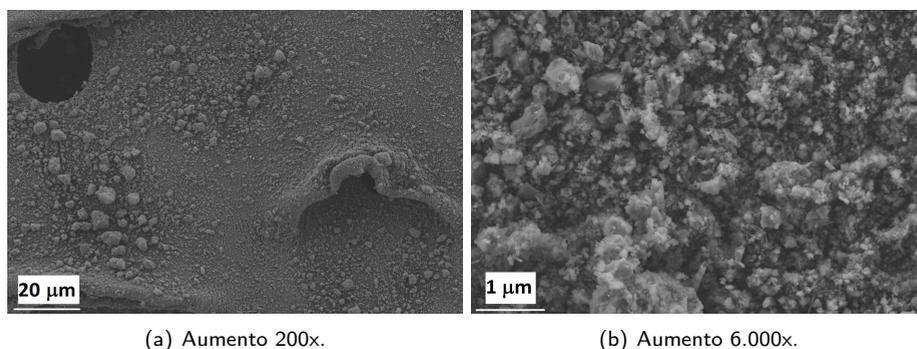


Figura 8.9: Micrografías de *Mag4* molido.

8.3. Medida de pH y conductividad eléctrica en suspensión acuosa cal/*Mag4*.

Para poder determinar si el material *Mag4* posee características puzolánicas, se realizó la medición del pH y la conductividad eléctrica, mediante el método explicado en la sección 5.3.1. Se trabajó con las proporciones de cal/*Mag4*: 0,5:9,5; 1:9; 1,5:8,5; 2:8; 2,5:7,5 y 3:7 y los tiempos de medición fueron 0, 4, 24 h y cada día hasta las 168 h; el ensayo se realizó para las temperaturas de 40 y 60 °C.

8.3.1. Temperatura de ensayo: 40 °C.

En la Figura 8.10 se observan los resultados obtenidos al medir el pH y la conductividad eléctrica para las suspensiones de cal/Mag4 durante 7 d a 40 °C. Se aprecia que para las suspensiones con menor cantidad de cal hasta la suspensión 1,5:8,5, se necesitan sólo 24 h para que se consuma de forma importante el hidróxido cálcico, la suspensión 2,0:8,0 también es capaz de consumir la cal durante el desarrollo de la experiencia.

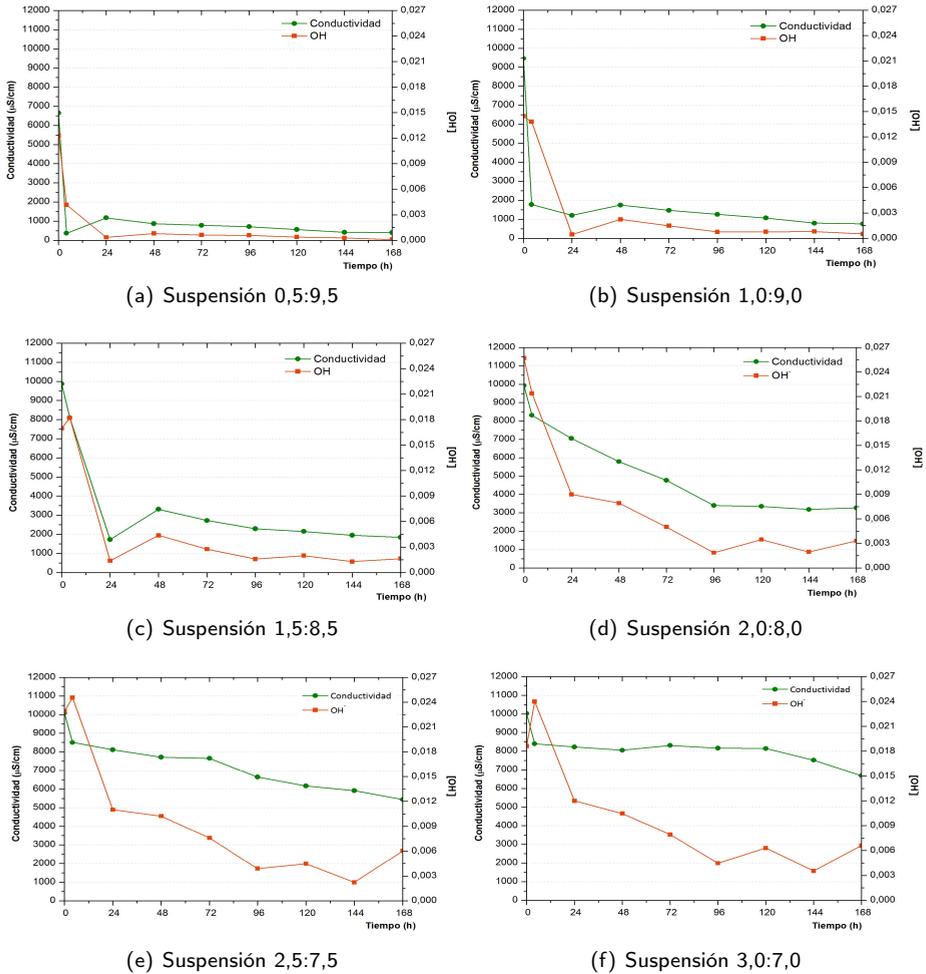


Figura 8.10: Medidas de conductividad eléctrica y pH para Mag4 a 40 °C.

En la suspensión 2,5:7,5 la pérdida de conductividad eléctrica posee una pendiente constante, por lo que el hidróxido cálcico, se disuelve paulatinamente a medida que se consume, para la suspensión 3,0:7,0 se observa desde el inicio del ensayo que la conductividad eléctrica se mantiene constante, esto por la presencia de $Ca(OH)_2$ sin disolver y que mantiene la concentración de los iones de Ca^{+2} y OH^- . Estos resultados se verificaron con la determinación de la pérdida de la conductividad eléctrica (L_c), graficada en la Figura 8.11, donde se observan las curvas de todas las suspensiones en función del tiempo, para este caso todas las suspensiones las pérdidas son superiores al 30 %, por lo que existiría actividad puzolánica [17].

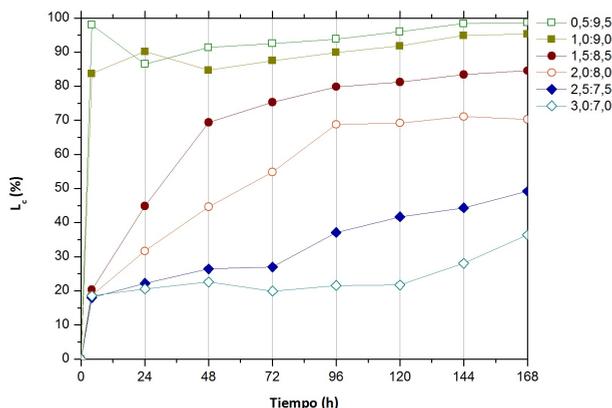


Figura 8.11: Pérdida de conductividad eléctrica para Mag4 a 40 °C.

Para completar estos resultados en el sistema $cal/Mag4$, se determinó la concentración de iones Ca^{+2} , por medio de la valoración química con $EDTA$ 0,005M. En la Tabla 8.6 se presentan los resultados obtenidos de las concentraciones de iones Ca^{+2} .

Tabla 8.6: Valores de concentración de iones Ca^{+2} para las distintas suspensiones $cal/Mag4$, obtenidos a 40 °C.

$cal/Mag4$	0,5:9,5	1,0:9,0	1,5:8,5	2,0:8,0	2,5:7,5	3,0:7,0
$[Ca^{+2}]$ (mmol/l)	0,50	1,03	1,95	4,10	7,73	12,95

En la Figura 8.12 se puede observar que tanto Mag3 como Mag4 presentan las menores concentraciones de Ca^{+2} para cada una de las suspensiones, lo cual está de acuerdo con una mayor reactividad desde el punto de vista puzolánico. Estos materiales carbotatados poseen mayores cantidades de sílice y alúmina amorfas procedentes de la carbonatación de los hidratos cementantes.

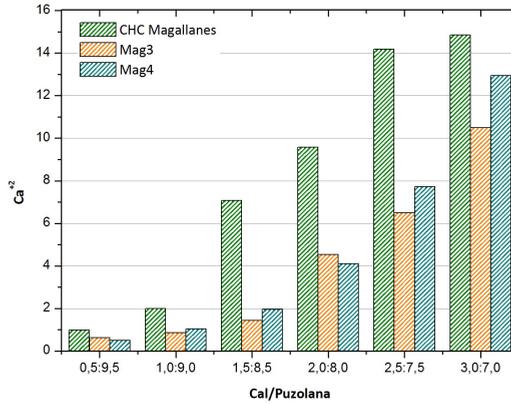


Figura 8.12: Comparación concentración Ca^{+2} para las suspensiones de cal/puzolana, obtenidas a 40 °C.

8.3.2. Temperatura de ensayo: 60 °C.

Este ensayo de pH y conductividad eléctrica se replicó bajo idénticas características que el anterior, pero a la temperatura de 60 °C. En la Figura 8.13 se observa la pérdida de conductividad eléctrica de todas las suspensiones, donde a excepción de la suspensión 3,0:7,0, todas las suspensiones presentan una pérdida de conductividad elevada (entre el 50 y el 95 %).

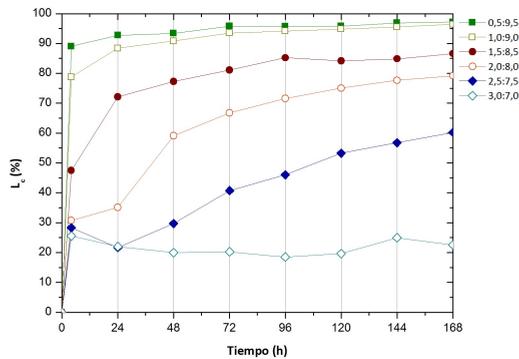


Figura 8.13: Pérdida de conductividad eléctrica para Mag4 a 60 °C.

Para comprobar estos resultados, se analizó la concentración de iones $[Ca^{+2}]$ para todas las suspensiones mediante valoración de la disolución resultante con EDTA

0,005M. En la Tabla 8.7 se presentan los valores de los iones $[Ca^{+2}]$ obtenidos al terminar el ensayo a los 7 d.

Tabla 8.7: Valores de concentración de iones Ca^{+2} para las distintas suspensiones $cal/Mag4$, obtenidos a 60 °C.

$cal/Mag4$	0,5:9,5	1,0:9,0	1,5:8,5	2,0:8,0	2,5:7,5	3,0:7,0
$[Ca^{+2}]$ (mmol/l)	0,95	1,28	1,60	2,20	4,35	9,45

Como se ha comentado en el caso anterior, las concentraciones de iones calcio son todas muy bajas, a excepción de la mezcla 3,0:7,0. Este comportamiento se podría atribuir por una parte, a los geles de sílice y de alúmina presentes, y por otra parte a la presencia en el material de partículas de FA sin reaccionar y que modifican el carácter puzolánico del material.

En la Figura 8.14 se observan las curvas DTGs obtenidas de la parte sólida de todas las suspensiones de $cal/Mag4$, para el ensayo a la temperatura de 60 °C. En dichas curvas se detecta una pequeña pérdida de masa en el intervalo de temperatura entre 400 - 550 °C, correspondiente a las proporciones 2,0:8,0, 2,5:7,5 y 3,0:7,0, siendo en esta última, la que se puede observar de manera más clara, esta pérdida de masa se podría atribuirse a la formación de hydrogarnet [259].

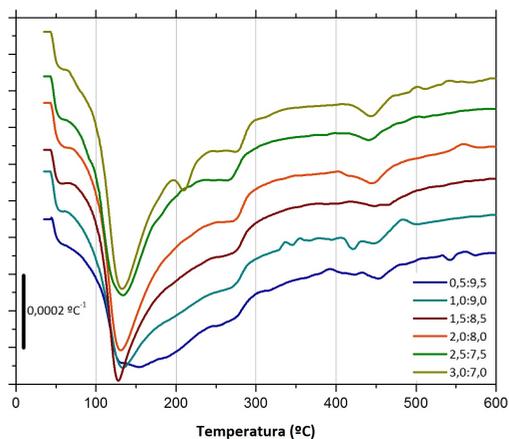


Figura 8.14: Curvas DTGs para la parte sólida de las suspensiones 0,5:9,5; 1:9; 1,5:8,5; 2:8; 2,5:7,5 y 3:7, obtenidas en el ensayo a 60 °C.

8.4. Pastas de Mag4 activadas alcalinamente.

En esta sección se muestra el comportamiento geopolimérico del material *Mag4*. Para ello, se prepararon pastas activadas alcalinamente con hidróxido de sodio ($NaOH$) con una molalidad de 7 - 9 *m* y silicato de sodio (Na_2SiO_3) al 75%; con una relación a/b de 0,45 y 0,50. En la Tabla 8.8 se puede ver el resumen de las distintas dosificaciones empleadas.

Tabla 8.8: Resumen de las mezclas de activación alcalina utilizadas para pastas y morteros de *Mag4*.

Descriptor	$[Na^+]$ (mol/kg)	H_2O/Na_2O	SiO_2/Na_2O	(% respecto al conglomerante)		
				Na_2O	SiO_2	H_2O
7/75/0,45	7	15,87	1,56	9,77	14,77	45
7/75/0,50	7	15,57	1,56	10,85	16,41	50
9/75/0,45	9	12,35	1,22	12,56	14,77	45
9/75/0,50	9	12,35	1,22	13,95	16,41	50

8.4.1. Análisis termogravimétrico (TGA).

Mediante el análisis termogravimétrico de las pastas podemos observar la pérdida de masa de los productos que se forman en la reacción. En la Figura 8.15 se muestran las curvas *TGA/DTG* de las pastas *Mag4* con relación a/b de 0,45, cuyas relaciones Si_2O/Na_2O son 1,56 y 1,22, las cuales se curaron en baño térmico a 65 °C por 7 d.

En ambas pastas se observan claramente dos intervalos de temperatura de pérdida de masa, el primero está comprendido entre los 35 - 400 °C, con un pico en la curva *DTG* centrado alrededor de 180 °C, el cual corresponde a la pérdida de masa de los productos resultado de la activación alcalina, con geles tipo *C-A-S-H* y *N-A-S-H* y el segundo rango de temperatura va desde los 400 - 850 °C, donde encontramos en la curva *DTG* dos picos; el primero de ellos alrededor de los 600 °C, probablemente debido a productos tipo carboaluminatos y silicocarbonatos cálcicos, formados durante la reacción de geopolimerización; además hay un segundo pico, centrado a 800 °C, asociado a la presencia de carbonatos cálcicos. En la Tabla 8.9 se presenta el resumen de las pérdidas de masa de las pastas *Mag4* a 3 y 7 d.

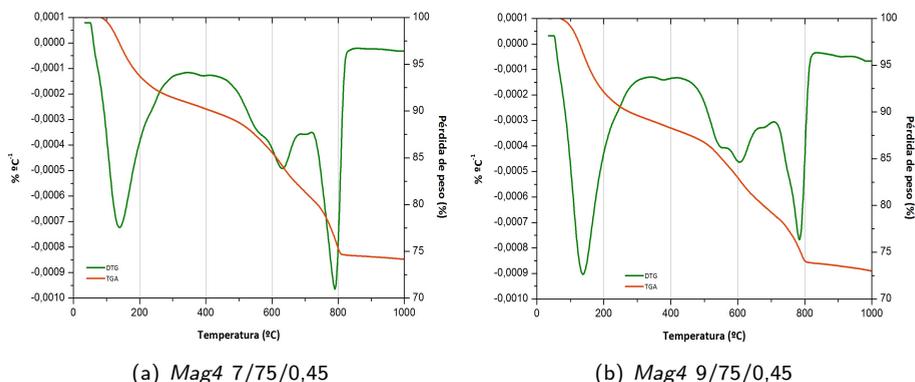


Figura 8.15: Curvas *TGAs/DTGs* de las pastas *Mag4* (a) 7/75/0,45 y (b) 9/75/0,45, curadas en baño térmico a 65 °C a 7 d.

Tabla 8.9: Resumen datos termogravimétricos para las pastas de *Mag4*.

Relación	Edad (d)	Pérdida de masa (%)		
		Pérdida total	35 - 350 °C	400 - 850 °C
7/75/0,45	3	26,90	7,95	15,19
	7	26,84	10,71	15,17
9/75/0,45	3	27,79	12,67	14,08
	7	26,82	11,83	13,84

En la Figura 8.16 podemos observar la comparación de las curvas *DTG* de las pastas de *CHC Magallanes* y *Mag4*, con una dosificación 9/75/0,45, curadas en baño térmico a 7 d; en este caso, la presencia de *FA* modifica la forma de las curvas respecto a las pastas activadas alcalinamente del material *CHC Magallanes*. En éste ultimo, se podía observar un mayor contenido en carbonatos y los picos de la curva *DTG*, se encontraban desplazados hacia intervalos de temperatura mas bajos.

En la Figura 8.17 se observan las curvas *DTGs* del material de partida y su evolución cuando fue activado alcalinamente. En este caso, el material *Mag4* reacciona ante la solución alcalina 9/75/0,45, y en el rango de temperatura 35 - 350 °C se detecta que la pérdida de masa del material *Mag4* con la activación alcalina sube de 6,28% que tenía el material de partida *Mag4* al 11,83%; esto se debe a la pérdida de masa del agua libre y a la pérdida de agua de los geles *C-S-H* y *A-C-H* [34], [260]. A partir de los 400 °C existe una pérdida progresiva de masa hasta llegar a los 850 °C de 13,84%, lo que equivale a 31,45% de $CaCO_3$ por lo que se produce una mayor cantidad de carbo-silicatos y carboaluminatos que el material de partida; además se observa el desplazamiento de la temperatura del pico mas intenso hacia valores menores desde 830 °C a 745 °C.

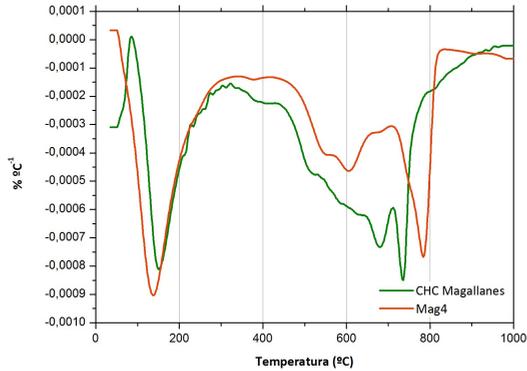


Figura 8.16: Comparación curvas *DTG* de las pastas *CHC Magallanes* y *Mag4*, dosificación 9/75/0,45, curada a 7 d.

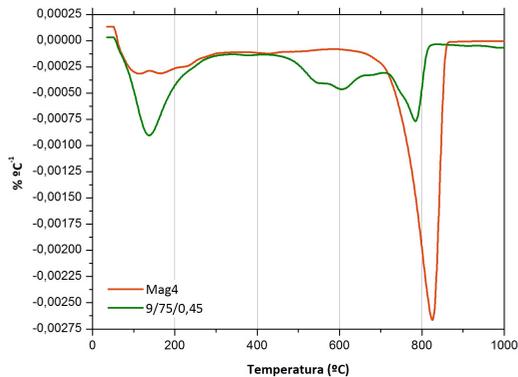


Figura 8.17: Comparación curvas *DTG* entre el material de partida *Mag4* y pasta 9/75/0,45 curada a 7 d a 65 °C.

8.4.2. Avance del proceso de geopolimerización.

Para comprobar el avance geopolimérico de las pastas de *Mag4*, se procedió a medir el pH y conductividad eléctrica a distintas edades 0, 3, 6, 24, 48, 72 y 192 h; las pastas se curaron en baño térmico a 65 °C y *HR* superior a 95 %, y la suspensión acuosa se preparó con un 1 g de pasta geopolimérica molida y 10 mL de agua desionizada, a continuación la mezcla se agitó por 10 min y se realizaron las medidas. En la Tabla 8.10 se muestran los valores de pH y conductividad eléctrica obtenidos.

Tabla 8.10: Valores de *pH* y *conductividad eléctrica* para las pastas *Mag4* activadas alcalinamente.

Dosificación	7/75/0,45		7/75/0,50		9/75/0,45		9/75/0,50	
Tiempo (h)	pH	Cond. ($\mu\text{S/cm}$)						
0	12,38	12.480	12,40	13.100	12,67	19.260	12,74	21.300
3	12,13	8.960	12,17	9.890	12,43	13.240	12,50	14.680
6	12,13	8.430	12,17	9.160	12,39	12.220	12,50	14.060
24	12,15	7.320	12,22	7.920	12,44	10.480	12,50	13.830
48	12,12	7.240	12,21	7.750	12,41	10.420	12,47	12.430
72	12,09	7.440	12,19	7.425	12,37	10.360	12,43	11.030
192	12,00	7.640	12,03	7.100	12,23	10.420	12,33	10.770

En los cuatro casos el *pH* disminuyó hasta las 192 h, debido a que el medio alcalino ataca fácilmente a la adición mineral. Al medir la *conductividad eléctrica* también se observa la *disminución importante* en las 3 h, para luego seguir *disminuyendo más paulatinamente*; esta *pérdida* se relaciona con la combinación química de Na^+ , grupos OH^- y aniones de silicato en la matriz geopolimérica [34], para formar productos insolubles. En la Figura 8.18 se observa la evolución de las pastas geopoliméricas de *Mag4* a partir de los valores relativos de concentración de OH^- y de *conductividad*.

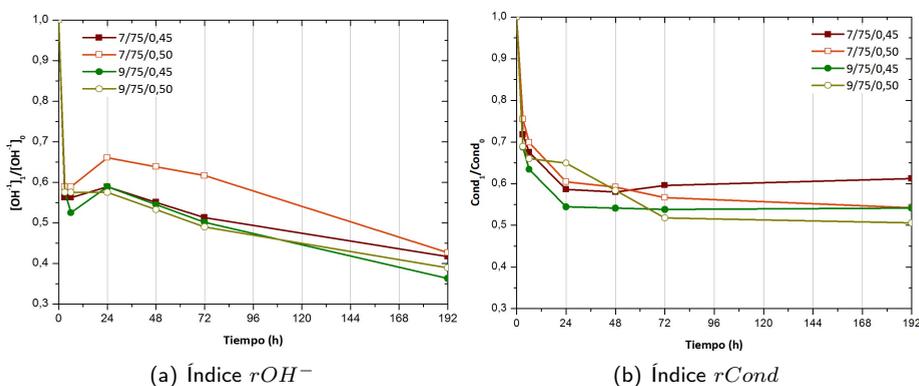
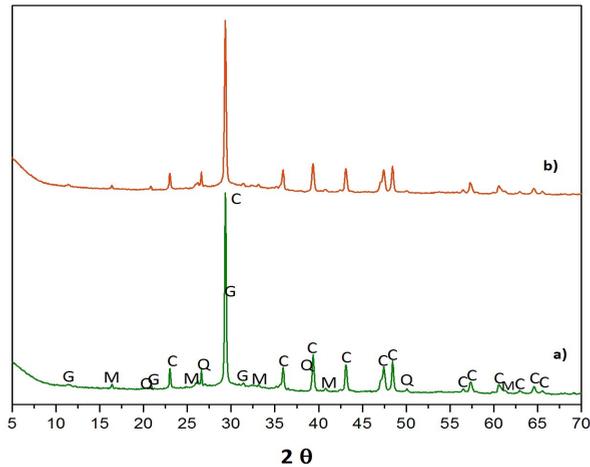


Figura 8.18: Avance del proceso geopolimérico de las pastas de *Mag4*.

8.4.3. Difracción de rayos X (DRX).

Como se observa en la Figura 8.19 no se presentan diferencias con los picos observados en el producto de partida *Mag4*. Se observa la desviación de la línea base, por lo que probablemente estén presentes compuestos amorfos tipo $C-A-S-H$ o $N-A-S-H$, pero la gran cristalinidad de los productos de partida, impiden ver claramente este efecto o la formación de nuevos compuestos de activación tipo zeolitas [29], [261].



G: Yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$); M: Mullita ($Al_6Si_2O_{13}$); Q: Cuarzo SiO_2 ; C: Calcita ($CaCO_3$)

Figura 8.19: Difractogramas de pastas de *Mag4* activadas alcalinamente curadas 7 d 65 °C, con la dosificación a) 7/75/0,45 y b) 9/75/0,45.

8.4.4. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM).

En la Figura 8.20 se observa las pastas con las siguientes dosificaciones: (a) 7/75/0,45, (b) 7/75/0,50, (c) 9/75/0,45 y (d) 9/75/0,50 curadas en baño térmico a 65 °C por 7 d. En todas se presenta una estructura compacta, aunque evolucionen de forma diferente, con pequeñas de productos de reacción geopolimérica que podrían ser gel del tipo $N - A - S - H$.

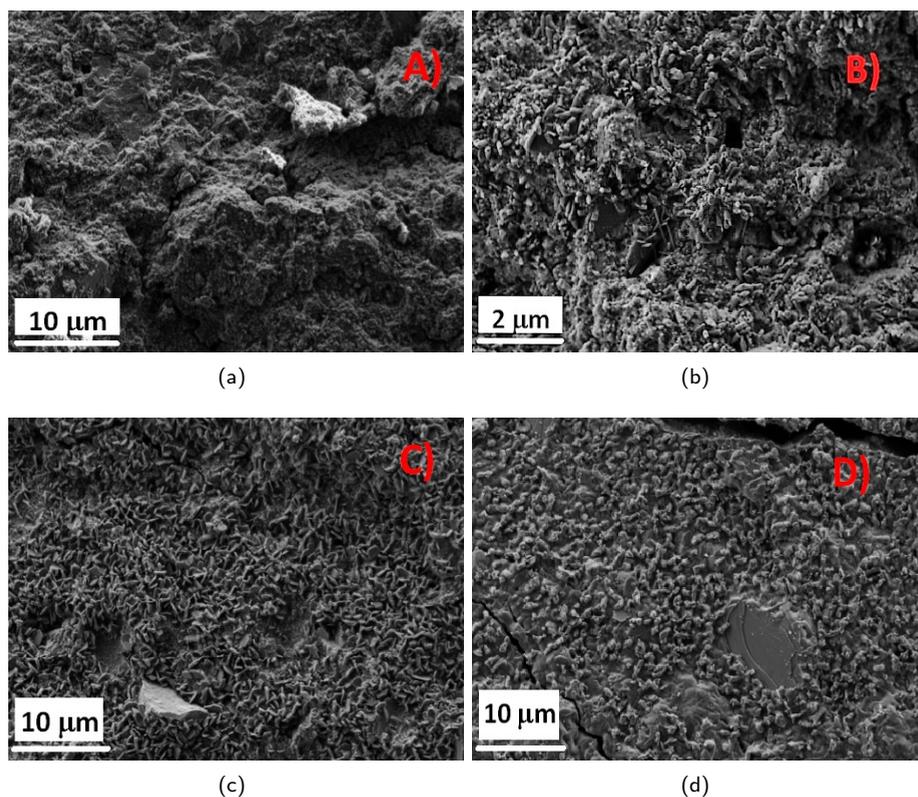


Figura 8.20: Micrografías para las pastas *Mag4* con un aumento de 1.000x, a) 7/75/0,45, b) 7/75/0,50, c) 9/75/0,45 y d) 9/75/0,50, curadas en baño térmico a 65 °C a 7 d.

A continuación, en la Figura 8.21 (a) se observa las micrografías de la pasta *Mag4*, con una dosificación 7/75/0,45, la cual presenta una estructura heterogénea, con partículas de morfología variada. En el punto E1 podemos observar una composición rica en *Si* y *Ca* (gráfica 8.21 (c)), lo cual sugiere la presencia de geles de $C - S - H$. En el punto E2 (gráfica EDS en 8.21 (d)), podemos advertir la mayor proporción de *Na*

frente a *Ca*, lo que sugiere la presencia de geles del tipo $N - A - S - H$. El punto E3 (gráfico EDS en 8.21 (e)) es similar al anterior, con una menor proporción de *Al* frente a *Si*. En la Figura 8.21 (b) se observa una partícula esférica de *FA*, la cual no ha reaccionado completamente.

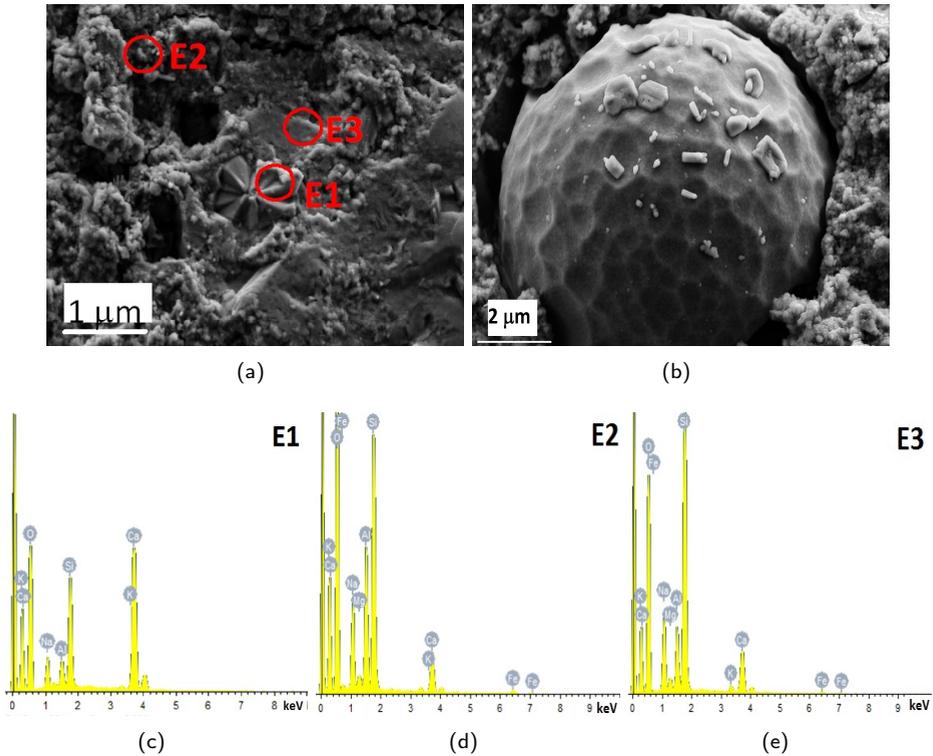


Figura 8.21: Micrografías FESEM/EDS de la pasta *Mag4-7/75/0,45*: (a) Micrografía 3.000x, (b) Micrografía 4.000x y los espectros EDS en las gráficas (c), (d) y (e).

En la Figura 8.22 (a) y (b) se observa la pasta *Mag4* cuya dosificación corresponde a 7/75/0,50 curada en baño térmico a 65 °C durante 7 d, la cual presenta una estructura heterogénea compuesta mayoritariamente por formas tubulares: al ampliar la imagen a 8.000x se ven estas estructuras con mayor claridad. Al aumentar la cantidad de sodio de 7 a 9 *m*, la estructura de las pastas cambia en su totalidad observándose formaciones cristalinas: la imagen al ser aumentada a 8.000x se muestra claramente que la estructura es de tipo placas laminares (ver Figura 8.22 (c) y (d)); en ambos casos las estructuras cristalinas se encuentran embebidas en geles con Na/Ca y Si/Al .

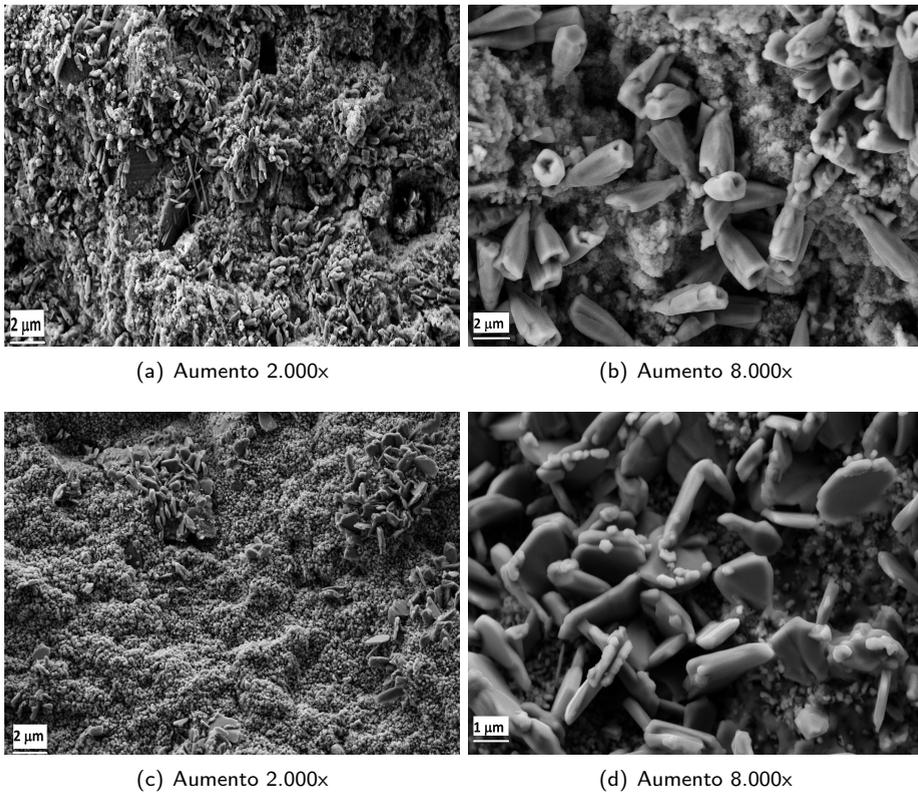


Figura 8.22: Micrografías FESEM de las pasta *Mag4*: (a), (b) Dosificación 7/75/0,50 y (c), (d) Dosificación 9/75/0,45.

En la Figura 8.23 se observan las pastas con una dosificación 9/75, en la Figura 8.23 (a) relación a/b 0,45 y en (b) relación a/b 0,50; en ambos casos se presenta partículas cristalinas con una estructura del tipo dendrítica, con un alto contenido de *Fe* que proviene de la ceniza volante. En la Figura 8.23 (a) se observan estructura tipo aguja que podría estar asociada a presencia de mullita [7].

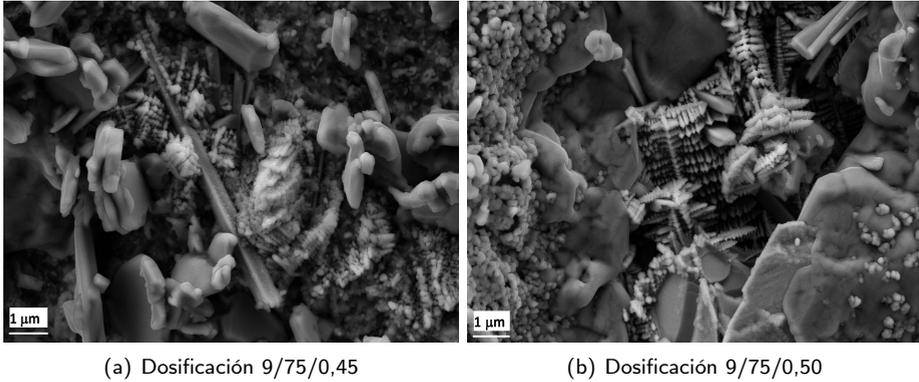


Figura 8.23: Micrografías FESEM de las pastas Mag4: (a) 9/75/0,45 y (b) 9/75/0,50.

8.4.5. Fabricación de morteros. Medidas de resistencia mecánica.

La fabricación de morteros de *Mag4* tiene el propósito de determinar el comportamiento mecánico del material activado alcalinamente. Para ello se fabricaron morteros y se ensayaron mecánicamente a compresión. Este ensayo se realizó de acuerdo a lo establecido en la sección 4.2.14 y los morteros se curaron bajo dos condiciones: baño térmico a 65 °C y HR a 95 % por 3 y 7 d y cámara húmeda a 20 °C y HR 100 % por 28 d. Además para la dosificación 9/75/0,45 se ensayó a 90 d para verificar el comportamiento del material a una edad mayor.

Los morteros *Mag4* están compuestos por 450 g de conglomerante y 1.350 g de áridos; la solución estaba compuesta por hidróxido de sodio con una molalidad de 7 y 9 *m*, silicato sódico al 75 % y relación a/b = 0,45 - 0,50. A continuación en la Tabla 8.11 se muestran los valores a resistencia compresión de los morteros de *Mag4* curados en baño térmico a 65 °C por 3 y 7 d.

Tabla 8.11: Resistencia a compresión para los morteros *Mag4* curados en baño térmico a 65 °C.

Dosificación	R_c (MPa)					
	3 d			7 d		
7/75/0,45	12,52	±	1,42	12,10	±	0,54
7/75/0,50	12,58	±	0,52	16,68	±	1,98
9/75/0,45	17,32	±	1,46	15,17	±	0,55
9/75/0,50	17,81	±	1,16	20,11	±	1,16

En la Figura 8.24 se puede observar la evolución de la resistencia compresión de los morteros *Mag4* para las distintas dosificaciones: los morteros con mejor comportamiento son aquellos en los que la relación a/b es mayor, tanto para la dosificación 7/75 como para 9/75, llegando a una resistencia compresión de $16,68 \pm 1,98$ y $20,11 \pm 1,16$ respectivamente.

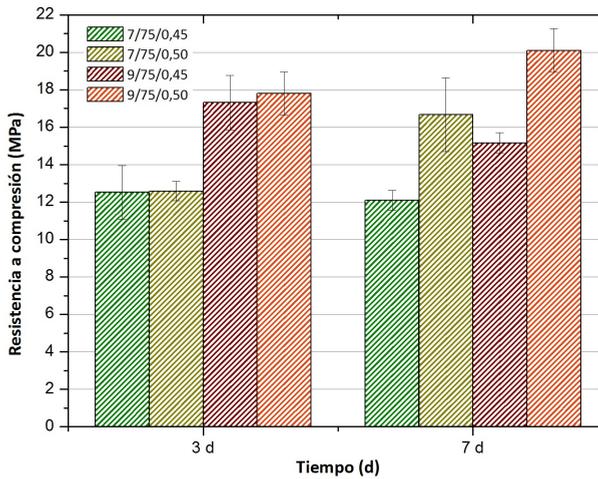


Figura 8.24: Resistencia a compresión para morteros *Mag4* curados en baño térmico a 65 °C.

En la Tabla 8.12 se muestran los resultados a resistencia a compresión para los morteros *Mag4*, con distintas dosificaciones y curados en cámara húmeda a 20 °C y *HR* 100 %; en la Figura 8.25 se observa que los resultados a 28 d son muy similares llegando solo a 11 MPa aproximadamente; excepcionalmente el mortero con dosificación 9/75/0,45 alcanza una resisten de 17,80 MPa y con el tiempo (90 d) presenta una leve tendencia al alza.

Tabla 8.12: Resistencia a compresión para los morteros *Mag4* curados en cámara húmeda.

Dosificación	R_c (MPa)			
	28 d		90 d	
7/75/0,45	10,98	± 0,56		
7/75/0,50	11,02	± 0,62		
9/75/0,45	17,72	± 0,23	19,46	± 0,74
9/75/0,50	11,23	± 0,48		

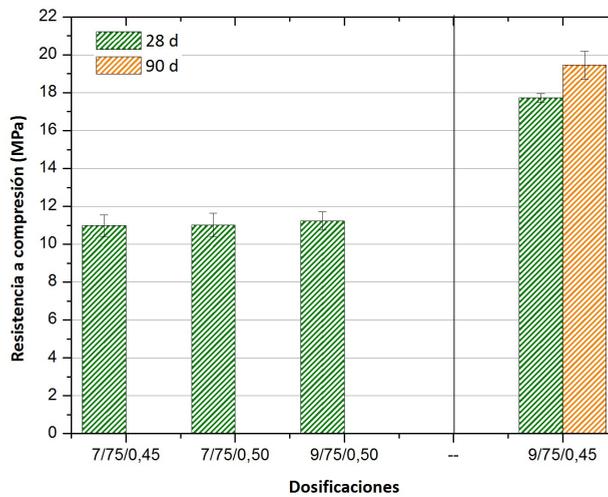


Figura 8.25: Resistencia a compresión para morteros *Mag4* curados en cámara húmeda.

8.5. Conclusiones

- Como se sabe el *RCD* es un material heterogéneo, se asume que está formado por residuos de hormigón compuesto por cemento tipo *CEM IV/A*, por lo que se procedió a realizar la hidratación y posterior carbonatación con el ingreso de CO_2 con el fin de obtener un material rico en sílice y alúmina amorfas, al transformar los geles cementantes en carbonato de calcio. Al analizar el ensayo por *FRX* se detectó que el material *Mag4* está compuesto mayoritariamente por CaO (32,07 %) y SiO_2 (21,27 %) y en menor cantidad Al_2O_3 y Fe_2O_3 , el diámetro medio de partícula determinado por *ADL* fue de 25,41 μm . Este material tiene propiedades puzolánicas, lo cual se confirmó por medidas de conductividad y

pH. La activación alcalina de *Mag4* se llevó a cabo con éxito, usando diferentes disoluciones activadoras con hidróxido y silicato sódicos. Con respecto a los resultados derivados del ensayo de resistencia a compresión, para el mortero al ser curado en baño térmico a 65 °C la resistencia llegó a 20 *MPa* a 7 d y cuando se curó en cámara húmeda a 20 °C la resistencia a compresión estuvo cercana a 18 *MPa* a 28 d.

Capítulo 9

Obtención y caracterización de *CAC Atacama*.

9.1. Obtención del material de partida.

Este capítulo tiene por objetivo estudiar la posibilidad de utilizar un residuo de cemento de aluminato de calcio hidratado (*CAC*) como precursor en conglomerantes de activación alcalina. Para ello, se simuló dicho residuo carbonatando un cemento de aluminato de calcio hidratado en condiciones controladas, se determinaron sus características físico-químicas y se trabajó como precursor en procesos de activación alcalina, estudiando las propiedades físico-químicas de las pastas activadas y su comportamiento mecánico.

9.1.1. Carbonatación en húmedo.

Como es sabido, el *CAC* se fabrica a diferencia del cemento Portland con bauxitas y calizas y sus fases anhidras más importantes son los aluminatos cálcicos. En función de que las bauxitas tengan mayor contenido de aluminio y menor contenido de hierro, los *CAC* son más blancos y tienen distinto comportamiento [215].

El *CAC* es un material reconocido en el campo de la construcción para aplicaciones específicas que requieren de endurecimiento rápido, resistencia temprana, resistencia a los ataques químicos, particularmente del ataque de ácidos y resistencia al impacto y a la abrasión [212], [262]. Estas propiedades son el resultado de rápidas reacciones

exotérmicas que se producen inmediatamente después de la fabricación del mortero u hormigón.

Sus usos son muy diversos, como la fabricación de hormigón refractario, también se utiliza con la combinación de otros conglomerantes minerales (por ejemplo: cemento Portland, sulfato cálcico, cal) y las mezclas se utilizan en morteros especiales para ser utilizados para reparaciones, nivelación de pavimentos, adhesivos para cerámicos y grouting nivelantes [262].

El CAC es un conglomerante hidráulico que resulta de la molienda, después de la cocción hasta la fusión, de una mezcla compuesta principalmente de alúmina, cal, óxidos de hierro y sílice.

La hidratación del CAC difiere radicalmente del OPC, ya que sus fases anhidras son también distintas. En la Tabla 9.1 se muestran las fases anhidras más comunes que contienen un cemento de aluminato de calcio (CAC) [215].

Tabla 9.1: Fases anhidras del CAC.

Mineral	Fórmula	Cantidad típica (%)
Aluminato monocálcico	$CaO \cdot Al_2O_3$	46
Heptaaluminato dodecacálcico	$12CaO \cdot 7Al_2O_3$	10
Belita	$2CaO \cdot SiO_2$	7
Gehlenita	$Ca_2Al[AlSiO_7]$	5
Aluminoferrito cálcico	$2CaO \cdot (AlFe)_2O_3$	25
Wüstita	FeO	7

La reacción del aluminato monocálcico (CA) con agua está influenciada por la temperatura y la naturaleza de los productos de hidratación dependen de manera muy importante del tiempo - temperatura, ya que se forman en función de estos parámetros: hidratos metaestables y estables [212].

El CAC es un material en principio muy adecuado para elaborar hormigones de rápido endurecimiento, ya que su desarrollo de resistencias es muy rápido. Los procesos de hidratación del cemento de aluminato de calcio han sido ampliamente estudiados por distintos autores [215], [263]. Inicialmente, en la hidratación normal del cemento de aluminato de calcio con agua a temperatura ambiente se forman los aluminatos cálcicos hidratados hexagonales CAH_{10} y C_2AH_8 (la proporción de uno u otro está condicionada principalmente por la temperatura de hidratación). Dichos aluminatos hexagonales son metaestables, evolucionando con el tiempo al aluminato cúbico (C_3AH_6), y formando en esa reacción hidróxido de aluminio AH_3 y agua. El C_3AH_6 es el único aluminato cálcico hidratado estable a temperatura ambiente. Con la conversión $CAH_{10} \rightarrow C_3AH_6$ se produce una caída de las resistencias mecánicas, debido, entre otras razones, a que el aluminato cúbico es más denso que los aluminatos hexagonales, lo que provoca un aumento de la porosidad del material [264].

La composición química en óxidos del cemento de aluminato de calcio utilizado en este trabajo puede verse en la Tabla 9.2:

Tabla 9.2: Composición química del CAC (% de peso).

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Ti_2O	Na_2O	Otros	P.F. *
4,90	37,10	15,60	35,4	1,30	0,7	2,40	0,6	0,30	1,84

* Pérdida al fuego.

En este caso el CAC fue hidratado en las mismas condiciones que los materiales anteriores, 7 kg de CAC se mezclaron con 55 l de agua potable en la amasadora por 24 h; a continuación se mantuvo hidratando por 30 d, con el objetivo de obtener los productos de hidratación del CAC, a partir de ahora se denominará *CAC hidratado*.

Se realizó el análisis termogravimétrico del *CAC hidratado*; este análisis se llevó a cabo en el equipo modelo TGA 850 Mettler-Toledo, antes de realizar el ensayo la muestra se secó en estufa a 60 °C por 30 min, se utilizó un crisol de alúmina cubierto con una tapa perforada, la temperatura de trabajo va de 35 - 1.000 °C, con una velocidad de calentamiento de 20 (°C/min) en una atmósfera de aire seco.

En la Figura 9.1 se observa la curva *TGA/DTG* del *CAC hidratado*, la cual presenta una pérdida de masa entre el rango de temperatura entre 200 - 400 °C con una pérdida de un 21,93%, y cuya curva *DTG* presenta un doble pico en 283 y 338 °C, rango de temperaturas donde se solapan la deshidratación del hidróxido de aluminio y la deshidratación del C_3AH_6 [265]. En la Tabla 9.3 se presenta el resumen de pérdida de masa del *CAC hidratado*. También se detecta en la curva *DTG* un pequeño pico a temperaturas mas bajas, correspondiente a la pérdida de peso que correspondería a los compuestos hidratados tipo CAH_{10} y C_2AH_8 . Parece que en el tiempo de curado se ha producido la transformación de las formas metaestables a la forma cubica estable, ya que prácticamente no se observan picos en el intervalo de temperaturas entre 100 - 200 °C.

Una vez que el material se hidrató aproximadamente 30 d, se procedió a secar a temperatura ambiente y a continuación se muele y se pasa por el tamiz 1,25 mm, obteniendo el material para carbonatar.

El procedimiento de carbonatación para el *CAC hidratado* se realizó en caliente, como se aprecia en la Figura 9.2 donde se acondicionó un baño maría con una temperatura inicial (t_0) de 58,0 °C y el rango de temperatura hasta el final de la experiencia fue entre 49,2 y 68,0 °C. A continuación se introduce el matraz y se coloca dentro el agua caliente con una temperatura sobre los 60 °C y luego 180 g de *CAC hidratado*, en una proporción de 7,2% del sólido con respecto al agua, mientras y con un imán se agita la mezcla. Luego el sistema se cierra y se ingresa CO_2 a través de un frasco lavador al sistema, para verificar el paso del gas. Este procedimiento se realizó en 8 h aproximadamente. Después el material se dejó decantar por 24 h, se secó en estufa a

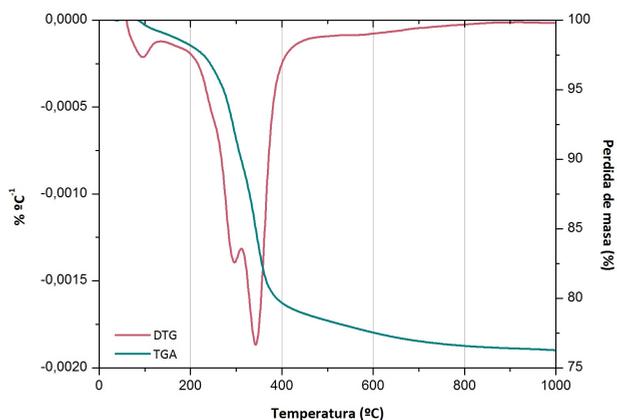


Figura 9.1: Curvas TGA/DTG CAC hidratado 30 d.

100 ± 5 °C durante 24 h; por último se molió en el molino 150 g de material por 10 min y se obtuvo el CAC hidratado y carbonatado, a partir de ahora llamaremos CAC *Atacama*, con un diámetro medio de $27,85 \mu\text{m}$, listo para ser utilizado como precursor en conglomerantes activados alcalinamente.

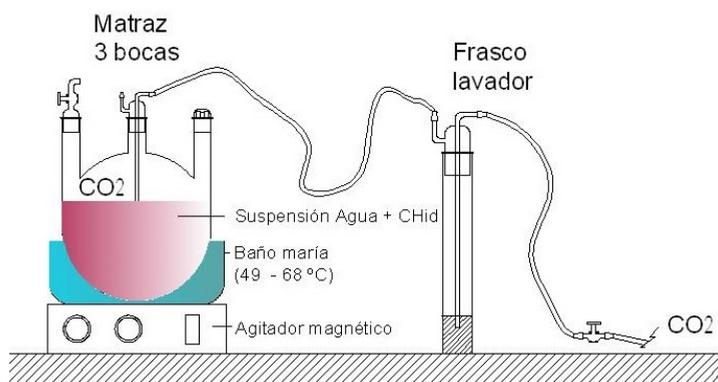
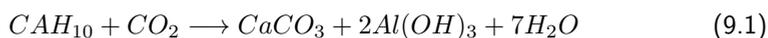
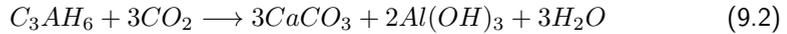


Figura 9.2: Proceso de carbonatación de CAC *Atacama*.

El proceso de carbonatación del CAC presenta las siguientes reacciones de los aluminatos de calcio hidratados, hexagonales y cúbicos y se presentan en las ecuaciones 9.1 y 9.2 [215]:





Durante la carbonatación CAH_{10} y del C_3AH_6 reaccionan y forman carbonato cálcico e hidróxido de aluminio [266]; además ambas reacciones presentan pérdida de agua. La presencia del $CaCO_3$ según su grado de estabilidad presenta distintos tipos de cristalización como son la vaterita, el aragonito y la calcita; la presencia de una u otra depende del grado de carbonatación. Además, es esperable que se formen otros tipos de compuestos como carboaluminatos.

A continuación se procedió a realizar el análisis termogravimétrico del nuevo conglomerante *CAC Atacama*. En la Figura 9.3 se observan las curvas *TGA/DTG*. El *CAC Atacama* tiene una pérdida de masa total de 32,64 % medidos desde los 35 - 1.000 °C; la pérdida de masa por debajo de los 150 °C correspondería o bien a la deshidratación de la fase hexagonal del CAH_{10} a la que no se ha descompuesto; pero más probablemente en el pico de temperatura de 90 °C la pérdida de masa sea por la presencia de pequeñas cantidades de *C-S-H* y también al agua de los geles formados de sílice y alúmina. En la curva *DTG* en el intervalo de 200 - 300 °C, se observa un único pico centrado alrededor de 280 °C, debido a la descomposición del hidróxido de aluminio presente. No se observa ningún otro pico en este intervalo, lo que corrobora que se ha producido la carbonatación del C_3AH_6 presente en la muestra hidratada, según la reacción 9.2. Dicha pérdida del 12,40 % correspondería en base hidratada a un 53,73 % de hidróxido de aluminio. Esta pérdida de masa en este intervalo es menor que la producida en el *CAC hidratado*, lo cual es lógico, ya que en esta última muestra, la pérdida de masa engloba la deshidratación del AH_3 y C_3AH_6 , cuyas pérdidas de masa en la curva *TGA* se encontraban solapadas.

Por otra parte en el intervalo de temperaturas 700 - 900 °C se descompone el carbonato cálcico, cuya pérdida es del 14,53 % con un pico de temperatura representado en la curva *DTG* centrado en los 801 °C. Dicha pérdida correspondería en base hidratada a un 32,82 % de carbonato cálcico. En la Tabla 9.3 se resumen los valores de las pérdida de masa del *CAC hidratado* y *CAC Atacama*.

Tabla 9.3: Resumen datos termogravimétricos para *CAC hidratado* y *CAC Atacama*.

Material	Pérdida total TG	Pérdida de masa (%)			$CaCO_3$
		< 150 °C	150 - 450 °C	700 - 900 °C	
<i>CAC hidratado</i>	23,99	1,27	20,06	0,00	
<i>CAC Atacama</i>	32,64	3,06	12,40	14,53	32,82

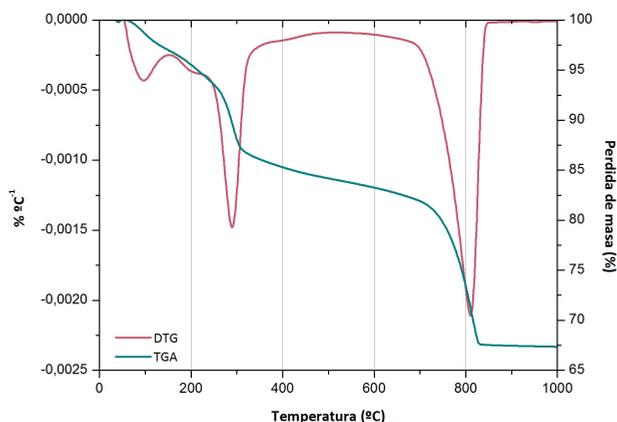


Figura 9.3: Curvas TGA/DTG CAC Atacama.

9.2. Caracterización físico y químico del CAC Atacama.

9.2.1. Fluorescencia de rayos X (FRX).

La composición química del material se obtuvo por medio de fluorescencia de rayos X, teniendo como óxidos mayoritarios óxido de aluminio, óxido de hierro y óxido de calcio. Dichos compuestos representan un 27,01 %, 11,54 % y un 22,45 % del total respectivamente. En la Tabla 9.4 se muestran otros compuestos, así como también, la pérdida al fuego del material.

Tabla 9.4: Composición química del CAC Atacama (% de peso).

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Ti_2O	Na_2O	Otros	P.F.*
3,15	27,01	11,54	22,45	0,36	0,39	1,57	0,04	0,49	33,02

* Pérdida al fuego.

9.2.2. Análisis de distribución de partículas por difracción láser (ADL).

Una vez carbonatado el material CAC Atacama, se realizó el proceso de molienda para utilizar este material en la fabricación de pastas y morteros. El procedimiento consistió en introducir en un recipiente de material cerámico, 150 g, donde además se

introducen 96 bolas de alúmina de 18 mm de diámetro, la molienda duraba 10 min. Finalmente, se obtiene un material finamente molido cuya distribución granulométrica fue analizada por difracción láser. En la Tabla 9.5 se muestran el diámetro medio (d_{medio}) del material, así como también los diámetros por los que pasa el 10 %, el 50 % y el 90 % del material.

Tabla 9.5: Resumen distribución granulométrica de los distintos materiales.

Tipo del material	d_{medio} (μm)	$d_{(0,1)}$ (μm)	$d_{(0,5)}$ (μm)	$d_{(0,9)}$ (μm)
CAC	29,04	4,40	21,47	65,67
CAC Hidratado	62,82	11,55	48,50	106,83
CAC Atacama	27,85	3,86	26,34	54,02

En la Figura 9.4 se observan las curvas de distribución granulométrica del material original CAC y del CAC Atacama, cuyos diámetros medios son 29,04 y 27,87 μm respectivamente. Como se puede observar obtenemos un material de tamaño de partícula similar al del CAC original.

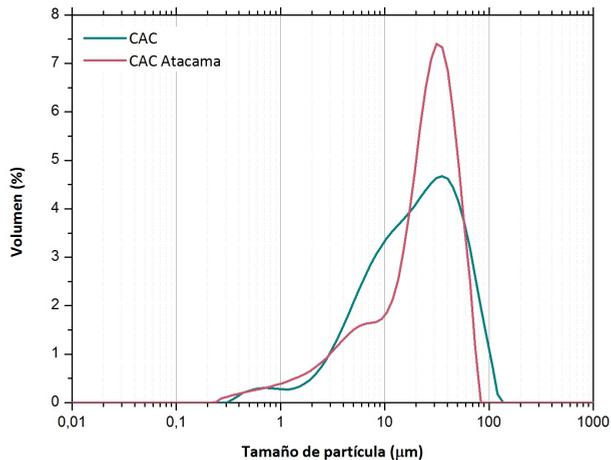
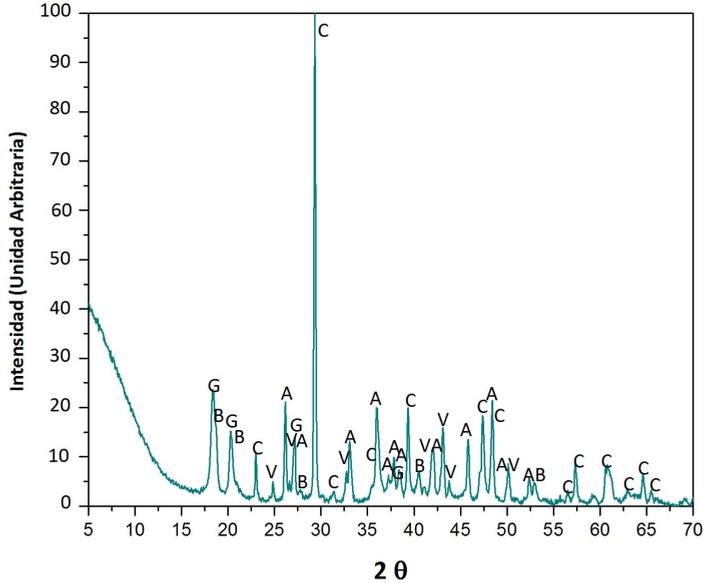


Figura 9.4: Granulometría de CAC y CAC Atacama molido.

9.2.3. Difracción de rayos X (DRX).

En la Figura 9.5 se muestra el difractogramas de rayos X que muestran los compuestos mineralógicos del cemento de aluminato de calcio (CAC) hidratado a temperatura

te porque la carbonatación se ha realizado de forma drástica y en caliente y/o debido a que estos productos se desarrollan en un corto periodo de tiempo [267].



G: Gibbsita ($Al(OH)_3$); B: Bayerita ($Al(OH)_3$); C: Calcita ($CaCO_3$); V: Vaterita ($CaCO_3$); A: Aragonito ($CaCO_3$)

Figura 9.6: Diffractograma de rayos X correspondiente al CAC Atacama.

9.2.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM) nos permite observar el aspecto y la morfología del CAC y del CAC *hidratado* 30 d, de esta manera podremos comparar la morfología de los materiales. En la Figura 9.7 (a) se aprecia una estructura granulada correspondiente al CAC y en la Figura 9.7 (b) se aprecian las estructuras de aluminato monocálcico (CA). En la Figura 9.7 (c) y (d) corresponde al CAC *hidratado*, la cual presenta una masa compacta con cristales de aluminatos y que se encuentran rodeados por una especie de gel.

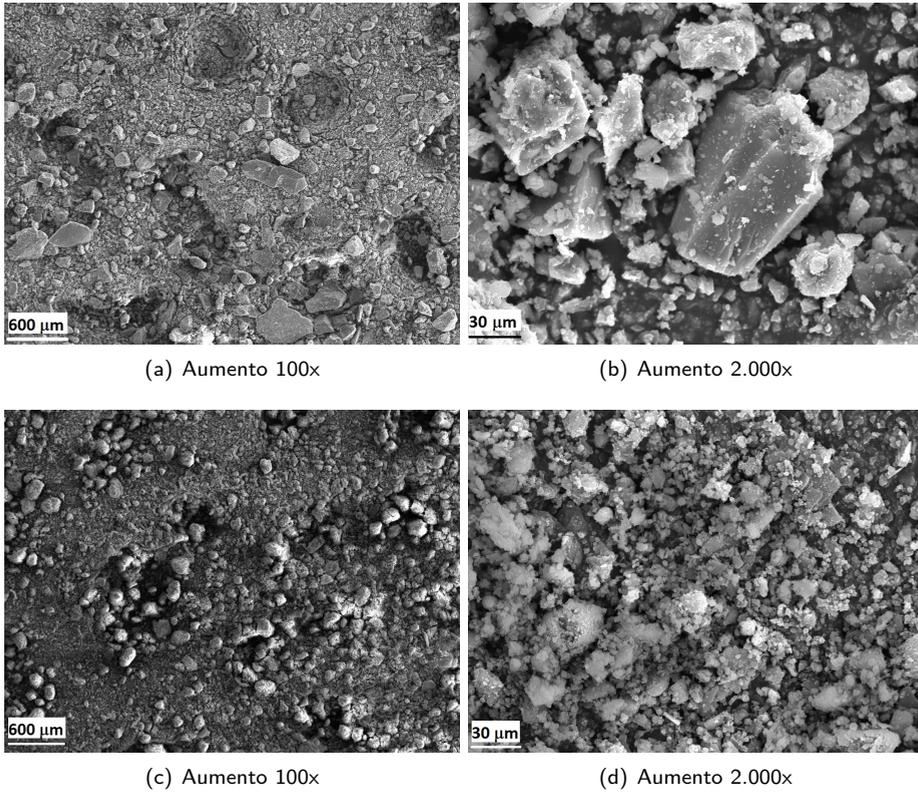


Figura 9.7: Micrografías SEM (a), (b) CAC y (c), (d) CAC hidratado.

Se puede observar en las micrografías Figura 9.8 (a) y (b) que el material CAC *Atacama* sin moler, presenta una estructura de aspecto esférico, al aumentar la imagen se observan claramente placas hexagonales y estructuras fibrosas, las cuales podrían ser hidróxido de aluminio, además podría observarse carbonato cálcico [266], [269]. Una vez que el material fue molido la estructura en la micrografía es totalmente homogénea, no observándose estructuras específicas (ver Figura 9.8 (c) y (d)).

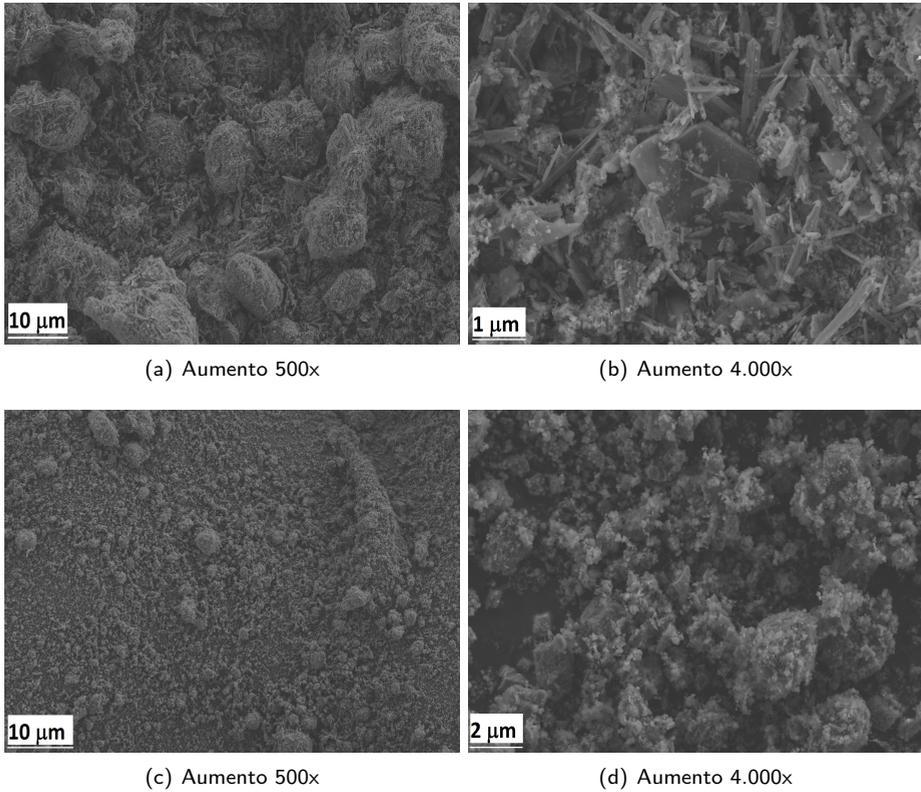


Figura 9.8: Micrografías SEM (a), (b) CAC Atacama sin moler y (c), (d) CAC Atacama molido.

9.3. Estudio de la reactividad puzolánica del CAC Atacama.

9.3.1. Medida de pH y conductividad en suspensión acuosa cal/CAC Atacama, a una temperatura de ensayo de 60 °C.

En la Figura 9.9 se muestran los resultados correspondientes a la conductividad eléctrica y pH de las muestras de cal/CAC Atacama en las proporciones 0,5:9,5; 1,0:9,0; 1,5:8,5; 2,0:8,0; 2,5:7,5 y 3,0:7,0 respectivamente y medidos a la temperatura de 60 °C a tiempo 0, 4, 24 h y cada día por 7 días; el procedimiento se realizó de acuerdo con el método explicado en la sección 5.3.1.

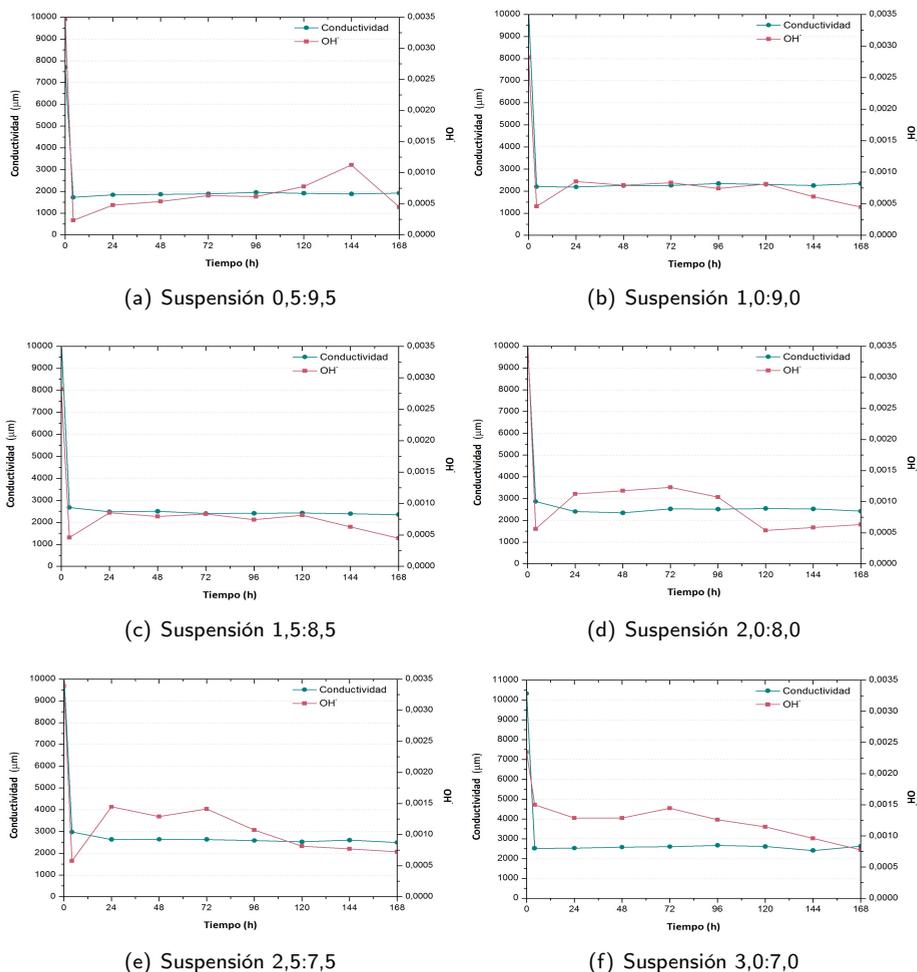


Figura 9.9: Medidas de conductividad eléctrica y pH para CAC Atacama a 60 °C.

En la Figura 9.9 se observa un descenso brusco tanto la conductividad eléctrica como del pH antes de las 24 h; ello sugiere que todas las suspensiones permanecen insaturadas en hidróxido de calcio ($Ca(OH)_2$).

Para verificar estos resultados en la Figura 9.10 se observa la pérdida de conductividad eléctrica de todas las suspensiones y se detecta que todas presentan un pérdida superior al 75 %, lo cual establece que las soluciones se encuentran efectivamente insaturadas respecto al ($Ca(OH)_2$) antes de las 24 h manteniendo este comportamiento durante los 7 d.

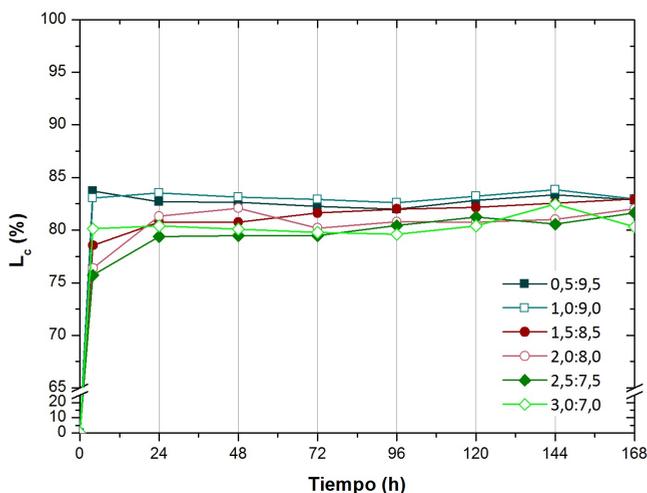


Figura 9.10: Pérdida de conductividad eléctrica para CAC Atacama en suspensiones con cal a 60 °C.

Al terminar las mediciones de conductividad eléctrica y pH durante 7 d, las suspensiones acuosas se filtraron en caliente para separar la parte líquida de la parte sólida correspondiente. La porción líquida se analizó para obtener la concentración de iones de Ca^{+2} por el método de valoración química con EDTA 0,005 M. En la Tabla 9.6 se resumen las concentraciones de iones Ca^{+2} .

Tabla 9.6: Valores de concentración de iones Ca^{+2} para las distintas suspensiones cal/CAC Atacama, obtenidos a 60 °C.

cal/CAC Atacama	0,5:9,5	1,0:9,0	1,5:8,5	2,0:8,0	2,5:7,5	3,0:7,0
$[Ca^{+2}]$ (mmol/l)	5,15	6,58	6,73	4,15	4,00	3,55

A la vista de los datos de las concentraciones de los iones $[Ca^{+2}]$ residuales en la parte líquida, queda claro que la cal ha sido consumida, y que las disoluciones resultantes se encuentran claramente insaturadas, aunque los valores de concentración de cationes calcio son en general superiores a los encontrados para otros materiales estudiados en capítulos anteriores. Probablemente, los hidratos formados en esta ocasión son más solubles, dando lugar a disoluciones con mayor concentración de Ca^{+2} .

La parte sólida, se filtró y se lavó con acetona y a continuación se secó en estufa a 60 °C por 30 min; y luego se procedió a realizar su análisis termogravimétrico. En la

Figura 9.11 se observan las curvas *DTGs* de las suspensiones 0,5:9,5; 1,0:9,0; 1,5:8,5; 2,0:8,0; 2,5:7,5 y 3,0:7,0 al término del ensayo. Las condiciones del ensayo fueron descritas anteriormente en el apartado 5.3.1.

Tabla 9.7: Resumen datos termogravimétricos suspensiones cal/CAC Atacama a 60 °C.

Suspensión	Pérdida de masa (%)			
	Total	50 - 250 °C	250 - 400 °C	450 - 550 °C
0,5:9,5	16,28	4,79	8,43	
1,0:9,0	16,79	6,28	8,70	
1,5:8,5	18,50	4,86	9,18	
2,0:8,0	17,78	5,66	9,85	
2,5:7,5	17,46	5,20	10,77	
3,0:7,0	17,59	4,55	11,31	1,78

En la Tabla 9.7 se resumen los datos de los análisis termogravimétrico de los residuos sólidos de las distintas suspensiones de cal/CAC Atacama. En la Figura 9.11 se observan las curvas *DTGs* de todas las relaciones cal/CAC Atacama, al introducir la cal en el sistema, el comportamiento del CAC es diferente, ya que al introducir el hidróxido cálcico se obtiene productos del tipo gel $C - A - H$. Al analizar las dos fases de descomposición de las suspensiones cal/CAC Atacama se observan: la primera fase de 50 - 250 °C donde las pérdidas de masa varían entre 4,55 - 6,28 %. En el caso de la suspensión 0,5:9,5 presenta un pico de temperatura a 136 °C, por lo tanto se puede decir que se presenta la descomposición de los $(C-S-H)$ o $(A-C-H)$.

La segunda fase se midió entre los 250 - 400 °C: al aumentar la cantidad de hidróxido de calcio la pérdida de masa va aumentando de forma constante. A temperaturas superiores a 195 °C se observa la descomposición del hidróxido de aluminio y a partir de la suspensión con mayor cantidad de cal (desde la 2,0:8,0), se observan 2 picos de temperatura, el primero a partir 297 °C y el segundo en 353 °C, como el ensayo se realizó a una temperatura de 60 °C, se forman productos de hidratación como C_2AH_8 , junto a geles de alúmina, que cristalizan con el tiempo en gibsita (AH_3) y en menor cantidad se producen C_3AH_6 en su fase cúbica, esto se puede deber al exceso de cal en la muestra.

En el intervalo entre 450 - 550 °C no se observa ningún pico, por lo que no existe portlandita residual en el sólido, a excepción de la pasta 3,0:7,0, que tiene una pérdida de masa de 1,78 % y equivale a 7,34 % de $CaCO_3$.

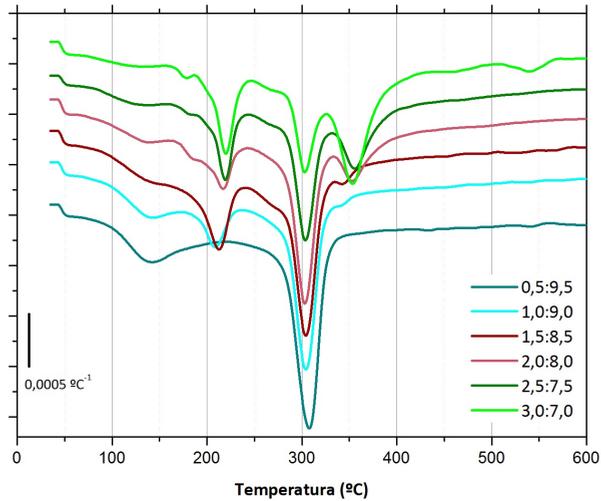


Figura 9.11: Curvas DTGs para los residuos sólidos de las suspensiones cal/CAC Atacama con relaciones 0,5:9,5; 1:9; 1,5:8,5; 2:8; 2,5:7,5 y 3:7.

9.3.2. Análisis termogravimétrico en pastas de cal.

Este ensayo sirve para corroborar el posible carácter puzolánico del CAC Atacama; para esto se realizaron análisis termogravimétricos (TGA) de pastas de CAC Atacama con hidróxido de calcio, para evaluar la cantidad de $Ca(OH)_2$ fijado por la adición mineral en estudio. La relación cal/CAC Atacama utilizada es 3,0:7,0 con una relación a/b de 0,6 y las pastas se curaron a temperatura ambiente (20 °C) con una humedad relativa del 100 %, ensayadas a 3 y 7 d.

En la Figura 9.12 se compara el comportamiento del CAC Atacama con las pastas de cal/CAC Atacama, la pérdida de masa total de la materia prima es de 32,64 % (ver Tabla 9.3) y se observa la pasta a 3 y 7 d es de 36,52 y 36,47 % (ver Tabla 9.8, respectivamente; se observa un aumento del 11 % aproximadamente. Los termogramas presentan dos fases de temperatura: la primera de 50 - 400 °C, en el caso del material de partida a temperaturas menores a 150 °C correspondería a la deshidratación de la fase hexagonal del CAH_{10} , $C - S - H$ y también al agua de los geles formados de sílice y alúmina. En el intervalo de 200 - 300 °C se presenta la descomposición del hidróxido de aluminio. En el caso de las pastas de cal/CAC Atacama en la primera fase de temperatura, el primer pico se desplaza hacia temperaturas mayores centrándose a los 200 °C, que correspondería a los productos de reacción puzolánica; y el segundo a los 300 °C, en donde se observa la descomposición de hidróxido de aluminio del CAC Atacama.

En la segunda fase de temperatura de 600 - 950 °C se debe a la descomposición de los carbonatos cálcicos, el CAC Atacama presenta un pérdida de masa del 14,53 % y en las pastas a ambas edades disminuye a un 11 % aproximadamente.

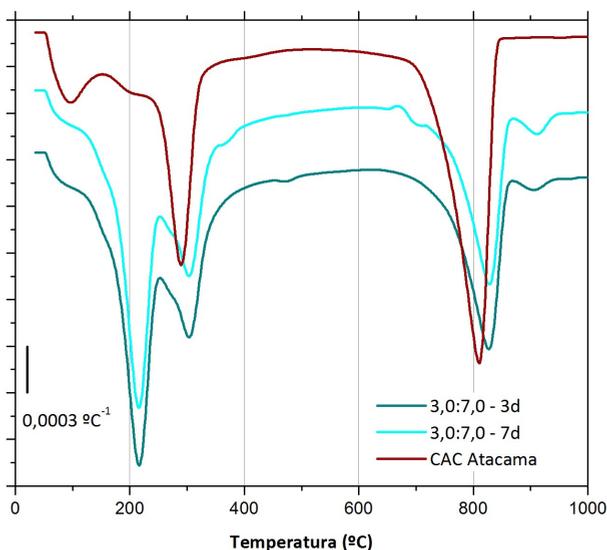


Figura 9.12: Curvas DTG del CAC Atacama y de la pasta de cal/CAC Atacama con relación 3,0:7,0; curadas a 3 y 7 d a 20 °C.

Tabla 9.8: Valores de pérdida total, deshidratación y carbonatos para las mezclas cal:CAC Atacama con relación 3,0:7,0 a las edades 3 y 7 d.

Edad (d)	Pérdida total (%)	Pérdida de masa		CaCO ₃
		50 - 450 °C	600 - 850 °C	
3	36,52	23,56	10,95	24,89
7	36,47	23,67	10,90	24,77

9.4. Pastas de CAC Atacama activadas alcalinamente.

A partir de esta sección se estudiará el comportamiento del CAC Atacama como material precursor en la preparación de conglomerantes activados alcalinamente. En la Tabla 9.9 se muestra las dosificaciones de las pastas y morteros preparados con una solución de hidróxido de sodio (NaOH) y silicato de sodio (Na₂SiO₃) para una

relación agua/conglomerante de 0,50, para dos concentraciones de sodio diferentes (7 y 9 molal, con relaciones SiO_2/Na_2O de 1,51 y 1,22 respectivamente). Las pastas de *CAC Atacama* se prepararon con 10 g de precursor, se curaron en baño térmico a 65 °C, durante 3 y 7 d, para ser analizadas mediante los ensayos *TGA*, *DRX* y *FESEM*.

Tabla 9.9: Resumen de las mezclas de activación alcalina utilizadas para pasta y morteros de *CAC Atacama*.

Descriptor	$[Na^+]$ (mol/kg)	$H_2O/$ $Na_2O/$	$SiO_2/$ $Na_2O/$	(% respecto al conglomerante)		
				Na_2O	SiO_2	H_2O
7/75/0,50	7	1,23	1,51	10,85	16,41	50
9/75/0,50	9	1,23	1,22	13,95	16,41	

9.4.1. Análisis termogravimétrico (TGA).

Se realizó el análisis termogravimétrico para las pastas geopoliméricas fabricadas a partir de *CAC Atacama*, con el fin de cuantificar la formación de los productos hidratados en el proceso geopolimérico. En la Figura 9.13 (a) se observan las curvas *TGA/DTG* de las pastas 7/75/0,50 y 9/75/0,50 curadas en baño térmico a 65 °C a 7 d. En la Tabla 9.10 se presenta el resumen de la pérdida de masa de las pastas de *CAC Atacama* 7/75/0,50 y 9/75/0,50. En el primer caso se detecta una pérdida de masa total del 29,47% y presenta dos pérdidas de masa más importantes: la primera entre 35 - 400 °C cuya curva *DTG* presenta dos picos principales que se asemejan a la curva del *CAC hidratado*. El primer pico se encuentra a 135 °C y se asocia fundamentalmente al agua eliminada de los geles producidos en la geopolimerización; y el segundo a 289 °C, que se atribuye a la descomposición del hidróxido de aluminio. En la zona de mayor temperatura, 400 - 850 °C, podemos observar una pérdida importante relacionada con la descomposición de carbonatos, la presencia de un pico a más baja temperatura se podrían atribuir a la descomposición de carboaluminatos, mientras que el segundo se asocia a la descomposición de la calcita presente en *CAC Atacama*.

En el caso de la pasta con mayor cantidad de Na^+ , los picos debido a los productos de la reacción de activación alcalina y el hidróxido de aluminio se solapan, ya que la descomposición de este último se produce a menor temperatura, probablemente porque se forma una estructura zeolítica. En este caso se detectan carboasilicatos como la scawitta.

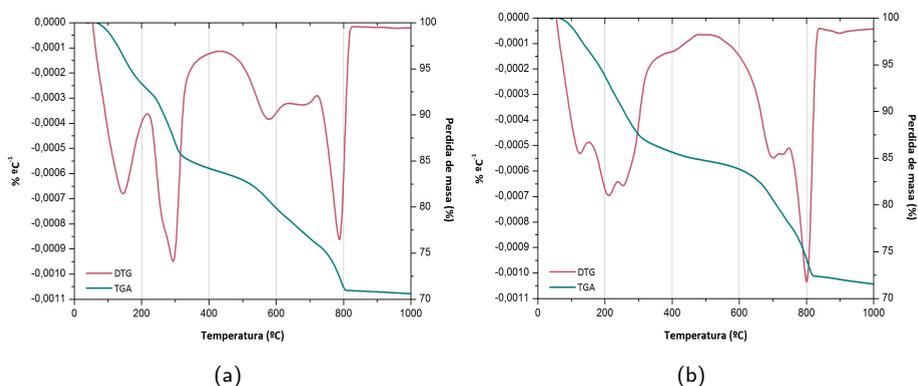


Figura 9.13: Curvas *TGAs/DTGs* de las pastas *CAC Atacama* (a) 7/75/0,50 y (b) 9/75/0,50, curadas en baño térmico a 65 °C a 7 d.

Tabla 9.10: Resumen datos termogravimétricos para las pastas de *CAC Atacama*.

Relación	Pérdida de masa (%)			Temp. Pico $CaCO_3$ (°C)	$CaCO_3$ (%)
	Pérdida total	35 - 400 °C	400 - 850 °C		
7/75/0,50	29,47	16,48	12,72	780	28,91
9/75/0,50	28,40	14,70	12,79	791	29,06

En la Figura 9.14 se observa las curvas *DTG* de la materia prima *CAC Atacama* y de las pastas 7/75/0,50 y 9/75/0,50 curadas en baño térmico a 65 °C por 7 d. Se puede apreciar que el material de partida *CAC Atacama* reacciona al ser activado alcalinamente con ambas soluciones; la pérdida de masa total del *CAC Atacama* disminuye aproximadamente entre un 10 y 13%, al compararlo con cada una de las pastas.

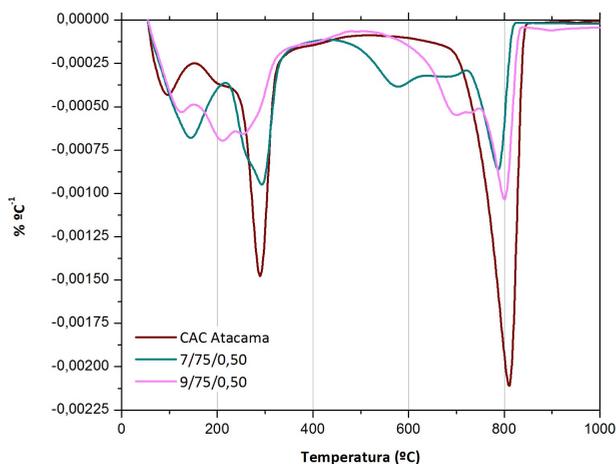


Figura 9.14: Comparación de las curvas *DTG* de la materia prima *CAC Atacama* y las pastas 7/75/0,50 y 9/75/0,50, curadas a 7 d a 65 °C.

9.4.2. Difracción de rayos X (DRX).

En la Figura 9.15 se observan los mismos picos cristalinos que el compuesto de partida *CAC Atacama*. Además, se observa un carbo-silicato la scawtita ($Ca_7(Si_6O_{18})(CO_3) \cdot 2H_2O$) (PDFcard 310261).

Para la muestra de *CAC Atacama* activada alcalinamente con la dosificación 9/75/0,50 curada 7 d a 65 °C (ver Figura 9.16), encontramos un difractograma ligeramente distinto al anterior, donde se observan además de la calcita ($CaCO_3$), gibbsita (AH), aragonito ($CaCO_3$) y bayerita ($Al(OH)_3$), trazas de kaotita ($Ca_3Al_2(SiO_4)(OH)_8$) (PDFcard 380368) y una estructura zeolítica como compuesto secundario ($Na_9(AlO_2)_9(SiO_2)_{15} \cdot 27H_2O$) (PDFcard 140298) y trazas de un carbo-silicato, la scawtita ($Ca_7(Si_6O_{18})(CO_3) \cdot 2H_2O$), ya detectada también en la pasta dosificada con menor cantidad de sodio.

9.4.3. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM).

Las pastas de CAC Atacama activadas alcalinamente, también fueron analizadas mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM). En la Figura 9.17 se observan las micrografías de la pasta 7/75/0,50 curadas en baño térmico a 65 °C a 7 d; presenta una estructura densa con placas delgadas como escamas que se apilan en disposición paralela, dando una estructura cerrada y compacta [213]; las cuales podrían corresponder a la formación de aragonito.

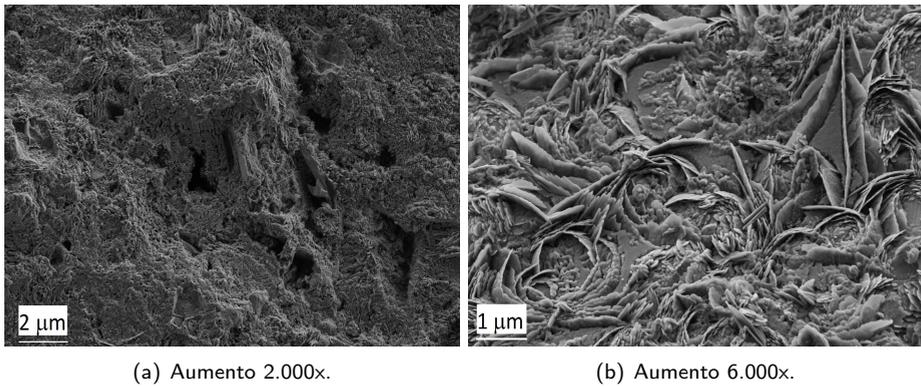


Figura 9.17: Micrografías de pasta de CAC Atacama 7/75/0,50, curada a 7d.

En la Figura 9.18 (b) se puede observar estructuras irregulares tanto cubicas, fibras o placas, en el espectro E1 se podría observar productos de la activación alcalina y en el espectro E2 es probable que se observe la presencia gibbissita.

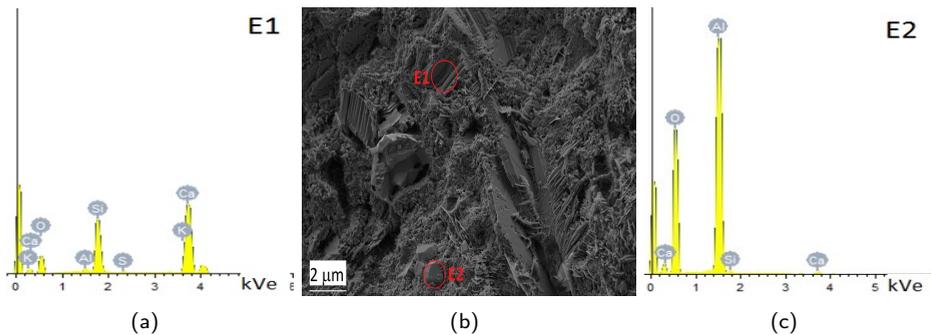


Figura 9.18: Micrografías de pastas de CAC Atacama 7/75/0,50 (a) Espectro EDS E1, (b) Aumento 3.000x y (c) Espectro EDS E2.

La Figura 9.19 corresponde a la pasta 9/75/0,50 curada en baño térmico a 65 °C a 7 d; (a) se observa una estructura granular sin presencia de elementos cúbicos y algunas estructuras tipo hilos, los cuales podrían ser de la scawtita y en la Figura 9.19 (b) se observan estructuras cúbicas correspondiente a la formación de la zeolita, la aparece al aumentar la cantidad de sodio y placas laminares, que podría ser aluminatos hexagonales con carbonatos cálcicos.

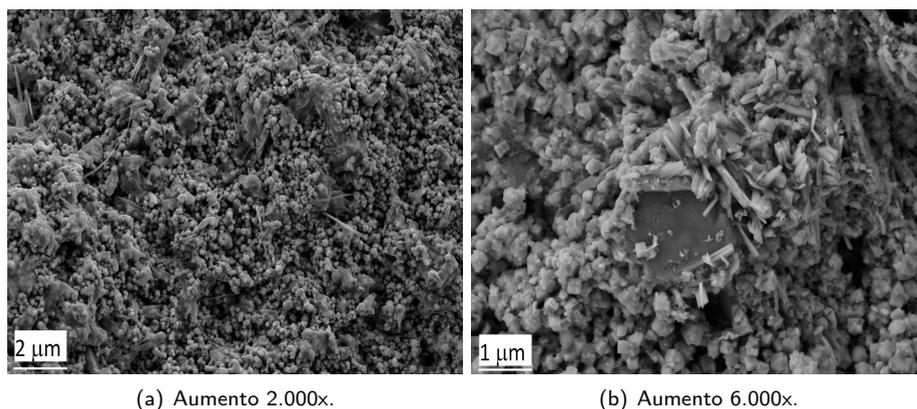


Figura 9.19: Micrografías de pasta *CAC Atacama* 9/75/0,50, curada a 7d.

9.4.4. Fabricación de morteros. Medidas de resistencia mecánica.

El desarrollo de la resistencia mecánica a compresión se estudió bajo dos tipos de curado; en baño térmico a 65 °C para 3 y 7 d y en cámara húmeda a temperatura ambiente, 20 °C y humedad relativa de 95 % para 28 d de curado.

En la Figura 9.20 se presenta la resistencia a compresión en probetas curadas a 65 °C (3 y 7 d), donde se puede apreciar que la mezcla de mejor desempeño es la que tiene un dosificación 7/75/0,50 a 3 d, teniendo una diferencia de 17,83 %, respecto a la 9/75/0,50. Sin embargo, cuando se cura a 7 d la mayor resistencia la presenta la dosificación 9/75/0,50. Para el caso de la dosificación 7 *m Na*⁺ se observa una leve disminución de la resistencia a compresión al pasar de 3 a 7 d de curado.

En la Tabla 9.11 se muestra el resumen de los datos correspondiente a la resistencia a compresión para de morteros 3 y 7 d curados en baño térmico a 65 °C, los datos se analizaron de acuerdo a lo descrito en el apartado 4.2.16

Para analizar el comportamiento del conglomerante *CAC Atacama* curado a temperatura ambiente a 20 °C, en la Tabla 9.11 se observan los resultados obtenidos a 28 d. Al

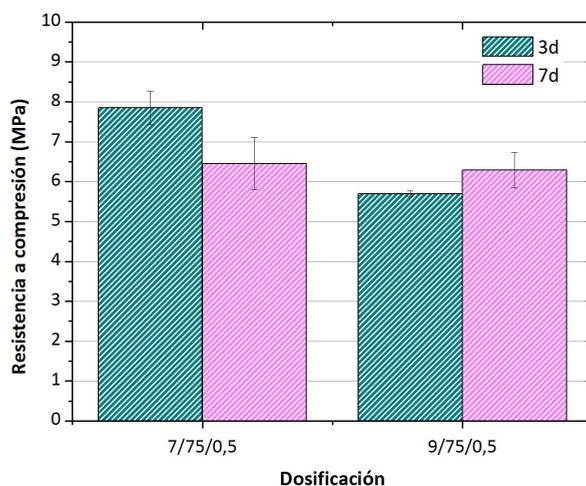


Figura 9.20: Resistencia a compresión para morteros activados alcalinamente de CAC Atacama curados en baño térmico a 65 °C.

Tabla 9.11: Resumen resistencia a compresión para los morteros activados alcalinamente CAC Atacama curados en baño térmico a 65 °C y cámara húmeda.

Dosificación	Baño térmico				Cámara húmeda			
	3 d		7 d		28 d			
7/75/0,50	7,85	± 0,42	6,45	± 0,65	7,15	± 0,03		
9/75/0,50	5,69	± 0,07	6,29	± 0,45	10,05	± 0,67		

comparar estos resultados con el curado en baño térmico a 65 °C, se observa que los resultados con dosificación 7/75/0,50 son similares a los obtenidos en curado térmico a 65 °C a 3 d de curado. Sin embargo para la dosificación con una mayor concentración de sodio (9 m Na⁺), se detecta un mayor valor de resistencia a compresión que en el curado térmico (ver Figura 9.21).

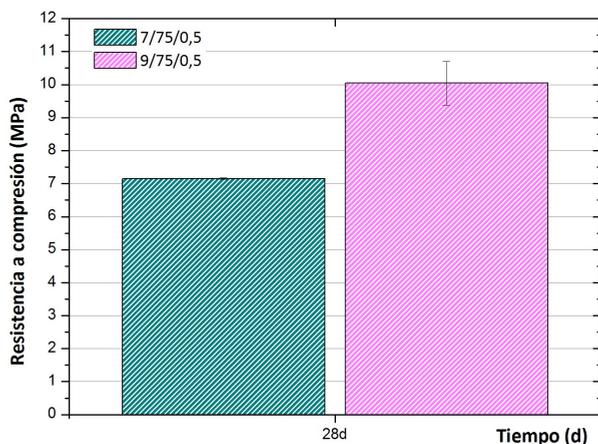


Figura 9.21: Resistencia a compresión para morteros activados alcalinamente de *CAC Atacama* curados en cámara húmeda a 20 °C.

9.5. Conclusión.

- Con el *CAC hidratado* por 30 d se procedió a realizar el proceso de carbonatación forzada ingresando CO_2 en una solución líquida y en un ambiente a temperatura que varía entre 49 a 68 °C, logrando tener un material carbonatado (*CAC Atacama*).
- El *CAC Atacama* se evaluó física y químicamente por medio del análisis *FRX*, donde el material se caracterizó por la presencia de óxido de aluminio (27,01 %), óxido de calcio (22,45 %) y en menor cantidad óxido de hierro (11,54 %). En el *DRX* muestra una presencia muy alta de carbonato cálcico de tipo vaterita, aragonito y calcita; además de hidróxido de aluminio como la gibbsita y bayerita. Al realizar el análisis de distribución de partículas por difracción láser (*ADL*) se tiene un diámetro medio de 27,85 μm .
- Se midió la reactividad del *CAC Atacama* por medio de la medición del pH y conductividad eléctrica en suspensiones *cal/CAC Atacama* desde 0,5:9,5 hasta 3,0:7,0, las cuales presentan un descenso de conductividad eléctrica antes de las 24 h, llegando a tener una pérdida entre un 75 al 85 %, es decir todas las suspensiones se encuentran insaturadas respecto al hidróxido de calcio; con esto se podría decir que el material conglomerante presenta características puzolánicas.
- Para poder verificar el comportamiento geopolimérico del *CAC Atacama* se realizaron morteros donde el material conglomerante se activó con una disolución de *NaOH* y silicato sódico con una relación molar del activador de SiO_2/Na_2O

de 1,22 y 1,56. Cuando se curaron en baño térmico a 65 °C y a edades de 3 y 7 d, las resistencia a compresión mecánica no superó los 8 *MPa*, pero a 28 d y al ser curado en cámara húmeda a 20 °C y humedad relativa de 95 % presenta un comportamiento ligeramente superior con una resistencia a compresión de 10 *MPa*.

Parte III

Residuos de construcción y demolición.

Capítulo 10

Caracterización RCD provenientes de plantas de reciclado.

Este capítulo presenta los estudios correspondientes a los residuos de construcción y demolición (RCD), que ocupan un gran volumen y lo cual hace que su disposición final sea difícil y costosa.

La valorización de este tipo de material se limita actualmente al uso como material de relleno o como árido reciclado, por lo que se pretende valorizar este material en el diseño de conglomerantes de activación alcalina que pudieran ser utilizados en procesos constructivos comunes.

Para cumplir con lo anterior, se caracterizó física y químicamente un RCD, mediante el análisis de fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX), granulometría por difracción láser (ADL) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Además, se estudió las propiedades puzolánicas del RCD mediante la conductividad eléctrica y el pH de la solución cal/RCD.

El RCD se activó alcalinamente, utilizando hidróxido de sodio y silicato sódico como activadores, para estudiar la microestructura de las pastas y medir la resistencia mecánica de los morteros.

10.1. Caracterización físico-químico del RCD.

El residuo estudiado procede de la planta de clasificación y valorización de residuos manejada por la empresa *Secopsa Medio Ambiente* filial del Grupo *SECOPSA*. Dicha planta opera en una parcela industrial de la pedanía de Horno de Alcedo, Valencia (Ver Figura 10.1). En la Figura 10.2 observamos en forma general el proceso de acopio y posterior producción del residuo de construcción y demolición que se ha elegido para el estudio.



Figura 10.1: Ubicación planta SECOPSA, Valencia.



Figura 10.2: Proceso de producción RCD, (a) Acopio, (b) Residuos y (c) Demolición.

10.1.1. Composición física del RCD.

El material extraído desde la planta de residuos está compuesto primordialmente por restos de mortero y hormigón (39,80 %), seguido de residuos de ladrillo y tejas (25,42 %). Además contiene una cantidad significativa de residuos cerámicos sanitarios (14,94 %), de material pétreo (15,72 %) y, en menor proporción, contiene residuos de vidrio, papel, plásticos, entre otros. En la Figura 10.3 se observa la clasificación manual de la composición del RCD. En la Figura 10.4 se detalla las proporciones de cada tipo de compuesto.



Figura 10.3: Identificación de los componentes por separación manual de los RCD.

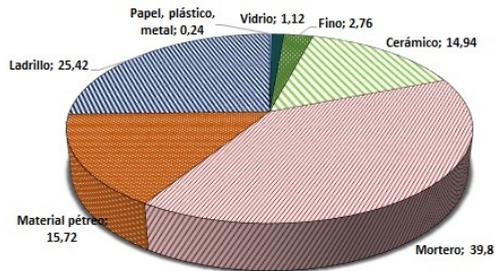


Figura 10.4: Valores de la composición de los RCD de la planta SECOPSA.

10.1.2. Fluorescencia de rayos X (FRX).

La composición química del material se obtuvo por medio de fluorescencia de rayos X (FRX), teniendo como óxidos mayoritarios sílice y óxido de calcio. Dichos compuestos representan un 38,76 % y un 23,41 % del total respectivamente, los datos específicos de este ensayo se reflejan en 4.1.8. En la Tabla 10.1 se observa el porcentaje de óxidos, la pérdida al fuego (P.F.) y el residuo insoluble (R.I.).

Tabla 10.1: Composición química del residuos de construcción y demolición (RCD) (% de peso).

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	TiO_2	Cl^-	Otros	P.F.	R.I.
38,76	8,43	3,67	23,41	1,29	3,80	1,71	0,22	0,44	0,04	0,76	17,46	31,08

10.1.3. Granulometría.

Se evaluó la granulometría del RCD haciendo uso de los tamices establecidos en la norma EN 933-2 [270]. La Figura 10.5 muestra los resultados de dicha granulometría donde se grafica el porcentaje de material que pasa por cada tamiz.

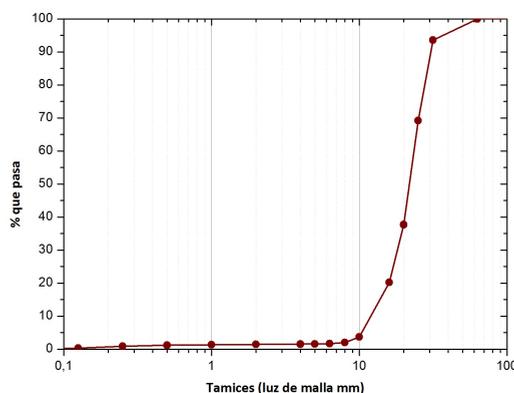


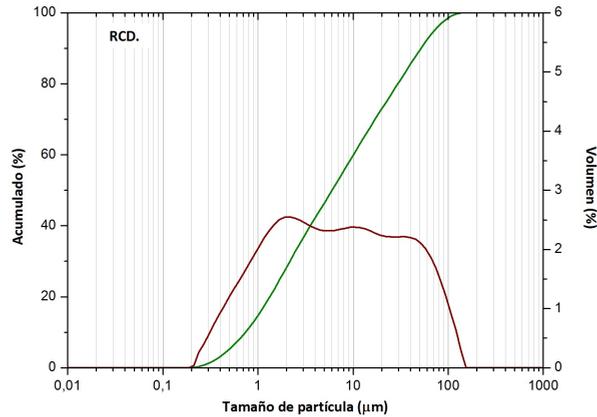
Figura 10.5: Granulometría del materia de partida, RCD.

10.1.4. Análisis granulométrico por difracción láser (ADL).

Para poder utilizar este material en la fabricación de pastas y morteros, se realizó el proceso de molienda, el cual consiste en introducir en un recipiente de material cerámico, de un litro de capacidad, 200 g de RCD previamente machacado en la trituradora de mandíbulas (ver Figura 4.8 (a)), donde además se introducen 96 bolas de alúmina de 18 mm de diámetro. Cada molienda fue de 15 min en el molino de bolas planetario (ver Figura 4.8 (b)). Finalmente, se obtiene un material finamente molido cuya distribución granulométrica fue analizada por difracción láser, resultando en la distribución de partículas los diámetro medio mostrada en la Figura 10.6, y los valores de los percentiles 10 %, 50 % y 90 %, se listan la Tabla 10.2.

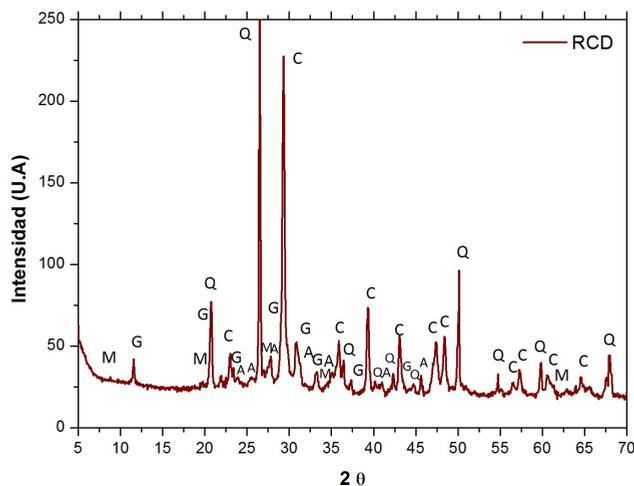
Tabla 10.2: Distribución granulométrica del RCD molido.

Tipo del material	d_{medio} (μm)	$d_{(0,1)}$ (μm)	$d_{(0,5)}$ (μm)	$d_{(0,9)}$ (μm)
RCD	19,24	0,84	6,79	58,40

**Figura 10.6:** Distribución granulométrica del RCD.

10.1.5. Difracción de rayos X (DRX).

En la Figura 10.7 se muestra el espectro de difracción de rayos X del residuo de construcción y demolición. Podemos ver que presenta una cierta desviación de la línea base, que es indicativo de fracción amorfa en la muestra, la cual presenta productos cristalinos. Los compuestos mineralógicos mayoritarios son el cuarzo (SiO_2) (PDFcard 331161) y la calcita ($CaCO_3$) (PDFcard 050583). Como minoritario se detecta el yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) (PDFcard 210816). Por último se detectan trazas de feldespatos, como la albita ($NaAlSi_3O_8$) (PDFcard 090466) y filosilicatos como la mica moscovita ($KMgAlSi_4O_{10}(OH)_2$) (PDFcard 210993). Estos dos últimos compuestos derivan probablemente de la fracción cerámica que contiene este residuo.



M: Mica moscovita ($KMgAlSi_4O_{10}(OH)_2$); G: Yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$); Q: Cuarzo (SiO_2);
C: Calcita ($CaCO_3$); A: Albita ($NaAlSi_3O_8$).

Figura 10.7: Difractograma de rayos X del RCD.

10.1.6. Análisis termogravimétrico del RCD.

Debido al origen del material de partida, es lógico pensar que pueda presentar productos de hidratación ($C-S-H$ y $A-C-H$) en su composición. La posibilidad de que dichos productos puedan reaccionar con la disolución alcalina para formar productos cementantes es mínima en su estado actual.

Para reactivar estos compuestos hidratados, se recurrió al proceso de carbonatación acelerada, en húmedo. Este proceso, consiste en carbonatar la portlandita, el exceso de CO_2 ataca al CaO que forma parte de los $C-S-H$ y $A-C-H$, destruyendo estos compuestos y liberando SiO_2 y Al_2O_3 vítreos [271].

En la Figura 10.8 se muestra la curva termogravimétrica (TG) y su curva derivada (DTG) obtenidas sobre el RCD luego del proceso de molienda, pero antes del proceso acelerado de carbonatación. Podemos observar que se presenta una pérdida en el intervalo entre 90 - 300 °C, con un pico de la curva DTG , centrado alrededor de 150 °C, debido probablemente a la presencia de yeso. No se observa pérdida de peso apreciable en el intervalo de temperaturas 400 - 500 °C, lo que indica que no se detecta portlandita en la muestra. Además, existe una importante pérdida de masa entre 700 - 900 °C (8,86%), debida a la presencia de carbonatos (20,13%, expresado como carbonato cálcico).

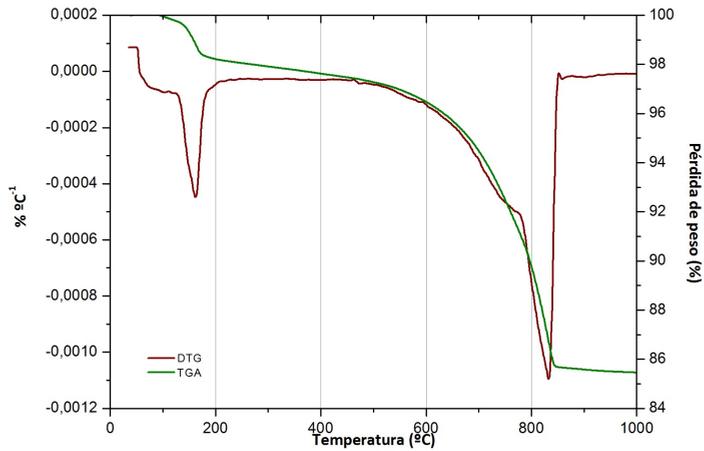


Figura 10.8: Curvas TGA y DTG del RCD.

La Figura 10.9 muestra las curvas *TG* y *DTG* correspondientes al *RCD* luego del proceso de carbonatación: se puede observar los mismos intervalos de pérdida y no se presentan diferencias en la zona de formación de carbonatos.

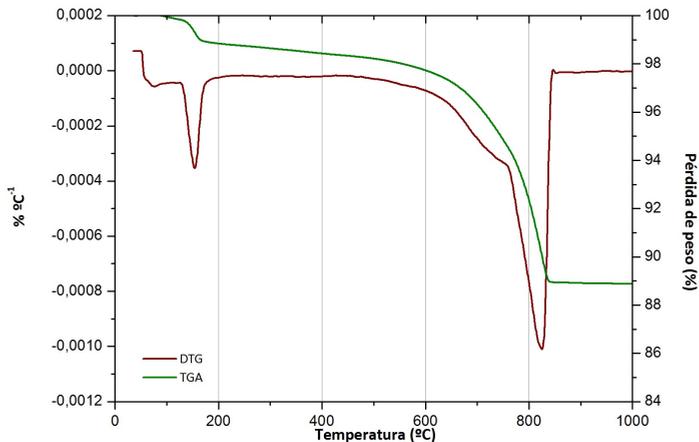


Figura 10.9: Curvas TGA y DTG del RCD carbonatado.

Podemos observar que las curvas *TGAs* y *DTGs* son muy similares en cada caso, así como las pérdidas de peso observadas, lo que induce al hecho de que el proceso de carbonatación no ha producido cambios significativos en el *RCD*. En la Tabla 10.3

podemos confirmar la similitud entre las curvas por medio de los valores de las pérdidas obtenidos. En conclusión todo indica, que la parte de cemento hidratado que contiene la muestra está ya carbonatada de forma natural, por lo que puede ser apta, para su uso como materia prima en el proceso de activación alcalina.

Tabla 10.3: Resumen datos termogravimétricos para *RCD planta y carbonatado*.

Material	Pérdida total TG	Pérdida de masa (%)	
		100 - 300 °C	700 - 900 °C
<i>RCD planta</i>	14,70	2,03	8,86
<i>RCD carbonatado</i>	13,75	2,08	8,07

10.1.7. Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM).

Por medio de la microscopía electrónica de barrido se pudo visualizar el aspecto y morfología del *RCD*. La Figura 10.10 muestra las micrografías del *RCD* a diferentes aumentos, se puede observar que el material es bastante fino y presenta algunas partículas irregulares de mayor tamaño.

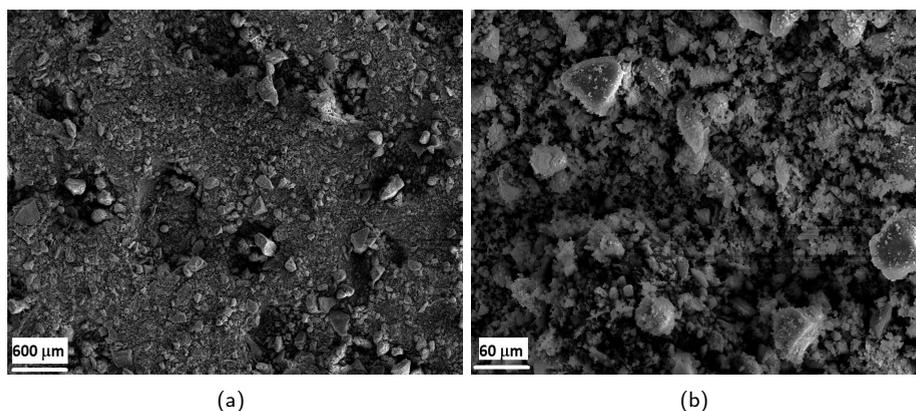


Figura 10.10: Microscopía electrónica de barrido del *RCD* molido a: (a) Aumento 100x y (b) Aumento 1.000x.

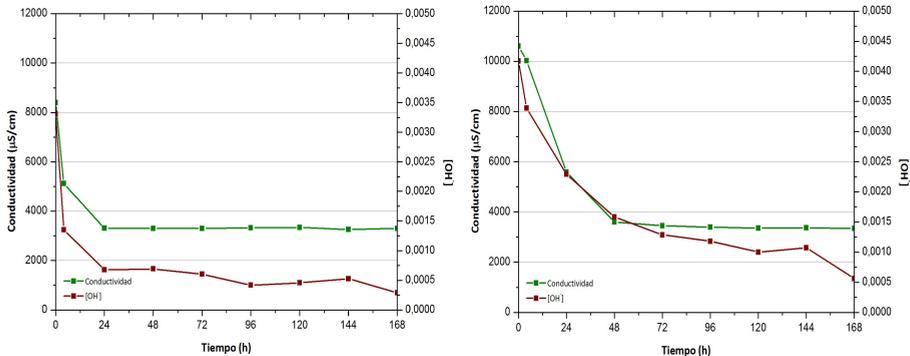
10.1.8. Conductividad eléctrica y pH.

Con el fin de evaluar la actividad puzolánica del RCD en cuestión, se hará uso del método explicado en la sección 5.3.1. Dicho método consiste en evaluar la reactividad de los materiales puzolánicos mediante la evolución de la *conductividad eléctrica* y el *pH* de suspensiones hidróxido de *calcio/puzolana* en distintas relaciones, donde el RCD hará las veces de puzolana en este caso.

Se utilizaron distintas proporciones *cal:RCD* en este ensayo (0,5:9,5; 1,0:9,0; 1,5:8,5; 2,0:8,0; 2,5:7,5 y 3,0:7,0) de forma tal que el sólido siempre fue de 1,0 g de masa. La suspensión fue preparada con 50 ml de agua desionizada depositada en un matraz Erlenmeyer de 100 ml. Dicho matraz, posteriormente, se selló herméticamente y se colocó en el baño térmico con agitación hasta alcanzar la temperatura deseada (60 °C en nuestro caso).

La agitación es continua durante 7 d que dura el ensayo de forma tal que se faciliten los procesos de reacción puzolánica. La toma de los datos se efectuó a tiempo 0, luego de 4 h y, a partir ahí, cada 24 h hasta completar los 7 d.

En la Figura 10.11 se puede observar los resultados de las suspensiones de cal y RCD, ensayadas a 60 °C; se muestra la evolución de la pérdida de *conductividad eléctrica* del RCD. Se puede apreciar que, para las proporciones 2,5:7,5 y 3,0:7,0, no existe una gran reducción de la conductividad eléctrica debido a la alta cantidad de hidróxido cálcico en la suspensión. En este caso podemos afirmar que dichas suspensiones se encuentran saturadas.



(a) Suspensión 0,5:9,5

(b) Suspensión 1,0:9,0

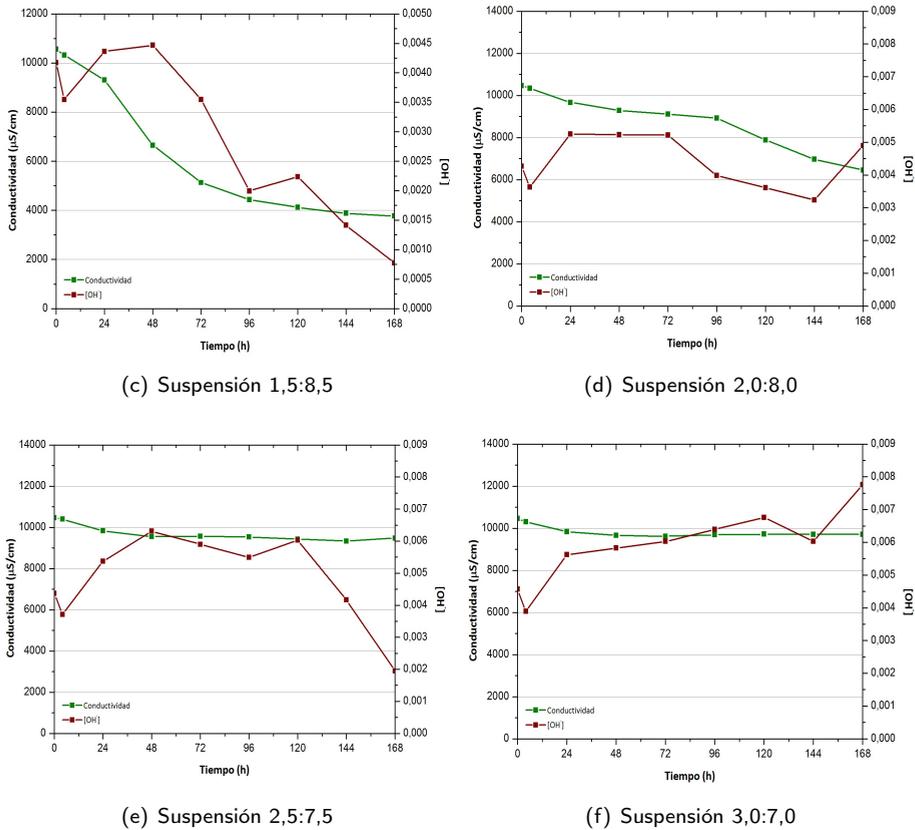


Figura 10.11: Medidas de *conductividad eléctrica* y *pH* para RCD a 60°C.

De acuerdo al criterio de insaturación de la pérdida de conductividad debe ser igual al 30 % o superior, como vemos en la Figura 10.12 que las suspensiones 0,5:9,5; 1,0:9,0; 1,5:8,5 y 2,0:8,0 se encuentra insaturadas. Dicho de otra forma, el hidróxido cálcico presente reacciona con la puzolana para formar productos cementantes, haciendo que se vaya gastando la cantidad de portlandita disponible. La suspensión 2,5:7,5 queda por encima de la línea de saturación, pero se encuentra tan cerca que no se puede asegurar la insaturación.

Luego de finalizados los 7 d, se procedió a separar la suspensión por medio de filtración, obteniendo una parte líquida la cual es utilizada para determinar la concentración de Ca^{+2} , por método de la valoración química con *EDTA 0,005M*. En la Tabla 10.4 se muestra las concentraciones de iones Ca^{+2} .

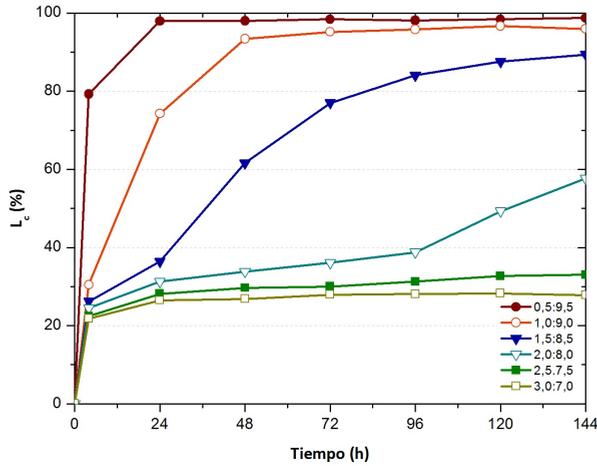


Figura 10.12: Pérdida de conductividad eléctrica para RCD a 60 °C.

Tabla 10.4: Valores de concentración de iones Ca^{+2} para las distintas suspensiones cal/RCD , obtenidos a 60 °C.

$cal/Mag3$	0,5:9,5	1,0:9,0	1,5:8,5	2,0:8,0	2,5:7,5	3,0:7,0
$[Ca^{+2}]$ (mmol/l)	5,25	4,98	4,50	5,65	10,30	11,35

Con respecto a la parte sólida, compuesta por cal/RCD se efectuó el análisis termogravimétrico (TGA), en este caso se ha seleccionado las proporciones 1,5:8,5 y 2,0:8,0, representando la curva derivada de cada una en la Figura 10.13. Se puede observar que el pico debido a la deshidroxilación del hidróxido cálcico no aparece representado alrededor de los 500 °C. La ausencia de este pico junto con los resultados obtenidos del ensayo del pH y *conductividad eléctrica* podemos afirmar que el RCD tiene cierta capacidad de reaccionar con la cal. Pero se observa que las pérdidas de peso en el intervalo estudiado superan el 10%, valor muy superior al que se puede encontrar para el RCD original: ello significa que se está produciendo una reacción que genera productos de hidratación, probablemente debido a la reactividad puzolánica del RCD.

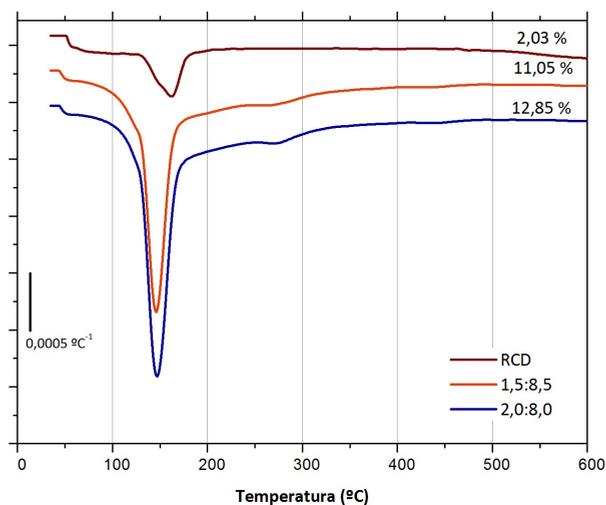


Figura 10.13: Curvas DTGs de los sólidos resultantes (*cal/RCD*) del ensayo de *pH* y *conductividad eléctrica*.

10.2. Resistencias mecánicas.

10.2.1. Morteros de *OPC* con sustitución de *RCD*.

Se fabricaron morteros de cemento Pórtland con sustituciones de *RCD* y filler calizo, este último se realizó con el fin de comparar el comportamiento inerte de la sustitución. Además, se fabricaron los controles correspondientes 100 % de *OPC* y la sustitución fue del 10%; estos morteros se curaron en cámara húmeda a 20 °C y 100 % de humedad relativa, durante 7 y 28 d y con una relación agua/conglomerante de 0,50 y la relación conglomerante/arena utilizada fue de 1:3.

El filler calizo puede ser considerado como un material inerte cuando sustituye al *OPC*, únicamente se le atribuye un efecto partícula o de relleno, también puede reducir la retracción, mejorar la trabajabilidad o puede mejorar ligeramente las propiedades mecánicas del mortero, pero en ningún caso existe un efecto puzolánico. Como se ha comentado anteriormente, nos servirá para conocer si el *RCD* puede actuar como un filler o si posee algún tipo de actividad puzolánica. En la Tabla 10.5 se muestran los datos obtenidos para la resistencia compresión de los distintos morteros.

En la Figura 10.14 se representan los datos medios de la resistencia a compresión y sus respectivos errores obtenidos de la desviación estándar, para el caso de la resistencia del *RCD* y la sustitución de filler calizo presenta a los 28 d una disminución respecto

Tabla 10.5: Resistencia a compresión de morteros de *OPC* con sustitución de *RCD* y filler calizo.

Descripción	Sustitución (%)	R_c (MPa)	
		7 d	28 d
<i>OPC</i> -control	0	40,94 ± 1,46	50,48 ± 1,86
<i>OPC</i> -Filler	10	37,54 ± 0,56	46,19 ± 0,84
<i>OPC</i> - <i>RCD</i>	10	37,98 ± 1,63	43,49 ± 1,01

al control; la bibliografía establece que la adición de filler calizo no tiene ningún efecto significativo en la resistencia a compresión [228] o con dosis mayores al 5% produce una disminución de la resistencia mecánica de estas mezclas [272]. En cuanto a las propiedades mecánicas, podemos deducir que la sustitución de *RCD* en el *OPC* no parece tener, en las condiciones trabajadas, efecto puzolánico, ya que a los 7 d de curado presenta resultados muy similares a los del filler calizo y a los 28 d ligeramente inferiores a este último.

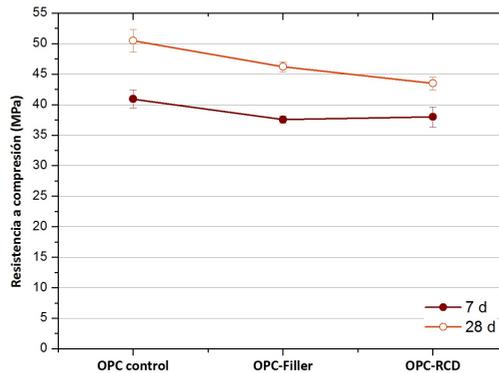


Figura 10.14: Resistencias a compresión de los morteros de *OPC* con sustitución de *RCD* y filler calizo, a edades de 7 y 28 d.

Para determinar la consistencia del mortero fresco se midió la trabajabilidad por medio de una mesa de sacudidas. En la Figura 10.15, se presentan los resultados y se puede inferir que la sustitución de RCD disminuye la trabajabilidad de los morteros de OPC. Además, se demuestra que la adición de filler calizo al mortero de OPC aumenta su trabajabilidad debido a la menor demanda de agua que presentan las partículas de caliza comparadas con las de cemento. Es probable que la menor trabajabilidad de los morteros con RCD pueda ser la responsable de los valores relativamente bajos de resistencia mecánica.

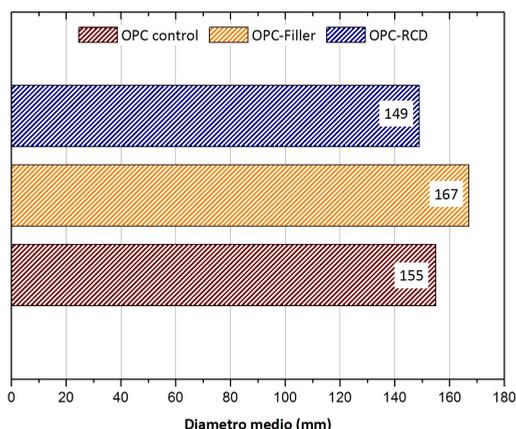


Figura 10.15: Trabajabilidad de morteros de OPC con sustitución de RCD y filler calizo.

10.2.2. Morteros de RCD activados alcalinamente.

a) Dosificación.

Se prepararon morteros con diversas dosificaciones utilizando dos relaciones agua/conglomerante de 0,45 y 0,50, se varía tanto la relación molar de sodio como el porcentaje de silicato sódico añadido. La nomenclatura de los morteros producidos con activadores alcalinos a base de silicatos solubles está relacionada con la concentración total de Na^+ y en el porcentaje de silicato sódico utilizado. Dicho porcentaje se refiere a la máxima cantidad de silicato sódico que se podría añadir a la solución activadora sin alterar la relación a/b y tampoco la concentración total de Na^+ . En la Tabla 10.6 se muestran todas las dosificaciones empleadas, asimismo se muestra la edad de curado a las cuales fueron ensayadas.

Se realizaron dos tipos de curado, en baño y en cámara húmeda. Los curados en baño se realizan curando las probetas alrededor de 4 h en un baño termostático a

65 °C, posteriormente se produce el desmoldado de las probetas y se mantienen el curado en dicho baño hasta la edad de curado escogida para su ensayo, de 3 y 7 d. Los curados en cámara húmeda tenían una temperatura de 20 °C y una humedad relativa alrededor del 100 %, las probetas se desmoldan a las 24 horas y se mantienen en dicha cámara hasta la edad de curado escogida 28 y 90 d.

Tabla 10.6: Dosificaciones de la activación alcalina de *RCD*.

Dosificación	a/b	[Na ⁺] (mol/kg)	SiO ₂ / Na ₂ O	Arena (g)	RCD (g)	Edad de curado (d)			
						Baño 65 °C		Cám. 20 °C	
						3	7	28	90
7/75/0,45	0,45	7	1,563	1.350	450	✓	✓	✓	
7/75/0,50	0,50	7	1,563	1.350	450	✓	✓	✓	✓
9/75/0,45	0,45	9	1,215	1.350	450	✓	✓	✓	✓
9/75/0,50	0,50	9	1,215	1.350	450	✓	✓	✓	✓
9/100/0,45	0,45	9	1,620	1.350	450	✓	✓	✓	
9/100/0,50	0,50	9	1,620	1.350	450	✓	✓	✓	
9/95/0,45	0,45	9	1,539	1.350	450	✓	✓	✓	
9/95/0,50	0,50	9	1,539	1.350	450	✓	✓	✓	

b) Resistencia a compresión.

En este apartado se presenta los resultados de las resistencia compresión de los conglomerantes activados alcalinamente basados en *RCD*, se analizaron a las edades de 3 y 7 d, y curados en baño térmico a 65 °C y a edades de 28 y 90 d, curados a temperatura de 20 °C y una humedad relativa del 100 %.

En la Tabla 10.7 se presentan los valores de resistencia a compresión para las distintas dosificaciones curadas en baño térmico, a edades de 3 y 7 d. Se observa que al aumentar la relación a/b la resistencia disminuye; en la Figura 10.16, se representan los resultados de los morteros curados en baño térmico, en la que se observa que la dosificación 9/75/0,45 es la de mejor comportamiento luego de 3 d de curado con 18,00 MPa, mientras que el peor desempeño lo tiene la dosificación 7/75/0,50 con 6,66 MPa a la misma edad. En muchos casos, se observa que la prolongación del tiempo de curado desde 3 a 7 d provoca la caída relativamente significativa de la resistencia a compresión: este comportamiento puede ser atribuido a la alteración de la matriz cementante por procesos de formación de productos zeolíticos.

Tabla 10.7: Valores de resistencia mecánica a compresión para mortero de RCD activados con solución NaOH y silicato sódico, curados en baño térmico de 65 °C.

	R_c (MPa)				
	a/b	3 d		7 d	
7/75	0,45	7,40	± 0,26	5,43	± 0,44
	0,50	6,66	± 0,32	4,59	± 0,25
9/75	0,45	18,00	± 0,84	15,54	± 0,25
	0,50	15,61	± 0,65	13,92	± 0,22
9/95	0,45	10,09	± 0,40	10,33	± 0,46
	0,50	8,74	± 0,58	10,61	± 0,52
9/100	0,45	9,84	± 0,15	11,81	± 0,30
	0,50	7,57	± 0,22	11,57	± 0,65

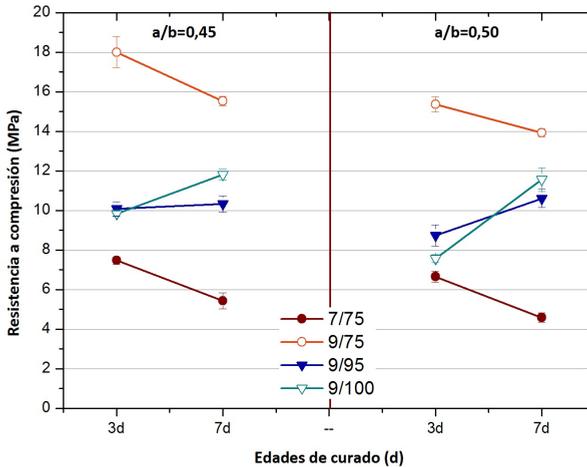


Figura 10.16: Resistencia a compresión (MPa) de los morteros curados a temperatura de 65 °C, a 3 y 7 d, para las relaciones a/b 0,45 y 0,50.

En la Tabla 10.8 se puede apreciar las resistencias a compresión para los morteros a las edades de 28 y 90 d. En la Figura 10.17, se aprecian los valores de resistencia a compresión obtenidos para los morteros curados a 20 °C a 28 d, para relaciones a/b 0,45 y 0,50. Se puede observar que los valores tienden a disminuir al aumentar la relación agua/conglomerante. Los morteros a 28 días presentan valores más bajos que los obtenidos para curado térmico, si bien, los valores más altos corresponden de nuevo a la mezcla 9/75.

En este caso, con el aumento del tiempo de curado, se produce un ligero aumento de la resistencia, al contrario que para el curado térmico: probablemente, en estas condiciones más suaves a 20°C, la formación de productos zeolíticos está más limitada.

Tabla 10.8: Valores de resistencia mecánica a compresión para mortero de RCD activados con solución $NaOH$ y silicato sódico, curados en cámara húmeda.

	a/b	R_c (MPa)	
		28 d	90 d
7/75	0,45	4,87 ± 0,18	
	0,50	4,14 ± 0,15	5,21 ± 0,15
9/75	0,45	8,67 ± 0,46	10,26 ± 0,31
	0,50	8,27 ± 0,41	8,24 ± 0,20
9/95	0,45	6,17 ± 0,12	
	0,50	4,69 ± 0,26	
9/100	0,45	5,71 ± 0,13	
	0,50	4,41 ± 0,13	

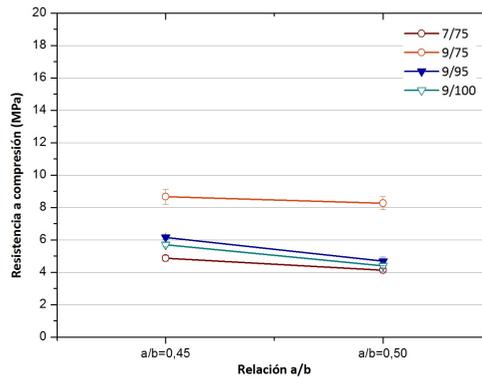


Figura 10.17: Resistencia a compresión (MPa) de los morteros curados a 20 °C a 28 d, para las relaciones a/b 0,45 y 0,50.

De acuerdo con los datos obtenidos para edades tempranas (3, 7 y 28 d), se seleccionaron las dosificaciones 7/75/0,50, 9/75/0,45 y 9/75/0,50, para ser ensayadas a 90 d: se observa que no existen pérdidas de resistencia al avanzar la edad de curado, obteniéndose resistencias similares o ligeramente superiores, en la Figura 10.18 se puede observar dicha tendencia.

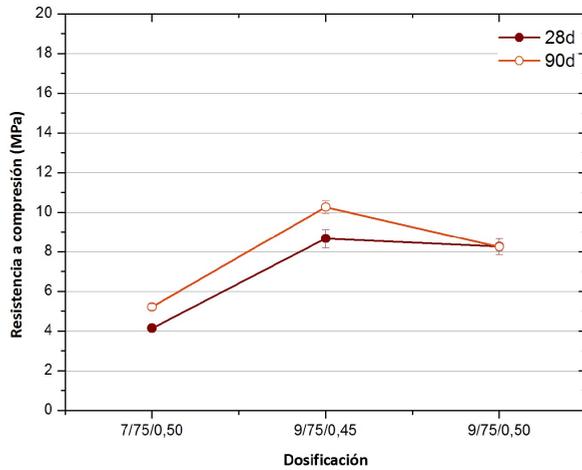
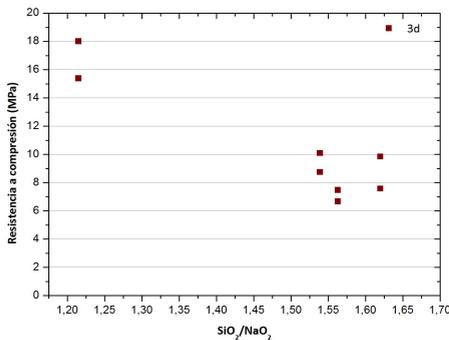
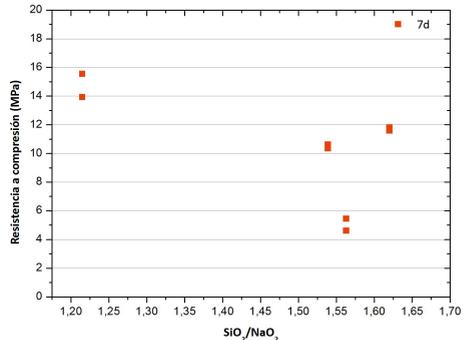


Figura 10.18: Resistencia a compresión (MPa) de los morteros curados a 20 °C a 28 y 90 d.

Para las distintas edades y tipos de curado la relación SiO_2/Na_2O con mejores resistencia es la 1,22 correspondiente a la dosificación 9/75; el aumento en dicha relación produce una disminución de la resistencia (ver la Figura 10.19 y 10.20).



(a) Edad de curado 3 d/65 °C.



(b) Edad de curado 7 d/65 °C.

Figura 10.19: SiO_2/Na_2O vs. resistencia a compresión de morteros activados alcalinamente con RCD para distintas edades 3 y 7 d, curados en baño térmico.

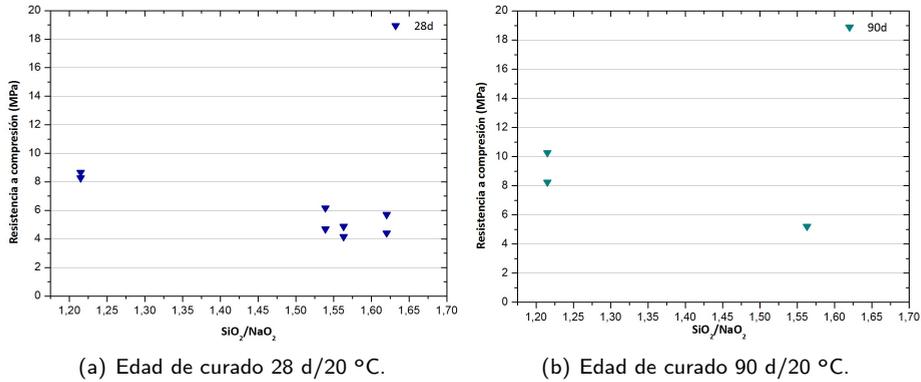


Figura 10.20: SiO_2/Na_2O vs. resistencia a compresión de morteros activados alcalinamente con *RCD* para edades a 28 y 90 d, curados a 20 °C.

10.2.3. Morteros de *RCD* y escoria de alto horno activados alcalinamente.

Los resultados hallados con los morteros con *RCD* mostraron ciertos problemas resistencia a compresión bajas y pérdidas de resistencia a edades mayores, es por ello, que se decidió utilizar otro residuo para combinar junto al *RCD* y observar si se pueden mejorar las prestaciones mecánicas. Para ello, se elaboraron morteros a base de *RCD* y *escoria de alto horno*, variando el porcentaje de sustitución de escoria sobre *RCD*, con diversas dosificaciones y con diferentes edades de curado. La Tabla 10.9 muestra las amasadas realizadas, todas con una relación conglomerante:arena de 1:3 y un conglomerante total de 450 g constituido por la suma de *RCD* y *escoria de alto horno*, según el porcentaje de sustitución.

Al igual que en las amasadas de *RCD*, el curado de los morteros ensayados a 3 y 7 d se llevó a cabo por medio de baño térmico (65 °C), mientras que los ensayados a 28 y 90 d se efectuaron en cámara húmeda (20 °C). Hay dosificaciones que no se realizaron debido que presentan problemas de fraguado muy rápido como lo es la 7/75/0,40, con sustituciones del 0, 10 y del 20 %. Para edades de curado de 28 y 90 días, se llevaron a cabo una cantidad limitada de dosificaciones, sólo para verificar su comportamiento en cámara húmeda.

Tabla 10.9: Resumen de morteros de RCD y sustitución de escoria de alto horno.

Conglomerante (g)		450					
Arena (g)		1.350					
Relación A.A.		7/75			9/75		
a/b		0,40	0,45	0,50	0,40	0,45	0,50
Escoria de alto horno(%)	Edad de curado (d)						
0	3		✓	✓	✓	✓	✓
	7		✓	✓		✓	✓
	28		✓			✓	✓
	90			✓		✓	✓
10	3			✓		✓	✓
	7			✓		✓	✓
20	3		✓	✓		✓	✓
	7		✓	✓		✓	✓
	28		✓			✓	
	90		✓			✓	
30	3	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	7	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	28	✓	✓			✓	✓
	90	✓	✓			✓	✓
40	3	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	7	✓	✓	✓	✓	✓	✓
50	3	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	7	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	28	✓	✓			✓	✓
	90	✓	✓			✓	✓

Los resultados obtenidos para los morteros curados a 65 °C son mostrados en las Tablas 10.10 y 10.11, donde se muestran por separado las dosificaciones 7/75 y 9/75; ambas a edades de curado de 3 y 7 d.

Para 3 d de curado a 65 °C, como muestra la Figura 10.21, podemos observar que, en general, los valores de la resistencia compresión para una sustitución del 10 %, con una dosificación 7/75/0,50, 9/75/0,45 y 9/75/0,50 son menores respecto de aquellos morteros que no tienen escoria de alto horno. No obstante, para sustituciones mayores al 20 %, la evolución de la resistencia a compresión es positiva. El hecho de poner un material más reactivo que el RCD desde el punto de vista de la activación alcalina mejora el desempeño mecánico de los morteros.

Los resultados muestran que, por lo general, mientras mayor sea la sustitución de RCD por escoria de alto horno, mayores resistencia a compresión se alcanzaran sin importar la edad de curado, para todas las dosificaciones tratadas.

Tabla 10.10: Resistencia a compresión de morteros activados alcalinamente de *RCD* y sustitución de *escoria de alto horno*, con una dosificación 7/75 curados en baño térmico (65 °C) a 3 y 7 d.

Dosificación	(%) Sust.	R_c (MPa)			
		3 d		7 d	
7/75	0,40	30	41,91 ± 2,00	46,07 ± 2,31	
		40	53,03 ± 1,46	54,05 ± 3,04	
		50	67,45 ± 2,90	67,86 ± 1,77	
7/75	0,45	0	7,40 ± 0,26	5,43 ± 0,44	
		20	18,89 ± 0,45	16,38 ± 0,39	
		30	35,88 ± 0,82	37,45 ± 2,29	
		40	39,00 ± 1,85	45,40 ± 1,32	
		50	50,29 ± 3,04	58,19 ± 2,69	
7/75	0,50	0	6,66 ± 0,32	4,59 ± 0,25	
		10	5,92 ± 0,23	7,25 ± 0,29	
		20	13,17 ± 0,82	13,48 ± 0,26	
		30	24,32 ± 1,47	21,95 ± 1,00	
		40	34,15 ± 1,44	30,37 ± 1,72	
		50	44,30 ± 1,39	49,48 ± 2,14	

Tabla 10.11: Resistencia a compresión de morteros activados alcalinamente de *RCD* y sustitución de *escoria de alto horno* con una dosificación 9/75 curados en baño térmico (65 °C) a 3 y 7 d.

Dosificación	(%) Sust.	R_c (MPa)			
		3 d		7 d	
9/75	0,40	0	16,94 ± 0,77		
		30	42,08 ± 0,77	44,56 ± 1,61	
		40	50,99 ± 2,40	53,99 ± 2,80	
		50	58,57 ± 2,82	60,33 ± 2,57	
9/75	0,45	0	18,00 ± 0,84	15,54 ± 0,25	
		10	12,13 ± 0,72	19,57 ± 0,90	
		20	23,76 ± 0,80	25,98 ± 1,15	
		30	30,49 ± 0,87	34,68 ± 1,09	
		40	37,52 ± 1,80	45,66 ± 2,30	
		50	43,46 ± 2,19	52,19 ± 2,82	
9/75	0,50	0	15,61 ± 0,65	13,92 ± 0,22	
		10	12,58 ± 0,53	18,25 ± 0,81	
		20	20,29 ± 0,89	24,42 ± 0,66	
		30	25,21 ± 0,70	25,37 ± 0,76	
		40	33,38 ± 1,59	28,88 ± 1,58	
		50	37,54 ± 1,42	40,25 ± 2,40	

Se puede observar que en este caso las resistencias para los morteros con relación agua/conglomerante menor (0,40) dan mejores resultados, siempre que todas ellas se

puedan amasar sin ningún problema. Esto se debe a que la escoria es un material que permite trabajar con relaciones menores de agua.

A medida que aumenta el porcentaje de escoria adicionada hasta llegar al 50 % los resultados más altos se obtienen para aquellos morteros que tienen una menor concentración de sodio, mientras que para porcentajes menores de escoria los resultados son mejores para una mayor concentración de sodio.

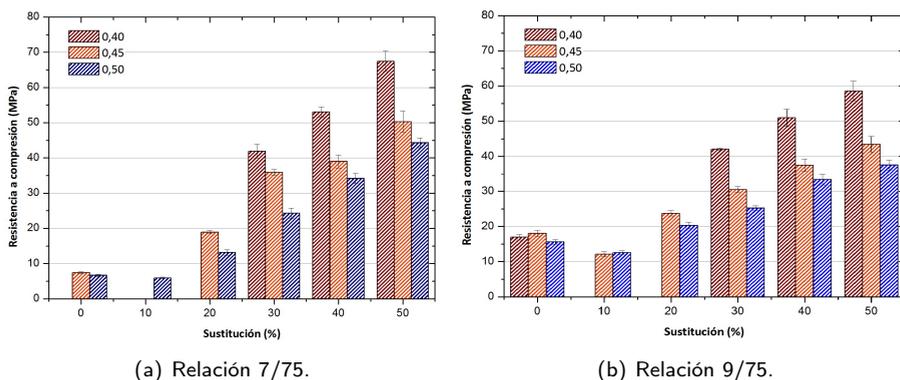


Figura 10.21: Resistencia a compresión de morteros activados alcalinamente RCD y sustitución de escoria de alto horno, curados a 65 °C, a 3 d.

Cuando se alcanza los 7 d de curado a 65 °C (Figura 10.22), la resistencia a compresión es mayor, conforme aumenta el porcentaje de escoria en el mortero incluso para los morteros con un 10 % de escoria.

Al igual que en el caso anterior, parece que una menor relación agua/conglomerante produce resistencias mayores, excepto en el caso de la dosificación 9/75/0,50, cuyos valores de resistencia a compresión son más elevados, lo que quizás podría deberse a una mejor compactación que permite una disminución de la porosidad y una mejora de la resistencias.

Para la dosificación 7/75/0,50 cuando se compara con la dosificación 7/75/0,45, se detecta que, a pesar de que no disponemos del dato de la sustitución del 10 % de esta última, las resistencias mecánicas de ambas dosificaciones en los morteros con sustituciones de escoria del 0 y del 20 %, son similares, quedando muy cercanos los valores entre sí. Es decir, para bajas relaciones de escoria el factor agua añadida no tiene tanto efecto respecto a los morteros con mayores relaciones de escoria.

Para todas las edades de curado, la dosificación 7/75/0,40 es la que permite obtener valores de resistencia mayores, llegando a sobrepasar los 60 MPa, para morteros con 50 % de escoria. Esto se debe, principalmente, a que tiene una baja relación agua/conglomerante gracias a la mayor cantidad de escoria adicionada. También, las

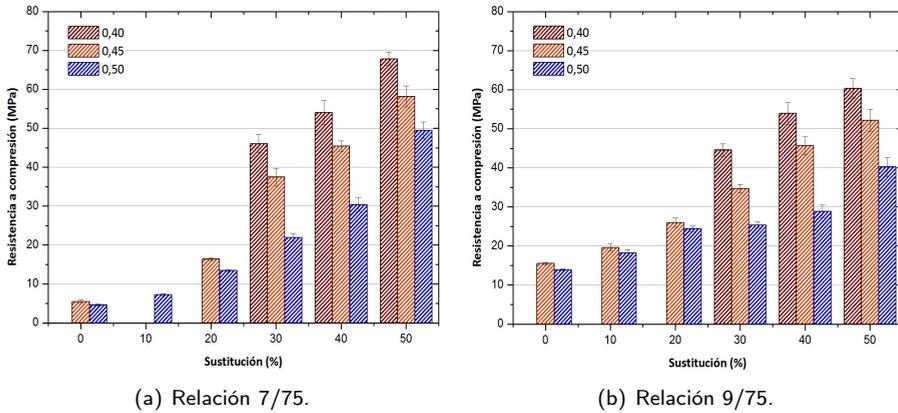


Figura 10.22: Resistencia a compresión de morteros activados alcalinamente de *RCD* y sustitución de escoria de alto horno, curados a 65 °C, a 7 d.

dosificaciones con menor concentración de sodio (7 *m*) parecen más adecuadas que las de mayor concentración (9 *m*).

Los resultados obtenidos para los morteros curados en cámara húmeda a 20 °C y humedad relativa 100 % son listados en la Tabla 10.12, donde se muestran las dosificaciones 7/75/0,40, 7/75/0,45 y 9/75/0,45; a edades de curado de 28 y 90 d.

Tabla 10.12: Resistencia a compresión de morteros activados alcalinamente con *RCD* y sustitución de *escoria de alto horno* para distintas dosificaciones y curados en cámara a 20 °C durante 28 y 90 d.

Dosificación	(%) Sust.	R_c (MPa)			
		28 d		90 d	
7/75	0,40	30	39,56 ± 1,46	49,20 ± 2,14	
		50	56,35 ± 3,50	70,77 ± 2,65	
		0	4,87 ± 0,18		
7/75	0,45	20	13,17 ± 0,76	19,98 ± 1,34	
		30	29,27 ± 1,49	38,77 ± 2,14	
		50	45,476 ± 3,15	58,21 ± 3,01	
9/75	0,45	0	8,67 ± 0,46		
		20	20,51 ± 0,62	27,22 ± 1,41	
		30	27,72 ± 1,42	40,60 ± 1,66	
		50	42,00 ± 1,02	54,31 ± 2,64	

Al analizar los resultados obtenidos para los 28 d de curado a temperatura ambiente, una vez más se observa que los mejores resultados se presentan para los porcentajes mayores de escoria (30 y 50 %) y la relación $7 m$ y $a/b = 0,40$.

Es por tanto el mortero con 50 % de escoria y relación $7/75/0,40$ con el que se obtendrán mayores resistencias, lográndose 67,45 MPa a los 3 d de curado (65 °C), 67,86 MPa a los 7 d de curado (65 °C), 56,35 MPa a los 28 d (20 °C) y 70,77 MPa para los 90 d de curado (20 °C). Cabe destacar que la resistencia a los 28 d que se presenta es menor que la resistencia a los 3 y 7 d curado en baño térmico.

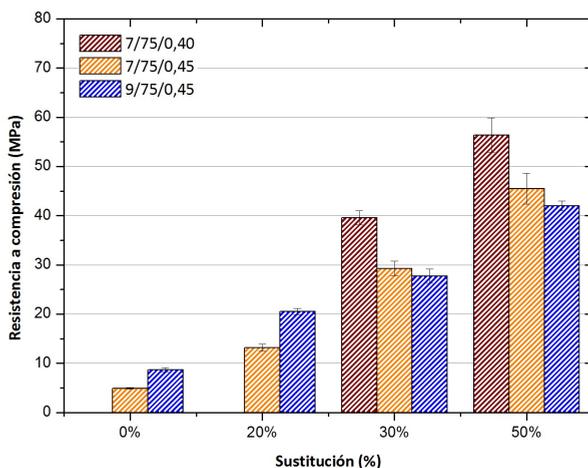


Figura 10.23: Resistencia a compresión de morteros de RCD con sustitución de escoria de alto horno a 28 d.

Las resistencias obtenidas para 90 d de curado se representan en la Figura 10.24, donde podemos observar las mismas tendencias ya comentadas para las edades anteriores de curado. Las resistencias obtenidas para este curado son ligeramente superiores a las obtenidas para los 7 días de curado a 65°C.

Es importante resaltar el hecho de obtener más de 70 MPa de resistencia a los 90 d de curado, sin ningún tratamiento térmico adicional y haciendo uso de material residual como la escoria de alto horno y el RCD. Este es un claro indicativo del potencial que tiene la activación alcalina para reutilizar los residuos de construcción y demolición utilizándolo con otro material como la escoria.

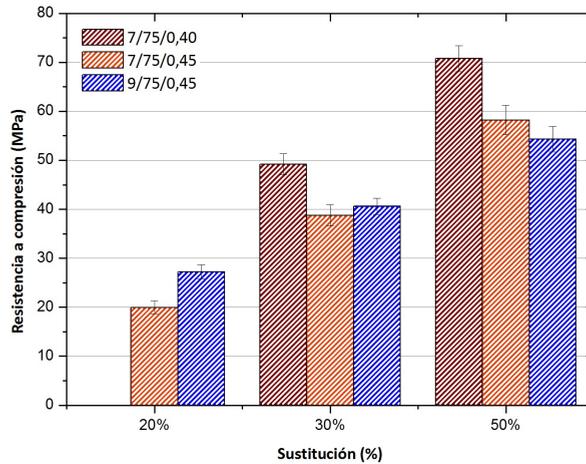


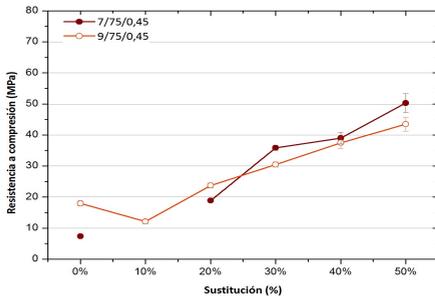
Figura 10.24: Resistencia a compresión de morteros de *RCD* con sustitución de escoria de alto horno a 90 d.

a) **Efecto de la concentración de sodio [Na^+].**

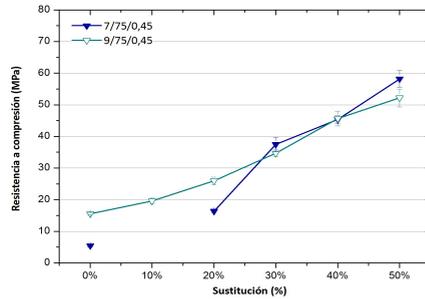
Como ya se ha comentado anteriormente en el estudio de los morteros de activación con 100 % de *RCD*, la dosificaciones con menor relación SiO_2/Na_2O dan mejores resultados, si se comparan las dosificaciones 7/75/0,45 y 9/75/0,45. En el caso de añadir escoria, podemos observar que para las sustituciones menores o iguales al 20 %, la dosificación 9/75/0,45 presenta valores mayores de resistencia a compresión, sugiriendo que la concentración 9 molal de sodio tiene un efecto positivo cuando la cantidad de escoria es relativamente baja, mientras que cuando la sustitución es mayor, obtenemos mejores resultados con concentraciones menores (7 m) de [Na^+].

Como se puede observar en las distintas representaciones gráficas mostradas en la Figura 10.25, es a partir de la sustitución del 30 % cuando la situación varía y se ve mejorada la dosificación con menos concentración de ion sodio, y por tanto, mayor relación SiO_2/Na_2O .

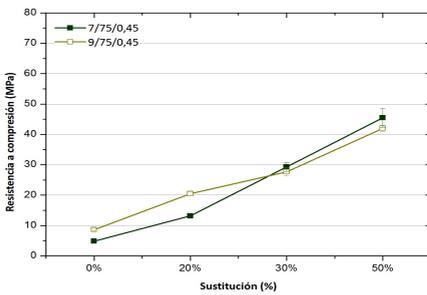
La presencia de una mayor cantidad de escoria prima sobre la actuación del *RCD* en el desarrollo de resistencias y es por ello que relaciones con menor cantidad de sodio se comportan mejor.



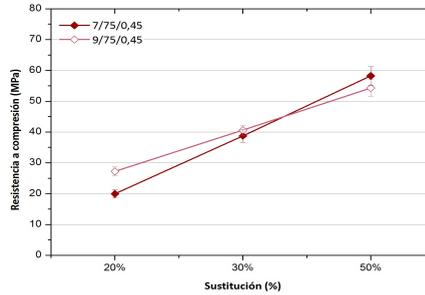
(a) Edad de curado 3 d/65 °C.



(b) Edad de curado 7 d/65 °C.



(c) Edad de curado 28 d/20 °C.



(d) Edad de curado 90 d/20 °C.

Figura 10.25: Influencia de la concentración de sodio en el activador sobre la resistencia a compresión en las distintas edades de curado en morteros activados RCD/escoria.

b) Efecto de la relación agua/conglomerante.

Para verificar que sucede con la relación agua/conglomerante hemos seleccionado dos grupos de dosificaciones. El primero compuesto por las dosificaciones que tienen una concentración de ion sodio 7 m y el segundo compuesto por las relaciones que tienen sodio 9 m. Ambos grupos tienen un 75 % de silicato sódico y presentan tres niveles de la relación agua/conglomerante (0,40, 0,45 y 0,50) (ver Figura 10.26).

La utilización de un conglomerante constituido exclusivamente por RCD conlleva a que la relación agua/conglomerante no pueda tomar valores de 0,40 o inferiores. La combinación del RCD con escoria en un porcentaje del 30 % o superior permite alcanzar dicha relación agua/conglomerante. Es por esto que entre los resultados obtenidos no se muestran valores con relación agua/conglomerante de 0,40 y sustituciones inferiores a las mencionadas.

Al igual que sucede en los morteros a base de *OPC*, la relación que existe entre la resistencia a compresión y la relación agua/conglomerante es inversa. A menor relación agua/conglomerante mayores serán las resistencias obtenidas.

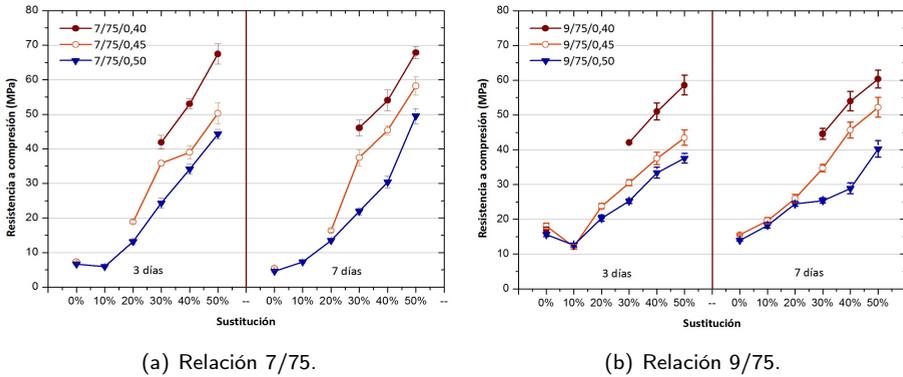


Figura 10.26: Influencia de la relación agua/conglomerante sobre la resistencia a compresión para las dosificaciones 7/75 y 9/75, curadas a 3 y 7 d a 65 °C.

Este resultado era de esperar debido a que una relación agua/conglomerante alta significa que habrá una mayor porosidad inicial en el sistema y, por ende una bajada en la resistencia a compresión de los morteros.

c) Efecto de la temperatura de curado.

Para analizar el efecto de la temperatura sobre la resistencia a compresión de los morteros de *RCD*-escoria de alto horno, se tomó la dosificación 7/75/0,45 ensayándola a 28 d con los dos tipos de curado utilizados en esta investigación. Se utilizaron sustituciones de escoria del 30 % y del 50 %. Los resultados obtenidos se presentan a continuación en la Tabla 10.13 y los datos se observan en la Figura 10.27.

Tabla 10.13: Resistencia a compresión de morteros activados de *RCD* y sustitución de escoria de alto horno para la dosificación 7/75/0,45, en distintas condiciones de curado por 28 d.

Dosificación	(%) Sust.	R_c (MPa)	
		20 °C	65 °C
7/75	0,45	30	13,17 ± 0,76
		50	45,47 ± 3,15
			33,90 ± 1,63
			59,08 ± 2,84

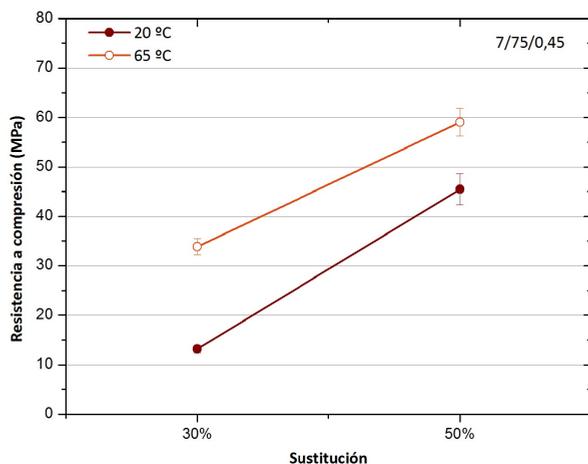


Figura 10.27: Influencia de la temperatura de curado en la resistencia a compresión de morteros RCD/Escoria, a 28 d.

Queda claro que el curado a temperatura de 65 °C, correspondiente al curado en baño térmico, presenta mayores resistencias a compresión que aquel logrado a temperatura ambiente en cámara húmeda, si bien podemos comprobar que el incremento en el tiempo de curado para 65 °C produce ligeras modificaciones en las resistencias con respecto a los 7 d de curado.

10.2.4. Ganancia de resistencia de los morteros de RCD-escoria activados alcalinamente.

Para estudiar el efecto que tiene la utilización conjunta de RCD y escoria de alto horno en morteros de activación alcalina, se elaboraron además, morteros a base de andalucita y escoria de alto horno. La andalucita o kerphalite (KERP) ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$) es un aluminosilicato cristalino, que contiene entre 58 - 60% de Al_2O_3 [230], que no va prácticamente a disolverse en el medio alcalino y por tanto puede considerarse como una adición inerte. Puede indicarnos por tanto, si el RCD produce un efecto sinérgico en la capacidad cementante de escoria o si, como ocurría en los morteros de cemento Portland se comporta como inerte.

Las soluciones activadora utilizadas fueron: 4/0/0,45 (indicando concentración de ion sodio 4 m, sin adición de silicato sódico y relación a/b = 0,45); esta dosificación se utilizó debido a la existencia de múltiples estudios con estas condiciones y el uso de escoria de alto horno [131], [273], [274]. Y también se utilizó la solución 7/75/0,45

(indicando concentración de ion sodio $7 m$, silicato sódico igual al 75 % y relación $a/b = 0,45$). El curado se realizó a 3 y 7 d a 65 °C.

Los controles están hechos a base de escoria de alto horno y el porcentaje que muestra cada dosificación indica la sustitución del *RCD* o de andalucita según sea el caso. Para la dosificación 4/0/0,45 se realizaron morteros con un 50 % de escoria y el otro 50 % de *RCD* o *KERP*. Para la dosificación 7/75/0,45 se emplearon dos porcentajes de escoria, un 30 y 50 %. La edad de curado seleccionada fue de 3 d y el tipo de curado seleccionado fue en baño térmico a 65 °C. La relación conglomerante:arena se mantuvo igual que en los casos anteriores (1:3). En la Tabla 10.14 se observan los datos correspondientes a la resistencia a compresión, a partir de los datos obtenidos se procedió a calcular la ganancia de resistencia en cada caso.

Tabla 10.14: Resumen dosificación *RCD*-escoria, *RCD-KERP* y la resistencia a compresión a 3 d a 65 °C.

Dosificación	(%) Sust.	Conglomerante $\Sigma=450$ g			R_c (MPa)	
		<i>RCD</i>	Escoria	<i>KERP</i>		
Control 4/0/0,45	0	...	450	...	14,67	\pm 0,36
<i>RCD-ESC</i> 4/0/0,45	50	225	225	...	9,69	\pm 0,47
<i>KERP-ESC</i> 4/0/0,45	50	...	225	225	5,93	\pm 0,20
Control 7/75/0,45	0	...	450	...	69,98	\pm 4,42
<i>RCD-ESC</i> 7/75/0,45	30	315	135	...	35,88	\pm 0,82
<i>KERP-ESC</i> 7/75/0,45	30	...	135	315	15,37	\pm 0,74
<i>RCD-ESC</i> 7/75/0,45	50	225	225	...	50,29	\pm 3,04
<i>KERP-ESC</i> 7/75/0,45	50	...	225	225	36,66	\pm 2,36

La ganancia de resistencia toma en consideración la resistencia del mortero control, la del mortero con sustitución y el porcentaje de sustitución del mismo, arrojando un valor porcentual que indica si hay ganancia o pérdida de resistencia según sea positivo o negativo respectivamente. La ganancia de resistencia fue calculada con la siguiente ecuación:

$$SG_{(\%)} = \frac{[R_c S - (R_c C * S_{\%})]}{R_c C * S_{\%}} * 100 \quad (10.1)$$

Donde: $SG_{(\%)}$ = Representa la ganancia o pérdida de resistencia;
 $R_c S$ = Resistencia del mortero con sustitución;
 $R_c C$ = Resistencia del mortero control;
 $S_{\%}$ = Proporción del conglomerante en el mortero con sustitución (en tanto por uno).

Los resultados de resistencia a compresión obtenidos se representan en la Figura 10.28 a partir de los cuales se ha obtenido la ganancia de resistencia en cada caso, representados en la Figura 10.29 .

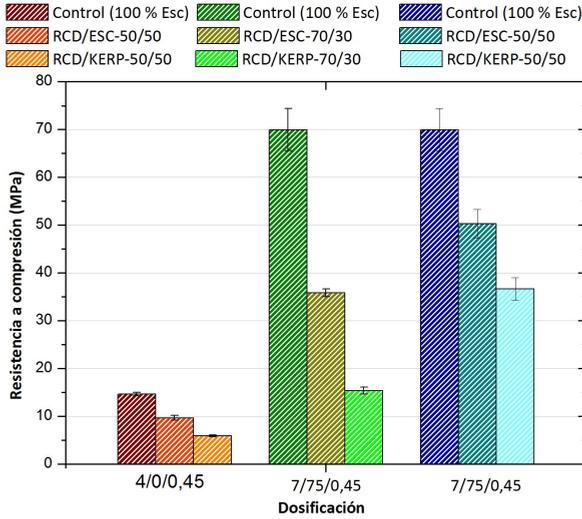


Figura 10.28: Resistencia a compresión morteros activados alcalinamente de Control (escoria), RCD/ESC y KERP/ESC, curados a 3 d y 65 °C.

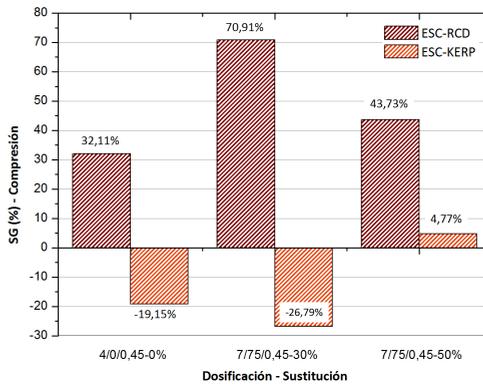


Figura 10.29: Ganancia de la resistencia a compresión en morteros con escoria y RCD/Kerphalite.(Los datos de sustitución representan el porcentaje de escoria en la mezcla).

Se puede observar que el RCD aporta una ganancia de resistencia positiva en todas las dosificaciones utilizadas. En la dosificación 7/75/0,45 con un 30% de sustitución se identifica la mayor ganancia de resistencia siendo en compresión de 70,91%.

La andalucita muestra un desempeño muy pobre en cuanto a la resistencia a compresión, siendo este el resultado esperado. Estos resultados, en general, muestran el gran valor del RCD como sustitución de la escoria de alto horno en matrices de activación alcalina.

10.3. Análisis de pastas de activación alcalina del RCD y de sistemas RCD-escoria.

Para analizar el comportamiento de activación alcalina del RCD, se prepararon pastas activadas con la misma metodología que se describe en la sección 10.2.2, sólo que esta vez no se incluye arena. La dosificación trabajada es la 9/75/0,45 con 3, 7 y 28 d de curado en baño térmico y una pasta con 28 d de curado en cámara húmeda.

Las pastas se realizaron con 10 g de conglomerante pudiendo este ser constituido por RCD. Luego del proceso de curado, las pastas requieren un procedimiento de preparación que consiste en molerlas en un mortero de ágata y tratarlas con acetona con el fin de detener los procesos de hidratación. Luego, se le extrae la acetona filtrando la muestra por medio de una bomba de vacío y, posteriormente, se lleva a la estufa durante 30 min a una temperatura de 60 °C. El material resultante se hace pasar por un tamiz de 125 μm y el material que pasa es el que se utiliza para el ensayo.

10.3.1. Análisis termogravimétrico (TGA).

Se llevó a cabo un análisis termogravimétrico de las pastas de RCD activado alcalinamente, obteniendo las curvas correspondientes en el rango de 35 - 600 °C. En la Figura 10.30 se muestra las curvas DTGs de la dosificación 9/75/0,45 con diversas edades y tipos de curado.

Se puede observar curvas DTGs similares con un pico predominante ubicado en el rango de 90 - 300 °C. Dicho pico tiene su máximo a aproximadamente 130 °C y corresponde a la descomposición de los diferentes productos de reacción presentes en la pasta.

La Tabla 10.15 muestra los datos de la pérdida total en las pastas analizadas, así como también, la pérdida de masa porcentual que ocurre en el rango antes mencionado. Se puede verificar el aumento de dicha pérdida de masa según avanza la edad de curado, indicando la evolución de la pasta.

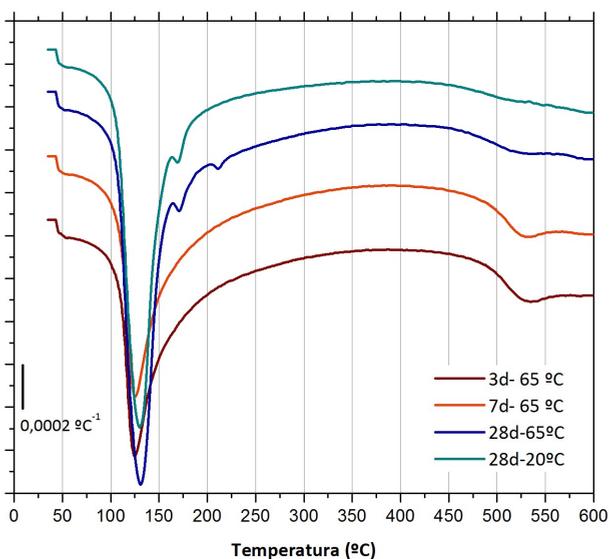


Figura 10.30: Curvas *DTG*s para pastas de *RCD* activadas (9/75/0,45) a 3, 7 y 28 d de curado a 65 °C y 20 °C.

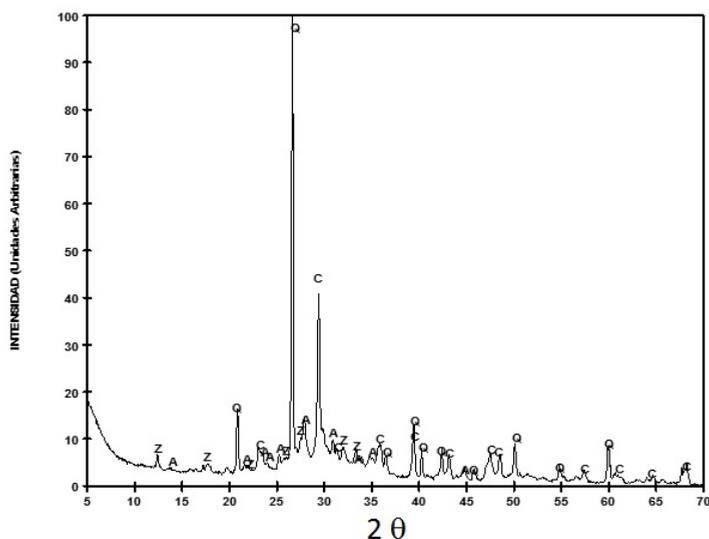
La curva *DTG* para 28 d de curado en baño térmico es similar a la que se obtiene para el curado en cámara húmeda. Sin embargo, la pasta curada a 65 °C muestra una pérdida de masa mayor, lo que significa que se han desarrollado una mayor cantidad de productos de reacción comparada con la curada a 20 °C.

Tabla 10.15: Resumen de datos termogravimétricos de la pasta de *RCD* activada alcalinamente.

Dosificación	Curado		Pérdida Total (%)	Pérdida de masa, 90 - 300 °C
	Edad (d)	Temperatura (°C)		
9/75/0,45	3	65	11,56	7,01
	7	65	11,97	7,29
	28	65	13,97	9,62
	28	20	12,56	8,60

10.3.2. Difracción de rayos X (DRX).

En la Figura 10.31 se muestra el difractograma de rayos X de la pasta activada alcalinamente de RCD, con dosificación 9/75/0,45, curada en baño térmico por 28 d; se detectan en la pasta los productos principales del material de partida RCD que son el cuarzo (SiO_2) (PDFcard 331161), calcita ($CaCO_3$) (PDFcard 050586) y la albita ($NaAlSi_3O_8$) (PDFcard 090466), pero además se detectan trazas de una zeolita Pt ($Na_{5,7} \cdot Al_{5,7} \cdot Si_{10,3} \cdot O_{32} \cdot 12H_2O$) (PDFcard 340524).



Z: Zeolita Pt ($Na_{5,7} \cdot Al_{5,7} \cdot Si_{10,3} \cdot O_{32} \cdot 12H_2O$); A:Albita ($NaAlSi_3O_8$); Q: Cuarzo (SiO_2); C:Calcita ($CaCO_3$).

Figura 10.31: Difractograma de rayos X correspondiente a la pasta 9/75/0,45 curada 28 d a 65 °C.

10.3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Se utilizó la microscopía de barrido (SEM) para visualizar la microestructura de los conglomerantes formados durante el proceso de activación alcalina.

Las Figuras 10.32 y 10.33 muestran las micrografías de una pasta de RCD con dosificación 9/75/0,45 a edades de 3, 7 y 28 d de curado, con magnificaciones de 1.000x, 2.000x y 12.000x, se utilizó curado en baño térmico a 65 °C para todas las edades.

Se pueden observar partículas irregulares, probablemente debido a partículas de RCD sin reaccionar. También a mayores aumentos se observan agregados con formas re-

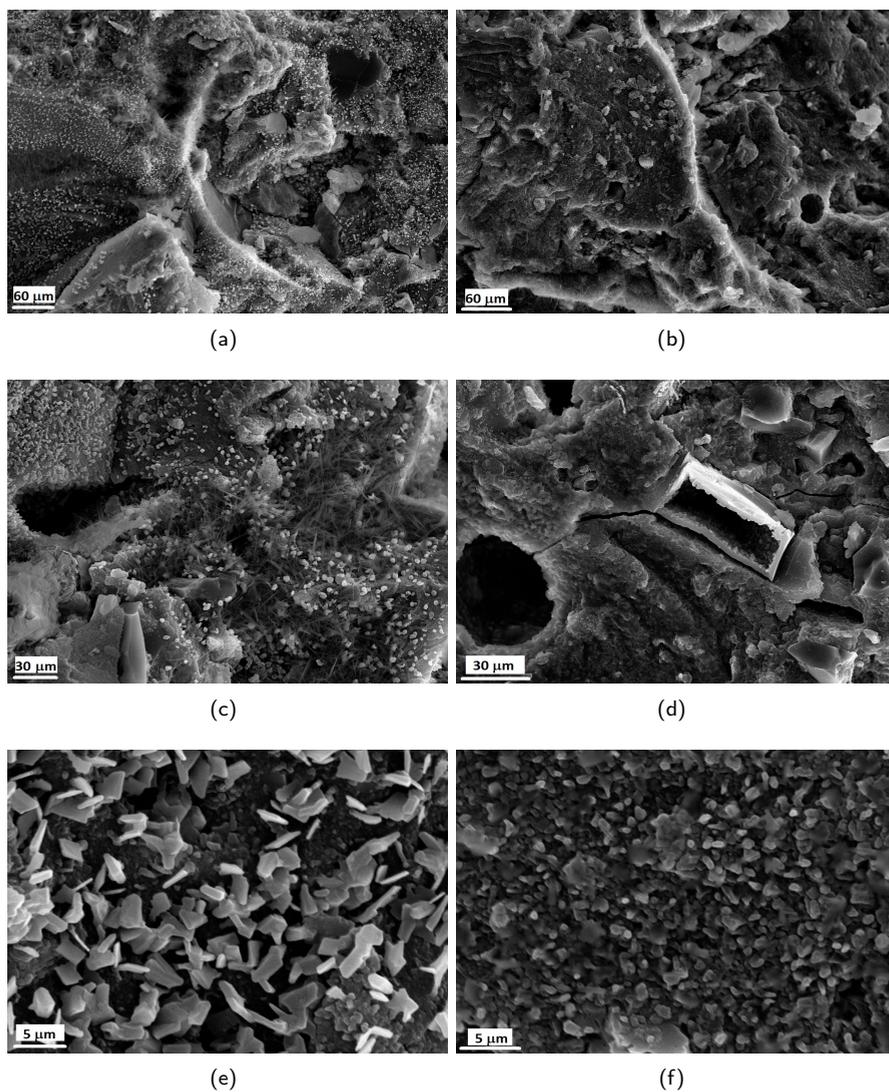


Figura 10.32: Microscopía electrónica de barrido de la pasta de RCD, con una dosificación 9/75/0,45, curada en baño térmico a 65 °C, aumentos 1.000x, 2.000x y 12.000x; (a), (c) y (e) curado a 3 d y (b), (d) y (f) curado a 7 d.

dondeadas, y fibrosas en ciertos casos, también presenta productos cristalinos que probablemente sean de origen zeolítico (ver Figura 10.32 (e) y 10.33 (c)).

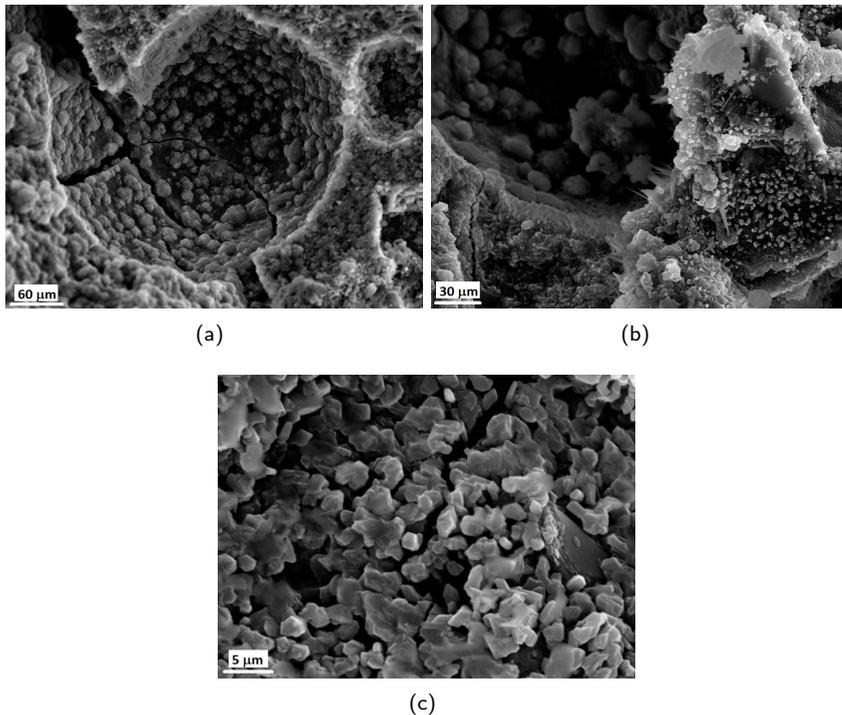


Figura 10.33: Microscopía electrónica de barrido de la pasta de *RCD*, con una dosificación 9/75/0,45, curada a 28 d/65 °C: aumentos (a) 1.000x, (b) 2.000x y (c) 12.000x.

10.4. Conclusiones.

- El *RCD* estudiado tiene cantidades considerables de CaO , SiO_2 y, en menor cantidad Al_2O_3 , compuestos de gran importancia para el proceso de activación alcalina. Mientras que un análisis por (*DRX*) mostró una cierta componente de un material amorfo, presentando algunos productos cristalinos mayoritarios, como el cuarzo (SiO_2) y la calcita ($CaCO_3$).
- El análisis de la *conductividad eléctrica* y el *pH* de soluciones *cal/RCD* muestra que el *RCD* presenta cierta reactividad puzolánica.
- La sustitución de *OPC* por *RCD* en 10% para la elaboración de morteros no es factible, debido a que produce problemas en la reología de dichos morteros y, además, tiende a provocar pérdidas de resistencia.
- Los resultados de resistencia a compresión de morteros de *RCD* activado alcalinamente combinando *NaOH* y silicato sódico, demuestran la posibilidad de

valorizar por esta vía a dicho residuo, alcanzando hasta 18,00 (MPa) para tres días de curado a 65 °C.

- La combinación de *RCD* con escoria de alto horno aumenta las resistencias mecánicas de los morteros, debido a que mejoran la reología de los mismos, aumentando la posibilidad de reducir la relación agua/conglomerante.
- Mientras mayor sea la sustitución de escoria de alto horno, mayores resistencias alcanzarán los morteros, teniendo la posibilidad de sobrepasar los 70 (MPa) con una sustitución del 50 %.
- El curado a 65 °C mejora las prestaciones de los morteros de *RCD* con y sin escoria de alto horno. Se ha demostrado que existe una sinergia positiva en las mezclas *RCD/escoria*, dando lugar a materiales de muy buenas prestaciones mecánicas.

Capítulo 11

Huella de carbono para los nuevos materiales.

En el presente capítulo se estudió las emisiones de CO_2 producidas por la fabricación de los nuevos conglomerantes a partir de desechos de cemento meteorizados como son del tipo CEM I 52,5R, CEM III/A, CEM IV/A y CAC y su transformación por medio de la carbonatación forzada y obtener materiales como son el CHC Magallanes, Mag3, Mag4 y CAC Atacama. Las emisiones de CO_2 para estos conglomerantes activados alcalinamente se ha comparado con las de los conglomerantes basados en cemento Portland.

11.1. Huella de carbono.

El cambio climático es un hito que preocupa a la comunidad científica, a los grupos sociales, empresariales y organizaciones e instituciones políticas. Los principales estudios relacionados con este problema están dirigidos a los gases de efecto invernadero (*GEI*) y siendo la huella de carbono un indicador reconocido a nivel mundial.

En el año 1992 se celebró la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo, firmando la Declaración de Río (172 países), donde se adoptó el programa de acción para el siglo XXI (Agenda 21), las cuales están basadas en el concepto de Desarrollo Sostenible, definido por primera vez en el Informe "Our Common Future: Brundtland Report" [275] y se creó la Convención sobre el Cambio Climático, que expresa la necesidad de reducir las emisiones de *GEI* [57]. La Figura 11.1, representa las emisiones globales de CO_2 para la combustión de combustibles

fósiles y la fabricación del cemento, desde 1751 hasta 2010, según “Carbon Dioxide Information Analysis Center” (CDIAC) [276].

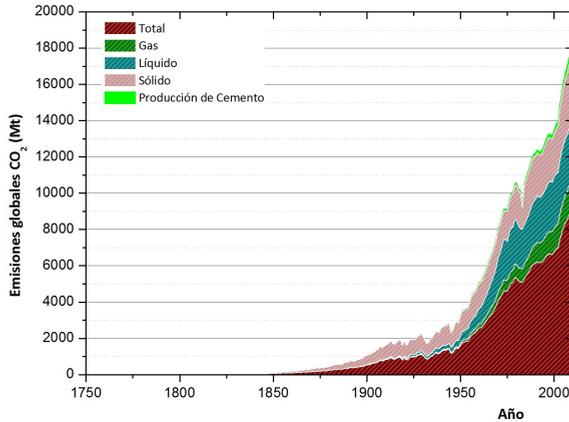


Figura 11.1: Emisiones globales de CO_2 para combustión de combustible fósil y producción de cemento (1751-2010).

En 1997 la Comisión sobre el Cambio Climático creó el Protocolo de Kioto, donde se establecieron metas obligatorias para los países industrializados en relación con las emisiones de GEI y creó mecanismos innovadores para ayudar a estos países a cumplir esas metas. Se estableció un compromiso obligatorio de reducir al menos un 5 % de las emisiones de GEI entre los años 2008 y 2012. En la Figura 11.2, se observa a los países industrializado que forman parte de este protocolo [277]:

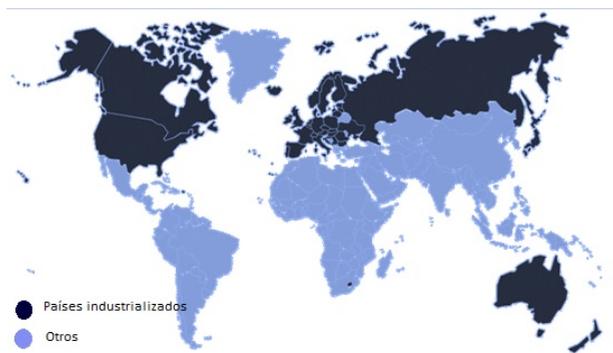


Figura 11.2: Países industrializados, Protocolo de Kioto.

Cumplido el plazo establecido por el protocolo original, se ha establecido un segundo periodo de vigencia del mismo desde el 1 de Enero de 2013 hasta el 31 de Diciembre de 2020 [278]. En la Figura 11.3 se muestra en forma parcial las emisiones globales de CO_2 para los países industrializados [279] y España [280], desde el inicio del Protocolo de Kioto, 1990 - 2008; estas emisiones incluyen el uso de combustibles fósiles y la producción de cemento.

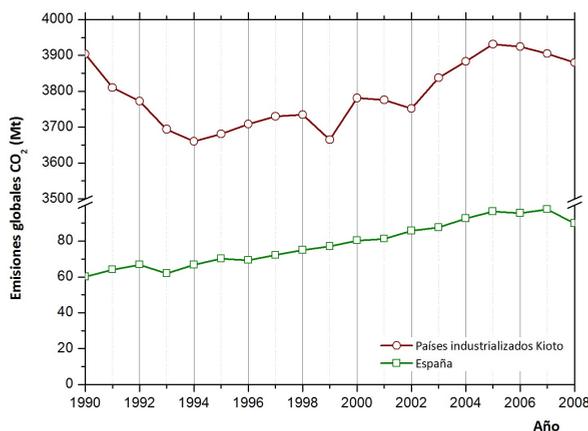


Figura 11.3: Comparación emisiones globales CO_2 para los Países Industrializados v/s España, 1990-2008.

La Unión Europea (UE) y España se comprometieron a reducir dichas emisiones en un 8% respecto al año base (1990/1995), por medio de un reparto interno entre los estados miembros. Para España este reparto suponía la obligación de que la media de emisiones netas de GEI en el período 2008-2012 no superara el 15% del nivel de emisiones del año base (1990/1995) [281]. De acuerdo al informe de Octubre 2014, de la Comisión Europea que describe los avances hacia el logro de los objetivos de Kioto y EU 2020, se muestra que de acuerdo a lo establecido en el reparto de la emisiones, España está por debajo a lo establecido para los objetivos 2013 en 13%, pero se prevé que para 2020 supere el 9%, por lo que debe tomar medidas para reducir estos niveles [282].

En el marco del cambio climático, en 1994 Chile ratificó la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC), y en el 2002 se adhirió al Protocolo de Kioto, estando presente activamente y cumpliendo con los compromisos que le corresponden como país en desarrollo. Para el correcto desarrollo de los compromisos adquiridos, en el año 2010 se crea la Oficina de Cambio Climático (OCC), bajo el alero de la Subsecretaría del Ministerio de Medio Ambiente [283].

Chile es un bajo emisor de gases de efecto invernadero (*GEI*); según la International Energy Agency (*IEA*) las emisiones de CO_2 correspondientes al sector energético hasta el 2007 representaban 71 millones de toneladas, mientras que desde 1994 las emisiones se han duplicado debido al crecimiento económico del país. En la Figura 11.4 se observan las emisiones de CO_2 por sector productivo [284].

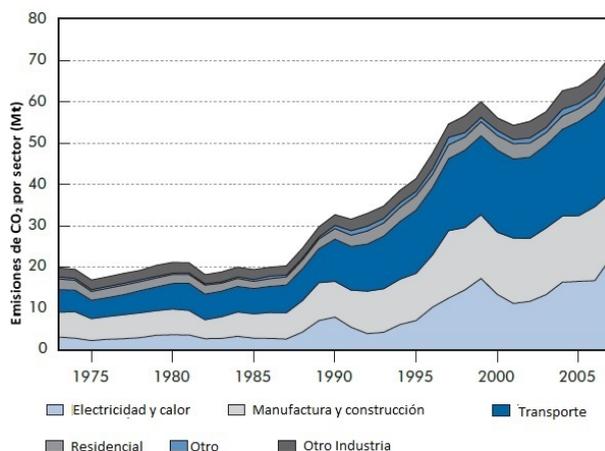


Figura 11.4: Emisiones de CO_2 en Chile por sector, 1973-2007.

A nivel mundial, la industria del cemento es la mayor fuente de emisiones de gases efecto invernadero, mayoritariamente CO_2 ; algunos autores establecen que las emisiones fluctúan entre un 6 -7 % de las emisiones totales [21],[65], [22], lo que equivale entre un 12 y 15 % del consumo de energía industrial [285].

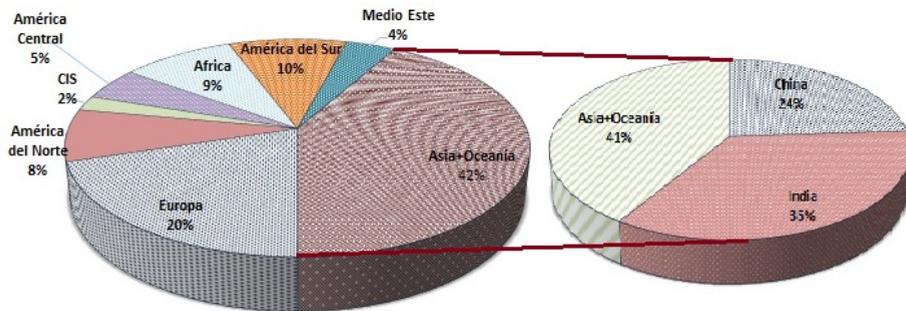
Según las estadísticas de U.S. Geological Survey (*USGS*), en la Tabla 11.1 se observa la producción anual de cemento de los mayores productores a nivel mundial, para el periodo 2010 -2014 [18]. El total mundial para el año 2014 se ha incrementado en un 21 %, llegando a una producción de 4.180 Mt, siendo China el mayor productor con 2.500 Mt que equivalen al 40 % de la producción.

En la Figura 11.5 se observa la distribución porcentual de la producción de cemento con los datos recopilados por la Cement Sustainability Initiative (*CSI*), en el proyecto Getting the Numbers Right (*GNR*) que involucra al 23 % de las empresas cementeras en el año 2012, las cuales llegan a producir un total de 859 Mt de cemento por región [286].

Tabla 11.1: Mayores productores de cemento a nivel mundial, 2010-2014 (Mt).

Países	2010	2011	2012	2013	2014 ^e
China	1.880	2.100	2.210	2.420	2.500
India	210,0	240,0	270,0	280,0	280,0
Estados Unidos	67,2	68,6	74,9	77,4	83,3
Turquía	62,7	63,4	63,9	71,3	75,0
Irán	50,0	61,0	70,0	72,0	75,0
Brasil	59,1	64,1	68,8	70,0	72,0
Rusia	50,4	55,6	61,5	66,4	69,0
Arabia Saudí	42,3	48,4	50,0	57,0	63,0
Vietnam	50,0	59,0	60,0	58,0	60,0
Indonesia	22,0	30,0	32,0	56,0	60,0
Japón	51,5	51,3	51,3	57,4	58,0
Egipto	48,0	44,0	46,1	50,0	50,0
Corea del Sur	47,2	48,3	48,0	47,3	47,7
Tailandia	36,5	36,7	37,0	42,0	42,0
México	34,5	35,4	35,4	34,6	35,0
Pakistán	30,0	32,0	32,0	31,0	32,0
Alemania	29,9	33,5	32,4	31,3	31,0
Italia	36,3	33,1	33,0	22,0	22,0
Otros países	504,0	492,0	524,0	536,0	525,0
Total mundial	3.312	3.596	3.800	4.080	4.180

^e Valores estimados.

**Figura 11.5:** Producción de cemento 2012, por región .

De acuerdo a lo informado por la Agrupación de fabricantes de cemento de España (*Oficemen*), el año 2013 se cerró la producción y consumo de cemento en 12.218.492 t [19], y las estadísticas entregadas por el Instituto del Cemento y del Hormigón de Chile

(ICH) la producción de cemento, correspondiente sólo a las cementeras tradicionales en el año 2013, se cerró con una producción de 4.671.530 t [20].

En la Figura 11.6 se observa la tasa de variación de producción de cemento para Chile donde se aprecia una desaceleración que se asocia a una normalización de la actividad de la construcción que se elevó por niveles sobre su potencial, debido al explosivo crecimiento de la construcción motivado por los daños producidos por el terremoto y el tsunami del 28 de Febrero de 2010 [287] así como la tasa de variación interanual de producción y consumo de cemento para España que presenta una tendencia al alza a partir del año 2013, cerrando con valores mínimos históricos que no se veían desde el 2007 [288].

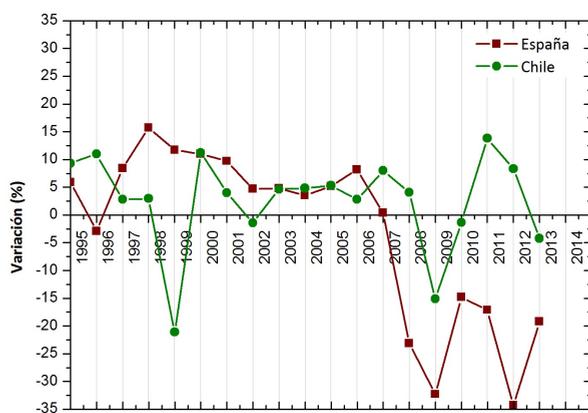


Figura 11.6: Variación producción y consumo de cemento España - Chile.

Las emisiones de CO_2 están vinculadas mayoritariamente a la descarbonatación de la caliza, seguida de la energía utilizada en la combustión, molienda y otras operaciones. Las emisiones por kilogramo de cemento son del orden de 0,65-0,92 kg de CO_2 , basado en plantas con tecnología y equipos modernos [23]. En la Figura 11.7 (a) se observa el porcentaje de emisiones de la producción de CO_2 en relación a las emisiones totales de CO_2 por continente y China; y en la Figura 11.7 (b) se observa el porcentaje de emisiones de la producción de CO_2 de España y Chile en relación a las emisiones totales a nivel mundial, para el periodo 2008-2012. El total de emisiones para el año 2012 es de 5,3 % [289].

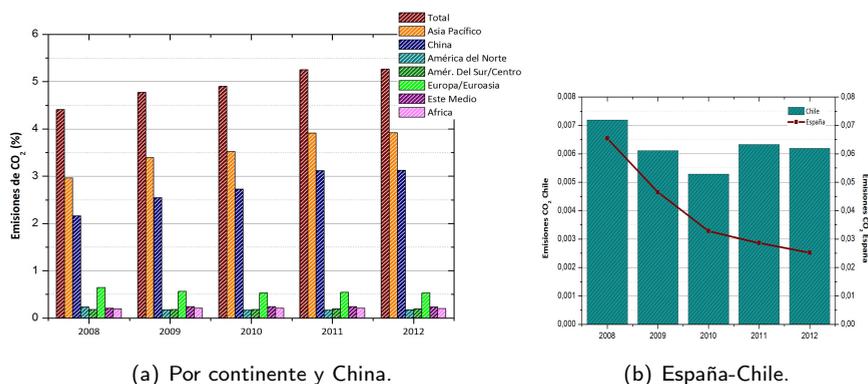


Figura 11.7: Emisiones de CO_2 por continente y España-Chile, periodo 2008-2012.

Para lograr una efectiva reducción de las emisiones globales de gases de efecto invernadero, la industria del cemento ha integrado diferentes recursos al proceso de producción como son [23], [65]:

- *Aumentar la eficiencia energética.*

La bibliografía establece que para aumentar la eficiencia energética de las plantas de cemento se debe comenzar sustituyendo los antiguos equipos por nuevos que consuman menor cantidad de energía, mejorar la eficiencia de los hornos y cambiar los procesos de fabricación de húmedo a seco o semi-seco; en este ítem se pueden reducir las emisiones entre un 8 - 28 % [65].

- *Uso de combustibles alternativos.*

Los combustibles fósiles usados en la industria del cemento están siendo reemplazados por combustibles alternativos o secundarios los cuales se encuentran clasificados por criterios de concentración: gaseosos (gases de vertedero, gases de pirólisis), líquidos (disolventes, aceites usados, grasas) y sólidos (corteza, papel, neumáticos, plásticos)[66]. El uso de estos combustibles tiene ventajas y desventajas. Entre las ventajas esta la de reducir las emisiones de CO_2 y NO_x , incluso se podría decir que alguno de estos combustibles arrojan cero emisiones, debido a que la combustión del material que da lugar a una emisión de CO_2 no es considerada antropogénica [23]. Entre las desventajas es que no se garantiza la calidad del clínker y la reducción de metales pesados, además de los costes asociados a la inversión de los nuevos equipamientos. La UE (2012) ha sustituido el uso de combustibles fósiles por alternativos en un 18 %; Holanda alcanza un 85 % y España un 22,4 % (datos correspondiente al año 2011) [290]. El uso de combustibles alternativos reducen las emisiones entre un 6 - 16 % [65].

- *Producción de cementos compuestos.*

A partir de la definición de la norma ACI CT-13, el cemento mezclado se define como un cemento hidráulico (cemento Pórtland) mezclado uniformemente con escoria o puzolana, o ambos [15]. La cantidad total de residuos que se puede utilizar está limitada y se determina por la norma UNE 197-1:2011 [49].

Entre las adiciones minerales más comúnmente empleadas tenemos cenizas volantes, escorias de alto horno granuladas, puzolanas naturales, humo de sílice y en menor medida, metacaolín. En la bibliografía se establece que la reducción de las emisiones de CO_2 para estos cementos está comprendida entre el 7 - 22 % [71], [65], [72], [291], aunque esta estimación puede variar según la localización de la materia prima, la cantidad de sustitución a utilizar y el transporte; en casos donde se sustituye con ceniza volante se ha llegado a reducir las emisiones del 6 al 50 % [292],[293].

La industria del cemento sigue mejorando su gestión de reducción de las emisiones de los gases de efecto invernadero con la inclusión e investigación de diferentes métodos, que conllevan en algunos casos a elevar el coste de la tonelada de clínker o cemento (en especial en lo referido al consumo energético) y al cambio de los procesos de fabricación (uso de nuevos equipos y cambio en las tecnologías); estos métodos son:

- Captura y almacenamiento de CO_2 .
- Aglutinantes no basados en clínker de cemento Pórtland.

En la Figura 11.8 se observan en forma esquemática los procesos de captación para la industria del cemento:

La captación de CO_2 tiene por finalidad producir un flujo concentrado a alta presión que pueda ser fácilmente transportado a un lugar de almacenamiento. Las tres principales tecnologías referidas a la captación del dióxido de carbono son [69]:

- a) **Captura de precombustión.** Esta tecnología consiste básicamente en la des-carbonización del combustible fósil (del carbón o hidrocarburos) mediante las técnicas de gasificación del carbón o conversión del gas natural; en esta mezcla de hidrógeno y dióxido carbono, se procede a la separación de los gases, de manera que el CO_2 se almacena por medio de altas presiones y el H_2 se utilizará como generador energético para producir energía eléctrica y/o calor [23].
- b) **Combustión de oxígeno - gas (OCC).** Este método consiste en utilizar oxígeno de alta pureza (entre un 95 - 99 %) en lugar de aire para la combustión del combustible primario con el objetivo de producir gases de escape compuestos por vapor de agua y CO_2 ; este último presenta concentraciones entre un 80 - 90 % lo cual permitiría su almacenamiento en forma directa [69].

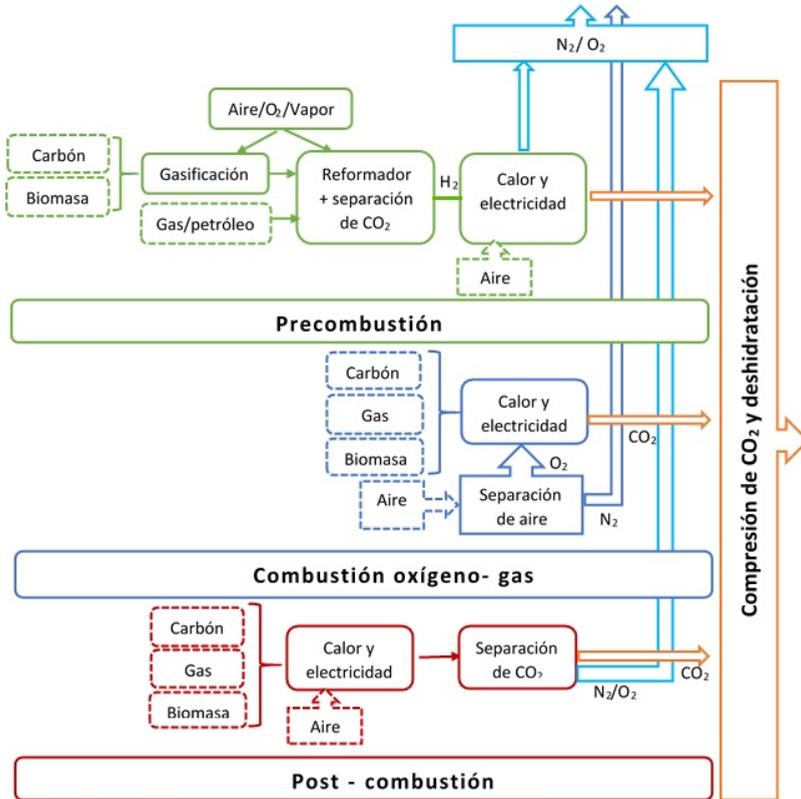


Figura 11.8: Procesos y sistemas de captación CO_2 [23].

- c) **Captura de post - combustión (PCC)**. Consiste en separar el CO_2 de los gases de combustión producido por los combustibles primarios en el aire. Para la captura del CO_2 el proceso más viable es el ciclo de calcinación - carbonatación y la absorción química con aminas (ej. Monoetanolamina). Habitualmente la fracción captada es pequeña entre un 3 - 15 % del volumen [69].

Existen diferentes estudios realizados en plantas de cemento que utilizan estos métodos de captura de CO_2 . En gran medida sólo establecen relación entre los procesos de post - combustión y oxi - combustión; ya que la técnica de precombustión tiene la desventaja que solo es capaz de capturar el CO_2 procedente del combustible, llegando a un 40 % en una típica planta de cemento.

Para un caso estudiado en Escocia, con 5 plantas de cemento, se compararon los métodos PCC y OCC, cuyos objetivos eran evaluar el aumento de la captura de CO_2 y reducir los costes; el primer método se aplica en plantas de cemento existentes y el

segundo para nuevas plantas; en ambos casos las emisiones de CO_2 aumentaron, pero los costes de emisión para el método *OCC* fue un 62 % menor que para el método *PCC* [295].

En Noruega se realizó la modelación y simulación para la planta de Norcem Heidelberg Cement, en Brevik, para los métodos *PCC* por monoetanolamina (*MEA*) y *OCC*, con un parámetro de captura del 85 %. En ambos casos se elevaron los consumos de energía debido a las modificaciones del proceso o del equipamiento adicional que se necesita en el proceso de fabricación [294]. A pesar de estos resultados, en mayo del 2014, se implementó el método *PCC* por amina avanzada del tipo S16, evaluándose por un periodo de seis meses; a la presentación del artículo los resultados indicaban un bajo consumo de energía, baja degradación y disminución en las emisiones [296].

Para poder contribuir a la disminución de las emisiones de CO_2 , se están reutilizando y aprovechando los residuos sólidos provenientes de los distintos sectores de la industria y de la agricultura para la preparación de nuevos sistemas conglomerantes mediante la activación alcalina de dichos residuos; estos sistemas se denominan “geopolímeros” cuyo rendimiento es comparable al de cemento tradicional y tienen una gama amplia de aplicaciones [40].

Entre las ventajas del uso de estos materiales como aglutinantes, además de reutilizar residuos, tenemos que son capaces de almacenar metales pesados en la matriz geopolimérica en elevados porcentajes, llegando incluso a un 90 % y reducir además las emisiones de CO_2 en rangos entre un 60 - 80 % [24], [297]. Según McLellan et al. [298] para hormigones geopoliméricos hay una disminución de entre un 44 - 64 % de las emisiones de gases de efecto invernadero en relación a un hormigón de *OPC*.

A partir de estas consideraciones se procedió a estudiar la capacidad de captación de CO_2 de los distintos cementos hidratados *CEM I*, *CEM III/A*, *CEM IV/A* y *CAC* provocando una carbonatación forzada en cada uno de ellos y evaluando las emisiones de CO_2 asociadas a la fabricación de los distintos morteros geopoliméricos de *CHC Magallanes*, *Mag3*, *Mag4* y *CAC Atacama* usando como activador alcalino el hidróxido de sodio (*NaOH*) y silicato de sodio (Na_2SiO_3).

11.2. Captura CO_2 fijado en la materia prima.

11.2.1. Metodología general de cálculo.

La huella de carbono es un indicador ambiental que está relacionado con el cambio climático y se define como “la medida de la cantidad de emisiones totales de Gases de Efecto Invernadero (*GEI*) producidas directa o indirectamente por personas, organizaciones, eventos o productos”.

Mediante el cálculo de la huella de carbono se pueden identificar todas las fuentes de emisiones de GEI , en este caso sobre el producto final (cemento geopolimérico). Para realizar el inventario se debe contabilizar las emisiones directas e indirectas generadas en las diferentes etapas del proceso de preparación del producto.

Para calcular la huella de carbono existen diversas normas y guías, que están orientadas a los productos y servicios, o bien a organizaciones. La metodología utilizada en esta sección corresponde a las Directrices del Panel Intergubernamental del Cambio Climático (*IPCC*) para los inventarios de gases de efecto invernadero, versión 2006 [299]. Las principales fuentes de emisiones son los procesos que transforman los materiales por medios físicos o químicos. Durante esos procesos, pueden ocurrir emisiones de diversos gases de efecto invernadero, incluidos CO_2 , CH_4 , N_2O y PFC , aunque en este proceso sólo se determinará el cálculo de las emisiones del CO_2 , que es el mayoritario, de acuerdo a lo establecido por las Directrices *IPCC* que establece que la producción de cemento, se asume como perteneciente a la industria de los minerales (código 2A1).

La metodología general empleada para estimar las emisiones vinculadas con cada proceso se basa en la multiplicación de los datos de la actividad (cantidad de material producido o consumido) por el correspondiente factor de emisión por unidad de consumo/producción, de acuerdo con la fórmula 11.1

$$Total_{ij} = A_j x F E_{ij} \quad (11.1)$$

Donde:

- $Total_{ij}$ = La emisión de procesos (en toneladas) de gas (i) del sector industrial (j)
 A_j = La cantidad de actividad o producción de material de procesos en el sector industrial (j) (toneladas/proceso)
 $F E_{ij}$ = El factor de emisión asociado con el gas (i) por unidad de actividad en el sector industrial (j) (tonelada/tonelada)

11.2.2. *CHC Magallanes*

En la Figura 11.9 se describe de forma esquemática el proceso de carbonatación correspondiente al *CHC Magallanes*, desde (A) la hidratación del *CEM I 52,5R* por 30 d (material que se considera como desecho, ya que simula a un residuo de construcción real), (B) el secado a temperatura ambiente y molido antes de la carbonatación, (C) la carbonatación, que se ha dividido en 4 etapas: (C.1.) preparación de la solución acuosa de $CHid$ más agua potable, (C.2.) ingreso de CO_2 , (C.3.) agitación del proceso para tener una mezcla homogénea y por último (C.4.) los procesos químicos que se generan durante las 3 h de mezcla; (D) una vez terminado el proceso de carbonatación, se

procede a la decantación de la solución acuosa (sin gasto de energía) y secado del material a temperatura ambiente (sin gasto de energía). La última etapa (E) corresponde a la molienda y obtención del conglomerante para ser utilizado en la activación alcalina.

Cemento hidratado (*CHid*)

A

Esta etapa consiste en hidratar 7 kg de cemento tipo *CEM I 52,5R* en 55 l de agua potable, durante 30 días. A continuación *CHid* se seca a temperatura ambiente.

Molienda (*CHid*)

B

Una vez seco el *CHid*, se procede a la molienda en la trituradora de mandíbulas modelo BB200, de 1,50 kW. Se molieron 3 kg de *CHid* durante 45 min y después este material se pasó en forma manual por el tamiz 1,25 mm.

Solución acuosa

C.1.

Para iniciar el proceso de carbonatación, se mezcla en un matraz de 3 bocas 250 g de *CHid* con 2,5 l de agua potable, a una temperatura de 5 ± 1 °C.

Entrada CO_2

C.2.

Una vez preparada la solución acuosa *CHid* + agua, se procede a ingresar CO_2 al sistema manteniendo la temperatura a 5 ± 1 °C

Agitación

C.3.

Para obtener una mezcla homogénea entre la solución acuosa y el CO_2 , se procede a la agitación del material con un agitador magnético de potencia 0,0225 kW por 3 h.

Proceso químicos

C.4.

El proceso de carbonatación es un proceso exotérmico, por lo tanto se necesita energía para mantener a baja temperatura el sistema para que las reacciones se desarrollen de acuerdo a las características correspondientes.

Decantar y secar

D

El material obtenido CHC Magallanes se deja decantando a temperatura ambiente por 24 h, a continuación se extrae el exceso de agua y se coloca a secar a temperatura ambiente entre 3 y 5 d con el fin de eliminar el agua restante.

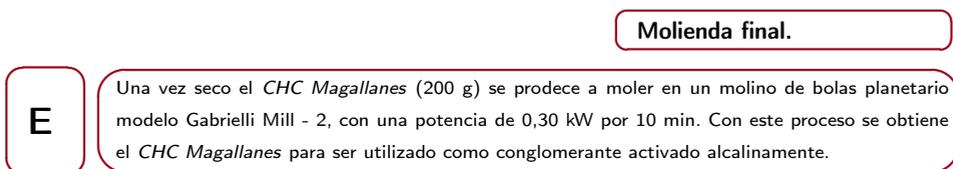


Figura 11.9: Esquema de carbonatación del *CHid* para obtener *CHC Magallanes*.

Todos los cálculos realizados se han hecho relativos a 100 g de material de partida.

■ **Emisiones Fase A:** *Cemento hidratado (CHid)*.

Las emisiones de esta fase no consideran consumo de energía debido que dicho material se considera desecho, el proceso de hidratación (30 d) es manual y el secado del material es a temperatura ambiente, por lo tanto las emisiones de CO₂ son iguales a cero.

A. Cemento hidratado (CHid)	
Emisión por cada 100 g CHid (kg CO ₂ /100 g CHid)	0,00

■ **Emisiones Fase B:** *Molienda trituradora de mandíbula (CHid)*.

Este proceso utiliza energía eléctrica. Para los cálculos se utilizó el Factor de Emisión de Carbono (*FEC*) nacional por todo el territorio español proporcionado por *IDAE*, cuyo valor es 0,25 kg CO₂/kWh [300].

B. Molienda trituradora de mandíbula (CHid).			
Datos		Cálculos	
a. Potencia trituradora (kW)	1,50	e. Energía utilizada (kWh) [a × c]	1,1250
b. Cantidad <i>CHid</i> (kg)	3,00	f. Emisiones totales (kg CO ₂) [e × d]	0,2813
c. Tiempo de molienda (hr)	0,75	g. Cálculo emisiones [f ÷ (b × 10)]	
d. <i>FEC</i> (kg CO ₂ /kWh)	0,25		

Emisión por cada 100 g <i>CHid</i> (kg CO ₂ /100 g <i>CHid</i>)	0,0094
---	--------

■ **Emisiones Fase C:** *Proceso de carbonatación (CHC Magallanes)*.

● **Emisiones Fase C.1:** *Enfriamiento solución acuosa (CHid + agua)*.

Como se ha estudiado en los capítulos anteriores (5.1.2), las condiciones óptimas para la reacción de carbonatación del *CHid* necesitan de una baja temperatura, concretamente, se debe mantener la temperatura entre 0 - 10 °C; en este caso, la temperatura inicial de 20 °C se bajó hasta los 5 ± 1 °C; esto requiere un consumo energético. La cantidad de energía

(calor) tomada por un cuerpo es directamente proporcional a su masa y al aumento (o disminución) de temperatura que experimenta. La expresión de esta relación se muestran en la ecuación 11.2 [301]:

$$Q = C_e * m * (T_f - T_i) \quad (11.2)$$

Donde:

- Q = Energía (calor) absorbido o liberado en un proceso concreto (kJ).
- C_e = Calor específico de la sustancia o material (kJ/kg * °C).
- m = Masa de la sustancia o material (kg).
- T_f = Temperatura final del proceso (°C).
- T_i = Temperatura inicial del proceso (°C).

C.1. Enfriamiento solución acuosa (CHid + agua).			
Datos		Cálculos	
a. Cantidad CHid molido (kg)	0,25	i. Energía de enfriamiento CHid (kJ)	
b. Cantidad agua (kg)	2,50	[a x c x (f - g)]	6,00
c. Calor específico (CHid) ⁽¹⁾ (kJ/kg * °C)	1,60	j. Energía de enfriamiento Agua (kJ)	
d. Calor específico (agua) (kJ/kg * °C)	4,18	[b x d x (f - g)]	156,9
e. FEC (kg CO ₂ /kWh)	0,25	k. Energía total enfriamiento (kJ) [i + j]	162,9
f. Temperatura inicial (°C)	20,0	l. Energía total enfriamiento ⁽²⁾ (kWh)	0,045
g. Temperatura final (°C)	5,00	m. Emisiones totales (kg CO ₂) [l x e]	0,011
		n. Cálculo de emisiones [m ÷ (a x 10)]	

⁽¹⁾Para una pasta de cemento endurecida con una relación a/b = 0,40. [302]

⁽²⁾Factor de conversión kJ a kWh = 0,0002778

Emisión por cada 100 g CHid (kg CO₂/100 g CHid) 0,0045

● Emisiones Fase C.2: Entrada y enfriamiento CO₂.

Para poder realizar los cálculos de este proceso se deben tener las siguientes consideraciones:

- Determinar mediante el análisis termogravimétrico (TGA) las pérdida de masa total y la correspondiente producida por los carbonatos, del CHid y del CHC Magallanes, para saber así cuánto CO₂ ha reaccionado con la muestra, es decir, la cantidad de CO₂ que ha sido capturado por el material.
- Debido a que el sistema no es estanco se asumirán pérdidas del CO₂ entrante en un intervalo comprendido entre un límite inferior del 5 % y un límite superior del 20 %.
- El CO₂ es un subproducto de la producción industrial de NH₃ y se tomó como Factor de Emisión de Carbono (FEC) 0,189 kg CO₂/kWh [303]. El calor específico del CO₂ es igual a 0,84 (kJ/kg · °C).

	<i>CHid</i>	<i>CHC Magallanes</i>
a. Pérdida de masa total (%)	28,72	35,43
b. Pérdida de masa 700 - 850 °C	14,53 (1)	26,82 (2)
c. Base calcinada (g) [100 - a]	71,28 (1)	64,57 (2)
d. Resto H_2O (g) [a - b]	14,19 (1)	8,61 (2)
e. Relación base calcinada (BC) [c.1/c.2]		1,104
f. H_2O combinado (g) [d.2 × e]		9,50
g. CO_2 combinado (g) [b.2 × e]		29,61
h. Calor específico (CO_2) (kJ/kg * °C)		0,84
i. FEC (kg CO_2 /kWh)		0,25
j. Factor preparación CO_2 (kg CO_2 /kWh)		0,189
k. Temperatura inicial (°C)		20,0
l. Temperatura final (°C)		5,00
m. Gramos de CO_2 capturado por cada 100 g de <i>CHid</i> [g - b.1]		15,080
n. Gramos de CO_2 entrante suponiendo pérdida del 5%		15,874
o. Gramos de CO_2 entrante suponiendo pérdida del 20%		18,850

La cantidad de 100 g de *CHid* produce la formación de *CHC Magallanes* en la siguiente cantidad:

$$g \text{ CHC Magallanes} = BC_{c.1} + CO_2\text{combinado} + H_2O\text{combinado} \quad (11.3)$$

$$m_c = 71,28 + 29,61 + 9,50 = 110,39g$$

o **Supuesto 1:** Pérdida del 5%.

p. Energía enfriamiento CO_2 (kJ) [(n /1.000) × h × (k - l)]	0,2000
q. Energía enfriamiento CO_2 (kWh)	$5,556 \times 10^{-5}$
r. Emisiones por el enfriamiento (kg CO_2 /100 g <i>CHid</i>) [i × q]	$1,389 \times 10^{-5}$
s. Emisiones por preparación CO_2 (kg CO_2 /100 g <i>CHid</i>) [(n/1.000) × j]	$3,000 \times 10^{-3}$

Emisiones Totales por cada 100 g <i>CHid</i> (kg CO_2 /100 g <i>CHid</i>)	0,0030
--	--------

- **Supuesto 2:** Pérdida del 20 %.

p' . Energía enfriamiento CO_2 (kJ) [(n/1.000) × h × (k - l)]	0,2375
q' . Energía enfriamiento CO_2 (kWh)	$6,598 \times 10^{-5}$
r' . Emisiones por el enfriamiento (kg CO_2 /100 g $CHid$) [i × q']	$1,650 \times 10^{-5}$
s' . Emisiones por preparación CO_2 (kg CO_2 /100 g $CHid$) [(n/1.000) × j]	$3,563 \times 10^{-3}$

Emisiones Totales por cada 100 g $CHid$ (kg CO_2 /100 g $CHid$) 0,0036

- **Emisiones Fase C.3:** *Agitación solución acuosa.*

C.3. Agitación solución acuosa.			
Datos		Cálculos	
a. Potencia agitador (kW)	0,0225	e. Energía utilizada (kWh) [a × c]	0,068
b. Cantidad $CHid$ (kg)	0,25	f. Emisiones totales CO_2 (kg) [e × d]	0,017
c. Tiempo de agitación (hr)	3,00	g. Cálculo emisiones [f ÷ (b × 10)]	
d. FEC (kg CO_2 /kWh)	0,25		

Emisión por cada 100 g $CHid$ (kg CO_2 /100 g $CHid$) 0,0068

- **Emisiones Fase C.4:** *Reacción química de carbonatación.*

El proceso de carbonatación del $CHid$ presenta una serie de reacciones químicas exotérmicas. Para contrarrestar el aumento de temperatura que provocaría el desprendimiento energético de estas reacciones, debemos enfriar el sistema (comunicando energía) y así mantener la temperatura a 5 °C.

La energía necesaria para el enfriamiento será igual a la energía desprendida en las reacciones químicas de carbonatación.

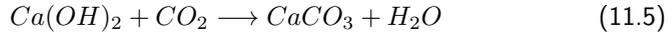
Por lo tanto, necesitamos calcular la energía o entalpía de reacción (ΔH), con la diferencia entre la sumatoria de las entalpías de formación de productos, menos la sumatoria de las entalpías de formación de los reactivos, tal y como se expresan en la siguiente ecuación 11.4.

$$\Delta H = \Sigma \Delta H_{\text{productos}} - \Sigma \Delta H_{\text{reactivos}} \quad (11.4)$$

En esta ecuación, cada valor de la entalpía de formación debe ir multiplicada por el correspondiente coeficiente estequiométrico de la reacción química.

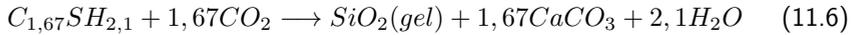
Las reacciones a tener en cuenta son las de carbonatación de la portlandita y la jennita, para lo cual se analizará la energía o entalpía de cada una de ellas:

- **Reacción 1: Portlandita.**



Entalpías de formación.			
Reactivos (kJ/mol)		Productos (kJ/mol)	
$Ca(OH)_2$	-985,20	$CaCO_3$	-1.207,60
CO_2	-393,50	H_2O	-285,80
Entalpía de reacción (ΔH) (kJ/mol)			-114,70

- **Reacción 2: Jennita.**



Entalpías de formación.			
Reactivos (kJ/mol)		Productos (kJ/mol)	
$C - S - H$ ⁽³⁾	-2.723,00	$CaCO_3$	-1.207,60
CO_2	-393,50	H_2O	-285,80
		SiO_2 (gel)	-851,00
Entalpía de reacción (ΔH)(kJ/mol)			-87,73

⁽³⁾Se considera en forma de jennita ($C_{1,67}SH_{2,1}$) [304].

Energía total liberada en la carbonatación del <i>CHid</i>			
Datos		Cálculos	
a. Cantidad <i>CHid</i> (g)	250	h. Energía correspondiente $Ca(OH)_2$ (kJ)	
b. % de $Ca(OH)_2$ en el <i>CHid</i> ⁽⁴⁾	23,0	$[(e/d) \times a \times (b / 100)]$	-89,12
c. % de jennita en el <i>CHid</i> ⁽⁴⁾	50,0	i. Energía correspondiente jennita (kJ)	
d. Peso molecular (g/mol) $Ca(OH)_2$	74,0	$[(g/f) \times a \times (c / 100)]$	-57,32
e. Entalpía de reacción (ΔH) portlandita	-114,7	j. Energía total liberada (kJ) [h + i]	-146,44
f. Peso molecular (g/mol) $C - S - H$	191,32	k. FEC (kg CO_2 /kWh)	0,25
g. Entalpía de reacción (ΔH) jennita	-87,73		

⁽⁴⁾Los principales productos de hidratación usados para el cálculo son $Ca(OH)_2$ y $C - S - H$ con porcentajes en peso promedio de 23 y 50 % respectivamente [305].

Compensación de la energía de las reacciones químicas para mantener una temperatura de 5 °C.

l. Energía total liberada (kJ)	146,44
m. Energía Total liberada (kWh)	0,0407
n. Emisiones liberada CO_2 (kg CO_2) [m x k]	0,0102
o. Cálculo de emisiones [n / (a x 10)]	

Emisión por cada 100 g <i>CHid</i> (kg CO_2 /100 g <i>CHid</i>)	$4,068 \times 10^{-6}$
--	------------------------

■ **Emisiones Fase D: Decantación y secado CHC Magallanes.**

Esta fase consta de dos etapas, la primera consiste en la decantación de la solución acuosa por un periodo de tiempo de 24 h, se realiza a temperatura ambiente y las emisiones de CO_2 son igual a cero.

Para poder secar el *CHC Magallanes* se deja al aire durante 3 ó 5 d, dependiendo de las temperatura ambiente y humedad que tenga el laboratorio, por lo tanto las emisiones de CO_2 son igual a cero.

D. Secado del material carbonatado CHC Magallanes

Emisión por cada 100 g *CHid* ($kg\ CO_2/100\ g\ CHid$) 0,00

■ **Emisiones Fase E: Molienda molino de bolas CHC Magallanes.**

E. Molienda molino de bolas CHC Magallanes

Datos		Cálculos	
a. Potencia molino (kW)	0,30	e. Energía utilizada (kWh) [a × c]	0,050
b. Cantidad <i>CHC Magallanes</i> (kg)	0,20	f. Emisiones totales ($kg\ CO_2$) [e × d]	0,0125
c. Tiempo de molienda (hr)	0,17	g. Cálculo emisiones [f ÷ (b × 10)]	
d. FEC ($kg\ CO_2/kWh$)	0,25		

Emisión por cada 100 g *CHC Magallanes* ($kg\ CO_2/100\ g\ CHC\ Magallanes$) 0,0063

Emisión por cada 100 g *CHid* ($kg\ CO_2/100\ g\ CHid$) 0,0069

En cada una de las fases que emiten CO_2 , los cálculos están expresado en kg de CO_2 por 100 g de *CHid*, pero se necesita calcular el CO_2 asociado a la fabricación de *CHC Magallanes*, por lo que se utilizará el factor de B.C. que corresponde a 1,1039 para obtener el kg de CO_2 por 100 g de *CHC Magallanes*.

■ **CHC Magallanes con una pérdida de 5%.**

Resumen emisiones CO_2 del proceso de carbonatación.

	$kg\ CO_2/100\ g$ de <i>CHid</i>	$kg\ CO_2/100\ g$ de <i>CHC Magallanes</i>
A. Cemento hidratado:	0,00000	0,00000
B. Molienda trituradora mandíbulas:	0,00938	0,00849
C. Proceso de carbonatación del <i>CHid</i>		
C.1. Enfriamiento mezcla <i>CHid</i> + agua:	0,00453	0,00410
C.2. Entrada y enfriamiento CO_2 :	0,00301	0,00273
C.3. Agitación solución acuosa:	0,00675	0,00611
C.4. Compensación de la energía de reacción químicas para mantener a 5 °C	$4,07 \times 10^{-6}$	$3,69 \times 10^{-6}$
D. Secado en temperatura ambiente <i>CHC Magallanes</i> :	0,00000	0,00000
E. Molienda del <i>CHC Magallanes</i> :	0,00689	0,00625
F. Total emisiones CO_2	0,03057	0,02769

■ **CHC Magallanes con una pérdida de 20 %.**

Resumen emisiones CO_2 del proceso de carbonatación.		
	kg CO_2 /100 g de <i>CHid</i>	kg CO_2 /100 g de <i>CHC Magallanes</i>
A. Cemento hidratado:	0,00000	0,00000
B. Molienda trituradora mandíbulas:	0,00938	0,00849
C. Proceso de carbonatación del <i>CHid</i>		
C.1. Enfriamiento mezcla <i>CHid</i> + agua:	0,00453	0,00410
C.2. Entrada y enfriamiento CO_2 :	0,00358	0,00325
C.3. Agitación solución acuosa:	0,00675	0,00611
C.4. Compensación de la energía de reacción químicas para mantener a 5 °C	$4,07 \times 10^{-6}$	$3,69 \times 10^{-6}$
D. Secado en temperatura ambiente <i>CHC Magallanes</i> :	0,00000	0,00000
E. Molienda del <i>CHC Magallanes</i> :	0,00689	0,00625
F. Total emisiones CO_2	0,03113	0,02820

■ **Resumen huella de carbono *CHC Magallanes* para las pérdidas de 5 y 20 %**

Descripción	5 %	20 %
1. Total emisiones del proceso (kg CO_2 /100 g de <i>CHC Magallanes</i>)	0,02769	0,02820
2. Balance del reactivo químico (CO_2)		
2.1. Total CO_2 usado (kg CO_2 /100 g de <i>CHC Magallanes</i>)	0,01587	0,01885
2.2. Reactivo fijado (kg CO_2 capturado/100 g de <i>CHC Magallanes</i>)	- 0,01508	- 0,01508
2.3. Reactivo que se pierde (kg CO_2 perdidos/100 g de <i>CHC Magallanes</i>)	0,00079	0,00377
3. Emisiones totales CO_2 (kg CO_2 /100 g de <i>CHC Magallanes</i>)	0,0134	0,0169
(kg CO_2/kg de <i>CHC Magallanes</i>)	0,1340	0,1689

11.2.3. Proceso de carbonatación *Mag3*

Se procedió a la hidratación del cemento *CEM III/A* el cual se fabricó en el laboratorio con cemento tipo *CEM I 52,5R* al 35 % y escoria de alto horno con un 65 %. En la Figura 11.10 se muestran las etapas de carbonatación del *Mag3*, donde: (A) corresponde a la hidratación del *CEM III/A* por un periodo de tiempo 30 d teniendo un consumo de energía cero, (B) Secado a temperatura ambiente y molienda del material antes de carbonatar; (C) proceso de carbonatación del *CEM III hidratado* que consta de 4 subetapas: (C.1.) preparación de la suspensión acuosa formada por *CEM III hidratado* más agua potable, (C.2.) ingreso del CO_2 al sistema, (C.3.) agitación del sistema con

el fin de homogeneizar la mezcla y por último (C.4.) la fase que corresponde a los procesos químicos que se producen durante las 2 h de carbonatación *CEM III hidratado*, (D) una vez terminado el proceso de carbonatación, la suspensión acuosa se deja decantando, se elimina el exceso de agua, posteriormente el nuevo material se deja secar a temperatura ambiente (etapa sin gasto de energía). Por último en la etapa (E) corresponde a la molienda del material *Mag3* y obtención del conglomerante que será activado alcalinamente.

Cemento hidratado (*CEM III/A*)

A

Esta etapa consiste en hidratar 7 kg de cemento tipo *CEM III/A* en 55 l de agua potable, durante 30 días. A continuación *CEM III hidratado* se seca a temperatura ambiente.

Molienda (*CEM III hidratado*)

B

Una vez seco el *CEM III hidratado*, se procede a la molienda en la trituradora de mandíbulas modelo BB200, de 1,50 kW. Se molieron 3 kg de *CEM III hidratado* durante 45 min y después este material se pasó en forma manual por el tamiz 1,25 mm.

Solución acuosa

C.1.

Para iniciar el proceso de carbonatación, se mezcla en un matraz de 3 bocas 250 g de *CEM III hidratado* con 2,5 l de agua potable, a una temperatura de 5 ± 1 °C.

Entrada CO_2

C.2.

Una vez preparada la solución acuosa *CEM III hidratado* + agua potable, se procede a ingresar CO_2 al sistema manteniendo la temperatura a 5 ± 1 °C

Agitación

C.3.

Para obtener una mezcla homogénea entre la solución acuosa y el CO_2 , se procede a la agitación del material con un agitador magnético de potencia 0,075 kW por 2 h.

Proceso químicos

C.4.

El proceso de carbonatación es un proceso exotérmico, por lo tanto se necesita energía para mantener a baja temperatura el sistema para que las reacciones se desarrollen de acuerdo a las características correspondientes.

Decantar y secar

D

El material obtenido *Mag3* se deja decantando a temperatura ambiente por 24 h, a continuación se extrae el exceso de agua y se coloca a secar a temperatura ambiente entre 3 y 5 d con el fin de eliminar el agua restante.

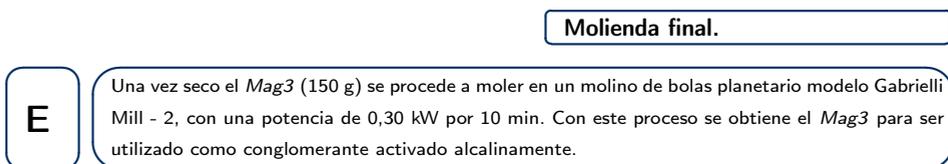


Figura 11.10: Esquema de carbonatación del *CEM III hidratado* para obtener *Mag3*.

Todos los cálculos realizados se han hecho relativos a 100 g de material hidratado.

■ **Emisiones Fase A:** *Cemento tipo CEM III hidratado*

Las emisiones de esta fase no consideran consumo de energía debido que el material de partida CEM III/A se elaboró en el laboratorio con un 35 % de *CEM I 52,5R* y 65 % de escoria de alto horno, el proceso de hidratación corresponde a 30 d, se seca el material a temperatura ambiente, por lo tanto las emisiones de CO_2 son iguales a cero.

A. Cemento tipo <i>CEM III hidratado</i>	
Emisión por cada 100 g <i>CEM III hidratado</i> (kg CO_2 /100 g <i>CEM III hidratado</i>)	0,00

■ **Emisiones Fase B:** *Molienda trituradora de mandíbula (CEM III hidratado)*.

Este proceso utiliza la energía eléctrica, cuyo Factor de Emisión de Carbono (*FEC*) en el punto de consumo es de 0,25 kg CO_2 /kWh [300]. El procedimiento de cálculo corresponde al utilizado en el *CHid* (ver Fase (B) 11.2.2).

B. Molienda trituradora de mandíbula (<i>CEM III hidratado</i>)	
Emisión por cada 100 g <i>CEM III hidratado</i> (kg CO_2 /100 g <i>CEM III hidratado</i>)	0,0094

■ **Emisiones Fase C:** *Proceso de carbonatación (Mag3)*.

- **Emisiones Fase C.1:** *Enfriamiento solución acuosa (CEM III hidratado + agua)*.

El proceso de carbonatación para el *CEM III hidratado* se realizó en frío, para lo cual se descendió de 20 °C hasta 5 ± 1 °C (el procedimiento de cálculo corresponde a la Fase C.1. del material *CHC Magallanes* 11.2.2).

C.1. Enfriamiento solución acuosa (CEM III hidratado + agua).

Emisión por cada 100 g CEM III hidratado (kg CO ₂ /100 g CEM III hidratado)	0,0045
---	--------

• **Emisiones Fase C.2: Entrada y enfriamiento CO₂.**

Para poder realizar los cálculos de este proceso se deben tener las siguientes consideraciones:

- Determinar mediante el análisis termogravimétrico (TGA) las pérdida de masa total y la correspondiente producida por los carbonatos, del CEM III hidratado y del Mag3, para saber así cuánto CO₂ ha reaccionado con la muestra, es decir, la cantidad de CO₂ que ha sido capturado por el material.
- Debido a que el sistema no es estanco se asumirán pérdidas del CO₂ entrante en un intervalo comprendido entre un límite inferior del 5 % y un límite superior del 20 %.
- El CO₂ es un subproducto de la producción industrial de NH₃ y se tomó como Factor de Emisión de Carbono (FEC) 0,189 kg CO₂/kWh [303]. El calor específico del CO₂ es igual a 0,84 (kJ/kg · °C).

	CEM III hidratado	Mag3
a. Pérdida de masa total (%)	16,17	23,19
b. Pérdida de masa 700-850 °C	2,23 (1)	14,63 (2)
c. Base calcinada (g) [100 - a]	83,83 (1)	76,81 (2)
d. Resto H ₂ O (g) [a - b]	13,95 (1)	8,56 (2)
e. Relación base calcinada (BC) [c.1/c.2]	1,091	
f. H ₂ O combinado (g) [d.2 × e]	9,34	
g. CO ₂ combinado (g) [b.2 × e]	15,97	
h. Calor específico (CO ₂) (kJ/kg * °C)	0,84	
i. FEC (kg CO ₂ /kWh)	0,25	
j. Factor preparación CO ₂ (kg CO ₂ /kWh)	0,189	
k. Temperatura inicial (°C)	20,0	
l. Temperatura final (°C)	5,00	
m. Gramos de CO ₂ capturado por cada 100 g de CEM III hidratado [g - b.1]	13,747	
n. Gramos de CO ₂ entrante suponiendo pérdida del 5 %	14,471	
o. Gramos de CO ₂ entrante suponiendo pérdida del 20 %	17,184	

La cantidad de 100 g de *CEM III hidratado* produce la formación de *Mag3* en la siguiente cantidad:

$$g \text{ Mag3} = BC_{c,1} + CO_2\text{combinado} + H_2O\text{combinado} \quad (11.7)$$

$$m_c = 83,83 + 15,97 + 9,34 = 109,14g$$

- o **Supuesto 1:** Pérdida del 5 %.

p. Energía enfriamiento CO ₂ (kJ) [(n /1.000) × h × (k - l)]	0,1823
q. Energía enfriamiento CO ₂ (kWh)	5,065 × 10 ⁻⁵
r. Emisiones por el enfriamiento (kg CO ₂ /100 g <i>CEM III hidratado</i>) [i × q]	1,266 × 10 ⁻⁵
s. Emisiones por preparación CO ₂ (kg CO ₂ /100 g <i>CEM III hidratado</i>) [(n/1.000) × j]	2,735 × 10 ⁻³

Emisiones Totales por cada 100 g <i>CEM III hidratado</i> (kg CO ₂ /100 g <i>CEM III hidratado</i>)	0,0028
--	--------

- o **Supuesto 2:** Pérdida del 20 %.

p'. Energía enfriamiento CO ₂ (kJ) [(n/1.000) × h × (k - l)]	0,2165
q'. Energía enfriamiento CO ₂ (kWh)	6,015 × 10 ⁻⁵
r'. Emisiones por el enfriamiento (kg CO ₂ /100 g <i>CEM III hidratado</i>) [i × q']	1,504 × 10 ⁻⁵
s'. Emisiones por preparación CO ₂ (kg CO ₂ /100 g <i>CEM III hidratado</i>) [(n/1.000) × j]	3,248 × 10 ⁻³

Emisiones Totales por cada 100 g <i>CEM III hidratado</i> (kg CO ₂ /100 g <i>CEM III hidratado</i>)	0,0033
--	--------

- **Emisiones Fase C.3:** *Agitación solución acuosa.*

C.3. Agitación solución acuosa.			
Datos		Cálculos	
a. Potencia agitador (kW)	0,0225	e. Energía utilizada (kWh) [a × c]	0,045
b. Cantidad <i>CEM III hidratado</i> (kg)	0,25	f. Emisiones totales CO ₂ (kg) [e × d]	0,011
c. Tiempo de agitación (hr)	2,00	g. Cálculo emisiones [f ÷ (b × 10)]	
d. FEC (kg CO ₂ /kWh)	0,25		

Emisión por cada 100 g <i>CEM III hidratado</i> (kg CO_2 /100 g <i>CEM III hidratado</i>)	0,0045
---	--------

• **Emisiones Fase C.4:** *Reacción química de carbonatación.*

Este cemento se elaboró a partir del cemento tipo *I* al 35 % y escoria de alto horno al 65 %, por lo tanto, se calculó $Ca(OH)_2$ y $C-S-H$, a partir de los siguientes supuestos:

- **Paso 1:** *CEM I 52,5R (35 %)*

$$Ca(OH)_2 \Rightarrow 23 \times 0,35 \Rightarrow 8 \%$$

$$C-S-H \Rightarrow 50 \times 0,35 \Rightarrow 17,5 \approx 18 \%$$

- **Paso 2:** *Escoria de alto horno (65 %)*

$$Ca(OH)_2 \Rightarrow 0 \%$$

En el caso de la escoria de alto horno se asume un 75 % de hidratación para $C-S-H$.

$$C-S-H \Rightarrow 65 \times 0,75 \Rightarrow 48,75 \approx 49 \%$$

- **Paso 3:** *Sumatoria productos de hidratación (CEM I 52,5R + Escoria)*

$$Ca(OH)_2 \Rightarrow 8 + 0 \Rightarrow 8 \%$$

$$C-S-H \Rightarrow 18 + 49 \Rightarrow 67 \%$$

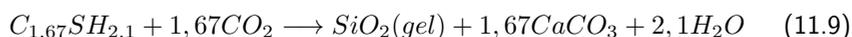
A partir de los datos obtenidos, los cálculos de las entalpías de las reacciones a tener en cuenta para la portlandita será del 8 % y para la jennita será de un 67 %.

o **Reacción 1: Portlandita.**



Portlandita: entalpía de reacción (ΔH) (kJ/mol) -114,70

o **Reacción 2: Jennita.**



Jennita: entalpía de reacción (ΔH) (kJ/mol) -87,73

Energía total liberada en la carbonatación del CEM III hidratado

a. Energía liberada carbonatación $Ca(OH)_2$ (8%) (kJ)	-31,00
b. Energía liberada carbonatación jennita (67%) (kJ)	-76,80
c. Energía total liberada (kJ) [a + b]	-107,80

Compensación de la energía de las reacciones químicas para mantener una temperatura de 5 °C.

d. Energía total liberada (kJ)	107,80
e. Energía Total liberada (kWh)	0,0299
f. Emisiones totales CO ₂ (kg) [e x 0,25]	0,0075

Emisión por cada 100 g CEM III hidratado
(kg CO₂/100 g CEM III hidratado) $2,995 \times 10^{-6}$

■ **Emisiones Fase D: Decantación y secado Mag3.**

Esta fase consta de dos etapas, la primera consiste en la decantación de la solución acuosa por un periodo de tiempo de 24 h y las emisiones de CO₂ son igual a cero.

Para poder secar el Mag3 se deja al aire durante 3 o 5 d, dependiendo de las temperatura ambiente que tenga el laboratorio, por lo tanto las emisiones de CO₂ son igual a cero.

D. Secado del material carbonatado *Mag3*

Emisión por cada 100 g <i>CEM III hidratado</i> (kg CO_2 /100 g <i>CEM III hidratado</i>)	0,00
---	------

- **Emisiones Fase E: Molienda molino de bolas *Mag3*.**

E. Molienda molino de bolas *Mag3*

Datos		Cálculos	
a. Potencia molino (kW)	0,30	e. Energía utilizada (kWh) [a x c]	0,050
b. Cantidad <i>Mag3</i> (kg)	0,15	f. Emisiones totales CO_2 (kg) [e x d]	0,0125
c. Tiempo de molienda (hr)	0,17	g. Cálculo emisiones [f ÷ (b x 10)]	
d. FEC (kg CO_2 /kWh)	0,25		

Emisión por cada 100 g <i>Mag3</i> (kg CO_2 /100 g <i>Mag3</i>)	0,0083
Emisión por cada 100 g <i>CEM III hidratado</i> (kg CO_2 /100 g <i>CEM III hidratado</i>)	0,0091

Para calcular las emisiones de CO_2 asociados a la fabricación del precursor *Mag3* se utilizará como factor de B.C. 1,0914 para obtener el kg de CO_2 por 100 g de *Mag3*.

- ***Mag3* con una pérdida de 5%.**

Resumen emisiones CO_2 del proceso de carbonatación.

	kg CO_2 /100 g de <i>CEM III hidratado</i>	kg CO_2 /100 g de <i>Mag3</i>
A. Cemento hidratado:	0,00000	0,00000
B. Molienda trituradora mandíbulas:	0,00938	0,00859
C. Proceso de carbonatación del <i>CEM III hidratado</i>		
C.1. Enfriamiento mezcla <i>CEM III hidratado</i> + agua:	0,00453	0,00415
C.2. Entrada y enfriamiento CO_2 :	0,00275	0,00252
C.3. Agitación solución acuosa:	0,00450	0,00412
C.4. Compensación de la energía de reacción químicas para mantener a 5 °C	$3,00 \times 10^{-6}$	$2,74 \times 10^{-6}$
D. Secado en temperatura ambiente <i>Mag3</i> :	0,00000	0,00000
E. Molienda del <i>Mag3</i> :	0,00909	0,00833
F. Total emisiones CO_2	0,03024	0,02771

■ **Mag3 con una pérdida de 20 %.**

Resumen emisiones CO₂ del proceso de carbonatación.		
	kg CO ₂ /100 g de CEM III hidratado	kg CO ₂ /100 g de Mag3
A. Cemento hidratado:	0,00000	0,00000
B. Molienda trituradora mandíbulas:	0,00938	0,00859
C. Proceso de carbonatación del CEM III hidratado		
C.1. Enfriamiento mezcla CEM III hidratado + agua:	0,00453	0,00415
C.2. Entrada y enfriamiento CO ₂ :	0,00326	0,00299
C.3. Agitación solución acuosa:	0,00450	0,00412
C.4. Compensación de la energía de reacción químicas para mantener a 5 °C	3,00 × 10 ⁻⁶	2,74 × 10 ⁻⁶
D. Secado en temperatura ambiente Mag3:	0,00000	0,00000
E. Molienda del Mag3:	0,00909	0,00833
F. Total emisiones CO₂	0,03076	0,02819

■ **Resumen huella de carbono Mag3 para las pérdidas de 5 y 20 %**

Descripción	5 %	20 %
1. Total emisiones del proceso (kg CO ₂ /100 g de Mag3)	0,02771	0,02819
2. Balance del reactivo químico (CO₂)		
2.1. Total CO ₂ usado (kg CO ₂ /100 g de Mag3)	0,01447	0,01718
2.2. Reactivo fijado (kg CO ₂ capturado/100 g de Mag3)	-0,01375	-0,01375
2.3. Reactivo que se pierde (kg CO ₂ perdidos/100 g de Mag3)	0,00072	0,00344
3. Emisiones totales CO₂ (kg CO ₂ /100 g de Mag3)	0,0147	0,0179
(kg CO₂/kg de Mag3)	0,1469	0,1788

11.2.4. *Proceso de carbonatación Mag4*

Se procedió a la hidratación del cemento CEM IV/A el cual se fabricó en el laboratorio con cemento tipo CEM I 52,5R al 65 % y con ceniza volante al 35 %. En la Figura 11.11 se muestran las etapas de carbonatación del Mag4, donde: (A) corresponde a la hidratación del CEM IV/A por un periodo de tiempo 90 d teniendo un consumo de energía cero, (B) Secado a temperatura ambiente y molienda del material antes de carbonatar; (C) proceso de carbonatación del CEM IV hidratado que consta de 4 subetapas: (C.1.) preparación de la solución acuosa formada por CEM IV hidratado más agua potable, (C.2.) ingreso del CO₂ al sistema, (C.3.) agitación del sistema con el fin de homogenizar la mezcla y por último (C.4.) la fase que corresponde a

los procesos químicos que se producen durante las 4 h de carbonatación *CEM IV hidratado*, (D) una vez terminado el proceso de carbonatación, la suspensión acuosa se deja decantando, se elimina el exceso de agua, posteriormente el nuevo material se deja secar a temperatura ambiente (etapa sin gasto de energía). Por último en la etapa (E) corresponde a la molienda del material *Mag4* y obtención del conglomerante que será activado alcalinamente.

Cemento hidratado (*CEM IV/A*)

A

Esta etapa consiste en hidratar 7 kg de cemento tipo *CEM IV/A* en 55 l de agua potable, durante 90 días. A continuación *CEM IV hidratado* se seca a temperatura ambiente.

Molienda (*CEM IV hidratado*)

B

Una vez seco el *CEM IV hidratado*, se procede a la molienda en la trituradora de mandíbulas modelo BB200, de 1,50 kW. Se molieron 3 kg de *CEM IV hidratado* durante 45 min y después este material se pasó en forma manual por el tamiz 1,25 mm.

Solución acuosa

C.1.

Para iniciar el proceso de carbonatación, se mezcla en un matraz de 3 bocas 250 g de *CEM IV hidratado* con 2,5 l de agua potable, a una temperatura de 5 ± 1 °C.

Entrada CO_2

C.2.

Una vez preparada la solución acuosa *CEM IV hidratado* + agua potable, se procede a ingresar CO_2 al sistema manteniendo la temperatura a 5 ± 1 °C

Agitación

C.3.

Para obtener una mezcla homogénea entre la solución acuosa y el CO_2 , se procede a la agitación del material con un agitador magnético de potencia 0,0225 kW por 4 h.

Proceso químicos

C.4.

El proceso de carbonatación es un proceso exotérmico, por lo tanto se necesita energía para mantener a baja temperatura el sistema para que las reacciones se desarrollen de acuerdo a las características correspondientes.

Decantar y secar

D

El material obtenido *Mag4* se deja decantando a temperatura ambiente por 24 h, a continuación se extrae el exceso de agua y se coloca a secar a temperatura ambiente entre 3 a 5 d con el fin de eliminar el agua restante.

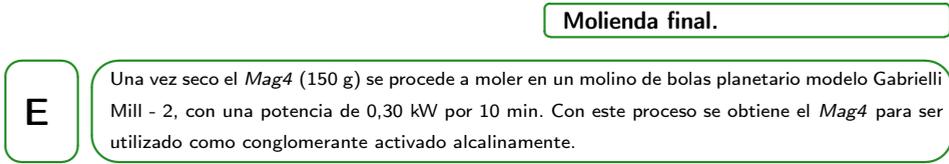


Figura 11.11: Esquema de carbonatación del *CEM IV hidratado* para obtener *Mag4*.

Todos los cálculos realizados se han hecho relativos a 100 g de material hidratado.

■ **Emisiones Fase A:** *Cemento tipo CEM IV hidratado*

Las emisiones de esta fase no consideran consumo de energía debido que el material de partida CEM IV/A se elaboró en el laboratorio con un 65 % de *CEM I 52,5R* y 35 % de ceniza volante, el proceso de hidratación para este material tomó aproximadamente 90 d, posteriormente el material es secado a temperatura ambiente, por lo tanto las emisiones de CO₂ son iguales a cero.

A. Cemento tipo <i>CEM IV hidratado</i>	
Emisión por cada 100 g <i>CEM IV hidratado</i> (kg CO ₂ /100 g <i>CEM IV hidratado</i>)	0,00

■ **Emisiones Fase B:** *Molienda trituradora de mandíbula (CEM IV hidratado)*.

Este proceso utiliza energía eléctrica, donde el (*FEC*) es de 0,25 kg CO₂/kWh. El procedimiento y las condiciones generales de molienda son iguales que las consideradas en el cálculo corresponde al utilizado en el *CHid* (ver Fase (B) 11.2.2).

B. Molienda trituradora de mandíbula (<i>CEM IV hidratado</i>)	
Emisión por cada 100 g <i>CEM IV hidratado</i> (kg CO ₂ /100 g <i>CEM IV hidratado</i>)	0,0094

■ **Emisiones Fase C:** *Proceso de carbonatación (Mag4)*.

- **Emisiones Fase C.1:** *Enfriamiento solución acuosa (CEM IV hidratado + agua)*.

Como ya se ha indicado anteriormente, al igual que en los otros dos materiales *CHC Magallanes* y *Mag3* se trabajó con una temperatura de 5 ± 1 °C (el procedimiento de cálculo corresponde a la Fase C.1. del material *CHC Magallanes* 11.2.2).

C.1. Enfriamiento solución acuosa (CEM IV hidratado + agua).

Emisión por cada 100 g CEM IV hidratado (kg CO ₂ /100 g CEM IV hidratado)	0,0045
---	--------

• **Emisiones Fase C.2: Entrada y enfriamiento CO₂.**

Para poder realizar los cálculos de este proceso se deben tener las siguientes consideraciones:

- Determinar mediante el análisis termogravimétrico (TGA) las pérdida de masa total y la correspondiente producida por los carbonatos, del CEM IV hidratado y del Mag4, para saber así cuánto CO₂ ha reaccionado con la muestra, es decir, la cantidad de CO₂ que ha sido capturado por el material.
- Debido a que el sistema no es estanco se asumirán pérdidas del CO₂ entrante en un intervalo comprendido entre un límite inferior del 5 % y un límite superior del 20 %.
- El CO₂ es un subproducto de la producción industrial de NH₃ y se tomó como FEC 0,189 kg CO₂/kWh. El calor específico del CO₂ es igual a 0,84 (kJ/kg · °C).

	CEM IV hidratado	Mag4
a. Pérdida de masa total (%)	18,17	29,45
b. Pérdida de masa 700-850 °C	4,33 (1)	20,13 (2)
c. Base calcinada (g) [100 - a]	81,83 (1)	70,55 (2)
d. Resto H ₂ O (g) [a - b]	13,84 (1)	9,32 (2)
e. Relación base calcinada (BC) [c.1/c.2]		1,160
f. H ₂ O combinado (g) [d.2 × e]		10,81
g. CO ₂ combinado (g) [b.2 × e]		23,35
h. Calor específico (CO ₂) (kJ/kg * °C)		0,84
i. FEC (kg CO ₂ /kWh)		0,25
j. Factor preparación CO ₂ (kg CO ₂ /kWh)		0,189
k. Temperatura inicial (°C)		20,0
l. Temperatura final (°C)		5,00
m. Gramos de CO ₂ capturado por cada 100 g de CEM IV hidratado [g - b.1]		19,019
n. Gramos de CO ₂ entrante suponiendo pérdida del 5 %		20,019
o. Gramos de CO ₂ entrante suponiendo pérdida del 20 %		23,773

La cantidad de 100 g de *CEM IV hidratado* produce la formación de *Mag4* en la siguiente cantidad:

$$g \text{ Mag4} = BC_{c,1} + CO_{2\text{combinado}} + H_2O_{\text{combinado}} \quad (11.10)$$

$$m_c = 81,83 + 23,35 + 10,81 = 115,99g$$

- o **Supuesto 1:** Pérdida del 5 %.

p. Energía enfriamiento CO ₂ (kJ) [(n /1.000) × h × (k - l)]	0,2522
q. Energía enfriamiento CO ₂ (kWh)	7,007 × 10 ⁻⁵
r. Emisiones por el enfriamiento (kg CO ₂ /100 g <i>CEM IV hidratado</i>) [i × q]	1,752 × 10 ⁻⁵
s. Emisiones por preparación CO ₂ (kg CO ₂ /100 g <i>CEM IV hidratado</i>) [(n/1.000) × j]	3,784 × 10 ⁻³

Emisiones Totales por cada 100 g <i>CEM IV hidratado</i> (kg CO ₂ /100 g <i>CEM IV hidratado</i>)	0,0038
--	--------

- o **Supuesto 2:** Pérdida del 20 %.

p'. Energía enfriamiento CO ₂ (kJ) [(n/1.000) × h × (k - l)]	0,2995
q'. Energía enfriamiento CO ₂ (kWh)	8,321 × 10 ⁻⁵
r'. Emisiones por el enfriamiento (kg CO ₂ /100 g <i>CEM IV hidratado</i>) [i × q']	2,080 × 10 ⁻⁵
s'. Emisiones por preparación CO ₂ (kg CO ₂ /100 g <i>CEM IV hidratado</i>) [(n/1.000) × j]	4,493 × 10 ⁻³

Emisiones Totales por cada 100 g <i>CEM IV hidratado</i> (kg CO ₂ /100 g <i>CEM IV hidratado</i>)	0,0045
--	--------

• **Emisiones Fase C.3: Agitación solución acuosa.**

C.3. Agitación solución acuosa.			
Datos		Cálculos	
a. Potencia agitador (kW)	0,0225	e. Energía utilizada (kWh) [a x c]	0,090
b. Cantidad <i>CEM IV hidratado</i> (kg)	0,25	f. Emisiones totales (kg CO_2) [e x d]	0,0225
c. Tiempo de agitación (hr)	4,00	g. Cálculo emisiones [f ÷ (b x 10)]	
d. FEC (kg CO_2 /kWh)	0,25		

Emisión por cada 100 g <i>CEM IV hidratado</i> (kg CO_2 /100 g <i>CEM IV hidratado</i>)	0,009
---	-------

• **Emisiones Fase C.4: Reacción química de carbonatación.**

Este cemento tipo *IV* se elaboró a partir del cemento tipo *I* al 65 % y ceniza volante al 35 %. Al igual que el cemento tipo *III*, se toma los porcentajes de peso promedio de la portlandita ($Ca(OH)_2$) (23 %) y de la jennita ($C - S - H$) (50 %). A partir de estos datos se calcularon los valores de $Ca(OH)_2$ y $C - S - H$, a partir de los siguientes supuestos:

- **Paso 1:** *CEM I 52,5R* (65 %)

$$Ca(OH)_2 \Rightarrow 23 \times 0,65 \Rightarrow 14,95 \%$$

$$C - S - H \Rightarrow 50 \times 0,65 \Rightarrow 32,5 \%$$

- **Paso 2:** *Ceniza volante* (35 %): asumiremos que la reacción puzolánica hace que se forme $C - S - H$ a partir de la sílice de la ceniza volante y la portlandita procedente de la hidratación del cemento Portland. Supondremos por tanto que la cantidad de portlandita fijada (signo negativo) reducirá en un cierto valor la portlandita generada por el cemento Portland (suponemos 4,95 %, dejando en 10 % la portlandita remanente). Y por otra parte, se supondrán que se forma un 50 % de $C - S - H$ con respecto a la cantidad de ceniza volante.

$$Ca(OH)_2 \Rightarrow -4,95 \%$$

$$C - S - H \Rightarrow 50 \times 0,35 \Rightarrow 17,5 \%$$

- o **Paso 3:** Sumatoria productos de hidratación (CEM I 52,5R + ceniza volante)

$$Ca(OH)_2 \Rightarrow 14,95 + (-4,95) \Rightarrow 10\%$$

$$C - S - H \Rightarrow 32,5 + 17,5 \Rightarrow 50\%$$

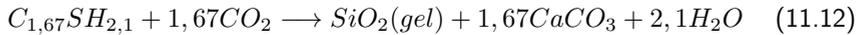
A partir de los datos obtenidos, los cálculos de las entalpías de las reacciones a tener en cuenta para la portlandita será del 10% y para la jennita será de un 50%.

- o **Reacción 1:** Portlandita.



Portlandita: entalpía de reacción (ΔH) (kJ/mol) -114,70

- o **Reacción 2:** Jennita.



Jennita: entalpía de reacción (ΔH) (kJ/mol) -87,73

Energía total liberada en la carbonatación del CEM IV hidratado

a. Energía liberada carbonatación $Ca(OH)_2$ (8%) (kJ)	-38,75
b. Energía liberada carbonatación jennita (67%) (kJ)	-57,32
c. Energía total liberada (kJ) [a + b]	-96,07

Compensación de la energía de las reacciones químicas para mantener una temperatura de 5 °C.

d. Energía total liberada (kJ)	96,07
e. Energía Total liberada (kWh)	0,0267
f. Emisiones totales CO ₂ (kg) [e × 0,25]	0,0067

Emisión por cada 100 g CEM IV hidratado
(kg CO₂/100 g CEM IV hidratado) $2,669 \times 10^{-6}$

■ **Emisiones Fase D: Decantación y secado Mag4.**

Esta fase consta de dos etapas, la primera consiste en la decantación de la solución acuosa por un periodo de tiempo de 24 h y las emisiones de CO_2 son igual a cero.

Para poder secar el *Mag4* se deja al aire durante 5 ó 7 d, dependiendo de las temperatura ambiente que tenga el laboratorio, por lo tanto las emisiones de CO_2 son igual a cero.

D. Secado del material carbonatado Mag4

Emisión por cada 100 g <i>CEM IV hidratado</i>	
(kg CO_2 /100 g <i>CEM IV hidratado</i>)	0,00

■ **Emisiones Fase E: Molienda molino de bolas Mag4.**

E. Molienda molino de bolas Mag4

Datos		Cálculos	
a. Potencia molino (kW)	0,30	e. Energía utilizada (kWh) [a x c]	0,050
b. Cantidad <i>Mag4</i> (kg)	0,15	f. Emisiones totales CO_2 (kg) [e x d]	0,0125
c. Tiempo de molienda (hr)	0,17	g. Cálculo emisiones [f ÷ (b x 10)]	
d. FEC (kg CO_2 /kWh)	0,25		

Emisión por cada 100 g <i>Mag4</i> (kg CO_2 /100 g <i>Mag4</i>)	0,0083
Emisión por cada 100 g <i>CEM IV hidratado</i> (kg CO_2 /100 g <i>CEM IV hidratado</i>)	0,0097

Para calcular las emisiones de CO_2 asociados a la fabricación del precursor *Mag4* se utilizará como factor de B.C. 1,160 para obtener el kg de CO_2 por 100 g de *Mag4*.

■ **Mag4 con una pérdida de 5 %.**

Resumen emisiones CO₂ del proceso de carbonatación.		
	kg CO ₂ /100 g de CEM IV hidratado	kg CO ₂ /100 g de Mag4
A. Cemento hidratado:	0,00000	0,00000
B. Molienda trituradora mandíbulas:	0,00938	0,00808
C. Proceso de carbonatación del CEM IV hidratado		
C.1. Enfriamiento mezcla CEM IV hidratado + agua:	0,00453	0,00390
C.2. Entrada y enfriamiento CO ₂ :	0,00380	0,00328
C.3. Agitación solución acuosa:	0,00900	0,00776
C.4. Compensación de la energía de reacción químicas para mantener a 5 °C	4,07 × 10 ⁻⁶	3,51 × 10 ⁻⁶
D. Secado en temperatura ambiente Mag4:	0,00000	0,00000
E. Molienda del Mag4:	0,00967	0,00833
F. Total emisiones CO₂	0,03637	0,03136

■ **Mag4 con una pérdida de 20 %.**

Resumen emisiones CO₂ del proceso de carbonatación.		
	kg CO ₂ /100 g de CEM IV hidratado	kg CO ₂ /100 g de Mag4
A. Cemento hidratado:	0,00000	0,00000
B. Molienda trituradora mandíbulas:	0,00938	0,00808
C. Proceso de carbonatación del CEM IV hidratado		
C.1. Enfriamiento mezcla CEM IV hidratado + agua:	0,00453	0,00390
C.2. Entrada y enfriamiento CO ₂ :	0,00451	0,00389
C.3. Agitación solución acuosa:	0,00900	0,00776
C.4. Compensación de la energía de reacción químicas para mantener a 5 °C	4,07 × 10 ⁻⁶	3,51 × 10 ⁻⁶
D. Secado en temperatura ambiente Mag4:	0,00000	0,00000
E. Molienda del Mag4:	0,00967	0,00833
F. Total emisiones CO₂	0,03708	0,03197

■ Resumen huella de carbono *Mag4* para las pérdidas de 5 y 20 %

Descripción	5 %	20 %
1. Total emisiones del proceso		
(kg CO_2 /100 g de <i>Mag4</i>)	0,03136	0,03197
2. Balance del reactivo químico (CO_2)		
2.1. Total CO_2 usado		
(kg CO_2 /100 g de <i>Mag4</i>)	0,02002	0,02377
2.2. Reactivo fijado		
(kg CO_2 capturado/100 g de <i>Mag4</i>)	-0,01902	-0,01902
2.3. Reactivo que se pierde		
(kg CO_2 perdidos/100 g de <i>Mag4</i>)	0,00100	0,00475
3. Emisiones totales CO_2		
(kg CO_2 /100 g de <i>Mag4</i>)	0,0133	0,0177
(kg CO_2/kg de <i>Mag4</i>)	0,1334	0,1771

11.2.5. Proceso de carbonatación CAC Atacama.

Se procedió a la hidratación del cemento de aluminato cálcico CAC. En la Figura 11.12 se muestran las etapas de carbonatación del CAC Atacama, donde: (A) corresponde a la hidratación del CAC por 30 d teniendo un consumo de energía cero, (B) Secado a temperatura ambiente y molienda del material antes de carbonatar; (C) proceso de carbonatación del CAC hidratado consta de 4 subetapas: (C.1.) esta parte se dividió en dos etapas, la primera etapa (a) se refiere a calentar el agua antes del proceso de carbonatación y las segunda corresponde a la (b) preparación de la suspensión acuosa formada por CAC hidratado más agua caliente, (C.2.) ingreso del CO_2 al sistema correspondiente a la solución acuosa, (C.3.) agitación del sistema con el fin de homogeneizar la mezcla y por último (C.4.) la fase que corresponde a los procesos químicos que se producen durante las 8 h de carbonatación CAC hidratado, (D) una vez terminado el proceso de carbonatación; la suspensión acuosa se deja decantando, se elimina el exceso de agua, posteriormente el nuevo material se deja secar a temperatura ambiente (etapa sin gasto de energía). Por último en la etapa (E) corresponde a la molienda del material CAC Atacama y obtención del conglomerante que será activado alcalinamente.

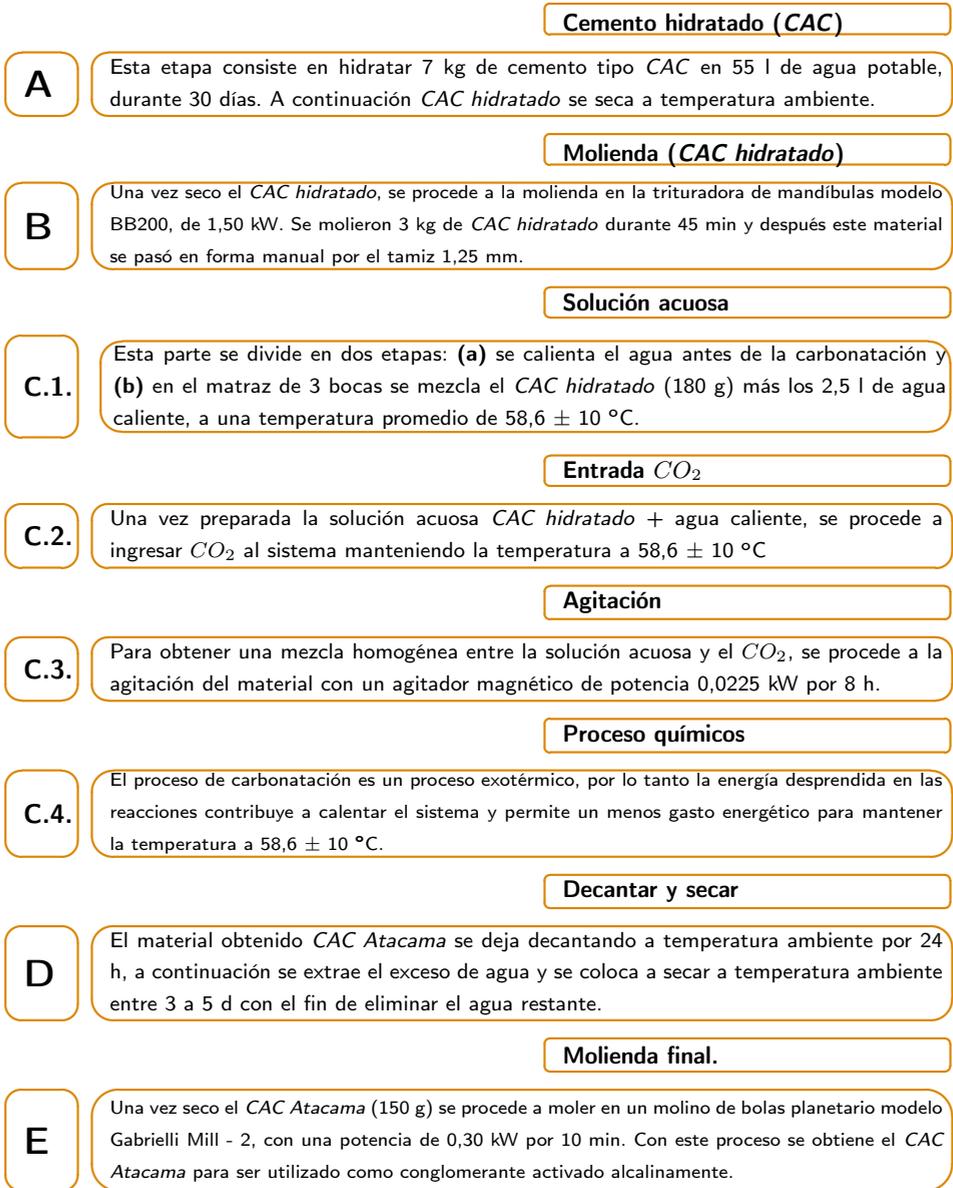


Figura 11.12: Esquema de carbonatación del *CAC hidratado* para obtener *CAC Atacama*.

Todos los cálculos realizados se han hecho relativos a 100 g de material hidratado.

■ **Emisiones Fase A: Cemento tipo CAC.**

La hidratación del CAC se llevó a cabo durante 30 d, posteriormente el material es secado a temperatura ambiente, por lo tanto las emisiones de CO_2 son iguales a cero.

A. Cemento tipo CAC hidratado	
Emisión por cada 100 g CAC hidratado (kg CO_2 /100 g CAC hidratado)	0,000

■ **Emisiones Fase B: Molienda trituradora de mandíbulas (CAC hidratado).**

Este proceso utiliza energía eléctrica, donde el (FEC) es de 0,25 kg CO_2 /kWh. El procedimiento y las condiciones generales de molienda son iguales que los correspondientes al CHid (ver Fase (B) 11.2.2).

B. Molienda trituradora de mandíbula (CAC hidratado).	
Emisión por cada 100 g CAC hidratado (kg CO_2 /100 g CAC hidratado)	0,0094

■ **Emisiones Fase C: Proceso de carbonatación (CAC Atacama).**

● **Emisiones Fase C.1: Calentamiento suspensión acuosa (CAC hidratado + agua).**

De acuerdo con las condiciones establecidas en la sección 9.1.1, para este material se trabajó con una variación de temperatura entre 49,2 y 68,0 °C (el procedimiento de cálculo corresponde a la Fase C.1. del material CHC Magallanes sección 11.2.2).

C.1. Calentamiento suspensión acuosa (CAC hidratado + agua).			
Datos		Cálculos	
a. Cantidad CAC hidratado molido (kg)	0,18	i. Energía de calentamiento CAC hidratado (kJ)[a × c × (f - g)]	10,94
b. Cantidad agua (kg)	2,50	j. Energía de calentamiento Agua (kJ)	397,5
c. Calor específico (CAC) ⁽⁵⁾ (kJ/kg * °C)	1,60	[b × d × (f - g)]	408,4
d. Calor específico (agua) (kJ/kg * °C)	4,18	k. Energía total calentamiento (kJ) [i + j]	0,113
e. FEC (kg CO_2 /kWh)	0,25	l. Energía total calentamiento (kWh)	0,028
f. Temperatura inicial (°C)	20,0	m. Emisiones totales CO_2 (kg) [l × e]	
g. Temperatura final (°C)	58,0	n. Cálculo de emisiones [m ÷ (a × 10)]	

⁽⁵⁾Se asume el mismo valor de calor específico que el del OPC.

Emisión por cada 100 g CAC hidratado (kg CO_2 /100 g CAC hidratado)	0,016
--	-------

• **Emisiones Fase C.2: Entrada y calentamiento CO_2 .**

Para poder realizar los cálculos de este proceso se deben tener las siguientes consideraciones:

- Determinar mediante el análisis termogravimétrico (*TGA*) las pérdida de masa total y la correspondiente producida por los carbonatos, del *CAC hidratado* y del *CAC Atacama*, para saber así cuánto CO_2 ha reaccionado con la muestra, es decir, la cantidad de CO_2 que ha sido capturado por el material.
- Debido a que el sistema no es estanco se asumirán pérdidas del CO_2 entrante en un intervalo comprendido entre un límite inferior del 5 % y un límite superior del 20 %.
- El CO_2 es un subproducto de la producción industrial de NH_3 y se tomó como *FEC* 0,189 kg CO_2/kWh . El calor específico del CO_2 es igual a 0,84 (kJ/kg · °C).

	<i>CAC hidratado</i>	<i>CAC Atacama</i>
a. Pérdida de masa total (%)	23,99	32,64
b. Pérdida de masa 700-850 °C	0,00 (1)	14,53 (2)
c. Base calcinada (g) [100 - a]	76,01 (1)	67,36 (2)
d. Resto H_2O (g) [a - b]	23,99 (1)	18,11 (2)
e. Relación base calcinada (BC) [c.1/c.2]		1,128
f. H_2O combinado (g) [d.2 × e]		20,44
g. CO_2 combinado (g) [b.2 × e]		16,40
h. Calor específico (CO_2) (kJ/kg · °C)		0,84
i. <i>FEC</i> (kg CO_2/kWh)		0,25
j. Factor preparación CO_2 (kg CO_2/kWh)		0,189
k. Temperatura inicial (°C)		20,0
l. Temperatura final (°C)		58,00
m. Gramos de CO_2 capturado por cada 100 g de <i>CAC hidratado</i> [g - b.1]		16,396
n. Gramos de CO_2 entrante suponiendo pérdida del 5 %		17,259
o. Gramos de CO_2 entrante suponiendo pérdida del 20 %		20,495

La cantidad de 100 g de *CAC hidratado* produce la formación de *CAC Atacama* en la siguiente cantidad:

$$g \text{ CAC Atacama} = BC_{c.1} + CO_2\text{combinado} + H_2O\text{combinado} \quad (11.13)$$

$$m_c = 76,01 + 20,44 + 16,40 = 112,84g$$

o **Supuesto 1:** Pérdida del 5%.

p. Energía enfriamiento CO_2 (kJ) $[(n / 1.000) \times h \times (k - l)]$	0,5509
q. Energía enfriamiento CO_2 (kWh)	$1,530 \times 10^{-4}$
r. Emisiones por el enfriamiento (kg $CO_2/100$ g CAC hidratado) [i x q]	$3,826 \times 10^{-5}$
s. Emisiones por preparación CO_2 (kg $CO_2/100$ g CAC hidratado) [(n/1.000) x j]	$3,262 \times 10^{-3}$

Emisiones Totales por cada 100 g CAC hidratado (kg $CO_2/100$ g CAC hidratado)	0,0033
---	--------

o **Supuesto 2:** Pérdida del 20%.

p'. Energía enfriamiento CO_2 (kJ) $[(n/1.000) \times h \times (k - l)]$	0,6542
q'. Energía enfriamiento CO_2 (kWh)	$1,817 \times 10^{-4}$
r'. Emisiones por el enfriamiento (kg $CO_2/100$ g CAC hidratado) [i x q']	$4,543 \times 10^{-5}$
s'. Emisiones por preparación CO_2 (kg $CO_2/100$ g CAC hidratado) [(n/1.000) x j]	$3,873 \times 10^{-3}$

Emisiones Totales por cada 100 g CAC hidratado (kg $CO_2/100$ g CAC hidratado)	0,0039
---	--------

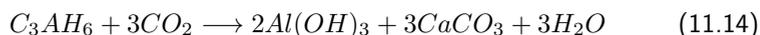
• **Emisiones Fase C.3:** *Agitación solución acuosa.*

C.3. Agitación solución acuosa.			
Datos		Cálculos	
a. Potencia agitador (kW)	0,0225	e. Energía utilizada (kWh) [a x c]	0,180
b. Cantidad CAC hidratado (kg)	0,18	f. Emisiones totales CO_2 (kg) [e x d]	0,045
c. Tiempo de agitación (hr)	8,00	g. Cálculo emisiones [f ÷ (b x 10)]	
d. FEC (kg CO_2/kWh)	0,25		

Emisión por cada 100 g CAC hidratado (kg $CO_2/100$ g CAC hidratado)	0,025
---	-------

- **Emisiones Fase C.4:** *Reacción química de carbonatación.*

La reacción a tener en cuenta para el *CAC hidratado* es la correspondiente a la carbonatación del C_3AH_6 , para lo cual se analizará la energía o entalpía misma:



Entalpías de formación.			
Reactivos (kJ/mol)		Productos (kJ/mol)	
C_3AH_6 ⁽⁶⁾	-5.540,00	$CaCO_3$	-1.207,60
CO_2	-393,50	H_2O	-285,80
		$Al(OH)_3$	-1.281,00
Entalpía de reacción (ΔH (kJ/mol))			-321,70

⁽⁶⁾Se considera el valor de entalpía C_3AH_6 [304]

Energía total liberada en la carbonatación del <i>CAC hidratado</i>			
Datos		Cálculos	
a. Cantidad <i>CAC hidratado</i> (g)	180	f. Energía correspondiente C_3AH_6 (kJ)	
b. % de C_3AH_6 en el <i>CAC hidratado</i> ⁽⁷⁾	45,64	[(d/c) × a × (b / 100)]	-69,92
c. Peso molecular (g/mol) C_3AH_6	378		
d. Entalpía de reacción (ΔH) C_3AH_6	-321,70		
e. FEC (kg CO_2 /kWh)	0,25		

⁽⁷⁾Valor calculado a partir de % de CA en el CAC [306]

Aporte de energía de las reacciones químicas para mantener una temperatura de 58 °C.

g. Energía total liberada (kJ)	- 69,92
h. Energía Total liberada (kWh)	-0,0194
i. Emisiones liberada CO_2 (kg) [h × e]	-0,0049

Emisión por cada 100 g <i>CAC hidratado</i> (kg CO_2 /100 g <i>CAC hidratado</i>)	$-2,698 \times 10^{-6}$
--	-------------------------

- **Emisiones Fase D:** *Decantación y secado CAC Atacama.*

Esta fase consta de dos etapas la primera consiste en la decantación de la solución acuosa por un periodo de tiempo de 24 h y las emisiones de CO_2 son igual a cero.

Para poder secar el *CAC Atacama* se deja al aire durante 3 a 5 d, dependiendo de las temperatura ambiente que tenga el laboratorio, por lo tanto las emisiones de CO_2 son igual a cero.

D. Secado del material carbonatado CAC Atacama

Emisión por cada 100 g CAC hidratado (kg CO ₂ /100 g CAC hidratado)	0,00
---	------

■ **Emisiones Fase E: Molienda molino de bolas CAC Atacama.**

E. Molienda molino de bolas CAC Atacama

Datos		Cálculos	
a. Potencia molino (kW)	0,30	e. Energía utilizada (kWh) [a x c]	0,050
b. Cantidad CAC Atacama (kg)	0,15	f. Emisiones totales (kg CO ₂) [e x d]	0,0125
c. Tiempo de molienda (hr)	0,17	g. Cálculo emisiones [f ÷ (b x 10)]	
d. FEC (kg CO ₂ /kWh)	0,25		

Emisión por cada 100 g CAC Atacama (kg CO ₂ /100 g CAC Atacama)	0,0083
Emisión por cada 100 g CAC hidratado (kg CO ₂ /100 g CAC hidratado)	0,0094

Para calcular las emisiones de CO₂ asociados a la fabricación del precursor CAC Atacama se utilizará como factor de B.C. 1,128 para obtener el kg de CO₂ por 100 g de CAC Atacama.

■ **CAC Atacama con una pérdida de 5%.**

Resumen emisiones CO₂ del proceso de carbonatación.

	kg CO ₂ /100 g de CAC hidratado	kg CO ₂ /100 g de CAC Atacama
A. Cemento hidratado:	0,00000	0,00000
B. Molienda trituradora mandíbulas:	0,00938	0,00831
C. Proceso de carbonatación del CAC hidratado		
C.1. Calentamiento mezcla CAC hidratado + agua:	0,01576	0,01397
C.2. Entrada y calentamiento CO ₂ :	0,00330	0,00292
C.3. Agitación suspensión acuosa:	0,02500	0,02215
C.4. Compensación de la energía de reacción químicas para mantener a 58 °C	-2,70 × 10 ⁻⁶	-2,39 × 10 ⁻⁶
D. Secado en temperatura ambiente CAC Atacama:	0,00000	0,00000
E. Molienda del CAC Atacama:	0,00940	0,00833
F. Total emisiones CO₂	0,06283	0,05568

■ **CAC Atacama con una pérdida de 20 %.**

Resumen emisiones CO₂ del proceso de carbonatación.		
	kg CO ₂ /100 g de CAC hidratado	kg CO ₂ /100 g de CAC Atacama
A. Cemento hidratado:	0,00000	0,00000
B. Molienda trituradora mandíbulas:	0,00938	0,00831
C. Proceso de carbonatación del CAC <i>hidratado</i>		
C.1. Calentamiento mezcla CAC <i>hidratado</i> + agua:	0,01576	0,01397
C.2. Entrada y calentamiento CO ₂ :	0,00392	0,00347
C.3. Agitación suspensión acuosa:	0,02500	0,02216
C.4. Compensación de la energía de reacción químicas para mantener a 58 °C	-2,70 × 10 ⁻⁶	-2,39 × 10 ⁻⁶
D. Secado en temperatura ambiente CAC <i>Atacama</i> :	0,00000	0,00000
E. Molienda del CAC <i>Atacama</i> :	0,00940	0,00833
F. Total emisiones CO₂	0,06345	0,05623

■ **Resumen huella de carbono CAC Atacama para las pérdidas de 5 y 20 %**

Descripción	5 %	20 %
1. Total emisiones del proceso		
(kg CO ₂ /100 g de CAC <i>Atacama</i>)	0,05568	0,05623
2. Balance del reactivo químico (CO₂)		
2.1. Total CO ₂ usado		
(kg CO ₂ /100 g de CAC <i>Atacama</i>)	0,01726	0,02050
2.2. Reactivo fijado		
(kg CO ₂ capturado/100 g de CAC <i>Atacama</i>)	-0,01640	-0,01640
2.3. Reactivo que se pierde		
(kg CO ₂ perdidos/100 g de CAC <i>Atacama</i>)	0,00086	0,00410
3. Emisiones totales CO₂		
(kg CO ₂ /100 g de CAC <i>Atacama</i>)	0,0402	0,0439
(kg CO₂/kg de CAC <i>Atacama</i>)	0,4015	0,4394

11.2.6. Comentarios generales.

En la Tabla 11.2 se resumen las emisiones de CO_2 de los distintos materiales utilizados para las distintas experiencias así como de los materiales sintetizados y carbonatados. Las unidades se expresaron en kg de CO_2 por 1 kg del material final.

Tabla 11.2: Resumen de las emisiones de CO_2 de los distintos materiales utilizados (kg CO_2 /kg de material final).

Tipo de material	Emisiones de CO_2	Referencia
<i>CEM I 52,5R</i>	1,000	[170], [173]
<i>Escoria</i>	0,052	[307]
<i>Ceniza volante</i>	0,004	[307]
<i>CEM III/A</i>	0,384	...
<i>CEM IV/A</i>	0,651	...
<i>CAC</i>	0,560	[308]
<i>CHC Magallanes</i> al 5 - 20 %	0,134 - 0,169	Sección 11.2.2
<i>Mag3</i> al 5 - 20 %	0,147 - 0,179	Sección 11.2.3
<i>Mag4</i> al 5 - 20 %	0,133 - 0,177	Sección 11.2.4
<i>CAC Atacama</i> al 5 - 20 %	0,402 - 0,439	Sección 11.2.5

Se puede establecer que las emisiones de CO_2 del *CHC Magallanes* en relación al material de partida *CEM I 52,5R*, disminuye entre un 83,1 a 86,6 %. De igual forma, al analizar los demás materiales las emisiones también disminuye en relación a las materias primas. Para el caso de *Mag3* - (con 5 % pérdida) disminuye en un 61,72 % en relación al *CEM III/A*; *Mag4* - (con 5 % pérdida) disminuye en un 79,57 % con respecto al material *CEM IV/A* y por último, *CAC Atacama* - (con 5 % pérdida) disminuye en un 28,21 %.

En la Figura 11.13 se observa la comparación entre los cementos base *CEM I 52,5R*, *CEM III/A*, *CEM IV/A* y *CAC* y los nuevos precursores *CHC Magallanes*, *Mag3*, *Mag4* y *CAC Atacama*, respectivamente.

Como se puede apreciar en la Figura 11.13 el mayor emisor de CO_2 corresponde al cemento Portland del tipo *CEM I*, a continuación están los cementos *CEM IV/A* y *CAC*, y en menor medida medida está el cemento *CEM III/A*. A partir de estos cementos, como ya se ha expresado se hidrataron y carbonataron, por lo tanto al calcular la huella de carbono de cada uno de los materiales sintetizados (*CHC Magallanes*, *Mag3*, *Mag4* y *CAC Atacama*), todos presentan menores emisiones de CO_2 en el proceso de fabricación, los precursores a base de *CEM I 52,5R* bajaron las emisiones en cerca de un 83 % aproximadamente. En cambio el *CAC Atacama* disminuye las emisiones entre 22 a 28 %, esto se debe al tiempo consumido en el proceso de carbonatación el cual llega a las 8 h.

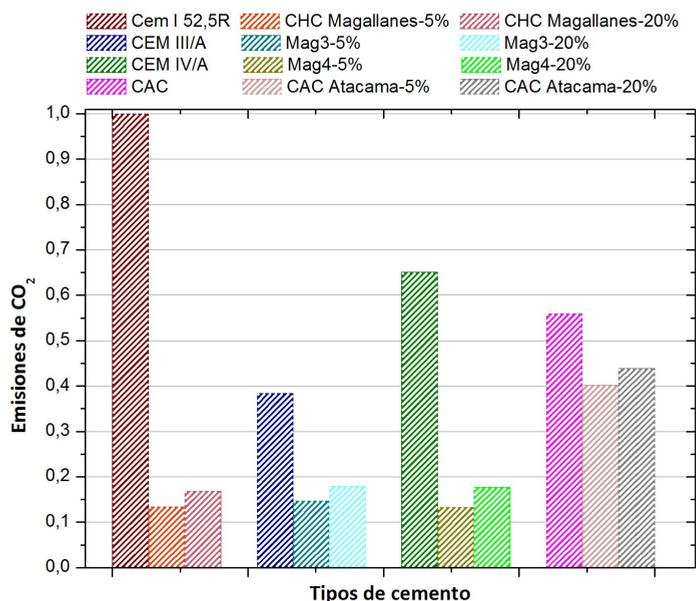


Figura 11.13: Comparación de emisiones de CO_2 entre los cementos de partida y los nuevos materiales.

En resumen, tras el proceso de carbonatación realizado y que se aplicó a los diferentes tipos de cementos hidratados del tipo *CEM I - 52,5R*, *CEM III/A*, *CEM IV/A* y *CAC*, se ha determinado que las emisiones totales de CO_2 son menores, tanto si se compara con el cemento Portland como con los cementos compuestos. Con el proceso de laboratorio, se ha observado que la fijación de CO_2 producida por los productos cementantes no consigue compensar las emisiones de CO_2 asociadas a los consumos energéticos del proceso. Con toda seguridad, si el proceso de producción posee condiciones más controladas y optimizadas, se obtendrían mejores resultados desde el punto de vista medioambiental. Asimismo, si el proceso de carbonatación fuera más intenso (por ejemplo con el uso de condiciones de CO_2 supercrítico) es muy probable que la carbonatación fuera mucho más completa, y la mayor parte de los productos cementantes se descompondría en carbonato cálcico, sílice y alúmina amorfas. Finalmente, tenemos que tener en cuenta que los materiales hidratados ya están carbonatados parcialmente (debido al proceso seguido); si ese CO_2 fijado se hubiera tenido en cuenta a la hora de computar el balance, se reduciría más todavía el CO_2 asociado a estos conglomerantes derivados de los cementos hidratados.

11.3. Dióxido de carbono (CO_2) emitido en el proceso de geopolimerización de los morteros.

Los nuevos materiales (*CHC Magallanes*, *Mag3*, *Mag4* y *CAC Atacama*) son precursores para ser usados como conglomerantes activados alcalinamente; siendo esto otra alternativa para la reducción de las emisiones de CO_2 y además, son materiales reutilizados de los *RCD*.

A continuación, se realiza el cálculo de la huella de carbono de los morteros geopoliméricos preparados a partir de los materiales carbonatados previamente sintetizados y se compara con la huella de carbono correspondiente a la preparación de un mortero de *OPC*.

A continuación, se describen cada uno de los elementos de entrada, ya sea la materia prima y energía asociadas a la producción y fabricación de los morteros. El transporte de la materia prima, no se incluirá en el cálculo, ya que la energía necesaria varía considerablemente dependiendo de los sitios de producción [309]. Tampoco se considera las emisiones asociadas al uso del agua. En la Figura 11.14 se muestran el proceso de elaboración del mortero *OPC* y en la Tabla 11.3 se resumen las características básicas de la materia prima.

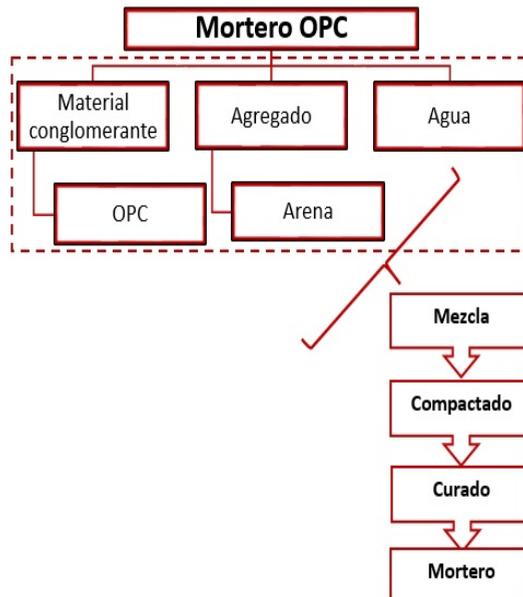


Figura 11.14: Esquema del proceso de fabricación de los morteros *OPC*.

Tabla 11.3: Resumen de las características de la materia prima del mortero *OPC*.

Nombre	Descripción	Emisión de CO_2
<i>OPC</i>	Cemento Portland del tipo <i>CEM-I 52,5 R</i> de la empresa Lafarge España.	1,000 kg CO_2 /kg de <i>OPC</i>
Agua	Agua potable. (Empresa Aguas de Valencia)	0,000
Árido	De origen silíceo, se prepara de la mezcla de arena gruesa, media y fina.	$2,40 \times 10^{-3}$ [115] kg CO_2 /kg de árido

En la Figura 11.15 se muestra el proceso de fabricación de los morteros geopoliméricos y en la Tabla 11.4 se resumen y describen las características básicas de la materia prima para cada uno de los morteros de *CHC Magallanes*, *Mag3*, *Mag4* y *CAC Atacama*.

Tabla 11.4: Resumen de las características técnicas de la materia prima de los morteros geopoliméricos.

Nombre	Descripción	Emisión de CO_2
<i>CHC Magallanes</i>	Material elaborado en los Laboratorios del <i>ICITECH</i> . Se caracteriza por un gran contenido de CaO 43,02% y SiO 12,14; además presenta una pérdida al fuego de 36,26%.	0,169 kg CO_2 /kg de <i>CHC Magallanes</i>
<i>Mag3</i>	Material elaborado en los Laboratorios del <i>ICITECH</i> . Se caracteriza por un gran contenido de CaO 37,59% y SiO 20,09%; además presenta una pérdida al fuego de 28,37%.	0,179 kg CO_2 /kg de <i>Mag3</i>
<i>Mag4</i>	Material elaborado en los Laboratorios del <i>ICITECH</i> . Se caracteriza por un gran contenido de CaO 32,97% y SiO 21,27%; además presenta una pérdida al fuego de 28,01%.	0,177 kg CO_2 /kg de <i>Mag4</i>
<i>CAC Atacama</i>	Material elaborado en los Laboratorios del <i>ICITECH</i> . Se caracteriza por un gran contenido de CaO 22,45% y Al_2O_3 27,01%; además presenta una pérdida al fuego de 33,02%.	0,439 kg CO_2 /kg de <i>CAC Atacama</i>
Escoria de alto horno	El material fue suministrado por Cementval Materiales de Construcción, S.L.. Contiene 40,2% CaO de y 28,9% de SiO_2	0,052 kg CO_2 /kg de escoria
Agua	Agua potable. (Empresa Aguas de Valencia)	0,000
Hidróxido de sodio ($NaOH$)	Posee una pureza del 98%, de la empresa <i>PANREAC</i> .	1,12 [310] kg CO_2 /kg de $NaOH$
Silicato sódico (Na_2SiO_3)	Presenta una densidad de $1,35 \text{ g/cm}^3$, contiene un 63% de H_2O , 28% de SiO_2 y 8% de NaO .	1,14 [115] kg CO_2 /kg de Na_2SiO_3
Árido	De origen silíceo, se prepara de la mezcla de arena gruesa, media y fina.	$2,40 \times 10^{-3}$ kg CO_2 /kg de árido

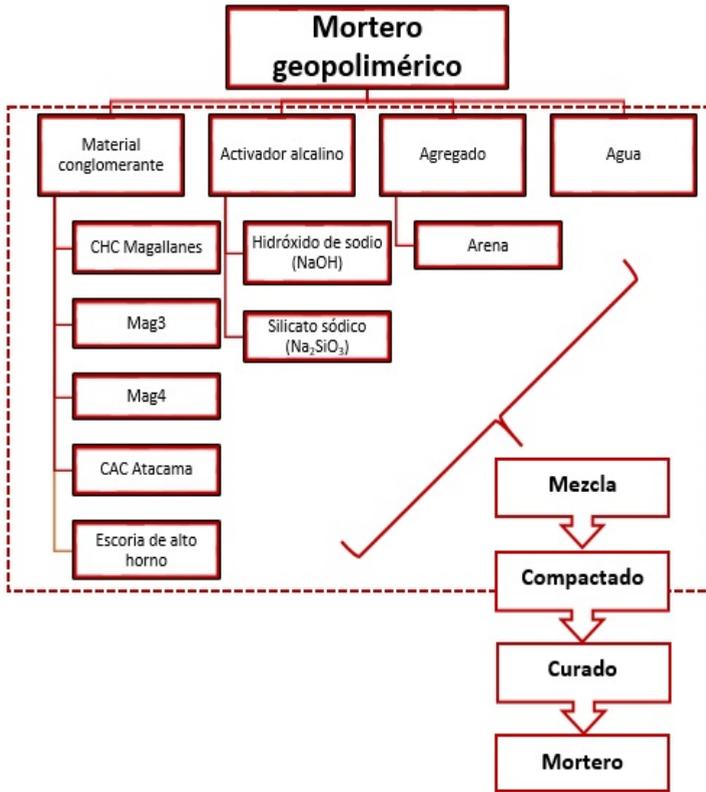


Figura 11.15: Esquema del proceso de fabricación de los morteros geopoliméricos.

Para poder evaluar la huella de carbono de los conglomerantes activados alcalinamente preparados en los laboratorios del *ICITECH*, con respecto al cemento Portland, se estudiarán y analizarán los distintos morteros activados alcalinamente con hidróxido de sodio y silicato sódico.

En la Tabla 11.5, se resumen las dosificaciones de cada uno de los morteros a estudiar (control y geopolímeros) para determinar las emisiones de CO_2 ; y en la Tabla 11.6 se resumen las características de los equipos a utilizar en los distintos procesos de fabricación de los morteros; todo esto para la realización de los cálculos de huella de carbono.

Tabla 11.5: Dosificación de los morteros preparados.

Descripción	<i>CEM I</i>	<i>CHC</i> <i>Magallanes</i>	<i>Mag3</i>	<i>Mag4</i>	<i>CAC</i> <i>Atacama</i>	<i>CHC/Esc</i> 60/40
	a/b = 0,50		Dosificación = 7/75/0,50			
Agua (g)	225		56,25			56,25
Conglomerante(g)	450		450			270/180
Árido (g)	1.350		1.350			1.350
<i>NaOH</i> (g)			35,78			35,78
<i>Na₂SiO₃</i> (g)			263,67			263,67
Peso total (g)	2.025		2.155,70			2.155,70

Tabla 11.6: Resumen de las características técnicas de los equipos empleados en la fabricación de morteros.

Nombre	Descripción	Potencia
Amasadora	De marca Ibertest. Tiempo de curado mortero <i>OPC</i> 4 min. Tiempo de amasado mortero geopolimérico 3,5 min.	0,25 kW
Mesa compactadora	Se utiliza en el mortero <i>OPC</i> , para un correcto proceso de vibrado, se requiere dos ciclos, de un minuto cada uno (1 golpe/segundo) para una correcta compactación de una amasada.	0,36 kW
Mesa vibradora	Se utiliza en el mortero geopolimérico, permanece en funcionamiento entre 2 a 3 min, hasta la exudación de pasta de conglomerante.	0,75 kW
Molino de bolas	Se utiliza para la molienda de 450 g de escoria de alto horno, durante 30 min.	0,30 kW

Para el cálculo de la huella de carbono, se contempló la energía aportada en cada proceso de fabricación de los morteros y los factores de emisión de la fuente de energía utilizada (energía eléctrica). En las tablas presentadas a continuación se muestran los resultados de cada proceso con las consideraciones establecidas para cada caso.

- Cálculo emisiones CO_2 proceso de fabricación mortero OPC (*M.OPC*).

Amasado mortero OPC			
Datos		Cálculos	
a. Potencia amasadora (<i>kW</i>)	0,25	e. Energía utilizada (<i>kWh</i>)	
b. Tiempo de amasado (min)	4,00	[$a \times (b \div 60)$]	0,0167
c. FEC (<i>kg CO₂/kWh</i>)	0,25	f. Emisiones totales CO_2	
d. Cantidad de mortero (<i>kg</i>)	2,025	(<i>kg</i>) [$c \times d$]	0,0042
		g. Cálculo emisiones [$f \div d$]	
Emisiones por 1 Kg de <i>M.OPC</i> (<i>kg CO₂/kg M.OPC</i>)			0,00207

Compactado mesa compactadora.			
Datos		Cálculos	
a. Potencia mesa de sacudida (<i>kW</i>)	0,36	e. Energía utilizada (<i>kWh</i>)	
b. Tiempo de amasado (min)	2,00	[$a \times (b \div 60)$]	0,0120
c. FEC (<i>kW CO₂/kWh</i>)	0,25	f. Emisiones totales CO_2	
d. Cantidad de mortero (<i>kg</i>)	2,025	(<i>kg</i>) [$c \times d$]	0,0030
		g. Cálculo emisiones [$f \div d$]	
Emisiones por 1 Kg de <i>M.OPC</i> (<i>kg CO₂/kg M.OPC</i>)			0,00148

- Cálculo emisiones CO_2 proceso de fabricación morteros geopoliméricos (*M.GEO*).

Amasado mortero geopolimérico.			
Datos		Cálculos	
a. Potencia amasadora (<i>kW</i>)	0,25	e. Energía utilizada (<i>kWh</i>)	
b. Tiempo de amasado (min)	3,5	[$a \times (b \div 60)$]	0,0146
c. FEC (<i>kg CO₂/kWh</i>)	0,25	f. Emisiones totales CO_2	
d. Cantidad de mortero (<i>kg</i>)	2,1557	(<i>kg</i>) [$c \times d$]	0,0036
		g. Cálculo emisiones [$f \div d$]	
Emisiones por 1 Kg de <i>M.GEO</i> (<i>kg CO₂/kg M.GEO</i>)			0,00167

Compactado mesa vibradora.			
Datos		Cálculos	
a. Potencia mesa vibradora (kW)	0,75	e. Energía utilizada (kWh)	
b. Tiempo de amasado (min)	3,00	[a × (b ÷ 60)]	0,0375
c. FEC (kW CO_2 /kWh)	0,25	f. Emisiones totales CO_2	
d. Cantidad de mortero (kg)	2,1557	(kg) [c × d]	0,0094
		g. Cálculo emisiones [f ÷ d]	
Emisiones por 1 Kg de <i>M.GEO</i> (kg CO_2 /kg <i>M.GEO</i>)			0,00436

- Cálculo emisiones CO_2 proceso de molienda de la escoria de alto horno.

Molienda de escoria de alto horno.			
Datos		Cálculos	
a. Potencia mesa vibradora (kW)	0,30	e. Energía utilizada (kWh)	
b. Tiempo de amasado (min)	30,0	[a × (b ÷ 60)]	0,150
c. FEC (kW CO_2 /kWh)	0,25	f. Emisiones totales CO_2	
d. Cantidad de escoria (kg)	0,450	(kg) [c × e]	0,038
		g. Cálculo emisiones [f ÷ d]	
Emisiones por 1 Kg de escoria (kg CO_2 /kg escoria molida)			0,08333

Para estos casos *M.OPC* y *M.GEO* se consideró un curado a temperatura ambiente, por lo tanto las emisiones asociadas al mismo van a ser nulas.

A partir del análisis anterior se presentan los resultados del cálculo de las emisiones de CO_2 de los morteros de cemento Portland (control) y de los morteros activados alcalinamente de *CHC Magallanes*, *Mag3*, *Mag4* y *CAC Atacama*. No se considerará el cálculo de emisiones por transporte, es decir, se contará que todos los materiales ya están en el laboratorio y tampoco se considerará las emisiones asociadas al uso del agua.

■ Mortero OPC, relación a/b = 0,50.

Descripción	Peso (kg) (a)	Factor de Emisiones de CO_2 (b)	Emisiones de CO_2 (a x b) kg CO_2 /kg por amasada	Emisiones de CO_2 (%)
OPC	0,450	1,00 kg CO_2 /kg de OPC	0,450	98,514
Árido	1,350	$2,40 \times 10^{-3}$ kg CO_2 /kg de árido	$3,24 \times 10^{-3}$	0,709
Agua	0,225	0,00	0,000	0,000
Amasado			$2,07 \times 10^{-3}$	0,453
Compactado			$1,48 \times 10^{-3}$	0,324
Totales	2,025		0,4568	100,00
Emisiones totales CO_2/kg de mortero			0,2256	
Densidad promedio del M.OPC (kg/m^3)			2.237,24	
Emisiones CO_2 M.OPC ($kg CO_2 /m^3$)			504,67	

Los resultados reflejan que cada uno de los componentes y procesos involucrado en la elaboración del M.OPC, se ve que la producción del OPC es el mayor responsable de las emisiones de CO_2 , llegando a un 98,5%, los demás aspectos (agua, áridos o los procesos de fabricación), cada uno de ellos no alcanzan el 2%.

■ Mortero CHC Magallanes, dosificación 7/75/0,50.

Descripción	Peso (kg) (a)	Factor de Emisiones de CO_2 (b)	Emisiones de CO_2 (a x b) kg CO_2 /kg por amasada	Emisiones de CO_2 (%)
CHC Magallanes	0,450	0,169 kg CO_2 /kg de CHC Mag	0,0761	17,853
Árido	1,350	$2,40 \times 10^{-3}$ kg CO_2 /kg de árido	$3,24 \times 10^{-3}$	0,761
Agua	0,05625	0,00	0,000	0,000
NaOH	0,03578	1,12 kg CO_2 /kg de NaOH	0,0401	9,407
Na_2SiO_3	0,26367	1,14 kg CO_2 /kg de Na_2SiO_3	0,3006	70,563
Amasado			$1,67 \times 10^{-3}$	0,392
Compactado			$4,36 \times 10^{-3}$	1,024
Totales	2,1557		0,4260	100,00
Emisiones totales CO_2/kg de mortero			0,1976	
Densidad promedio del CHC Magallanes (kg/m^3)			2.195,57	
Emisiones CO_2 CHC Magallanes ($kg CO_2 /m^3$)			433,86	

■ Mortero *Mag3*, dosificación 7/75/0,50.

Descripción	Peso (kg) (a)	Factor de Emisiones de CO_2 (b)	Emisiones de CO_2 (a x b) kg CO_2 /kg por amasada	Emisiones de CO_2 (%)
<i>Mag3</i>	0,450	0,179 kg CO_2 /kg de <i>Mag3</i>	0,0806	18,712
Árido	1,350	$2,40 \times 10^{-3}$ kg CO_2 /kg de árido	$3,24 \times 10^{-3}$	0,753
Agua	0,05625	0,00	0,000	0,000
<i>NaOH</i>	0,03578	1,12 kg CO_2 /kg de <i>NaOH</i>	0,0401	9,309
Na_2SiO_3	0,26367	1,14 kg CO_2 /kg de Na_2SiO_3	0,3006	69,826
Amasado			$1,67 \times 10^{-3}$	0,388
Compactado			$4,36 \times 10^{-3}$	1,013
Totales	2,1557		0,4305	100,00
Emisiones totales CO_2/kg de mortero			0,1997	
Densidad promedio del <i>Mag3</i> (kg/m^3)			2.016,64	
Emisiones CO_2 <i>Mag3</i> ($kg CO_2 /m^3$)			402,71	

■ Mortero *Mag4*, dosificación 7/75/0,50.

Descripción	Peso (kg) (a)	Factor de Emisiones de CO_2 (b)	Emisiones de CO_2 (a x b) kg CO_2 /kg por amasada	Emisiones de CO_2 (%)
<i>Mag4</i>	0,450	0,177 kg CO_2 /kg de <i>Mag4</i>	0,0797	18,541
Árido	1,350	$2,40 \times 10^{-3}$ kg CO_2 /kg de árido	$3,24 \times 10^{-3}$	0,754
Agua	0,05625	0,00	0,000	0,000
<i>NaOH</i>	0,03578	1,12 kg CO_2 /kg de <i>NaOH</i>	0,0401	9,329
Na_2SiO_3	0,26367	1,14 kg CO_2 /kg de Na_2SiO_3	0,3006	69,972
Amasado			$1,67 \times 10^{-3}$	0,389
Compactado			$4,36 \times 10^{-3}$	1,015
Totales	2,1557		0,4296	100,00
Emisiones totales CO_2/kg de mortero			0,1993	
Densidad promedio del <i>Mag4</i> (kg/m^3)			2.150,78	
Emisiones CO_2 <i>Mag4</i> ($kg CO_2 /m^3$)			428,60	

■ Mortero CAC Atacama, dosificación 7/75/0,50.

Descripción	Peso (kg) (a)	Factor de Emisiones de CO ₂ (b)	Emisiones de CO ₂ (a x b) kg CO ₂ /kg por amasada	Emisiones de CO ₂ (%)
CAC Atacama	0,450	0,439	0,1976	36,084
Árido	1,350	kg CO ₂ /kg de CAC Atac 2,40 × 10 ⁻³	3,24 × 10 ⁻³	0,592
Agua	0,05625	0,00	0,000	0,000
NaOH	0,03578	1,12	0,0401	7,320
Na ₂ SiO ₃	0,26367	kg CO ₂ /kg de NaOH 1,14	0,3006	54,903
Amasado			1,67 × 10 ⁻³	0,305
Compactado			4,36 × 10 ⁻³	0,796
Totales	2,1557		0,5475	100,00
Emisiones totales CO₂/kg de mortero			0,2540	
Densidad promedio del CAC Atacama (kg/m ³)			2.161,98	
Emisiones CO₂ CAC Atacama (kg CO₂ /m³)			549,07	

■ Mortero CHC/Esc-60/40, dosificación 7/75/0,50.

Descripción	Peso (kg) (a)	Factor de Emisiones de CO ₂ (b)	Emisiones de CO ₂ (a x b) kg CO ₂ /kg por amasada	Emisiones de CO ₂ (%)
CHC Magallanes	0,270	0,169	0,0456	10,866
Escoria	0,180	kg CO ₂ /kg de CHC Mag 0,052	0,0094	2,229
Árido	1,350	kg CO ₂ /kg de Escoria 2,40 × 10 ⁻³	3,24 × 10 ⁻³	0,772
Agua	0,05625	0,00	0,000	0,000
NaOH	0,03578	1,12	0,0401	9,543
Na ₂ SiO ₃	0,26367	kg CO ₂ /kg de NaOH 1,14	0,3006	71,582
Molienda escoria	0,180	0,083	0,0150	3,572
Amasado			1,67 × 10 ⁻³	0,320
Compactado			4,36 × 10 ⁻³	0,836
Totales	2,1557		0,4199	100,00
Emisiones totales CO₂/kg de mortero			0,1798	
Densidad promedio del CHC/Esc-60/40 (kg/m ³)			2.214,97	
Emisiones CO₂ CHC/Esc-60/40 (kg CO₂ /m³)			398,21	

Al comparar las emisiones de totales de CO_2 ($kg\ CO_2/m^3$) de mortero *OPC* y del mortero geopolimérico de *CHC Magallanes*, las emisiones disminuyen en un 14,03%. La mayor cantidad de emisiones de CO_2 en el mortero geopolimérico esta dado por el silicato sódico que representa 70,56% y corresponde a 306,14 $kg\ CO_2/m^3$.

Si se comparan los morteros geopoliméricos *CHC Magallanes* (433,86 $kg\ CO_2/m^3$), *Mag3* (402,71 $kg\ CO_2/m^3$) y *Mag4* (428,60 $kg\ CO_2/m^3$), se puede establecer que el que presenta mejor comportamiento medioambiental es el mortero *Mag3*. Al comparar el mortero *OPC-Mag3* las emisiones de CO_2 disminuyen en un 20,2%; y al compararlo con los otros dos morteros geopoliméricos, las emisiones disminuyen entre 6 y 7% aproximadamente. El mortero preparado con *Mag4*, al compararlo con el mortero *OPC* las emisiones disminuyen en un 15,1%.

Las emisiones de CO_2 del mortero *CAC Atacama*, es el que genera mayores emisiones, tanto si se compara con *OPC* las emisiones aumentaron en 8,8% y con los otros morteros geopoliméricos varía entre 21 - 27%. Los materiales que influyen en estos resultados son el *CAC Atacama* (36,1%) y el silicato sódico (54,9%).

El mortero geopolimérico compuesto por dos residuos *CHC Magallanes* (60%) y escoria de alto horno (40%) (*CHC/Esc-60/40*) presenta unas emisiones total de 398,21 ($kg\ CO_2/m^3$), al compararla con el mortero control de *OPC* las emisiones de CO_2 disminuyen en un 21% y al compararlo con el mortero geopolimérico de *CHC Magallanes* las emisiones disminuyen un 8%.

A continuación, se presentan los valores de la huella de carbono del mortero control (*OPC*) y de los geopoliméricos (ver Tabla 11.7). En la Figura 11.16 se observa la representación gráfica las emisiones totales de CO_2 por kg de mortero y en la Figura 11.17 se comparan las emisiones de CO_2 por m^3 de todos los morteros.

Tabla 11.7: Comparación huella de carbono de los distintos morteros.

Emisiones CO_2	<i>OPC</i>	<i>CHC Magallanes</i>	<i>Mag3</i>	<i>Mag4</i>	<i>CAC Atacama</i>	<i>CHC/Esc 60/40</i>
$kg\ CO_2/kg$ de mortero	0,226	0,198	0,200	0,199	0,254	0,180
$kg\ CO_2/m^3$	504,67	433,86	402,71	428,60	549,07	398,21

En resumen, se pueden observar en ambas Figuras 11.16 y 11.17 la disminución de las emisiones de CO_2 corresponden a los morteros geopoliméricos del tipo *CHC Magallanes*, *Mag3*, *Mag4* y *CHC/Esc-60/40*, siendo este último el que presenta las menores emisiones de CO_2 en relación al mortero de *OPC*.

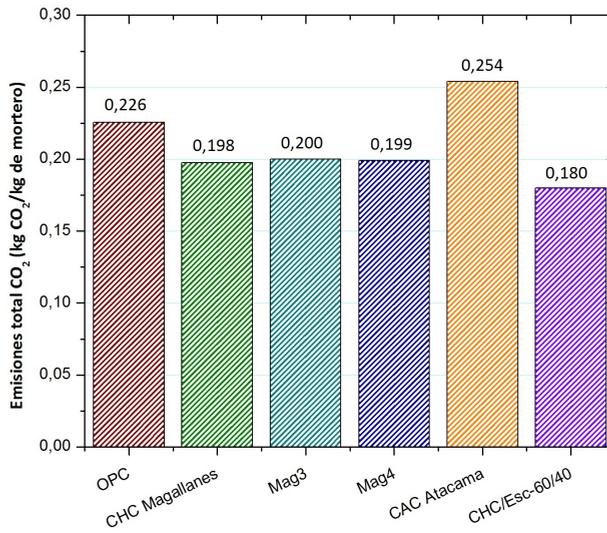


Figura 11.16: Comparación de las emisiones de CO₂ entre los distintos morteros (kg CO₂/kg de mortero).

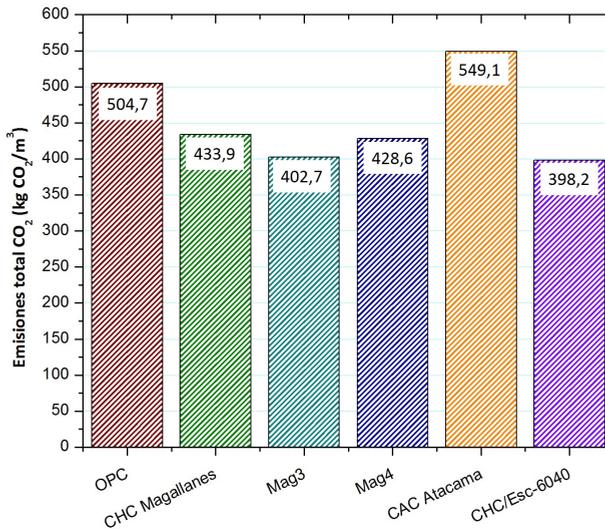


Figura 11.17: Comparación de las emisiones de CO₂ entre los distintos morteros (kg CO₂/m³).

Al analizar la influencia de los componentes de los geopolímeros en el impacto ambiental, se tienen los siguientes indicios: a pesar de tener una gran cantidad de árido, su contribución a la emisiones es muy pequeña. El mortero *CHC/Esc-60/40* es el que presenta la menor cantidad de emisiones, respecto al mortero *OPC*; el caso contrario se refleja en el *CAC Atacama* con un aumento en las emisiones de CO_2 de 8,8%, valor cercano al mortero *OPC*.

El silicato sódico es el material que presenta mayores emisiones en todos los morteros geopoliméricos, siendo el producto de mayor costo y menos amigable con el medio ambiente. Para mejorar este punto y ayudar a disminuir las emisiones, se hace necesario el estudio de nuevos activadores alcalinos que reemplacen al silicato sódico. Una de las opciones es la utilización de la ceniza de cáscara de arroz (*CCA*), la cual es una fuente rica en sílice y de alta reactividad, que se procesa con un tratamiento térmico el cual aumenta la sílice disuelta con el tiempo. En este caso, se tiene un activador alcalino de un residuo de bajo nivel de impacto medioambiental y de un menor costo [152], [173].

11.4. Conclusiones.

- La industria de cemento es uno de los mayores emisores de *GEI* a nivel mundial, llegando a emisiones de un kg de CO_2 aproximadamente por kg de cemento tipo I, es por eso que se buscan alternativas mas limpias aprovechando el uso de residuos industriales y de agricultura como materiales conglomerantes.

En este caso se simularon residuos de construcción preparados a partir de cementos tipo *CEM I 52,5R*, *CEM III/A*, *CEM IV/A* y *CAC*), los cuales fueron sometidos a procesos de hidratación y carbonatación (expuestos a un ambiente rico en CO_2), con el fin de obtener materiales conglomerantes, ricos en sílice y alúmina vítrea capaces de ser activados alcalinamente.

A partir de esto se realizó el cálculo de la huella de carbono para cada uno de los materiales (*CHC Magallanes*, *Mag3*, *Mag4* y *CAC Atacama*), todos presentan bajas emisiones de CO_2 en el proceso de fabricación, disminuyendo a las emisiones de CO_2 en relación al *OPC* entre 85 - 87% (con pérdida de CO_2 de un 5%) en los tres materiales fabricados con base de *CEM I 52,5R*. Para el caso de *CAC Atacama* también disminuye las emisiones con respecto al *OPC* en un 60% (con pérdida de un 5%), por lo tanto estos materiales son más respetuosos con el medio ambiente.

- Los nuevos materiales precursores se utilizaron para la fabricación de morteros geopoliméricos con una dosificación 7/75/0,50 y del mortero control (*OPC*), con relación $a/b = 0,5$, todos los morteros se curaron a temperatura ambiente. Se realizó el cálculo de la huella de carbono, generada por la materia prima y los procesos de fabricación de cada uno de los morteros. A partir de esto las consideraciones del cálculo de la huella de carbono son:

- El material de uso común para todos los morteros, el árido, en términos generales tienen una contribución a la emisiones de CO_2 muy pequeña.
 - Los precursores *CHC Magallanes*, *Mag3* y *Mag4* al ser activados alcalinamente, presentan un 18% aproximadamente de las emisiones a diferencia del *OPC* que llega a un 98,5%; por otro lado las emisiones del *CAC Atacama* aumenta las emisiones en un 36% en relación a los demás precursores, aunque sigue siendo menor que el *OPC*. Por lo tanto, éstos son materiales que disminuyen el impacto ambiental.
 - Los factores con mayores emisiones de CO_2 corresponden a la solución alcalina ($NaOH$ y Na_2SiO_3), siendo el silicato sódico el que proporciona las mayores emisiones en los cuatro morteros geopoliméricos; siendo un material poco amigable con el medio ambiente y de mayor costo.
 - La huella de carbono correspondiente a los procesos de producción, amasado y compactación, son fases que contribuyen entre 0,8 - 1,4% de las emisiones, tanto en el mortero control, como en los geopoliméricos.
- La huella de carbono de los morteros geopoliméricos (*CHC Magallanes*, *Mag3* y *Mag4*) son menores que el mortero control (*OPC*), se debe enfatizar que las emisiones de CO_2 por el proceso de producción de los precursores es baja en relación al *OPC*; además se puede llegar a emisiones menores al mejorar el proceso de producción. El mayor impacto de los morteros geopoliméricos se debe al uso del silicato sódico: Por lo tanto, se podrían disminuir las emisiones de los morteros geopoliméricos con el uso de activadores alcalinos de nueva generación que reemplacen al silicato sódico.

Capítulo 12

Durabilidad de los sistemas conglomerantes en base de *CHC Magallanes*.

La EHE-08 define la durabilidad de la estructura del hormigón como “*su capacidad para soportar, durante la vida útil para la que ha sido proyectada, las condiciones físicas y químicas a las que está expuesta, y que podrían llegar a provocar su degradación como consecuencia de efectos diferentes a las cargas y sollicitaciones consideradas en el análisis estructural*”. [103]

Este tipo de degradación está ocasionada por la acción de ataques físicos como la acción de la intemperie, o el efecto de la abrasión, o ataques químicos como ataque de sulfatos o ambientes de tipo ácido, que penetran en la estructura porosa, y atacan al hormigón bajo ciertas condiciones [311].

Para cumplir con el objetivo de este capítulo se analizaron dos fenómenos: uno relacionado con el ataque químico externo con sulfato sódico y el otro de tipo físico como es el ciclo de hielo-deshielo. Estos ensayos se realizaron sobre los siguientes tipos de morteros compuestos por conglomerantes activados alcalinamente: *CHC Magallanes* 100 %, *CHC/Esc-60/40*, *CHC/CAC-80/20* y morteros con residuo de construcción y demolición *RCD*, todo comparado con un mortero control de cemento Portland.

12.1. Estudio del ataque externo de sulfatos sobre los distintos conglomerantes.

En una estructura de hormigón, un punto importante a considerar es la durabilidad frente al ataque de sulfatos externos, como cuando está expuesta a las aguas subterráneas, agua de mar, suelos y aguas residuales [312]. El ataque externo por sulfatos a materiales en base de cemento Portland se podría definir como un reacción entre iones sulfato (SO_4^{-2}) y productos de hidratación del cemento [313]; esta interacción crea etringita ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$), yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) y taumasita ($CaSiO_3 \cdot CaCO_3 \cdot CaSO_4 \cdot 15H_2O$) [314], [315], en función de las condiciones del ataque. Esto lleva consigo el aumento del volumen del hormigón, lo cual puede reducir la porosidad, causar daños y grietas y finalmente pérdida de resistencia [316], [317]. Además, los efectos pueden variar según la composición y tipo de cemento, la relación agua/conglomerante (a/b) y el contenido de cemento y proporción de adiciones minerales [313].

En la bibliografía encontramos referencias acerca de que el uso de conglomerantes activados alcalinamente presentan mejor comportamiento al ataque por sulfatos que los hormigones de cemento Portland [318]-[320].

12.1.1. Procedimiento experimental.

El propósito de esta sección es estudiar el comportamiento de la durabilidad de los morteros de CHC Magallanes, CHC/Esc-60/40, CHC/CAC-80/20, RCD y control cemento Portland (OPC) frente al ataque externo de sulfatos, en específico el ataque por sulfato sódico (Na_2SO_4). Para determinar el comportamiento de los morteros geopoliméricos, las características fueron:

- Relación conglomerante/árido = 1:3 y relación agua/conglomerante = 0,45.
- Dosificación del activador alcalino para los morteros CHC Magallanes, CHC/Esc y CHC/CAC fue de 7 m de NaOH y 75 % de silicato sódico, para el mortero de RCD se uso una molaridad de 9 m de NaOH y 75 % de silicato sódico.
- La cantidad de conglomerante se detalla a continuación en la Tabla 12.1:

Tabla 12.1: Resumen de la cantidad de conglomerante para los morteros sometidos a ensayos de durabilidad.

Descripción	OPC	CHC Magallanes (g)	Escoria (g)	CAC (g)	RCD (g)	Total (g)
1. OPC	450					450
2. CHC Magallanes		450				450
3. CHC/Esc-60/40		270	180			450
4. CHC/CAC-80/20		360		90		450
5. RCD					450	450

- Se fabricaron 4 probetas prismáticas de $25 \times 25 \times 285 \text{ mm}^3$, de cada tipo, las correspondientes al mortero control se curaron en agua saturada con cal por 28 d y los morteros geopoliméricos se curaron en cámara a temperatura ambiente a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ y humedad relativa de 100 % por 28 d.
- La concentración utilizada en la disolución de Na_2SO_4 fue del 10 %, que es el doble de la recomendada por la norma ASTM C1012-04 [321]. La solución se cambiaba durante los primeros 6 meses cada 30 d y el tiempo restante del ensayo cada 60 d, comprobando el pH de las disoluciones recién preparadas y antes de reponerlas. En la Tabla 12.2 se observan los datos de pH en el día cero y el pH final, después de 30 d de inmersión de las probetas de activación alcalina.

Tabla 12.2: Resumen pH solución Na_2SO_4 , para las probetas de activación alcalina.

Tiempo (d)	0_{prom}	30	60	90	180	300
pH	6,57	11,17	11,58	12,03	10,38	9,79

12.1.2. Análisis del proceso de expansión.

Las lecturas del proceso de expansión hasta 300 d se muestran en la Figura 12.1 y en la Tabla 12.3 se presentan los datos de expansión de todos los morteros. En ella se observa que la máxima expansión la presenta el mortero control de *OPC*, el cual después de los 120 d comienza un aumento de expansión constante; esto se debe a que el mecanismo de ataque de los iones sulfato es de fuera hacia dentro. Lo que ocurre es que al principio no hay expansión porque se están formando los productos de reacción que rellenan los poros; una vez se han colmatado los poros, se empieza a producir la tensión y la consecuente expansión.

En el caso del mortero de *CHC Magallanes* la expansión se mantiene en el rango de los 0,01 - 0,075 %, cuando este material se combina con la escoria de alto horno (40 %), el nivel de expansión de este mortero (*CHC/Esc-60/40*) esta entre 0 y 0,055 % y cuando se combina con cemento de aluminato de calcio (20 %) (*CHC/CAC-80/20*) el rango va entre 0 y 0,070 %. Para el caso del *RCD* con la dosificación 9/75/0,45 hasta los 90 d el mortero se contrae y a continuación se expande llegando a -0,004 %.

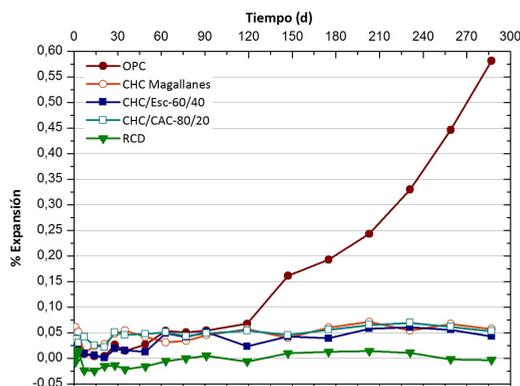


Figura 12.1: Evolución del proceso de expansión de morteros sumergido en Na_2SO_4 al 10%.

Tabla 12.3: Resumen de los datos de expansión a distintas edades de ensayo.

Tiempo (d)	7	30	60	90	180	300
OPC	0,009	0,026	0,054	0,054	0,193	0,581
CHC Magallanes	0,010	0,048	0,031	0,045	0,060	0,057
CHC/Esc-60/40	0,009	0,019	0,049	0,051	0,039	0,043
CHC/CAC-80/20	0,041	0,051	0,051	0,049	0,056	0,053
RCD	-0,024	-0,014	-0,006	0,005	0,013	-0,004

En la Figura 12.2 podemos ver la variación de peso de las probetas de expansión, sumergidas en sulfato sódico por un periodo de 300 d, tanto para el mortero de OPC y como los morteros geopoliméricos. Se puede observar que el mortero control (OPC) presenta un incremento constante en el peso a lo largo de toda la experiencia llegando a 3,5%, la razón de que se produzca este aumento en el peso correspondería a la reacción de la solución de sulfato sódico que conduce a la formación de etringita y yeso.

En el caso de los morteros geopoliméricos, se presentan diferentes comportamientos: el primero corresponde a los morteros CHC/CAC-80/20 presenta un incremento de peso llegando a 0,8%. En segundo caso el mortero de CHC/Esc-60/40, no presenta variación de peso significativa, aunque a partir de los 210 d aumenta a un 0,2% aproximadamente.

Los morteros de CHC Magallanes y RCD presentan una disminución de peso drástica hasta los 45 d; a partir de ese punto para el CHC Magallanes los pesos son práctica-

mente constante llegando a - 1,06% y para el mortero de *RCD* el peso comienza a incrementarse hasta - 1.08 %.

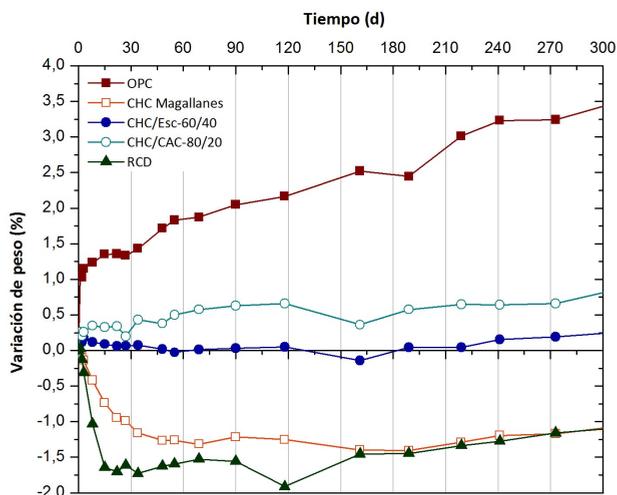


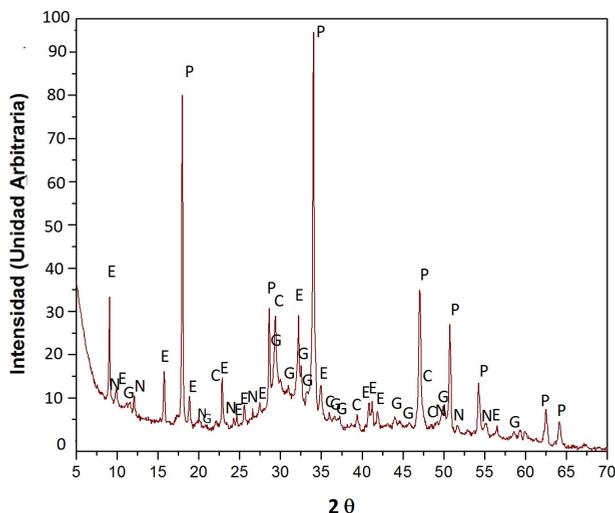
Figura 12.2: Evolución pérdida de peso probetas de expansión distintos materiales.

Podemos concluir a la vista de los resultados que los morteros de activación alcalina presentan una mayor estabilidad frente al ataque externo de sulfatos, respecto de los morteros de cemento Portland. Entre los morteros geopoliméricos, todos muestran en general buen comportamiento, pero entre ellos, las mezclas *CHC/escoria* y *CHC/CAC* son los que presentan un menor porcentaje de expansión y un incremento de peso que no llega al 1%, este mejor comportamiento se puede deber a la estructura compacta y a sus mejores prestaciones mecánicas.

12.1.3. Difracción de rayos X (*DRX*).

En la Figura 12.3 se muestra el difractogramas de rayos X que muestran los compuestos mineralógicos de la pasta de cemento Portland sometido a una disolución de sulfato sódico, la cual presenta los compuestos mineralógicos esperados y recogidos en la bibliografía. El ambiente de sulfatos ha dejado todavía presente la portlandita ($Ca(OH)_2$) (*PDFcard* 040733), pero existen cantidades importantes de etringita ($Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$) (*PDFcard* 411451), debido al ambiente de sulfatos presente, así como de calcita ($CaCO_3$) (*PDFcard* 050586), cuya presencia es debida a que el cemento de partida ya la contiene y además se ha formado durante la manipulación de la muestra. Se detectan trazas de yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) (*PDFcard* 330311) por acción de los sulfatos con la portlandita de la pasta y también se detectan traza un

silicato cálcico hidratado, como es la nekoita ($C_{a_3}Si_6O_{12}(OH) \cdot 6,5H_2O$) (PDFcard 310303).

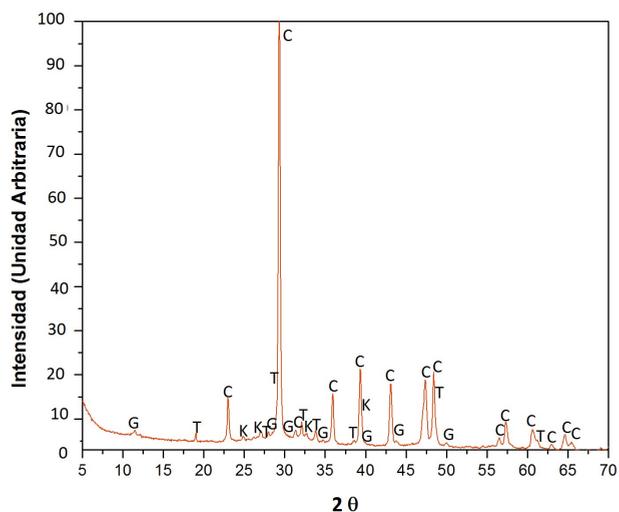


E: etringita ($CA_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$); N: nekoita ($C_{a_3}Si_6O_{12}(OH) \cdot 6,5H_2O$); G: yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$); P: portlandita ($Ca(OH)_2$); C: calcita ($CaCO_3$)

Figura 12.3: Difractograma de rayos X para mortero OPC, relación a/b = 0,45 y sumergida en Na_2SO_4 .

En la Figura 12.4 se observa el difractograma de rayos X de la pasta de CHC Magallanes donde el producto mayoritario es la calcita ($CaCO_3$) (PDFcard 050586), presente en la pasta sin atacar con sulfatos. Se detectan trazas de yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) (PDFcard 761746), mas pobremente cristalizado, ya que se produce por reacción con los (C-A-S-H) del geopolímero de partida, en lugar de la reacción de los sulfatos de la disolución con portlandita como ocurría en la pasta de cemento Portland. Se detecta también la presencia de un silicoaluminato cálcico (katoita) ($Ca_3Al_2(SiO_4)(OH)_8$) (PDFcard 380368) y de algo de sulfato sódico (thernardita) (Na_2SO_4) (PDFcard 360397) de partida que ha cristalizado sobre la pasta desde la disolución de partida.

Para la pasta de CHC/Esc-60/40, en la Figura 12.5 se observa en el difractograma de rayos X, una desviación de la línea base, debido a la presencia todavía de productos C-A-S-H y N-A-S-H de la pasta de partida. En este caso, parece que la presencia de escoria produce geles más resistentes al ataque por sulfatos que en el caso de usar CHC Magallanes solamente en la preparación del geopolímero. Se detecta como trazas hidrotalcita ($Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$) (PDFcard 140191), y algo del sulfato sódico de tipo thernardita (Na_2SO_4) (PDFcard 360397) de la disolución que cristaliza sobre la superficie de la pasta.

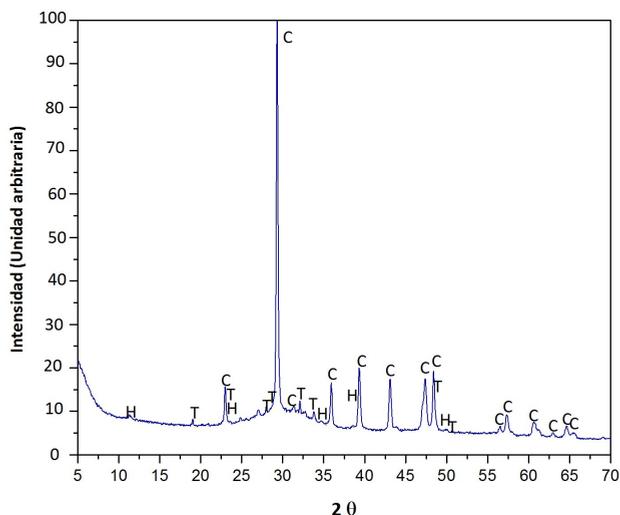


G: yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$); T: thernardita (Na_2SO_4); C: calcita ($CaCO_3$); K: katoita ($Ca_3Al_2(SiO_4)(OH)_8$)

Figura 12.4: Difractograma de rayos X para mortero *CHC Magallanes*, dosificación 7/75/0,45, sumergida en Na_2SO_4 .

Al realizar el análisis del difractograma de rayos X de la pasta *CHC/CAC-80/20* se observa la presencia de calcita ($CaCO_3$) (*PDFcard* 050586) como compuesto mayoritario, con trazas de vaterita ($CaCO_3$) (*PDFcard* 360397), y thernardita (Na_2SO_4) (*PDFcard* 240030). En este caso si se ha detectado la formación de yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) (*PDFcard* 330311).

En caso de la pasta de *RCD* (ver Figura 12.7), se observa cuarzo (SiO_2) (*PDFcard* 331161) y calcita ($CaCO_3$) (*PDFcard* 050586) que son los compuestos mineralógicos presentes en la pasta de partida. Al no haber portlandita, no se observa ataque de sulfatos con formación de yeso. Se detecta como trazas albita ($NaAlSi_3O_8$) (*PDFcard* 191184), que también estaba presente en la pasta de partida y thernardita (Na_2SO_4) (*PDFcard* 240030) cristalizada en la pasta desde la disolución.

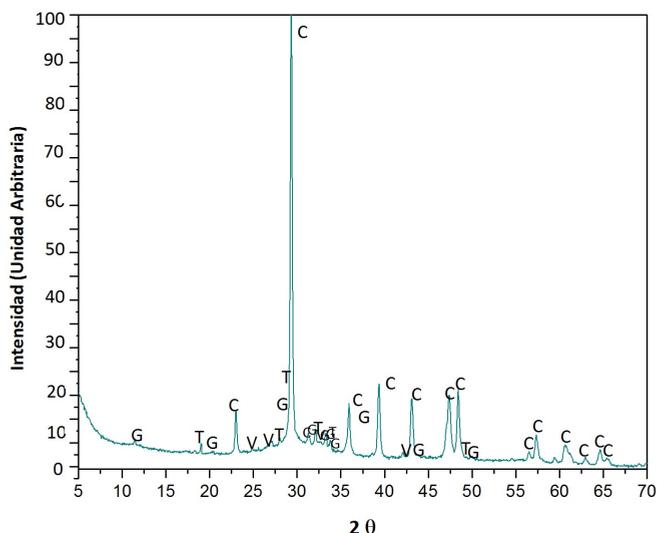


H: hidrotalcita ($Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$); T: thernardita (Na_2SO_4); C: calcita ($CaCO_3$)

Figura 12.5: Difractograma de rayos X para mortero CHC/Esc-60/40, dosificación 7/75/0,45, sumergida en Na_2SO_4 .

12.1.4. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM).

El ensayo correspondiente a la microscopia electrónica de barrido FESEM se realizó a todos los morteros OPC (relación a/b=0,45), CHC Magallanes, CHC/Esc-60/40, CHC/CAC-80/20 (dosificación 7/75/0,45) y RCD (dosificación 9/75/0,45). En la Figura 12.8 se observa el estudio microestructural por SEM/EDS en la muestra de OPC sumergida en la solución de sulfato sódico a 60 d. Se puede observar la formación de cristales en forma de agujas pequeñas que corresponderían a etringita y láminas apiladas de CH.



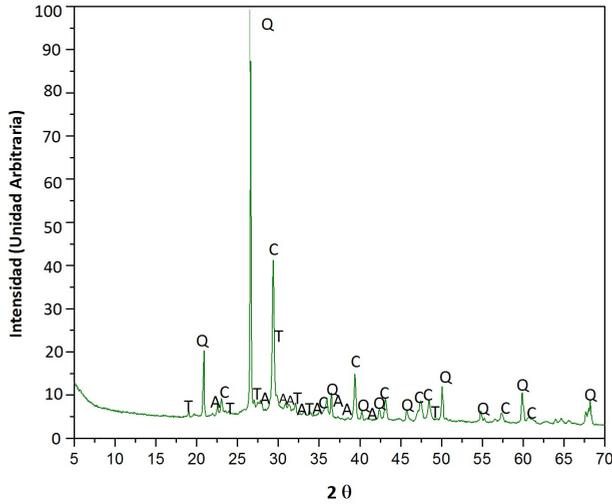
G: yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$); T: thernardita (Na_2SO_4); C: calcita ($CaCO_3$); V: vaterita ($CaCO_3$)

Figura 12.6: Difractograma de rayos X para mortero *CHC/CAC-80/20*, dosificación 7/75/0,45, sumergida en Na_2SO_4 .

En la Figura 12.9 se observa la micrografía del *CHC Magallanes* sumergida en Na_2SO_4 durante 60 d y su correspondiente espectro, se observa la presencia de calcio y los componentes del gel tipo *N/C-A-S-H*. Los sulfatos presentes probablemente están adheridos a los geles cementantes, pero no forman productos expansivos. Además, en la muestra no se observa la presencia de etringita.

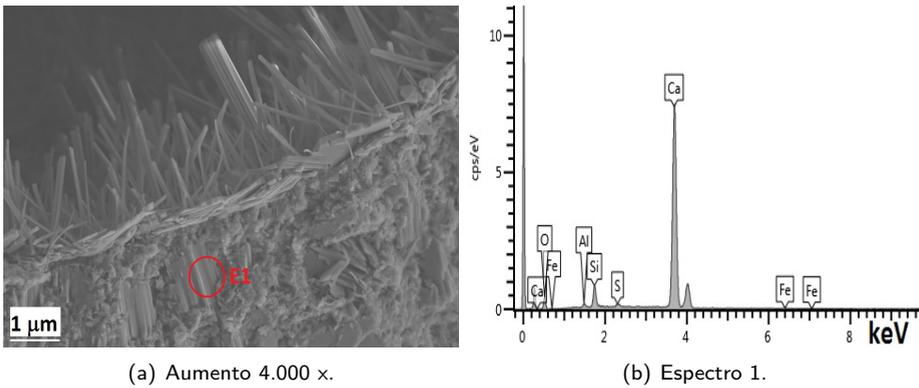
En la Figura 12.10 se observa el mortero con *RCD* sumergido en Na_2SO_4 por 60 d, y se puede ver estructuras redondeadas que probablemente son de origen zeolítico, además en el espectro E1 se presentan los elementos de *Na*, *Si*, *Ca* y *S* este último debe ser parte del ión SO_4^{-2} .

En la Figura 12.11 se muestran las micrografías de la pasta de *CHC/Esc-60/40* con dosificación 7/75/0,45 sumergida 60 d en Na_2SO_4 ; en general la estructura es heterogénea con presencia de partículas prismáticas que podrían deberse a la presencia de yeso y que se refleja en los espectros E1 y E2 [322]. En la Figura 12.11 (c) y (d) además se observa en el espectro E2 mayor cantidad de *Si* y menor cantidad de *Ca*, ésta evidencia que el bajo contenido de *Ca* hace que el mortero activado alcalinamente sea más estable que el mortero de *OPC* [323]. En la Figura 12.11 (e) y (f) se observa una partícula de escoria sin reaccionar, rica en *Si*, *Ca* y *Al*.



T: thernardita (Na_2SO_4); Q: cuarzo (SiO_2); A: albita ($NaAlSi_3O_8$); C: calcita ($CaCO_3$)

Figura 12.7: Difractograma de rayos X para mortero RCD, dosificación 9/75/0,45, sumergida en Na_2SO_4 .



(a) Aumento 4.000 x.

(b) Espectro 1.

Figura 12.8: Microscopía FESEM, pasta control OPC, expuesto a Na_2SO_4 al 10% a 60 d.

En la Figura 12.12 se observa las micrografías de las pasta de CHC/CAC-80/20 sumergida en Na_2SO_4 durante 60 d, la cual presenta una estructura mayoritariamente compacta, presenta gel tipo C-A-S-H, hidróxido de aluminio y componentes del CAC como Cr, Ti y Mg.

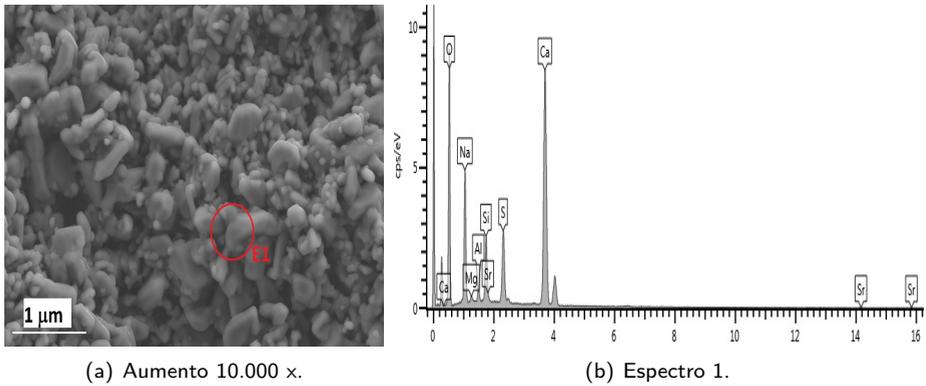


Figura 12.9: Microscopía SEM para la pasta CHC Magallanes, expuesta a Na_2SO_4 al 10 % a 60 d.

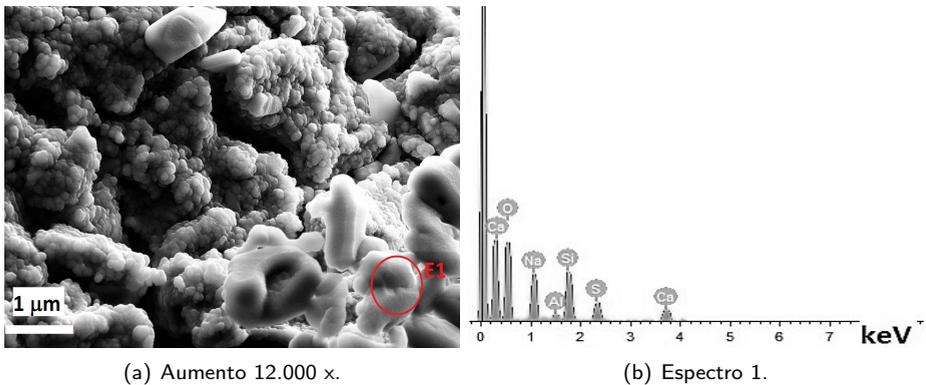


Figura 12.10: Microscopía SEM para la pasta RCD, expuesta a Na_2SO_4 al 10 % a 60 d.

12.2. Degradación por ciclo de hielo/deshielo.

En el tema de la durabilidad otro punto importante que afecta a una estructura del hormigón son los ciclos de hielo - deshielo (*CHD*), en especial en los países con condiciones climáticas adversas, es decir temperaturas menores a 0 °C. Bajo estas condiciones es importante cuidar la calidad del hormigón y del proceso de hormigonado, por lo que hay que atender a la relación a/b y la calidad de los materiales [324] y una vez en uso el deterioro de la estructura se puede dar por agrietamientos interno o descamación superficial [325]. Este deterioro está relacionado con la naturaleza porosa del mortero y con el aumento de un 9 % en volumen que experimenta el agua cuando se convierte en hielo [326].

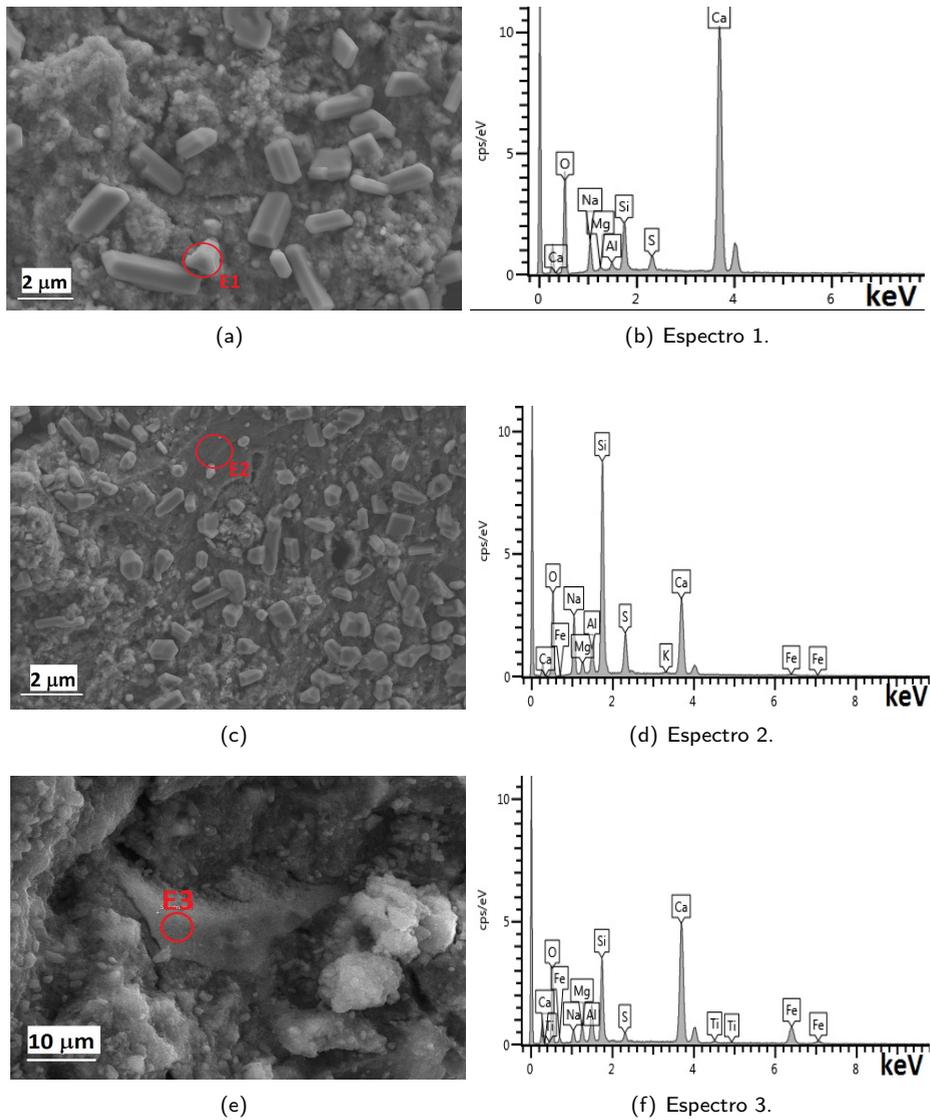


Figura 12.11: Microscopía FESEM para la pasta CHC/Esc-60/40, expuesta a Na_2SO_4 al 10% a 60 d.

También hay que tener en cuenta las condiciones externas que afectan el comportamiento del hormigón frente a los CHD, como las condiciones medioambientales, la velocidad de enfriamiento y la frecuencia de los CHD, y su consecuencia sobre la re-

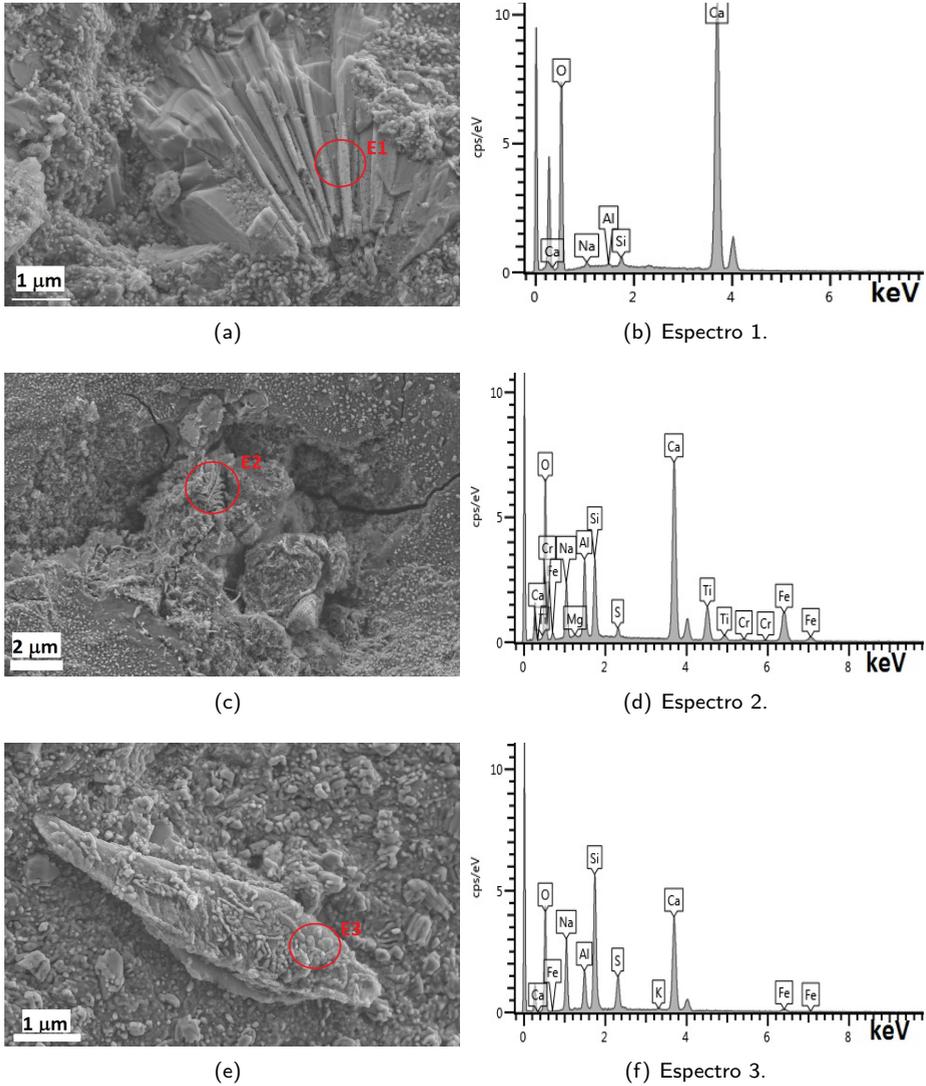


Figura 12.12: Microscopía FESEM para la pasta CHC/CAC-80/20, expuesta a Na_2SO_4 al 10% a 60 d.

distribución del agua y la posible desecación del material entre los CHD, que afectaría directamente a la existencia de espacios de expansión adicional [7], [326].

12.2.1. Procedimiento experimental.

Para esta sección se determinó el comportamiento de distintos morteros ante ciclos hielo-deshielo; se trabajó con los siguientes morteros: *OPC* (control) con una relación $a/b=0,45$, *CHC Magallanes*, *CHC/Esc-60/40*, *CHC/CAC-80/20* y *RCD/Esc-50/50*, estos cuatro morteros geopoliméricos tenían una dosificación 7/75/0,45.

Las dimensiones de las probetas es de $40 \times 40 \times 40 \text{ mm}^3$ las cuales se curaron en cámara a 20°C y humedad relativa de 100 %, durante 28 d; a continuación se procedió a pesar cada espécimen y se determinó la resistencia a compresión inicial, se almacenaron en recipientes plásticos y se saturaron en agua desionizada por 72 h antes de comenzar el ensayo (ver Figura 12.13). Los ciclos fueron de 24 h, donde 6 h las probetas estaban a $-15,0 \pm 2^\circ\text{C}$ y posteriormente por 18 h a una temperatura ambiente de $20,0 \pm 2^\circ\text{C}$ saturadas.

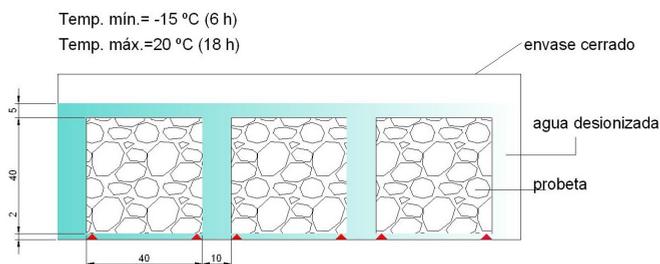


Figura 12.13: Esquema de almacenaje de las probetas saturadas durante 18 h.

La cantidad de *CHD* variaron de acuerdo al material utilizado. Para el control *OPC*, *CHC/Esc-60/40* y *CHC/CAC-80/20* se realizaron 60 ciclos; *CHC Magallanes* 45 ciclos y *RCD/Esc-50/50* 22 ciclos. La pérdida de peso se determinó de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$P_p(\%) = \frac{P_i - P_{c,j}}{P_i} * 100 \quad (12.1)$$

Donde: P_p (%) = Pérdida de peso en (%);
 P_i = Peso inicial descongelado y saturado (g);
 $P_{c,j}$ = Peso descongelado después de j ciclos (g)

En la Figura 12.14 se puede observar las variaciones de peso los distintos morteros. En el caso del mortero de *CHC Magallanes* tiene una pérdida de masa constante durante todo el desarrollo de la experiencia llegando a tener diferencia de hasta un 5,44 % al compararlo con *OPC* y 5,15 % con el mortero *CHC/Esc-60/40* y 5,02 % para el mortero

CHC/CAC-80/20 (en el ciclo N° 45). Cuando se llega al ciclo N° 22 donde finaliza la prueba del *RCD/Esc-50/50* existe una diferencia de peso con *OPC* de 0,20%. Cuando llega al ciclo N° 60 los morteros *CHC/Esc* y *CHC/CAC* tienen un valor muy similar. En general la pérdida de peso por efecto de los *CHD* en los morteros activados alcalinamente no presenta diferencias significativas. Por tanto, podemos establecer que el comportamiento de los sistemas de activación alcalina frente a los ciclos hielo deshielo es excelente en términos de estabilidad de la matriz conglomerante. Solamente en el caso de resistencias iniciales muy bajas (*CHC Magallanes*) se observa una pérdida de masa significativa tras el ataque.

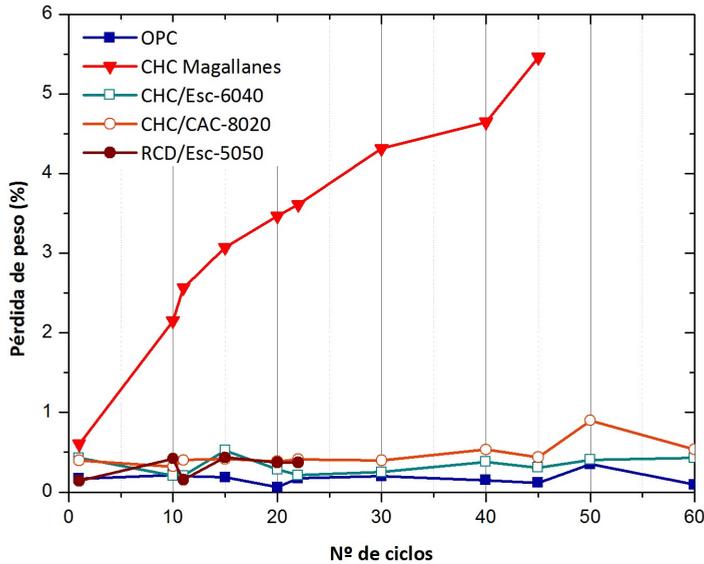


Figura 12.14: Pérdida de peso en porcentaje (%) tras los *CHD*.

En la Tabla 12.4 podemos ver los resultados de la resistencia a compresión de los morteros antes de comenzar los ciclos y después de los *CHD*. De manera general se puede observar tres grupos de comportamiento ante los *CHD*. Para los morteros con estructura más porosa *RCD/Esc-50/50* (sólo 22 ciclos) y *CHC Magallanes* (45 ciclos), las resistencia a compresión tienden a disminuir, los morteros compuestos de *CHC Magallanes* y sustitución de escoria de alto horno y cemento de aluminato cálcico (60 ciclos) en los primeros ciclos tienen una tendencia a aumentar su resistencia, esto se puede deber a que ambos materiales continúan produciendo productos de reacción [327], pero con un número mayor de *CHD* la resistencia a compresión comienza a disminuir. En la Figura 12.15 se puede observar la caída de resistencia de cada una de las matrices tras los ciclos.

Tabla 12.4: Resistencia a compresión de los morteros expuestos los ciclos de hielo - deshielo.

Mortero	Nº Ciclos	R_c (MPa)
<i>OPC</i>	R_i	52,5 ± 2,91
	C_{20}	56,8 ± 1,57
	C_{40}	54,2 ± 3,46
	C_{60}	58,1 ± 1,94
<i>CHC Magallanes</i>	R_i	9,5 ± 0,40
	C_{15}	9,0 ± 0,00
	C_{30}	5,8 ± 0,26
	C_{45}	2,9 ± 0,06
<i>CHC/Esc-60/40</i>	R_i	51,6 ± 3,16
	C_{20}	54,1 ± 2,17
	C_{40}	56,6 ± 4,95
	C_{60}	50,8 ± 2,99
<i>CHC/CAC-80/20</i>	R_i	35,1 ± 1,77
	C_{20}	41,5 ± 2,86
	C_{40}	38,4 ± 0,00
	C_{60}	32,2 ± 1,19
<i>RCD/Esc-50/50</i>	R_i	52,6 ± 3,65
	C_{11}	41,0 ± 3,14
	C_{22}	38,9 ± 1,95

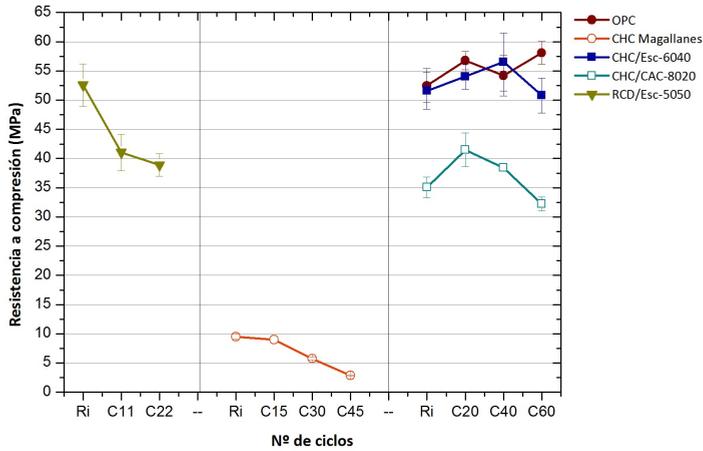


Figura 12.15: Resistencia a compresión de morteros - CHD tras diverso número de ciclos.

Parece claro que los CHD tuvieron mayor influencia en la resistencia de los morteros a pesar de exhibir pérdidas de peso relativamente bajas. Se determinó el porcentaje de pérdida o ganancia de resistencia respecto a la resistencia a compresión inicial antes de los CHD y la resistencia del mortero en cada uno de los CHD evaluados, arrojando un valor porcentual que indicó si hay ganancia o pérdida de resistencia según sea positivo o negativo respectivamente. La ganancia de resistencia fue calculada con la siguiente ecuación:

$$G/P(\%) = \frac{[R_{ci} - R_{cj}]}{R_{ci}} * 100 \quad (12.2)$$

Donde: $G/P(\%)$ = Representa la ganancia o pérdida de resistencia;
 R_{ci} = Resistencia a compresión del mortero antes de los CHD;
 R_{cj} = Resistencia a compresión del mortero al término de cada CHD.

En la Figura 12.16, se grafican los resultados de pérdida o ganancia en tres grupos ($G1, G2$ y $G3$) que equivale al análisis de la resistencia en cada uno de los CHD, para RCD/Esc (sólo 2 bloques de ciclos ($C_{11} - C_{22}$)), CHC Magallanes (3 bloques de ciclos ($C_{15} - C_{30} - C_{45}$)) y para OPC, CHC/Esc y CHC/CAC (3 bloques de ciclos ($C_{20} - C_{40} - C_{60}$)).

El mortero con mayor pérdida de peso CHC Magallanes es el que tuvo una pérdida de resistencia con un 70 %; el mortero control (OPC) presentó una ganancia en todo el estudio CHD; los morteros CHC y sustitución de escoria y CAC, presentan un peso constante en todo el desarrollo de los CHD y su resistencia presento ganancia

en los primeros ciclos, al llegar al ciclo 60 se aprecia una pérdida de -1,6 y -8,1% respectivamente, por lo tanto con estos materiales basados en *CHC Magallanes* se puede trabajar con sustituciones parciales, ya que contribuyen a mejorar la resistencia a compresión cuando son sometidos a ciclos de hielo - deshielo.

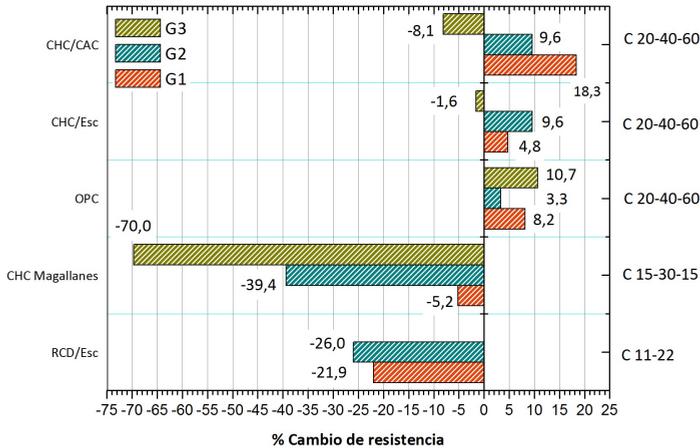


Figura 12.16: % cambio de la resistencia a compresión tras los ciclos de hielo-deshielo.

12.3. Conclusiones.

- Cuando los morteros fueron expuestos en solución de sulfato sódico al 10 %, para el caso del mortero *OPC* comienza a evidenciar mayores daños a la expansión a partir de los 120 d, esto podría deberse a la formación de yeso/etringita; en cambio los morteros geopoliméricos han tenido un comportamiento estable frente a la expansión hasta llegar a los 300 d.
- En el ensayo realizado para evaluar el comportamiento de los morteros ante los ciclos de hielo - deshielo (*CHD*), se puede observar que la resistencia a compresión cuando se tiene *CHC Magallanes* con sustitución de escoria y cemento de aluminato cálcico presenta unos ligeros cambios, lo que demuestra que estas muestras son aptas para esas condiciones de ataque. Los morteros con *CHC Magallanes* puro o bien mezclas *RCD/Esc*, muestran comportamientos peores, debido probablemente a la mayor porosidad y a la menor resistencia a compresión inicial.

Capítulo 13

Conclusiones y consideraciones finales.

13.1. Conclusiones finales.

Además de todas las conclusiones parciales que se han ido definiendo al final de cada capítulo, se presentan a continuación, las conclusiones generales más relevantes:

- Se procedió a simular en el laboratorio un residuo de demolición, por medio de la hidratación y carbonatación de distintos tipos de cementos (*CEM I 52,5R*, *CEM III/A*, *CEM IV/A* y cemento de aluminato cálcico), para ello se buscaron métodos efectivos de carbonatación acelerada, saturando con CO_2 dichos residuos en dos tipos de ambiente; un ambiente seco y un ambiente acuoso; siendo éste último el que obtuvo los mejores resultados a efectos del proceso de carbonatación.
- Los nuevos materiales generados por carbonatación (*CHC Magallanes*, *Mag3*, *Mag4* y *CAC Atacama*), fueron caracterizados física, química y mineralógicamente, con fin de determinar sus potenciales puzolánicos. Se confirmó su reactividad puzolánica por medio de la monitorización de las suspensiones cal/conglomerante, a través de medidas de pH y conductividad eléctrica. Dicha reactividad puzolánica se atribuye a la presencia de sílice y alúmina amorfas, producidas por la carbonatación de los geles cementantes.
- La preparación de los conglomerantes activados alcalinamente se llevó a cabo con la combinación de $NaOH$ y silicato sódico, y se trabajó con dos tipos de curado, cámara húmeda y baño térmico. Para ambos casos fue posible producir conglomerantes con buenas resistencia mecánicas a compresión que contenían los productos carbonatados anteriormente mencionados. Por lo tanto, se puede

afirmar que la transformación de un cemento hidratado por medio de la carbonatación permite obtener un material con características reactivas desde el punto de vista puzolánico, y que puede ser utilizado en la elaboración de conglomerantes activados alcalinamente.

- Al analizar el comportamiento de *CHC Magallanes* con distintos tipos de materiales (yeso dihidrato, escoria de alto horno, cemento de aluminato cálcico) se ha podido concluir que:
 - El uso de yeso contribuyó a la disminución de la resistencia a compresión, esto puede deberse a que la presencia de sulfatos no favorecen el proceso de activación alcalina.
 - Al sustituir el *CHC Magallanes* con escoria de alto horno, se logra incrementar notablemente la resistencia mecánica a compresión, con sustituciones variables entre 40 a 90%; además se logra disminuir la relación agua/conglomerante hasta 0,35.
 - Al usar cemento de aluminato cálcico se mejoró la trabajabilidad de los morteros y al aumentar los porcentajes de sustitución aumentó la resistencia a compresión; esto debido a que el *CAC* es rico en aluminato monocálcico, que se complementa al *CHC Magallanes* en el proceso de activación alcalina.
- Se estudió la durabilidad de distintos conglomerados activados alcalinamente (*CHC Magallanes*, *RCD* y los sistemas combinados *CHC/Esc*, *CHC/CAC* y *RCD/Esc*) y se comparó con los morteros control de *OPC*. Cuando los morteros fueron expuestos ante el ataque externo de sulfatos, los morteros geopoliméricos mostraron un comportamiento estable frente a la expansión, a diferencia del mortero control de *OPC*. Al evaluar el comportamiento de los morteros geopoliméricos ante los ciclos de hielo - deshielo, se observa que los sistemas combinados *CHC/Esc* y *CHC/CAC* presentan un excelente comportamiento.
- Para el proceso de fabricación de los materiales *CHC Magallanes*, *Mag3*, *Mag4* y *CAC Atacama*, se realizó el cálculo de la huella de carbono, obteniendo resultados muy inferiores que los del cemento Portland. La huella de carbono de los morteros geopoliméricos (*CHC Magallanes*, *Mag3* y *Mag4*) son menores que el mortero control (*OPC*). Se debe enfatizar que las emisiones de CO_2 por el proceso de producción de los precursores es baja en relación al *OPC*, si bien el uso de silicato sódico como parte del activador alcalino aumenta muy significativamente las emisiones asociadas de CO_2 de los conglomerantes.
- El residuo de construcción y demolición real (*RCD*) presenta, al igual que los materiales simulados en el laboratorio, un potencial puzolánico interesante, y que puede ser utilizado como precursor en conglomerantes activados alcalinamente. Su combinación con la escoria de alto horno mejora la resistencia mecánica a compresión de los morteros y su durabilidad, lo cual abre una puerta interesante

y complementaria a la reutilización de este tipo de residuos en la fabricación de nuevos conglomerantes.

13.2. Propuestas para futuras líneas de investigación.

El trabajo desarrollado en la presente tesis doctoral abre nuevas líneas de investigación, que se pueden desarrollar en futuros trabajos. A continuación, se enumeran algunas de dichas líneas:

- Buscar métodos de carbonatación más eficaces que mejoren la calidad de los productos formados en la carbonatación (en especial aumentando la cantidad de material reactivo, sílice y alúmina) y que disminuyan aún más la huella de carbono del proceso de fabricación.
- Evaluar el comportamiento de los conglomerantes activados alcalinamente de cemento hidratado y carbonatado (*CHC*) y de residuos de construcción y demolición (*RCD*), al ser utilizados en sistemas binarios con puzolanas naturales o con otros residuos, como la ceniza volante y el residuo de catalizador de craqueo catalítico de industrias petroleras.
- Realizar un estudio más profundo sobre la influencia de la relación SiO_2/Na_2O , tanto en la evolución de la resistencia mecánica como en la durabilidad de estos morteros geopoliméricos.
- Analizar otros tipos de residuos de construcción y demolición para determinar su variabilidad en su composición química y ver la influencia en la reacción geopolimérica.
- Llevar a cabo campañas experimentales para estudiar el comportamiento de los conglomerantes con la adición de distintos tipos de fibras, que puedan mejorar la resistencia de los morteros y analizar sus propiedades térmicas y acústicas.
- Realizar estudios complementarios de durabilidad para contribuir con el entendimiento de los conglomerantes geopoliméricos, entender la degradación de la activación alcalina y buscar metodologías estándar para las distintas pruebas de durabilidad, además de difundir su aplicabilidad en los distintos materiales conglomerantes.
- Determinar y minimizar la retracción de estos conglomerantes.
- Elaborar morteros y hormigones a partir de estos conglomerantes junto con el uso de áridos reciclados.

Bibliografía

- [1] C. Shi, a. F. Jiménez y A. Palomo, "New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement", *Cement and Concrete Research*, vol. 41, n.º 7, págs. 750-763, jul. de 2011 (vid. pág. 1).
- [2] E. R. Bobicki, Q. Liu, Z. Xu y H. Zeng, "Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes", *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 38, n.º 2, págs. 302-320, abr. de 2012 (vid. pág. 1).
- [3] K. M. K. Yu, I. Curcic, J. Gabriel y S. C. E. Tsang, "Recent advances in CO_2 capture and utilization.", *ChemSusChem*, vol. 1, n.º 11, págs. 893-9, ene. de 2008 (vid. pág. 1).
- [4] E. Dlugokencky y P. Tans, "ESRL Global Monitoring Division - Global Greenhouse Gas Reference Network", EN-US, *US Department of Commerce, NOAA, Earth System Research Laboratory*, 2015 (vid. pág. 1).
- [5] N. Madlool, R. Saidur, M. Hossain y N. Rahim, "A critical review on energy use and savings in the cement industries", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, n.º 4, págs. 2042-2060, mayo de 2011 (vid. pág. 1).
- [6] U.S. Energy Information Administration, *International Energy Outlook 2011*, 1. 2011, págs. 1-5 (vid. pág. 1).
- [7] E. Rodríguez, "Efecto de la incorporación de materiales basados en sílice sobre las propiedades de matrices de cemento pórtland y activadas alcalinamente.", Phd thesis, Universitat Politècnica de València, 2012 (vid. págs. 1, 30-32, 105, 152, 236, 375).
- [8] J. L. Doménech, *Huella ecológica y desarrollo sostenible*, Asociación Española de Normalización y Certificación, AENOR, ed. Madrid, 2007, pág. 377 (vid. págs. 1, 12).

- [9] R. K. Pachauri y L. Meyer, "Climate Change 2014, Synthesis Report.", The Intergovernmental Panel on Climate Change, inf. téc., 2014, pág. 151 (vid. págs. 1, 13).
- [10] Banco Mundial. (2014). España | Datos, dirección: <http://datos.bancomundial.org/pais/espana> (visitado 20-05-2015) (vid. pág. 1).
- [11] —, (2014). Chile Emisiones de CO_2 (toneladas métricas per cápita), dirección: <http://datos.bancomundial.org/indicador/EN.ATM.CO2E.PC/countries/CL--XS?display=graph> (visitado 20-05-2015) (vid. pág. 1).
- [12] M. del Rio Merino, P. Izquierdo Gracia e I. S. Weis Azevedo, "Sustainable construction: construction and demolition waste reconsidered", *Waste Management & Research*, vol. 28, n.º 2, págs. 118-129, sep. de 2009 (vid. pág. 1).
- [13] V. W. Y. Tam y K. N. Le, "On implementation of waste management systems in the Hong Kong construction industry using spectral methods", *2009 IEEE International Conference on Industrial Engineering and Engineering Management*, págs. 573-577, dic. de 2009 (vid. pág. 2).
- [14] P. C. Aitcin, "Cements of yesterday and today", *Cement and Concrete Research*, vol. 30, n.º 9, págs. 1349-1359, sep. de 2000 (vid. pág. 2).
- [15] *ACI Concrete Terminology*. ACI.CT-13, American Concrete Institute, 2013 (vid. págs. 2, 11, 191, 215, 312).
- [16] D. Carro-López, B. González-Fonteboa, J. de Brito, F. Martínez-Abella, I. González-Taboada y P. Silva, "Study of the rheology of self - compacting concrete with fine recycled concrete aggregates", *Construction and Building Materials*, vol. 96, págs. 491-501, oct. de 2015 (vid. págs. 2, 3).
- [17] M. Mitsuuchi Tashima, "Producción y caracterización de materiales cementantes a partir del silicoaluminato cálcico vítreo (VCAS)", Phd thesis, Universitat Politècnica de València, 2012 (vid. págs. 2, 29, 32, 71, 97, 101, 206, 226).
- [18] United States Geological Survey. (2015). Major countries in worldwide cement production from 2010 to 2014, dirección: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cement/> (vid. págs. 2, 308).
- [19] Confederación Española de Asociaciones de Fabricantes de Productos de Construcción, "Informe coyuntura CEPCE. Enero 2014", España, Tech.Rep. 2015 (vid. págs. 2, 13, 309).

- [20] ICH. (2014). Estadística cemento 2013 (vid. págs. 2, 14, 310).
- [21] W. K. Part, M. Ramli y C. B. Cheah, "An overview on the influence of various factors on the properties of geopolymer concrete derived from industrial by-products", *Construction and Building Materials*, vol. 77, págs. 370-395, feb. de 2015 (vid. págs. 2, 14, 25, 308).
- [22] M. Ali, R. Saidur y M. Hossain, "A review on emission analysis in cement industries", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, n.º 5, págs. 2252-2261, jun. de 2011 (vid. págs. 2, 14, 15, 308).
- [23] V. Hoenig, H. Hoppe y B. Emberger, "Carbon Capture Technology - Options and Potentials for the Cement Industry", Portland Cement Association, Tech.Rep. TR 044/2007, 2007, pág. 98 (vid. págs. 2, 14, 310-313).
- [24] D. Khale y R. Chaudhary, "Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review", *Journal of Materials Science*, vol. 42, n.º 3, págs. 729-746, ene. de 2007 (vid. págs. 2, 17, 314).
- [25] I. Higuera, C. Varga, J. G. Palomo, A. Gil-Maroto, T. Vázquez y F. Puertas, "Comportamiento mecánico de mezclas de escoria vítrea de horno alto y metacaolín activadas alcalinamente. Estudio estadístico", *Materiales de Construcción*, vol. 62, n.º 306, págs. 163-181, jun. de 2012 (vid. págs. 2, 28).
- [26] F. Puertas y M. Torres-Carrasco, "Use of glass waste as an activator in the preparation of alkali-activated slag. Mechanical strength and paste characterisation", *Cement and Concrete Research*, vol. 57, págs. 95-104, mar. de 2014 (vid. pág. 2).
- [27] M. Ahmaruzzaman, "A review on the utilization of fly ash", *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 36, n.º 3, págs. 327-363, jun. de 2010 (vid. págs. 2, 216).
- [28] K. Celik, C. Meral, A. Petek Gursel, P. K. Mehta, A. Horvath y P. J. Monteiro, "Mechanical properties, durability, and life - cycle assessment of self-consolidating concrete mixtures made with blended portland cements containing fly ash and limestone powder", *Cement and Concrete Composites*, vol. 56, págs. 59-72, feb. de 2015 (vid. pág. 2).
- [29] E. D. Rodríguez, S. A. Bernal, J. L. Provis, J. Paya, J. M. Monzo y M. V. Borrachero, "Effect of nanosilica-based activators on the performance of an alkali-activated fly ash binder", *Cement and Concrete Composites*, vol. 35, n.º 1, págs. 1-11, ene. de 2013 (vid. págs. 2, 217, 233).

- [30] A. Pereira, J. L. Akasaki, J. L. Melges, M. M. Tashima, L. Soriano, M. V. Borrachero, J. Monzó y J. Payá, "Mechanical and durability properties of alkali-activated mortar based on sugarcane bagasse ash and blast furnace slag", *Ceramics International*, vol. 41, n.º 10, págs. 13 012-13 024, jul. de 2015 (vid. págs. 2, 31, 33).
- [31] G. Cordeiro, R. Toledo Filho, L. Tavares y E. Fairbairn, "Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars", *Cement and Concrete Composites*, vol. 30, n.º 5, págs. 410-418, mayo de 2008 (vid. pág. 2).
- [32] J. Monzó, J. Payá, M. Borrachero y E. Peris-Mora, "Mechanical behavior of mortars containing sewage sludge ash (SSA) and Portland cements with different tricalcium aluminate content", *Cement and Concrete Research*, vol. 29, n.º 1, págs. 87-94, ene. de 1999 (vid. pág. 2).
- [33] S. R. Zeedan, "Utilizing New Binder Materials for Green Building has Zero Waste by Recycling Slag and Sewage Sludge Ash", en *Proceedings of the Tenth International Conference for Enhanced Building Operations*, Texas A&M University (<http://www.tamu.edu>), 2010 (vid. pág. 2).
- [34] M. Tashima, J. Akasaki, V. Castaldelli, L. Soriano, J. Monzó, J. Payá y M. Borrachero, "New geopolymeric binder based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC)", *Materials Letters*, vol. 80, págs. 50-52, ago. de 2012 (vid. págs. 2, 230, 232).
- [35] M. Tashima, J. Akasaki, J. Melges, L. Soriano, J. Monzó, J. Payá y M. Borrachero, "Alkali activated materials based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC): Influence of SiO_2/Na_2O and H_2O/FCC ratio on mechanical strength and microstructure", *Fuel*, vol. 108, págs. 833-839, jun. de 2013 (vid. págs. 2, 33).
- [36] M. Tashima, L. Soriano, M. Borrachero, J. Monzó, C. Cheeseman y J. Payá, "Alkali activation of vitreous calcium aluminosilicate derived from glass fiber waste", en *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, vol. 1, n.º 3, págs. 83-93, sep. de 2012 (vid. pág. 3).
- [37] L. Reig, M. Tashima, M. Borrachero, J. Monzó, C. Cheeseman y J. Payá, "Properties and microstructure of alkali-activated red clay brick waste", *Construction and Building Materials*, vol. 43, págs. 98-106, jun. de 2013 (vid. págs. 3, 32, 33, 38).

- [38] L. Reig, M. M. Tashima, L. Soriano, M. V. Borrachero, J. Monzó y J. Payá, "Alkaline Activation of Ceramic Waste Materials", *Waste and Biomass Valorization*, vol. 4, n.º 4, págs. 729-736, ene. de 2013 (vid. págs. 3, 33).
- [39] A. Allahverdi y E. Najafi Kani, "Construction wastes as raw materials for geopolymer binders", *International Journal of Civil Engineering*, vol. 7, n.º 3, págs. 154-160, sep. de 2009 (vid. págs. 3, 25, 38).
- [40] P. Duxson, A. Fernández-Palomo, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo y J. S. J. Deventer, "Geopolymer technology: the current state of the art", *Journal of Materials Science*, vol. 42, n.º 9, págs. 2917-2933, dic. de 2006 (vid. págs. 3, 27, 29, 314).
- [41] Eurostat. (2012). Waste generation by economic activity and households, EU - 28, 2012, Eurostat., dirección: http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/File:Waste_generation_by_economic_activity_and_households,_EU-28,_2012_lb.png#file (vid. págs. 3, 17).
- [42] R. Silva, J. de Brito y R. Dhir, "Properties and composition of recycled aggregates from construction and demolition waste suitable for concrete production", *Construction and Building Materials*, vol. 65, págs. 201-217, ago. de 2014 (vid. pág. 3).
- [43] J. I. Tertre Torán, "Producción y gestión de residuos de construcción y demolición en España entre 2009 y 2013.", *Revista Técnica de Medio Ambiente*, vol. 28, n.º 182, págs. 72-78, jul. de 2013 (vid. págs. 3, 22).
- [44] M. Contreras, "Planta de tratamiento integral de residuos de la construcción y demolición. Puente Alto.", Tesis, Universidad de Chile, 2009 (vid. pág. 3).
- [45] Freedonia Group, *World Construction Aggregates. Industry Study with Forecasts for 2015 & 2020*. Cleveland, OH., ene. de 2012, pág. 334 (vid. pág. 3).
- [46] A. V. Ulloa Mayorga, "Durabilidad de hormigones armados, con árido reciclado: Una evaluación de la corrosión en un ambiente marino", Phd thesis, Universitat Politècnica de València, 2012 (vid. págs. 3, 21, 23).
- [47] S. Ahmari, X. Ren, V. Toufigh y L. Zhang, "Production of geopolymeric binder from blended waste concrete powder and fly ash", *Construction and Building Materials*, vol. 35, págs. 718-729, oct. de 2012 (vid. págs. 3, 14, 23).
- [48] L. Evangelista, M. Guedes, J. de Brito, A. Ferro y M. Pereira, "Physical, chemical and mineralogical properties of fine recycled aggregates made from concrete"

- te waste”, *Construction and Building Materials*, vol. 86, págs. 178-188, jul. de 2015 (vid. pág. 4).
- [49] *Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes*, UNE-EN197-1:2011, Asociación Española de Normalización y Certificación, AENOR, 2011 (vid. págs. 11, 15, 41, 43, 45, 215, 312).
- [50] P. Hewlett, *Lea’s Chemistry of Cement and Concrete*. Butterworth-Heinemann, 2003, vol. 12, pág. 1092 (vid. pág. 11).
- [51] H. G. van Oss, “Background Facts and Issues Concerning Cement and Cement Data”, U.S. Geological Survey, Open-File Report 2005-1152, 2005, pág. 88 (vid. págs. 11, 12).
- [52] S. Camps, “Los pioneros del hormigón estructural: de Europa a Cataluña.”, Tesina, Universitat Politècnica de Catalunya, 2009 (vid. pág. 11).
- [53] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes y S. Jalali, “Alkali - activated binders: A review. Part 2. About materials and binders manufacture”, *Construction and Building Materials*, vol. 22, n.º 7, págs. 1315-1322, jul. de 2008 (vid. págs. 12, 25, 31).
- [54] J. Van Jaarsveld, J. Van Deventer y L. Lorenzen, “The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications”, *Minerals Engineering*, vol. 10, n.º 7, págs. 659-669, jul. de 1997 (vid. pág. 12).
- [55] S. Agarwal, “Pozzolanic activity of various siliceous materials”, *Cement and Concrete Research*, vol. 36, n.º 9, págs. 1735-1739, sep. de 2006 (vid. pág. 12).
- [56] G. C. Cordeiro, R. D. Toledo Filho, L. M. Tavares y E. d. M. R. Fairbairn, “Ultra-fine grinding of sugar cane bagasse ash for application as pozzolanic admixture in concrete”, *Cement and Concrete Research*, vol. 39, n.º 2, págs. 110-115, feb. de 2009 (vid. pág. 12).
- [57] Naciones Unidas. (2015). Portal de la labor del sistema de las Naciones Unidas sobre el cambio climático: La Convención Marco, dirección: <http://www.un.org/es/climatechange/kyoto.shtml> (vid. págs. 12, 305).
- [58] J. Rockstrom, W. Steffen, K. Noone, A. Persson, F. S. Chapin, E. F. Lambin, T. M. Lenton, M. Scheffer, C. Folke, H. J. Schellnhuber, B. Nykvist, C. A. de Wit, T. Hughes, S. van der Leeuw, H. Rodhe, S. Sorlin, P. K. Snyder, R. Costanza, U. Svedin, M. Falkenmark, L. Karlberg, R. W. Corell, V. J. Fabry, J.

- Hansen, B. Walker, D. Liverman, K. Richardson, P. Crutzen y J. A. Foley, "A safe operating space for humanity.", *Nature*, vol. 461, n.º 7263, págs. 472-5, sep. de 2009 (vid. pág. 12).
- [59] J. G. Olivier, G. Janssens-Maenhout, M. Muntean y J. A. Peters, "Trends in global CO_2 emissions: 2014 Report", PBL Publishers, inf. téc. 4, 2014, págs. 227-238 (vid. pág. 13).
- [60] EDGAR - Emission Database for Global Atmospheric Research, *CO₂ time series 1990 - 2013 per region/country*, 2014 (vid. pág. 13).
- [61] K. Yang, Y. Jung, M. Cho y S. Tae, "Effect of supplementary cementitious materials on reduction of CO_2 emissions from concrete", *Journal of Cleaner Production*, vol. 103, págs. 774-783, mar. de 2014 (vid. pág. 13).
- [62] M. Taylor, C. Tam y D. Gielen, "Energy Efficiency and CO_2 Emissions from the Global Cement Industry", *IEA - WBCSD workshop: Energy Efficiency and CO_2 Emission Reduction Potentials and Policies in the Cement Industry*, n.º September, págs. 4-5, 2006 (vid. pág. 14).
- [63] C. Hendriks, E. Worrell, D. De Jager, K. Blok y P. Riemer, "Emission Reduction of Greenhouse Gases from the Cement Industry", *World*, págs. 1-11, 2002 (vid. pág. 14).
- [64] C. Chen, G. Habert, Y. Bouzidi y A. Jullien, "Environmental impact of cement production: detail of the different processes and cement plant variability evaluation", *Journal of Cleaner Production*, vol. 18, n.º 5, págs. 478-485, mar. de 2010 (vid. pág. 14).
- [65] J. Deja, A. Uliasz-Bochenczyk y E. Mokrzycki, " CO_2 emissions from Polish cement industry", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 4, n.º 4, págs. 583-588, jul. de 2010 (vid. págs. 14, 308, 311, 312).
- [66] E. Mokrzycki y A. Uliasz Bochenczyk, "Alternative fuels for the cement industry", *Applied Energy*, vol. 74, n.º 1-2, págs. 95-100, ene. de 2003 (vid. págs. 14, 311).
- [67] R. Newell y S. Anderson, "Prospects for Carbon Capture and Storage Technologies", *Resources For the Future, Discussion Paper RFF DP 02-68*, ene. de 2003 (vid. pág. 14).

- [68] S. Ogbeide, "Developing an optimization model for CO_2 reduction in cement production process", *Journal of Engineering Science and Technology Review*, vol. 3, n.º 1, págs. 85-88, 2010 (vid. pág. 14).
- [69] B. Metz, O. Davidson, H. de Coninck, M. Loos y L. Meyer, *La captación y el almacenamiento de dióxido de carbono*, Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático., ed., 4. 2005, vol. 17, pág. 66 (vid. págs. 14, 312, 313).
- [70] A. Bosoaga, O. Masek y J. E. Oakey, " CO_2 Capture Technologies for Cement Industry", *Energy Procedia*, vol. 1, n.º 1, págs. 133-140, feb. de 2009 (vid. pág. 14).
- [71] J. Damtoft, J. Lukasik, D. Herfort, D. Sorrentino y E. Gartner, "Sustainable development and climate change initiatives", *Cement and Concrete Research*, vol. 38, n.º 2, págs. 115-127, feb. de 2008 (vid. págs. 15, 312).
- [72] L. K. Turner y F. G. Collins, "Carbon dioxide equivalent ($CO_2 - e$) emissions: A comparison between geopolimer and OPC cement concrete.", *Construction and Building Materials*, vol. 43, págs. 125-130, jun. de 2013 (vid. págs. 15, 37, 312).
- [73] Ministerio de Fomento, "RC-08. Instrucción para la recepción de cementos", pág. 144, 2009 (vid. pág. 15).
- [74] V. M. Malhotra y P. K. Mehta, *Pozzolanic and Cementitious Materials*. Taylor & Francis, 1996, pág. 191 (vid. pág. 15).
- [75] F. Sajedi, H. A. Razak, H. B. Mahmud y P. Shafigh, "Relationships between compressive strength of cement - slag mortars under air and water curing regimes", *Construction and Building Materials*, vol. 31, págs. 188-196, jun. de 2012 (vid. pág. 15).
- [76] G. Habert, C. Billard, P. Rossi, C. Chen y N. Roussel, "Cement production technology improvement compared to factor 4 objectives", *Cement and Concrete Research*, vol. 40, n.º 5, págs. 820-826, mayo de 2010 (vid. pág. 16).
- [77] A. Guerrero, S. Goñi, I. Campillo y A. Moragues, "Belite Cement Clinker from Coal Fly Ash of High Ca Content. Optimization of Synthesis Parameters", *Environmental Science & Technology*, vol. 38, n.º 11, págs. 3209-3213, 2004 (vid. pág. 16).

- [78] A. Guerrero, S. Goni, A. Moragues y J. S. Dolado, "Microstructure and Mechanical Performance of Belite Cements from High Calcium Coal Fly Ash", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 88, n.º 7, págs. 1845-1853, jul. de 2005 (vid. pág. 16).
- [79] S. Goñi Elizalde, A. Guerrero Bustos y M. P. Lorenzo García, "Cementos Belíticos: caracterización de los productos de hidratación por microscopía electrónica de barrido y microanálisis de rayos X", *Cemento y Hormigón*, n.º 917, págs. 4-15, ago. de 2008 (vid. págs. 16, 223).
- [80] I. Elkhadiri, A. Diouri, A. Boukhari, F. Puertas y T. Vázquez, "Obtención de cementos belíticos de sulfoaluminatos a partir de residuos industriales.", *Materiales*, vol. 53, n.º 270, págs. 57-70, jun. de 2003 (vid. pág. 16).
- [81] S. Ioannou, L. Reig, K. Paine y K. Quillin, "Properties of a ternary calcium sulfoaluminate - calcium sulfate - fly ash cement", *Cement and Concrete Research*, vol. 56, págs. 75-83, feb. de 2014 (vid. pág. 16).
- [82] A. De la Torre, M. Martín-Sedeño, L. León-Reina, A. Cuberos, G. Álvarez-Pinazo y M. Aranda, "Hidratación de cementos de sulfoaluminato de calcio", *Revista Técnica*, n.º 942, pág. 11, 2011 (vid. pág. 16).
- [83] O. F. Kofoworola y S. H. Gheewala, "Estimation of construction waste generation and management in Thailand", *Waste Management*, vol. 29, n.º 2, págs. 731-738, feb. de 2009 (vid. pág. 17).
- [84] J. Hao, M. Hills y T. Huang, "A simulation model using system dynamic method for construction and demolition waste management in Hong Kong", *Construction Innovation*, vol. 7, n.º 1, págs. 7-21, 2007 (vid. pág. 17).
- [85] I. Martínez Lage, F. Martínez Abella, C. Vázques Herrero y J. L. Pérez Ordóñez, "Estimation of the annual production and composition of C&D Debris in Galicia (Spain)", *Waste Management*, vol. 30, n.º 4, págs. 636-645, abr. de 2010 (vid. pág. 17).
- [86] C. Aguirre, M. Latorre, R. Burboa y P. Montecinos, "Hacia un diagnóstico de los residuos sólidos generados por obras de edificación en altura, en la Región Metropolitana", *Revista de la construcción*, vol. 3, 2004 (vid. pág. 17).
- [87] C. Lampris, R. Lupo y C. Cheeseman, "Geopolymerisation of silt generated from construction and demolition waste washing plants.", *Waste management (New York, N.Y.)*, vol. 29, n.º 1, págs. 368-73, ene. de 2009 (vid. págs. 17, 39).

- [88] T. Townsend, C. Wilson y B. Beck, "The Benefits of Construction and Demolition Materials Recycling in the United States", *CDRA White Paper*, pág. 60 502, dic. de 2014 (vid. pág. 17).
- [89] J. Bai, *Advanced Fibre-Reinforced Polymer (FRP) Composites for Structural Applications*, Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering, ed. Elsevier, 2013 (vid. págs. 17, 20).
- [90] J. M. Morán del Pozo, J. Valdé, P. J. Aguado, M. I. Guerra y C. Medina, "Estado actual de la gestión de residuos de construcción y demolición: limitaciones", *Informes de la Construcción*, vol. 63, n.º 521, págs. 89-95, mar. de 2011 (vid. págs. 17, 19, 23).
- [91] Ministerio De Agricultura, Alimentacion Y Medio Ambiente. (2013). Programa Estatal De Prevención De Residuos 2014 - 2020, dirección: <http://www.magrama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/planes-y-estrategias/Planes-y-Programas.aspx> (vid. pág. 18).
- [92] J. R. Jiménez, F. Agrela, J. Ayuso y M. López, "Estudio comparativo de los áridos reciclados de hormigón y mixtos como material phormigó - bases de carreteras", *Materiales de Construcción*, vol. 61, n.º 302, págs. 289-302, jun. de 2010 (vid. pág. 18).
- [93] V. W. Tam y C. Tam, "A review on the viable technology for construction waste recycling", *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 47, n.º 3, págs. 209-221, jun. de 2006 (vid. pág. 19).
- [94] S. Brito Pujols, "Reutilización de residuos de construcción en la preparación de cementos de activación alcalina.", Tesis mast. Universitat Politècnica de València, 2015 (vid. págs. 18, 27).
- [95] A. Rueda Páramo, "Tipología de áridos reciclados en Cataluña y su aplicabilidad", Tesis mast. Universitat Politècnica de Catalunya, 2011 (vid. pág. 20).
- [96] Asociación española de gestores de residuos de construcción y demolición, "Guía Española De Aridos Reciclados Procedentes De Residuos De Construcción Y Demolición (RCD)", pág. 292, 2011 (vid. pág. 20).
- [97] CONAMA, "Primer reporte del manejo de residuos sólidos en Chile.", inf. téc., 2010, pág. 64 (vid. pág. 23).
- [98] E. Muñoz, A. Fabres y J. P. Cérdenas, "Residuos sólidos del proceso de construcción de viviendas en Chile - cuantificación , caracterización y estableci-

- miento de indicadores”, *VI Encontro Nacional e IV Encontro Latino-americano sobre Edificacoes e Comunidades Sustentaveis*, n.º 3, 2011 (vid. pág. 23).
- [99] CEDEX, “Actualización 2010 Catálogo de residuos de Construcción y Demo”, Centro de estudios y experimentación de obras públicas., inf. téc., 2010 (vid. pág. 23).
- [100] C. Poon, Z. Shui y L Lam, “Effect of microstructure of ITZ on compressive strength of concrete prepared with recycled aggregates”, *Construction and Building Materials*, vol. 18, n.º 6, págs. 461-468, jul. de 2004 (vid. pág. 23).
- [101] V. W. Y. Tam, X. F. Gao, C. M. Tam y K. M. Ng, “Physio - chemical reactions in recycle aggregate concrete.”, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 163, n.º 2-3, págs. 823-8, abr. de 2009 (vid. pág. 23).
- [102] J. Aldana y A. Serpell, “Temas y tendencias sobre residuos de construcción y demolición: un metaanálisis”, *Revista de la construcción*, vol. 11, n.º 2, págs. 04-16, ago. de 2012 (vid. pág. 24).
- [103] Secretaria General Técnica., *EHE - 08 Instrucción de hormigón estructural*. 2011 (vid. págs. 24, 133, 363).
- [104] F. López-Gayarre, P. Serna, A. Domingo-Cabo, M. Serrano-López y C. López-Colina, “Influence of recycled aggregate quality and proportioning criteria on recycled concrete properties.”, *Waste Management*, vol. 29, n.º 12, págs. 3022-8, dic. de 2009 (vid. pág. 25).
- [105] A. Domingo-Cabo, C. Lázaro, F. López-Gayarre, M. Serrano-López, P. Serna y J. Castaño-Tabares, “Creep and shrinkage of recycled aggregate concrete”, *Construction and Building Materials*, vol. 23, n.º 7, págs. 2545-2553, jul. de 2009 (vid. pág. 25).
- [106] B. González-Fonteboa, F. Martínez-Abella, M. F. Herrador y S. Seara-Paz, “Structural recycled concrete: Behaviour under low loading rate”, *Construction and Building Materials*, vol. 28, n.º 1, págs. 111-116, mar. de 2012 (vid. pág. 25).
- [107] P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, S. W. Mallicoat, W. M. Kriven y J. S. van Deventer, “Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties”, *Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects*, vol. 269, n.º 1-3, págs. 47-58, nov. de 2005 (vid. pág. 25).

- [108] S. A. Bernal, "Effect of the activator dose on the compressive strength and accelerated carbonation resistance of alkali silicate - activated slag / metakaolin blended materials", *Construction and Building Materials*, vol. 98, págs. 217-226, nov. de 2015 (vid. pág. 25).
- [109] A. Palomo, P. Krivenko, I. Garcia-Lodeiro, E. Kavalerova, O. Maltseva y A. F. Jiménez, "A review on alkaline activation: new analytical perspectives", *Materiales de Construcción*, vol. 64, n.º 315, 2014 (vid. págs. 25-29, 35, 36).
- [110] J. L. Provis, "Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what?", *Materials and Structures*, vol. 47, n.º 1-2, págs. 11-25, nov. de 2013 (vid. pág. 25).
- [111] C. Shi, D. Roy y P. Krivenko, *Alkali-Activated Cements and Concretes*, Taylor & Francis, ed. 2006 (vid. pág. 25).
- [112] A. Allahverdi y E. N. Kani, *Use of construction and demolition waste (CDW) for alkali-activated or geopolymer cements*, eng. Handbook of recycled concrete y demolition waste, 2013, págs. 439-475 (vid. pág. 25).
- [113] A. Palomo, M. Grutzeck y M. Blanco, "Alkali-activated fly ashes: A cement for the future", *Cement and Concrete Research*, vol. 29, n.º 8, págs. 1323-1329, 1999 (vid. págs. 26, 32).
- [114] D. M. Roy, "Alkali-activated cements Opportunities and challenges", *Cement and Concrete Research*, vol. 29, n.º 2, págs. 249-254, feb. de 1999 (vid. pág. 26).
- [115] F. Pacheco-Torgal, J. Labrincha, C. Leonelli, A. Palomo y P. Chindaprasirt, *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*. Woodhead Publishing, 2014 (vid. págs. 26, 27, 29, 32-34, 36, 351).
- [116] A. Yarasca, "Reutilización de residuos de cerámica sanitaria en la fabricación de Morteros de activación alcalina: uso como árido y como matriz", Tesis mast. Universitat Politècnica de València, 2015 (vid. págs. 27, 51).
- [117] I. Richardson, A. Brough, G. Groves y C. Dobson, "The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (C-S-H) phase", *Cement and Concrete Research*, vol. 24, n.º 5, págs. 813-829, 1994 (vid. pág. 27).

- [118] T. Bakharev, J. Sanjayan e Y. Cheng, "Effect of admixtures on properties of alkali-activated slag concrete", *Cement and Concrete Research*, vol. 30, n.º 9, págs. 1367-1374, sep. de 2000 (vid. págs. 27, 31).
- [119] F. Puertas, "Cementos de escorias activadas alcalinamente: Situación actual y perspectivas de futuro", eng, *Materiales de Construcción*, vol. 45, n.º 239, págs. 53-64, mayo de 1995 (vid. págs. 27, 31, 32, 148).
- [120] C. K. Yip, J. L. Provis, G. C. Lukey y J. S. van Deventer, "Carbonate mineral addition to metakaolin-based geopolymers", *Cement and Concrete Composites*, vol. 30, n.º 10, págs. 979-985, nov. de 2008 (vid. pág. 27).
- [121] S. Alonso y A. Palomo, "Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio", *Materials Letters*, vol. 47, n.º 1-2, págs. 55-62, ene. de 2001 (vid. pág. 28).
- [122] C. Yip, G. Lukey y J. van Deventer, "The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation", *Cement and Concrete Research*, vol. 35, n.º 9, págs. 1688-1697, sep. de 2005 (vid. pág. 28).
- [123] A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, G. Kovalchuk, L. M. Ordoñez y M. C. Naranjo, "OPC-fly ash cementitious systems: study of gel binders produced during alkaline hydration", *Journal of Materials Science*, vol. 42, n.º 9, págs. 2958-2966, feb. de 2007 (vid. pág. 28).
- [124] I. Garcia-Lodeiro, A. Fernandez-Jimenez y A. Palomo, "Hydration kinetics in hybrid binders: Early reaction stages", *Cement and Concrete Composites*, vol. 39, págs. 82-92, mayo de 2013 (vid. pág. 28).
- [125] F. Puertas y A. Fernández-Jiménez, "Mineralogical and microstructural characterisation of alkali-activated fly ash/slag pastes", *Cement and Concrete Composites*, vol. 25, n.º 3, págs. 287-292, abr. de 2003 (vid. pág. 28).
- [126] I. Garcia-Lodeiro, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez y D. Macphee, "Compatibility studies between $N - A - S - H$ and $C - A - S - H$ gels. Study in the ternary diagram $Na_2O - CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ ", *Cement and Concrete Research*, vol. 41, n.º 9, págs. 923-931, sep. de 2011 (vid. págs. 29, 33).
- [127] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes y S. Jalali, "Alkali-activated binders: A review. Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products.", *Construction and Building Materials*, vol. 22, n.º 7, 1305-1314, jul. de 2008 (vid. pág. 29).

- [128] V. F. F. Barbosa, K. J. D. Mackenzie y C. Thaumaturgo, "Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers", *International Journal of Inorganic Materials*, vol. 2, n.º 4, págs. 309-317, sep. de 2000 (vid. pág. 29).
- [129] J Temuujin, A van Riessen y R Williams, "Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes.", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 167, n.º 1-3, págs. 82-8, ago. de 2009 (vid. pág. 31).
- [130] K. Dombrowski, a. Buchwald y M. Weil, "The influence of calcium content on the structure and thermal performance of fly ash based geopolymers", *Journal of Materials Science*, vol. 42, n.º 9, págs. 3033-3043, dic. de 2006 (vid. pág. 31).
- [131] M. Ben Haha, G. Le Saout, F. Winnefeld y B. Lothenbach, "Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags", *Cement and Concrete Research*, vol. 41, n.º 3, págs. 301-310, mar. de 2011 (vid. págs. 31, 296).
- [132] M. Mijarsh, M. Megat Johari y Z. A. Ahmad, "Compressive strength of treated palm oil fuel ash based geopolymer mortar containing calcium hydroxide, aluminum hydroxide and silica fume as mineral additives", *Cement and Concrete Composites*, vol. 60, págs. 65-81, jul. de 2015 (vid. pág. 31).
- [133] F. Okoye, J. Durgaprasad y N. Singh, "Effect of silica fume on the mechanical properties of fly ash based-geopolymer concrete", *Ceramics International*, vol. 42, n.º 2, págs. 3000-3006, 2016 (vid. pág. 31).
- [134] L. Soriano, "Nuevas aportaciones en el desarrollo de materiales ceemtnante con residuo de catalizador de craqueo catalítico usado (FCC)", Phd thesis, Universitat Politècnica de València, 2007 (vid. pág. 31).
- [135] P. Garcés, F. P. Glasser, D. R. Brew, E. M. Zornoza Gómez y J. J. Payá Bernabeu, *Pozzolanic activity of a spent fluid catalytic cracking catalyst residue*, mayo de 2011 (vid. pág. 31).
- [136] U. Rattanasak y P. Chindaprasirt, "Influence of $NaOH$ solution on the synthesis of fly ash geopolymer", *Minerals Engineering*, vol. 22, n.º 12, págs. 1073-1078, oct. de 2009 (vid. pág. 31).
- [137] A. Palomo y M. Criado, "Alkali activated fly ash binders. A comparative study between sodium and potassium activators", *Materiales de Construcción*, vol. 56, n.º 281, págs. 51-65, 2006 (vid. pág. 31).

- [138] K. Komnitsas y D. Zaharaki, "Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry", *Minerals Engineering*, vol. 20, n.º 14, págs. 1261-1277, nov. de 2007 (vid. pág. 32).
- [139] F. Puertas, "Escorias de alto horno: composición y comportamiento hidráulico", *Materiales de Construcción*, vol. 43, n.º 229, págs. 37-48, 1993 (vid. pág. 33).
- [140] A. M. Rashad, D. M. Sadek y H. A. Hassan, "An investigation on blast-furnace slag as fine aggregate in alkali-activated slag mortars subjected to elevated temperatures", *Journal of Cleaner Production*, vol. 112, n.º 1, págs. 1086-1096, ene. de 2016 (vid. pág. 33).
- [141] B. S. Gebregziabihier, R. Thomas y S. Peethamparan, "Very early-age reaction kinetics and microstructural development in alkali-activated slag", *Cement and Concrete Composites*, vol. 55, págs. 91-102, ene. de 2015 (vid. pág. 33).
- [142] I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez y A. Palomo, "Variation in hybrid cements over time. Alkaline activation of fly ash-portland cement blends", *Cement and Concrete Research*, vol. 52, págs. 112-122, oct. de 2013 (vid. pág. 33).
- [143] T. Yang, X. Yao, Z. Zhang y H. Wang, "Mechanical property and structure of alkali-activated fly ash and slag blends", en *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, vol. 1, n.º 4, págs. 167-178, dic. de 2012 (vid. pág. 33).
- [144] S. Riahi, A. Nazari, D. Zaarei, G. Khalaj, H. Bohlooli y M. M. Kaykha, "Compressive strength of ash-based geopolymers at early ages designed by Taguchi method", *Materials & Design*, vol. 37, págs. 443-449, mayo de 2012 (vid. pág. 33).
- [145] A. D. Hounsi, G. L. Lecomte-Nana, G. Djétéli y P. Blanchart, "Kaolin-based geopolymers: Effect of mechanical activation and curing process", *Construction and Building Materials*, vol. 42, págs. 105-113, mayo de 2013 (vid. pág. 33).
- [146] I. Lancellotti, M. Catauro, C. Ponzoni, F. Bollino y C. Leonelli, "Inorganic polymers from alkali activation of metakaolin: Effect of setting and curing on structure", *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 200, págs. 341-348, abr. de 2013 (vid. pág. 33).
- [147] J. Moon, S. Bae, K. Celik, S. Yoon, K.-H. Kim, K. S. Kim y P. J. Monteiro, "Characterization of natural pozzolan-based geopolymeric binders", *Cement and Concrete Composites*, vol. 53, págs. 97-104, oct. de 2014 (vid. pág. 33).

- [148] D. Bondar, C. Lynsdale, N. Milestone, N. Hassani y A. Ramezani-pour, "Effect of adding mineral additives to alkali-activated natural pozzolan paste", *Construction and Building Materials*, vol. 25, n.º 6, págs. 2906-2910, jun. de 2011 (vid. pág. 33).
- [149] G. Sivakumar., V. Hariharan y S. Barathan, "Preparation of Bio-cement using sugarcane bagasse ash and its Hydration behaviour", *International Journal of science, Engineering and Technology Research*, vol. 2, n.º 10, págs. 1887-1889, 2013 (vid. pág. 33).
- [150] L. Zhang, "Production of bricks from waste materials - A review", *Construction and Building Materials*, vol. 47, págs. 643-655, oct. de 2013 (vid. pág. 33).
- [151] M. Zahedi, A. A. Ramezani-pour y A. M. Ramezani-pour, "Evaluation of the mechanical properties and durability of cement mortars containing nanosilica and rice husk ash under chloride ion penetration", *Construction and Building Materials*, vol. 78, págs. 354-361, mar. de 2015 (vid. pág. 33).
- [152] N. Bouzón Orgeira, "Activadores alcalinos alternativos a partir de la ceniza de cáscara de arroz para la preparación de geopolímeros", Phd thesis, Universitat Politècnica de València, 2015 (vid. págs. 33, 361).
- [153] F. Pacheco-Torgal, V. Tam, J. Labrincha, Y. Ding y J. de Brito, *Handbook of Recycled Concrete and Demolition Waste*, Woodhead Publishing, ed., 47. 2013, págs. 479-499 (vid. págs. 33, 133, 134).
- [154] I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo y D. E. Macphee, "Effect of Calcium Additions on N-A-S-H Cementitious Gels", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, n.º 7, págs. 1934-1940, mar. de 2010 (vid. pág. 33).
- [155] C. Kuenzel, L. J. Vandeperre, S. Donatello, A. R. Boccaccini y C. Cheeseman, "Ambient Temperature Drying Shrinkage and Cracking in Metakaolin-Based Geopolymers", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 95, n.º 10, P. Brown, ed., págs. 3270-3277, oct. de 2012 (vid. pág. 33).
- [156] T. Bakharev, "Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions", *Cement and Concrete Research*, vol. 35, n.º 6, págs. 1233-1246, jun. de 2005 (vid. pág. 33).
- [157] J. Doležal, F. Škvára, P. Svoboda, R. Šulc, L. Kopecký, S. Pawlasová, L. Myšková, M. Lucuk y K. Dvořáček, *Concrete based on fly ash geopolymers*, P. Proceedings of 2007-INTERNATIONAL CONFERENCE Alkali Activated Materials:

- 2007-INTERNATIONAL CONFERENCE Alkali Activated Materials-Research y Utilization, eds., 1. 2006, págs. 661-676 (vid. pág. 34).
- [158] L. Cai, H. Wang e Y. Fu, "Freeze-thaw resistance of alkali-slag concrete based on response surface methodology", *Construction and Building Materials*, vol. 49, págs. 70-76, dic. de 2013 (vid. pág. 34).
- [159] T. Bakharev, J. Sanjayan e Y. Cheng, "Resistance of alkali-activated slag concrete to carbonation", *Cement and Concrete Research*, vol. 31, n.º 9, 1277-1283, sep. de 2001 (vid. pág. 34).
- [160] F. Puertas, M. Palacios y T. Vázquez, "Carbonation process of alkali-activated slag mortars", *Journal of Materials Science*, vol. 41, n.º 10, págs. 3071-3082, oct. de 2005 (vid. pág. 34).
- [161] S. A. Bernal y J. L. Provis, "Durability of Alkali-Activated Materials: Progress and Perspectives", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 97, n.º 4, D. J. Green, ed., págs. 997-1008, abr. de 2014 (vid. pág. 34).
- [162] J. Davidovits y J. L. Sawyer, "Early high-strength mineral polymer", pat. US 4509985 A, abr. de 1985 (vid. pág. 36).
- [163] P. G. Malone, J. Randall Charlie A. y T. Kirkpatrick, "Potential Applications of Alkali-Activated Alumino-Silicate Binders in Military Operations", Army Engineer Waterways Experiment Station Vicksburg MS Geotechnical Lab, inf. téc., nov. de 1985 (vid. pág. 36).
- [164] A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, C. López Hombrados y J. L. Lleyda, "Railway sleepers made of alkali activated fly ash concrete", *Revista ingeniería de construcción*, vol. 22, n.º 2, págs. 75-80, ago. de 2007 (vid. pág. 36).
- [165] M. Stone y D. Hunsucker, "Construction and Interim Performance of a Pyrament Cement Concrete Bridge Deck", Kentucky Transportation Center Research Report, inf. téc. KTC-93-17, 1993 (vid. pág. 36).
- [166] A. Palomo, M. T. Blanco-Varela y F. Puertas, "Procedimiento de obtención de un conglomerante hidráulico basado en la activación cáustica de cenizas volantes", pat. ES 2164530 B1, oct. de 2003 (vid. pág. 36).
- [167] J. S. Van Deventer, J. L. Provis y P. Duxson, "Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement", *Minerals Engineering*, vol. 29, págs. 89-104, mar. de 2012 (vid. pág. 36).

- [168] *Building Materials. Alkali cements. Technical conditions*, DSTU B.V.2.7 - 181 : 2009, National Standard of Ukraine, 2009 (vid. pág. 37).
- [169] *Especificación Normalizada de Desempeño para Cemento Hidráulico*, ASTM C1157/C1157M - 11, ASTM International, 2011 (vid. pág. 37).
- [170] K. A. Komnitsas, "Potential of geopolymer technology towards green buildings and sustainable cities", *Procedia Engineering*, vol. 21, págs. 1023-1032, 2011 (vid. págs. 37, 348).
- [171] K. Yang, J. Song y K. Song, "Assessment of CO_2 reduction of alkali-activated concrete", *Journal of Cleaner Production*, vol. 39, págs. 265-272, 2013 (vid. pág. 38).
- [172] N. Bouzón, J. Payá, M. Borrachero, L. Soriano, M. Tashima y J. Monzó, "Re-fluxed rice husk ash / *naoh* suspension for preparing alkali activated binders", *Materials Letters*, vol. 115, págs. 72-74, 2014 (vid. pág. 38).
- [173] A. Mellado, C. Catalán, N. Bouzón, M. V. Borrachero, J. M. Monzó y J. Payá, "Carbon footprint of geopolymeric mortar: study of the contribution of the alkaline activating solution and assessment of an alternative route", *RSC Advances*, vol. 4, n.º 45, pág. 23846, 2014 (vid. págs. 38, 348, 361).
- [174] J Payá, M. Borrachero, J Monzó, L Soriano y M. Tashima, "A new geopolymeric binder from hydrated carbonated cement", *Materials Letters*, vol. 74, págs. 223-225, mayo de 2012 (vid. págs. 39, 76, 93).
- [175] D. Gastaldi, F. Canonico, L. Capelli, L. Buzzi, E. Boccaleri y S. Irico, "An investigation on the recycling of hydrated cement from concrete demolition waste", *Cement and Concrete Composites*, vol. 61, págs. 29-35, ago. de 2015 (vid. pág. 39).
- [176] Z. Shui, D. Xuan, H. Wan y B. Cao, "Rehydration reactivity of recycled mortar from concrete waste experienced to thermal treatment", *Construction and Building Materials*, vol. 22, n.º 8, págs. 1723-1729, ago. de 2008 (vid. pág. 39).
- [177] *Cenizas volantes para hormigón. Parte 1: Definiciones, especificaciones y criterios de conformidad*, UNE-EN450-1:2013, Asociación Española de Normalización y Certificación, AENOR, 2013 (vid. pág. 45).
- [178] *Yesos de construcción y conglomerantes a base de yeso para la construcción. Parte 1: Definiciones y especificaciones*, UNE-EN13279-1:2009, Asociación Española de Normalización y Certificación, AENOR, 2009. (Vid. pág. 46).

- [179] *Ensayos para determinar las propiedades geométricas de los áridos. Parte 1: Determinación de la granulometría de las partículas. Método del tamizado*, UNE-EN933-1:2012, Asociación Española de Normalización y Certificación, AENOR, 2012 (vid. pág. 48).
- [180] Retsch. (2015). Trituradora de mandíbula., dirección: <http://www.retsch.es/es/productos/molienda/trituradoras-de-mandibulas/>.
- [181] P. Lorca Aranda, "Efecto de la adición de hidróxido cálcico sobre mezclas con alta sustitución de cemento por ceniza volante.", Phd thesis, Universitat Politècnica de València, 2014 (vid. pág. 51).
- [182] J. Payá, J. Monzó y M. Borrachero, "Fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R)", *Cement and Concrete Research*, vol. 29, n.º 11, págs. 1773-1779, nov. de 1999 (vid. pág. 51).
- [183] D. P. Bentz, C. F. Ferraris, M. A. Galler, A. S. Hansen y J. M. Guynn, "Influence of particle size distributions on yield stress and viscosity of cement - fly ash pastes", *Cement and Concrete Research*, vol. 42, n.º 2, págs. 404-409, feb. de 2012 (vid. pág. 51).
- [184] Y. Knop, A. Peled y R. Cohen, "Influences of limestone particle size distributions and contents on blended cement properties", *Construction and Building Materials*, vol. 71, págs. 26-34, nov. de 2014 (vid. pág. 51).
- [185] Bal-Tec, *Scd 005 cool sputter coater*, 1999.
- [186] *Métodos de ensayo de cementos. Parte 2: Análisis químico de cementos*, UNE-EN196-2:2014, Asociación Española de Normalización y Certificación, AENOR, 2014 (vid. págs. 60, 63).
- [187] *Determinación del contenido de carbonatos en los suelos*, UNE 103200:1993, Asociación Española de Normalización y Certificación, AENOR, 1993 (vid. págs. 61, 92).
- [188] *Métodos de ensayo: Morteros frescos. Determinación de la Consistencia. Mesa de Sacudidas*, UNE 83811-92, Asociación Española de Normalización y Certificación, AENOR, 1992 (vid. pág. 67).
- [189] *Métodos de ensayo de los morteros para albañilería. Parte 11: Determinación de la resistencia a flexión y a compresión del mortero endurecido*, UNE EN1015-11:2000, Asociación Española de Normalización y Certificación, AENOR, 2000 (vid. pág. 68).

- [190] I. Galán, "Carbonatación del hormigón: combinación de CO_2 con las fases hidratadas del cemento y frente de cambio de pH", Phd thesis, Universidad Complutense de Madrid, 2012 (vid. pág. 76).
- [191] H. F. Taylor, *Cement chemistry*. Thomas Telford, 1997 (vid. pág. 77).
- [192] A. Nonat, "The structure and stoichiometry of *CSH*", *Cement and Concrete Research*, vol. 34, n.º 9, págs. 1521-1528, sep. de 2004 (vid. pág. 77).
- [193] C. Calvo Muñoz, "Comportamiento de cinco matrices conglomerantes sometidas a condiciones extremas temperatura", Tesis mast. Universitat Politècnica de València, 2012 (vid. pág. 77).
- [194] J. Liu, D. Xu, L. Xiong, C. Hills, P. Carey y K. Gardner, "Comparison of properties of traditional and accelerated carbonated solidified/stabilized contaminated soils", *Journal of Environmental Sciences*, vol. 20, n.º 5, págs. 593-598, ene. de 2008 (vid. págs. 78, 83).
- [195] L. Liu, J. Ha, T. Hashida y S. Teramura, "Development of a CO_2 solidification method for recycling autoclaved lightweight concrete waste", *Journal of Materials Science Letters*, vol. 20, n.º 19, págs. 1791-1794, (vid. pág. 84).
- [196] M. Fernández Bertos, S. J. R. Simons, C. D. Hills y P. J. Carey, "A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO_2 .", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 112, n.º 3, págs. 193-205, ago. de 2004 (vid. págs. 84, 193, 223).
- [197] E. Rodríguez, S. Bernal, J. Provis, J. Payá, J. Monzó y M. Borrachero, "Structure of Portland Cement Pastes Blended with Sonicated Silica Fume", *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 24, n.º 10, págs. 1295-1304, oct. de 2012 (vid. págs. 105, 109).
- [198] I. Ismail, S. a. Bernal, J. L. Provis, S. Hamdan y J. S. J. Deventer, "Drying-induced changes in the structure of alkali-activated pastes", *Journal of Materials Science*, vol. 48, n.º 9, págs. 3566-3577, ene. de 2013 (vid. pág. 109).
- [199] C. Chou, J. Selene, World Health Organization e International Programme on Chemical Safety, "Hydrogen sulfide : human health aspects", 2003 (vid. pág. 133).
- [200] I. Vegas, J. Ibañez, A. Lisbona, A. Sáez de Cortazar y M. Frías, "Pre-normative research on the use of mixed recycled aggregates in unbound road sections",

- Construction and Building Materials*, vol. 25, n.º 5, págs. 2674-2682, mayo de 2011 (vid. pág. 133).
- [201] U.S. Geological Survey, "Mineral Commodities Summaries 2015", inf. téc., 2015 (vid. pág. 134).
- [202] A. Montero, Y. Tojo, T. Matsuo, T. Matsuto, M. Yamada, H. Asakura e Y. Ono, "Gypsum and organic matter distribution in a mixed construction and demolition waste sorting process and their possible removal from outputs.", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 175, n.º 1-3, págs. 747-53, mar. de 2010 (vid. pág. 134).
- [203] S. E. Musson, Q. Xu y T. G. Townsend, "Measuring the gypsum content of C&D debris fines.", *Waste Management*, vol. 28, n.º 11, págs. 2091-6, nov. de 2008 (vid. pág. 134).
- [204] I. Vegas, J. Ibañez, J. San José y A. Urzelai, "Construction demolition wastes, Waelz slag and MSWI bottom ash: a comparative technical analysis as material for road construction.", *Waste Management*, vol. 28, n.º 3, págs. 565-74, ene. de 2008 (vid. pág. 134).
- [205] W. Roldán Latorre, "Materiales puzolánicos para uso en conglomerantes especiales basados en yeso", Tesis doct., Universitat Politècnica de València, 2011 (vid. págs. 135, 178).
- [206] M. V. Borrachero, J. Payá, M. Bonilla y J. Monzó, "The use of thermogravimetric analysis technique for the characterization of construction materials", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 91, n.º 2, págs. 503-509, 2008 (vid. pág. 139).
- [207] R. Magallanes-Rivera y J. Escalante-García, "Hemihydrate or waste anhydrite in composite binders with blast-furnace slag: Hydration products, microstructures and dimensional stability", *Construction and Building Materials*, vol. 71, págs. 317-326, 2014 (vid. pág. 143).
- [208] A. A. M. Neto, M. A. Cincotto y W. Repette, "Mechanical properties, drying and autogenous shrinkage of blast furnace slag activated with hydrated lime and gypsum", *Cement and Concrete Composites*, vol. 32, n.º 4, págs. 312-318, abr. de 2010 (vid. pág. 147).
- [209] A. M. Fernández Jiménez, "Cementos de escorias activadas alcalinamente: influencia de las variables y modelización del proceso", Phd thesis, Universidad Autónoma de Madrid, 2000 (vid. pág. 148).

- [210] E. Rodríguez, S. Bernal, R. Mejía De Gutiérrez y F. Puertas, "Hormigón alternativo basado en escorias activadas alcalinamente", *Materiales de Construcción*, vol. 58, n.º 291, págs. 53-67, 2008 (vid. págs. 148, 164).
- [211] L. Amaral, "Hormigones con escoria de Horno Eléctrico como áridos", Phd thesis, Universitat Politècnica de Catalunya., 1999 (vid. pág. 161).
- [212] C. Gosselin, "Microstructural development of calcium aluminate cement based systems with and without supplementary cementitious materials", Phd thesis, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2009 (vid. págs. 168, 241, 242).
- [213] M. Heikal, M. Radwan y O. AlDuaij, "Physico-mechanical characteristics and durability of calcium aluminate blended cement subject to different aggressive media", *Construction and Building Materials*, vol. 78, págs. 379-385, mar. de 2015 (vid. págs. 168, 261).
- [214] *Cemento de aluminato de calcio. Composición, especificaciones y criterios de conformidad*, EN14647:2006, Asociación Española de Normalización y Certificación, AENOR, 2006 (vid. pág. 169).
- [215] S. Chinchón Yepes y M. Sanjuán Barbudo, *El cemento de aluminato de calcio y sus prefabricados*. Universidad de Alicante, 2008 (vid. págs. 169, 241, 242, 244).
- [216] L. Reig, L. Soriano, M. Borrachero, J. Monzó y J. Payá, "Studies on the influence of calcium aluminate cement (CAC) on alkaline activation of red clay brick waste (RCBW)", *Cement and Concrete Composites*, vol. 65, págs. 177-185, ene. de 2015 (vid. págs. 169, 175).
- [217] F. Giner Juan, "Carbonatación vs. aluminosis", *Cercha: revista de los aparejadores y arquitectos técnicos*, n.º 107, págs. 56-64, 2011 (vid. págs. 169, 170).
- [218] L. Fernández-Carrasco, A. Fernández Giménez y A. Palomo, "Alkali activation of "Pozzolan-calcium aluminate cement" mixtures", en *12th International Congress on the Chemistry of Cements*, -, 2007 (vid. pág. 169).
- [219] B. Pacewska, M. Nowacka, I. Wilińska, W. Kubissa y V. Antonovich, "Studies on the influence of spent FCC catalyst on hydration of calcium aluminate cements at ambient temperature", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 105, n.º 1, págs. 129-140, mar. de 2011 (vid. págs. 170, 175).
- [220] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, T. Vazquez, R. Vallepu, T. Terai y K. Ikeda, "Alkaline Activation of Blends of Metakaolin and Calcium Aluminate", *Journal*

- of the American Ceramic Society*, vol. 91, n.º 4, págs. 1231-1236, abr. de 2008 (vid. pág. 170).
- [221] N. Y. Mostafa, Z. Zaki y O. H. Abd Elkader, "Chemical activation of calcium aluminate cement composites cured at elevated temperature", *Cement and Concrete Composites*, vol. 34, n.º 10, págs. 1187-1193, nov. de 2012 (vid. pág. 171).
- [222] M. Chi y R. Huang, "Binding mechanism and properties of alkali-activated fly ash/slag mortars", *Construction and Building Materials*, vol. 40, págs. 291-298, mar. de 2013 (vid. pág. 175).
- [223] A. Vilanova Fernández, "Influencia de la dosificación y empleo de diferentes tipos de cemento y adiciones en las propiedades mecánicas del hormigón autocompactante", Phd thesis, Universidad Politécnica de Madrid, 2009 (vid. pág. 178).
- [224] B. Felekoglu, K. Tosun, B. Baradan, A. Altun y B. Uyulgan, "The effect of fly ash and limestone fillers on the viscosity and compressive strength of self-compacting repair mortars", *Cement and Concrete Research*, vol. 36, n.º 9, págs. 1719-1726, sep. de 2006 (vid. pág. 178).
- [225] W. Zhu y J. C. Gibbs, "Use of different limestone and chalk powders in self-compacting concrete", *Cement and Concrete Research*, vol. 35, n.º 8, págs. 1457-1462, ago. de 2005 (vid. pág. 178).
- [226] *Ensayos para determinar las propiedades mecánicas y física de los áridos. Parte 2: Detereminación de la densidad real del filler. Método del picnómetro*, EN1097-7:2008, Asociación Española de Normalización y Certificación, AE-NOR, 2008 (vid. pág. 178).
- [227] EFNARC. (2006). Directrices europeas para el hormigón autocompactante. Especificaciones, Producción y Uso, dirección: http://www.ermco.eu/documents/ermco_documents/directrices_hac_febrero_2006_revision_1.pdf (visitado 18-08-2015) (vid. pág. 178).
- [228] H. E. Elyamany, A. E. M. Abd Elmoaty y B. Mohamed, "Effect of filler types on physical, mechanical and microstructure of self compacting concrete and Flowable concrete", *Alexandria Engineering Journal*, vol. 53, n.º 2, págs. 295-307, jun. de 2014 (vid. págs. 179, 281).
- [229] G. Ye, X. Liu, G. De Schutter, A. Poppe y L. Taerwe, "Influence of limestone powder used as filler in SCC on hydration and microstructure of cement pastes",

- Cement and Concrete Composites*, vol. 29, n.º 2, págs. 94-102, feb. de 2007 (vid. pág. 179).
- [230] P. Dubreuil, E. Filari y V. M. Sobolev, "Use Of Andalusite Refractories In Ferrous Metallurgy", *Refractories and Industrial Ceramics*, vol. 40, n.º 5-6, págs. 252-259, mayo de 1999 (vid. págs. 180, 296).
- [231] H. Xu y J. Van Deventer, "The geopolymerisation of aluminosilicate minerals", *International Journal of Mineral Processing*, vol. 59, n.º 3, págs. 247-266, jun. de 2000 (vid. pág. 180).
- [232] P. Tsakiridis, G. Papadimitriou, S. Tsvilis y C. Koroneos, "Utilization of steel slag for Portland cement clinker production.", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 152, n.º 2, págs. 805-11, abr. de 2008 (vid. pág. 191).
- [233] W. Xuequan, Z. Hong, H. Xinkai y L. Husen, "Study on steel slag and fly ash composite Portland cement", *Cement and Concrete Research*, vol. 29, n.º 7, págs. 1103-1106, jul. de 1999 (vid. pág. 191).
- [234] H. van Oss, "Mineral Commodity Summa2015: Iron and steel slag", U.S. Geological Survey, inf. téc., 2015 (vid. pág. 191).
- [235] Institut für Baustoff - Forschung. (2011). Statistics: Ferrous slag, dirección: <http://www.fehs.de/en/ferrous-slag/statistics/> (visitado 27-09-2015) (vid. pág. 191).
- [236] IECA, "Escoria de alto horno", Unión de Empresas Siderúrgicas; Instituto Español del Cemento y sus Aplicaciones, inf. téc., 2011 (vid. págs. 191, 192).
- [237] OFICEMEN, "Anuario del sector cementero español 2013.", Agrupación de fabricantes de cemento de España, inf. téc., 2013 (vid. pág. 191).
- [238] S. Kourounis, S. Tsvilis, P. Tsakiridis, G. Papadimitriou y Z. Tsibouki, "Properties and hydration of blended cements with steelmaking slag", *Cement and Concrete Research*, vol. 37, n.º 6, págs. 815-822, jun. de 2007 (vid. pág. 192).
- [239] M. Bohác y M. Gregerová, "The influence of blast-furnace slag hydration products on microcracking of concrete", *Materials Characterization*, vol. 60, n.º 7, págs. 729-734, jul. de 2009.
- [240] I. Richardson, "Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium

- silicate, β -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaol", *Cement and Concrete Research*, vol. 34, n.º 9, págs. 1733-1777, sep. de 2004.
- [241] J Hill y J. Sharp, "The mineralogy and microstructure of three composite cements with high replacement levels", *Cement and Concrete Composites*, vol. 24, n.º 2, págs. 191-199, abr. de 2002.
- [242] F. Giner Juan, "Carbonatación vs. Aluminosis", 5ª Convención Técnica y tecnológica de la Arquitectura Técnica, ed., Albacete, 2009 (vid. pág. 193).
- [243] E. Gruyaert, P. Van den Heede y N. De Belie, "Carbonation of slag concrete: Effect of the cement replacement level and curing on the carbonation coefficient - Effect of carbonation on the pore structure", *Cement and Concrete Composites*, vol. 35, n.º 1, págs. 39-48, ene. de 2013 (vid. pág. 193).
- [244] N. Hyvert, A. Sellier, F. Duprat, P. Rougeau y P. Francisco, "Dependency of C-S-H carbonation rate on CO_2 pressure to explain transition from accelerated tests to natural carbonation", *Cement and Concrete Research*, vol. 40, n.º 11, págs. 1582-1589, nov. de 2010 (vid. pág. 193).
- [245] Centre for Energy Economics Research Heriot-Watt University. (2014). BP Statistical Review of World Energy - June 2015, dirección: <https://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/statistical-review-2015/bp-statistical-review-of-world-energy-2015-full-report.pdf> (visitado 30-09-2015) (vid. pág. 215).
- [246] CEDEX, "Ceniza volante de carbón y ceniza de hogar o escoria", Ministerio de Fomento, inf. téc., 2011 (vid. pág. 216).
- [247] ECOBA. (2010). European Coal Combustion Products Association Production, European Coal Combustion Products Association e.V., dirección: <http://www.ecoba.com/ecobaccpprod.html> (visitado 30-09-2015) (vid. pág. 216).
- [248] ACAA, "Key Findings 2015 Coal Combustion Products Utilization U.S. Historical Perspective and Forecast", American Coal Ash Association, inf. téc., 2015 (vid. pág. 216).
- [249] Ministerio de Energía, *Electricidad - Capacidad instalada de generación Chile, Agosto 2015*, 2015 (vid. pág. 216).
- [250] Revista Minería Chilena. (2014). Reutilización de cenizas termoeléctricas en construcción, dirección: <http://www.mch.cl/reportajes/reutilizacion->

- [de-cenizas-termoelectricas-nuevo-insumo-para-la-construccion/](#) (visitado 30-09-2015) (vid. pág. 216).
- [251] F. Rivera, P. Martínez, J. Castro y M. López, "Massive volume fly-ash concrete: A more sustainable material with fly ash replacing cement and aggregates", *Cement and Concrete Composites*, vol. 63, págs. 104-112, oct. de 2015 (vid. pág. 216).
- [252] P. K. Mehta, "High-performance, high-volume fly ash concrete for sustainable development", en *Proceedings of the international workshop on sustainable development and concrete technology*, 2004, págs. 3-14 (vid. pág. 216).
- [253] R. Corral, S. Arredondo, J. Almaral y J. Gómez, "Corrosión por cloruros del acero de refuerzo embebido en concreto con agregado grueso reciclado y materiales cementantes suplementarios", *Revista Ingeniería de Construcción*, vol. 28, n.º 1, págs. 21-35, 2013 (vid. pág. 216).
- [254] J. Payá, J. Monzó, M. Borrachero y E. Peris-Mora, "Mechanical treatment of fly ashes. Part I: Physico-chemical characterization of ground fly ashes", *Cement and Concrete Research*, vol. 25, n.º 7, págs. 1469-1479, 1995 (vid. pág. 217).
- [255] S. Dittrich, J. Neubauer y F. Goetz-Neunhoeffer, "The influence of fly ash on the hydration of OPC within the first 44h - A quantitative in situ XRD and heat flow calorimetry study", *Cement and Concrete Research*, vol. 56, págs. 129-138, feb. de 2014 (vid. pág. 218).
- [256] Y. Kocak y S. Nas, "The effect of using fly ash on the strength and hydration characteristics of blended cements", *Construction and Building Materials*, vol. 73, págs. 25-32, dic. de 2014 (vid. pág. 218).
- [257] F. Deschner, F. Winnefeld, B. Lothenbach, S. Seufert, P. Schwesig, S. Dittrich, F. Goetz-Neunhoeffer y J. Neubauer, "Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash", *Cement and Concrete Research*, vol. 42, n.º 10, págs. 1389-1400, oct. de 2012 (vid. pág. 218).
- [258] G. N. Muriithi, L. F. Petrik, O. Fatoba, W. M. Gitari, F. J. Doucet, J. Nel, S. M. Nyale y P. E. Chuks, "Comparison of CO₂ capture by ex-situ accelerated carbonation and in in-situ naturally weathered coal fly ash.", *Journal of Environmental Management*, vol. 127, págs. 212-20, 2013 (vid. pág. 223).
- [259] M. Frías y J. Cabrera, "The effect of temperature on the hydration rate and stability of the hydration phases of metakaolin-lime-water systems", *Cement and Concrete Research*, vol. 32, n.º 1, págs. 133-138, 2002 (vid. pág. 228).

- [260] S. A. Bernal, R. M. de Gutierrez, J. L. Provis y V. Rose, "Effect of silicate modulus and metakaolin incorporation on the carbonation of alkali silicate-activated slags", *Cement and Concrete Research*, vol. 40, n.º 6, págs. 898-907, jun. de 2010 (vid. pág. 230).
- [261] J. M. Mejía, R. Mejía de Gutiérrez y F. Puertas, "Ceniza de cascarilla de arroz como fuente de sílice en sistemas cementicios de ceniza volante y escoria activados alcalinamente", *Materiales de Construcción*, vol. 63, n.º 311, págs. 361-375, 2013 (vid. pág. 233).
- [262] J. Newman y B. S. Choo, *Advanced Concrete Technology 1: Constituent Materials*. Cements, 2003, vol. 1, págs. 1-45 (vid. págs. 241, 242).
- [263] P. Garcés, E. Alcocel, S. Chinchón, C. Andreu y J. Alcaide, "Effect of curing temperature in some hydration characteristics of calcium aluminate cement compared with those of portland cement", *Cement and Concrete Research*, vol. 27, n.º 9, págs. 1343-1355, 1997 (vid. pág. 242).
- [264] M. Blanco-Varela, S. Martínez-Ramírez, T. Vázquez y S. Sánchez-Moral, "Role of alkalis of aggregate origin in the deterioration of CAC concrete", *Cement and Concrete Research*, vol. 35, n.º 9, págs. 1698-1704, 2005 (vid. pág. 242).
- [265] N. Ukrainczyk, T. Matusinovic, S. Kurajica, B. Zimmermann y J. Sipusic, "Dehydration of a layered double hydroxide - C_2AH_8 ", *Thermochimica Acta*, vol. 464, n.º 1-2, págs. 7-15, nov. de 2007 (vid. pág. 243).
- [266] L. Fernández-Carrasco, J. Rius y C. Miravittles, "Supercritical carbonation of calcium aluminate cement", *Cement and Concrete Research*, vol. 38, n.º 8-9, págs. 1033-1037, ago. de 2008 (vid. págs. 245, 250).
- [267] E. García Alcocel, P. Garcés y S. Chinchón, "General study of alkaline hydrolysis in calcium aluminate cement mortars under a broad range of experimental conditions", *Cement and Concrete Research*, vol. 30, n.º 11, págs. 1689-1699, 2000 (vid. págs. 248, 249).
- [268] W. Ma y P. W. Brown, "Mechanisms of Reaction of Hydratable Aluminas", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, n.º 2, págs. 453-456, 2004 (vid. pág. 248).
- [269] H. Pollmann, "Calcium Aluminate Cements - Raw Materials, Differences, Hydration and Properties", *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 74, n.º 1, págs. 1-82, 2012 (vid. pág. 250).

- [270] *Ensayos para determinar las propiedades geométricas de los áridos. Parte 2: Determinación de la granulometría de las partículas tamices de ensayo, tamaño nominal de las aberturas.* EN933-2:1996, Asociación Española de Normalización y Certificación, AENOR, 1996 (vid. pág. 272).
- [271] Y. Segura Sierpe, "Estudios preliminares del cemento hidratado para su reutilización en geopolímeros", Tesis mast. Universitat Politècnica de València, 2013 (vid. pág. 274).
- [272] M. Bederina, Z. Makhloufi y T. Bouziani, "Effect of Limestone Fillers the Physic-Mechanical Properties of Limestone Concrete", *Physics Procedia*, vol. 21, págs. 28-34, 2011 (vid. pág. 281).
- [273] T. Phoongernkham, N. Maegawa A.and Mishima, S. Hatanaka y P. Chindaprasit, "Effects of sodium hydroxide and sodium silicate solutions on compressive and shear bond strengths of FA-GBFS geopolymer", *Construction and Building Materials*, vol. 91, págs. 1-8, 2015 (vid. pág. 296).
- [274] F. Puertas, S. Martínez-Ramírez, S. Alonso y T. Vázquez, "Alkali-activated fly ash/slag cements", *Cement and Concrete Research*, vol. 30, n.º 10, 1625-1632, 2000 (vid. pág. 296).
- [275] G. Brundtland, M. Khalid, S. Agnelli, S. Al-Athel, B. Chidzero, L. Fadika, V. Hauff, I. Lang, M. Shijun, M. Morino de Botero, M. Singh, S. Okita y A. Others, "Our Common Future ('Brundtland report')", 1987 (vid. pág. 305).
- [276] CDIAC. (2013). Fossil-Fuel CO_2 Emissions Global, Carbon Dioxide Information Analysis Center, dirección: http://cdiac.ornl.gov/ftp/ndp030/global.1751_2010.ems (vid. pág. 306).
- [277] T. Boden, G. Marland y R. Andres, "Global, Regional, and National Fossil-Fuel CO_2 Emissions.", *Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy.*, 2013 (vid. pág. 306).
- [278] Naciones Unidas, "Convención marco sobre el cambio climático. Conferencia de las partes en calidad de reunión de las Partes en el Protocolo de Kyoto.", vol. 60388, págs. 1-24, 2013 (vid. pág. 307).
- [279] T. Boden, G. Marland y R. Andres, "Global, Regional, and National Fossil-Fuel CO_2 Emissions", *Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy.*, 2015 (vid. pág. 307).

- [280] —, “Global, Regional, and National Fossil-Fuel CO_2 Emissions-Spain.”, *Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy.*, 2011 (vid. pág. 307).
- [281] MAGRAMA. (2015). Inventario Nacional de Gases de Efecto Invernadero (GEI), Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, dirección: {www.magrama.gob.es} (vid. pág. 307).
- [282] COM2014-689, “Progress towards achieving the Kioto and EU 2020 objectives.”, Commission to the European Parliament y the Council, inf. téc. COM2014-689, 2014, pág. 79 (vid. pág. 307).
- [283] F. Farías y J. Mager, *Primer Informe Bienal de Actualización de Chile*, Ministerio del Medio Ambiente, ed. 2014 (vid. pág. 307).
- [284] International Energy Agency, *Chile Energy Policy Review*. 2009, pág. 270 (vid. pág. 308).
- [285] D. Oh, T. Noguchi, R. Kitagaki y W. Park, “ CO_2 emission reduction by reuse of building material waste in the Japanese cement industry”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 38, págs. 796-810, oct. de 2014 (vid. pág. 308).
- [286] CSI. (2015). GNR Project Reporting CO_2 . Cement production Standard - By Region., Cement Sustainability initiative, dirección: http://www.wbcscement.org/GNR-2012/geo/GNR-Indicator_311b-geo.html (vid. pág. 308).
- [287] ICH, *Repositorio histórico de despacho de cemento*, 2013 (vid. pág. 310).
- [288] CEPCO, “Informe coyuntura CEPCO. Enero 2015”, Confederación Española de Asociaciones de Fabricantes de Productos de Construcción, España, Tech.rep. 2015 (vid. pág. 310).
- [289] CDIAC. (2013). Preliminary estimates of CO_2 emissions for 2011 and 2012., Carbon Dioxide Information Analysis Center, dirección: http://cdiac.ornl.gov/trends/emis/meth_reg.html (vid. pág. 310).
- [290] A. Rahman, M. Rasul, M. Khan y S. Sharma, “Recent development on the uses of alternative fuels in cement manufacturing process”, *Fuel*, vol. 145, págs. 84-99, abr. de 2015 (vid. pág. 311).

- [291] D. Flower y J. Sanjayan, "Green house gas emissions due to concrete manufacture", *The International Journal of Life Cycle Assessment*, vol. 12, n.º 5, págs. 282-288, 2007 (vid. pág. 312).
- [292] L. Price, "Analysis of Energy-Efficiency Opportunities for the Cement Industry in Shandong Province, China", *Lawrence Berkeley National Laboratory*, n.º LBNL Paper LBNL-2751E-Rev, abr. de 2010 (vid. pág. 312).
- [293] S. A. Ishak y H. Hashim, "Low carbon measures for cement plant - a review.", *Journal of Cleaner Production*, vol. 103, págs. 260-274, nov. de 2014 (vid. pág. 312).
- [294] A. Mathisen, M. M. Skinnemoen y L. O. Nord, "Evaluating CO₂ Capture Technologies for Retrofit in Cement Plant", *Energy Procedia*, vol. 63, págs. 6484-6491, 2014 (vid. pág. 314).
- [295] D. Barker, S. Turner, P. Napier-Moore, M. Clark y J. Davison, "CO₂ Capture in the Cement Industry", *Energy Procedia*, vol. 1, n.º 1, págs. 87-94, feb. de 2009 (vid. pág. 314).
- [296] J. N. Knudsen, O. M. Bade, I. Askestad, O. Gorset y T. Mejdell, "Pilot Plant Demonstration of CO₂ Capture from Cement Plant with Advanced Amine Technology", *Energy Procedia*, vol. 63, págs. 6464-6475, 2014 (vid. pág. 314).
- [297] Z. Zhang, J. L. Provis, A. Reid y H. Wang, "Geopolymer foam concrete: An emerging material for sustainable construction", *Construction and Building Materials*, vol. 56, págs. 113-127, abr. de 2014 (vid. pág. 314).
- [298] B. C. McLellan, R. P. Williams, J. Lay, A. van Riessen y G. D. Corder, "Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement", *Journal of Cleaner Production*, vol. 19, n.º 9-10, págs. 1080-1090, jun. de 2011 (vid. pág. 314).
- [299] K. Rypdal y N. Paciornik, "Orientación general y generación de informes. Introducción a las directrices de 2006", *Directrices del IPCC de 2006 para los inventarios nacionales de gases de efecto invernadero*, págs. 1-13, 2006 (vid. pág. 315).
- [300] Oficina Española de Cambio Climático, "Factores de Emisión. Registro de huella de carbono, compensación y proyectos de absorción de dióxido de carbono.", Ministerio de agricultura, alimentación y medio ambiente, inf. téc., 2015 (vid. págs. 317, 325).

- [301] R. Chang, *Principios esenciales de Química General*, Cuarta edi, S. McGraw-Hill/Interamericana de España, ed. 2006 (vid. pág. 318).
- [302] D. Bentz, "Transient plane source measurements of the thermal properties of hydrating cement pastes", *Materials and Structures*, vol. 40, n.º 10, 1073-1080, 2007 (vid. pág. 318).
- [303] SIMAPRO7.1.Demo. (2008). Analisis del ciclo de vida, Lavola Cosostenibilidad (vid. págs. 318, 326).
- [304] B. Lothenbach, T. Matschei, G. Möschner y F. P. Glasser, "Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement", *Cement and Concrete Research*, vol. 38, n.º 1, págs. 1-18, 2008 (vid. págs. 321, 345).
- [305] C. A. García-González, N. el Grouh, A. Hidalgo, J. Fraile, A. M. López-Periago, C. Andrade y C. Domingo, "New insights on the use of supercritical carbon dioxide for the accelerated carbonation of cement pastes", *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 43, n.º 3, págs. 500-509, 2008 (vid. pág. 321).
- [306] P. Garcés Terradillos, M. n. Climent Llorca, G. de Vera Almenar, R. Lapuente Aragón, E. Viqueira Pérez y E. Zornoza Gómez, *Temas de Química (II) para alumnos de ITOP e ICCP*, spa. 2012 (vid. pág. 345).
- [307] The Concrete Centre, "The Concrete Industry Sustainability Performance Report", inf. téc., 2009 (vid. pág. 348).
- [308] F. Winnefeld, B. Lothenbach y L. Pelletier, "Thermodynamic modelling of calcium sulfoaluminate cements", inf. téc., 2010 (vid. pág. 348).
- [309] C. Leonelli y M. Romagnoli, *Geopolimeri Polimeri Inorganici Chimicamente Attivati*. Lulu.com, 2011 (vid. pág. 350).
- [310] City of Winnipeg, "Appendix 7: Emission factors in kg CO₂-equivalent per unit", inf. téc., 2012 (vid. pág. 351).
- [311] J. Alcaraz Marín, "Microestructura del hormigón", Tesis, Universidad Politécnica de Cartagena, 2012 (vid. pág. 363).
- [312] A. M. Hossack y M. D. Thomas, "Evaluation of the effect of tricalcium aluminate content on the severity of sulfate attack in Portland cement and Portland li-

- mestone cement mortars”, *Cement and Concrete Composites*, vol. 56, 115-120, feb. de 2015 (vid. pág. 364).
- [313] R. El-Hachem, E. Roziere, F. Grondin y A. Loukili, “Multi-criteria analysis of the mechanism of degradation of Portland cement based mortars exposed to external sulphate attack”, *Cement and Concrete Research*, vol. 42, n.º 10, págs. 1327-1335, oct. de 2012 (vid. pág. 364).
- [314] T. Schmidt, B. Lothenbach, M. Romer, J. Neuenschwander y K. Scrivener, “Physical and microstructural aspects of sulfate attack on ordinary and limestone blended Portland cements”, *Cement and Concrete Research*, vol. 39, n.º 12, págs. 1111-1121, dic. de 2009 (vid. pág. 364).
- [315] W. Kunther, B. Lothenbach y K. L. Scrivener, “On the relevance of volume increase for the length changes of mortar bars in sulfate solutions”, *Cement and Concrete Research*, vol. 46, págs. 23-29, abr. de 2013 (vid. pág. 364).
- [316] E. Roziere, A. Loukili, R. El Hachem y F. Grondin, “Durability of concrete exposed to leaching and external sulphate attacks”, *Cement and Concrete Research*, vol. 39, n.º 12, págs. 1188-1198, dic. de 2009 (vid. pág. 364).
- [317] M. Zhang, J. Chen, Y. Lv, D. Wang y J. Ye, “Study on the expansion of concrete under attack of sulfate and sulfate-chloride ions”, *Construction and Building Materials*, vol. 39, págs. 26-32, feb. de 2013 (vid. pág. 364).
- [318] T. Bakharev, J. Sanjayan e Y. Cheng, “Sulfate attack on alkali-activated slag concrete”, *Cement and Concrete Research*, vol. 32, n.º 2, págs. 211-216, feb. de 2002 (vid. pág. 364).
- [319] F. Puertas, R. Gutiérrez, A. Fernández-Jiménez, S. Delvasto y J. Maldonado, “Alkaline cement mortars. Chemical resistance to sulfate and seawater attack.”, *Materiales de Construcción*, vol. 52, n.º 267, 2002 (vid. pág. 364).
- [320] M. OConnell, C. McNally y M. G. Richardson, “Performance of concrete incorporating GGBS in aggressive wastewater environments”, *Construction and Building Materials*, vol. 27, n.º 1, págs. 368-374, feb. de 2012 (vid. pág. 364).
- [321] *Standard Test Method for Length Change of Hydraulic-Cement Mortars Exposed to a Sulfate Solution*, ASTM.C1012-04, ASTM International, 2004 (vid. pág. 365).

- [322] F. Girardi, W. Vaona y R. Di Maggio, "Resistance of different types of concretes to cyclic sulfuric acid and sodium sulfate attack", *Cement and Concrete Composites*, vol. 32, n.º 8, págs. 595-602, 2010 (vid. pág. 371).
- [323] A. Özodaba y K. Yilmaz, "Improvement of the performance of alkali activated blast furnace slag mortars with very finely ground pumice", *Construction and Building Materials*, vol. 48, págs. 26-34, 2013 (vid. pág. 371).
- [324] *Guide to Durable Concrete*. ACI201.2R-08, American Concrete Institute, 2008 (vid. pág. 373).
- [325] G. Wardeh, M. A. Mohamed y E. Ghorbel, "Analysis of concrete internal deterioration due to frost action", *Journal of Building Physics*, vol. 35, n.º 1, págs. 54-82, 2011 (vid. pág. 373).
- [326] E. Menéndez, J. de Frutos y C. Andrade, "Análisis no destructivo del estado de degradación en morteros bajo la acción de ciclos hielo-deshielo", *Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 48, n.º 5, págs. 223-230, 2009 (vid. págs. 373, 375).
- [327] F. Puertas, T. Amat, A. Fernández-Jiménez y T. Vázquez, "Mechanical and durable behaviour of alkaline cement mortars reinforced with polypropylene fibres", *Cement and Concrete Research*, vol. 33, n.º 12, págs. 2031-2036, dic. de 2003 (vid. pág. 378).