



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS DE GEOPOLÍMEROS POR ACTIVACIÓN ALCALINA DE
ESCORIA DE ACERO**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUIMICO

PRESENTA

OSCAR FERNANDO CORTÉS SALMERÓN

ASESOR PRINCIPAL: MARÍA DE LOURDES CHÁVEZ GARCÍA

ASESOR TÉCNICO: TANIA ARIADNA GARCÍA MEJÍA



MÉXICO, CD. MX., A 15 DE AGOSTO, AÑO 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: MARIA DE LOURDES CHÁVEZ GARCÍA
VOCAL: JOSÉ MARTÍN ENRIQUE CARRETO CORTÉS
SECRETARIO: ALFONSO RAMÓN GARCÍA MÁRQUEZ
1er. SUPLENTE: JESÚS CONTRERAS TAPIA
2° SUPLENTE: TANIA ARIADNA GARCÍA MEJÍA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE CERÁMICA, EDIFICIO B, 4° PISO, FACULTAD DE QUÍMICA, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

ASESOR DEL TEMA:

MARIA DE LOURDES CHÁVEZ GARCÍA

SUPERVISOR TÉCNICO:

TANIA ARIADNA GARCÍA MEJÍA

SUSTENTANTE (S):

OSCAR FERNANDO CORTÉS SALMERÓN

Contenido

Lista de abreviaturas. Abreviaturas generales:	v
Lista de abreviaturas. Química del cemento:	vi
Introducción	1
1. Marco teórico	3
1.1. Cemento Portland	3
1.1.1. Composición del CPO	3
1.1.2. Productos de hidratación del CPO	4
1.1.3. La importancia de los materiales conglomerantes alternativos	5
1.2. Materiales Activados Alcalinamente (EAA)	5
1.2.1. Descripción del proceso de activación alcalina	7
1.2.2. Productos de hidratación de las EAA's	9
1.2.3. Generalidades de las EAA's.	15
1.3. Escoria de alto horno.	16
1.3.1. Composición.	16
1.3.2. Estructura	19
1.3.3. Factores que influyen sobre la activación alcalina de las escorias de alto horno	20
1.4. Breve reseña de la norma NMX-C414-ONNCCE-2004	23
2. Objetivos	24
2.1. Objetivo general:	24
2.2. Objetivos específicos:	24
3. Desarrollo experimental	25
3.1. Reactivos	25
3.2. Técnicas de caracterización	25
3.2.1. Espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX)	25
3.2.2. Difracción de rayos X de polvos (DRX)	25
3.2.3. Espectroscopía infrarrojo con transformada de Fourier (IR-TF)	25
3.2.4. Pruebas de resistencia mecánica a la compresión (RMC)	25
3.3. Preparación de los activadores alcalinos	26
3.4. Caracterización de la escoria de alto horno	26
3.5. Síntesis (activación alcalina)	26
3.6. Condiciones experimentales.	27

3.6.1.	Pruebas preliminares	27
3.6.2.	Pruebas finales	29
4.	Resultados	31
4.1.	Caracterización de la escoria de alto horno.	31
4.1.1.	Composición:	31
4.1.2.	Difracción de rayos X:.....	34
4.2.	Pruebas Preliminares de Activación Alcalina.....	36
4.2.1.	Activación de la escoria de alto horno utilizando NaOH.	36
4.2.2.	Activación alcalina de escoria de alto horno con silicato de sodio/NaOH 38	
4.2.3.	Análisis de las muestras seleccionadas en las pruebas preliminares..	40
4.3.	Pruebas definitivas.	46
4.3.1.	Análisis de las muestras.	46
4.3.2.	Resistencia mecánica a la compresión (RMC)	56
5.	Discusión.....	60
6.	Conclusiones.....	65
	Bibliografía.....	67
	Apéndices y Anexos.....	77
	Apéndice I: Arcilla aniónica tipo hidrotalcita.....	78
	Apéndice II: Enfriamiento de las escorias de alto horno.	81
	Apéndice III: Estructura de las fases vítreas.	82
	Anexo I. Espectros Infrarrojo a 7, 14 y 90 días.....	83
	Anexo II. Difractogramas a 7, 14 y 90 días.	87

Lista de abreviaturas. Abreviaturas generales:

Abreviatura	Concepto
%(m)	Porcentaje en masa
(N,C)-A-S-H	Silicoaluminato de sodio (geopolímero) sustituido con calcio
C-A-S-H	Silicoaluminato de calcio hidratado
CPO	Cemento Portland ordinario
C-S-H	Silicato de calcio hidratado
DRX	Difracción de rayos X
EAA	Escoria activada alcalinamente
EAH	Escoria de alto horno
FRX	Fluorescencia de rayos X
GP	Geopolímero
ib	Índice de basicidad
IR-TF	Infrarrojo con transformada de Fourier
MPa	Megapascal
Ms	Módulo
RMC	Resistencia mecánica a la compresión
Ton	Tonelada

Lista de abreviaturas. Química del cemento:

En química del cemento, las fases se representan, como sumas de óxidos, por ejemplo, la alita, con fórmula Ca_3SiO_5 , se simboliza como $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. La longitud de estas fórmulas se reduce utilizando la primera letra de cada óxido en mayúscula. En este caso, la abreviatura para la fase alita sería: C_3S . Algunas de las abreviaturas comunes se presentan en la tabla siguiente:

Óxido	Abreviatura en química del cemento
Al_2O_3	A
CaO	C
CO_2	$\hat{\text{C}}$
Fe_2O_3	F
H_2O	H
K_2O	K
MgO	M
Na_2O	N
P_2O_5	P
SiO_2	S
SO_3	$\hat{\text{S}}$
TiO_2	T

Introducción

Los materiales activados alcalinamente se obtienen por reacción de una fuente de aluminosilicatos, que en ocasiones contienen calcio, por medio de una solución *activadora*, cuya función es acelerar la reacción de hidratación. Estos materiales tienen resistencia mecánica similar o superior a la del cemento Portland ordinario (CPO), el cual es un conglomerante¹ hidráulico empleado en la industria de la construcción [1–4].

La industria de la construcción, dedicada a la edificación de obras de ingeniería civil, emplea en parte insumos de la industria manufacturera del cemento, la que tiene un impacto ambiental grande a nivel mundial. En el proceso de producción de una tonelada de cemento Portland, lo que involucra la calcinación de carbonatos y la quema de carbón, se emite aproximadamente una tonelada de CO₂. La producción mundial de cemento equivaldría aproximadamente a un 8% de las emisiones de CO₂ en el mundo [5–7]. En 2013 la producción de cemento en México ascendió a casi 40 millones de toneladas [8].

Los materiales álcali activados representan una alternativa al cemento Portland por sus propiedades mecánicas y porque son amigables con el medio ambiente, debido a que se sintetizan a partir de aluminosilicatos de origen mineral, como son los silicatos amorfos de origen volcánico (mezclados con alguna fuente de aluminato reactivo), o los residuos de la industria minera, petrolera, metalúrgica y cerámica. Son materiales que no requieren de tratamientos a temperaturas excesivas, ni involucran emisiones de CO₂ altas durante su producción [3,9–11].

El uso de las escorias de alto horno como materiales conglomerantes alternos al CPO, representa ventajas ecológicas para la industria de la construcción, al reducir el impacto ambiental de los cementos, y al mismo tiempo reutilizar material de desecho de la industria acerera y darle un valor agregado.

¹ Conglomerante: material que al reaccionar con agua o un activador, se endurece y adquiere resistencia mecánica.

El objetivo general de este trabajo, es estudiar la viabilidad del empleo de escoria de alto horno, proveniente de la industria acerera, como materia prima para la producción de cementos álcali-activados, por medio de la determinación de las condiciones de la activación alcalina.

La meta es sintetizar un producto con resistencia mecánica a la compresión igual o superior a la especificada para el cemento Portland ordinario (30 MPa a 28 días) en la norma NMX-C414-ONNCCE-2004 [12].

1. Marco teórico

1.1. Cemento Portland

El cemento Portland ordinario (CPO) es un material empleado para la preparación de morteros y concretos. Es el conglomerante más utilizado a nivel mundial en la industria de la construcción [4]. Las materias primas que se emplean para su producción son minerales de carbonato de calcio, como pizarra, y roca caliza que se mezclan con arcillas y óxidos de hierro. Estos precursores se trituran y muelen finamente, y se les da un tratamiento térmico a una temperatura de alrededor de 1450°C en un horno rotatorio, para obtener el clinker [4,13]. El clinker es reactivo y fragua² rápidamente al hidratarse. Para controlar estas propiedades el clinker se mezcla con yeso y se muele finamente, dando como producto final el CPO [4,14].

1.1.1. Composición del CPO

El clinker está compuesto por cuatro fases reactivas, las que se describen por su nombres, abreviación química y contenido en porciento en peso en el CPO [4,14], a continuación:

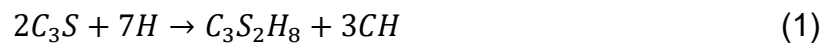
- El silicato tricálcico, o fase alita (C_3S): es el componente mayor, se encuentra en una proporción de 50-70%.
- El silicato dicálcico, o fase belita (C_2S): se encuentra en una proporción de 15-30%.
- El aluminato tricálcico (C_3A): está en una proporción de 5-10%.
- La aluminoferrita tetracálcica (C_4AF): está en una proporción de 5.15%.

² El fraguado es el proceso de endurecimiento y desarrollo de la fuerza mecánica de un material conglomerante o cementante

1.1.2. Productos de hidratación del CPO

En el CPO, las propiedades cohesivas y mecánicas se desarrollan a través del proceso de hidratación. Este proceso consiste en una serie de reacciones, en las que las fases presentes en el cemento se hacen reaccionar con agua, para generar fases nuevas, denominadas “productos de hidratación” [14]:

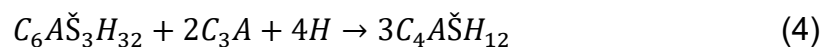
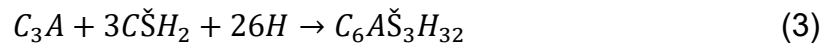
- Los productos de la hidratación de los silicatos dicálcico y tricálcico, son el gel de silicato de calcio hidratado, o C-S-H, y la fase portlandita, o CH, y se obtienen a través de las reacciones siguientes:



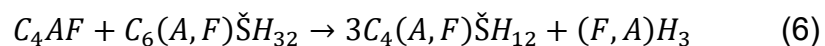
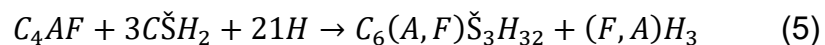
En el caso del C-S-H, la relación entre CaO y SiO₂ no se encuentra definida, por lo que su fórmula se escribe con guiones, que representan que el compuesto no tiene una relación CaO/SiO₂ definida. El gel C-S-H es amorfo, aunque, se le asocian señales de algunas fases cristalinas, como la tobermorita y la jennita.

La portlandita reacciona con el CO₂ ambiental para formar carbonatos en la superficie del cemento o en el concreto endurecido.

- Las fases de la ettringita, 3C₄AŠ₃H₃₂, y la del sulfoaluminato tetracálcico hidratado, C₄AH₁₃, son los productos de la hidratación de la fase del aluminato tricálcico, en presencia del yeso. Se forman mediante las reacciones siguientes:



- Las fases de tetrasulfoaluminoferrato (AFt) y monosulfoaluminoferrato (AFm) provienen de la hidratación de la fase C₄AF en presencia del yeso. Se forman mediante las reacciones siguientes:



1.1.3. La importancia de los materiales conglomerantes alternativos

La industria manufacturera de cemento produce alrededor del 8 por ciento en masa [% (m)] de las emisiones de CO₂ a nivel mundial. Entre las alternativas propuestas, para la reducción de emisiones y el gasto energético de la industria de los materiales conglomerantes, está el uso de materiales álcali activados [11,15–17]. Éstos, tienen la ventaja de que sus precursores no requieren un proceso de producción, con un gasto energético alto. La mayoría de estos precursores son residuos de las industrias minera, metalúrgica y cerámica, por mencionar algunas, y tienen propiedades mecánicas y químicas similares o superiores a las del CPO [1,9,10,15–17].

1.2. Materiales Activados Alcalinamente (EAA)

En los años cuarenta, se empezó la investigación del efecto de las sustancias alcalinas en escorias de alto horno. En donde se obtuvo un producto similar al CPO, con ventajas frente a éste último, como son un calor de hidratación menor, junto con una penetración de fluidos reducidos al interior del producto endurecido en comparación con el CPO [18]. En 1950, Glukhovsky, estableció las bases teóricas para los productos de hidratación, de la activación alcalina, los que describió como cadenas de silicatos amorfos, con estructura tridimensional similar a la de las zeolitas [19,20].

Los materiales álcali activados, se han clasificado de acuerdo a la composición química de los precursores [2,16,21]:

- En el tipo alcalino ($R_2O-Me_2O_3-SiO_2-H_2O$) se han agrupado los geopolímeros y los materiales puzolánicos. En donde R^+ es un metal alcalino (Na^+ , K^+) y Me^{3+} es un metal trivalente (Al^{3+}). Sus productos de hidratación son cadenas poliméricas, formadas por tetraedros de silicio y aluminio, unidos por oxígenos en una red tridimensional; la carga desbalanceada del aluminio es neutralizada por un catión alcalino. Estos geles amorfos denominados N,K-(C)-A-S-H, presentan una estructura similar a las de la zeolita. Las

estructuras de las zeolitas son andamiajes tridimensionales formadas por unidades tetraédricas de SiO_4 y AlO_4 [10,22].

- En los alcalino-alcalinotérreos ($\text{R}_2\text{O-MO-Me}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$) se encuentran las escorias activadas alcalinamente o geopolímeros basados en Ca^{2+} ; los cementos mezclados de CPO-escoria, y el CPO-metacaolín. En donde R^+ es un metal alcalino (Na^+ , K^+), M^{2+} es un metal alcalinotérreo (Ca^{2+}) y Me^{3+} es un metal trivalente (Al^{3+}). Sus productos de hidratación son denominan geles C,N-(A)-S-H o C-(A)-S-H, presentan cadenas de silicato de calcio hidratado, de entre 11 y 14 miembros, con estructuras basadas en láminas de CaO , con el Ca^{2+} en coordinación octaédrica conectadas con cadenas de SiO_2 , con la Si^{4+} en coordinación tetraédrica. Algunas unidades de tetraédricas con Si^{4+} son sustituidas por Al^{3+} con y un catión alcalino R^+ [22–25].

Otra clasificación consiste en el tipo de precursores que se emplean para la producción del cemento activado alcalinamente [16]:

- Los cementos de escoria, los que se preparan a partir de escorias de alto horno, fosforosa, o acero.
- Los cementos puzolánicos, los que se activan por medio de precursores ricos en aluminosilicatos, libres de calcio, como son las cenizas volantes, la puzolana, y el metacaolín.
- Los cementos de óxido cálcico-puzolánicos, los que se obtienen con óxido cálcico.
- En los cementos mezclados de aluminato de calcio activados con álcali, los cuales se obtienen a partir de materiales ricos en sílice mezclados con cemento de aluminato de calcio (CAC) como fuente de aluminato reactivo.
- Los cementos mezclados Portland, denominados cementos híbridos, cuyos precursores son escorias, o aluminosilicatos libres de calcio; que se hacen reaccionar con CPO como fuente del activador.

Otra clasificación, tiene como criterios el contenido de calcio, y los productos de hidratación [26]:

- Los conglomerantes con contenido de calcio alto, que presentan una relación $Ca/(Si+Al)$ cercana a uno, e incluyen a las escorias activadas alcalinamente. El producto de hidratación principal es el gel C-(A)-S-H.
- Los conglomerantes con bajo contenido de calcio. Los casos comunes son las cenizas volantes álcali activadas y los geopolímeros obtenidos a partir de arcillas calcinadas. Su producto de hidratación es un gel del tipo N,K(C)-A-S-H. [9,27–31]

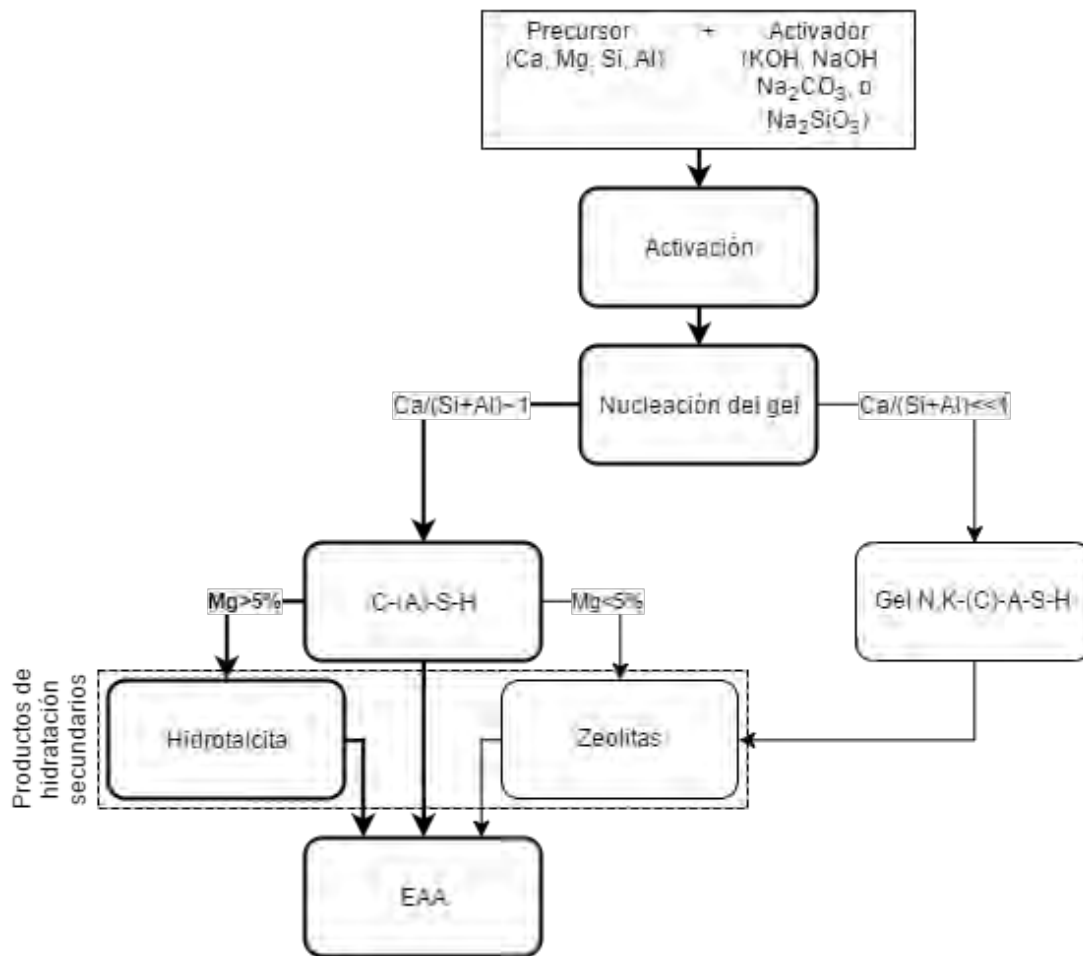
En estos sistemas, a los cementos de escoria que se activan con álcali se les clasifica dentro del tipo alcalino-alcalinotérreo, y como conglomerantes activados alcalinamente con alto contenido de calcio.

1.2.1. Descripción del proceso de activación alcalina

La activación alcalina es un proceso en el que una fuente de aluminosilicatos se hace reaccionar con una disolución concentrada de un catión alcalino. Se ha realizado con disoluciones concentradas de NaOH, KOH, Na_2CO_3 y mezclas de $Na_2SiO_3/NaOH$.

El proceso de activación se resume en las etapas ilustradas en el esquema 1 [26]. Al inicio, los aluminosilicatos del precursor sólido se disuelven con el álcali; el precursor interactúa con los silicatos del activador, en caso de que éste sea una mezcla de Na_2SiO_3 y NaOH. Tras la reacción inicial, procede la nucleación del gel, cuando el precursor sólido tiene una relación $Ca/(Si+Al)$ cercana o superior a uno, la estructura será de tipo C-(A)-S-H; si la relación es menor a uno será de tipo N,K-(C)-A-S-H. El gel, que es el producto de hidratación primario, es el que proporciona las características de endurecimiento y fuerza compresiva al material [26]. Posteriormente, los productos de hidratación secundarios se forman de acuerdo con el producto de hidratación primario, y con el contenido de magnesio del material. Si el producto de hidratación primario es del tipo C-(A)-S-H y el material tiene un

contenido de magnesio superior al 5%(m), los productos secundarios formados son de tipo hidrotalcita; cuando el contenido de magnesio es inferior a 5%(m), los productos secundarios son de tipo zeolita. Si el producto principal es de tipo N,K-(C)-A-S-H, los productos secundarios son de tipo zeolita. Al final el producto es secado y la reacción continúa por un mecanismo de estado sólido, de acuerdo a lo propuesto por Burciaga y Escalante, los que identificaron fases de hidratación alrededor de los gránulos de escoria sin reaccionar después de 720 días de la activación [32]. Lo cual continúa en investigación.



Esquema 1. Proceso de activación alcalina. Adaptado de [26].

1.2.2. Productos de hidratación de las EAA's

Los primeros estudios, sobre los productos de hidratación de una EAA, propusieron como componente al gel de tipo C-S-H, similar al encontrado en el CPO acompañado por subproductos cristalinos, como son los hidróxidos de capa doble (arcillas aniónicas tipo hidrotalcita, **Apéndice I**) [33].

Los productos de hidratación son:

- El gel C-S-H.

Tiene una proporción baja de calcio, especialmente, en escorias activadas con NaOH [33–36]. De acuerdo a las primeras propuestas estructurales [37–40], las unidades de gel C-S-H, para los productos de hidratación de CPO se plantearon, con una estructura conformada por láminas de Ca-O octaédrico, en medio de cadenas de tetraedros de Si-O, y un arreglo espacial periódico de tres eslabones, llamado *dreierketten* (por su nombre en alemán). La peculiaridad de este arreglo es que la orientación espacial de los tetraedros de SiO₄ se repite cada tres unidades, de ahí la denominación de “tres eslabones”. La lámina de Ca-O comparte uno o dos de los átomos de oxígeno, pertenecientes a dos de cada tres subunidades de sílice en la cadena, o tetraedros “emparejados” o “en pares”, siendo la tercera subunidad de la cadena de sílice un “tetraedro puente” (**Figura 1**).

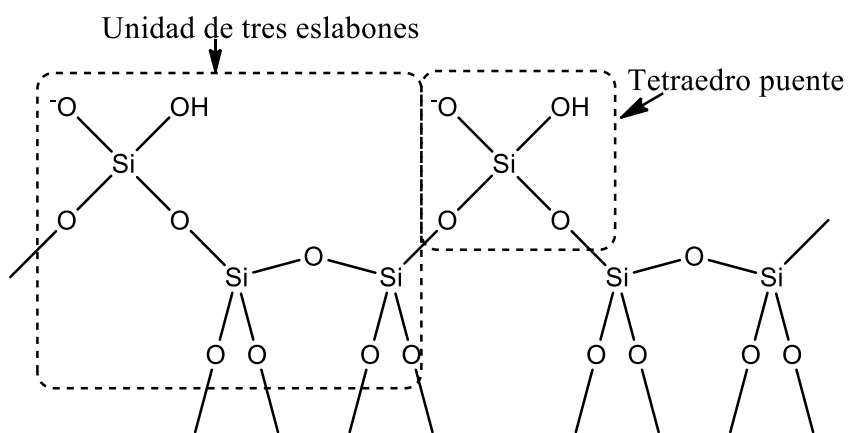


Figura 1. Ilustración de las unidades de tres eslabones y los tetraedros puente presentes en el modelo de Taylor [40].

En 1993, Richardson y Groves establecieron el “modelo sustituido”, el cual toma en cuenta la sustitución de los cationes de silicio en los tetraedros puente, por los cationes trivalentes, específicamente Al^{3+} [41,42]. Este modelo fue diseñado para el gel de C-S-H, formado tras la hidratación del CPO en pastas envejecidas. En 1994, el modelo fue adaptado para el estudio de los productos de la activación alcalina de escorias de alto horno. Se encontró que la estructura del producto de hidratación principal de las EAA's, es análoga a la del gel C-S-H presente en el CPO, y en mezclas de CPO-escoria, con algunas diferencias, como son una cristalinidad mayor, y la sustitución de Al^{3+} por Si^{4+} sólo en los tetraedros puente, como en la **Figura 2** [43].

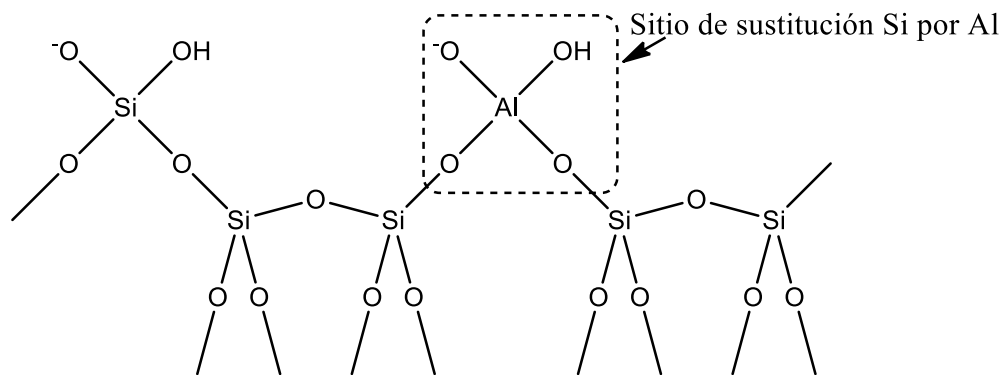


Figura 2. Ilustración de la sustitución de Al^{3+} por Si^{4+} en un tetraedro puente.

En 2006, Lecomte y colaboradores concluyeron, que las unidades del gel C-S-H presentes en las EAA's, tenían una relación CaO/SiO_2 inferior que las encontradas en el CPO, y un grado de polimerización mayor al reducir el contenido de Ca^{2+} interlamina, y aumentar el contenido de Al^{3+} tetraédrico sustituyendo los cationes de silicio [44]. En estas condiciones, el gel C-S-H pasaría a denominarse gel C-A-S-H [21].

En 2011, Puertas y colaboradores desarrollaron un modelo computacional para los geles C-A-S-H. Encontraron diferencias sustanciales entre los geles C-S-H en el CPO y los geles C-A-S-H en las EAA's. Algunas de estas, fueron la longitud de las cadenas, que en el CPO van de tres a cinco miembros,

mientras que en EAA's variaban de acuerdo al activador, desde nueve hasta catorce miembros. Hallaron evidencias de los sitios de entrecruzamiento entre las cadenas. El modelo de Puertas tomó en consideración la dispersión de la longitud de las cadenas de C-A-S-H, para establecer el grado de empaquetamiento del material. Los materiales con menor dispersión en el tamaño promedio de las cadenas, tienden a alcanzar grados de empaquetamiento de densidad alta. La conclusión de este trabajo fue, que las propiedades mecánicas se relacionan con el grado de empaquetamiento de las cadenas del gel C-S-H y C-A-S-H, y que este grado de empaquetamiento depende de la longitud, y de la dispersión de la misma, en las cadenas de C-A-S-H. En su estudio encontraron que el gel C-S-H en el CPO alcanza grados de empaque ultra altos, con cadenas cortas, de entre cuatro y 9 miembros; mientras que en las EAA's se alcanzaban grados de empaquetamiento altos, las cadenas eran más largas, y tenían menor dispersión en su longitud media³, de entre once y catorce miembros [23].

En 2015, Myers, explicó la estructura de los productos de hidratación de las EAA's, por medio del modelo de la tobermorita sustituida reticulada (CSTM por sus siglas en inglés: Cross-linked Substituted Tobermorite Model). El CSTM señala, con base en el modelo de Richardson y Groves [41], que la estructura del C-A-S-H tiene como unidad de construcción a la, de la tobermorita (**Figuras 3 y 4**). El modelo de Puertas, está de acuerdo con el de Myers, quienes señalan que existen sitios de entrecruzamiento en los tetraedros puente de las cadenas de sílice del C-A-S-H (**Figura 4**), en donde no se permite la existencia de enlaces Al-O-Al en las estructuras de tipo aluminosilicato, con base en la regla de Loewenstein, [25].

³ En terminología de polímeros, la longitud media de las cadenas se conoce como grado de polimerización, y la dispersión en la longitud media de las cadenas se conoce como polidispersidad.

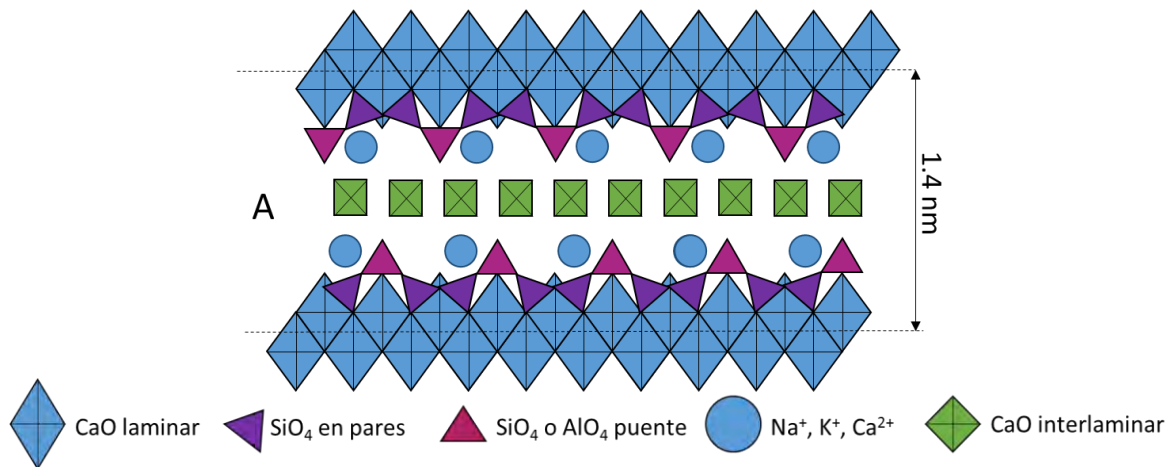


Figura 3. Estructura de la tobermorita no entrecruzada (adaptado de [25]).

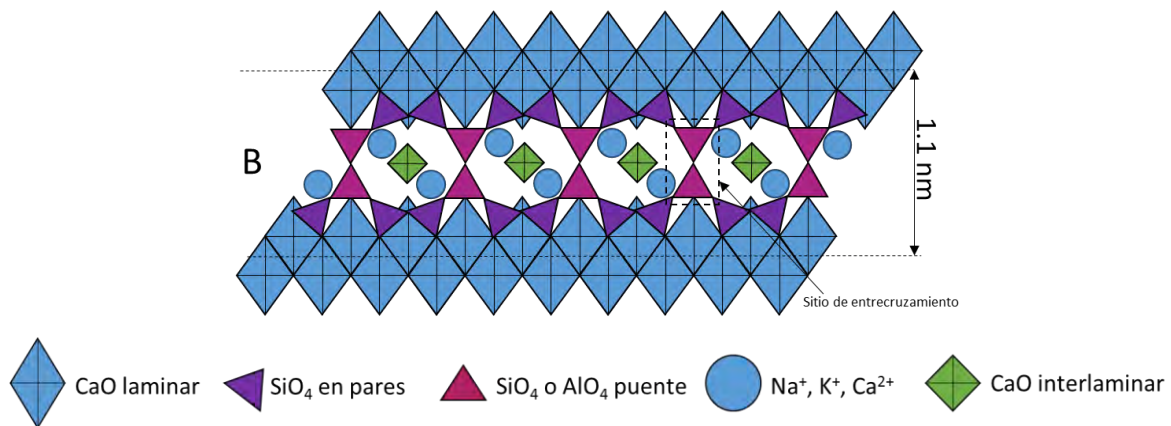


Figura 4. Estructura de la tobermorita entrecruzada (adaptado de [25]).

- Carbonatos

Los carbonatos son fases que se encuentran presentes en las EAA's, debido a su reactividad con el dióxido de carbono presente en la atmósfera [45].

El carbonato, común, encontrado en las EAA's es el de calcio, el que se forma cuando el calcio del C-(A)-S-H reacciona con el CO₂ ambiental [46].

La carbonatación del C-A-S-H tiene efectos distintos en función del activador.

En las EAA's con NaOH, la carbonatación provoca que el gel se comprima, disminuyendo la porosidad y dando propiedades mecánicas mejoradas. En las EAA's con Na₂SiO₃/NaOH, la carbonatación deja espacios en el gel, la

estructura del conglomerado se vuelve porosa y disminuye sus propiedades mecánicas [45].

La carbonatación es una característica no deseable en un conglomerante, especialmente, cuando es utilizado en conjunto con refuerzos de acero. Esto se debe a que la basicidad de la EAA disminuye al carbonatarse, lo que provoca la corrosión del acero[47].

- La hidrotalcita.

La hidrotalcita es una arcilla aniónica, compuesta por láminas con estructura del tipo brucita ($Mg(OH)_2$), como ilustra la **Figura 5**.

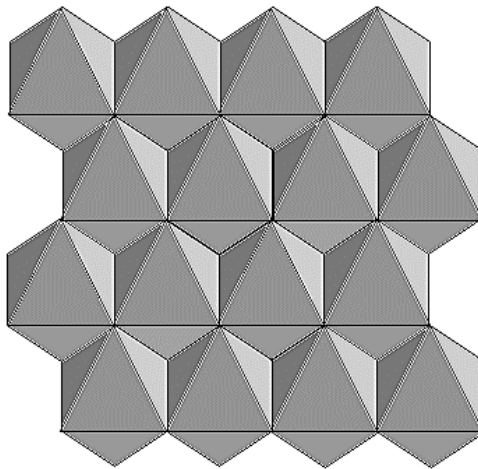
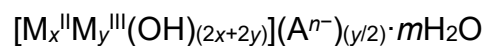


Figura 5. Lámina con estructura de tipo brucita. En los vértices se encuentran los átomos de oxígeno, y en el centro de los poliedros los átomos de Mg.

En las láminas tipo brucita, algunos de los cationes divalentes, M^{II} , son sustituidos por cationes trivalentes, M^{III} , los que generan una deficiencia de carga negativa que se compensa con aniones A^{n-} . Los aniones que compensan la deficiencia de carga, junto con las moléculas de agua, ocupan el espacio interlaminar de estas arcillas, como ilustra la **Figura 6**. La fórmula general de una arcilla aniónica se define a continuación:



Donde M^{II} es un metal divalente como Mg^{2+} o Ca^{2+} y M^{III} es un metal trivalente como Al^{3+} , en tanto que A^{n-} es el anión, con valencia $n-$ que ocupa el espacio

interlaminar, m es el número de hidratación y los factores estequiométricos x e y cumplen con, $2 \leq x/y \leq 4$.

En el caso de la hidrotalcita, $M^{II} = Mg^{2+}, Ca^{2+}$; $M^{III} = Al^{3+}$; y $A^{n-} = OH^{-}, CO_3^{2-}$, con la fórmula general:

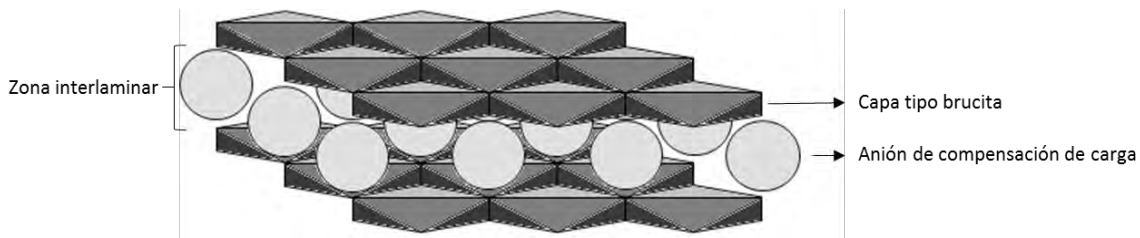
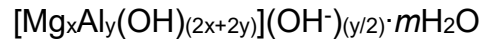


Figura 6. Estructura de tipo hidrotalcita.

- Fases libres de calcio

Myers observó, a parte del C-(A)-S-H, una fase adicional libre de calcio, la que incorpora silicio y aluminio en forma de un gel diferente al C-(A)-S-H, que se denomina N-A-S-H [48], éste se encuentra entrecruzado en tres dimensiones, a diferencia del gel C-(A)-S-H, y cuenta con una estructura reticular tridimensional de tipo zeolita, como ilustra la **Figura 7** [10].

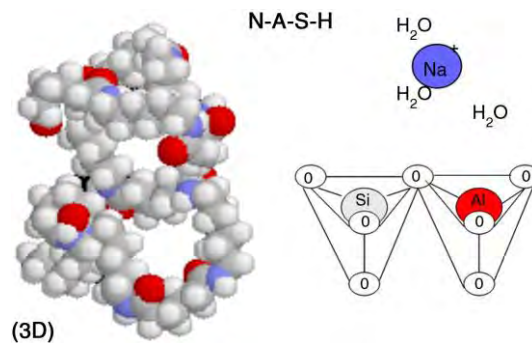


Figura 7. Ilustración de la estructura tridimensional del gel N-A-S-H [49].

La presencia del gel N-A-S-H se ha confirmado mediante estudios de resonancia magnética nuclear de ángulo mágico de silicio (^{29}Si MAS-NMR, por sus siglas en inglés), en donde en las EAA's, el entorno de los cationes Si^{4+} se denomina $Q^4(nAl)$, debido a la coordinación de tipo tetraédrico, en donde cuatro cationes (cuatro Si^{4+} o tres Si^{4+} y un Al^{3+}) se unen por los

oxígenos de los vértices, característico de las redes de los aluminosilicato, similares a los del gel N-A-S-H, a diferencia de los entornos $Q^1(nAl)$, $Q^2(nAl)$ y $Q^3(nAl)$, con cadenas de tetraedros terminales, sencillas o entrecruzadas, similares a los del C-(A)-S-H [48].

La coexistencia de los geles N-A-S-H y C-(A)-S-H, en función del pH, se han estudiado por método de precipitación y redisolución (síntesis simultánea), y el, de mezclado directo de los geles presintetizados. En los que se encontró que, a pH superior a doce, el gel C-(A)-S-H predomina sobre el gel N-A-S-H, e incluso lo degrada para formar C-(A)-S-H, hasta alcanzar la relación máxima de Al_2O_3/SiO_2 en el C-(A)-S-H definida en 0.19 [50], en función de la composición de la mezcla de los geles. Cuando el pH es menor a 12, el gel N-A-S-H es estable en presencia de calcio, se comporta como una zeolita, exhibe intercambio de cationes, y permite la formación de geles sustituidos N-(C)-A-S-H [22,25].

1.2.3. Generalidades de las EAA's.

La adición de escorias, como agente cementante de reemplazo al CPO, se ha estudiado desde los años 40, para formar el llamado “cemento Portland de escoria” [15,18]. El CPO con propiedades mejoradas se ha obtenido, con la sustitución de escoria con respecto al cemento en el intervalo de 10 a 50%(m); en donde la resistencia mecánica a la compresión a edades tempranas se favoreció. Debido al aumento de la basicidad del CPO, ya que se forma CaOH, el cual incrementa la basicidad del sistema y funge como activador de la escoria [15,51]. En contraste, cuando la cantidad de escoria supera a la cantidad de CaOH disponible en el sistema, la activación no se completa [2,21].

Algunas escorias poseen propiedades cementantes intrínsecas, por lo que se hidratan de forma limitada con agua; no hay una disolución completa de los componentes. Lo que impide la disolución del resto de los componentes, es la producción de una capa rica en sílice y alúmina que cubre a las partículas de la escoria [2,52]. La escoria requiere, para su hidratación, del rompimiento constante

de los enlaces Si-O y Al-O, y permitir la formación de la fase hidratada en una proporción alta, lo que justifica la necesidad de activarla alcalinamente [53,54].

Las propiedades químicas y mecánicas de las EAA's, tras el fraguado, son similares o superiores a las del CPO. Las EAA's tienen aplicaciones en construcción, aislamiento térmico, y materiales cerámicos; e involucran un índice bajo de emisiones de gases de efecto invernadero. Estas características han despertado el interés de la comunidad científica hacia el estudio de estos sistemas [1,2,11,15,16].

1.3. Escoria de alto horno.

La escoria de alto horno es la materia prima estudiada en este trabajo. Por lo que, se describirán sus características, como antecedente a su activación alcalina.

Las escorias son los residuos no metálicos obtenidos durante la producción y refinamiento de metales y aceros [55]. Sus propiedades hidráulicas se han estudiado, para determinar su uso potencial como material cementante suplementario (MCS), al mezclarlas con CPO [15].

La escoria de alto horno (EAH), especialmente la granulada (Ver enfriamiento de la EAH, Apéndice II), es un precursor para la activación alcalina, rico en calcio [15,56]. Proviene de la industria del acero, junto con la escoria del horno de oxígeno básico (HOB) y la, del horno de arco eléctrico (HAE). Los componentes, principales, de las EAH son los fundentes, y las impurezas fundidas del hierro o del acero, conformados por sílice, alúmina, y óxidos de calcio y de magnesio [57,58].

1.3.1. Composición.

La composición química de las escorias de alto horno, varía entre los intervalos ilustrados en la **Tabla 1** [32,59].

Tabla 1. Composición de la escoria de alto horno de hierro.

Componente	Intervalo (% en masa)
SiO ₂	27-40
Al ₂ O ₃	5-33
CaO	30-50
MgO	1-21
Fe ₂ O ₃	< 1
S	< 3
Cr ₂ O ₃	0.003-0.007
Cl	0.19-0.26
TiO ₂	< 3
F	0.09-0.23
MnO ₂	< 2
P ₂ O ₅	0.02-0.09
Na ₂ O + K ₂ O	1-3

La composición de las EAH's de acuerdo a la Tabla 1, con relación a SiO₂, Al₂O₃ y CaO, y bajo porcentaje del resto de los óxidos, permite identificarlas en el diagrama ternario del sistema SiO₂-Al₂O₃-CaO, junto con otros cementantes, incluidos, el CPO, al metacaolín, las puzolanas y las cenizas volantes, **Figura 8** [2,60]

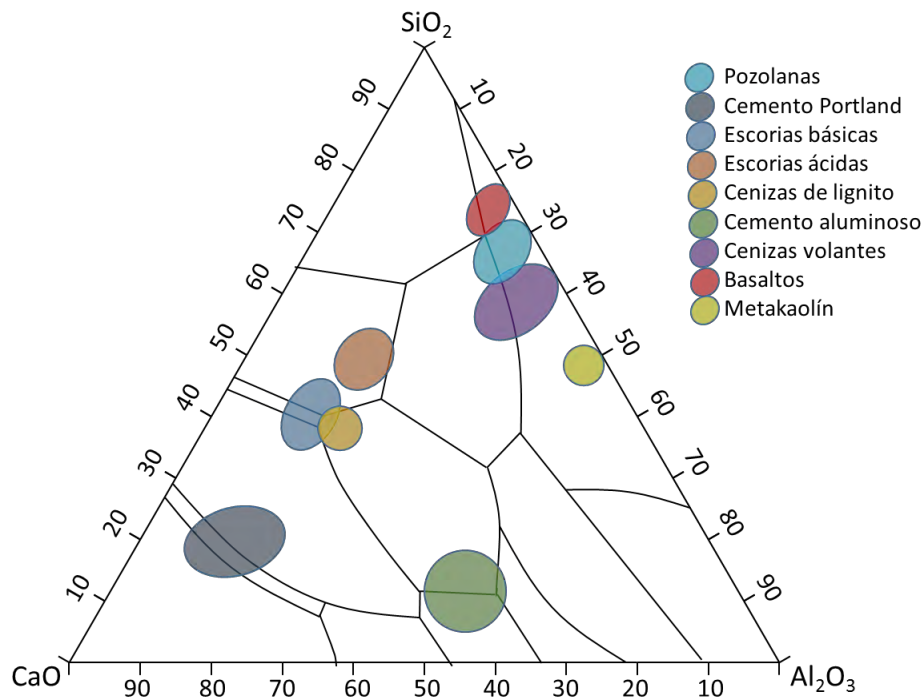


Figura 8. Diagrama de fases ternario del sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, adaptado de [59]

Las escorias se clasifican de acuerdo a su índice de basicidad. Una escoria se considera básica cuando el índice de basicidad, es superior a uno [2,21]. La escoria, para ser activada alcalinamente, se recomienda que sea básica, aunque las escorias ácidas también son susceptibles a ser activadas [2,21].

El índice de basicidad se define como [2]:

$$K_b = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3} \quad (7)$$

Donde el contenido de cada sustancia se encuentra en unidades de cantidad de materia (mol).

En las escorias de alto horno la cantidad de Fe_2O_3 , K_2O y Na_2O se considera mínima, por lo que la ecuación se redefine como:

$$K_b = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3} \quad (8)$$

1.3.2. Estructura

La estructura de la EAH consiste en una fracción vítrea (Ver **Apéndice III**: estructura de las fases vítreas) y una fracción cristalina.

En la fracción cristalina de la EAH, las fases principales identificadas son las de la serie de la melilita, la que es una solución sólida del grupo de los sorosilicatos, con la fórmula general $Ca_2Al_{2(1-x)}Mg_xSi_{(2-x)}O_7$, en la que las fases gehlenita ($Ca_2Al(Al/Si)O_7$) y akermanita ($Ca_2MgSi_2O_7$) son los extremos, rico uno en aluminio y el otro en magnesio [60]. Y, su identificación es complicada, debido a que se encuentran en proporción baja respecto a la fracción vítrea de la escoria. La estructura cristalina de la melilita es un arreglo en capas en las que los átomos de magnesio, silicio y/o aluminio se encuentran en coordinación tetraédrica compartiendo los vértices, como se ilustra en la **Figura 9**.

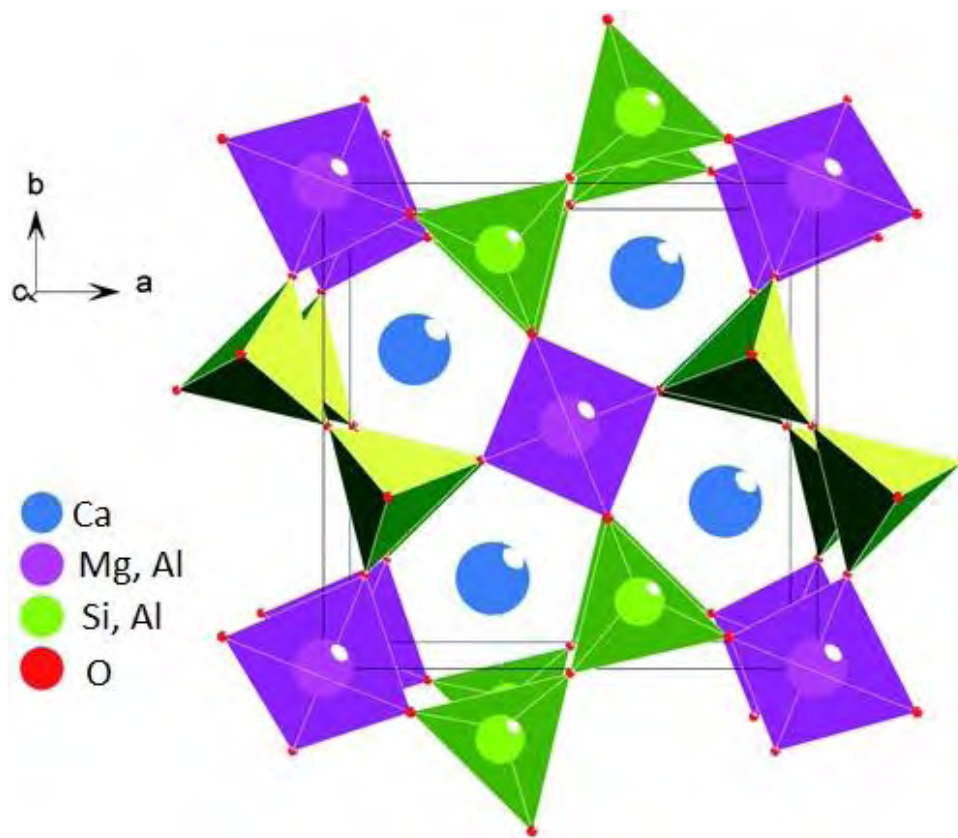


Figura 9. Representación de la estructura cristalina de la melilita a través del eje *c*, adaptado de [61]

Las dos fracciones, la vítrea y la cristalina, se aprecian por análisis de DRX. La fracción vítrea se aprecia como un halo alrededor de $25-35^\circ$ de 2θ , en tanto que en la fracción cristalina, para la akermanita sobresalen sus distancias interplanares alrededor de 2.86, 3.08 y 1.76 Å y para la gehlenita en 2.84, 1.76 y 3.71 Å. También se aprecian señales de la fase calcita, alrededor de 3.04, 1.91 y 1.85 Å.

En la fracción vítrea de la escoria, se observa por espectroscopía IR una banda ancha relacionada al estiramiento asimétrico del enlace Si-O, recorrida a un número de onda bajo ($<1000 \text{ cm}^{-1}$). Este desplazamiento se asocia con la formación de enlaces iónicos entre cationes modificadores de red y la consiguiente reducción en la cantidad de oxígenos puente en la fase vítrea de la escoria. [62].

1.3.3. Factores que influyen sobre la activación alcalina de las escorias de alto horno

A partir de los años 1990, con el fin de obtener EAA's, con resistencias mecánicas y químicas similares o superiores a las del CPO, se realizaron estudios para la comprensión de sus propiedades cementantes mediante, la modificación de la solución activadora (tipo, concentración, contenido); la relación activador-escoria; el régimen de precurado y curado; la química de las EAH como precursor, y el proceso de carbonatación. A continuación, se explica la influencia de estos factores en la activación alcalina de las escorias, y se resumen los valores recomendados de estas variables para la activación de las escorias, mencionados en trabajos previos. Las EAH's, dependiendo de su procedencia, responde de forma distinta a la activación, por lo que se deben determinar las condiciones de reacción específicas para cada una [63].

a) Solución activadora:

Las características de la solución alcalina influyen de manera fundamental en la activación de las EAH's [64,65].

Estas características son:

- *El tipo de activador*

Se ha observado que la activación de EAH con Na_2SiO_3 , provee de resistencia mecánica a la compresión elevada, en comparación con otros tipos de activadores [64–66], como lo son carbonatos o hidróxidos. Esto es debido a la disponibilidad adicional de silicato, el que induce la formación de geles C-A-S-H de cadena larga, de entre once y catorce miembros; hecho que se ha relacionado con el aumento en la resistencia [23,25].

- *La concentración*

La relación de Na_2O con respecto a la escoria, $\text{Na}_2\text{O}/\text{EAH}$, contribuye al aumento de la resistencia a la compresión. Escalante y col. y Wang y col., obtuvieron resistencias mecánicas a la compresión de hasta 57.9 MPa con una relación de $\text{Na}_2\text{O}/\text{EAH}$ de 4%(m), y la resistencia aumentó hasta 65.3 MPa con 6%(m), [65,67]. De estos resultados se observó que a mayor concentración de sodio, la resistencia a la compresión aumenta [66,68].

- *El módulo (relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$)*

El módulo $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, M_s , es la relación entre el contenido en masa de la SiO_2 y el Na_2O de la disolución. Se define como:

$$M_s = \frac{\text{SiO}_2(g)}{\text{Na}_2\text{O}(g)} \quad (9)$$

El M_s que proporciona las mejores propiedades mecánicas se ha sugerido que, se encuentra entre 0.6 y 1.5 [65,68,69]. Otros autores han propuesto un M_s con un valor superior a uno [67]. Lo que se ha explicado es que, al aumentar el módulo se incrementa, la tasa de evolución de calor durante el periodo de disolución y precipitación inicial, y el tiempo del periodo de inducción, mientras disminuye la tasa de evolución de calor, durante el periodo de hidratación acelerada de la escoria [69].

- *Relación activador/escoria*

La relación activador/escoria, o líquido/sólido (l/s), es la proporción, del activador, en volumen, con respecto a la cantidad de escoria, en masa. Las

observaciones han mostrado que la disminución de esta relación, mejora las propiedades mecánicas. En donde la fluidez de las muestras está en función de la relación activador/escoria y el aumento de esta relación aumenta la solubilidad inicial de la escoria, e inhibe la formación de los productos de hidratación [70]. Wang y col., recomendaron trabajar en un intervalo entre 0.38 y 0.45 mL/g de l/s [65].

b) La temperatura de precurado:

Los estudios de temperatura de precurado y curado mostraron, que una, superior a la ambiente, 20°C, es benéfica en el desarrollo de las propiedades mecánicas en las EAA's con respecto a edades tempranas, y a edades tardías se observó una reducción en el encogimiento de las muestras. Una temperatura de precurado alta permite el desarrollo de productos, con propiedades mecánicas aceptables, incluso con concentraciones de sodio reducidas (desde 2%(m) de Na₂O respecto a escoria en masa) [63,64,71].

c) Carbonatación:

Palacios y Puertas en 2006 estudiaron los efectos de la carbonatación en EAA's. En donde el proceso de carbonatación evoluciona con el calcio presente en el gel C-S-H, ya que se forman C-S-H's ricos en sílice, y gel de sílice. Y, da lugar a la formación de compuestos con aluminio tetraédrico a partir del que, sustituye al silicio en el gel C-S-H [46,72]. En algunos estudios se encontró, que las EAA's con una tasa de carbonatación rápida presentan un decremento en la resistencia mecánica a la compresión [73].

d) Influencia de la composición de la escoria

En 2011, Haha y colaboradores concluyeron que, con el aumento en la cantidad de alúmina en la escoria, se incrementó la adición de Al³⁺ en el gel C-A-S-H, disminuyó la cantidad de Mg²⁺, en la fase de tipo hidrotalcita formada en la mezcla; y se redujo la tasa de hidratación [74]. La hidratación en los procesos de solubilización consiste

de las partes anhidras de la escoria en la pasta, y del consumo de agua para la formación de las fases sólidas. Otros estudios afirmaron que una proporción de MgO inferior al 5%(m), aumentó la velocidad de la reacción de la EAA a edades tempranas. Como consecuencia, los productos de hidratación adicionales al gel C-A-S-H, fueron de tipo zeolita en lugar de tipo hidrotalcita. Un contenido de MgO superior a la cantidad citada anteriormente provocó: que los productos de hidratación adicionales al gel C-A-S-H, fueran de tipo hidrotalcita; una reducción en la incorporación de Al^{3+} en el gel C-A-S-H; y una menor carbonatación de la EAA [60,75].

1.4. Breve reseña de la norma NMX-C414-ONNCCE-2004

Contiene la definición técnica del cemento Portland, y aporta las características que éste debe tener para considerarse apto para su uso según su especificación.

Uno de los factores importantes de esta norma es que clasifica al cemento Portland en diferentes tipos de acuerdo a su composición, y en “clases resistentes” con respecto a su resistencia mecánica a la compresión. En la norma de definen 5 “clases resistentes”: 20, 30, 30R, 40 y 40R. Estos valores indican la resistencia mecánica a la compresión (RMC) que el cemento debe alcanzar tras 28 días de curado (En MPa). Adicionalmente, los cementos con especificación 30R y 40R tienen especificados valores de RMC a 3 días.

Los cementos de clase resistente 30 y 30R son los de uso más amplio en construcción. Por esta razón, se toma esta clase resistente como referencia para el desarrollo de RMC de los productos sintetizados en este trabajo. Su aplicación se encuentra en toda clase de construcciones, como casas, drenajes, adoquines, trabes, canales, cimientos, e incluso puentes. Como es el caso del puente Baluarte, ubicado en la sierra madre occidental, y que cubre una distancia de 1124 metros de longitud.

2. Objetivos

2.1. Objetivo general:

Sintetizar una serie de materiales cementantes del tipo de EAA's, que presenten valores de resistencia a la compresión superiores o similares a las del CPO, a menos que su obtención en cuando a costo/beneficio supere a la del CPO.

2.2. Objetivos específicos:

- Estimar el índice de basicidad de la EAH que proporcionará el potencial como precursor para la síntesis alcalina.
- Determinar las condiciones de síntesis, como son la concentración de sodio y silicio del activador, relación de líquido/sólido, l/s, y tiempo y temperatura de precurado y curado, que permitan obtener las características deseadas en la activación de la EAH.

2.3. Hipótesis de trabajo:

A partir de la escoria de alto horno, se producirá un material activado alcalinamente, que tendrá propiedades mecánicas similares o superiores a las del cemento Portland de clase 30 o 30 R.

3. Desarrollo experimental

3.1. Reactivos

- Hidróxido de sodio: NaOH 98% pureza, J.T. Baker
- Meta-silicato de sodio pentahidratado: 99.9% pureza, Sigma-Aldrich
- Silicato de sodio tipo "O", Na₂O=9.2%, SiO₂=29.59%, Ms=3.22, Silicatos y Derivados S. A.
- Agua destilada
- Escoria de alto horno de hierro, proporcionada por la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México.

3.2. Técnicas de caracterización

3.2.1. Espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX)

El análisis elemental por espectrometría de fluorescencia de rayos X se efectuó en un espectrómetro Siemens SRS 3000 con cátodo de Cu y ventana de Au. El análisis de elementos mayores se elaboró en una muestra fundida.

3.2.2. Difracción de rayos X de polvos (DRX)

El análisis de fases cristalinas se realizó por difracción de rayos X de polvos en un difractómetro Bruker D8 con ventana de Ni, y radiación Cu K_{α1} a $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$, con tamaño de paso 0.02° y tiempo de paso 0.06 s en intervalos de $10\text{-}60^\circ$ de 2θ .

3.2.3. Espectroscopía infrarrojo con transformada de Fourier (IR-TF)

El análisis estructural se hizo por espectroscopía infrarrojo en un equipo Spectrum 400 Perkin Elmer con transformada de Fourier (FTIR) y reflectancia total atenuada (ATR) en modo transmisión, en el infrarrojo medio ($4000 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$).

3.2.4. Pruebas de resistencia mecánica a la compresión (RMC)

Las pruebas de RMC se aplicaron en un bastidor de carga modelo HM-2800 Master Loader marca Humboldt con una velocidad de carga de 0.8 mm/min.

3.3. Preparación de los activadores alcalinos

Para la activación alcalina de la escoria se utilizaron disoluciones de hidróxido de sodio con concentraciones en el intervalo 8-12 M, y mezclas de silicato de sodio con hidróxido de sodio, con una concentración en el intervalo de 4-8%(m) de $\text{Na}_2\text{O}/\text{EAH}$, y una relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (Ms o módulo) en el intervalo de 0.75-2.30.

3.4. Caracterización de la escoria de alto horno

La escoria se micronizó en un molino mecánico de mortero marca Fritsch, modelo Pulverisette 2, y se tamizó a un tamaño de partícula inferior a 74 micrómetros.

Se utilizaron 10 gramos de la escoria micronizada para su análisis elemental por fluorescencia de rayos X, y aproximadamente un gramo para los análisis por infrarrojo y difracción de rayos X.

3.5. Síntesis (activación alcalina)

La escoria se micronizó en un molino mecánico de mortero marca Fritsch, modelo Pulverisette 2 y se tamizó a un tamaño de partícula inferior a 44 μm antes de ser activada.

La activación alcalina, se realizó de forma mecánica en un mortero de ágata durante 10 minutos. La pasta se colocó en moldes cilíndricos con dimensiones de 2 cm de altura y 1 cm de diámetro (**Figura 10**) interno para las pruebas finales.

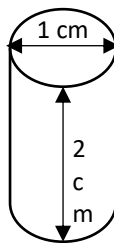


Figura 10. Esquema de la probeta de EAA utilizada para las pruebas de RMC.

La activación alcalina de la escoria de alto horno se realizó a través las etapas siguientes:

1. Las pruebas preliminares para determinar las condiciones experimentales de la activación alcalina, las que se dividieron en dos partes: la activación con el hidróxido de sodio, y la activación con el silicato de sodio. En estas pruebas se buscó el desarrollo de un material trabajable, moldeable, fluido, con una estructura homogénea, y sin fracturas ni grietas.
2. Las pruebas finales para estudiar la influencia de los elementos sodio y silicio en el desarrollo de las propiedades mecánicas de la EAA.
3. Pruebas mecánicas. En esta etapa se buscó comprobar que los productos obtenidos tuvieran una RMC igual o mayor que 30 MPa a 28 días, la que se establece en la norma NMX-C-414-ONNCCE-2004 para cementos, de clase resistente 30 y 30R.
4. Caracterización del producto por DRX, y espectroscopía IR.

3.6. Condiciones experimentales.

3.6.1. Pruebas preliminares

Las pruebas preliminares de la síntesis de la EAA se realizaron mediante la selección de los parámetros siguientes: el tipo de activador alcalino, la concentración del activador, la relación de líquido/sólido, l/s, el Ms del activador, el tiempo y la temperatura de precurado. La activación se realizó por dos rutas de reacción, con solución concentrada de hidróxido de sodio, y con una mezcla de hidróxido de sodio y silicato de sodio.

La activación alcalina de las escorias con hidróxido de sodio se desarrolló de acuerdo a dos series de pruebas. En la primera, los factores a modificar fueron las concentraciones de NaOH (8, 10, 12M) y la relación l/s (0.26, 0.30, 0.32, 0.35, 0.36, 0.41), manteniendo la temperatura y el tiempo de precurado constantes. Para la segunda serie, la concentración del activador y la relación de líq/sól, se mantuvieron constantes, siendo seleccionados a partir de los mejores resultados de las pruebas

de la primera serie, y se ajustaron las condiciones de precurado, a 40° y 80°C, con tiempos de 12, 24 y 48 h.

Las escorias sintetizadas con las mezclas de silicato de sodio e hidróxido de sodio, se realizaron por medio de tres series. En la primera, se modificaron las relaciones líq/sól de 0.35, 0.41 y 0.42. La segunda con las condiciones de precurado a 40°C durante 48 horas y a temperatura ambiente por 168 horas (7 días). Y, en la tercera se ajustaron la concentración en 4, 6 y 8%(m) y el Ms en 1.25, 1.50 y 1.75.

Los parámetros iniciales se seleccionaron con base en trabajos previos [64–66], y se fueron modificando de acuerdo a las propiedades de la muestra durante el proceso de activación, siguiendo el proceso ilustrado en el **Diagrama 2**, y con los parámetros ilustrados en la **Tabla 2**.

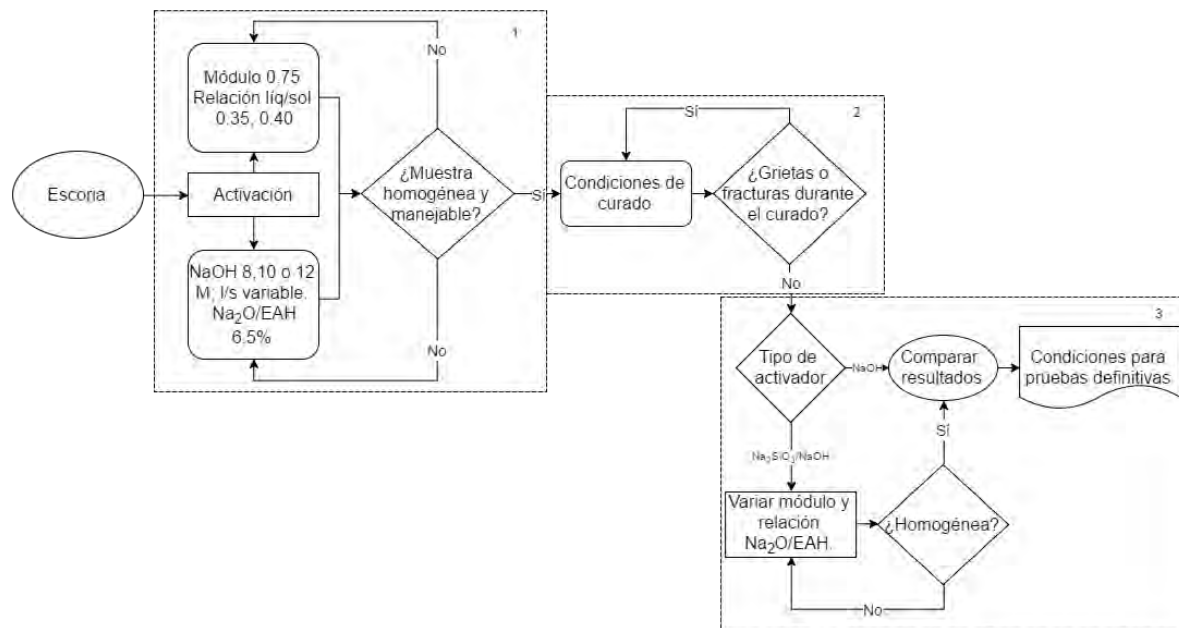


Diagrama 2. Esquema para la selección de los parámetros para la activación alcalina de la escoria.

Tabla 2. Variables de las pruebas preliminares.

Parámetro	Valores del parámetro
Activador	NaOH, Silicato de Sodio
Relación I/s (mL/g)	0.26, 0.30, 0.32, 0.35, 0.36 0.40, 0.41, 0.43
Concentración de NaOH (mol/L)	8, 10, 12
Concentración de silicato de sodio (% en masa Na₂O/escoria)	4,6,8
Ms de activador	0.75, 1.25, 1.5, 1.75
Temperatura de precurado (°C)	20, 40, 80
Tiempo de precurado (Horas)	12, 24, 48, 168

3.6.2. Pruebas finales

En las pruebas finales, para la obtención de las EAA's, se determinó la influencia de la concentración de SiO₂ y Na₂O en el activador, con relación a la composición de la EAH, para lo cual se realizaron pruebas en las que se modificó la concentración de sodio y silicio. En la **Tabla 3** se muestran las características del activador. Las condiciones para la serie de pruebas fueron un tiempo de secado de 24 h, y un tiempo de precurado de 48 h a 40°C. Al final, los especímenes fueron sometidos a pruebas de RMC a 3, 7, 14, 28 y 90 días.

Tabla 3. Pruebas definitivas: selección de parámetros para la activación alcalina de la EAH, con una relación líquido/sólido de 0.41.

Muestra	 Na _{act} [mol/L]	 Si _{Act} [mol/L]	Na/Al_(EAA)	Si/Al_(EAA)
B1	3.30	2.75	0.60	3.50
B2	3.30	4.15	0.60	3.75
B3	3.30	5.45	0.60	3.99
B4	4.90	2.75	0.89	3.50
B5	4.90	4.15	0.89	3.75
B6	4.90	5.45	0.89	3.99
B7	6.60	2.75	1.20	3.50
B8	6.60	4.15	1.20	3.75

4. Resultados

4.1. Caracterización de la escoria de alto horno.

4.1.1. Composición:

El análisis químico elemental de la escoria de alto horno se realizó por medio de fluorescencia de rayos X. Los resultados para los elementos mayores presentes en la escoria se muestran en la **Tabla 4**, asumiendo que las cargas de los elementos están neutralizadas por el oxígeno.

Tabla 4. Análisis de fluorescencia de rayos X de la escoria de alto horno para elementos mayores.

<i>Elemento</i>	<i>SiO₂</i>	<i>TiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>MnO</i>	<i>MgO</i>	<i>CaO</i>	<i>Na₂O</i>	<i>K₂O</i>	<i>P₂O₅</i>	<i>PC*</i>
<i>Porcentaje en masa (%)</i>	40.40	1.678	11.501	2.554	1.261	9.526	31.750	0.601	0.639	0.042	0.48

Total=99.952

**PC=Pérdida por calcinación*

Con los datos del análisis elemental de la escoria de alto horno, se calcularon, las relaciones de Si/Al y Ca/Si, y el índice de basicidad (ib), ilustrados en la **Tabla 5**.

Tabla 5. Relaciones calculadas a partir de los datos de FRX.

Relación Si/Al	Relación Ca/Si	Índice de basicidad
2.98	0.84	1.06

El ib de la escoria es mayor que uno, de acuerdo con el cálculo de la **Ecuación (7)**, lo que indica un carácter básico, por lo que la escoria es adecuada para la activación alcalina [21].

Espectroscopía IR:

El análisis de la EAH, por IR (**Figura 11**), muestra una banda intensa en 947 cm^{-1} , asignada a las vibraciones de estiramiento asimétrico del enlace Si-O, con un hombro en 1144 cm^{-1} . La posición de la banda en 947 cm^{-1} , corresponde a la fase vítrea de la escoria, e implica que la cantidad de enlaces covalentes, entre las cadenas de silicato en esta fase, está reducida, lo que contribuye con su reactividad [21,62]. Las bandas en 875 , 1414 , 1446 y 1476 cm^{-1} se asocian al enlace O-C-O presente en los carbonatos [76,77]. La banda en 1650 cm^{-1} se asigna a los grupos O-H de H_2O libre [78,79]. La señal en 712 cm^{-1} al enlace Mg-O, y las bandas entre 400 y 500 cm^{-1} a los enlaces Ca-O [18]. Las bandas asociadas al enlace Al-O se encuentran en 676 , 600 , y 458 cm^{-1} [46,80].

Tabla 6. Asignación de bandas en IR para la EAH.

Enlace	Posición de la banda (cm^{-1})
Si-O (C-S-H)	947
O-C-O (calcita)	875, 1414
O-C-O (otras fases)	1476,1445
Si-O (SiO_2)	1144
Al-O	676, 600, 458
Mg-O	712
Ca-O	421, 439,481
O-H	1650

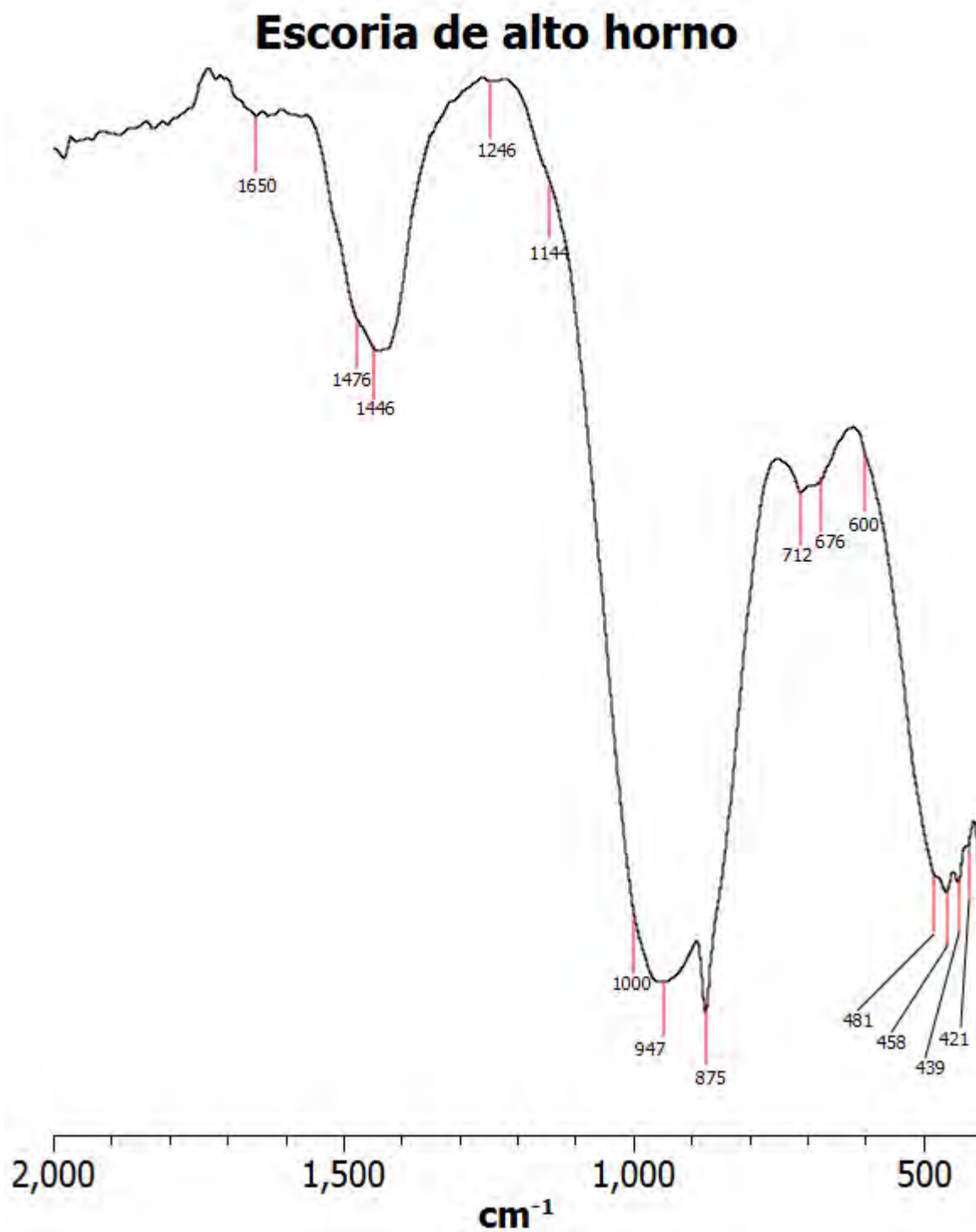


Figura 11. Espectro IR de la escoria de alto horno.

4.1.2. Difracción de rayos X:

El análisis mineralógico de la escoria de alto horno, por DRX (**Figura 12**), corresponde a una fracción no cristalina, que se atribuye al proceso de enfriamiento de la escoria, en una proporción mayor, y una menor de fases cristalinas. El difractograma muestra un halo amorfo en la zona 20-35° de 2θ , debido a la fase vítrea de la escoria [44]. La que se relaciona, con una hidratación alta indicativa de su reactividad [2,62,81]. Las fases cristalinas determinadas son el cuarzo, la calcita [82,83]; la akermanita, que predomina en escorias con contenido de MgO superior al 5% en peso [60], y el hierro elemental relacionado con el origen de la escoria [74]. Las distancias interplanares principales de las fases encontradas se resumen en la **Tabla 7**.

Tabla 7. Resumen de distancias interplanares principales de las fases encontradas en la EAH.

Fase	d_{hkl} de señales principales (nm)
Cuarzo (PDF 46-1045)	3.34, 4.26, 1.81
Calcita (PDF 5-0586)	3.04, 2.28, 1.87
Akermanita (PDF 1-077-9263)	3.07, 2.85, 1.76
Hierro (PDF 65-4899)	2.03, 1.43, 1.17

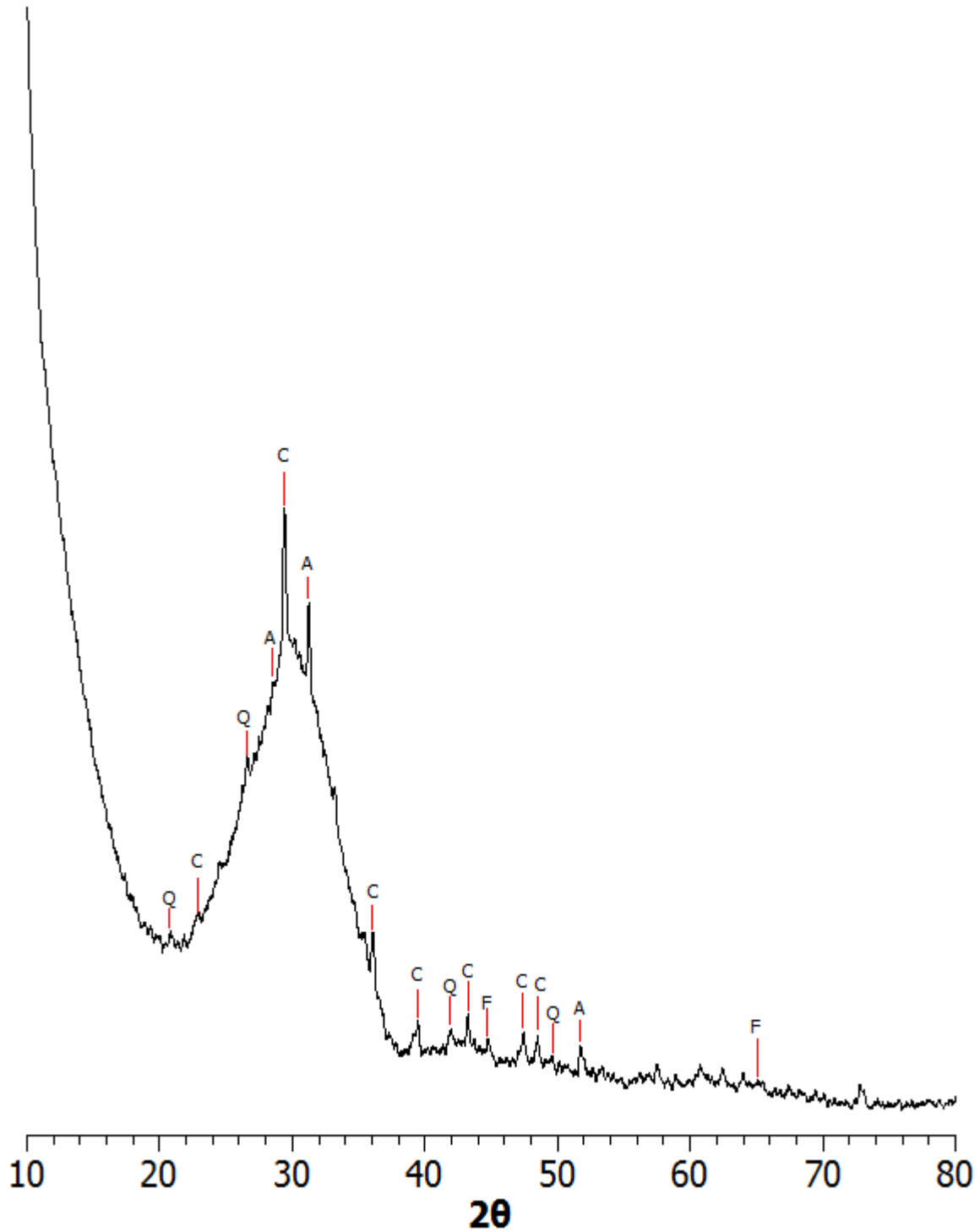


Figura 12. Difractograma de rayos X de la escoria de alto horno. Las fases señaladas son C: calcita CaCO_3 , Q: cuarzo, A: akermanita y F: hierro.

4.2. Pruebas Preliminares de Activación Alcalina

4.2.1. Activación de la escoria de alto horno utilizando NaOH.

En la activación de la EAH con NaOH, la selección de la concentración de NaOH, y la relación de l/s, descritas en la Tabla 5, se determinaron, con base en los datos de las publicaciones [64–66], de tal forma que los experimentos N01 al N06, cuyas condiciones se detallan en la **Tabla 8**, produjeran especímenes, que durante el proceso de activación fueran fluidas, manejables, sin hidratación excesiva, y que por análisis visual resultaran sin carbonatación, poros ni grietas. Las condiciones de precurado fueron seleccionadas de forma similar, mediante las muestras N07 a N12, y se detallan en la **Tabla 9**.

Tabla 8. Resultados y condiciones de la activación alcalina para 1 g de EAH con NaOH.

Muestra	[NaOH] M	l/s (mL/g)	Na/Al de la EAA	Observaciones
N01	10 M	0.26	1	Sin hidratación. Secado durante la reacción.
N02	8 M	0.32	1	Hidratación. No trabajable. Secado durante la reacción. Carbonatación
N03	10 M	0.36	1.4	Hidratación. Trabajable. Mantuvo humedad durante la reacción.
N04	8 M	0.41	1.4	Hidratación excesiva. Expulsión de agua durante el fraguado. Carbonatación rápida.
N05	10 M	0.35	1.4	Hidratación. Trabajable. Mantuvo humedad durante la reacción.
N06	12 M	0.30	1.4	Hidratación. Trabajable. Perdió un poco de trabajabilidad durante la reacción. Se agrietó durante el precurado.

Tabla 9. Resultados de las condiciones de precurado para la EAH activada con NaOH.

Muestra	Tiempo de secado (Horas)	Temperatura de precurado (°C)	Tiempo de precurado (horas)	Observaciones
N07	48	40	12	Superficie homogénea. Poros aislados. Sin grietas. Carbonatación superficial.
N08	48	40	24	Superficie homogénea. Poros aislados. Sin grietas. Carbonatación intensa.
N09	48	40	48	Superficie homogénea. Poros aislados. Sin grietas. Carbonatación superficial (Se aprecia una capa muy fina de polvo blanco en la superficie de la muestra).
N10	48	80	12	Superficie homogénea. Poros aislados. Grietas.
N11	48	80	24	Superficie poco homogénea. Poros grandes.
N12	48	80	48	Superficie poco homogénea. Poros grandes. Coloración interna de la muestra no homogénea.

La muestra N09, se seleccionó para las pruebas posteriores, debido a que las condiciones de precurado a 40°C durante 48 h, para los especímenes obtenidos,

implican un gasto energético menor que a 80°C y con una apariencia visual homogénea, sin poros, ni grietas.

4.2.2. Activación alcalina de escoria de alto horno con silicato de sodio/NaOH

La activación alcalina con silicato de sodio/NaOH para la muestra S01 (**Tabla 10**), se realizó de manera preliminar con las condiciones de la muestra N09 (**Tabla 9**), con una relación l/s de 0.35, un Ms de 1, y una concentración de Na₂O de 6.5% en masa respecto a la escoria. Los especímenes S02, S03 y S04 se prepararon para obtener las condiciones nuevas de precurado y la relación l/s (**Tabla 10**).

Tabla 10. Resultados de la activación de EAH con mezcla de silicato de sodio/NaOH, con Na₂O/EAH de 6.5%(m)

Muestra	Ms	l/s (mL/g)	Secado (Horas)	Precurado	Observaciones
S01	1	0.35	48	40°C – 48 horas	No trabajable. Secado durante la reacción. Poros grandes.
S02	0.75	0.43	48	40°C – 48 horas	Trabajable. Con menisco. Sin grietas. Sin poros.
S03	0.75	0.40	48	40°C – 48 horas	Trabajable. Sin menisco. Sin grietas. Sin poros.
S04	0.75	0.40	0	7 días – T. Amb	Trabajable. Sin menisco. Sin grietas. Sin poros.

La muestra S01 fue pastosa durante la activación en el mortero, dado que el requerimiento de agua es mayor en la preparación de EAA's con silicato de sodio, a causa de la viscosidad del silicato de sodio, en comparación con la activación con NaOH. A través de las muestras S02, y posteriormente S03, se encontró que la relación adecuada l/s es de 0.4 mL/g, ya que mantiene la fluidez de la muestra, necesaria para completar la reacción. La muestra S04 se sometió a un proceso de precurado de 7 días a temperatura ambiente, el que produjo homogeneidad, por lo que se consideró para las pruebas siguientes.

Las pruebas S05 a S12 (**Tabla 11**) se realizaron para encontrar las condiciones de la concentración (porcentaje Na₂O/EAH en masa) y del Ms necesarias, para la obtención, mediante inspección visual de las EAA's homogéneas, libres de poros y

fracturas. Las muestras se sometieron a un precurado de 7 días (168 h) a temperatura ambiente.

Tabla 11. Resultados para la EAH activada con mezcla de silicato de sodio/NaOH.

Muestra	%Na₂O/EAH (g/100 g)	Ms	Observaciones
S05	4	1.25	Grietas tras el precurado debido a porosidad y aire ocluido. Superficie heterogénea. Carbonatación.
S06	4	1.50	Grietas tras el precurado. Superficie poco homogénea. Carbonatación.
S07	4	1.75	Grieta pequeña tras el precurado. Superficie poco homogénea. Carbonatación.
S08	6	1.25	Sin grietas. Aspecto homogéneo.
S09	6	1.50	Sin grietas. Superficie poco homogénea y craquelada.
S10	6	1.75	Sin grietas. Superficie poco homogénea.
S11	8	1.25	Sin grietas. Superficie homogénea y ligeramente craquelada.
S12	8	1.50	Sin grietas. Aspecto brillante, debido a superficie craquelada. Zonas homogéneas y heterogéneas en distintas partes de la superficie.

Los especímenes S05, S06 y S07, activados con disoluciones al 4%(m) de Na₂O/EAH, de la **Tabla 11**, resultaron ser quebradizas durante el precurado. De acuerdo con el análisis por DRX, es posible que esté relacionado con un aumento en la formación del carbonato de calcio, cuando el activador contiene porcentajes de 4%(m) de Na₂O respecto a la escoria.

4.2.3. Análisis de las muestras seleccionadas en las pruebas preliminares.

Las muestras N09 (**Tabla 9**), la S03 (**Tabla 10**), la S04 (**Tabla 11**) y la S11 (**Tabla 12**) fueron seleccionadas a partir de las pruebas preliminares para su análisis por DRX e IR, sus características se resumen en la **Tabla 12**.

Tabla 12. Condiciones de activación, de las pruebas preliminares para muestras seleccionadas.

Muestra	NaOH M	Na ₂ O %(m)	Ms	Act/Esc	T precurado (°C)	t precurado (h)
N09	10	-	-	0.35	40	48
S03	-	4	0.75	0.40	40	48
S04	-	4	0.75	0.40	20	168
S11	-	8	1.25	0.41	20	168

Los difractogramas de rayos X de los productos N09, S03, S04 y S11 se muestran en la **Figura 13** y sus principales señales se resumen en la **Tabla 13**.

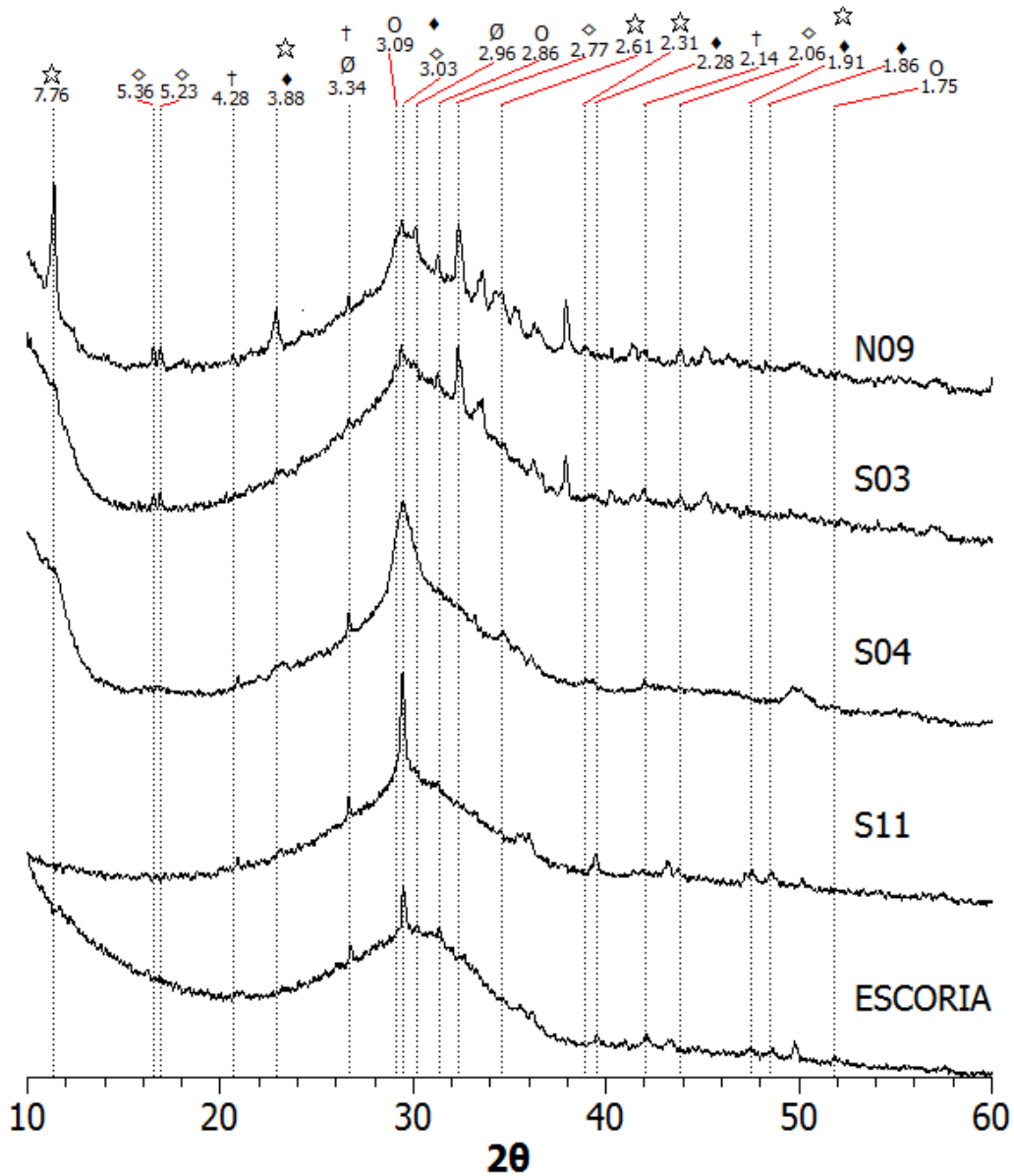


Figura 13. Patrones de difracción de rayos X de las muestras EAH, N09, S03, S04, S11. En donde ☆: hidrotalcita, ◇: C-A-S-H, ♦: Calcita, †: Cuarzo, O: Akermanita, y Ø: Wollastonita.

Tabla 13. Señales de difracción de rayos X, d_{hkl} , de las fases identificadas de la EAA de las pruebas preliminares (Tabla 9).

Muestra\Fase	d_{hkl} , Å					
	C-A-S-H PDF 34-0306	Cuarzo PDF 46-1045	Calcita PDF 5-0586	Hidrotalcita PDF 1-89-460	Akermanita PDF 1-77-9263	Wollastonita PDF 43-1460
N09	3.03, 2.77, 2.06.	3.34, 4.28, 2.14.	-	7.76, 3.88, 2.61.	-	2.96, 3.34, 3.09
S03	3.03, 2.77, 2.06.	3.34, 4.28, 2.14.	-	7.76, 3.88, 2.61.	-	-
S04	-	3.34, 4.28, 2.14.	-	7.76, 3.88, 2.61.	-	-
S11	-	3.34, 4.28, 2.14.	3.03, 2.28, 1.86.	-	-	-
EAH	-	3.34, 4.28, 2.14.	3.03, 2.28, 1.86.	-	3.09, 2.86, 1.75	-

El conjunto de fases observadas está de acuerdo, con los resultados de estudios previos para escorias activadas con NaOH y silicato de sodio/NaOH [62,84]. Los patrones de rayos X muestran una contribución de la fracción no cristalina, relacionada con el halo de 25° a 35° 2θ . De las fases cristalinas de la escoria, el cuarzo y la calcita permanecen tras la activación, mientras que las señales de la akermanita desaparecen, debido a su descomposición y transformación en los productos de hidratación de la escoria, como son los C-A-S-H y la hidrotalcita (Burciaga, y col., 2013). En el caso de N09 y S03, las señales de akermanita parecen conservarse, pero la señal correspondiente a una d_{hkl} de 1.75 Å desaparece, por lo que se trata de una fase distinta, no identificada.

En la muestra N09, activada con NaOH, se identifican reflexiones de hidrotalcita.

En el espécimen S11, se aprecian las señales de la calcita, en comparación con el resto de las EAA's, a las condiciones de activación de Ms de 1.25, concentración alta, 8%(m) de $\text{Na}_2\text{O}/\text{EAH}$, con el precurado a 7 días a temperatura ambiente.

En las muestras S03 y S04, con un Ms 0.75, y una concentración moderada de activador, 6.5%(m) $\text{Na}_2\text{O}/\text{EAH}$, se identifican picos de hidrotalcita, en proporción baja.

En las muestras N09 y S03, que comparten condiciones de precurado con temperatura de 40°C , durante 48 h, se identificaron fases relacionadas con el C-A-S-H.

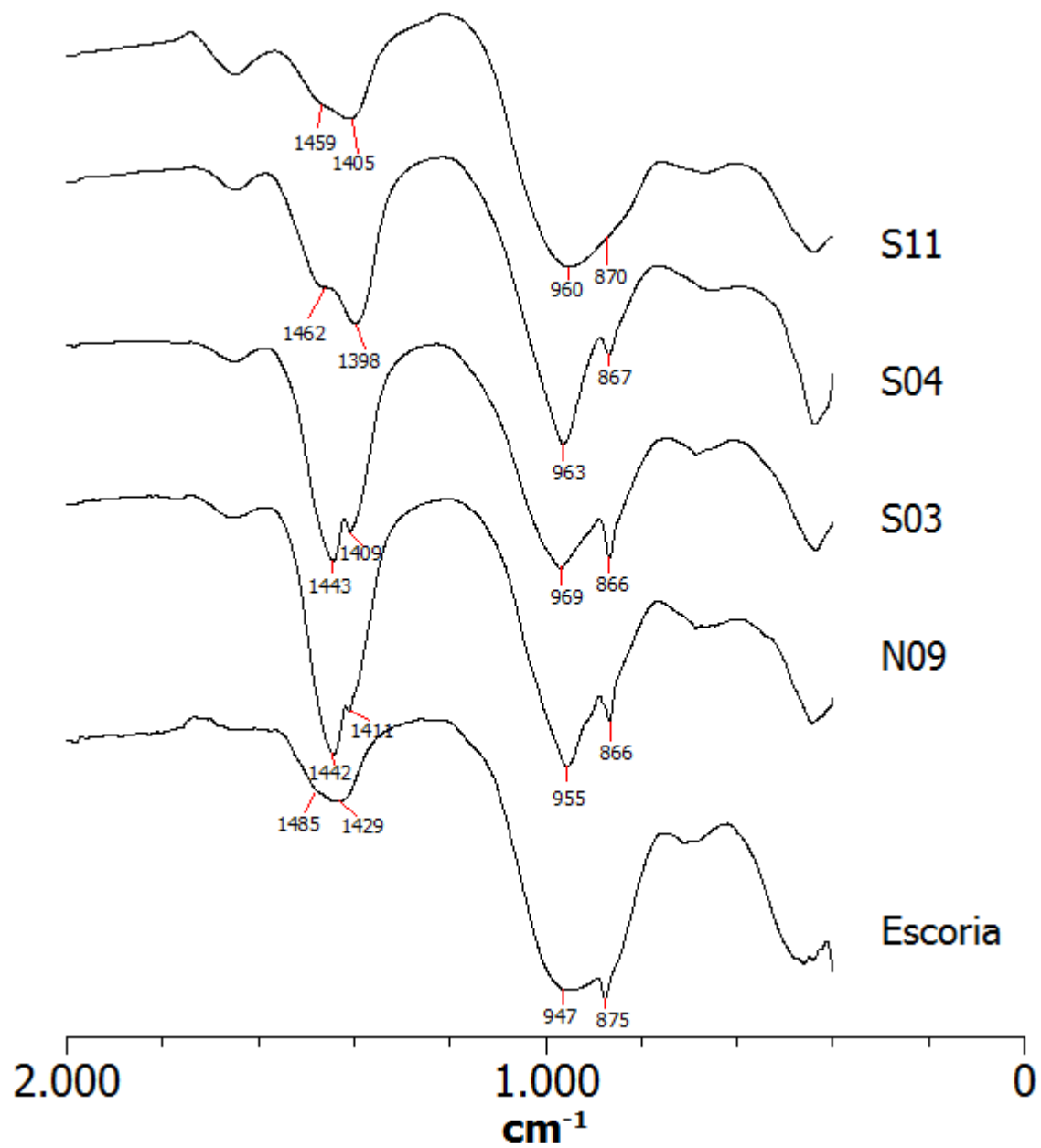


Figura 14. Espectros de IR comparativos de las muestras de EAA de las pruebas preliminares.

Tabla 14. Señales de IR en la EAA de las pruebas preliminares (Tabla 9).

Muestra\Señal	H-O-H	C-O			Si-O
N09	1647 cm ⁻¹	1459, 1405, 866 cm ⁻¹			960
	d	i	d	i	i
S03	1648 cm ⁻¹	1462, 1398, 867 cm ⁻¹			963
	d	i	d	i	i
S04	1648 cm ⁻¹	1443, 1409, 866 cm ⁻¹			969
	d	d	i	i	i
S11	1646 cm ⁻¹	1442, 1411, 870 cm ⁻¹			955
	d	d	i	d	i
EAH	1649 cm ⁻¹	1485, 1429, 875 cm ⁻¹			947
	d	d	i	i	i

*d=débil, i=intensa

Las muestras N09, S03, S04 y S11 analizadas por IR (**Tabla 14, Figura 14**), exhiben las señales siguientes:

-El conjunto de bandas, en la zona alrededor de 1400-1500 cm⁻¹, corresponden a la flexión enlace O-C-O presente en los carbonatos. En donde se identifican dos señales, una cercana a los 1400 cm⁻¹ y otra a los 1450 cm⁻¹. La primera, se relaciona a la fase calcita y la segunda, a la vaterita. Las muestras N09 y S03, curadas a 40°C durante 48 h, presentan la señal intensa en aproximadamente 1450 cm⁻¹. La que identifica, a la fase vaterita. Y, a las muestras S04 y S09, curadas a 7 días a temperatura ambiente, con su señal intensa y cercana a 1400 cm⁻¹, se le asigna a la calcita, la cual se confirmó por el análisis de DRX.

-La banda principal de los enlaces Si-O, es la de estiramiento asimétrico, y se encuentra centrada alrededor de los 1000 cm⁻¹. En el caso de la muestra N09 activada con NaOH, la señal se encuentra recorrida a un valor de 955 cm⁻¹, en comparación con S03, S04 y S11, en donde, se encuentra en 969, 963 y 960 cm⁻¹, respectivamente. Estos resultados sugieren, que la muestra N09 presenta un

contenido menor de Si-O, con relación a los productos de hidratación, por unidad de C-A-S-H, de la escoria activada [46].

4.3. Pruebas definitivas.

Las pruebas definitivas se realizaron para analizar la influencia de la composición molar del activador (SiO_3^{2-} y Na^+) en la preparación de las EAA's, con respecto al desarrollo de su resistencia a la compresión. Las condiciones de síntesis se mantuvieron constantes, a partir de las mejores condiciones obtenidas de las pruebas preliminares. Estas condiciones fueron, el tipo de activador, la mezcla de silicato de sodio con NaOH; la relación l/s, de 0.41; y el precurado a 40°C durante 48 h. Para el efecto, se prepararon las muestras B1 a B8, con variación de las concentraciones de sodio y de silicio, como se ilustra en la **Tabla 15**; se sometieron a pruebas de RMC a los 3, 7, 14, 28 y 90 días, y los fragmentos se analizaron por IR y DRX.

Tabla 15. Muestras B1 a B8.

Muestra	Na (M)	Si (M)
B1	3.3	2.75
B2	3.3	4.15
B3	3.3	5.45
B4	4.9	2.75
B5	4.9	4.15
B6	4.9	5.45
B7	6.6	2.75
B8	6.6	4.15

4.3.1. Análisis de las muestras.

Los fragmentos de las muestras B1 a B8 curadas a 3, 7, 14 y 28 días, se caracterizaron por IR y DRX. El análisis y la comparación de los espectros se presentan, para ilustrar los resultados, a 3 y 28 días, ya que los resultados a 90 días

presentan pocas diferencias respecto a los de 28 días. El resto de los resultados se encuentran en los **Anexos I y II**.

Tres días de curado, Figuras 15, 16 y 17.

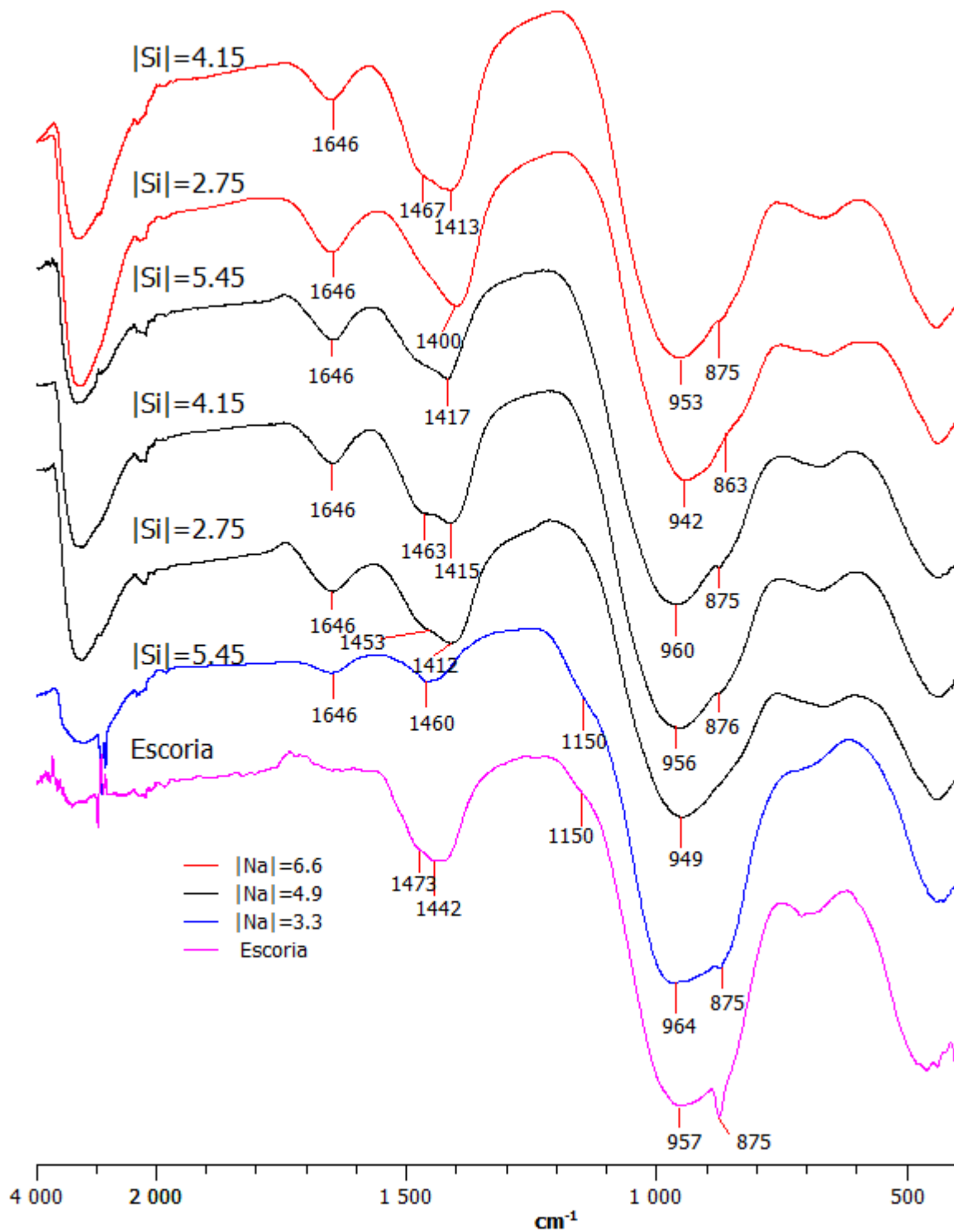


Figura 15. Espectro infrarrojo de las muestras B3 a B8 a 3 días.

El análisis de los espectros infrarrojo de las muestras B3 a B8 a 3 días, **Figura 15**, indica lo siguiente:

- Las bandas alrededor de 1415 cm^{-1} y $1470\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ se asocian a la vibración de estiramiento asimétrico del enlace O-C-O, de los carbonatos. La primera corresponde a la fase calcita, y la segunda a las fases vaterita, y aragonita [77]. De éstas dos, la banda más intensa es la encontrada en $1450\text{-}1460\text{ cm}^{-1}$. La intensidad de las bandas asociadas con carbonato de calcio se reduce con el aumento de la concentración del silicio en el activador, y con la disminución de la concentración de sodio. Estas tendencias se aprecian en la **Figura 16**. En la misma zona, alrededor de 1420 cm^{-1} , aparecen las señales correspondientes al carbonato de sodio (natrita), [85].
- La señal alrededor de 870 cm^{-1} se asigna a la flexión fuera del plano del enlace O-C-O relacionada a la calcita, y se encuentra asociada a la banda de estiramiento asimétrico del enlace Si-O-T [47]. La banda de flexión fuera del plano del enlace O-C-O se encuentra mejor definida cuando la concentración de sílice es alta. En 880 cm^{-1} se encuentra por lo general la señal correspondiente al carbonato de sodio [85].
- La banda principal, entre 950 y 1000 cm^{-1} , se relaciona al estiramiento asimétrico del enlace Si-O-T (T es Si o Al), la que se desplaza a valores altos del número de onda, en función del aumento en la concentración del silicio en el activador, y la disminución de la, del sodio. Esto hace suponer que, en la formación del C-(A)-S-H, se reduce la relación Ca/Si con el aumento de la carbonatación, con el incremento del Ms, y con la disminución del pH del activador [46].
- La señal pequeña alrededor de 1100 cm^{-1} , se asigna al estiramiento asimétrico del enlace Si-O-Si de la sílice amorfa, y se encuentra asociada a la banda del enlace Si-O-T (donde T es Si o Al). Esta señal, aparece en la muestra B3 (Si 5.45 M; Na 3.3 M), debido a que el exceso de silicio y la

concentración baja del sodio en el activador de la misma, se han relacionado a la precipitación de sílice amorfa [86].

- Entre 2000 y 4000 cm^{-1} se observa una banda amplia que corresponde a diversas modalidades de vibración del enlace O-H. Dentro de las múltiples señales que la componen se encuentran las correspondientes a la vibración de estiramiento de las moléculas de agua interlaminar y de las fases hidratadas de carbonato de sodio, como natrón y termonatrita [76,78].
- En 1646 cm^{-1} se aprecia la banda asignada a la vibración de flexión del enlace H-O-H en las moléculas de agua, la cual no aparece en la escoria sin activar, puesto que no contiene agua.

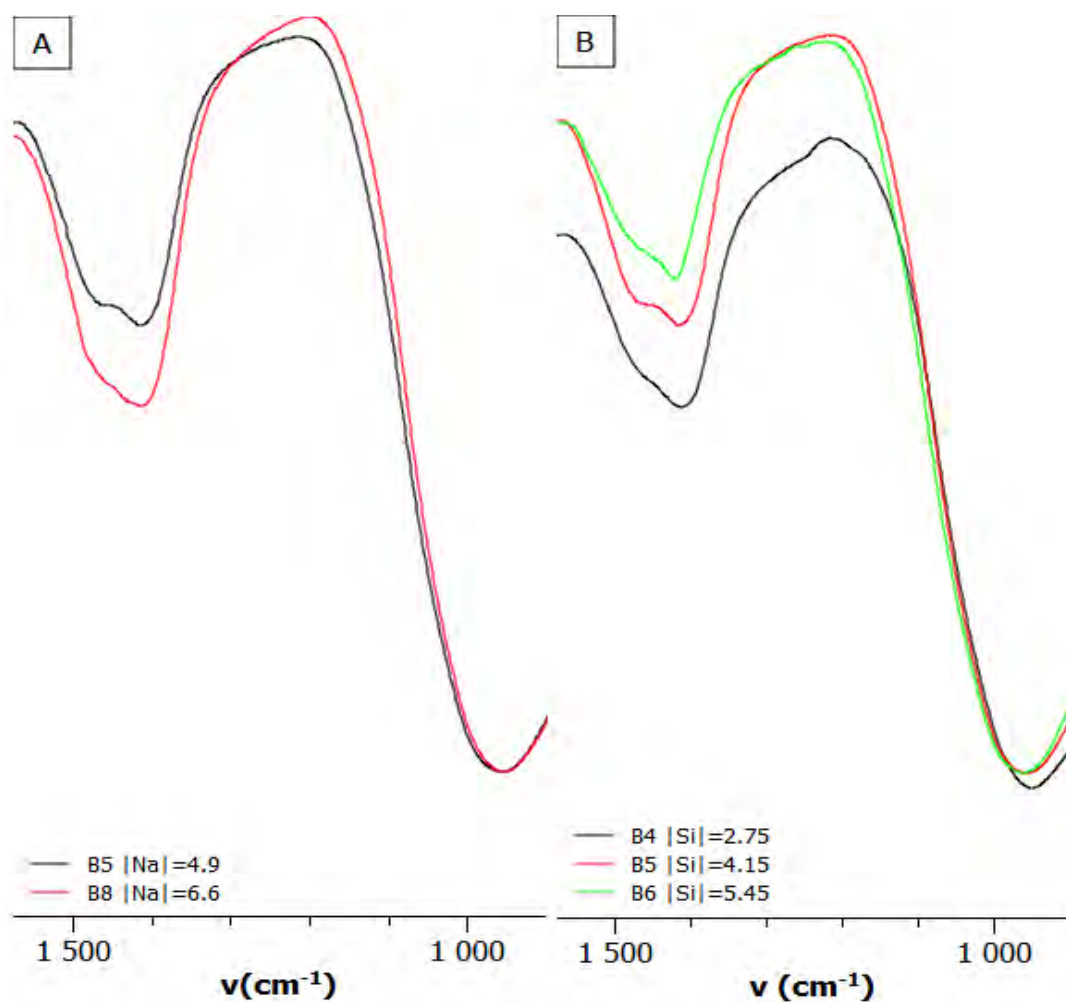


Figura 16. Acercamiento de la zona 900-1500 cm^{-1} de los espectros IR de A) muestras con $|\text{Si}|$ de 4.15 y B) muestras con $|\text{Na}|$ de 4.9.

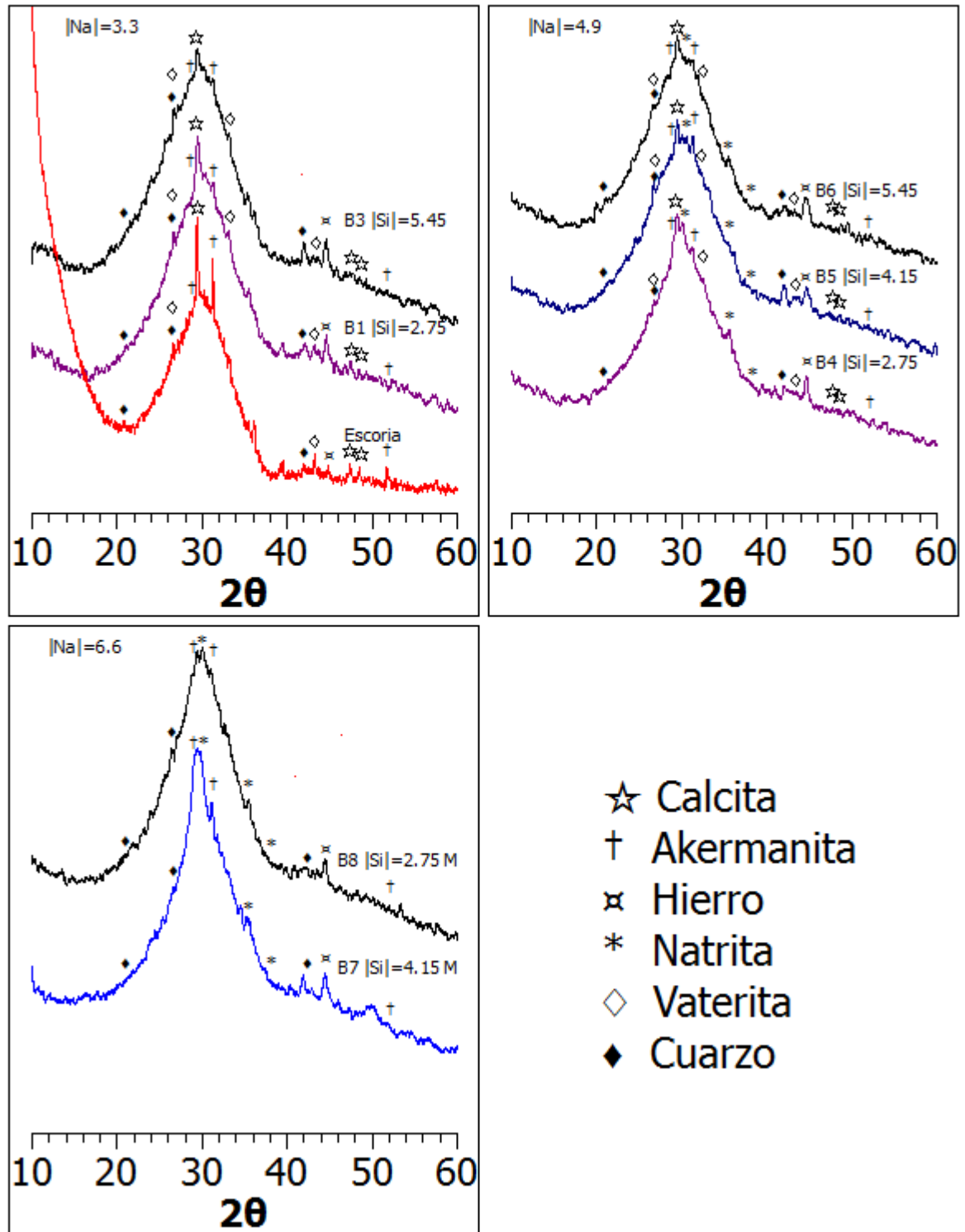
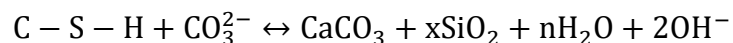


Figura 17. Difractogramas de rayos X de las muestras B1 a B8 a 3 días.

En el análisis de los difractogramas de rayos X, de las muestras B3 a B8 a 3 días (**Figura 17**), se identifican las fases siguientes:

- La natrita (Na_2CO_3) se presenta en las muestras activadas con la concentración de sodio más alta, $|\text{Na}|=6.6$ M (B7 y B8), en donde la solubilidad del calcio disminuye al aumentar el pH, esto provoca que el sodio predomine en la fase acuosa, donde la velocidad de carbonatación es mayor que en el calcio, el que se mantiene integrado a la formación del C-(A)-S-H [26].
- La vaterita y la calcita se observan en las muestras activadas con concentraciones de sodio 4.9 y 3.3 M. Las señales de la calcita son menos intensas en las muestras B3 y B6, con contenido de sílice alto (5.45 M), lo que corrobora lo observado por IR, en donde las bandas de los carbonatos se reducen con el aumento de la concentración de sílice en el activador (**Figura 16**). Debido a que, se ha propuesto, que en la reacción de formación del carbonato de calcio y de la sílice a partir del C-(A)-S-H, el equilibrio se desplaza hacia el lado de los reactivos, cuando el medio de activación está saturado de sílice, de acuerdo a la siguiente expresión [2]:



- El cuarzo es una fase procedente del precursor, y permanece sin cambios con la activación alcalina, debido a su estabilidad y solubilidad.
- Las intensidades de las señales (d_{hkl}) de la akermanita, representan la fracción de escoria sin reaccionar. La intensidad de las reflexiones, se reduce debido a la disminución de la concentración de la sílice del activador, al aumento del pH del activador, y al incremento de la tasa de disolución de los componentes de la escoria [60].

Los cambios en las muestras con el tiempo, posteriores a 3 días se ilustran con los análisis a 28 días de curado (**Figuras 18 y 19**), los resultados presentan diferencias mínimas entre 28 y 90 días.

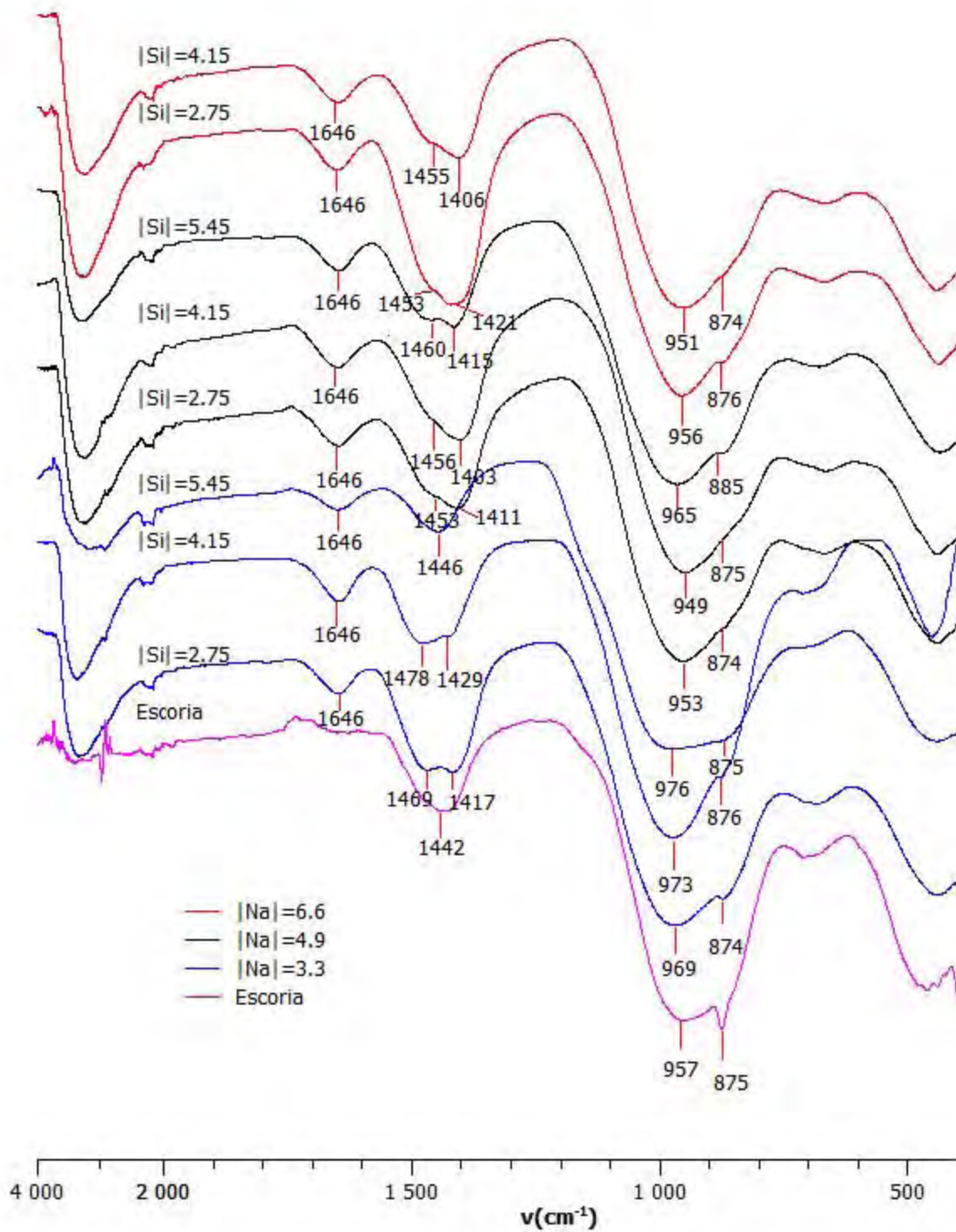


Figura 18. Espectros de absorción de IR de las muestras B1 a B8 a 28 días.

El análisis de los espectros de IR para las muestras B1 a B8 (Tabla) a 28 días, **Figura 18**, muestra que:

- Las bandas de estiramiento asimétrico del enlace O-C-O, alrededor de 1470-1450 cm^{-1} , y de flexión fuera del plano alrededor de 870 cm^{-1} , relacionadas a los enlaces en el CO_3^{2-} , continúan presentes desde los 3 hasta los 28 días, y presentan un cambio mínimo de 28 a 90 días. A partir de los 14 días, la señal de la calcita (alrededor de 1415 cm^{-1}), reduce su intensidad, respecto a la señal en 1470 cm^{-1} , en las muestras B7 y B8, obtenidas con concentración de sodio alta (6.6 mol/L), en comparación con el resto de las muestras, ya que se forma la fase natrita, Na_2CO_3 , a partir del exceso de sodio en el activador [87].
- La banda de flexión asimétrica del enlace Si-O-T (entre 950 y 1000 cm^{-1}) se recorre hacia la izquierda (número de onda mayor), con respecto a la edad de la EAA. Lo que se ha relacionado, a que el C-(A)-S-H se enriquece de sílice conforme pasa el tiempo. El desplazamiento de esta banda es pequeño después de 28 días, comparado con el desplazamiento entre 3 y 28 días. Estas diferencias indican que antes de 28 días, la disminución de la relación CaO/SiO_2 en el C-(A)-S-H es rápida, y posteriormente, entre 28 y 90 días el proceso se vuelve lento, debido a que, al disminuir la cantidad de fase acuosa, la difusión de los componentes del C-(A)-S-H es lenta.
- La señal alrededor de 1100 cm^{-1} permanece en la muestra B3, con la concentración de silicio alto (5.45 M) y de sodio bajo (3.3 M), desde los 3 hasta los 90 días.
- La señal de flexión del enlace H-O-H, en 1646 cm^{-1} , reduce su intensidad de forma gradual, con el paso del tiempo, lo que indica que disminuye la cantidad de agua en las muestras.

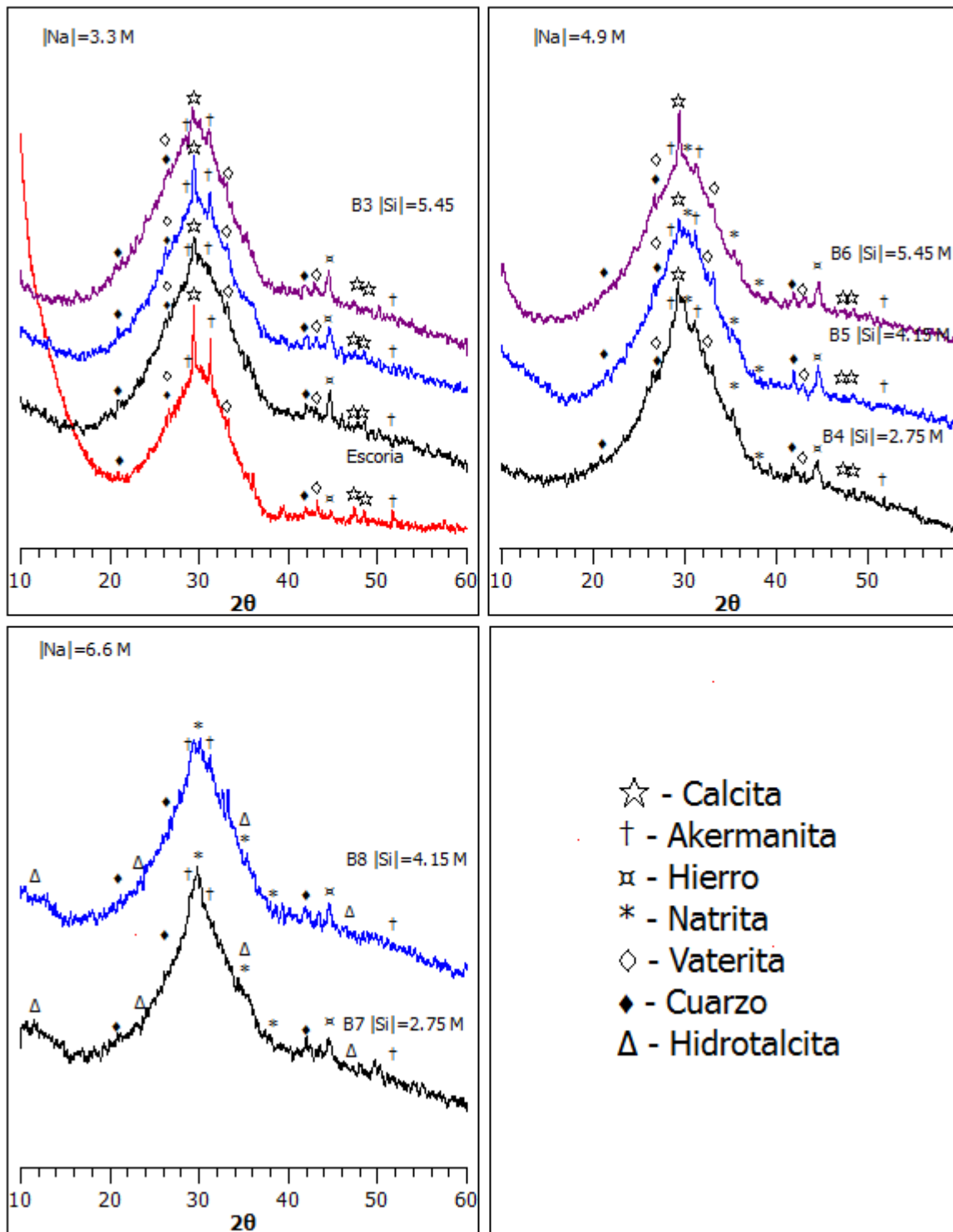


Figura 19. Difractogramas de rayos X de las muestras B1 a B8 a 28 días.

En el estudio de difractogramas de rayos X, de las probetas B1 a B8, a 28 días (**Figura 19**), se identifican las fases siguientes:

- La natrita (Na_2CO_3) continúa presente en las muestras activadas con $|\text{Na}|$ de 6.6 M (B7 y B8) y 4.9 M (B4, B5 y B6), y sus señales se definen a los 28 días, especialmente en las, de concentración $|\text{Na}|=6.6$ (B7 y B8). En estas últimas muestras, las reflexiones de natrita son más intensas que las, de la calcita, en comparación, con las de las muestras a 3 días. A 90 días, los cambios en esta fase son mínimos.
- La hidrotalcita se encuentra, sólo, en las muestras B7 y B8 ($|\text{Na}|=6.6$) a los 90 días. Se deduce, que esta fase se desarrolla en medios alcalinos.
- La vaterita y la calcita están presentes en las muestras activadas con $|\text{Na}|$ de 4.9 (B4, B5 y B6) y 3.3 M (B1, B2 y B3), y sus señales se definen a 28 días. Las señales de la calcita son menos intensas en las muestras con $|\text{Si}|$ de 5.45 M (B3 y B6); aunque se definen después de 28 días, en especial, para $|\text{Si}| < 5.45$ M (B1, B2, B4, B5, B7 y B8).
- Las señales del cuarzo continúan presentes en función del tiempo.
- Las intensidades de las distancias interplanares de la akermanita se reducen, cuando la concentración de la sílice es baja y la del sodio es alta, con respecto al tiempo.

4.3.2. Resistencia mecánica a la compresión (RMC)

La resistencia a la compresión de las EAA's se presenta en la **Figura 20** en función de la composición del activador.

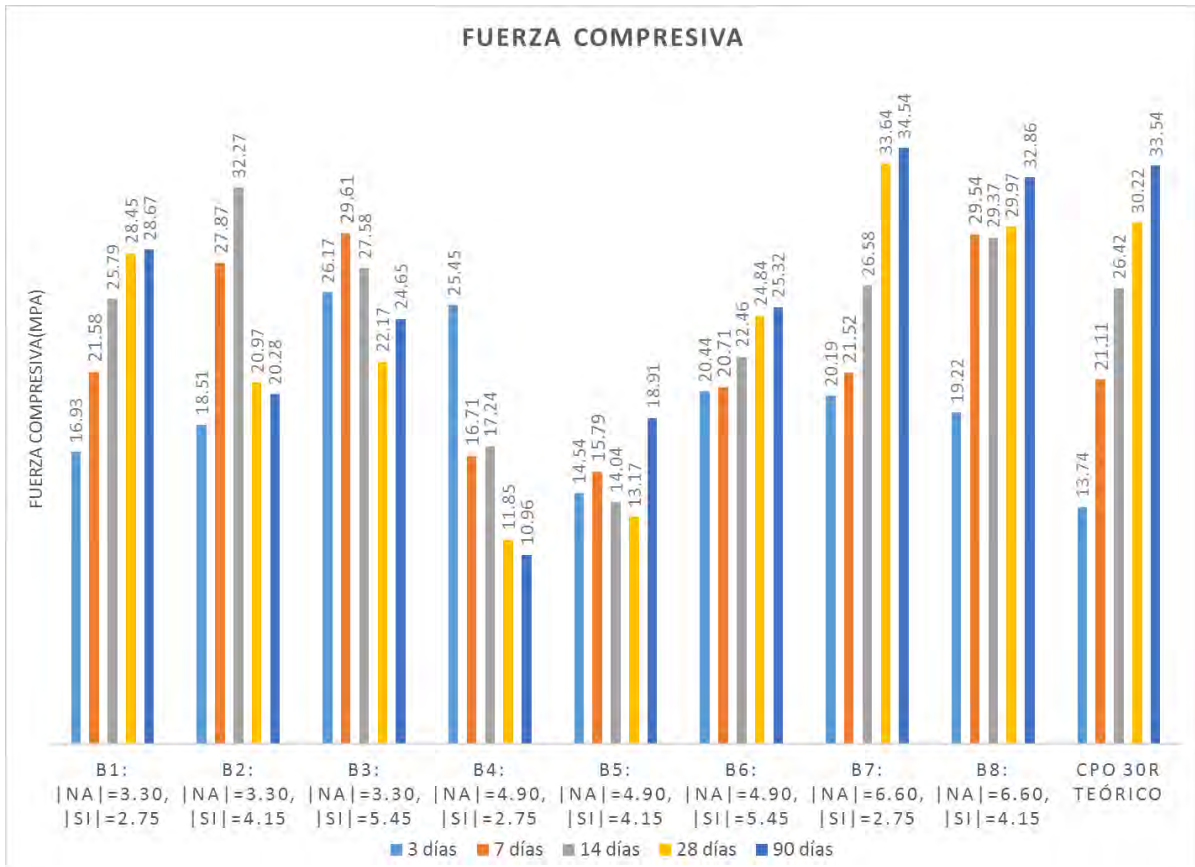


Figura 20. RMC de las muestras B1 a B8 a 3,7,14,28 y 90 días.

En las pruebas de RMC, **Figura 20**, se aprecia para edades tempranas (antes de 28 días), un valor máximo, de entre todos los especímenes, de 26.17 MPa, en el espécimen activado con una disolución de $|\text{Si}|=5.45$ M y $|\text{Na}|$ de 3.30 M (Muestra B3). A los 90 días, el valor más alto fue de 34.54 MPa, en el producto activado con concentración $|\text{Na}|$ de 6.6 M y $|\text{Si}|$ de 2.75 M (Muestra B7).

Los valores de RMC se compararon con los modelados por Yang [60,88] para el CPO de clase resistente 30. Las muestras con concentración de álcali de 3.3 y 4.9 M, exceden el desempeño del CPO entre 3 y 14 días. De 28 días en adelante, las

muestras con concentración de álcali de 6.6 M, son las que tienen un desempeño similar o superior al esperado para el CPO.

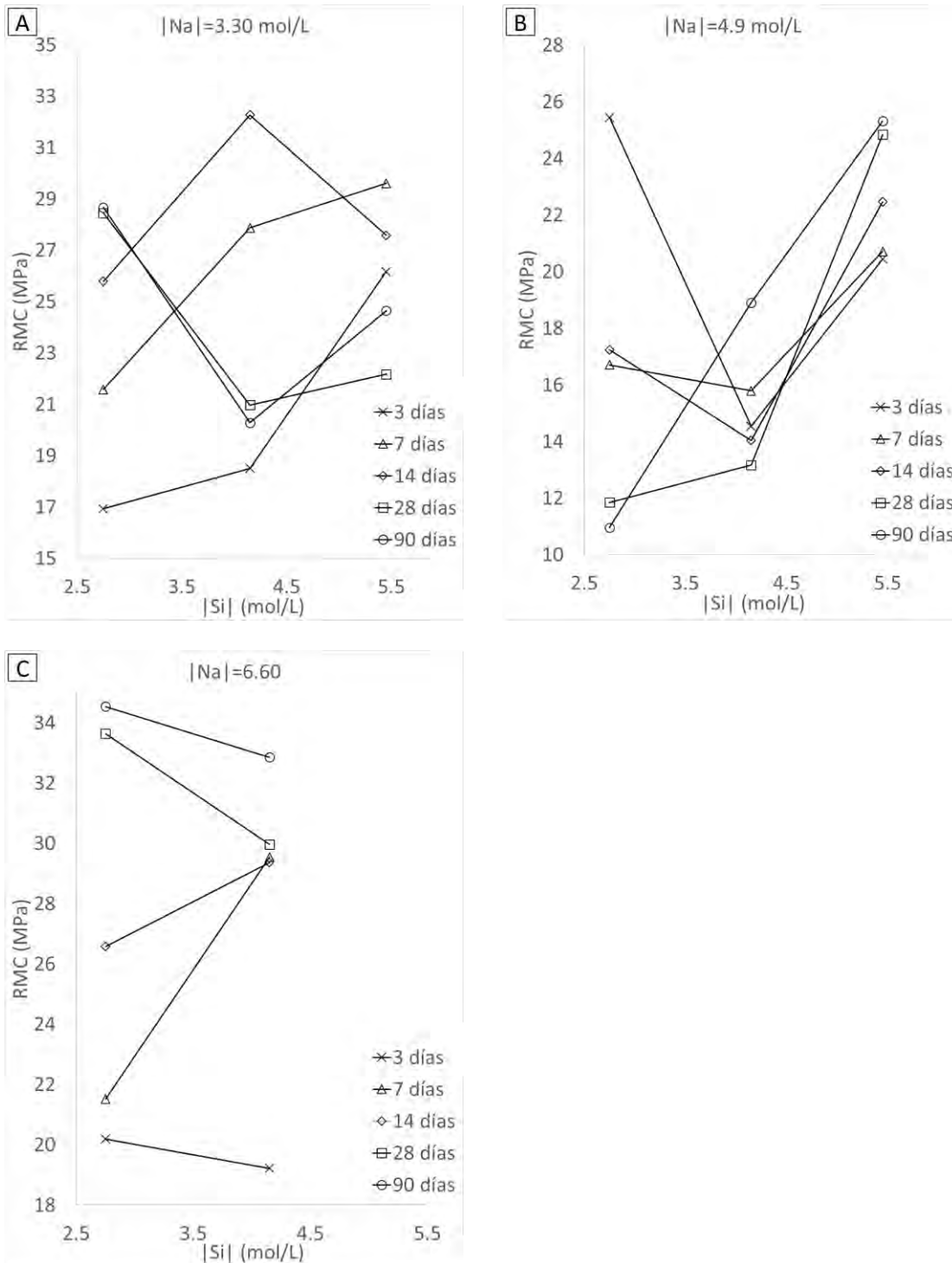


Figura 21. Tendencias de desarrollo de la RMC de las EAA's en función de las concentraciones del activador, de $|\text{Si}|$ de 2.5 a 5.5 de $|\text{Na}|$ igual a A) 3.3, B) 4.9 y C) 6.6 M.

Las escorias desarrollaron tendencias en el comportamiento de su resistencia a la compresión en función de la concentración de sodio y silicio del activador. Las tendencias mencionadas se describen a continuación:

Concentración de $|\text{Na}|$ de 3.3 M, **Figura 21, A**

A tiempos de curado desde los 3 a los 14 días, la tendencia de la RMC es a disminuir conforme se reduce la $|\text{Si}|$. Para una $|\text{Si}|$ de 2.75 y a partir de los 28 días, la RMC tiende a ser la más alta. La tendencia es a desarrollar un valor de RMC mínimo, y el aumento de la resistencia a edades tardías, a concentraciones de Si bajo.

Concentración de $|\text{Na}|$ de 4.9 M, **Figura 21, B**

A tiempos de curado menores a 28 días, las RMC más elevadas se obtuvieron en las muestras con $|\text{Si}|$ de 2.75 y 5.45 M. Conforme aumentó el tiempo de curado, las RMC's de las muestras activadas con concentraciones de 2.75 y 4.15 M de sílice tendieron a disminuir, hasta llegar a valores mínimos, de 10.96 y 18.91 MPa a 90 días. La muestra activada con $|\text{Si}|$ igual a 5.45 M tuvo un incremento constante de la RMC antes de 28 días, y un incremento mínimo de la misma posterior a este tiempo, hasta un valor máximo de 25.32 MPa a 90 días.

Concentración de $|\text{Na}|$ de 6.6 M, **Figura 21, C**

A tiempos de curado menores que 14 días, la tendencia a desarrollar RMC fue más lenta con concentración de sílice de 2.75 M y relativamente más rápida con concentración de sílice de 4.15 M. El incremento en la RMC, de 28 días en adelante, fue mínimo en la muestra activada con $|\text{Si}|$ de 5.45 M, que alcanzó un valor de 32.86 MPa. El valor de RMC más alto, obtenido a 90 días, fue el de la muestra activada con $|\text{Si}|$ de 2.75 M, y fue de 34.54 MPa. Resultados similares fueron publicados por Bakharev en 1999 para escorias australianas [66].

Con concentraciones de silicio constantes, los mejores resultados de RMC fueron los de las muestras preparadas con concentración de sodio de 6.6 M, desde los 3 hasta los 90 días.

Las muestras que desarrollan RMC's bajas a edades tempranas, tienden a ser las que desarrollan las RMC's más elevadas a edades tardías, lo que coincide con los resultados de otros estudios [66].

5. Discusión

Bajo la suposición de que las EAHs podrían ser activadas con NaOH y silicato de sodio/NaOH, para producir materiales con resistencias a la compresión similares a las de la Norma NMX-C414-ONNCCE-2004. Se desarrollaron dos tipos de experimentos, las pruebas preliminares y las definitivas, de acuerdo a lo siguiente:

Las EAA, en las pruebas preliminares, fueron sintetizadas en condiciones similares, a las utilizadas en trabajos previos [32,65,66,68,89], y fueron ajustadas para encontrar las condiciones a seleccionar para las pruebas definitivas, como fueron la elección del activador $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$, un precurado de 48 h a 40°C , y la relación l/s de 0.41, **Tabla 13**. Así, para la activación de la EAH con las concentraciones de $[\text{Na}]$ de 6.6 M y $[\text{Si}]$ de 2.75 M, el mejor resultado de RMC a 28 días fue de 33.64 MPa, similar al especificado en la norma NMX-C414-ONNCCE-2004. Estas condiciones de síntesis son equivalentes a las empleadas en otros estudios (8%(m) Na_2O , Ms de 1-1.5), en donde obtuvieron RMC's, entre de 30-50 MPa a 28 días [32,66,90].

La activación alcalina de la escoria se comprobó por el análisis de DRX, mediante la observación de la descomposición de la fase akermanita, la formación de una fase amorfa, y de algunas fases secundarias, como hidrotalcita y carbonatos; por el análisis de los IR a través del corrimiento de la banda de estiramiento asimétrico del enlace Si-O-T, y la observación de las bandas correspondientes a los carbonatos; y por el desarrollo de la RMC mediante las pruebas de compresión. Los principales factores, observados en estos estudios, y su relación con el comportamiento de la RMC, se describen a continuación.

1) La concentración de Na y Si en el activador

De acuerdo con las tendencias de RMC, **Figuras 20 y 21**, se deduce que, los parámetros de la solución activadora se deben ajustar de acuerdo al requerimiento de RMC, y con respecto a la edad de la EAA. A edades tempranas el factor más influyente es la concentración de la sílice, cuando ésta fue de 5.45 M (muestras B3 y B6), se obtuvieron RMC's desde 20.44 hasta 26.97 MPa a 3 días, en contraste

con lo obtenido con 2.75 M (B1, B4 y B7), con valores desde 14.54 a 25.45 MPa a la misma edad. Esta tendencia coincide con lo expuesto por Provis y Van Deventer, que al aumentar la cantidad de sílice en el activador, se conduce a una formación rápida de los productos externos [56]. A edades tardías, la concentración de sodio fue el factor que más influyó en el desarrollo de la RMC. Cuando esta concentración fue de 3.3 M (B1, B2 y B3), se obtuvieron RMC's desde 20.28 a 28.65 MPa a 90 días, y para 4.9 M, las RMC's fueron de 10.96 a 25.32 MPa (Muestras B4, B5 y B6); y cuando fue de 6.6 M (Muestras B7 y B8), las muestras alcanzaron valores entre 32.86 y 34.54 MPa. Esta tendencia concuerda con la observación de Provis y Van Deventer, de que el pH afecta el avance de la reacción de la activación alcalina, debido a que disminuye la solubilidad del calcio, y aumenta la, de la sílice y la, de la alúmina [56]. La concentración de silicio provocó la disminución en la fuerza compresiva final, como fue el caso de los productos con concentración alta de sílice (4.9 y 6.6 M) y con una relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ superiores a 2.5 (B2, y B3), las que presentaron aire ocluido, manejabilidad reducida, y alcanzaron máximos de 20.28 a 24.65 MPa a 90 días. Estos resultados concuerdan, con lo encontrado por Krizan y Zivanovic, cuyas muestras activadas con módulo superior a 2 presentan disminución en la RMC a edades tardías, y lo relacionaron con que el aumento en la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, incrementa la proporción de encogimiento de las muestras [69].

2) La presencia del C-A-S-H.

Los difractogramas de las pruebas definitivas para las muestras desde B1 a B8, mostraron a todos los tiempos la formación de un producto amorfo, con un halo en el intervalo de 20 a 35° de 2θ , lo que coincide con lo observado para la síntesis de C-A-S-H [22,91]. Este halo amorfo se observó intenso en las muestras preparadas con concentración de álcali 6.6 M (B7 y B8). La presencia de las fases cristalinas relacionadas con el C-A-S-H no se confirmó por DRX debido a que los productos se mostraron prácticamente amorfos, y la única señal encontrada, relacionada con estos compuestos, es alrededor de 3.04 Å **Figuras 17 y 19** [32,92], la cual se traslapa con la señal principal de la calcita. La presencia de C-A-S-H fue confirmada

en IR por la banda principal del enlace Si-O-T, alrededor de 960 cm^{-1} , que se recorre en función de la concentración de Si y Na del activador, y cuyo valor en el número de onda aumenta con el tiempo, al enriquecerse de sílice y descalcificarse para formar carbonatos [86]. La disminución de la relación Ca/Si, del C-A-S-H, importante en el desarrollo de la RMC, se mostró por IR, mediante el desplazamiento de la banda del estiramiento asimétrico del enlace Si-O-T, que se recorrió con el paso del tiempo hacia frecuencias altas, empezó en $940\text{-}960\text{ cm}^{-1}$ a los 3 días, se movió a $950\text{-}975\text{ cm}^{-1}$ a los 28 días, y terminó en $960\text{-}980\text{ cm}^{-1}$ a los 90 días⁴. La relación Ca/Si, también, se redujo, con el aumento de la concentración del silicio y la disminución de la cantidad del sodio en el activador [25,86,89]. De tal forma que, si se comparan las muestras la B7 ($|\text{Na}|=6.6$, $|\text{Si}|=2.75$), que alcanzó una RMC de 33.74 MPa a 28 días, con respecto a la B6 ($|\text{Na}|=4.9$, $|\text{Si}|=5.45$), que obtuvo 24.84 MPa a 28 días, con la banda del enlace Si-O-T en 956 cm^{-1} y en 965 cm^{-1} , respectivamente. Lo que indica que la B7 tendría una relación Ca/Si mayor que la B6. En resumen, de acuerdo con estos resultados, se propone que entre mayor sea la relación Ca/Si, en el C-A-S-H a edades tempranas, mayor será la RMC a edades tardías, y a mayor relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ en el activador, menor será la relación Ca/Si de la EAA.

3) Los carbonatos

La presencia de los carbonatos se confirmó, por el análisis de IR, debido a las señales, en 1415 , 1470 , y 870 cm^{-1} , asociadas con los carbonatos del calcio y del sodio [76,85,93]. En el análisis por DRX, se observaron tres fases correspondientes a los carbonatos, natrita (Na_2CO_3); calcita y vaterita (CaCO_3). Las muestras activadas con $|\text{Na}|=6.6\text{ M}$, desarrollaron una RMC superior a 30 MPa después de 28 días (B7 y B8), en donde se formó la natrita, fase del carbonato de sodio. La presencia de esta fase, está de acuerdo con los estudios de Bernal, en donde mostró que su formación, se debe al contenido de magnesio en la EAH, y a la alcalinidad del activador [60,94]. El resto de las muestras, activadas con $|\text{Na}| 3.3$ y

⁴ Este efecto se puede apreciar mejor en el ejemplo de la **Figura IV**, del anexo I.

4.9 M (B1, B2, B3, B4, B5, y B6), cuyo desempeño en la prueba de RMC no fue tan bueno como en la B7 y la B8, desarrollaron las fases del carbonato de calcio, la calcita y la vaterita, de acuerdo con los estudios de carbonatación realizados por Myers y por Bernal, que identifican estas fases en sus productos [25,84,94]. Se ha mostrado que la formación de carbonato de calcio que tiene influencia negativa en el desarrollo de RMC de las muestras activadas con silicato de sodio, descalcifica al C-A-S-H, y aumenta la porosidad del material [46].

4) La fase hidrotalcita

La presencia de la hidrotalcita se observó por DRX, en las muestras B7 y B8, cuyo activador tuvo una concentración de álcali de 6.6 M, la más elevada que se empleó, lo que indica que la alcalinidad del activador se relaciona, aunque no directamente, con la formación de hidrotalcita. La relación se encuentra en el hecho de que la alcalinidad del activador acelera el avance de la reacción de la EAA, y la hidrotalcita aparece conforme avanza la reacción [74,75]. Kovtun y col., comprobaron este hecho. Durante sus experimentos, aceleraron la activación alcalina de escorias neutras, ya que al activar empleando Na_2CO_3 , la reacción no procedía satisfactoriamente, por lo que añadieron al activador hidróxido de sodio como agente acelerador. En las muestras aceleradas se identificó esta fase en mayor proporción que en las muestras sin acelerar [93]. Las muestras activadas, con una solución $|\text{Na}|=6.6$ M, fueron las que desarrollaron los valores de RMC más elevados a edades tardías, y fueron las únicas en las que se apreció la hidrotalcita, lo que sugiere que esta fase tiene un papel importante en el aumento de la RMC. Debido a que, se ha comprobado, que la hidrotalcita provoca en las EAA's reducción en la porosidad y controla la tasa de carbonatación, dado que se capta el CO_2 para evitar que penetre en el material [60,95].

Un factor importante para la determinación de la viabilidad del material desarrollado en este proyecto es la comparación de los costos de activación de la EAH con los de utilización de CPO. Asumiendo que el gasto de agua, y el costo del transporte de los materiales es el mismo, se calculó el costo total a partir del precio de las materias primas de grado técnico. La comparación de los precios de los materiales

se realizó entre las cantidades utilizadas para activar una tonelada de escoria, y el precio de una tonelada de cemento Portland. Los costos ilustrados en la **Tabla 16** son aproximadamente desde un 8% más baratos hasta un 25% más altos para la activación alcalina de escoria que para el CPO. Por lo que la relación de costo determinaría que el uso de escoria como material cementante tiene un costo final similar o superior al del CPO. Este costo depende del precio al que se venden los reactivos en cada lugar, y de la disponibilidad de la escoria. Además, si se toma en cuenta la cantidad de CO₂ que emite el CPO en su ciclo de producción, los beneficios ecológicos compensan esta diferencia de costo.

Tabla 16. Cálculo de costos de activación de una tonelada de escoria, en comparación con el costo de una tonelada de cemento de especificación 30R.

Materia Prima	Precio (\$/ton)	Cantidad por litro de activador (ton/L)	Litros de activador por tonelada de EAH (L/tonEAH)	Cantidad total por tonelada de EAH (ton/ton EAH)	Precio por tonelada de EAH (\$/ton EAH)
EAH	54.32-99.54*	-	-	1	54.32-99-54
NaOH	300-400*	0.000197	420	0.08274	24.81-33.09
Na ₂ SiO ₃	637***	0.000282	420	0.11844	75.45
Total (\$)					154.58-208.08
Precio Ton cemento (\$)					166.39

*Intervalo de precios consultado en informe "Slag – Iron and Steel" de la USGS.

**Intervalo de precios ofrecido por Weifang Haizhiyuan Chemical Co., Ltd.

***Precio consultado en catálogo de PQ Corporation, año 2015

6. Conclusiones

Se sintetizaron una serie de compuestos con características cementantes y con propiedades mecánicas similares a las del CPO, establecidas en la Norma NMX-C414-ONNCCE-2004 para la clase resistente 30R. En este estudio se utilizó un subproducto de la industria del acero que reduce el costo por un lado de la materia prima a utilizar y por otro el de su producción, por medio de un método de síntesis rápido y eficiente, el cual no genera subproductos, por lo que es un método limpio y amigable con el ambiente. Los resultados sobresalientes derivados de este trabajo son:

Las condiciones de síntesis óptimas para que las EAA's desarrollaran una RMC de 33.64 MPa a 28 días, similar a la especificada por la norma (NMX-C414-ONNCCE-2004), y fueron el activador alcalino, $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$, con una concentración del sodio, $[\text{Na}]$, de 6.6 M y una concentración del silicio, $[\text{Si}]$, 2.75 M; una relación l/s de 0.41; y un precurado de 48 h a 45°C.

La influencia del incremento de la concentración del álcali de 3.3 M, hasta 6.6 M, mostró una relación directa con el aumento de la relación Ca/Si en el gel C-A-S-H, la cual permite el desarrollo de la RMC a edades tardías; con la formación de los carbonatos de sodio, cuya influencia no quedó clara en este estudio, y de la hidrotalcita, que se relacionó con incremento en la RMC.

La influencia de la concentración de silicio en el activador reduce la relación Ca/Si del C-A-S-H, y aumenta la fuerza compresiva a edades tempranas. La viscosidad del silicato de sodio provoca que el producto pierda fluidez durante el proceso de activación alcalina. Y, reduce la alcalinidad del activador, desacelerando el proceso de carbonatación de la escoria activada.

La EAA sintetizada, contiene como producto de hidratación principal, al gel C-A-S-H, el cual provee de las características conglomerantes al sistema y disminuye la RMC a edades tardías, cuando se enriquece de sílice desde el inicio de la reacción; y como productos de hidratación secundarios, a los carbonatos de calcio, que

disminuyen la RMC a edades tardías, los carbonatos de sodio, y la hidrotalcita, que se relacionaron con el aumento en la RMC de la EAA.

Perspectivas del proyecto

Derivado del estudio desarrollado en esta tesis se ha mostrado que la síntesis por activación alcalina de la EAH tiene potencial como material cementante debido a la RMC desarrollada similar a la del CPO. Por lo que se propone continuar la investigación, para que la EAA sea utilizada como reemplazo del CPO a nivel industrial, para lo cual se sugiere, establecer relaciones entre la RMC, y cada una de las fases observadas, con respecto a la composición química de la EAA y el activador, por medio de un diseño de experimentos, y de métodos de caracterización complementarios, como análisis cuantitativo de fases por DRX de alta resolución, IR cercano, análisis térmicos, de fluorescencia de rayos-X, resonancia magnética nuclear, y microscopías electrónicas.

Bibliografía

- 1 Roy DM. Alkali-activated cements: Opportunities and challenges. *Cem Concr Res* 1999; **29**:249-254.
- 2 Shi C, Krivenko P V, Roy DM. *Alkali-Activated Cements and Concretes.* ; 2006. doi:10.4324/9780203390672
- 3 Duxson P, Fernández-Jiménez A, Provis JL, Lukey GC, Palomo A, van Deventer JSJ. Geopolymer technology: The current state of the art. *J Mater Sci* 2007; **42**:2917-2933.
- 4 Zhang H. *Building Materials in Civil Engineering.* 1.^a ed. Elsevier; 2011. doi:10.1533/9781845699567.46
- 5 Chen C, Habert G, Bouzidi Y, Jullien A. Environmental impact of cement production: detail of the different processes and cement plant variability evaluation. *J Clean Prod* 2010; **18**:478-485.
- 6 Olivier JGJ, Janssens-Maenhout G, Muntean M, Peters JAHW. Trends in global CO2 emissions. The Hague: ; 2014.
- 7 Worrell E, Price L, Martin N, Hendriks C, Meida LO. Carbon Dioxide Emissions From The Global Cement Industry. *Annu Revis Energy Environ* 2001; **26**:303-329.
- 8 INEGI. Estadísticas históricas de México 2014. 2015.
- 9 Palomo A, Grutzeck MW, Blanco MT. Alkali-activated fly ashes: A cement for the future. *Cem Concr Res* 1999; **29**:1323-1329.
- 10 Davidovits J. Geopolymers. *J Therm Anal* 1991; **37**:1633-1656.
- 11 Gartner E. Industrially interesting approaches to «low-CO2» cements. *Cem. Concr. Res.* 2004; **34**:1489-1498.
- 12 Organismo Nacional de Normalización Y Certificación de la Construcción y

Edificación. NMX-C-414-ONNCCE-2004.

<http://www.onncce.org.mx/pdf/NMX-C-414-ONNCCE-20045.pdf> (accedido 25 oct2015).

- 13 Taylor H. *Cement Chemistry*. London: Harcourt Brace Jovanovich; 1990.
- 14 Barnes P, Bensted J. *Structure and Performance of Cements, Second Edition*. Second. London: Spon Press; 2002.
- 15 Juenger MCG, Winnefeld F, Provis JL, Ideker JH. Advances in alternative cementitious binders. *Cem Concr Res* 2011; **41**:1232-1243.
- 16 Shi C, Fernández-Jiménez A, Palomo A. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. *Cem Concr Res* 2011; **41**:750-763.
- 17 Benhelal E, Zahedi G, Shamsaei E, Bahadori A. Global strategies and potentials to curb CO₂ emissions in cement industry. *J Clean Prod* 2013; **51**:142-161.
- 18 Purdon AO. The action of alkalies on blast furnace slag. *J Soc Chem Ind* 1940; **59**:191–202.
- 19 Glukhovskiy VD. Soil silicates. Their properties, technology and manufacturing and fields of application, Doct. Tech. Sc. Degree Thesis. *Civ Eng Institute, Kiev* 1965.
- 20 Glukhovskiy VD. Soil silicates. *Gosstroyizdat, Kiev* 1959; :154.
- 21 Pacheco-Torgal F, Labrincha JA, Leonelli C, Palomo A, Chindaprasirt P. *Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes*. 1.^a ed. Cambridge, Waltham, Kidlington: Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering; 2015.
- 22 García-Lodeiro I, Palomo A, Fernández-Jiménez A, MacPhee DE.

- Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. *Cem Concr Res* 2011; **41**:923-931.
- 23 Puertas F, Palacios M, Manzano H, Dolado JS, Rico A, Rodríguez J. A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements. *J Eur Ceram Soc* 2011; **31**:2043-2056.
- 24 Burciaga-Díaz O, Díaz-Guillén MR, Fuentes AF, Escalante-García JL. Mortars of alkali-activated blast furnace slag with high aggregate:binder ratios. *Constr Build Mater* 2013; **44**:607-614.
- 25 Myers RJ, Bernal SA, San Nicolas R, Provis JL. Generalized Structural Description of Calcium–Sodium Aluminosilicate Hydrate Gels: The Cross-Linked Substituted Tobermorite Model. *Langmuir* 2013; **29**:5294-5306.
- 26 Provis JL, Bernal SA. Geopolymers and Related Alkali-Activated Materials. *Annu Rev Mater Res* 2014; :in press, DOI 10.1146/annurev-matsci-070813-113515.
- 27 Fernández-Jiménez A, Puertas F, Sobrados I, Sanz J. Structure of Calcium Silicate Hydrates Formed in Alkaline-Activated Slag: Influence of the Type of Alkaline Activator. *J Am Ceram Soc* 2003; **86**:1389-1394.
- 28 Sakulich AR, Anderson E, Schauer CL, Barsoum MW. Influence of Si:Al ratio on the microstructural and mechanical properties of a fine-limestone aggregate alkali-activated slag concrete. *Mater Struct* 2010; **43**:1025-1035.
- 29 Barbosa VFF, MacKenzie JD. Synthesis and thermal behaviour of potassium silicate geopolymers. *Mater Lett* 2003; **57**:1477-1482.
- 30 Richardson IG. Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: Applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, beta-dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metak. *Cem Concr Res* 2004;

- 34**:1733-1777.
- 31 Bakharev T, Sanjayan JG, Cheng YB. Effect of admixtures on properties of alkali-activated slag concrete. *Cem Concr Res* 2000; **30**:1367-1374.
 - 32 Burciaga-Díaz O, Escalante-García JI. Structure, Mechanisms of Reaction, and Strength of an Alkali-Activated Blast-Furnace Slag. *J Am Ceram Soc* 2013; **96**:3939-3948.
 - 33 Escalante-García JI, Fuentes AF, Gorokhovskiy A, Fraire-Luna PE, Mendoza-Suarez G. Hydration Products and Reactivity of Blast-Furnace Slag Activated by Various Alkalis. *J Am Ceram Soc* 2003; **86**:2148-2153.
 - 34 Wang S-D, Scrivener KL. Hydration products of alkali activated slag cement. *Cem Concr Res* 1995; **25**:561-571.
 - 35 Song S, Jennings HM. Pore solution chemistry of alkali-activated ground granulated blast-furnace slag. *Cem Concr Res* 1999; **29**:159-170.
 - 36 Puertas F, Fernández-Jiménez A, Blanco-Varela MT. Pore solution in alkali-activated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate. *Cem Concr Res* 2004; **34**:139-148.
 - 37 Bernal JD. The structures of cement hydration compounds. En: *Proc. 3rd Int. Symp. Chem. Cem., London.*; 1952. pp. 216-236.
 - 38 Feldman RF, Sereda PJ. A new model for hydrated Portland cement and its practical implications. *Eng J* 1970; **53**:53-59.
 - 39 Daimon M, Aboielienein S, Rosara G, Goto S, Kondo R. Pore structure of calcium silicate hydrate in hydrated tricalcium silicate. *J Am Ceram Soc* 1977; **60**:110-114.
 - 40 Taylor H. Proposed Structure for Calcium Silicate Hydrate Gel. *J Am Ceram Soc* 1986; **69**:464-467.

- 41 Richardson IG, Groves GW. The incorporation of minor and trace elements into calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened cement pastes. *Cem Concr Res* 1993; **23**:131-138.
- 42 Richardson IG, Brough AR, Brydson R, Groves GW, Dobson CM. Location of Aluminum in Substituted Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Gels as Determined by ²⁹Si and ²⁷Al NMR and EELS. *J Am Ceram Soc* 1993; **76**:2285-2288.
- 43 Richardson IG, Brough AR, Groves GW, Dobson CM. The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (C-S-H) phase. *Cem Concr Res* 1994; **24**:813-829.
- 44 Lecomte I, Henrist C, Liégeois M, Maseri F, Rulmont A, Cloots R. (Micro)-structural comparison between geopolymers, alkali-activated slag cement and Portland cement. *J Eur Ceram Soc* 2006; **26**:3789-3797.
- 45 Bernal SA. The resistance of alkali-activated cement-based binders to carbonation. En: *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*. Woodhead Publishing Limited; 2015. pp. 319-332.
- 46 Palacios M, Puertas F. Effect of carbonation on alkali-activated slag paste. *J Am Ceram Soc* 2006; **89**:3211-3221.
- 47 Bernal SA, de Gutierrez RM, Provis JL, Rose V. Effect of silicate modulus and metakaolin incorporation on the carbonation of alkali silicate-activated slags. *Cem Concr Res* 2010; **40**:898-907.
- 48 Myers RJ, Bernal SA, Gehman JD, van Deventer JSJ, Provis JL. The Role of Al in Cross-Linking of Alkali-Activated Slag Cements. *J Am Ceram Soc* 2015; **98**:996-1004.
- 49 Palomo A, Krivenko P, Garcia-Lodeiro I, Kavalerova E, Maltseva O, Fernandez-Jimenez A. A review on alkaline activation: new analytical perspectives. *Mater Construcción* 2014; **64**:1-23.

- 50 Pardal X, Pochard I, Nonat A. Experimental study of Si–Al substitution in calcium-silicate-hydrate (C-S-H) prepared under equilibrium conditions. *Cem Concr Res* 2009; **39**:637-643.
- 51 Sajedi F, Shafigh P. Optimum Level of Replacement Slag in OPC-Slag Mortars. *J Civ Eng Archit* 2010; **4**.
- 52 Jain M. Use and Properties of Blast Furnace Slag as a Building Material- A Review. *Int J Recent Contrib from Eng Sci IT* 2014; **2**:54-60.
- 53 Rees CA. *Mechanisms and kinetics of gel formation in geopolymers*. 2007.
- 54 Huanhai Z, Xuequan W, Zhongzi X, Mingshu T. Kinetic study on hydration of alkali-activated slag. *Cem Concr Res* 1993; **23**:1253-1258.
- 55 ASTM International. ASTM C989-99, Standard Specification for Ground Granulated Blast Furnace Slag for Use in Concretes and Mortars. West Conshohocken, PA: ; 1999.
- 56 Provis JL, Van Deventer JSJ. *Alkali Activated Materials - RILEM State of the Art Report*. Springer; 2014. doi:10.1007/978-94-007-7672-2
- 57 Proctor DM, Fehling KA, Shay EC, Wittenborn JL, Green JJ, Avent C, *et al*. Physical and chemical characteristics of blast furnace, basic oxygen furnace, and electric arc furnace steel industry slags. *Environ Sci Technol* 2000; **34**:1576-1582.
- 58 Brito J, Saikia N. *Recycled Aggregate in Concrete: Use of Industrial, Construction and Demolition Waste*. London: Springer London; 2013. pp. 23-80.
- 59 Puertas F. Escorias de alto horno : composición y comportamiento hidráulico. *Mater Construcción* 1993; **43**:37-48.
- 60 Bernal SA, San Nicolas R, Myers RJ, de Gutiérrez RM, Puertas F, van

- Deventer JSJ, *et al.* MgO content of slag controls phase evolution and structural changes induced by accelerated carbonation in alkali-activated binders. *Cem Concr Res* 2014; **57**:33-43.
- 61 Tealdi C, Chiodelli G, Pin S, Malavasi L, Flor G. Ionic conductivity in melilite-type silicates. *J Mater Chem A* 2014; **2**:907-910.
- 62 Li C, Sun H, Li L. A review: The comparison between alkali-activated slag (Si + Ca) and metakaolin (Si + Al) cements. *Cem Concr Res* 2010; **40**:1341-1349.
- 63 Aydin S, Baradan B. Mechanical and microstructural properties of heat cured alkali-activated slag mortars. *Mater Des* 2012; **35**:374-383.
- 64 Fernández-Jiménez A, Palomo JG, Puertas F. Alkali-activated slag mortars: Mechanical strength behaviour. *Cem Concr Res* 1999; **29**:1313-1321.
- 65 Wang S-D, Scrivener KL, Pratt PL. Factors affecting the strength of alkali-activated slag. *Cem Concr Res* 1994; **24**:1033-1043.
- 66 Bakharev T, Sanjayan JG, Cheng YB. Alkali activation of Australian slag cements. *Cem Concr Res* 1999; **29**:113-120.
- 67 Escalante-García JI, Campos-Venegas K, Gorokhovskiy A, Fernández-Jiménez A. Cementitious composites of pulverised fuel ash and blast furnace slag activated by sodium silicate: effect of Na₂O concentration and modulus. *Adv Appl Ceram* 2006; **105**:201-208.
- 68 Chi M. Effects of dosage of alkali-activated solution and curing conditions on the properties and durability of alkali-activated slag concrete. *Constr Build Mater* 2012; **35**:240-245.
- 69 Krizan D, Zivanovic B. Effects of dosage and modulus of water glass on early hydration of alkali-slag cements. *Cem Concr Res* 2002; **32**:1181-1188.

- 70 Yang K-H, Lee K-S, Ashour AF, Song J-K. Flow and Compressive Strength of Alkali-Activated Mortars. *Mater J* 2009; **106**:50-58.
- 71 Bakharev T, Sanjayan JG, Cheng YB. Effect of elevated temperature curing on properties of alkali-activated slag concrete. *Cem Concr Res* 1999; **29**:1619-1625.
- 72 Puertas F, Palacios M, Vázquez T. Carbonation process of alkali-activated slag mortars. *J Mater Sci* 2006; **41**:3071-3082.
- 73 Xincheng P, Changhui Y, Fan L. Studies on resistance of alkali activated slag concrete to acid attack. En: *2nd international conference alkaline cements and concretes.*; 1999. pp. 717-722.
- 74 Haha M Ben, Lothenbach B, Le Saout G, Winnefeld F. Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag - Part II: Effect of Al₂O₃. *Cem Concr Res* 2012; **42**:74-83.
- 75 Haha M Ben, Lothenbach B, Le Saout G, Winnefeld F. Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag — Part I: Effect of MgO. *Cem Concr Res* 2011; **41**:955-963.
- 76 Andersen F, Brečević L, Beuter G, Dell'Amico DB, Calderazzo F, Bjerrum NJ, *et al.* Infrared Spectra of Amorphous and Crystalline Calcium Carbonate. *Acta Chem. Scand.* 1991; **45**:1018-1024.
- 77 Herterich J, Black L, Richardson IG. Microstructure and phase assemblage of low-clinker cements during early stages of carbonation. En: *Young Researchers' Forum II: Construction Materials*. Mangabhai RJ, Bai Y, Goodier CI (editores). . London: University College London; 2014. p. 49.
- 78 Yu P, Kirkpatrick RJ, Poe B, McMillan PF, Cong X. Structure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-Infrared Spectroscopy. *J Am Ceram Soc* 1999; **82**:742-748.

- 79 Kalinkin AM, Kumar S, Gurevich BI, Alex TC, Kalinkina E V, Tyukavkina V V, *et al.* Geopolymerization behavior of Cu-Ni slag mechanically activated in air and in CO₂ atmosphere. *Int J Miner Process* 2012; **112-113**:101-106.
- 80 Yao L, Ren S, Wang X, Liu Q, Dong L, Yang J, *et al.* Effect of Al₂O₃, MgO, and CaO/SiO₂ on Viscosity of High Alumina Blast Furnace Slag. *steel Res Int* 2016; **87**:241-249.
- 81 Escalante-García JI, Gómez LY, Johal KK, Mendoza-Suarez G, Mancha H, Méndez J. Reactivity of blast-furnace slag in Portland cement blends hydrated under different conditions. *Cem Concr Res* 2001; **31**:1403-1409.
- 82 Douglas E, Elola A, Mohan-Malhotra V. Characterization of ground granulated blast-furnace slags and fly ashes and their hydration in portland cement blends. *Cem Concr Aggregates* 1990; **12**:38-46.
- 83 Samet B, Chaabouni M. Characterization of the Tunisian blast-furnace slag and its application in the formulation of a cement. *Cem Concr Res* 2004; **34**:1153-1159.
- 84 Bernal SA, Provis JL, Walkley B, San Nicolas R, Gehman JD, Brice DG, *et al.* Gel nanostructure in alkali-activated binders based on slag and fly ash, and effects of accelerated carbonation. *Cem Concr Res* 2013; **53**:127-144.
- 85 Huang CK, Kerr PF. Infrared study of the carbonate minerals. *Am Mineral* 1960; **45**:311-324.
- 86 García-Lodeiro I, Fernández-Jiménez A, Blanco MT, Palomo A. FTIR study of the sol-gel synthesis of cementitious gels: C-S-H and N-A-S-H. *J Sol-Gel Sci Technol* 2008; **45**:63-72.
- 87 Bernal SA, Provis JL, Brice DG, Kilcullen A, Duxson P, van Deventer JSJ. Accelerated carbonation testing of alkali-activated binders significantly underestimates service life: The role of pore solution chemistry. *Cem Concr Res* 2012; **42**:1317-1326.

- 88 Yang K-H, Song J-K, Ashour AF, Lee E-T. Properties of cementless mortars activated by sodium silicate. *Constr Build Mater* 2008; **22**:1981-1989.
- 89 Yao L, Ren S, Wang X, Liu Q, Dong L, Yang J, *et al.* Effect of Al₂O₃, MgO, and CaO/SiO₂ on Viscosity of High Alumina Blast Furnace Slag. *Steel Res Int* 2004; **44**:1291-1297.
- 90 Chi M, Chang JJ, Huang R, Weng ZL. Effect of Alkali-Activators on the Strength Development and Drying Shrinkage of Alkali-Activated Binder. *Adv Mater Res* 2012; **482-484**:1012-1016.
- 91 Hunnicutt WA. *Characterization of calcium-silicate-hydrate and calcium-alumino-silicate-hydrate*. 2013.
- 92 Bernal SA, Provis JL, Rose V, De Gutiérrez RM. High-resolution X-ray diffraction and fluorescence microscopy characterization of alkali-activated slag-metakaolin binders. *J Am Ceram Soc* 2013; **96**:1951-1957.
- 93 Kovtun M, Kearsley EP, Shekhovtsova J. Chemical acceleration of a neutral granulated blast-furnace slag activated by sodium carbonate. *Cem Concr Res* 2015; **72**:1-9.
- 94 Bernal SA, Provis JL, Rose V, de Gutierrez RM. Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends. *Cem Concr Compos* 2011; **33**:46-54.
- 95 Prudd'homme, Elodie Ambroise J. Impact of Alkaline Solution And Curing Temperature On Microstructure And Mechanical Properties Of Alkali-Activated Blast Furnace Slag. En: *Developments in Strategic Ceramic Materials*. American Ceramic Society; 2015. pp. 61-75.
- 96 Van Oss HG. Slag - Iron and Steel. ; 2002.
- 97 Crossin E. The greenhouse gas implications of using ground granulated blast furnace slag as a cement substitute. *J Clean Prod* 2015; **95**:101-108.

Apéndices y Anexos

Apéndice I: Arcilla aniónica tipo hidrotalcita.

Se trata de hidróxidos mixtos, organizados en capas, con la capacidad de intercambiar a los aniones que se encuentran en su región interlaminar.

Para entender la estructura de una arcilla aniónica se toma como base la brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), conformada por los cationes Mg^{2+} con los cationes OH^- en coordinación octaédrica, compartiendo las aristas para formar láminas infinitas (**Figura III**), que se apilan unas sobre otras mediante puentes de hidrógeno. Los cationes Mg entonces se substituyen por cationes de Fe^{3+} o Al^{3+} , lo que genera una carga positiva en exceso por cada anión sustituido.

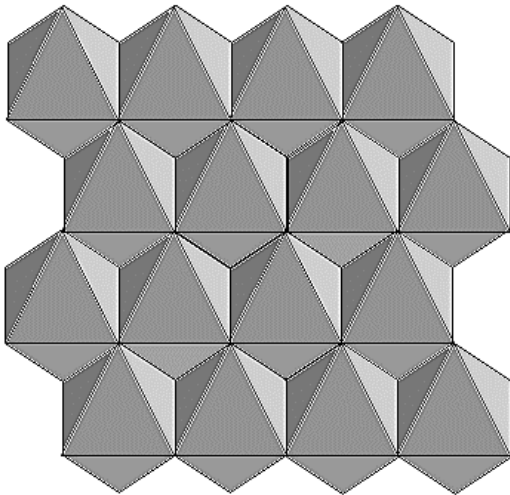


Figura I. Capa de brucita

La carga es compensada por un anion, comúnmente CO_3^{2-} , que se mantiene en la región interlaminar (**Figura II**), junto con las aguas de cristalización por medio de puentes de hidrogeno.

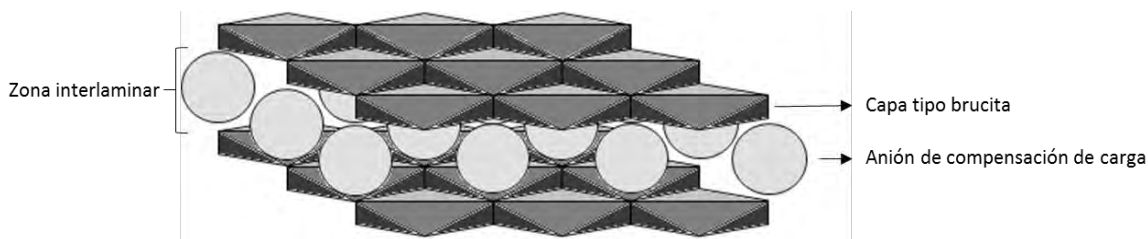
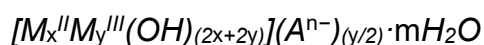


Figura II. Estructura tipo hidrotalcita.

El anión se mueve libremente en la región interlaminar, por medio del rompimiento y la formación de las interacciones. El CO_3 está distribuido cerca de los ejes de simetría que pasan a través de los grupos hidroxilo, y está unido a los oxígenos por medio de enlaces directos o por medio de moléculas de agua mediante puentes de hidrógeno.

La fórmula general de las arcillas aniónicas tipo hidrotalcita es:



Donde:

- Los cationes M^{II} y M^{III} se acomodan en los huecos octaédricos del empaquetamiento compacto formado por los grupos OH en la estructura tipo brucita. Estos huecos proporcionan espacio suficiente para acomodar un catión bivalente de tamaño similar al del Mg^{2+} . El catión M^{II} puede ser de cualquier metal bivalente desde Mg^{2+} hasta Mn^{2+} , para formar arcillas aniónicas, con excepción del cobre, que solo las forma en presencia de otro catión bivalente del grupo mencionado. El catión trivalente (M^{III}) puede ser cualquiera con un radio atómico en el intervalo de 0.5 a 0.8 Å, con excepción de V^{3+} y Ti^{3+} , que no son estables en el aire.
- x es el nivel de sustitución de M^{II} por M^{III} . Las hidrotalcitas puras solo se obtienen en intervalos de sustitución del catión divalente por el trivalente de entre 0.2 y 0.33. Esto es, de acuerdo a la fórmula general: $0.2 < x < 0.33$.
- El anión A^{n-} solo debe cumplir con compensar el exceso de carga positiva en las capas de tipo brucita. De acuerdo al tamaño, a la orientación, a la fuerza

de las interacciones entre el anión y los grupos hidroxilo de la capa tipo brucita, y a la cantidad de los aniones, se determina el grosor de la capa interlaminar.

Las hidrotalcitas, tras ser calcinadas, desarrollan área superficial alta, propiedades básicas, formación de mezclas de óxidos con tamaño de cristalito muy pequeño, y efecto memoria⁵.

Las arcillas aniónicas tienen aplicaciones en:

- Precursores de catalizadores.
- Precursores de fases tipo espinela no estequiométricas
- Como antiácido, en farmacéutica.
- Intercambiador de aniones en el tratamiento de las aguas de enfriamiento de reactores nucleares.
- Adsorbente de aniones en la purificación de disolventes orgánicos.
- Retardantes de flama
- Inhibidores de corrosión

La síntesis de las arcillas aniónicas se realiza por varios métodos. Uno de los métodos de síntesis es la precipitación con aumento progresivo de pH. Es de esperar entonces, que la hidrotalcita sea un subproducto que se podría encontrar tras la activación alcalina de escorias, en la que se emplean pH's elevados, que contienen magnesio y aluminio en proporciones importantes.

⁵ Efecto memoria: Capacidad de reconstruir la estructura de la hidrotalcita en soluciones acuosas con presencia de aniones.

Apéndice II: Enfriamiento de las escorias de alto horno.

Las propiedades estructurales de la EAH, varían de acuerdo al método de enfriamiento al que se somete cuando se es expulsada del alto horno. Existen EAH's de tres tipos, según el método que se emplea para su enfriamiento [96,97]:

- La EAH enfriada al aire: en estado fundido, se permite que la escoria se enfríe lentamente en condiciones ambientales. Al final se acelera con rocío de agua. El producto es duro y denso, tiene una estructura vesicular con poros cerrados. Este tipo de escoria, tiene un grado de cristalinidad alto y no es muy reactiva, por lo que tras molerse y tamizarse; se utiliza como agregado para montaje de metal de carretera, bases de carretera y relleno, concreto, asfaltado y balasto de ferrocarril.
- La EAH expandida o espumosa: es enfriada por chorro de agua, lo que lleva a la producción de vapor, y el desarrollo de vesículas dentro de la escoria. Esta textura vesicular reduce la densidad de la escoria, y permite una unión mecánica buena con pastas de cemento hidráulico. Se usa como agregado de concreto ligero.
- La EAH granulada: se forma al templar la escoria en agua. El enfriamiento rápido provoca la solidificación de la escoria en forma de partículas de vidrio de tamaños de aproximadamente 0.4 mm. La estructura desordenada del vidrio, le confiere al material propiedades conglomerantes moderadas en contacto con el agua, y al tener acceso a una base fuerte, desarrolla propiedades conglomerantes hidráulicas fuertes. Actualmente se utiliza como sustituto parcial del CPO.

Apéndice III: Estructura de las fases vítreas.

De acuerdo a Zachariassen, una estructura vítrea se caracteriza por ser una red desordenada, compuesta átomos de oxígeno y átomos de tres tipos:

- Los formadores de red se caracterizan por tener un radio iónico pequeño, valencias iónicas altas y coordinación con cuatro átomos de oxígeno. Forman una red tridimensional conformada por tetraedros, con orden de corto alcance, con los átomos de oxígeno, en la escoria de alto horno, el formador de red típico es Si^{4+} . El contenido de sílice es proporcional al grado de condensación del vidrio.
- Los modificadores de red tienen números de coordinación seis u ocho, y radios iónicos grandes. La presencia de estos elementos desordena y depolimeriza la red. Los modificadores de red comunes en la EAH son Na^+ , K^+ y Ca^{2+} .
- Los intermediarios actúan como formadores y modificadores de red, dependiendo de las condiciones. Los cationes de metales anfotéricos como Mg^{2+} y Al^{3+} son intermediarios comunes en la EAH. Su número de coordinación es cuatro como formadores de red y seis como modificadores de red.

La fase vítrea de la EAH se describe como un arreglo de tetraedros de SiO_4^{4-} , que actúan como formadores de red, creando una red desordenada. En esta estructura, los átomos de oxígeno tienen número de coordinación 2 y carácter parcialmente covalente. Cuando a la estructura de la red se le añaden cationes Mg^{2+} y Ca^{2+} , éstos forman enlaces iónicos con los átomos de oxígeno. Esto es la modificación de la red vítrea de acuerdo a la teoría propuesta por Zachariassen. La modificación de la estructura vítrea aumenta su reactividad [2,21].

Anexo I. Espectros Infrarrojo a 7, 14 y 90 días.

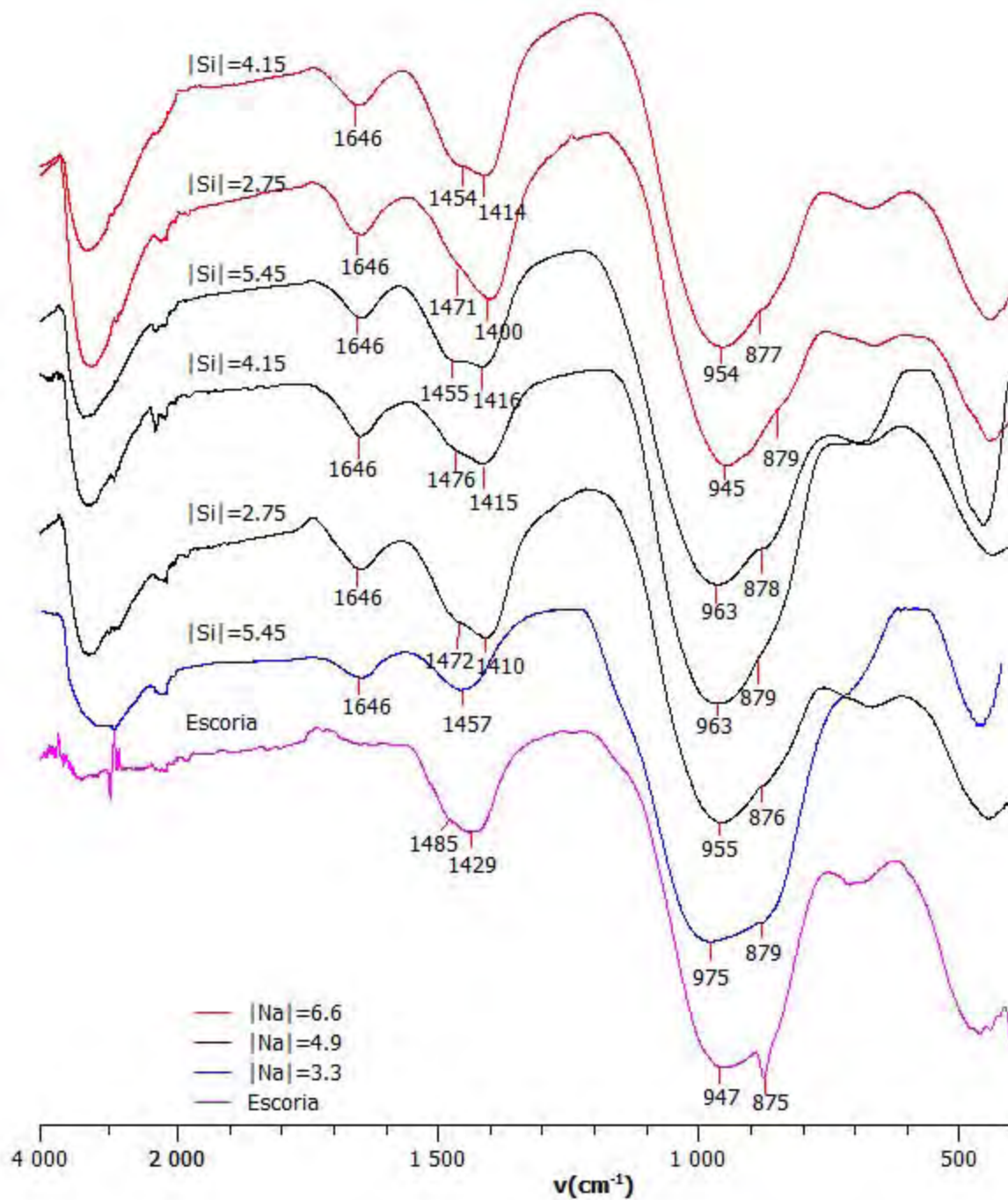


Figura I. Espectro IR de EAA's a 7 días.

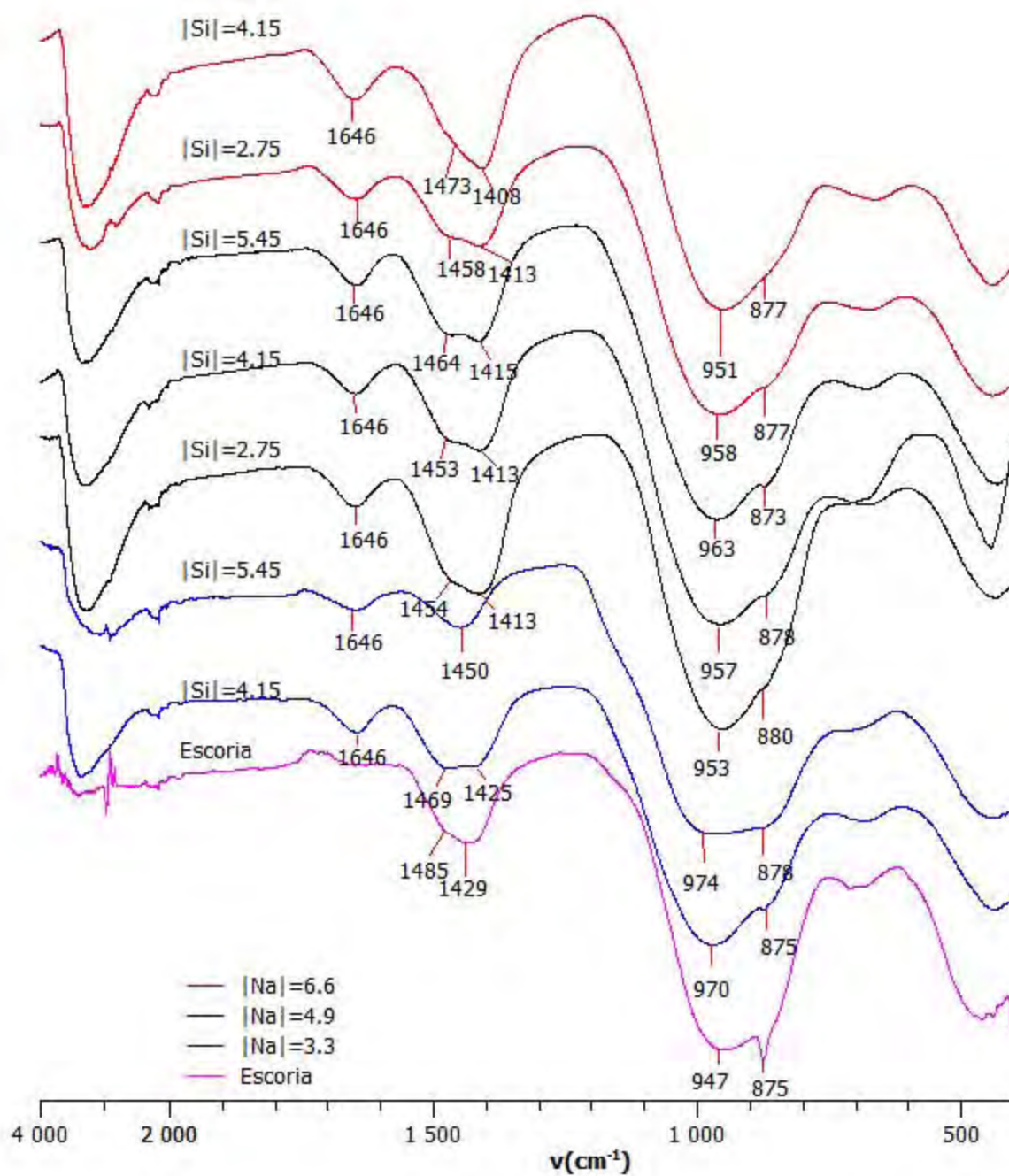


Figura II. Espectro IR de EAA's a 14 días

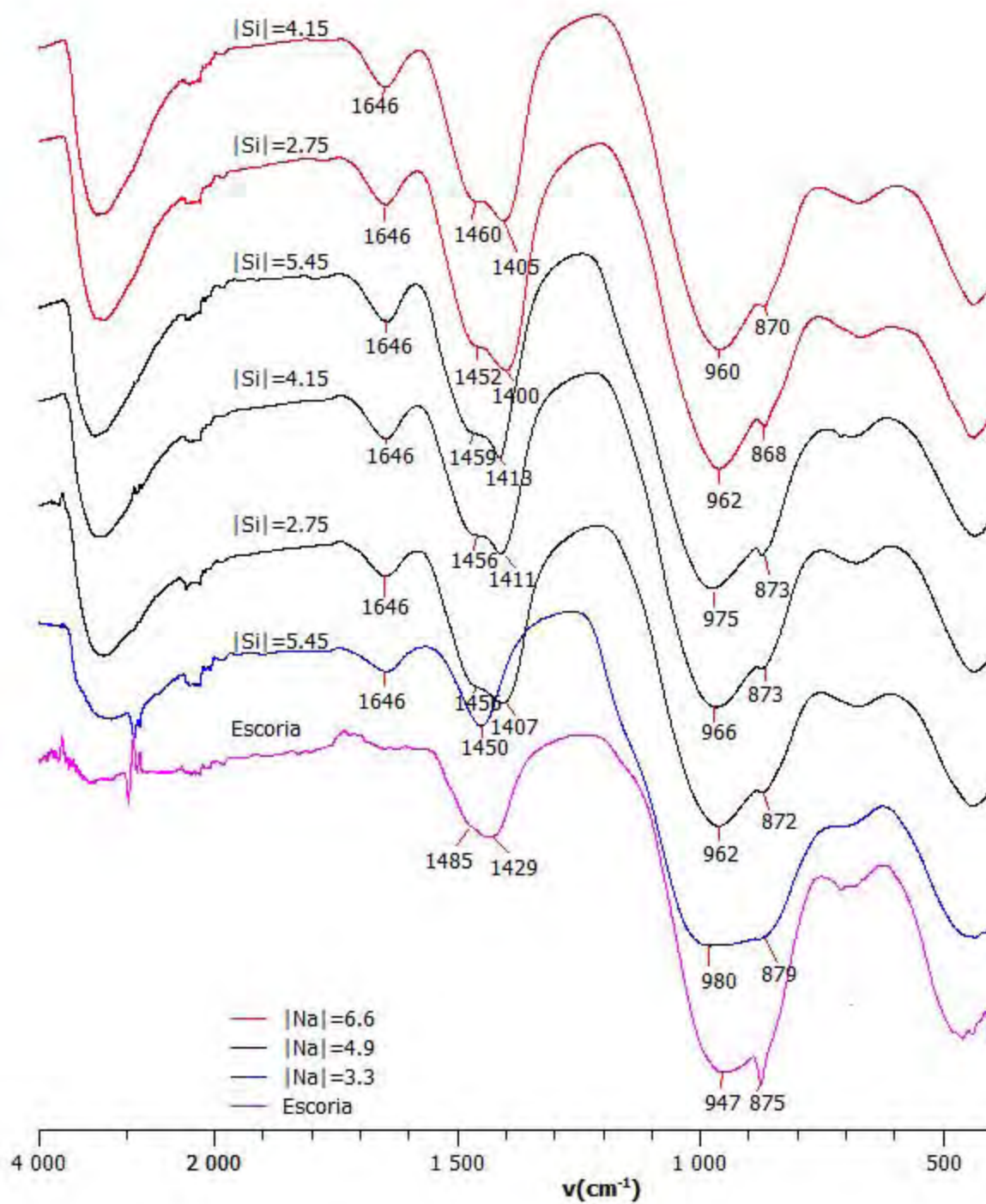


Figura III. Espectro IR de EAA's a 90 días.

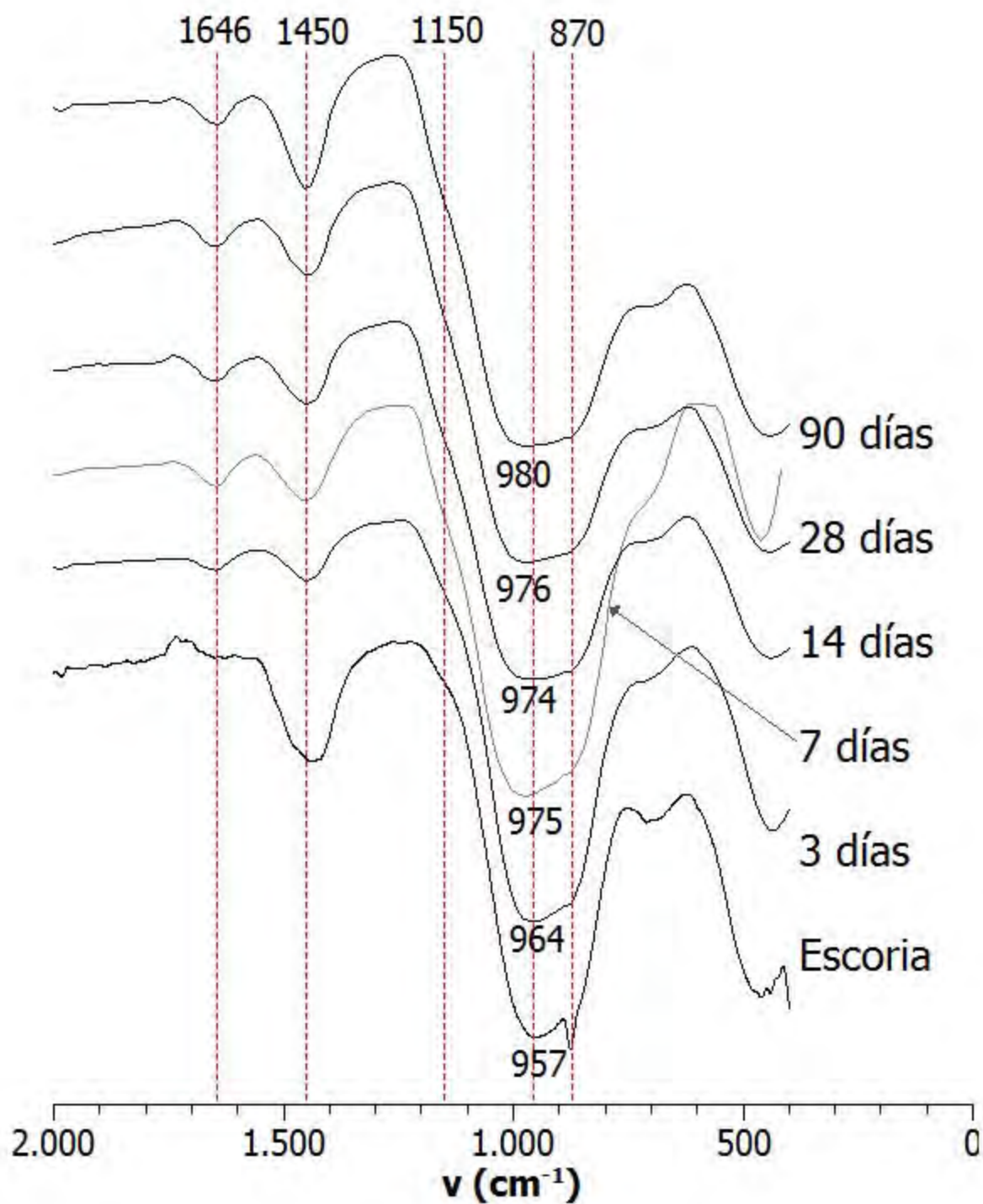


Figura IV. Espectro IR de muestra B3 a 3, 7, 14, 28 y 90 días.

Anexo II. Difractogramas a 7, 14 y 90 días.

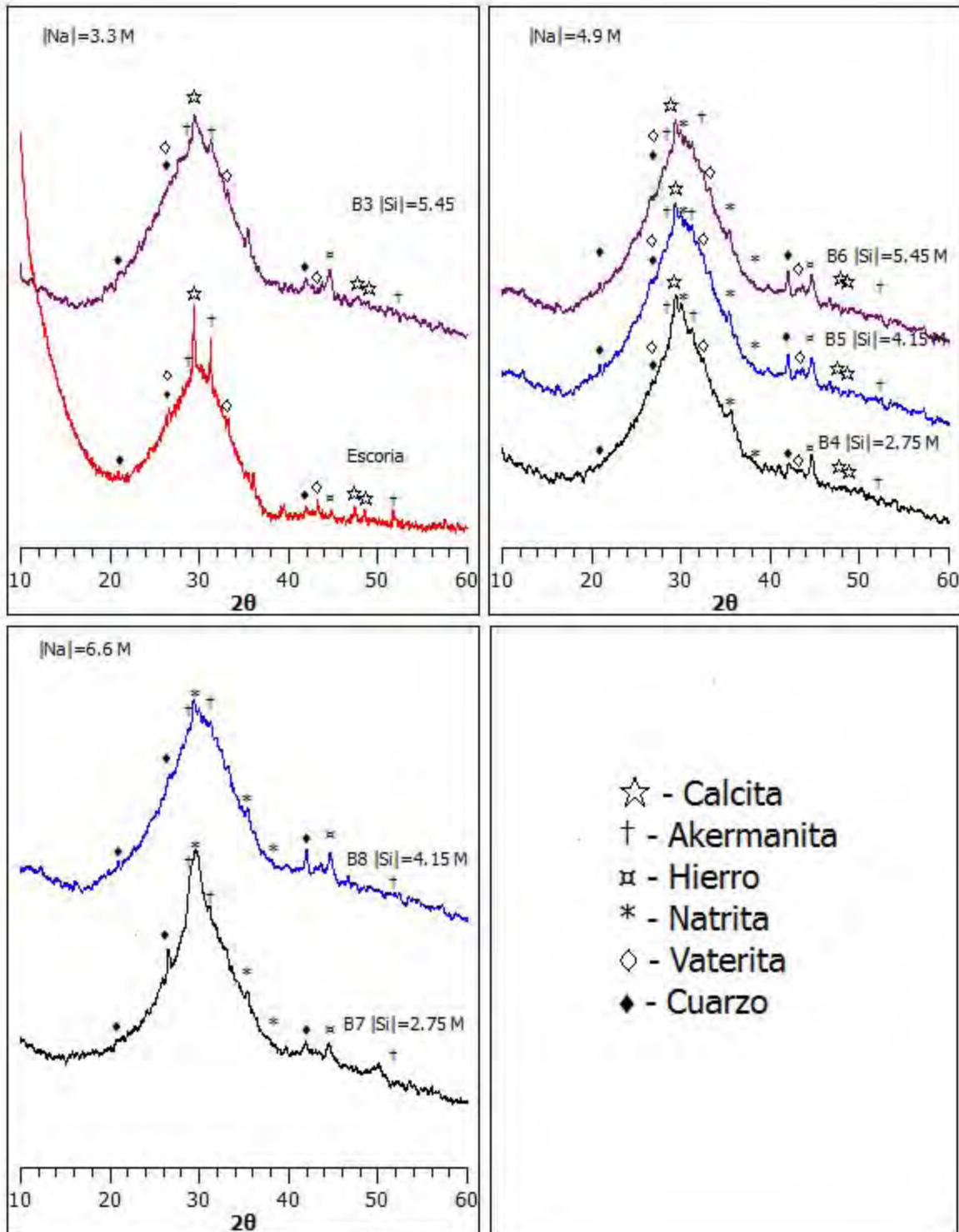


Figura V. Difractogramas de las pruebas definitivas a 7 días.

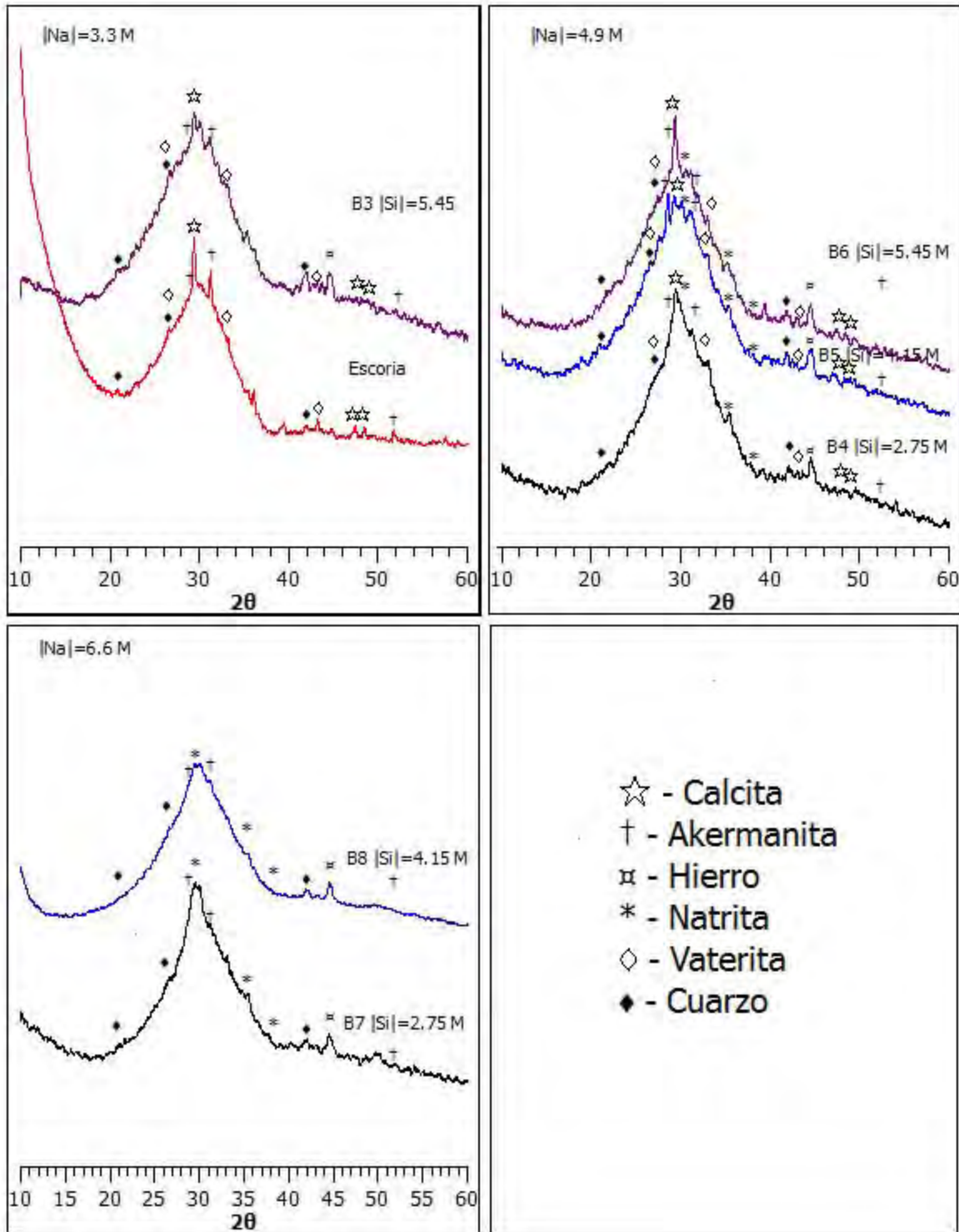


Figura VI. Difractogramas de pruebas definitivas a 14 días

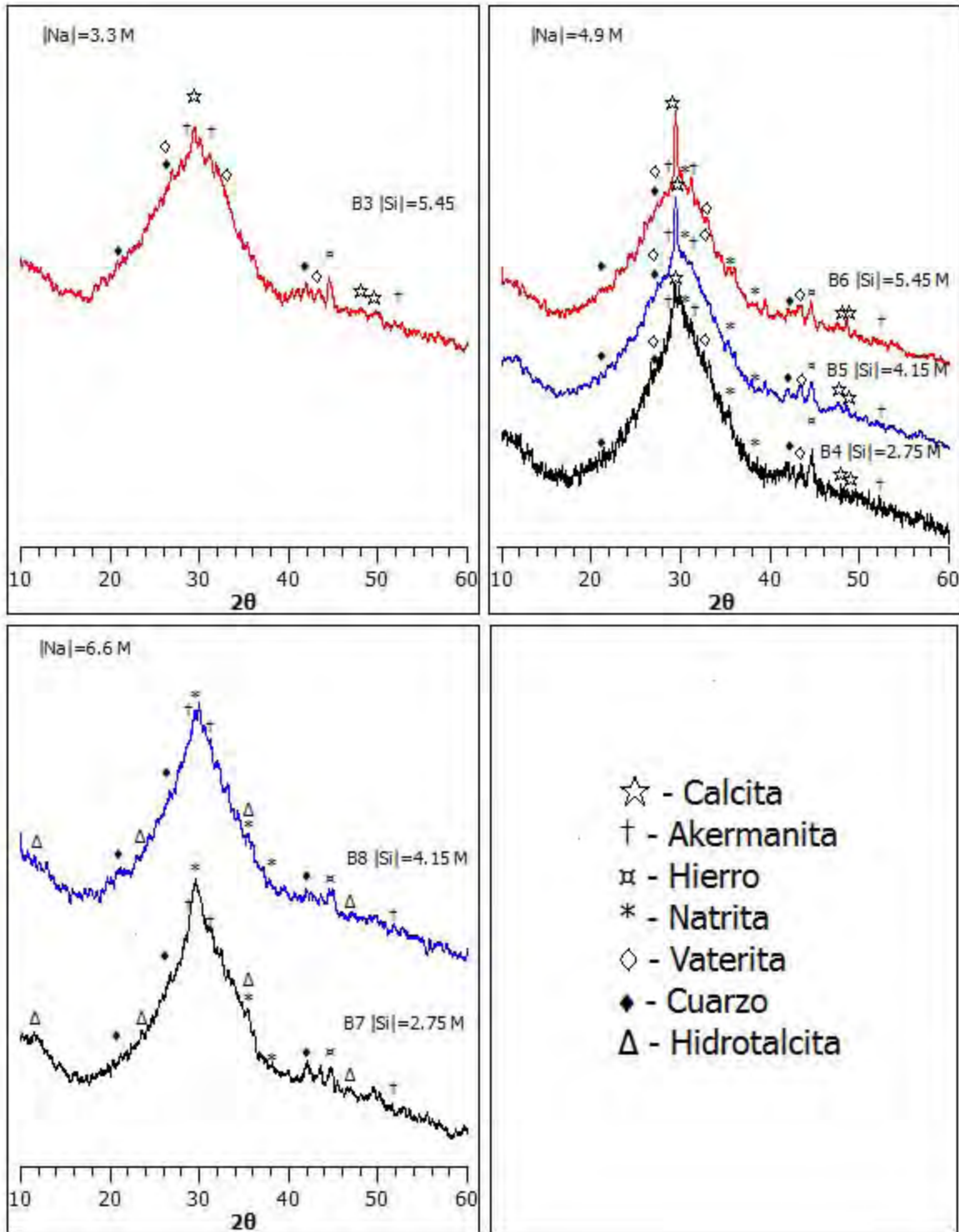


Figura VII. Difractogramas de pruebas finales a 90 días.

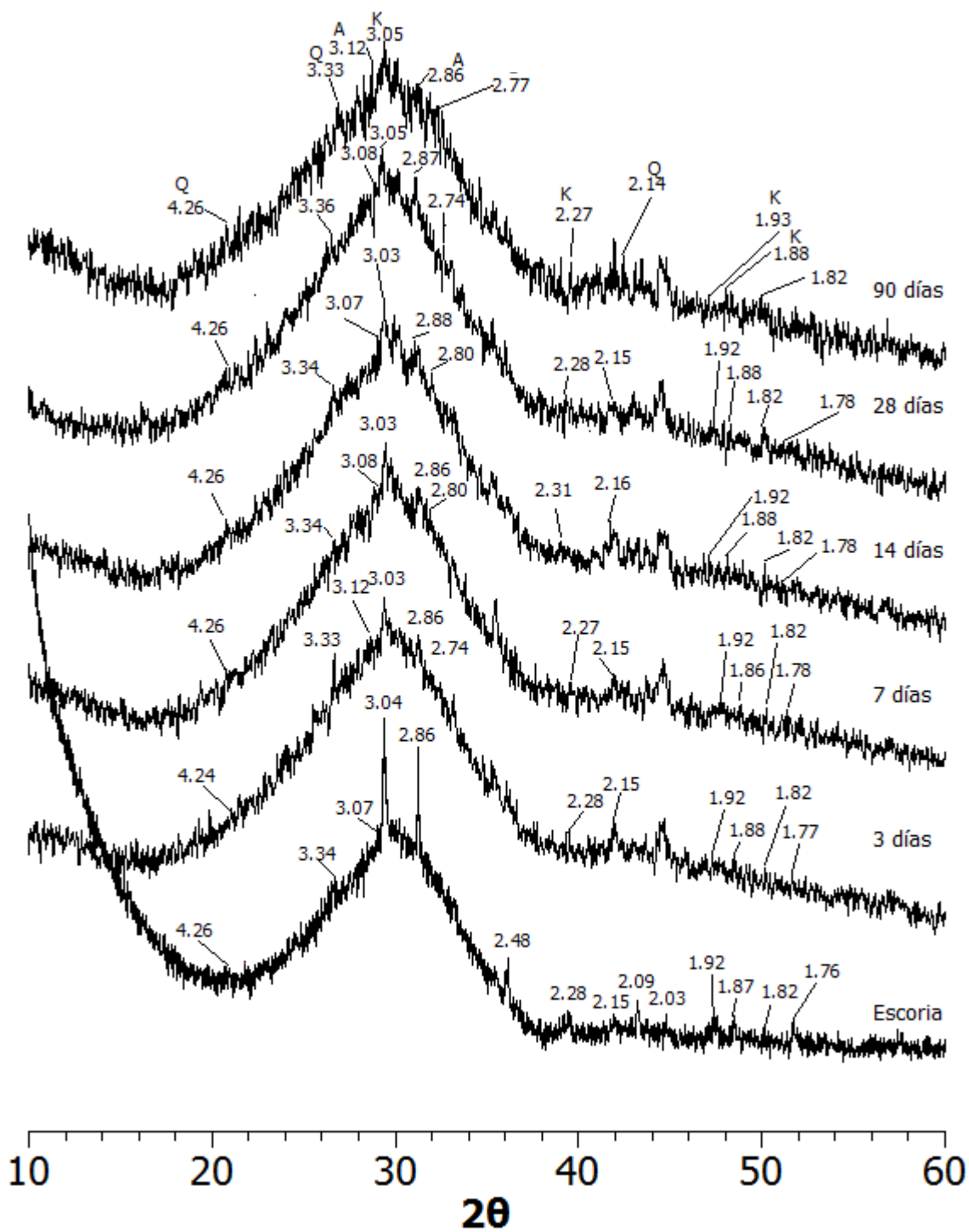


Figura VIII. Difractogramas de la muestra B3 a 3, 7, 14, 28 y 90 días. Q=Cuarzo, A=Akermanita, K=Calcita.