

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil

**Melhoramento de um solo granular por ativação alcalina de
resíduos de cerâmica vermelha e cal de carbureto**

Andres Mauricio Lotero Caicedo

Porto Alegre
2020

ANDRES MAURICIO LOTERO CAICEDO

**MELHORAMENTO DE UM SOLO GRANULAR POR
ACTIVAÇÃO ALCALINA DE RESÍDUOS DE CERÂMICA
VERMELHA E CAL DE CARBURETO.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Porto Alegre
2020

CIP - Catalogação na Publicação

Lotero Caicedo, Andres Mauricio
Melhoramento de um Solo Granular por Ativação
Alcalina de Resíduos de Cerâmica Vermelha e Cal de
Carbureto / Andres Mauricio Lotero Caicedo. -- 2020.
262 f.
Orientador: Nilo Cesar Consoli.

Coorientador: Nuno Miguel Cordeiro Cristelo.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Civil, Porto Alegre,
BR-RS, 2020.

1. Ativação alcalina. 2. Cimento alcalino. 3.
Melhoramento de solos. 4. Solo/Ligante álcali-ativado.
5. Índice Porosidad/Teor volumétrico de ligante. I.
Consoli, Nilo Cesar, orient. II. Cordeiro Cristelo,
Nuno Miguel, coorient. III. Título.

ANDRES MAURICIO LOTERO CAICEDO

**MELHORAMENTO DE UM SOLO GRANULAR POR
ACTIVAÇÃO ALCALINA DE RESÍDUOS DE CERÂMICA
VERMELHA E CAL DE CARBURETO**

Esta tese de doutorado foi julgada adequada como parte para a obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA, Área de Geotecnia e Meio-Ambiente, e aprovada pelos professores orientadores e pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Porto Alegre, 28 de dezembro de 2020

Prof. Nilo Cesar Consoli
Ph.D. Concórdia University, Canadá
Orientador e Coordenador do
PPGEC/UFRGS

Prof. Nuno M. Cordeiro Cristelo
Ph.D. University of Newcastle Upon Tyne, UK
Co-orientador

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Michéle Dal Toé Casagrande (UnB)
Ph.D. Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Pedro Domingos Marques Prietto (UPF)
D.Sc. Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Vitor Pereira Faro (UFPR)
D.Sc. Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof.^a Karla Salvagni Heineck (UFRGS)
D.Sc. Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Esta tesis está dedicada a las tres más grandes presentes que la vida me obsequió, Esperanza, Joha y mi pequeña Bela.

AGRADECIMENTOS

Son muchas las personas que deseo agradecer por su colaboración o desenvolvimiento de mi trabajo de doctorado.

Primeramente, agradezco a mi familia, mi madre, como siempre mi ángel que desde el cielo me acompaña; mi padre por sus consejos constantes; mi esposa por ser mi primera fuente de consulta, soportarme en momentos difíciles y darme amor. Mi pequeña Bela por enseñarme cada día a ser mejor persona y con su sonrisa darme fuerzas para continuar.

Expreso mi agradecimiento a mis orientadores, Prof. Nilo Consoli por su enorme confianza en mi trabajo y apoyo constante. Prof. Nuno Cristelo por sus orientaciones de gran valor.

Agradezco a la UFRGS y al PPGEC por la oportunidad de crecer en este camino. Agradezco a CAPES y CNPq por su apoyo financiero.

Agradezco al Prof. Edinei Koester y su equipo de trabajo (Laercio, Taís) por sus enseñanzas y abrir las puertas de su laboratorio. Al señor Julio, Alan, Lucas Bonan, el personal del laboratorio de LAFUN, por permitirme el espacio para desarrollar gran parte de mis ensayos.

A los colegas y amigos del LEGG. En especial expreso mis agradecimientos a Auxence Daassigli, Lukas Werezsko, Alejandro Quiñonez, Jorge Florez, Rodrigo Saldanha, David Lorenço y Cindy Moncaleano por su ayuda en el desarrollo de esta investigación y amistad. De forma general, agradezco a las personas que de una u otra forma ayudaron con su conocimiento y amistad en el transcurso de estos años de doctorado.

Agradezco a los bolsistas de iniciación científica, por la ayuda en las actividades de laboratorio.

RESUMO

LOTERO CAICEDO, A.M. Melhoramento de um solo granular por ativação alcalina de resíduos de cerâmica vermelha e cal de carbureto - 2020. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre.

Os cimentos alcalinos surgiram recentemente como uma nova tecnologia para a produção de materiais com propriedades ligantes, como alternativa aos materiais tradicionais (por exemplo, cimento de clínquer Portland e cal), em resposta às limitações enfrentadas pelo atual uso em massa desses materiais tradicionais. Estes cimentos álcali-ativados têm se caracterizado por suas baixas emissões de CO₂ e consumo de energia em seu processo produtivo, além da possibilidade de incluir resíduos e subprodutos de várias indústrias como precursores e ativadores para sua fabricação com respostas mecânicas comparáveis aos materiais tradicionais. Neste contexto, a presente pesquisa propõe inicialmente a síntese de diversos sistemas álcali-ativados produzidos a partir de resíduos cerâmicos vermelhos (RCV) provenientes da indústria de construção e demolição, e cal de carbureto (CC), como subproduto da produção de gás acetileno, ativados com soluções de hidróxido de sódio, com o objetivo de determinar as condições de dosagem, entre precursores e ativador, que tendem a otimizar o desempenho mecânico deste cimento alternativo. Posteriormente, parâmetros chave em termos de resistência, rigidez e durabilidade são avaliados na melhoria dos solos granulares a partir da adição e ativação desses resíduos. Além disso, estudar a possibilidade de adaptar o parâmetro porosidade/volume teórico do agente cimentante (η/B_{iv}) na estimativa da resposta mecânica. Em geral, foi possível definir condições de dosagem entre os materiais precursores e o ativador alcalino que tendem a maximizar a resistência e rigidez das pastas ativadas alcalinas, obtendo resistências à compressão de até 14,6 MPa em 7 dias de cura a temperatura ambiente. Foram identificados produtos de reação primária (géis cimentícios de composição muito heterogênea) do tipo C-S-H/C-A-S-H e silico-aluminatos alcalinos (C,N-A-S-H) coexistentes na matriz cimentícia. Foi verificado o efeito linear e quadrático da ordem crescente das adições do componente cimentício e da densidade de compactação, respectivamente, sobre a magnitude e a evolução da resposta mecânica do solo melhorado. Além disso, o efeito quadrático puro desta resposta mecânica foi determinado com a variação da concentração alcalina (%Na₂O) tendendo a um valor ótimo independentemente da densidade e do conteúdo do precursor. Finalmente, foi possível correlacionar o índice η/B_{iv} na previsão da resposta mecânica do solo melhorado, em função da concentração da solução alcalina para os diferentes tempos de cura. Estes podem ser usados como curvas de dosagem para aplicações práticas.

Palavras-chave: Ativação alcalina, cimento alcalino, resíduos cerâmicos, cal de carbureto, estabilização do solo, índice porosidade/teor volumétrico de agente cimentante.

ABSTRACT

LOTERO CAICEDO, A.M. Improvement of a granular soil by alkaline activation of red ceramic wastes and carbide lime – 2020. Ph.D.'s Dissertation (Ph.D. in Engineering) – Postgraduate Program in Civil Engineering, UFRGS, Porto Alegre.

Alkaline cements have recently emerged as a new technology for the production of materials with binding properties, as an alternative to conventional materials (e.g., Portland clinker-based cement and lime), in response to the major limitations currently faced by the mass use of these conventional binding materials. These alkali-activated cements have been characterized by low CO₂ emissions and low energy consumption in their production process; in addition, they offer the possibility of including waste and by-products from various industries as precursor materials and activators for their manufacture, reporting mechanical responses comparable to traditional materials. In this context, the present research proposes initially the synthesis of several alkali-activated systems produced from red ceramic wastes (RCW), coming from the construction and demolition industry, and carbide lime (CL), as a by-product of acetylene gas production, activated with sodium hydroxide solutions, with the objective of determining the dosage conditions, between precursors and activator, that tend to optimize the mechanical performance of this alternative cement. Subsequently, key parameters in terms of strength, stiffness and durability are evaluated in the improvement of granular soils from the addition and activation of these residues. In addition, study the possibility of adapting the porosity/binder index (η/B_{iv}) in the estimation of the mechanical response. In general, it was possible to define dosage conditions between the precursor materials and the alkaline activator that tend to maximize the strength and stiffness of the alkali-activated pastes, obtaining simple compressive strengths of up to 14.6 MPa in 7 days of curing at room temperature. A mineralogical and microstructural characterization of this new cement was carried out, identifying primary reaction products (cementitious gel of heterogeneous composition), type C-S-H/C-A-S-H and alkaline silico-aluminates (C,N-A-S-H) coexisting in the cementitious matrix. The linear and quadratic effect of increasing order of cementitious component additions and compaction density, respectively, on the magnitude and evolution of the mechanical response of the improved soil was verified. Moreover, the pure quadratic effect of this mechanical response was determined with the variation of the alkali concentration (%Na₂O) tending to an optimal value regardless of the density and the precursor content. Finally, it was possible to correlate the η/B_{iv} index in the prediction of the mechanical response of the improved soil, as a function of the concentration of the alkaline solution for the different curing times. These can be used as dosage curves for practical applications.

Key-words: Alkaline activation, alkaline cement, ceramic residues, carbide lime, soil stabilisation, porosity/binder index.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1. Delineamiento del estudio.....	16
Figura 2-1. Reacciones a corto plazo mistura suelo-cal. a) Intercambio catiónico. b) Estructura de arcilla dispersa. c). Estructura de arcilla floculada.....	31
Figura 2-2. Reacciones puzolánicas en misturas suelo-cal.....	32
Figura 2-3. Evolución de la resistencia inconfiada de un suelo estabilizado con cemento despues de 7 dias de cura.....	36
Figura 2-4. Estados de hidratación – Tasa de calor vs tiempo.....	38
Figura 2-5. Influencia del contenido de agua em la resistencia a la compresión simple de ligante puzolanico – Relación $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{pozolana} = 0,20$	45
Figura 2-6. Reacción del CaO en función del tempo y la temperatura de curado en ceniza volante activada con cal – $\text{CaO}/\text{pozolana} = 0,25$; $\text{Água}/\text{ligante} = 0,5$	46
Figura 2-7. Clasificación de las pozolanas.....	47
Figura 2-8. Escala de producción y costo de sub-sectores de la indústria cerâmica en la UE.....	54
Figura 2-9. Generación de residuos sólidos em la producción de cerámica.....	57
Figura 2-10. Espectro de Resonancia Magnética Nuclear (RMN-RAM) de ^{27}Al em tratamiento térmico de la caolinita (Adaptado de Sanz et al., 1988 citado por Davidovits, 2017).....	64
Figura 2-11. Representación del comportamiento de minerales con la temperatura.....	65
Figura 2-12. Representación esquemática de la clasificación de los materiales álcali-activados. El sombreado mas oscuro representa mayores concentraciones de metales alcalinos (Na e/ou K).....	69
Figura 2-13. Representación esquemática de la clasificación química de los sistemas cementicios... ..	70
Figura 2-14. Componentes de un sistemas álcali-activado.....	71
Figura 2-15. Solubilidad de la escória y materiales aluminosilicatos em función del pH.....	76
Figura 2-16. Diagrama de solubilidad del hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (espécies mononucleares de Al) versus pH.....	77
Figura 2-17. Solubilidad de la sílice y de la alumina em función del pH.....	78
Figura 2-18. Estructura de los polisialatos.....	81
Figura 2-19. Tasa de evolución térmica del cemento de escória de alto horno (GBFS) activado com metasilicato de sódio com módulo de silicato ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) de 0.9.....	83
Figura 2-20. Esquema del proceso de reacción em la geopolimerización de: a) Metacaolin. b) Fuente de aluminosilicato.....	85
Figura 2-21. Modelo conceptual de geopolimerización.....	86
Figura 2-22. Modelo estructural de un gel C-S-H conteniendo Al, con base em RMN de ^{29}Si ; a) cadenas lineales. b) cadenas lineales com reticulación ocasional, formando planos.....	89

Figura 2-23. Representación de estructuras de tobermorita reticulada y no reticulada que representa una estructura generalizada del gel de tipo C-(N)-A-S-H.....	90
Figura 2-24. Estructura tridimensional del gel N-A-S-H.....	92
Figura 2-25. Modelo propuesto para definir la estabilidad del gel N-A-S-H en terminos del pH y el contenido de calcio.....	94
Figura 3-1. Determinación de CaO_d (ABNT NBR 6473/2003). a) Padronización de solución de ácido clorídrico (≈ 0.5 N). b) Titulación química para determinar el CaO_d	111
Figura 3-3. Contenido de fase vítrea do RCV. a) Preparación e agitación (5 horas). b) Separación de fases. c) Calcinación ($1000^\circ C/ 1$ hora). d) Fase cristalina e vítrea disuelta de los RCV.....	118
Figura 3-4. Digestión química de los RCV.....	119
Figura 3-5. Curva granulométrica de la arena de Osorio.....	121
Figura 3-6. Tratamiento de los RCV. a) Molino de martillo. b) Molino de bolas.....	122
Figura 3-7. Distribución granulométrica (difracción laser) de RCV. a) Volumen acumulado. b) Distribución del tamaño de las partículas.....	123
Figura 3-8. Difractograma de rayos-X de los RCV.....	126
Figura 3-9. Distribución granulométrica (difracción laser) de la CC. a) Volumen acumulado. b) Distribución del tamaño de las partículas.....	129
Figura 3-10. Difractograma de rayos-X de la CC.....	131
Figura 4-1. Tipos de falla en pastas - sistema com bajas adiciones de CC. a) Muestras desenformadas (no setting). b) Muestras que no pudieron ser desenformadas. c) falla dúctil para las pastas con A_c de 6.0 molal ($8\% Na_2O$).....	137
Figura 4-2. Resultados de resistencia a la compresión para misturas con altas adiciones de CC. a) Pastas curadas a $23 \pm 2^\circ C$. b) Pastas curadas a $33 \pm 2^\circ C$	140
Figura 4-3. Efecto de la temperatura de curado em la resistencia a la compresión para misturas con altas adiciones de CC, despues de 7 dias de cura.....	143
Figura 4-4. Modos típicos de ruptura de pastas álcali-activadas con altas adiciones de CC, despues de 7 dias de cura. a) Ruptura en columna com formación de conos. b) cónica y cizallada. c) cónica e bipartida. d) Espécimes explotidos.....	144
Figura 4-5. Prueba de normalidad (normality test) de Anderson-Darling, Resistencia a la compresión de las pastas curadas a: a) $23 \pm 2^\circ C$. b) $33 \pm 2^\circ C$. (Datos originles de Minitab-17).....	146
Figura 4-6. Comparación múltiple de las medias (resistencia a la compresión) por el método de Tukey para pastas curadas a $23 \pm 2^\circ C$. (Datos origináis de Minitab-17)	149
Figura 4-7. Comparación múltiple de las medias (resistencia a la compresión) por el método de Tukey para pastas curadas a $33 \pm 2^\circ C$. (Datos origináis de Minitab-17)	149
Figura 4-8. Resultados de módulo de rigides inicial cortante (G_0) para misturas com altas adiciones de CC. a) Pastas curadas a $23 \pm 2^\circ C$. b) Pastas curadas a $33 \pm 2^\circ C$	151

Figura 4-9. Resultados de módulo de elasticidad dinámica (E_0) para misturas com altas adiciones de CC. a) Pastas curadas a $23 \pm 2^\circ\text{C}$. b) Pastas curadas a $33 \pm 2^\circ\text{C}$	151
Figura 4-10. Prueba de normalidad (normality test) de Anderson-Darling, módulo de elasticidad dinámica (E_0) de pastas curadas a: a) $23 \pm 2^\circ\text{C}$. b) $33 \pm 2^\circ\text{C}$. (Datos originales de Minitab-17).....	153
Figura 4-11. Comparación múltiple de las medias (Módulo de elasticidad dinámica – E_0) por el método Tukey para pastas curadas a $23 \pm 2^\circ\text{C}$. (Datos originales de Minitab-17)	155
Figura 4-12. Comparación múltiple de las medias (Módulo de elasticidad dinámica – E_0) por el método Tukey para pastas curadas a $33 \pm 2^\circ\text{C}$. (Datos originales de Minitab-17)	155
Figura 4-13. DRX de materiales de partida y pastas óptimas, activadas con agua (0m - 0% Na_2O), y A_c (3m - 4.0% Na_2O), curada a: a) $23 \pm 2^\circ\text{C}$. b) $33 \pm 2^\circ\text{C}$. (Q: Cuarzo, P: Portlandita, C: Calcita, T: gel C-S-H / C-A-S-H, G: Grafite, M: Moscovita, H: Hematita; Pg: Plagioclasas).....	157
Figura 4-14. Micrografías SEM de pastas RCV-CC, después de 7 días de cura, activadas con: a) 0% Na_2O y curadas a $23 \pm 2^\circ\text{C}$. b) 0% Na_2O y curadas a $33 \pm 2^\circ\text{C}$. c) 4% Na_2O y curadas a $23 \pm 2^\circ\text{C}$. d) 4% Na_2O y curadas a $33 \pm 2^\circ\text{C}$	160
Figura 4-15. Mapeamento composicional e imágenes BSEM/EDS de pastas RCV-CC activadas con agua (0m-0% Na_2O) y curadas a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ a los 7 días de curado.	163
Figura 4-16. Mapeamento composicional e imágenes BSEM/EDS de pastas RCV-CC activadas con agua (0m-0% Na_2O) y curadas a $33 \pm 2^\circ\text{C}$ a los 7 días de curado.	164
Figura 4-17. Mapeamento composicional e imágenes BSEM/EDS de pastas RCV-CC activadas con A_c de concentración 3 m (4% Na_2O) y curadas a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ a los 7 días de curado.	167
Figura 4-18. Mapeamento composicional e imágenes BSEM/EDS de pastas RCV-CC activadas con A_c de concentración 3 m (4% Na_2O) y curadas a $33 \pm 2^\circ\text{C}$ a los 7 días de curado.	168
Figura 4-19. Distribución de la composición química dos geles cementantes a los 7 días de curado (datos cualitativos - % em peso total) de las pastas: a) 0% Na_2O - $23 \pm 2^\circ\text{C}$. b) 0% Na_2O - $33 \pm 2^\circ\text{C}$. c) 4% Na_2O - $23 \pm 2^\circ\text{C}$. d) 4% Na_2O - $33 \pm 2^\circ\text{C}$	170
Figura 4-20. TG y DTG de pastas a) 0% Na_2O – 33°C , b) 4% Na_2O - 33°C	173
Figura 5-1. Proyecto Compuesto de Segundo Orden (PCSO) con puntos axiales centrados em las caras del cubo, para $k = 3$. (Adaptado de Gil, 2019)	176
Figura 5-2. Resultados de ensayos de compactación (energía normal).....	177
Figura 5-3. Resistencia promedio en función de los tratamientos del programa experimental de: a) especímenes curados a 7 días y b) especímenes curados a 28 días.	179
Figura 5-4. Diagrama de efectos principales de q_u : a) especímenes curados a 7 días y b) especímenes curados a 28 días.	181
Figura 5-5. Diagrama de efectos de interacciones - q_u (MPa)	182
Figura 5-6. Superficie de respuesta - q_u (MPa): a) 7 días de curado y b) 28 días de curado.	185
Figura 5-7. Diagrama de residuos de q_u (MPa) a 7 días y 28 días de curado.	186
Figura 5-8. Diagrama de optimización para q_u (MPa): a) 7 días de cura. b) 28 días de cura.	187

Figura 5-9. Media de G_0 de cada tratamiento del programa experimental de: a) especímenes curados a 7 días y b) especímenes curados a 28 días.	188
Figura 5-10. Diagrama de efectos principales de G_0 : a) especímenes curados a 7 días y b) especímenes curados a 28 días.	190
Figura 5-11. Diagrama de efectos de interacciones – G_0 (GPa)	191
Figura 5-12. Superficie de respuesta – G_0 (GPa): a) 7 días de curado y b) 28 días de curado.	192
Figura 5-13. Diagrama de residuos de G_0 (GPa) a 7 días y 28 días de curado.	193
Figura 5-14. Diagrama de optimización para G_0 (GPa): a) 7 días de cura. b) 28 días de cura.	194
Figura 5-15. Pérdida de masa acumulada por ciclos (%) – Ensayo de durabilidad (humedecimiento-secado).....	195
Figura 5-16. Pérdida de masa acumulada total ($PMA - \%$) – Ensayo de durabilidad (humedecimiento-secado).....	195
Figura 5-17. Diagrama de efectos principales de ensayo de durabilidad ($PMA - \%$).....	197
Figura 5-18. Diagrama de efectos de interacciones – Ensayo de durabilidad ($PMA - \%$).....	197
Figura 5-19. Superficie de respuesta – Ensayo de durabilidad ($PMA - \%$)	198
Figura 5-20. Diagrama de residuos – Ensayo de durabilidad ($PMA - \%$).....	199
Figura 5-21. Diagrama de optimización – Ensayo de durabilidad ($PMA - \%$).....	199
Figura 5-22. Variación de q_u con el índice η/B_{iv} para las misturas suelo/ligante compactadas.	203
Figura 5-23. Variación de G_0 con el índice η/B_{iv} para las misturas suelo/ligante compactadas.	205
Figura 5-24. Variación de G_0 con el índice η/B_{iv} para las misturas suelo/ligante compactadas.	206
Figura 5-25. Variación de la $PMA - \%$ con el índice η/B_{iv} misturas suelo/ligante compactadas.	207
Figura 5-26. DRX - Sistema Suelo/Ligante alcalino en muestras con $\gamma_d=17\text{kN/m}^3$, $\%PR/Sólidos=35\%$ y: a) 1.5 $\%Na_2O-7d$; b) 6.5% Na_2O-7d ; c) 1.5 $\%Na_2O-28d$; d) 6.5 $\%Na_2O-28d$	209
Figura 5-27. Análisis MEV-EDS – Sistema Suelo/Ligante álcali.acivado de mistura $\gamma_d=17 \text{ kN/m}^3$; $\%PR/Sólidos=35\%$; $\%Na_2O=1.5\%$, 28 días de curado.	211
Figura 5-28. Análisis MEV-EDS – Sistema Suelo/Ligante álcali.acivado de mistura $\gamma_d=17 \text{ kN/m}^3$; $\%PR/Sólidos=35\%$; $\%Na_2O=6.5\%$, 28 días de curado.	212

LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1. Composición química del clínquer Portland (Adaptado de Kurtis, 2007)	37
Tabela 2-2. Composición global de los RCD (Adaptado de Koyuncu, 2004)	60
Tabela 2-3. Comportamiento de algunos minerales de arcilla durante el proceso térmico de producción (Adaptado de Linares, et al., 1983)	62
Tabela 3-1. Programa Experimental.....	108
Tabela 3-3. Propiedades físicas de la arena de Osorio	121
Tabela 3-4. Propiedades físicas de los RCV	124
Tabela 3-5. Composición química elemental de los RCV (% en peso) determinado por fluorescencia de rayos-X	124
Tabela 3-6. Cuantificación total de Si, Al e Fe (ppm e % g/g) por medio de espectrometría de absorción atómica de los RCV sometidos al proceso de digestión química.	125
Tabela 3-7. SiO ₂ , Al ₂ O ₃ y Fe ₂ O ₃ (% en peso) presente en RCV por medio de espectrometría de absorción atómica e Fluorescencia de rayos-X.....	125
Tabela 3-8. Fases reactivas (vítreas) contenidas em los RCV (% en peso).....	127
Tabela 3-9. Propiedades físicas de la CC.....	129
Tabela 3-10. Composición química elemental de la CC (% en peso) determinado por FRX	130
Tabela 3-11. CaO _d de la CC (% en peso) determinado por análisis química (NBR 6473/2003)	130
Tabela 4-1. Condiciones de activación para las pastas con bajos teoricos de cálcio.....	135
Tabela 4-2. Resultados da resistencia a la compresión simple para misturas álcali-activadas de RCV com bajas adiciones de CC. Temperatura de ensayo 33 (± 2 °C).	136
Tabela 4-3. Condiciones de activación para las pastas con alto teorico de calcio.....	139
Tabela 4-4. Análisis de varianza (Tabla ANOVA) – Resistencia a la compresión de las pastas curadas a 23 ± 2°C.....	147
Tabela 4-5. Análisis de varianza (Tabla ANOVA) – Resistencia a la compresión de las pastas curadas a 33 ± 2°C.....	147
Tabela 4-6. Análisis de varianza (Tabla ANOVA) – Módulo de elasticidad dinámico (E ₀) de las pastas curadas a 23 ± 2°C	154
Tabela 4-7. Análisis de varianza (Tabla ANOVA) – Módulo de elasticidad dinámico (E ₀) de las pastas curadas a 33 ± 2°C	154
Tabela 4-8. Pasta álcali-activada óptima de la mistura RCV-CC (CC/PR = 0.3 ; A/C = 0.43 ; 4% Na ₂ O obtenido mediante A _c de concentración 3 molal), despues de 7 dias de cura.....	156
Tabela 4-9. Determinación de la relación atómica usando EDS de los geles formados a los 7 días de curado.	171
Tabela 5-1. Niveles actuales y codificados de tratamientos para el estudio de <i>q_u</i> , <i>G₀</i> y <i>PMA</i>	178

Tabela 5-2. Tabla ANOVA para q_u a 7 y 28 dias de curado (PCSO).....	180
Tabela 5-3. Tabla ANOVA para G_0 a 7 y 28 dias de curado (PCSO).....	189
Tabela 5-4. Tabla ANOVA para PMA (PCSO).....	196

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIACIONES

Letras Latinas

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ACI	<i>American Concrete Institute</i>
ANICER	Associação Nacional da Indústria Cerâmica
Ac	Solução de hidróxido de sódio
A/C	Relação água/cimento
ANOVA	Análise de Variância
C	Teor de Cimento
CC	Cal de Carbureto
C-S-H	Silicato de Calcio Hidratado
C-A-S-H	Silico aluminato de cálcio Hidratado
DRX	Difração de Raios-X
RCS	Resistência a compressão simples
DTG	Derivada da Termogravimetria
EDS	Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia
FRX	Fluorescência de Raios-X
FHWA	<i>The Federal Highway Administration</i>
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
I.A.R	Índice de Atividade de Resistência
IP	Índice de Plasticidade
LL	Limite de Liquidez
LP	Limite de Plasticidade
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MME	Ministério de Minas e Energia
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
NBR	Norma Brasileira
PMA	Perda de Massa Acumulada
PCA	Portland Cement Association
RCD	Resíduos de Construção e Demolição
RCS	Resistência à Compressão Simples

RCV	Resíduos Cerâmicos Vermelhos
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TGA	Análise Termogravimétrica
TRB	Transportation Research Board
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
EU	Union Europea
USACE	United States Army Corps of Engineers

Lista de símbolos

C_{iv}	Teor Volumétrico de Cimento
E_0	Mdulo de elasticidade dinâmico
c'	Coesão efetiva do solo
ϕ'	Ângulo de atrito efetivo
γ_d	Peso específico aparente seco (kN/m ³)
η	Porosidade (%)
$\%w$	Teor de umidade (%)
B_{iv}	Teor volumétrico de agente cimentante
G_0	Módulo cisalhante inicial (MPa)
t	Tempo (días)
q_u	Resistência à compressão simples (MPa)
V_s	Velocidade da onda cisalhante (m/s)
V_p	Velocidade da onde de compressão (m/s)
B_0	Módulo volumétrico inicial
ton	Tonelada
Mt	Milhon de Tonelada

SUMÁRIO

SUMÁRIO	16
1. INTRODUCCIÓN	11
1.1. PROBLEMA Y RELEVANCIA DE LA INVESTIGACIÓN	11
1.2. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN	14
1.2.1. Objetivo General	14
1.2.2. Objetivos Específicos	14
1.3. ESTRUCTURA DE LA TESIS	15
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	18
2.1. ASPECTOS GENERALES DEL MEJORAMIENTO DE SUELOS CON ADICIONES	21
2.1.1. Adiciones de Suelo natural.....	23
2.1.2. Aditivos bituminosos.....	24
2.1.3 Fibras.....	25
2.1.4 Polímeros y resinas.....	26
2.1.5 Estabilizadores convencionales a base de calcio.....	28
2.1.5.1. Estabilización química con cal	29
2.1.5.2. Estabilización con cemento Portland	33
2.1.6 Aditivos alternativos	41
2.1.6.1. Puzolanas.....	42
2.1.6.2. Cal de carbureto	49
2.2. VISIÓN GENERAL SOBRE LA REUTILIZACIÓN DE RESIDUOS DE CERÁMICA.....	52
2.2.1. Panorama global de la industria cerámica:.....	53
2.2.2. Residuos de cerámica.....	56
2.2.2.1. Residuos cerámicos del sector industrial.....	56
2.2.2.2. Residuos cerámicos del sector de la construcción y demolición.....	58
2.2.3. Propiedad pozolánica de los residuos cerámicos	61
2.3. VISIÓN GENERAL SOBRE LA TÉCNICA DE ACTIVACIÓN ALCALINA.....	67
2.3.1 Definiciones generales	67
2.3.2 Desenvolvimiento y aspectos históricos de los cementos alcalinos	71
2.3.3 Soluciones activadoras alcalinas	73
2.3.4 Mecanismos de Reacción	78
2.3.5 Productos de Reacción.....	87
2.3.5.1. Materiais álcali-ativados com alto teor de cálcio (Ca).....	87
2.3.5.3. Activación alcalina de sistemas mixtos o cementos híbridos.....	92

2.3.6	Activación alcalina de residuos de cerámica.....	95
2.3.7	Estabilización química de suelos mediante la técnica de activación alcalina	99
3.	PROGRAMA EXPERIMENTAL	103
3.1.	CONSIDERACIONES INICIALES	103
3.2.	VARIÁVEIS INVESTIGADAS	104
3.2.1.	Sistema de pastas álcali-ativadas.....	104
3.2.2.	Sistema suelo/ligante álcali-activado	105
3.4.	MÉTODOS	109
3.3.1.	Caracterización química.....	109
3.3.1.1.	Fluorescencia de rayos X (FRX)	109
3.3.1.2.	Espectrometría de absorción atómica.....	109
3.3.1.3.	Óxido de calcio disponible en cal (CaO _d).....	110
3.3.2.	Caracterización física	111
3.3.2.1.	Granulometría de difracción laser	111
3.3.2.2.	Análise granulométrico del suelo	112
3.3.2.3.	Área de superficie específica (BET)	112
3.3.2.3.	Massa específica dos grãos (Gs)	112
3.3.3.	Caracterización mineralógica.....	112
3.3.3.1.	Difracción de raios X (DRX)	112
3.3.3.2.	Microscopia Eletrónica de Barrido (MEB) e Análisis de Energía Dispersiva (EDS)	113
3.3.3.3.	Análisis termogravimétrico (TGA) e derivada termogravimétrica (DTG)	113
3.3.4.	Determinación de las propiedades mecánicas.....	114
3.3.4.1.	Resistencia a la compresión simple.....	114
3.3.4.2.	Ensayo de pulso ultrasónico.....	115
3.3.4.3.	Ensaio de durabilidad por humedecimiento – secado	116
3.3.5.	Determinación del contenido de fase vítrea de los RCV.....	117
3.3.6.	Digestión química de los RCV (Abertura de la muestras)	118
3.3.7.	Congelamento das reações	120
3.4.	MATERIALES.....	120
3.4.1.	Suelo Granular (Arena de Osorio).....	121
3.4.2.	Residuos de cerámica vermelha (RCV)	122
3.4.2.1.	Recolección y preparación de las muestras	122
3.4.2.2.	Ensayos de Caracterización.....	123
3.4.2.3.	Contenido de fase vítrea de los RCV	126
3.4.3.	Cal de carbureto (CC)	128
3.4.3.1.	Recolección y preparación de las muestras.....	128

3.4.2.2. Ensaio de Caracterização	128
3.4.4. Hidróxido de sódio (NaOH)	131
4. ESTUDIO DE PASTAS ÁLCALI-ATIVADAS EN UN SISTEMA BINÁRIO A BASE DE RCV-CC COMO PRECURSOR	132
4.1. INTRODUCCIÓN	132
4.2. CRITÉRIOS PARA LA SÍNTESIS DE LOS SISTEMAS ÁLCALI-ACTIVADOS, RESULTADOS PRELIMINARES E DISCUSIONES	133
4.2.1. Activación alcalina del sistema binario RCV-CC con bajo contenidos de calcio.....	133
4.2.1.1. Criterios de síntesis	133
4.2.1.2. Resultados dos ensaios de resistência e discussões.....	135
4.2.2. Activación alcalina del sistema binario RCV-CC con alto contenido de calcio	138
4.2.2.1. Criterios de síntesis	138
4.2.2.2. Resultados de los ensayos de resistencia a la compresión y discusiones	139
4.2.2.3. Análisis de varianza - resistencia a la compresión de las pastas	144
4.2.2.4. Resultados de los ensayos de pulso ultrasónico y discusiones.....	150
4.2.2.5. Análisis de varianza (experimento con dos factores) – Rigidez de las pastas.....	152
4.2.2.6. Caracterización mineralógica por difracción de rayos X (DRX) del ligante óptimo	156
4.2.2.7. Microestructura y composición de los productos de reacción del ligante óptimo (SEM e BSEM/EDS).....	160
4.2.2.8. Análisis termogravimétrico (TG-DTG).....	171
5. ESTUDIO DEL SISTEMA SUELO GRANULAR/LIGANTE ÁLCALI-ACTIVADO.....	174
5.1. PLANTEAMIENTO DEL PROYETO EXPERIMENTAL (PCSO).....	174
5.2. RESULTADOS DE RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN SIMPLE (qu)	178
5.2.1. Análisis de varianza (ANOVA) del PCSO para ensayo qu.....	179
5.2.2. Modelo de regresión y superficie de respuesta para qu.....	184
5.2.3. Optimización de la respuesta - qu	186
5.3. RESULTADOS DE RIGIDEZ INICIAL (G_0)	188
5.3.1. Análisis de varianza (ANOVA) del PCSO para G_0	189
5.3.2. Modelo de regresión y superficie de respuesta para G_0	191
5.3.3. Optimización de la respuesta – Rigidez inicial (G_0)	193
5.4. RESULTADOS DE DURABILIDAD (CICLOS DE MOLHAGEM-SECAGEM).....	194
5.4.1. Análisis de varianza (ANOVA) del PCSO para ensayo de durabilidad (PMA-%).....	196
5.4.2. Modelo de regresión y superficie de respuesta – Ensayo de durabilidad.....	198
5.4.3. Optimización de la respuesta – Ensayo de durabilidad (PMA-%)	199
5.5. CORRELACIONES COM EL ÍNDICE POROSIDAD/TEÓRICO VOLUMÉTRICO DE LIGANTE	200

5.6. ANÁLISIS MINERALÓGICO Y MICROESTRUCTURAL EM EL SISTEMA SUELO/LIGANTE ÁLCALI-ACTIVADO.....	208
6. CONSIDERACIONES FINALES	214
6.1. CONCLUSIONES.....	214
6.2. SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS.....	220
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	221

1. INTRODUCCIÓN

1.1. PROBLEMA Y RELEVANCIA DE LA INVESTIGACIÓN

El término “estabilización de suelos” hace referencia a la alteración o modificación de las propiedades intrínsecas de un suelo natural, que permita la obtención de un material que sea eficiente para un uso propuesto. La definición de la técnica de estabilización depende de un gran número de factores; sin embargo, los requerimientos del proyecto, el tipo y las propiedades de los suelos a mejorar, en conjunto con la disponibilidad de recursos financieros y los posibles impactos ambientales a generar, son factores claves en su elección. Siendo este último, cada vez más, uno de los principales factores decisivos en la escogencia de las técnicas a implementar (Komnitsas, 2011).

La estabilización de suelos mediante la adición de agentes específicos, como la cal y el cemento Portland, son de uso común en el tratamiento de suelos a través de medios químicos, siendo una técnica atractiva que permite mejorar las propiedades de un suelo nativo con una amplia gama de aplicaciones, como por ejemplo, en la construcción de capas de base y subrasante de pavimento, protecciones de taludes y laderas, técnicas de mejoramientos de estratos profundos de suelo, capas de soporte para fundaciones superficiales, entre otros; mediante el mejoramiento, de forma general, de las propiedades de resistencia mecánica, capacidad de soporte, permeabilidad, compresibilidad, erodabilidad, y de durabilidad del suelo (Ingles and Metcalf, 1972; Mitchell 1981). No obstante, estos materiales en la actualidad afrontan grandes limitantes, las cuales en los últimos años se han visibilizado, llamando la atención de diferentes entidades internacionales (ambientales, gubernamentales, científicas, entre otros), agudizado en los últimos años producto del alto consumo actual y sus proyecciones.

Aspectos relacionados con la generación de emisiones sólidas y gaseosas (principalmente dióxido de carbono - CO₂), el alto consumo de energía, uso de combustibles fósiles para su producción y los procesos de extracción minera para la obtención de materias primas, son algunas de las grandes limitantes y retos que afronta actualmente la industria mundial de producción de cal y cemento Portland (Scrivener e Kirkpatrick, 2007); además, diversos problemas de durabilidad que se han evidenciado estos materiales, especialmente al estar

expuestos a ambientes agresivos (ataque por sulfatos, corrosión de armaduras, reacción árido-álcali, bajas resistencias al calor, etc.) (Lea's, 1998; Fernández-Jiménez e Palomo, 2009). Por otra parte, se suma a lo anterior, los niveles actuales y las proyecciones de consumo global de estos materiales. Para el caso del cemento portland, desde el año 2013 se reporta un consumo mundial anual cercano a los 4.200 Millones de Toneladas (The Global Cement Report™, 2017) y se espera que para el año 2050 estos valores sean duplicados, mostrando el crecimiento exponencial de su consumo, presente y futuro, de estos materiales en los últimos años (Blanco, 2019). La Global Industry Analysts Inc. (2019) reporta que para el año 2022 el mercado mundial de piedra caliza supere los 5.500 millones de toneladas anuales de producción, donde gran parte de esta producción será destinada a la industria de la construcción. De acuerdo con la European Lime Association (2018), la producción total de cal en la Unión Europea ascendió a 23.9 millones de toneladas en el año 2016. Donde, el 18% de este total fue destinado a la industria de la construcción, siendo el segundo sector de mayor consumo de cal por debajo de la industria de producción de acero, destacándose el área de estabilización de suelos, como la de mayor aplicación. Por otra parte, los residuos cerámicos provenientes desde el sector de la construcción y demolición, y del mismo sector productor de cerámica, actualmente en el Brasil, han mostrado ser uno de los materiales con la menor tasa de reciclaje, y por ende de inserción nuevamente en la cadena de producción, siendo el principal destino final de estos residuos, la conformación de aterros de escombros (MME, 2018; De Souza, 2018). Lo anterior, sumado a que en el año 2018, Brasil fue catalogados como uno de los países de mayor producción y consumo mundial de materiales cerámicos, ocupando el tercer lugar por debajo de la India y China (Ceramic World Review, 2019), permite visualizar la escala y la necesidad del manejo adecuado de estos residuos.

Los cementos alcalinos en las últimas décadas han surgido como una opción alternativa y sostenible para ser usados como sustitutos a materiales cementantes tradicionales como el cemento Portland y la cal, caracterizados por sus excelentes rendimientos mecánicos (resistencia y durabilidad), con la posibilidad de ser producidos a bajos consumos de energía y una menor huella de carbono (Krivenko, 2017). Adicionalmente, es posible incluir diferentes residuos y sub-productos, desde diversas industrias, como principales materias primas para su proceso de sintetización química (materiales precursores), este proceso ha sido denominado, genéricamente, como “geopolimerización” (Duxson et al., 2007a). En el procesos de activación alcalina, un material sólido finamente molido, rico en aluminosilicatos con adecuados

porcentajes de estructura amorfa (material reactivo, soluble en medio alcalino), denominado precursor, es mezclado con un activador alcalino (líquido o sólido) caracterizado por ser altamente soluble (usualmente compuestos de metal-alcalinos) para incrementar sustancialmente el pH de la mistura y dar inicio a las diferentes etapas del proceso de geopolimerización, el cual inicia con la disolución del precursor sólido en especies iónicas reactivas que pasan al medio acuoso, para posteriormente coagular y condensar mediante un proceso de policondensación, pasando de un estado coloidal a un gel, para finalmente endurecer y formar diferentes tipos de estructuras, de diversas composiciones y microestructuras (Krivenko, 2017). El resultado de este proceso es un material artificial metaestable, donde, en este estado de inestabilidad termodinámica desarrollan sus propiedades ligantes, para posteriormente endurecer a temperaturas y periodos de curado relativamente bajas en la búsqueda de una mayor estabilidad termodinámica (Liew et al., 2016). Los productos primarios y secundarios de reacción de este proceso de síntesis son muy similares a los formados en el proceso de hidratación del cemento Portland.

En este contexto, la presente investigación busca evaluar la posibilidad de inserir dos diferentes residuos, correspondientes a: (i) residuos de cerámica vermelha (RCV), y (ii) cal de carbureto (CC), como potenciales materiales precursores en la producción de un cemento álcali-activado, y establecer su posible aplicación en el mejoramiento de un suelo granular mediante la técnica de suelos artificialmente cementados. Los RCV son provenientes del reciclaje de piezas cerámicas refractarias de arcilla vermelha desde la industria de la construcción y demolición de la Ciudad de Porto Alegre, Brasil. Los residuos de cerámica pueden ser considerados como materiales precursores para la síntesis de cementos alcalinos gracias a su potencial actividad puzolanica, como producto de su alto contenido de aluminosilicatos (desde sus materiales fuentes) y la historia térmica desde su proceso de producción (Gavali et al, 2019; Amin et al., 2017; Robayo et al., 2016; Reig et al., 2016; Rakhimova et al., 2015). La CC corresponde a un sub-producto industrial proveniente de la manufactura del gas acetileno de la región metropolitana de Porto Alegre. Este sub-producto se caracteriza por el alto contenido de calcio libre o disponible (Saldanha et al., 2018).

La primera etapa de la investigación plantea la producción de un cemento alcalino (sistema de pastas cementantes o álcali-activadas) a partir de la dosificación de los RCV y la CC, activados con soluciones de hidroxido de sodio en diferentes concentraciones de álcalis. Con el objetivo

de evaluar la influencia del contenido de los materiales precursores y la concentración alcalina en la respuesta mecánica, en términos de resistencia y rigidez, que permitan determinar condiciones de dosificación, entre precursor y activador, óptimas. Adicionalmente, identificar y caracterizar (mineralógicamente y composicionalmente) los productos de reacción formados y establecer las condiciones microestructurales de este nuevo cemento. La segunda etapa, pretende evaluar parámetros claves, en cuanto a la porosidad, contenido de material cementante y concentración de álcalis, en términos de la resistencia, rigidez y durabilidad en el mejoramiento de un suelos granular a partir de la adición y activación de los residuos en estudio (sistema suelo/ligante álcali-activado), con base en las condiciones óptimas previamente definidas en el estudio de las pastas. Los resultados permitieron encontrar adecuadas dosificaciones entre los materiales precursores y activador para potencializar la respuesta mecánica del cemento alcalino. Se identificó la coexistencia de diferentes productos de reacción, asociados principalmente a geles cementantes de silicatos (silico-aluminatos) de calcio hidratado (C-S-H, C-(A)-S-H) de estructura semi-cristalina, y silico-aluminatos de calcio alcalinos ((N,C)-A-S-H) en fases amorfas a los 7 días de curado. Por último, diferentes curvas que correlacionan el índice η/B_{iv} con el comportamiento mecánico (resistencia, rigidez y durabilidad) de un suelo granular artificialmente cementado con un ligante alcalino fueron propuestas, en función de la concentración de la solución alcalina para los tiempos de curado de estudio (7 y 28 días).

1.2. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

1.2.1. Objetivo General

Evaluar las propiedades mecánicas, en términos de resistencia a la compresión simple, rigidez inicial y durabilidad, de un suelo granular mejorado mediante la técnica de activación alcalina de un sistema binario conformado por residuos de cerámica vermelha y cal de carbureto.

1.2.2. Objetivos Específicos

Para dar respuesta al objetivo general se establecieron los siguientes objetivos específicos:

- a) Desarrollar sistemas ligantes álcali-activados a partir de la mistura de diversos contenidos de residuos de cerámica vermelha, cal de carbureto y soluciones de hidroxido de sodio en diferentes concentraciones de álcalis (pastas álcali-activadas), y evaluar la influencia de estas dosificaciones en la respuesta mecánica (resistencia a la compresión simple y rigidez) de este cemento alcalino.
- b) Determinar las condiciones de dosificación que maximicen la respuesta mecánica de las pastas álcali-activadas, evaluar sus características microestructurales e identificar los productos de reacción formados bajo las condiciones de curado establecidos.
- c) Evaluar y cuantificar, mediante un análisis estadístico, el efecto de algunos factores de interés para el tratamiento de un suelo granular mediante la activación alcalina de los residuos en estudio; tales como, peso específico aparente seco, contenido del material precursor y concentración de álcalis, en la resistencia a la compresión simple, rigidez inicial y durabilidad del suelo granular mejorado.
- d) Verificar la adecuación del parámetro porosidad/teórico volumétrico de agente cementante (η/B_{iv}) en la estimación de la resistencia a la compresión simple, rigidez inicial y durabilidad, del suelo granular tratado mediante la activación alcalina de residuos de cerámica vermelha y cal de carbureto.

1.3. ESTRUCTURA DE LA TESIS

La ejecución del estudio es planteado de acuerdo al organigrama de la Figura 1-1, el cual condensa las etapas a seguir.

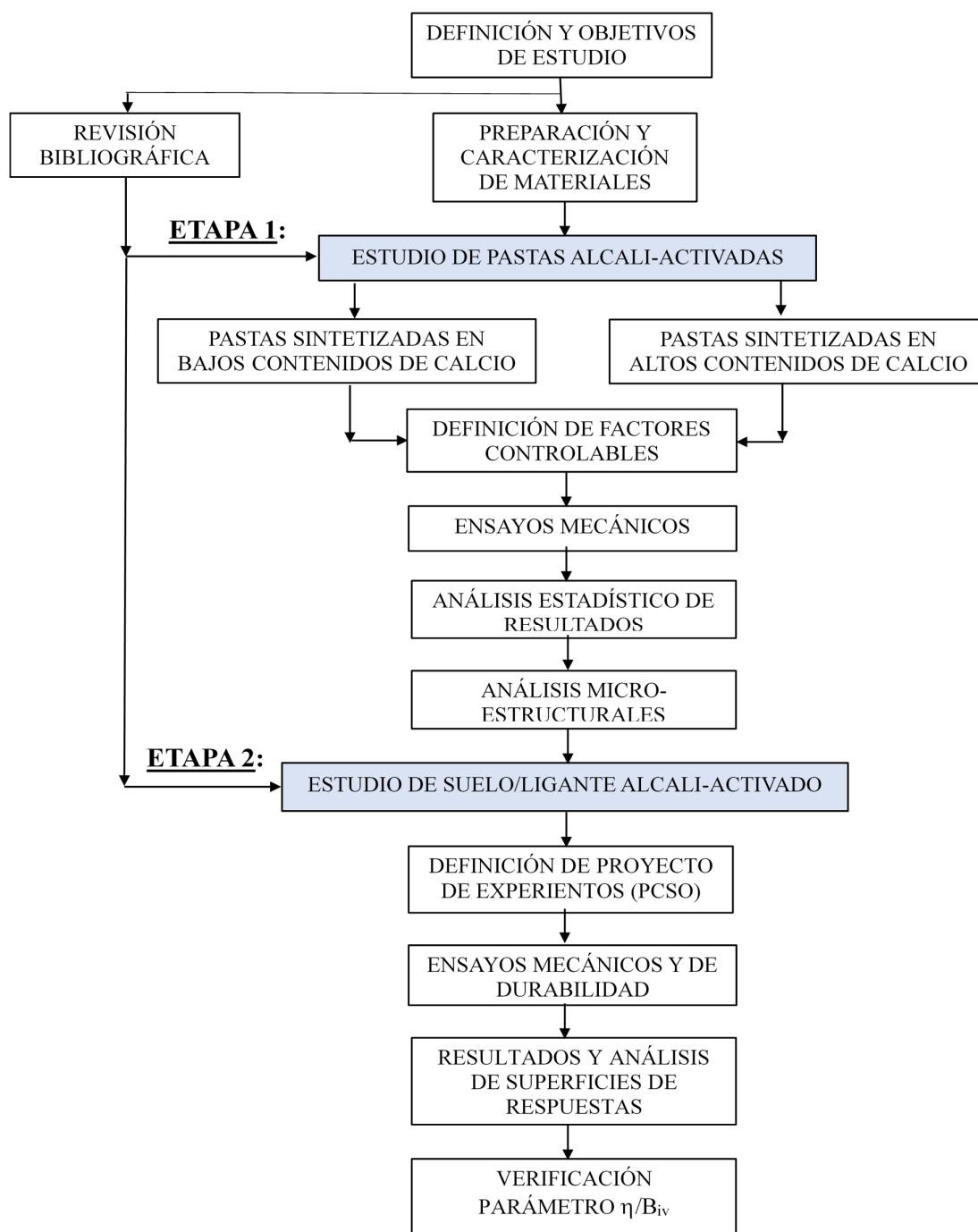


Figura 1-1. Delineamiento del estudio (elaborado por el autor).

Además, El **Capítulo 1** corresponde a la introducción del estudio, donde es planteado el problema y la relevancia de la investigación, y se define el objetivo general y los objetivos específicos de la investigación.

En el **Capítulo 2** se establece una revisión de la literatura y el actual estado del arte acerca de los aspectos relevantes del tema abordado, con el objetivo de proporcionar al lector una visión general sobre aspectos relevantes en el área de mejoramiento de suelos y la tecnología de los cementos álcali-activados y sus aplicaciones en el mejoramiento de suelos.

El **Capítulo 3** se definirá las diferentes variables de interés, el programa experimental, y los métodos y materiales utilizados.

El **Capítulo 4** se presenta los resultados preliminares del estudio del ligante álcali-activado y un análisis preliminar de los resultados mecánicos, mineralógicos y micro-estructurales.

En el **Capítulo 5** se establece los resultados preliminares del estudio del sistema suelo/ligante álcali-activado, donde inicialmente se plantea el diseño estadístico experimental para el estudios de algunos factores de interés, como el grado de compactación (peso específico aparente seco), contenido de materiales precursores y concentración de la solución alcalina en la respuesta mecánica del suelo granular tratado.

El **Capítulo 6** plantea las conclusiones preliminares de la investigación, así como el cronograma de trabajo.

Por último, se consolidan las referencias bibliográficas que sustentan las diversas fases para el desarrollo y los resultados parciales de la investigación.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Desde nuestras civilizaciones primitivas las necesidades de refugio y seguridad hicieron de la construcción una de las actividades más antiguas desarrolladas por el hombre. El suelo ha jugado un papel muy importante en el desarrollo y la evolución histórica de la construcción; bajo este, han sido reportadas las primeras construcciones de refugios del hombre prehistórico y es considerado el material de construcción más antiguo y abundante de la naturaleza. El desarrollo histórico de la construcción se encuentra ligado a la misma evolución del hombre, que gracias a su inteligencia, creatividad y misticismo dejó atrás su calidad de nómada para convertirse en un ser sedentario y agricultor, adiestrándose en la elaboración de herramientas, lo cual, junto con el descubrimiento o dominio del fuego fueron los primeros elementos que transformaron significativamente los hábitos y necesidades de este hombre primitivo y pueden ser considerados como el punto de inicio u origen de la construcción. La mayoría de las construcciones realizadas por el hombre se realizan sobre, dentro o con el suelo. Las limitaciones en la disponibilidad de sitios de construcción adecuados, los requerimientos o solicitudes de las construcciones y las necesidades de aprovechamiento del suelo in-situ han llevado a un rápido y amplio desarrollo del área de mejoramiento y reforzamiento de los suelos, mediante la adopción de técnicas, tratamientos y/o inclusión de sistemas de refuerzo que permitan manipular los suelos naturales para aprovechar o dotar a este de mejores cualidades y obtener un nuevo material firme y estable (Mitchell, 1981).

El término mejoramiento de suelos, de forma general, puede ser entendido como la alteración de las propiedades de un suelo existente con el objetivo de dotar o crear un material con las características necesarias que posibilite su utilización en la solución de problemas de ingeniería (Ingles and Metcalf, 1972). De acuerdo con Nicholson (2015), las principales propiedades del suelo que usualmente requieren ser mejoradas son:

- Disminución de la compresibilidad para evitar asentamientos;
- Incremento de la resistencia para mejorar su estabilidad, capacidad de carga y durabilidad;
- Reducción de la permeabilidad para restringir el flujo de agua subterránea;
- Incremento de permeabilidad para permitir su drenaje;

- Mitigar el potencial de licuación.

Lo anterior, es factible lograr a partir de una gran variedad de metodologías que pueden ser implementadas durante las diversas fases de un proyecto (pre-construcción, durante construcción y post-construcción) y cuya escogencia depende de un sin número de factores, donde el tipo de suelo, las propiedades a modificar, disponibilidad de materiales y las consideraciones ambientales y económicas, son los principales factores que determinan la escogencia del método de mejoramiento (Ingles and Metcalf, 1972; Sherwood, 1993; Rogers , 1993) y cuyo objetivo final es garantizar el adecuado desempeño del suelo durante la vida útil de una determinada obra ingenieril.

Adicionalmente, las diferentes técnicas de mejoramiento de suelos pueden ser extendidas a la remediación de diferentes fenómenos geotécnicos, asociados al potencial expansivo y contractivo, de colapso, potencial de licuación, sensibilidad y dispersibilidad de los suelos, entre otros. Por otro lado, además de lograr remediar o cambiar las propiedades del suelo es necesario garantizar la durabilidad de este a lo largo del tiempo; o sea, que no sufra variaciones significativas con el paso del tiempo, de tal forma que conserve sus propiedades durante la vida útil de un proyecto. Lo anterior, ha sido en las últimas décadas uno de los principales abordajes en los temas de estabilización de suelos, teniendo en cuenta su alto impacto en términos económicos producto de los altos costos en mantenimiento y rehabilitación de las construcciones, independientemente de la tecnología adoptada y/o las propiedades del suelo a mejorar (Sherwood, 1993). Hausmann (1990) divide en cuatro categorías las diferentes técnicas o métodos de mejoramiento de los suelos, principalmente en función de las propiedades y técnicas empleadas para su mejoramiento:

- Modificación Mecánica, mediante la alteración y manipulación física de las partículas del suelo nativo, a partir del control de la densidad o compacidad del suelo, mediante diferentes técnicas de compactación, ya sea en la conformación de terraplenes o rellenos (estructuras de tierra) como en el caso de los pavimento y las presas de tierra, las cuales involucran la colocación y posterior compactación de un material; o en la compactación de suelos “in-situ” los cuales pueden requerir técnicas de compactación para el mejoramiento de estratos más profundos, con la posibilidad de adicionar materiales (incorporación de miembros no estructurales) que permitan un aumento de rigidez y resistencia;

- **Modificación Hidráulica**, a través de una serie de tecnologías destinadas a modificar las condiciones de flujo y gradientes y presiones de agua dentro del suelo; a partir del abatimiento y control del nivel freático mediante drenes, pozos de drenaje, bombeos y barreras hidráulicas. El incremento o decrecimiento de la permeabilidad de los suelos; y otras técnicas, como la electroósmosis (deseccación electrocinética) y metodologías focalizadas en la consolidación acelerada y pre-consolidación de los suelos para minimizar futuros asentamientos, disminuir la compresibilidad y aumentar la resistencia del suelo;
- **Modificación Física y Química**, hace referencia a una gran variedad de cambios físico-químicos en la estructura y/o de composición química del suelo. El comportamiento mecánico del suelo es modificado a través de la inclusión de una gran variedad de materiales adicionados directamente al suelo, los cuales mediante un mezclado físico y en algunos casos su posterior compactación, se alteran las propiedades del suelo. Técnicas de inyección, con ayuda de tratamientos térmicos que involucran temperaturas extremas, y recientemente los métodos de bio-estabilización pueden incluirse en este grupo;
- **Modificación por Inclusiones, Confinamiento y Refuerzo**, la cual es considerada como un mejoramiento a través de la inserción de componentes de tipo estructural al suelo, que incluye el uso de elementos que trabajan a tensión y/o compresión como los anclajes de suelo, “nails” y otros materiales manufacturados que trabajan de forma integrada con el suelo, como en el caso de los geo-sintéticos.

La determinación del método o los métodos más convenientes para llevar a cabo el mejoramiento de los suelos, son adoptados en función de los avances científicos y experiencias de las técnicas disponibles, las características del suelo a mejorar, los resultados de un riguroso plan de ensayos de laboratorio y/o campo para establecer las propiedades del suelo, los cuales deben ser analizados en conjunto con el estimativo de costos financieros, ambientales y energéticos, que permitan determinar la mejor técnica a implementar bajo las condiciones reales de trabajo (Epps, *et al.* 1970). Sin embargo, existen una gran variedad de guías simplificadas, de uso práctico para la selección de la metodología de estabilización. Ejemplo de lo anterior, son las recomendaciones del Departamento de la Fuerza Aérea de los Estados Unidos de América para la selección de la tecnología de mejoramiento en función del tipo de suelo (AFM 88-51, 1976).

2.1. ASPECTOS GENERALES DEL MEJORAMIENTO DE SUELOS CON ADICIONES

El mejoramiento de suelos a través de la incorporación de adiciones, ya sean de origen natural o sintético, o de tipo orgánico u inorgánico, pretende cambiar las propiedades del suelo al ser mezclado de forma íntima y homogénea con estos materiales adicionados, con el objetivo de viabilizar su uso para la solución de problemas de ingeniería durante su etapa de construcción y/o de servicio, los cuales pueden combinarse y complementarse con otras técnicas de mejoramiento (por ejemplo, mejoramientos físico-químicos). Los aditivos usados como potenciales estabilizadores del suelo incluyen una amplia gama de materiales, tales como: suelos naturales, cemento portland, cal, polímeros, fibras, materiales de residuo o de reciclaje (industriales, domésticos, urbanos), subproductos industriales, reactivos químicos, derivados del petróleo (asfalto, alquitrán, betún, emulsiones asfálticas), entre otros (Hossain, 2010). Adicionalmente, esta técnica de mejoramiento puede ser implementada en diversas aplicaciones en el campo de la ingeniería civil; como por ejemplo, la construcción de estructuras de pavimento, ferrocarriles, carreteras, construcción de fundaciones, terraplenes, presas de tierra, muros de contención, entre otros. Con la llegada y el gran desarrollo de la maquinaria pesada a partir del siglo XIX, se potencializó el uso de estas técnicas y permitió hacerla extensiva en mejoramientos a gran profundidad (Mitchell, 1976). Por otra parte, las propiedades mecánicas de los suelos también pueden ser modificadas a través de la sustracción de cierta fracción composicional o granulométrica del propio suelo. El mecanismo de mejoramiento puede ser de naturaleza física, química o físico-química, en donde los cambios de las propiedades del suelo en la mayoría de los casos pueden considerarse de tipo permanentes, motivo por el cual, esta técnica es usualmente denominada como un método de “estabilización de suelos” (Yong, 2007), donde las propiedades adquiridas por el suelo son estables en el tiempo, con menores fluctuaciones e independientes de los factores a los que puede llegar a estar expuesto el suelo estabilizado durante su vida útil.

Los principios de estabilización de suelos mediante la mezcla con otros materiales o adiciones han sido reportados desde la era Antigua (primeras civilizaciones). En la antigua Mesopotamia, localizada en la zona fértil entre los ríos Tigris y Éufrates, hoy día conocida como Siria e Irak, usaron mezclas de suelo (barro) con madera y paja para la construcción de sus principales obras de infraestructura civil (Charles, 2002). Con la invención de la rueda (3.500-3.000 A.C), por la

misma civilización Mesopotámica, se facilitó el intercambio comercial, el transporte de carga y de personas, dando origen a la construcción de caminos de gran longitud y el desarrollo de diferentes técnicas para su construcción, donde las necesidades de mejoramiento de los suelos, tanto para el sistema de fundación como para el material de conformación, potencializaron los estudios y la aplicabilidad de estas técnicas en el área de la ingeniería de vías y caminos. El sistema de carreteras del Imperio Romano alcanzó a tener 80.000 km que partían de la Ciudad de Roma y se extendían por todas las provincias conquistadas más importantes, incluyendo Gran Bretaña. Adiciones, reemplazos y mezclas de los suelos nativos con materiales naturales de mejores propiedades mecánicas, al igual que el reemplazo de fracciones granulométricas del suelo para la conformación de capas más compactas fueron las técnicas más empleadas en la época (Nicholson, 2015). La famosa vía Romana de Apia, construida en el año 312 A.C por el Censor (magistrado romano) Apio Claudio el Ciego, aún existente y funcional, fue construida usando mezclas de cal y arcillas, mostrando la viabilidad de la tecnología de la adición de materiales en el tiempo (Little, 2002). Nicholson (2015) establece que las variables más relevantes para la decisión del tipo de aditivo a usar en un proyecto de estabilización de suelos son:

- Características y limitantes propios del proyecto a ejecutar;
- Tipo de suelo a ser tratado;
- Propiedades deseadas mediante el mejoramiento;
- Especificaciones mínimas requeridas;
- Disponibilidad de materiales;
- Recursos financieros y costos;
- Limitantes y regulaciones ambientales.

De acuerdo al manual AFJMAN 32-1019 para la estabilización de suelos de estructuras de pavimento realizado por el Departamento del Ejército y la Fuerza Aérea de los Estados Unidos (1994), la selección de los aditivos potenciales y viables para llevar a cabo la estabilización de un suelo debe ser realizada, principalmente, en función del tipo y la caracterización física del suelo a mejorar (clasificación, distribución del tamaño de partículas e índice de plasticidad). Independientemente del tipo de material a ser adicionado para llevar a cabo la estabilización,

el grado o la calidad en el proceso de mezclado con los aditivos define la efectividad del mejoramiento. Existe una gran variedad de técnicas disponibles para llevar a cabo dicho procedimiento de adición y/o mezclado del agente estabilizador con el suelo, las cuales son clasificadas básicamente en función del tipo de equipamiento requerido y el nivel o profundidad al cual se requiere realizar el mejoramiento (estratos superficiales y/o profundos).

2.1.1. Adiciones de Suelo natural

La estabilización de un suelo mediante la adición (o sustitución) y mezcla con un suelo natural, radica del hecho que el comportamiento mecánico de los suelos y los posibles fenómenos geotécnicos que este puede experimentar, está ligado de forma directa al tamaño y distribución de las partículas que lo conforman; por lo tanto, modificaciones en la granulometría de los suelos por medio de adiciones o sustituciones de fracciones de tamaños de partículas, es considerado como una de las técnicas más antiguas, ampliamente utilizadas y de mayor viabilidad económica, especialmente cuando se cuenta con la existencia de suelos locales que cumplan con los requerimientos para ser dosificados o adicionados al suelo a mejorar. En los suelos granulares, la distribución del tamaño de los granos definen el grado de compacidad que este puede alcanzar. La presencia de una gran variedad de tamaños de partículas (suelos bien graduados) garantiza altas densidades del suelo y por ende mejores comportamientos mecánicos. Ausencia de fracciones o uniformidad en el tamaño de partículas, no permite un adecuado empaquetamiento de los granos del suelo y por ende, este tiende a evidenciar menores densidades, las cuales pueden ser asociadas a menores resistencias y mayor deformabilidad (NASSRA, 1986). Mejoramiento de suelo blandos y orgánicos mediante la adición de suelos granulares para el control de propiedades como la alta humedad, resistencia al esfuerzo cortante, capacidad de soporte y alta compresibilidad también han sido ampliamente usados (Hausmann, 1990). La distribución óptima de los tamaños de las partículas del suelo mediante la adición, sustracción o dosificación con otras fuentes de materiales naturales, se caracteriza por ser una metodología viable económica y de fácil implementación, aunque en ocasiones limitada a la existencia y/o disponibilidad de las fuentes naturales. La inclusión o mezcla de suelos arcillosos, como la bentonita o caolinita, es otra de las grandes aplicaciones de este tipo de mejoramientos, el aumento de plasticidad, cohesión y la baja permeabilidad de estos materiales hacen factible su utilización, donde el control de las propiedades hidráulicas del suelo nativo es la prioridad (FHWA-SA-93-005, 1992).

2.1.2. Aditivos bituminosos

Estabilización de suelos mediante mezclas con materiales bituminosos, ya sean de procedencia del crudo de petróleo o de la destilación de sustancias de origen carbonoso, han sido ampliamente usados para aumentar la resistencia y capacidad de carga de los suelo, gracias al poder aglomerante característico de estos materiales y la potencial propiedad de adhesión que tiende a desarrollarse en las partículas del suelo, además de aumentar su resistencia ante la acción o exposición al agua (acción impermeabilizante), gracias al efecto repulsivo de los materiales bituminosos a esta (Onyelowe, 2012). Los materiales bituminosos más usados y mayormente reportados en la literatura para la estabilización de suelos son el cemento asfáltico, asfaltos diluidos y emulsiones asfálticas. Ola (1975), definió que los suelos que pueden estabilizarse eficazmente con materiales bituminosos, generalmente deben tener contenidos menores del 30% de material pasante del tamiz No. 200 e índice de plasticidad inferior a 10.

Las emulsiones de asfalto consisten en partículas de asfalto dispersas en agua mediante un agente emulsificante, el cual actúa como un surfactante que suspende las partículas de cemento asfáltico en la emulsión. La emulsión asfáltica se adsorbe en la superficie de los granos de suelo, al evaporarse el agua de la emulsión, queda depositado el residuo de cemento asfáltico sobre la superficie de las partículas del suelo. Adicionalmente, el agente emulsificante al actuar como surfactante reduce la tensión superficial de la emulsión, estableciendo las condiciones para garantizar una mayor penetración en el suelo. Lo anterior, permite un buen recubrimiento de las partículas, facilita los procedimientos de mezclado y viabiliza su uso en aplicaciones tópicas. Las emulsiones de asfalto son típicamente catiónicas o aniónicas (Santoni et. al., 2005). Teniendo en cuenta que la mayoría de los suelos tienen una carga superficial neta negativa, las emulsiones mayormente usadas en la estabilización de suelos son las catiónicas. Otro factor relevante en el uso de emulsiones asfálticas para la estabilización de suelos es la velocidad en que ocurre su curado y las propiedades de adhesión o unión de las partículas. Las emulsiones de fraguado medio se usan típicamente con agregados gruesos y las emulsiones de fraguado lento se usan con agregados finos. Debido a que el mecanismo principal de estabilización es la unión física, la evolución de las propiedades mecánicas dependen de la capacidad de esta emulsión en recubrir las partículas del suelo, y de las propiedades físicas del aglutinante. Por lo tanto, la estabilización con emulsiones de asfalto es adecuada para materiales granulares pero no para suelos de grano fino debido a su alta superficie específica (Tingle et. al., 2003).

Las principales limitantes para el uso de estos materiales caracterizados por su alto contenido de betún, corresponde a la posible remoción o separación del material bituminosos de la partícula de suelo (*stripping*), además de su progresivo deterioro con el tiempo producto de las condiciones de secado, exposición a altas temperaturas y fatiga por el efecto de cargas cíclicas por las condiciones de trabajo (Roberts et. al., 1996).

2.1.3 Fibras

Una gran variedad de fibras, sintéticas y naturales, han sido utilizadas históricamente en el mejoramiento de suelos, considerada una de las primeras técnicas implementadas por el hombre (con fibras de origen natural: coco, paja, celulosa, papiro, etc.) al ser adicionadas y mezcladas con el suelo. El reforzamiento de suelos mediante la adición de fibras ha sido utilizado tanto en arenas como en suelos de grano fino (Nicholson, 2015). De forma general, la inclusión de las fibras en el suelo aumenta la resistencia al esfuerzo cortante, se aumenta la deformación específica necesaria para que el suelo reforzado desarrolle toda su resistencia, mostrando un comportamiento más ductil que el suelo sin reforzar y la pérdida de resistencia post-pico se disminuye (Ibraim y Fourmont, 2006), especialmente cuando se utilizan fibras ductiles. De acuerdo con Consoli et. al. (2002), en caso de realizar el reforzamiento con fibras rígidas, la resistencia última o pico es mucho mayor, al igual que la capacidad de absorción de energía, el ángulo de fricción aumenta; mientras la cohesión y la rigidez permanecen constante con el aumento del contenido de fibras, al igual que la ductilidad del suelo reforzado. Son múltiples las variables que intervienen en el comportamiento de un suelo reforzado con fibras; sin embargo, diferentes autores (Gray and Ohashi, 1983; Jewell and Wroth, 1987; Palmeira and Milligan, 1989; Al Refeai, 1991; Maher and Ho, 1994; Michalowski and Cermák, 2002; Consoli et al., 2002; Consoli et al., 2003; Ibraim and Fourmont, 2006; Consoli et al., 2007a; Jadhao and Nagarnaik, 2008; Diambra, 2010) coinciden entre las más influyentes, las citadas a continuación:

- Propiedades físicas y mecánicas de las fibras: Lo cual incluye tipo de fibra, forma, geometría (longitud y diámetro), rugosidad, relación de aspecto (longitud/diámetro), características mecánicas (resistencia a la tensión, rigidez, módulo de elasticidad);

- Propiedades intrínsecas del suelo: granulometría, forma, tamaño y textura, mineralogía, estado del suelo (contenido de humedad, densidad, nivel de esfuerzos aplicados);
- Contenido de fibras;
- Orientación de las fibras;
- Relación de vacíos final del suelo mejorado;
- Método de compactación del suelo mejorado.

Las fibras sintéticas mayormente usadas son las de polipropileno, monofilamento de poliamida y alcohol de polivinilo (Zhang M. X. et al., 2006; Tang et al., 2007; Park, 2009). Otros tipos de fibras tales como polietileno tereftalato (PET) (Consoli et al., 2002), polietileno de alta densidad (Sobhan y Mashnad, 2002) y fibras de neumático (Akbulut et al., 2007) también han sido utilizadas exitosamente y son caracterizadas por su alta resistencia mecánica y durabilidad. Su contenido en porcentaje respecto al peso de las partículas del suelo es variable, en función de las propiedades de la fibra y el suelo, para lograr valores representativos de reforzamiento del suelo. Sin embargo, adiciones mayores del 3% de fibra no han evidenciado incrementos en resistencia del suelo (Vettorelo, 2014). La principal limitante de un reforzamiento con fibras es el proceso de mezclado y homogenización con el suelo. En cuanto al uso de fibras naturales han sido empleadas fibras de coco (Vasudevan, 2008), palma (Marandi et al., 2008), celulosa (Khattak y Alrashidi, 2006), entre otros; no obstante, problemas asociados a la durabilidad y/o biodegradación son la principal limitan para su uso. Suelos reforzados con cemento y fibras han evidenciado cambios en el comportamiento frágil, típico de materiales cementados, a uno más dúctil (Consoli, et. al., 1998). Consoli et. al. (2009b), reportó que mediante la adición de cantidades bajas de cemento, los incrementos de la resistencia pico fueron significativas con las inclusión de fibras al sistema; mientras que, con la adición de proporciones altas de cemento, los incrementos de la resistencia al corte post-pico fueron los más representativos.

2.1.4 Polímeros y resinas

Polímeros y resinas, de igual manera, han sido usadas ampliamente en la estabilización de suelos. Adiciones de resinas en estado líquido, espuma y gel, son reportados en la literatura (Tingle, 2004). El mecanismo de estabilización puede ser a través de una integración de reacciones de tipo físico, químico o bio-químico dependiendo de las propiedades y la

procedencia del aditivo (sintético u orgánico) y el suelo a estabilizar. Usualmente han sido usadas resinas iónicas derivadas de procesos químicos de la manufacturación de lignosulfonatos y epoxis. Sin embargo, actualmente muchas de estas resinas han sido retiradas del mercado por su alta toxicidad (Nicholson, 2015). Resinas de origen orgánico como las resinas de árbol, considerados subproductos relativamente no procesados provenientes de las industrias de la madera y el papel, se han usado como agentes aglomerantes permitiendo la unión física de las partículas del suelo. A estas resinas se añaden agentes emulsionantes para evitar su fusión prematura y permitir una adecuada homogenización con el suelo. Son adecuadas para el mejoramiento de suelos granulares y consideradas menos efectivas en suelos finos, principalmente por la poca eficiencia en el proceso de mezclado. Estas resinas naturales son menos miscibles con el agua, comparadas con las de origen sintético, y por lo tanto menos susceptibles a procesos de lixiviación (Tingle, 2004).

Los estabilizadores poliméricos más utilizados son acetatos de vinilo y copolímeros acrílicos, suspendidos en emulsiones (Santoni, 2005). El estabilizador polimérico recubre las partículas del suelo y se forman enlaces de tipo físicos cuando el agua de la emulsión se evapora (Rauch et al., 2002). Producto de la función tenso-activa del agente emulsionante, estos materiales son de fácil penetración, logrando el adecuado recubrimiento de las partículas del suelo y aplicaciones de tipo superficial, aportando excelentes resistencia a la erosión y el control de polvo (Katz et al, 2001). Adicionalmente, se han usado ampliamente en tratamientos mediante su aplicación en forma de lechadas (*grouting*). Debido a que el mecanismo principal de estabilización es la unión física, la mejora en la resistencia depende de la capacidad de recubrir las partículas del suelo y de las propiedades físico-químicas del polímero. Por lo tanto, la estabilización con emulsiones de polímeros es adecuada para materiales granulares, pero es menos efectiva en suelos de grano fino (Tingle, 2003).

Los polímeros tienen una excelente resistencia a la tracción y a la flexión, produciendo enlaces físicos con excelente resistencia; son altamente resistentes al agua, proporcionando una excelente impermeabilización de las partículas recubiertas y reduciendo la susceptibilidad a la humedad (Rauch et al., 2003). Newman (2005) utilizó seis emulsiones de polímeros para tratar un suelo limo-arenoso, las emulsiones de polímeros demostraron una mejora significativa en la resistencia después de 7 días de curado y resistencias similares a las muestras estabilizadas con cemento Portland después de 28 días. Adicionalmente, cuantificó el mejoramiento de ductilidad

o tenacidad de los suelos estabilizados con los polímeros, comparando las áreas bajo las curvas de tensión-deformación a partir de ensayos cíclicos.

2.1.5 Estabilizadores convencionales a base de calcio

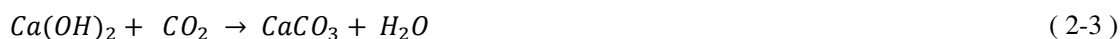
La estabilización química se caracteriza por la modificación de las propiedades del suelo mediante la adición de un agente (estabilizador) el cual se encarga de desencadenar una serie de reacciones de naturaleza química, con las fases minerales del suelo y/o entre los agentes adicionados, alterando algunas de las propiedades físicas y mecánicas del suelo (Little, 2002). La estabilización química de los suelos mediante estabilizadores a base de calcio depende en gran medida de las características del suelo a tratar y las propiedades del agente estabilizador. De acuerdo con Prusinski (1999), el tipo de suelo, la distribución del tamaño de sus partículas (gradación), contenido de material fino, composición química y mineralógica, estado de consistencia, características de plasticidad, contenido de material orgánico, presencia de sales (principalmente sulfatos), pH, capacidad de intercambio catiónico y área de superficie específica, son algunas de las principales propiedades del suelo que pueden afectar la efectividad de la estabilización, y determinan el tipo y la cantidad de material cementante a adicionar. Lo cual, en conjunto con las condiciones de curado y los métodos constructivos, en la mayoría de los casos de mayor dificultad para controlar (por ejemplo, técnica de mezclado, especificaciones de equipamientos, grado de compactación, homogenización de los materiales, control de humedad de compactación, condiciones de humedad relativa y temperatura del ambiente, entre otros) determina las propiedades finales del suelo estabilizado.

La cal y el cemento son los agentes más usados y convencionales para la estabilización química de los suelos. De forma general, los suelos tratados químicamente con estos estabilizantes permiten un mejoramiento de las propiedades de resistencia (tanto en términos de esfuerzo cortante como de compresión), controla la inestabilidad volumétrica (potencial expansivo y contractivo del suelo), reduce la permeabilidad, índice de plasticidad y compresibilidad del suelo, mejora los parámetros mecánicos (módulos de elasticidad y de rigidez) y la durabilidad para resistir condiciones ambientales desfavorables (Diamond and Kinter, 1965; Akpokodje, 1985).

2.1.5.1. Estabilización química con cal

La cal más utilizada para el tratamiento de suelos es la cal con alto contenido de calcio, que contiene un máximo de 5% de óxido o hidróxido de magnesio. Sin embargo, en algunas ocasiones se utiliza cal dolomítica. La cal dolomítica contiene entre 35 a 46% de óxido o hidróxido de magnesio. Con la cal dolomítica se puede lograr la estabilización de un suelo, aunque la fracción de magnesio reacciona más lentamente que la fracción de calcio (National Lime Association, 2004; ASTM C977, 2018).

Convencionalmente, la cal con altos contenidos de calcio libre es obtenida a partir de un proceso de descomposición térmica del carbonato de calcio (CaCO_3) presente en la roca caliza de tipo calcítica y puede ser utilizada en forma de cal viva (óxido de calcio - CaO), cal hidratada (hidróxido de calcio - Ca(OH)_2) o lechada de cal (suspensión de cal hidratada en agua). Las ecuaciones (2-1) a (2-3) resumen las reacciones para la obtención de la cal y el proceso conocido como el ciclo de la cal.



El método de estabilización con cal es indicado para suelos finos de alta plasticidad, compresibilidad y potencialmente expansivos. Suelos de naturaleza no plástica (arenas y limos) pueden ser tratados con cal siempre y cuando contengan una matriz limo/arcillosa plástica, un componente mineralógico argiloso representativo o si es misturada con materiales que presenten actividad puzolánica que potencialicen la producción de productos ligantes. De acuerdo con la National Lime Association (2004) y Epps *et al.* (1970), los suelos arcillosos de grano fino que estén compuestos con mínimo un 25% de material que pasa el tamiz #200 ($75\mu\text{m}$) y tenga un índice de plasticidad mayor que 10, pueden ser considerados candidatos adecuados para la estabilización con cal. Suelos que contengan cantidades significativas de material orgánico (mayor que 1%) o sulfatos (mayor que el 0.3%) pueden requerir cal adicional, técnicas de doble tratamiento con cal y/o cemento, y procedimientos de construcción especiales. Entre más alta sea la plasticidad del suelo a mejorar, es más efectiva su estabilización con cal.

Los suelos de grano fino al ser mezclados con cal, desarrollan una serie de reacciones que inician al instante de ser adicionados. Nicholson (2015), clasifica estas reacciones en dos grupos: reacciones a corto plazo (pueden llegar a ocurrir en las primeras 24 a 48 horas, después de ser adicionada la cal al suelo) y a largo plazo, las cuales pueden extenderse por meses y años. Estas reacciones generalmente se pueden condensar en cinco procesos: hidratación, intercambio catiónico, floculación-aglomeración, reacciones puzolánicas y reacciones de carbonatación.

La hidratación, intercambio catiónico y floculación de los minerales de arcilla, son consideradas reacciones a corto plazo e inician tan pronto es adicionado el estabilizador químico al suelo. El proceso de hidratación se da por la interacción de la cal con el agua y varía en función si el mejoramiento es realizado con cal viva o hidratada. La hidratación de la cal viva es exotérmica (Ecuación (2-2)), el calor generado hace que el agua de los poros del suelo hierva y se disminuya de manera instantánea. Suelos blandos con altos contenidos de humedad son adecuados para ser estabilizados con cal viva por el efecto inicial de secado, producto del consumo y evaporación del agua presente en los poros del suelo (Bergado et al., 1996). Una vez generado el hidróxido de calcio o cal hidratada, se produce su disociación en el agua contenida en los poros del suelo, de acuerdo a la ecuación (2-4). El cambio de concentración de iones OH^- por la disociación de la cal hidratada conlleva a un aumento de pH y con esto el inicio de la disolución de la sílice (SiO_2) y alumina (Al_2O_3) de los minerales de arcilla del suelo. Disueltas las moléculas de sílice y alumina del suelo, junto con los iones de Ca^{2+} de la cal adicionada, quedan establecidas las condiciones para iniciar los procesos de intercambio iónico, floculación e inicio de las reacción puzolánica (Sargent, 2015). El contenido de humedad del suelo debe ser suficientemente alto para que la cal viva se apague por completo y para que posteriormente el intercambio iónico se pueda dar. El proceso de hidratación puede llegar a durar hasta un mes. En caso de ser usada cal hidratada, la etapa de hidratación no es llevada a cabo dentro del suelo.



El proceso de intercambio catiónico depende del tipo de minerales de arcilla presentes en el suelo a mejorar y de la capacidad de este a intercambiar cationes; esta reacción ocurre por el intercambio de los iones de calcio de la cal (Ca^{2+}) liberados en fases anteriores, y los diferentes

iones metálicos o cationes presentes en el suelo (Na^+ , Al^{3+} , etc). El resultado de este proceso es un cambio en el arreglo estructural de los granos de arcilla pasando de una estructura dispersa a una floculada, reduciéndose el espesor de la doble capa difusa (agua adsorbida) que rodea las partículas del suelo, donde las fuerzas de van der Waals superan las fuerzas negativas de repulsión de la superficie mineral de arcilla, dando lugar a una aglomeración de las partículas del suelo (Rogers and Glendinning, 1993; Al-Mukhtar, 2012; Sargent, 2015). De forma general, el proceso de intercambio catiónico y floculación genera un cambio de textura del suelos a uno más granular, disminuye su plasticidad y compresibilidad, y aumenta la permeabilidad y resistencia al esfuerzo cortante (Sumner and Naidu, 1998). En la Figura 2-1 se ilustra las reacciones de troca catiônica y floculación por la adición de cal.

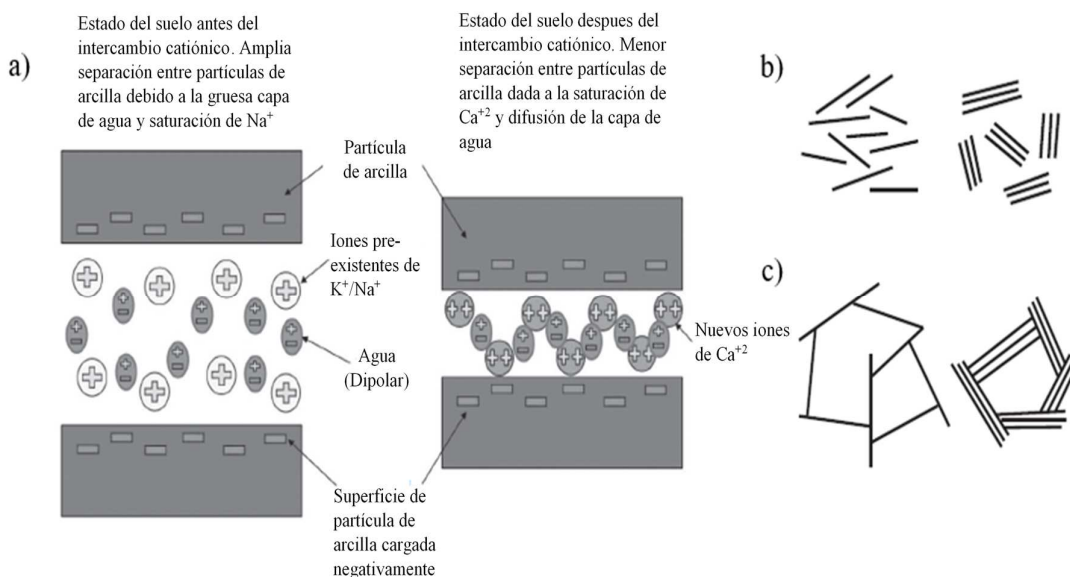


Figura 2-1. Reacciones a corto plazo mistura suelo-cal. a) Intercambio catiónico. b) Estructura de arcilla dispersa. c). Estructura de arcilla floculada. (Adaptado de Sargent, 2015; Nicholson, 2015).

De acuerdo con Duxson et. al (2007b) citado por Sargent (2015), la producción de hidratos insolubles de silicato de calcio (C-S-H), aluminato de calcio (C-A-H) y alumino-silicato de calcio (C-A-S-H), producto de las reacciones entre los iones de Ca^{2+} disueltos de la cal y los SiO_2 y Al_2O_3 del suelo, corresponden a las denominadas reacciones puzolánicas. Estos hidratos son considerados geles (estructura de baja cristalinidad) con propiedades conglomerantes, cuyas reacciones pueden tomar años en llevarse a cabo (reacciones a largo plazo). En la ecuación (2-5) a (2-7) se resume la química de estas reacciones puzolánicas. Diamond e

Kinter (1965) concluye que las reacciones puzolánicas son completadas solo hasta 5 años después de la mezcla de la cal con el suelo. El pH del suelo es un factor primordial para la generación de la reacción puzolánica y se ha establecido que estas solo pueden ocurrir cuando el pH del suelo es mayor de 10.5; considerado como un valor límite de pH para que los SiO_2 y Al_2O_3 del suelo inicien su solubilidad (Davidson et. al., 1965). En la Figura 2-2 se esquematiza el proceso de hidratación, la formación de los geles (productos de hidratación) y su interacción con las partículas del suelo (ligación entre las partículas). Las reacciones de carbonatación acontecen por la reacción entre la cal adicionada al suelo con el dióxido de carbono (CO_2) presente en el aire, o por la reacción entre los iones de Ca^{2+} disueltos con el CO_2 que pueda existir en el interior de la mezcla suelo-cal. Estas reacciones son consideradas desde el punto de vista químico como inversas.

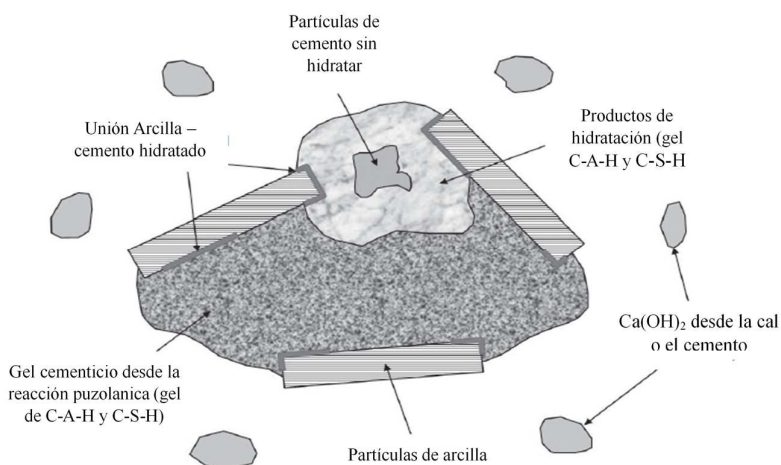
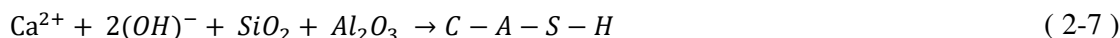


Figura 2-2. Reacciones puzolánicas en misturas suelo-cal. (Adaptado de Sargent, 2015).

Factores como el grado de compactación y humedad de las mezclas suelo-cal, temperatura, tiempo de curado, contenido de cal, superficie específica de los materiales, , existencia de carbonatos, sulfatos y material orgánico en el suelo, entre otros; afectan la efectividad del mejoramiento del suelo mediante la adición de cal. Teóricos de cal entre el 3% y 10% son

normalmente usados para la estabilización de suelos; el uso de porcentajes menores al 3% no es aconsejables al tener en cuenta las condiciones no idealizadas que se puedan tener durante la adición y mezclado en obra. Valores mayores al 10% han sido considerados inviables desde el punto de vista económico (Coelho *et al.*, 2009).

La dosificación óptima de cal para mezclas con el suelo es determinada principalmente en función del requerimiento o limitación de algunas propiedades del suelo estabilizado en cuanto a: límites de consistencia, tamaño de partícula del suelo estabilizado, clasificación, grado de compactación, resistencia y durabilidad. Algunas veces se pueden tener en cuenta otras propiedades como el pH del suelo, composición mineralógica, capacidad de expansión, el contenido de materia orgánica, sulfatos y la capacidad de intercambio iónico (Cristelo, 2001), dependiendo de las características y requerimientos de la obra ingenieril.

2.1.5.2. Estabilización con cemento Portland

El cemento portland es considerado un agente conglomerante primario (agente con inherentes propiedades cementantes) que fragua y endurece al aire o en el agua (cemento hidráulico) y es catalogado como uno de los estabilizantes más antiguos y mayormente usado desde la tecnificación del área de mejoramiento de suelos (a inicios de la década de los 60's) en el área de la geotecnia (Sherwood, 1993). Los procesos de reacción del cemento son independientes del tipo de minerales del suelo y sus propiedades cementantes son desarrolladas al reaccionar con el agua. Es usado para estabilizar una amplia gama de suelos, aunque para propósitos prácticos, es considerado más efectivo y económico para la estabilización de suelos de naturaleza granular. Algunos autores consideran ineficiente, desde el punto de vista de desempeño mecánico y económico, su uso en la estabilización de suelos cohesivos que contengan humedades altas y propensos a variaciones volumétricas; esto teniendo en cuenta las altas dosificaciones requeridas del estabilizante y las dificultades constructivas para su mezcla con el suelo (Sherwood, 1993; Horpibulsuk, 2010; Nicholson, 2015).

Comercialmente existen diferentes tipos de cemento, con diferentes composiciones que puede adherir propiedades adicionales a este (resistencia química, a sulfatos, mayor manejabilidad, altas resistencia a edades tempranas, etc.), el más común y mayormente usado en la

estabilización de suelos es el cemento portland ordinario, producto de la pulverización del Clinquer (AASHTO M85, 2019; ASTM C150, 2019).

Las propiedades de ingeniería, de los suelos tratados con cemento dependen, además de su dosificación, de la energía de compactación, el contenido de agua y la porosidad del suelo tratado. Ingles & Metcalf (1973) establecen que de importancia similar a la cantidad de cemento adicionado, es la densidad de la mezcla compactada. A medida que aumenta la densidad, aumenta la resistencia y disminuye la permeabilidad. Clough *et al.* (1981) y Maccarini (1987) concluyen que el aumento de la resistencia a la compresión no-confinada de suelos granulares artificialmente cementados está influenciada positivamente por la adición o aumento del contenido de cemento y la disminución de la porosidad. En los últimos años, Foppa, 2005; Consoli *et al.* (2007b, 2009a, 2010b, 2011b, 2014b, 2016b, 2016c, 2017a), Lopes Júnior, 2007; Fonseca *et al.* (2009); Henzinger *et al.* (2018), han establecido funciones de correlación que permiten relacionar la porosidad inicial de la mistura compactada (η) y el contenido volumétrico de cemento adicionado (C_{iv}), mediante un índice denominado η/C_{iv} , con la resistencia y otras propiedades mecánicas de diversos tipos de suelos estabilizados con cemento. Estas formulaciones, de carácter empírico, han permitido establecer un método racional de dosificación. La ecuación (2-8) describe la relación de tipo potencia entre el comportamiento mecánico, en términos de la resistencia a la compresión simple y diametral, de un suelos artificialmente cementado con este índice (η/C_{iv}).

$$q_u \text{ ou } q_t = A \left[\frac{\eta}{(C_{iv})^k} \right]^{-B} \quad (2-8)$$

De forma general, el parámetro $\eta/(C_{iv})^k$ permite compatibilizar los efectos de la porosidad (η) y del contenido volumétrico de cemento (C_{iv}) sobre la resistencia a la compresión simple e diametral, posibilitando la compensación mutua entre estos parámetros para mantener constante el valor de q_u o q_t , mediante diversos valores que puede asumir el exponente k . Si el efecto de la porosidad es mayor que el del contenido de cemento, el valor de k es inferior a 1.0; en caso contrario, k es mayor que 1.0. Adicionalmente, si el efecto de ambos parámetros es igual, el valor de k toma el valor de 1.0. El exponente B corresponde a un ajuste polinomial y A es un escalar (Filho, 2019).

Diambra *et al.* (2017, 2018) mediante un modelo matemático, asumiendo que la resistencia a la falla del suelo (mediante la teoría del estado crítico de los suelos) y de los productos de reacción del cemento con el agua en el suelo o matriz cementante (mediante el criterio de falla de Drucker-Prager) se superponen, comprobó que estas formulaciones no son de carácter netamente empíricas, demostrando que k y B dependen principalmente de los parámetros relacionados a la matriz de suelo, y que el valor de k se aproxima al inverso del valor de B , y la magnitud del escalar A es el resultado de las propiedades en conjunto del suelo y la matriz cementante.

Adicionalmente, Consoli and Foppa (2014b), Consoli et al. (2014c, 2017b), Consoli e Tomasi (2018), Leon (2018), han demostrado la posibilidad de extender la aplicabilidad de este parámetro (η/C_{iv}) para ser correlacionado con otros parámetros geotécnicos de suelos artificialmente cementados; tales como: durabilidad, en términos de la pérdida de masa acumulada; rigidez inicial (G_0); la estimación de parámetros de resistencia (intercepto de cohesión efectiva (c'), ángulo de fricción efectiva (σ'), y módulo volumétrico inicial (B_0).

El porcentaje de cemento requerido para llevar a cabo el mejoramiento de un suelo es variable, en función del tipo de suelo a estabilizar. En la literatura se pueden encontrar una gran variedad de recomendaciones. El American Concrete Institute (ACI) en su reporte para la estabilización de suelos ACI 230.1R-09 (2009) establece que suelos con contenidos entre 5 y 35% de material pasante del tamiz No.200 (75 μm) son viables desde el punto de vista económico para ser mejorados con adiciones de cemento. Sin embargo, reporta que a nivel práctico, suelos con contenidos de limos No-plásticos, con material pasante del tamiz #200 entre 60%-70%, han sido satisfactoriamente estabilizados con porcentajes de cementos menores al 9%. Adicionalmente, establece que suelos con contenidos orgánicos mayores al 2% y pH menores de 5.5 deben considerarse inaceptables para ser mejorados con adiciones de cemento. El tamaño máximo nominal de las partículas de suelos es limitado a 2 pulgadas (50 mm), con un pasante menor a 55% por el tamiz No.4 (4,76 mm). Aunque, reporta aplicaciones prácticas satisfactorias en suelos con tamaño máximo nominales de 3 pulgadas, pero con un 90% de material pasante por la malla de 2 pulgadas.

Horpibulsuk et. al. (2010), determinó el efecto del contenido de cemento en la evolución de la resistencia a la compresión confinada a los 7 días de curado en mezclas de un suelo arcillo-

limoso de alta plasticidad (índice de plasticidad de 47%). Las misturas fueron compactadas a las densidades secas máximas de la energía del ensayo proctor normal y modificado, con un contenido de agua constante (humedad óptima). El estudio concluye sobre la importancia de la energía de compactación en el desarrollo de la resistencia (a mayor densidad de compactación, mayor resistencia) y definiendo tres zonas en función del contenido de cemento adicionado. Una zona activa, para porcentajes de cemento menores al 11%, donde el aumento del contenido de cemento es asociado a un aumento significativo de resistencia. Una zona inerte, para porcentajes de cemento adicionados entre el 11 y 30%, donde la tasa de crecimiento de resistencia es baja respecto al contenido de cemento adicionado; y por último, una zona de deterioro, donde las resistencias disminuyen con el aumento del porcentaje de cemento adicionado, para porcentajes mayores del 30% de cemento (**Figura 2-3**).

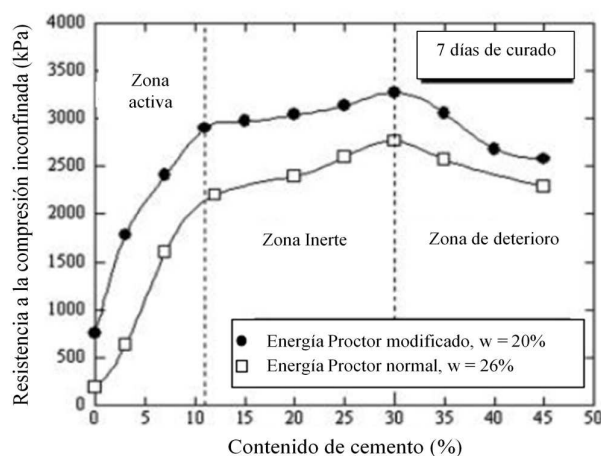


Figura 2-3. Evolución de la resistencia inconfiada de un suelo estabilizado con cemento después de 7 días de cura. (Adaptado de Horpibulsuk et. al., 2010)

Varios criterios son utilizados por diferentes organizaciones para determinar el porcentaje de cemento óptimo a adicionar y evaluar la efectividad y aceptación de la estabilización por la adición de cemento, en función de las condiciones de trabajo y la aplicabilidad del suelo mejorado (Portland cement association - PCA, 1992^a. U.S. Army Corps of Engineers – USACE, 1994b; Federal Highway Administration, 1979; Cement Stabilization Manual – Dallas – TX, 1995, entre otros.). Requisitos de durabilidad (pérdida de peso o masa máxima, respecto al peso o masa inicial de la muestra, después de varios ciclos de humedecimiento y secado o hielo y deshielo) y de resistencia (normalmente criterios de resistencia mínima a la compresión No-confiada) para la estabilización de suelos con cemento portland son los más relevantes.

El cemento Portland es conocido como un ligante hidráulico (endurece cuando es combinado con agua al aire o dentro del agua). Este material es producido a partir de la molienda conjunta del clínker Portland (producto resultante de la cocción, hasta sinterización, de una mezcla de caliza, arcilla y materiales correctores, tipo: limonitas, arenas silíceas y bauxita), y de un material regulador de fraguado (generalmente yeso dihidrato). El cemento portland está conformado principalmente por una mezcla de silicatos, aluminatos y ferrito-aluminato de calcio, los cuales se enuncian a continuación:

- Alita: Silicato tricálcico - Ca_3SiO_4 - (C_3S)
- Belita: Silicato bicálcico - Ca_2SiO_3 - (C_2S)
- Aluminato tricálcico – $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ - (C_3A)
- Celita: Ferrito aluminato tetracálcico – $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ - (C_4AF)

Tabela 2-1. Composición química del clínker Portland (Adaptado de Kurtis, 2007)

Compuesto	Formula	Contenido (% en peso)	Propiedades
Alita o Silicato tricálcico	Ca_3SiO_4 (C_3S)	50 - 70%	- Resistencias a edades tempranas (en los primeros 7 días); - Produce mayor calor de hidratación.
Belita o Silicato dicálcico	Ca_2SiO_3 (C_2S)	15 - 30%	- Resistencias a largo plazo (después de 7 días); - Endurecen lentamente y encargados de resistencia última; - Produce menor calor de hidratación;
Aluminato tricálcico	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (C_3A)	5 - 10%	- Reacciona rápidamente con el agua (endurecimiento rápido); - Para prevenir su rápido endurecimiento es requerido la adición de yeso al clínker - Libera mucho calor durante hidratación; - Baja contribución a la resistencia. - Baja resistencia a el ataque de sulfatos;
Ferrito aluminato tetracálcico	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ (C_4AF)	5 - 15%	- Se hidrata rápidamente; - Contribuye muy poco en resistencia; - Da color gris al cemento Portland ordinario; - Resistencia mayor al ataque de los sulfatos.
Oxido de sodio y potasio	Na_2O	0.5 - 1.3%	-
Oxido de potasio	K_2O		

La Tabela 2-1 resume los diferentes compuestos químicos del clínquer presentes en el cemento portland, sus cantidades en porcentaje y las principales propiedades de estos compuestos durante su proceso de hidratación y endurecimiento. El proceso de hidratación del cemento portland consiste en una serie de irreversibles reacciones químicas con el agua. Existen dos mecanismos principales para la hidratación del cemento (Kurtis, 2007):

- Reacción topo-química o hidratación en estado sólido: Las reacciones topo-químicas tienen lugar directamente en la superficie de los compuestos de cemento no hidratados, sin entrar en la solución;
- Reacción a través de la solubilización: El mecanismo a través de la solubilización, implica la disolución de los compuestos del cemento no hidratados en sus constituyentes iónicos (Ca^{2+} , Al^{+3} , SiO^-), la formación de hidratos en solución (C-S-H) y posteriormente la eventual precipitación de estos hidratos debido a su baja solubilidad.

El proceso de hidratación se ilustra en la Figura 2-4. Las reacciones químicas entre los diversos compuestos del cemento Portland y el agua se describe en cinco etapas. Estas etapas son ilustradas mediante una curva que representa los cambios de calor en el tiempo. Las reacciones de hidratación inician en el mismo instante de la mezcla entre el agua y el cemento, y pueden continuar por años. A continuación se describe cada una de estas etapas:

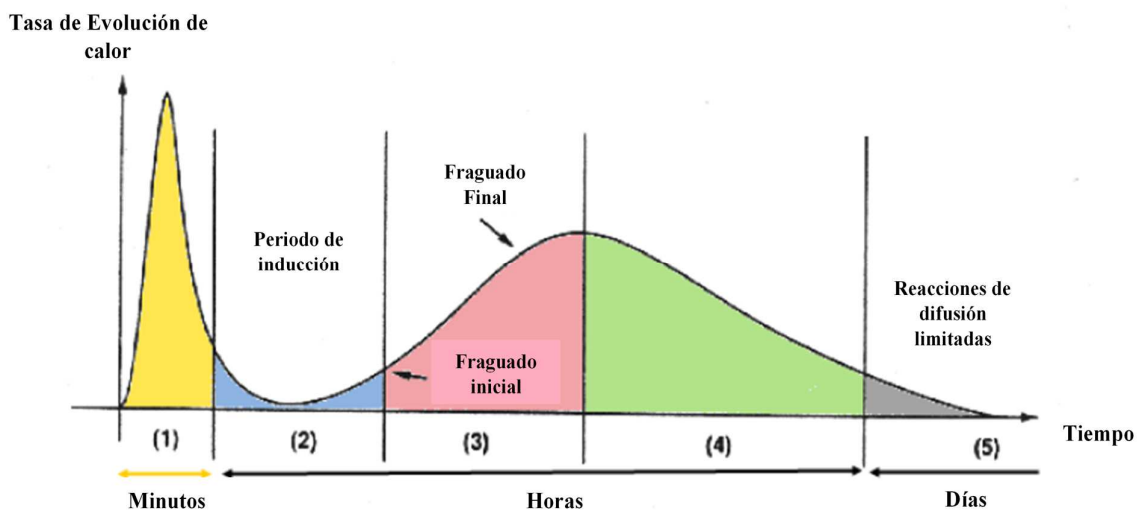


Figura 2-4. Estados de hidratación – Tasa de calor vs tiempo (Adaptado de Kurtis, 2007)

- Etapa 1- Reacciones iniciales (pre-inducción):

- Hidrólisis inicial, reacciones de hidratación y disolución (liberación de iones de Ca^{2+} , Al^{+3} , SiO^-);
- Duración de 10 a 20 minutos después de la adición de agua.
- Etapa 2 – Fase de Inducción:
 - Bajas tasas de reacción;
 - Primera construcción de compuestos hidratados (C-S-H);
 - Inicio del fraguado (endurecimiento inicial) al final de esta etapa;
 - Estringita dificulta reacción de C_3S ;
 - Duración de 2 a 4 horas en condiciones de curado a 20°C .
- Etapa 3 – Fase de aceleración de reacciones:
 - Incremento de la tasa de reacción;
 - Inicio de la hidratación del C_3S ;
 - Incremento de la resistencia y crecimiento de los productos de hidratación;
 - Duración de 5 a 10 horas después de la adición del agua.
- Etapa 4 – Fase de desaceleración:
 - Crecimiento moderado de los productos de hidratación;
 - Llenado con agua de los espacios entre las partículas;
 - Desenvolvimiento inicial de la microestructura;
 - Estringita comienza a descomponerse en monosulfato.
- Etapa 5 – Estado estable:
 - La belita (C_2S) se disuelve y reacciona más lentamente que la alita (C_3S);
 - Las reacciones de belita también producen C-S-H y hidróxido de calcio (CH), formando un sólido;
 - Densificación gradual de la microestructura;

- Generación de productos definitivos de hidratación;
- Puede continuar por años.

De acuerdo con Newman and Choo (2003), la pasta de cemento endurecida está compuesta de sulfo-aluminato de calcio (Ettringita) entre el 15 a 20%. Hidratos de silicato de calcio (C-S-H) entre 50 y 60%. Hidróxido de calcio (portlandita), entre el 20 a 25% y vacíos (en forma de vacíos capilares y aire atrapado) del 5 a 6%. El mejoramiento de suelos granulares con cemento se da mediante la unión o cementación de los granos o partículas del suelo a través de los diferentes procesos y productos de hidratación, lo cual inicia desde la etapa de endurecimiento inicial (fraguado) del cemento. En suelos de naturaleza cohesiva, o con presencia de minerales arcillosos (fracción plástica), el mejoramiento puede efectuarse por el efecto combinado de unión y cementación de las partículas a través de los compuestos de hidratación del cemento (C-S-H) y por los procesos de intercambio catiónico, floculación y reacción puzolanica entre los cationes de Ca^{2+} del hidroxido de sodio formado durante la hidratación de la alita y belita, con los aluminatos y silicatos solubilizados de los minerales de arcilla (Sherwood, 1993). En la Figura 2-2 se puede observar la unión de las partículas de suelo a través de los productos de reacción del cemento con el agua.

Los procesos de hidratación y reacción del cemento para la conformación de hidratos que ligen las partículas del suelo y reaccionen con los minerales del suelo involucran una serie compleja de reacciones químicas aún desconocidas y por estudiar, las cuales pueden verse afectadas por la presencia de materias extrañas o impurezas, la relación agua-cemento, temperatura de curado, presencia de aditivos, superficie específica de los componentes (suelo y cemento), entre otros, (Little *et al.*, 2000). La presencia de agua es un factor importante para el proceso de hidratación del cemento, al mismo tiempo, que para garantizar la trabajabilidad y manejabilidad de la mistura que facilite los procesos de homogenización y compactación con el suelo a estabilizar.

Cristelo (2001), define que la cantidad de agua requerida para la hidratación del cemento es menor que el contenido óptimo de agua obtenido de la prueba de compactación proctor. Sin embargo, para garantizar un mayor grado de compactación, es necesario tener la cantidad de agua relativa al contenido óptimo de agua en la mezcla para una energía específica. Por lo tanto, en la práctica, garantizar el contenido óptimo de agua para la compactación, asegura la cantidad de agua necesaria para las reacciones de hidratación del cemento. Por otra parte, Consoli et al.

(2011c, 2016c) concluye que el contenido de agua de moldeo y compactación, en la estabilización de suelos de grano fino (limos de baja plasticidad) mediante la adición de cemento portland, tiene una gran incidencia tanto en la resistencia a la compresión como a la tensión del suelo tratado con cemento Portland. Lo anterior, como consecuencia de cambios en la estructura del sistema suelo-cemento. Adicionalmente, establece ecuaciones que correlacionan la respuesta mecánica del suelo mejorado en función de la relación porosidad/contenido volumétrico de cemento (η/C_{iv}) y el contenido de humedad de compactación ($\% \omega$), concluyendo sobre la necesidad de contenidos de humedad mayores a la óptima para potencializar la respuesta mecánica de las mezclas suelo-cemento. Por otra parte, se ha evidenciado que la adición de agentes estabilizantes a base de calcio puede afectar negativamente algunas propiedades de los suelos, específicamente aquellos que contienen sulfatos, produciendo expansiones excesivas en el suelo, producto de la formación de estrigita y gipsita en forma de gel. (Hunter, 1988; Mitchell, 1992; Petry, 1992; Kota et al., 1996; Rollings et al., 1999; Puppala et al., 2010).

2.1.6 Aditivos alternativos

El uso de materiales convencionales a base de calcio como la cal y el cemento han sido ampliamente investigados y cuenta con un sin número de experiencias prácticas que validan su desempeño y fácil adaptabilidad para la solución de problemas en aplicaciones de ingeniería para el mejoramiento y la estabilización de suelos. Sin embargo, en las últimas décadas su uso ha estado en discusión producto de los grandes impactos ambientales, sociales y económicos evidenciados principalmente en su proceso de producción (Behnood, 2018).

De acuerdo a lo anterior, la búsqueda e investigación de agentes cementantes alternativos y/o sustitutos a estos materiales convencionales ha generado la apertura de una línea de investigación de gran interés. La inclusión de otros materiales, especialmente materiales provenientes de un proceso de reciclado han sido usados de forma satisfactoria como adiciones para la estabilización de suelos. Los agregados de concreto reciclado (RCD) provenientes de residuos de construcción y demolición han sido ampliamente estudiados para ser implementados como materiales granulares para la conformación de capas de base, sub-base, mejoramiento de subrasantes, rellenos, terraplenes, etc. (VicRoads, 1997; Nataatmadja, 2001; Chini, 2001; Reid, 2001; Gomez-Soberon, 2002; Blankenagel, 2005; NCHRP, 2008;

Jitsangiam, 2009; Leek, 2010; Gabr, 2012; Silva 2016). La fracción fina de los RCD (menor a 5 mm) han evidenciado propiedades de auto-cementación, principalmente al ser usados o incluidos en la conformación de capas no ligadas de pavimentos, producto de la hidratación de partículas o núcleos de cemento que no reaccionaron en la producción del concreto original, evidenciándose mejoramiento de las propiedades mecánicas de estas capas no ligadas en el tiempo (Arm, 2001).

Sivakumar-Babu (2011), utilizó plástico (en pequeños tamaños de partículas) proveniente de botellas de agua recicladas para ser mezcladas con el suelo como elementos de reforzamiento, mostrando incrementos en la resistencia del suelo dado a la fricción entre el suelo y el plástico reciclado y el desarrollo de esfuerzo de tensión en el plástico; además de una significativa reducción de su compresibilidad. Moghaddas-Tafreshi (2012), mostró incrementos en la capacidad de soporte en un suelo arenoso mezclado con caucho triturado proveniente del reciclaje de neumáticos de motocicletas.

De igual manera, combinaciones de diferentes tipos de aditivos pueden ser usados, con el objetivo de lograr las propiedades requeridas del suelo. Se debe tener especial cuidado en las metodologías de mezclado, considerado como un aspecto crítico en el mejoramiento de suelos mediante la adición de estos diferentes agentes estabilizantes, de tal forma, que se pueda garantizar su adecuada homogenización con el suelo. Materiales de residuo o sub-productos de diferentes industrias, como el caso de las escorias de alto horno, residuos de acería, refractarios, humo de sílice, cenizas volantes, residuos de vidrio, cerámicos, entre otros; han sido utilizados en el mejoramiento de suelos como potenciales materiales puzolánicos, los cuales mediante la mistura con cal y otros materiales cementantes a base de calcio, han evidenciado ser una alternativa para el mejoramiento de suelos (Kolias, 2005; Horpibulsuk, 2009; Jegandan, 2010; Cristelo, 2012; Pourakbar and Huat, 2016; Phummiphan, 2018; Consoli *et al.*, 2018, 2019a).

2.1.6.1. Puzolanas

Hewlett (2003), establece que el término ‘puzolana’ tiene dos significados distintos. El primero indica las rocas piroclásticas, esencialmente vítreas, a veces zeolitizadas, que se encuentran en los alrededores de Pozzuoli (antigua ciudad romana) o alrededor de Roma. El segundo significado y más común, incluye todos aquellos materiales inorgánicos, naturales o artificiales, que contienen sílice y/o silico-aluminatos reactivos; los cuales, así no muestren un comportamiento hidráulico por sí mismos, al ser finamente divididos y en presencia de

humedad reaccionan químicamente con el hidróxido de calcio a temperatura ambiente, produciendo un nuevo material con propiedades cementantes, análogo a los producidos por el proceso de hidratación del cemento portland, en un proceso conocido como reacción puzolánica.

Las puzolanas al reaccionar con el hidróxido de calcio forman compuestos de silicato de calcio y aluminato de calcio capaces de desarrollar resistencia. Estos compuestos son similares a los que se forman durante el endurecimiento de los materiales cementantes provenientes del clínker Portland. La reacción puzolánica se fundamenta en reacciones de tipo ácido-base en su concepción más general. El ataque químico de los iones OH^- provenientes de la disolución del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (componente básico) a las redes alumino-silíceas (componentes ácidos) que se encuentran en un estado de alto desorden estructural dentro de las puzolanas (fase vítrea), provoca la ruptura de los enlaces Si-O y Al-O y la liberación de oxianiones a la solución, proporcionando una alta concentración de iones SiO_3^{2-} y AlO_2^- en solución (Berry et al., 1994; Fu et al., 2002; Malek et al., 2005; Dalla Rosa, 2009; Saldanha, 2018). Después de la disolución de la fase vítrea de la puzolana, se da lugar a las reacciones de la cal con la sílice, formando hidratos de silicato de calcio – $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_4$ (Ibañez and Sandoval, 1993). La fórmula $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_4$ es solo una aproximación, ya que su composición puede variar en un intervalo muy amplio. El silicato de calcio hidratado se caracteriza por ser un material no cristalino y de composición variable (geliforme), comúnmente conocidos como gel de tobermorita o C-S-H gel, el cual dependiendo de su grado de cristalinidad y morfología puede tomar diferentes denominaciones (C-S-H (I), C-S-H (II), C-S-H (III), C-S-H (IV)) (Diamond *et al.* 1964; Taylor, 1986, 1993). El gel de C-S-H es un ligante que puede evolucionar con el tiempo y las condiciones de curado, siendo posible su transformación en silicato de calcio hidratado bien definido (estructura cristalina, tipo tobermorita) (Richardson and Cabrera, 2000; Richardson, 2008). De acuerdo con Malek *et al.* (2005) citado por Saldanha (2018), los iones de aluminio en la solución pueden formar aluminatos de calcio hidratados (C-A-H), los cuales posteriormente evolucionan a fases cristalinas tipo hidrogranada (C_3AH_6) y katoita (C_3ASH_4).

El término ‘actividad puzolánica’ incluye dos parámetros, la cantidad máxima de cal que puede reaccionar con una puzolana (cal combinada o fijada) y la velocidad a la que se producen dichas reacciones. Ambos factores dependen de la naturaleza de las puzolanas y, más precisamente, de la calidad y cantidad de las fases vítreas o activas. La gran heterogeneidad de las puzolanas,

así como los fenómenos complejos que ocurren durante la hidratación, no permiten definir un modelo de actividad puzolánica característico; por lo cual, solo es posible identificar tendencias generales (Hewlett, 2003). A pesar de la dificultad de seguir la evolución de las fases activas de una puzolana a lo largo del proceso de hidratación, el progreso de la reacción puzolánica se evalúa comúnmente en términos de la disminución de cal libre en el sistema o el aumento de la solubilidad de la sílice y alúmina al ser sometidas a un medio altamente ácido (Khedaywi, 1990).

Massazza (1976), establece que la cantidad total de cal que puede reaccionar con la puzolana depende de:

- Naturaleza de las fases activas (vítreas) o tipo de compuestos reactivos;
- Contenido de las fases activas en la puzolana. Cuanto mayor es la cantidad de cal combinada o fijada (cal que reacciona con la puzolana), mayor es el contenido de fases activas y menor el contenido de fases inertes o cristalinas (cuarzo, sanidina, mullita, magnetita, etc.);
- Contenido de SiO_2 . La cantidad de cal que reacciona con la puzolana está relacionada con el contenido de SiO_2 en las fases vítreas, que oscila normalmente entre el 45% y 75% por ciento en vidrios volcánicos, cenizas volantes y arcillas tratadas térmicamente. Fases con contenidos amorfos altos (mayores al 95%) pueden encontrarse en el humo de sílice;
- Relación cal/puzolana de la mezcla. Dentro de ciertos límites, aumentos en la relación cal/puzolana, aumenta el porcentaje de cal combinada;
- Tiempo de curado.

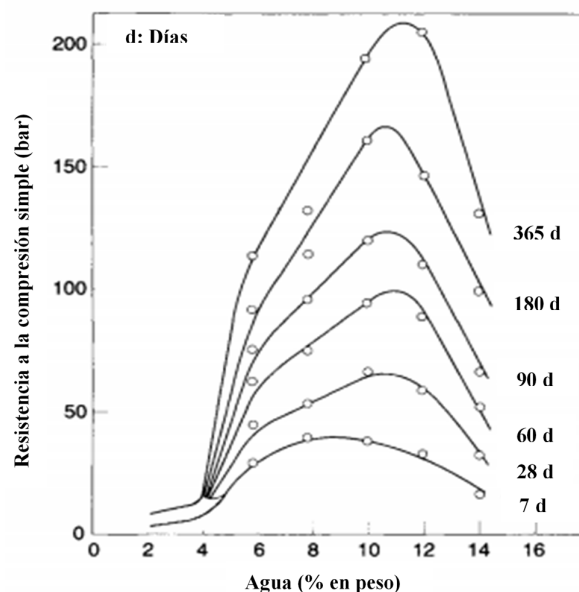


Figura 2-5. Influencia del contenido de agua en la resistencia a la compresión simple de ligante puzolánico – Relación Ca(OH)_2 /puzolana = 0,20 (Adaptado de Fournier, 1978)

Por otra parte, la velocidad de reacción estará determinada principalmente por:

- Área de superficie específica de la puzolana. La actividad a corto plazo depende esencialmente del área de superficie específica de la puzolana (a menor área de superficie específica, la velocidad de reacción con la cal es más rápida), mientras que la actividad a largo plazo parece estar mejor referida a la composición química y mineralógica de la puzolana. La velocidad de reacción de los materiales puzolánicos es proporcional al cuadrado del área superficial específica (Takemoto, 1980);
- Relación agua/sólido de la mezcla. La reacción puzolánica es más lenta en pastas que en misturas en dispersión, siendo completada hasta después de muchos años. La influencia del contenido de agua se puede observar en la Figura 2-5, la cual muestra que la mayor resistencia se alcanza en contenidos de agua específicos;
- Temperatura. La velocidad de la reacción puzolánica aumenta con la temperatura. La Figura 2-6 ilustra la influencia del tiempo y la temperatura de curado en el porcentaje de óxido de calcio (CaO) que reacciona en una mezcla de cal con una ceniza volante.

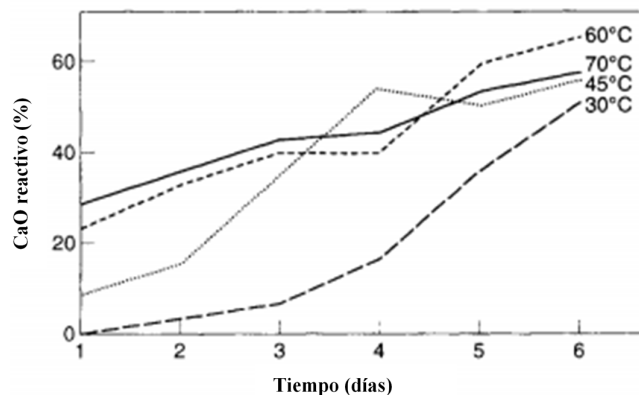


Figura 2-6. Reacción del CaO en función del tiempo y la temperatura de curado en ceniza volante activada con cal – CaO/pozolana = 0,25; Água/ligante = 0,5 (Adaptado de Buttler, 1982)

La clasificación de las puzolanas, más común y aceptada, se establece en función del origen o naturaleza de estos materiales. Una primera clasificación las subdivide en puzolanas naturales y artificiales (ASTM 593-82). Las puzolanas naturales no requieren tratamientos adicionales aparte de la molienda. Las puzolanas artificiales son el resultado de modificaciones químicas y/o estructurales de materiales que originalmente no tienen o presentan débiles propiedades puzolanicas inherentes (Mangat, 1995). Las puzolanas artificiales pueden ser residuos y sub-productos de procesos de producción o productos fabricados a partir de materias primas seleccionadas. La Figura 2-7 presenta una de las primeras clasificaciones establecidas para las puzolanas de origen natural y artificial, la cual fue expuesta en el VI Congreso internacional sobre química del cemento celebrado en Moscú en 1974. Con los avances tecnológicos e industrialización actual, una gran variedad de residuos y sub-productos de diferentes industrias (producción de energía, producción industrial, producción agroindustrial, del sector de la construcción y demolición, etc.) pueden ser considerados para un uso potencial como materiales puzolanicos en la producción de ligantes alternativos, mediante la sustitución total o parcial de los materiales cementantes convencionales.

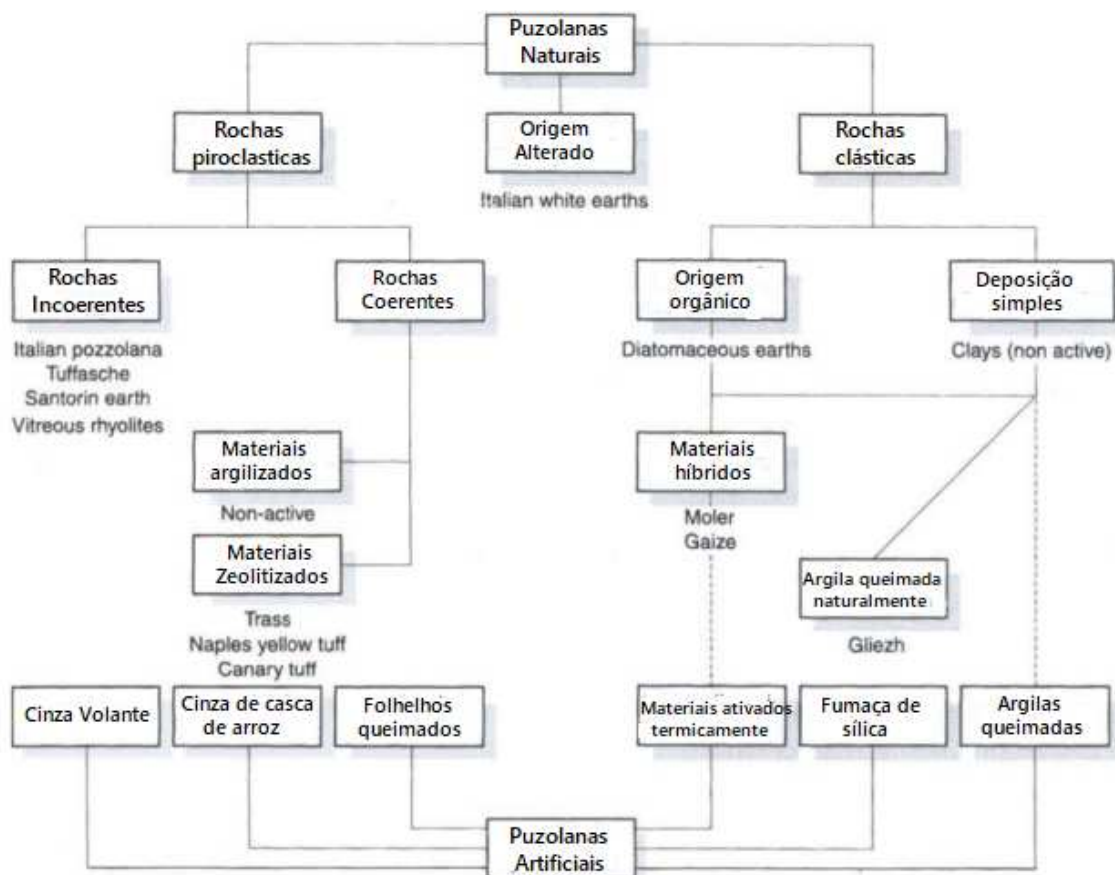


Figura 2-7. Clasificación de las pozolanas (Adaptado de Massazza, 1976)

Las pruebas o ensayos para evaluar la actividad puzolánica de un material son divididos en métodos directos; los cuales se basan en la determinación del consumo de calcio al someter una puzolana en un medio saturado de Ca^{2+} (tal como el Test de Chapelle – NF P18-513; Test de Frattini – BS EN 196-5 y Test de cal saturada); y los métodos indirectos, que correlacionan los cambios de algunas propiedades relacionada con la actividad puzolánica del material (tales como el índice de actividad resistente – I.A.R (ASTM C311); la conductividad eléctrica, cambios en el pH de una solución de hidróxido de calcio; y la micro-calorimetría de conducción) (Donatello et al., 2010).

La incorporación de puzolanas para la estabilización de suelos, en los últimos años ha sido considerada como una alternativa sostenible, económica y fácilmente adaptable a proyectos de ingeniería, especialmente cuando estas provienen de residuos o sub-productos. Los ingenieros geotécnicos han estado investigando la efectividad, eficiencia y disponibilidad de una amplia variedad de puzolanas para la estabilización de suelos, mediante reemplazos parciales o totales

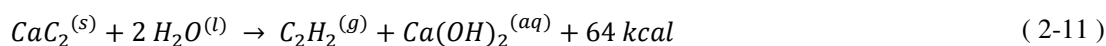
a estabilizadores tradicionales como la cal y el cemento Portland. En la literatura se encuentra diversas aplicaciones geotécnicas de estos ligantes puzolánicos, principalmente focalizados en el mejoramiento de suelos blandos, expansivos y con altos contenidos de agua, para los cuales algunos conglomerantes tradicionales son poco efectivos (Shida, 1987; Nalbantoglu, 2004; Koliás et al., 2005; Degirmenci et al., 2007; Horpibulsuk, 2009; Seco, 2011; Hossain and Mol, 2011), estabilización de suelos granulares artificialmente cementados (Kamon and Nontananandh, 1991; Consoli, 2001, 2010a, 2011b, 2013, 2014a, 2018, 2019c; Yarbasi et al., 2007; Jegandan et al., 2010; Joe and Rajesh, 2015; Saldanha et al., 2016); y estabilización de suelos dispersivos (Wild et al., 1998; Ouhadi and Goodarzi, 2006; Consoli, 2016a, 2019b).

Existe una gran variedad de residuos y subproductos que han sido utilizados como materiales puzolánicos para la estabilización de suelos con resultados exitosos, dentro de los más representativos o con un estado del arte más consolidado, se podrían citar: los diferentes residuos resultantes de la combustión del carbón mineral, tipo ceniza leve (*ceniza volante – fly ash*), ceniza pesada (*bottom ash*) y escoria (*ceniza gruesa*) (Rohde et al., 2006; Saldanha et al. 2018); el humo de sílice; la escoria granulada de alto horno; el fosfoyeso; las cenizas de la quema de cascara de arroz, caña de azúcar, y de forma general, las cenizas provenientes de la quema de residuos agroindustriales; arcillas activadas térmicamente, cenizas de lodos residuales de la industria del papel; residuos cerámicos; residuos de vidrio, lodos de aguas residuales (*sewage sludge*); cenizas de la quema de residuos sólidos, entre otros (Hossain e Mol, 2011). Los estudios en estos materiales coinciden en que el tamaño de las partículas, el contenido y proporción de fases reactivas (Al, Si), el contenido de calcio (Ca) presente en la puzolana o adicionado, y las condiciones de curado, son los factores de mayor importancia para la estabilización de suelos mediante la adición de estos materiales (Jegandan et al., 2010; Jo et al., 2011; Filho, 2019). Dentro de las grandes limitantes, se destaca la cinemática en que acontecen las reacciones, caracterizadas por ser reacciones que acontecen a velocidades muy bajas, que en algunos casos requieren de catalizadores, como la temperatura y adiciones (por ejemplo, sales tipo cloruro de sodio y cloruro de calcio) para garantizar respuestas mecánicas representativas a edades tempranas (El-Metwally e El-Sekelly, 1999).

2.1.6.2. Cal de carbureto

El residuo de carbureto de calcio, o también denominado “cal de carbureto”, es un sub-producto del proceso de producción de gas acetileno. Según Saldanha, et al. (2018), la Market Research Store (2015), reportó en el año 2014 una producción global de gas acetileno de 500.000 t, generando aproximadamente 1.423.000 t de desechos de cal de carbureto. Adicionalmente, para el año 2020 se proyectaba un crecimiento del 3%. Horpibulsuk et al. (2015) y Du et al. (2011) citados por Saldanha, et al. (2018), establecen que la generación anual de cal de carbureto asciende aproximadamente a 100.000 t en China, 20.000 t en Tailandia y 17.100 t en Brazil.

El carbureto de calcio (CaC_2) es un compuesto químico producido a partir de la roca caliza (CaCO_3) y el coque (C), los cuales son llevados a un proceso de síntesis en un horno de arco eléctrico a temperaturas entre los 2000 y 2500 °C, mediante la secuencia de las reacciones químicas presentadas en las ecuaciones (2-9) a (2-11):



El gas acetileno (C_2H_2) es obtenido después que el carbureto de calcio (CaC_2) reacciona con el agua (hidrolisis del carbureto de calcio), como se muestra en la ecuación (2-11). La mayor parte del calor generado en la reacción es producida por el carbureto y el balance para la hidratación del óxido de calcio. El agua es requerida para disipar este calor, un kg de carbureto requiere aproximadamente 1 litro de agua para la reacción y el intercambio de calor. Como la cantidad de calor generado varía con el tamaño, composición, tipo y la pureza del carbureto, el volumen de agua de alimentación normalmente debe ajustarse manualmente durante el proceso (Ramasamy, 2002).

El gas acetileno es utilizado en procesos de soldadura, corte de metales y en general, procesos productivos que requieran alcanzar altas temperaturas mediante su quema (Saldanha, et al., 2018). El residuo es una suspensión acuosa compuesta esencialmente por hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2 \approx 85-95\%$); con partes menores de carbonato de calcio ($\text{CaCO}_3 \approx 1 - 10\%$) producto

de procesos de carbonatación del $\text{Ca}(\text{OH})_2$; carbón sin reaccionar; y silicatos (1-3%) (Hologado, 1992; Thomé, 1999; Cincotto, 2001; Ramasamy, 2002). Este residuo, en forma de lodo, aunque se clasifica como no peligroso, su manejo y eliminación requieren un tratamiento especial, por su alta basicidad ($\text{pH} > 12$) y la posible presencia de metales (Mg, Br, Sr, Cd, Cu, Pb, Fe, Mn, Ni y Zn). Adicionalmente, el hidróxido de amonio presente en el sobrenadante (100–300 ppm) y el acetileno disuelto en la fracción de agua requiere una ventilación adecuada durante el almacenamiento (Cardoso et al., 2009). El lodo de cal, en forma líquida, es llevado a tanques de decantación y posteriormente reductores de humedad para finalmente adquirir el aspecto físico de polvo húmedo.

La cal de carbureto ha sido utilizada en la industria metalúrgica, química y papelera para la neutralización de desechos ácidos, tratamientos de aguas residuales y de procesos industriales, fabricación y procesamiento de materiales de construcción, estabilización de suelos y para fines agrícolas. La posibilidad de reciclaje y utilización de este residuo, tiene dos efectos positivos desde el punto de vista ambiental. El primero, corresponde a la eliminación de los impactos negativos generados por temas de su disposición final en vertederos. El segundo, tiene que ver con el hecho de que este residuo puede ser sustituto a la cal comercial, proveniente del proceso de calcinación de la roca caliza (calcítica o dolomítica); cuya industria, como hemos argumentado ampliamente en este documento, ha sido cuestionada por sus grandes impactos sociales, económicos y ambientales.

Cardoso *et. al.* (2009), presentó una caracterización detallada de una muestra de cal de carbureto generada a partir de la producción de gas acetileno de una planta en el municipio de Diadema (São Paulo, Brasil) y compara sus características con las de una cal industrial hidratada, tipo CH-I de acuerdo a la NBR 7175/03, caracterizada por los alto contenidos de CaO y bajos contenidos de MgO y residuos, para ser usada potencialmente como un material de construcción. Los ensayos realizados son focalizados en determinar las propiedades físicas, composición química, mineralogía, morfología, determinar su comportamiento reológico y la capacidad de retención de agua en pastas y morteros. El estudio establece, que desde el punto de vista de composición elemental y mineralógica, las dos cales (cal de carbureto e cal industrial hidratada) son muy similares, formadas principalmente por portlandita, pequeñas cantidades de calcita y marginales contenidos de MgO y de óxidos metálicos. Los contenidos de residuos insolubles en ácido clorhídrico fueron congruentes con los de la cal industrial.

Morfológicamente se caracterizó por tener una estructura cerrada, con partículas de menor área de superficie específica y de menor capacidad de retención de agua. Los ensayos de variación de la distribución granulométrica al ser sumergidas en agua a diferentes tiempos, reportaron la particular tendencia a volverse más finas con el tiempo, pero después de 60 minutos de inmersión, las partículas tendieron a presentar aglomeración intensa, mientras que la cal industrial continua con la disminución de su tamaño; lo cual fue evidenciado en la mayor pérdida de consistencia en el tiempo, al comparar las pastas y morteros producidas con la cal de carbureto, respecto a las producidas con la cal industrial. Este estudio concluye que la cal de carbureto tiene el potencial para ser utilizada en aplicaciones de construcción como un material cementante principal, o a manera de adiciones. Sin embargo, se recalca que la fuerte tendencia de la cal de carbureto hacia la aglomeración en el agua debe ser profundizada, ya que se podrían producir pastas reológicamente inestables en el tiempo.

Respecto al uso de la cal de carbureto como material para la estabilización de suelos, diferentes autores (Consoli *et al.*, 2001, 2010a, 2011a, 2014a, 2016a, 2018, 2019a, 2019b, 2019c, 2019d; Said and Taib, 2009; Du *et al.*, 2011; Horpibulsuk *et al.* 2012, 2013; Vichan and Rachan, 2013; Joel and Edeh, 2013; Kampala, *et al.*, 2014; Phummiphan, *et al.*, 2017; Saldanha, *et al.*, 2018; Winter, 2018; Filho, 2019) han verificado su viabilidad, en distintos tipos de suelos, usada como una adición de forma directa o en mezclas con puzolanas como agente activador; evidenciándose de forma general, una mejora en las propiedades mecánicas, de durabilidad, rigidez y en la mitigación de algunos fenómenos geotécnicos (cambios volumétricos, dispersividad, entre otros); coincidiendo en que los efectos de la cal de carbureto son muy similares a los de la cal industrial hidratada, teniendo en cuenta su alto contenido de calcio libre o disponible y su baja presencia de impurezas, materiales volátiles y tóxicos.

Consoli *et al.* (2018, 2019a, 2019d) e Winter (2018), propusieron un parámetro, denominado índice η/B_{iv} , para relacionar la porosidad (η) y el contenido volumétrico de ligante (B_{iv}) con el comportamiento mecánico (resistencia a la compresión - q_u , rigidez inicial - G_0 y durabilidad - PMA) de un suelo granular estabilizado por la reacción puzolanica entre la mezcla puzolana-cal. A partir de una ecuación análoga a la presentada para suelos artificialmente cimentados con cemento (ecuación(2-8). En estos estudios fueron utilizadas diferentes tipos de puzolanas (ceniza volante y residuos de vidrio molido) y cal de carbureto como agente activador. La ecuación (2-12), de igual manera, muestra la relación de tipo potencia entre el comportamiento

mecánico del suelo mejorado con las adiciones y el índice η/B_{iv} ; y la necesidad de compatibilizar los efectos de la porosidad y el contenido de ligante mediante un exponente k , previamente definido (ítem 2.1.5.2). En esta ecuación, B_{iv} corresponde al contenido volumétrico de la puzolana y de la cal; B es el exponente del ajuste polinómico; y A un escalar.

$$q_w, G_0, PMA = A \left[\frac{\eta}{(B_{iv})^k} \right]^{-B} \quad (2-12)$$

2.2. VISIÓN GENERAL SOBRE LA REUTILIZACIÓN DE RESIDUOS DE CERÁMICA

En las últimas décadas ha surgido una gran preocupación social por el manejo de los residuos en general, producto del notable crecimiento industrial y económico de las sociedades. Particularmente, los residuos industriales y de la industria de la construcción y demolición han llegado en los últimos años a unos niveles de generación bastante preocupantes, estableciéndose como prioritaria la necesidad de gestionar estos residuos. Las acciones para afrontar esta problemática, principalmente en los países de mayor desarrollo, ha estado focalizada en establecer el control y prevención de su generación mediante políticas específicas que fomenten la recuperación de los recursos a partir de la reutilización, reciclaje y sistemas de conversión de residuos en energía; lo anterior, pretende que los residuos se conviertan en nuevos recursos de explotación, que inicialmente estarían desaprovechados, para así, reducir sus impactos ambientales (Gartner, 2004).

Los productos cerámicos se producen a partir de materiales naturales inorgánicos que contienen una alta proporción de minerales arcillosos. Tras un proceso de deshidratación y cocción controlada a altas temperaturas (superiores a los 700°C), estos minerales adquieren las propiedades características de la arcilla cocida. La industria de mayor demanda de estos productos cerámicos corresponde al sector inmobiliario y de la construcción, donde una vez cumplida su vida útil gran parte de estos materiales están destinados a tener un tratamiento como residuos, mediante la disposición final en vertederos. Las estadísticas muestran que en algunos países más del 95% del total de residuos generados de cerámica tienen este destino final (Pacheco-Torgal e Jalali, 2010; Juan-Valdes et al. 2010).

2.2.1. Panorama global de la industria cerámica:

A nivel mundial la industria de la cerámica se desarrolla de forma concentrada, en centros o regiones dedicadas a una misma actividad económica (clusters), donde las industrias existentes y la principal actividad económica de estos centros están asociados a la producción de cerámica, y por estar ubicadas en un mismo sector o en proximidades geográficas. Históricamente, los principales centros de producción de cerámica del mundo se encuentran en Brasil, con uno en Santa Catarina al sur del país y dos en el estado de Sao Paulo; en Portugal, en la región de Aveiro; en Castellón, España; y en la provincia de Emilia-Romaña, Italia (Juan-Valdes et al., 2010). Sin embargo, actualmente la industria de producción de cerámica de la India y China produce el 8,7% y 43,4% del total de la producción mundial de cerámica, respectivamente. En el año 2018, fueron catalogados como los países de mayor producción y consumo mundial de materiales cerámicos, el tercer lugar fue ocupado por Brasil (Ceramic World Review, 2019).

El sector de producción de cerámica es amplio y heterogéneo, por lo cual usualmente es dividido en sub-sectores en función del tipo de materias primas requeridas, propiedades, y áreas de utilización de los productos cerámicos. La Figura 2-8 establece los diferentes sub-sectores de la industria de producción de cerámica de la Unión Europea (UE), junto a la distribución del costo de producción en el año 2018 (30 billones de euros), de acuerdo a las estadísticas de la Asociación Europea de la Industria Cerámica (Cerame-Unie, 2018). Juan-Valdes et al. (2010) establece que la escala de producción a nivel mundial siguen las mismas tendencias, donde la producción de cerámica para el revestimiento de pisos y paredes representa el mayor porcentaje respecto al total, seguido por la producción de cerámica de ladrillos y tejas.

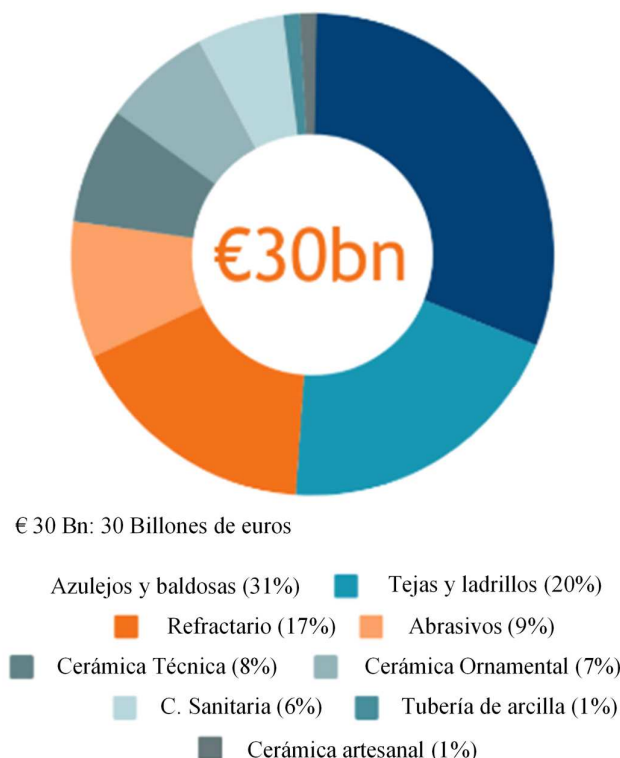


Figura 2-8. Escala de producción y costo de sub-sectores de la industria cerámica en la UE (Adaptado de Cerame-Unie, 2018)

En Brasil, los sub-sectores de producción de cerámica son adoptados de acuerdo a las normativas de la Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) y el Ministerio de Minas y Energía en:

- Cerámica Vermelha. Incluye los materiales de color rojizo utilizados en la construcción civil (ladrillos, bloques, tejas, elementos de fundición, losas, tubos de cerámica y arcillas expandidas) y también los utensilios domésticos y ornamentales;
- Cerámica de Revestimiento (Placas Cerámicas). materiales en forma de placas que se utilizan en la construcción civil para revestir paredes, suelos, pisos y piscinas interiores y exteriores. Denominados usualmente como azulejos;
- Cerámica Blanca. Este grupo es bastante diversificado, compuesta por materiales que consisten en un cuerpo blanco y generalmente cubierto con una capa de vidrio transparente e incoloro y, por lo tanto, agrupados por el color blanco de la masa, lo cual es necesario

por razones estéticas y/o técnicas. Con la llegada de los esmaltes opacificados, muchos de los productos de este grupo comenzaron a fabricarse, sin perjuicio de las características para una aplicación determinada, con materias primas con cierto grado de impurezas, responsables de la coloración. Este grupo se puede subdividir en sanitarios, vajilla, aislantes eléctricos para alta y baja tensión, cerámica artística (decorativa y utilitaria) y cerámica técnica para diversos fines, tales como: químicos, eléctricos, térmicos y mecánicos;

- **Materiales Refractarios.** Este grupo comprende una diversidad de productos, que están diseñados para soportar altas temperaturas y condiciones de operación de equipo industrial, que generalmente implican esfuerzos mecánico, ataques químicos, variaciones repentinas de temperatura y otras demandas;
- **Cerámica de Alta Tecnología/Cerámica Avanzada.** Esos materiales se desarrollan a partir de materias primas sintéticas de muy alta pureza y mediante procesos estrictamente controlados. Se pueden mencionar algunos ejemplos de su aplicabilidad: naves espaciales, satélites, centrales nucleares, materiales para implantes humanos, dispositivos de sonido y vídeo, soporte de catalizadores para automóviles, sensores (humedad, gases y otros), herramientas de corte, juguetes, encendedor de estufas, etc.

La industria de cerámica vermelha brasileira es un sector formado por 6.903 empresas, que generan un facturamiento de R\$ 18 billones por año, lo cual representa el 4.8% de la industria de la construcción civil, de acuerdo a la Associação Nacional da Indústria Cerâmica (ANICER, 2019). Este sector presenta una estructura empresarial bastante diversificada, conformada por pequeños emprendimientos familiares (olarias, en grande parte no incorporadas a las estadísticas oficiales), cerámicas de pequeño y mediano porte, con deficiencias de mecanización y gestión, y emprendimientos de medio a grande porte (en escala de producción) de tecnología moderna. Para el año 2018, el Ministério de Minas e Energia de Brasil (MME, 2018), estimó una producción de 63,6 Billones de piezas/año de cerámica vermelha, lo cual requiere la utilización de aproximadamente 140 Mt de arcilla/año (MME, 2018).

2.2.2. Residuos de cerámica

Los residuos cerámicos básicamente provienen de dos fuentes. Los residuos propios del proceso de producción de los materiales cerámicos, normalmente considerados como residuos industriales no tóxicos; y los residuos provenientes de las actividades de construcción y demolición.

2.2.2.1. Residuos cerámicos del sector industrial

Los residuos de la fabricación de la cerámica o el rechazo de piezas cerámicas (antes de la cocción) generalmente se da por roturas y deformaciones, caracterizados por no afectar las características intrínsecas de la materia prima; y por defectos de cocción, debido a calor excesivo (sobre-cocción) o calor insuficiente (baja-cocción), el cual afecta las propiedades físico-químicas del producto cerámico. De forma general, sin importar el tipo o sub-sector, en el proceso de manufacturación de la cerámica se presentan dos tipos de productos defectuosos; el primero, antes del proceso de cocción (pre-quema), y el segundo, posterior a los procesos de sinterización (pos-quema). Usualmente las piezas defectuosas antes de la etapa de sinterizado son sometidos a un proceso de segregación para posteriormente ser reinsertados al proceso o cadena de producción. Los productos sinterizado con defectos, ya sea por roturas, deformaciones o defectos de cocción, son considerados como residuos sólidos del proceso industrial. La Figura 2-9 ilustra de forma general las etapas de producción de la industria cerámica.

En Europa, la cantidad de residuos sólidos cocidos alcanza aproximadamente el 3–7% de su producción global, lo que significa millones de toneladas de arcillas calcinadas por año son depositados en rellenos o vertederos de escombros, ya que el volumen de reutilización es mínimo (Fernandes et al., 2004; Pacheco-Torgal and Jalali, 2010). Senthamarai and Devadas (2005), estimaron que cerca del 30% del volumen diario de fabricación de la industria cerámica se desperdicia en la India, el cual es considerado como uno de los principales países productores de cerámica en el mundo. De acuerdo con MME (2009), Brasil (2010), Ferreira (2012) y De Souza (2018), en Brasil, el índice de pérdidas o residuos después de la etapa de pos-quema de piezas cerámicas es variable entre el 5 y 20% dependiendo del tipo de industria, considerando las más arcaicas a las más modernas. Se estima que el valor medio de estas pérdidas se encuentra

en un rango del 10%. A partir de las cifras de producción del anuario estadístico del materiales no-metalicos del MME (2018), se puede establecer que aproximadamente 7,1 bilhones de piezas/año son desechadas y categorizadas como pérdidas en el proceso de producción de cerámica vermelha (14,1 Mt de residuo anuales) y 88,1 millones de m² de cerámica para revestimiento (1,3 Mt de residuos anuales) en el año 2017.

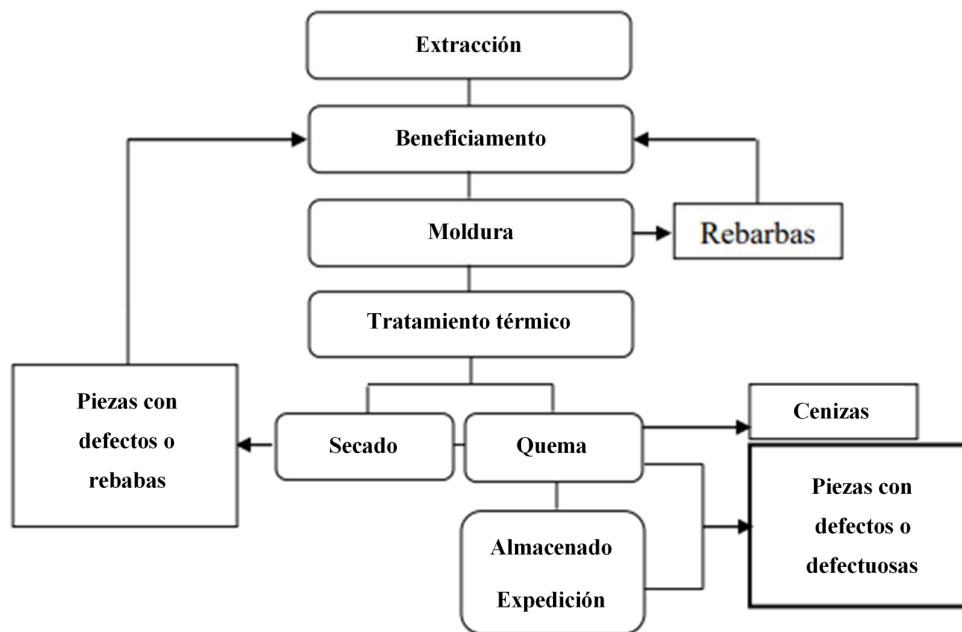


Figura 2-9. Generación de residuos sólidos en la producción de cerámica (Adaptado de: De Morais, 2015)

Los residuos de cerámica pueden ser utilizados como reemplazos parciales de materias primas en el mismo proceso productivo de la cerámica (Lucas e Benatti, 2008; Silva, 2019). Sin embargo, estos reemplazos son posibles en ciertos tipos de cerámica y para no comprometer la calidad del producto, es necesario realizar estudios y ensayos previos detallados para dosificar correctamente el porcentaje de residuos sólidos ha ser incorporado en la producción. Saavedra (2016), evaluó el efecto de la incorporación de residuos de la producción de ladrillo en la mezcla para nuevos elementos de arcilla cocida, determinando mediante un plan experimental y estadístico que las nuevas piezas cerámicas producidas con reemplazos mayores al 10% en peso total, no cumplían con las exigencias de resistencia y absorción. Los porcentajes de reemplazo de residuos de cerámicos roja en la producción de ladrillos y tejas se caracterizan por ser relativamente bajos ya que en el proceso de sinterización (queima) las redes cristalinas de la arcilla son destruidas.

La UE mediante el proyecto de investigación LIFE-CERAM (Proyecto LIFE12 ENV/ES/000230, 2013-2016) co-financiado por la Comisión Europea, ha adelantado estudios con el objetivo de tener cero residuos en el proceso de producción de cerámica de baldosas (cerámica para revestimiento), alcanzando a reciclar hasta el 65% de la totalidad de los residuos sólidos producidos, dentro del mismo proceso como materia prima para la fabricación de baldosas para pavimento urbano; el restante 35% (500.000 ton/año) se deposita en vertederos o se utiliza como relleno en productos de bajo valor añadido (LIFE CERAM, 2016). Por otra parte, los residuos de producción de cerámica también pueden ser utilizados como entrada de materias primas en otras industrias. Por ejemplo, como material refractario en los hornos para la fabricación del acero, agregados para la sustitución parcial o total de capas de pavimentos, material para la construcción de campos de tenis, y como agregados o puzolanas para la manufacturación de concretos y ligantes alternativo; teniendo en cuenta que estos residuos son altamente resistentes a las fuerzas de degradación químicas, biológicas y físicas, además tienen una excelente rigidez y potencialmente pueden desarrollar actividad puzolanica (Daniya and Ahmad, 2015).

2.2.2.2. Residuos cerámicos del sector de la construcción y demolición

En cuanto a los residuos generados por el sector de la construcción, se estima que se producen entre 600 y 850 Mt de residuos cada año como resultado de las actividades de construcción y demolición en países como Estados Unidos, China y en conjunto los países que conforman la UE; sin embargo, este número puede ser mayor debido a los desastres naturales en los últimos años (Xiao et al., 2012; Yuan, 2012; Bravo 2015; Robayo, et al., 2016). Según datos del Plan Nacional de Residuos de la Construcción y Demolición Española, se generan 40 millones de toneladas anuales en España, el equivalente a 0,76 t/hab/año, lo que representa una cifra mayor a la generada por los residuos domésticos (Juan-Valdes et al., 2010), en el periodo 2011-2015 se presentó una reducción en la generación de RCD equivalente a 0,405 t/hab/año (RCD, 2017). En Australia, en 2004, los residuos de la industria de la construcción civil correspondían a aproximadamente 37% del total de residuos sólidos producidos en el país (Oliveira, 2011). En Hong Kong (Cabral, 2007), Kuwait (Begun, 2006) y Reino Unido (Dhir, 2004), este tipo de residuo corresponde al 38, 58 e 60%, respectivamente, del total de residuos sólidos urbanos.

En Brasil, de acuerdo al MMA (2010) la cuantificación de los RCD tienden a ser bastante imprecisos, teniendo en cuenta que una importante fuente de RCD son los generadores informales, para los cuales datos estadísticos no son disponibles y pueden representar una parcela importante de los RCD. En grandes ciudades, como São Paulo, Rio de Janeiro e Salvador se estima una media de generación diaria de RCD de 0,49 kg/habitante, lo que representa cerca del 48% de la masa total de los residuos sólidos generados en el año 2015 (ABRELPE, 2015). En el año 2016, la Asociación Brasileña de las Empresas de Limpieza Pública y Residuos Especiales (ABRELPE) reportó la recolección de 123.619 Toneladas/día de RCD en el país, lo que representa un total de aproximadamente 45 Mt anuales de RCD reportados formalmente.

En los años 80, en virtud de la escases de áreas para disposición final de RCD en Europa, el reciclado y minimización de residuos se convirtieron en uno de los principales focos de atención en el sector de la construcción civil, y diversas políticas públicas fueron implementadas con este objetivo (Brasileiro, 2015). En los países de la UE, aproximadamente el 50% del volumen total generado de RCD se reutiliza, y se tiene la meta de reciclar el 70% del peso total generado para el año 2020 (European Commission of C&D, 2016). Algunos países, pioneros en estos temas, como los Países Bajos llegan a valores de reciclaje del 95% de la totalidad de los RCD; Reino Unido, alcanza estadísticas del 52%; Bélgica el 89%, donde el 17% de los RCD se utiliza para la fabricación de concretos; Dinamarca el 81%; Austria el 48% (Costa, 2014). En España, aproximadamente el 10% del total de RCD se recicla, siendo el principal uso de estos residuos la construcción de capas de pavimento (Juan-Valdes et al., 2010), aunque en el Informe de Producción y Gestión de Residuos de Construcción y Demolición del periodo 2011-2015, el reciclaje de RCD ascendió al 39% (RCD, 2017). Estados Unidos recicla cerca del 70% y Alemania hasta el 90% de los RCD (Sabai, 2013). Los RCD que no son reciclados tienen como destino final su disposición en vertederos o depósitos de escombros. En Brasil, aproximadamente el 20% de los RCD son reciclados, de acuerdo a un estudio realizado por la Associação Brasileira para Reciclagem de Resíduos da Construção Civil e Demolição (ABRECON) en el año 2015.

Los RCD básicamente consisten de dos fracciones; la fracción pétreo, la cual se considera la más importante en cuanto a las actividades de reutilización en la construcción, y comprende materiales cerámicos (ladrillos, azulejos, artículos sanitarios, etc.), concreto, arena, grava y

otros agregados. La otra fracción corresponde a los materiales que no son pétreos, tales como madera, papel, acero, vidrio, polímeros, entre otros. La distribución composicional y porcentual de los diferentes materiales presentes en los RCD es muy variable. La Tabela 2-2 presenta una distribución composicional promedio de RCD aceptada mundialmente. Donde la fracción pétreo corresponde al 75% en peso de la totalidad de los RCD. La fracción cerámica, representa el mayor porcentaje de todos los materiales presentes, y corresponde a los 54%, seguidos por los residuos de concreto (12%). Esto ilustra la importancia del tratamiento y la recuperación de este tipo de materiales. En muchos casos, la posibilidad de reutilización o de reciclaje dependerá de la existencia de estudios previos sobre la viabilidad y existencia de esta fracción de residuos.

Tabela 2-2. Composición global de los RCD (Adaptado de Koyuncu, 2004)

Materiales	Composición (%)
Fracción Pétreo	75%
Ladrillos, tejas y otros materiales cerámicos	54%
Concreto	12%
Piedra	5%
Arena, gravas y otros agregados	4%
Restante	25%
Madera	4%
Vidrio	0.5%
Plástico	1.5%
Metales	2.5%
Asfalto	5%
Yeso	0.2%
Basura	7%
Papel	0.3%
Otros	4%

La legislación brasileña clasifica los RCD en cuatro clases: A, B, C y D. La clase A contiene los residuos reutilizables o reciclables producidos por la construcción, demolición, renovación, reparación de pavimentos y otras obras de infraestructura, así como de la construcción y/o la demolición de objetos prefabricados de concreto y cerámica (ladrillos, bloques, baldosas, piso, etc.) morteros y concreto; e incluso el suelo derivado del movimiento de tierras. La clase B, contiene residuos como plásticos, papel, cartón, metales, vidrio y madera, entre otros. Los residuos para los que aún no hay aplicaciones o tecnologías de reutilización desarrolladas se

incluyen en la Clase C; por ejemplo, residuos derivados de productos que usan yeso en su composición. La clase D incluye residuos peligrosos derivados de procesos de fabricación como pintura, solventes, aceites, etc., o aquellos materiales contaminados o perjudiciales para la salud derivados de la demolición, renovación y reparación en clínicas radiológicas e instalaciones industriales; también incluye tejas y otros objetos y materiales que contienen asbesto o productos nocivos para la salud humana. Los RCD en Brasil predominantemente son clase A, con alrededor del 91% en peso total; y clase B con el restante 9% (Miranda, 2009; Angulo et al., 2011; Favaretto, 2017).

2.2.3. Propriedad pozolanica de los resíduos cerámicos

Las arcillas tratadas térmicamente pueden considerarse como uno de los primeros materiales utilizados como puzolana (Calleja, 1970). Desde la civilización Fenicia se tienen reportes del uso de ladrillos de arcilla pulverizados y triturados para la obtención de morteros hidráulicos. Posteriormente las construcciones Romanas, a través de sus restos por toda Europa, atestiguan como a partir de la mezcla de polvo de ladrillo con cal hidratada obtenían materiales con propiedades ligantes (Goodwing, 1982). Actualmente, podemos definir que estas propiedades son producto de la acción pozolanica del ladrillo molido sobre la cal hidratada, dado a su capacidad de reaccionar con la cal (fijar los iones de Ca^{2+}) y formar productos insolubles con propiedades conglomerantes.

Las arcillas son materiales naturales que no presentan actividad pozolanica, pero que pueden activarse térmicamente. De acuerdo con Linares, et al. (1983), los minerales de la arcilla al ser sometidos a un proceso térmico sufren una serie de transformaciones las cuales inician con su deshidratación, hasta la aparición de una fase vítrea, y posteriormente la formación de nuevas fases cristalinas. Todas estas alteraciones presentan un carácter estrictamente evolutivo, de descomposición el primero y de formación el segundo, lo cual trae consigo la aparición de un nuevo material cuya estructura se podría definir como la de un sólido policristalino, con una matriz amorfa y vítrea (Wachtman, 1967). Este proceso evolutivo depende en gran medida de la composición mineralógica de la arcilla. Cabe recalcar, que usualmente cuando hablamos de arcillas normalmente se hace referencia a una cuestión textural, ósea partículas menores a $2 \mu\text{m}$, pero que dentro de dicha fracción pueden existir diferentes minerales y varios tipos de minerales de arcilla. Las nuevas fases cristalinas (fases de alta temperatura) que aparecen de este proceso

son un reflejo de los elementos químicos presentes en los componentes mineralógicos de la arcilla y sus impurezas, como sales solubles, iones absorbidos por las arcillas o la presencia de fracciones gruesas como limos y arenas, los cuales modifican las reacciones y la aparición de las nuevas fases (Kingery, 1960). Elementos trazas como titanio y hierro también pueden modificar las reacciones (Kenneths, 1953); al igual que la presencia de vapor de agua y CO₂, los cuales a baja temperatura contribuyen a la generación de mullita. Las fracciones más gruesas existentes en la matriz arcillosa, como lo son: el cuarzo, feldspatos, carbonatos y micas; gran parte son destruidos durante el proceso térmico y sus productos de descomposición reaccionan entre sí para hacer parte de las nuevas fases, tanto cristalinas como vítreas. Esta última, proporciona la resistencia mecánica de las piezas cerámicas. La Tabela 2-3 resume el comportamiento de diferentes tipos de minerales de arcilla durante calcinación.

Tabela 2-3. Comportamiento de algunos minerales de arcilla durante el proceso térmico de producción (Adaptado de Linares, et al., 1983)

Comportamiento de algunos minerales de arcilla con la temperatura				
Proceso	Caolinita	Ilita	Esmectita	Clorita
Pérdida de H ₂ O adsorbida	-	100° -200°C	110° - 200°C	-
Deshidroxilación	450° - 525°C	600° - 700°C	500° - 800°C	500° - 800°C
Destrucción de la red cristalina	550°C	850°C	850°C	850°C
Formación de Espinelas	950°C	900°C	1100°C	1200°C
Formación de Olivino	-	-	-	800° - 900°C
Formación de Mullita	1000°C	1100°C	1000°C	-
Formación de Enstatita	-	-	1000°C	1200°C
Formación de Cristobalita	1300°C	-	900°C	-

Heller-Kallai (2006) establece que la pérdida del agua adsorbida y de hidratación es conocida como el proceso de deshidratación de la arcilla, esto ocurre cuando la temperatura se eleva desde la temperatura ambiente hasta la temperatura que da inicio al proceso de deshidroxilación. La pérdida de agua adsorbida altera la porosidad de los minerales de arcilla, conformados por macro, meso y microporos. Los macroporos y los mesoporos surgen de las interacciones entre partículas, mientras que los microporos se producen por los espacios entre capas de los filosilicatos apilados. La porosidad de los agregados minerales de arcilla está estrechamente relacionada con su contenido de agua. Al elevar la temperatura, el agua se expulsa y la porosidad cambia, al igual que su plasticidad. Los espacios intercapa colapsan y la

capacidad de intercambio cationico se reduce. Adicionalmente, los minerales arcillosos con la perdida de agua aumentan su hidrofilia y su superficie mineral tiende a acidificarse.

El proceso de deshidroxilación es un aspecto que tiene mucha relevancia en la actividad puzolanica de las arcillas y depende principalmente del tipo o grupo de mineral de arcilla. Se caracteriza por generar un colapso de la estructura mineral de la arcilla, distorsionándola o volviéndola amorfa. Por ejemplo, en el caso de la caolinita su deshidroxilación conlleva a la formación de la metacaolinita (en temperaturas entre los 500 a 900 °C), la cual se caracteriza por tener una estructura preponderantemente amorfa. Bergaya et al., (1996) mostró a partir de estudios de microscopia electrónica de transmisión (MET) que en la metacaolinita las láminas de SiO₄ persisten, pero en una forma distorsionada; mientras que las láminas octaédricas (Al) están profundamente alteradas, aunque se conserva algún orden de corto alcance. A partir de ensayos de resonancia magnética nuclear (RMN), Massiot et al. (1995) mostró que a medida que aumenta la temperatura el número de coordinación de los átomos de Al se van reduciendo de 6 (Al^{VI}) a 5 (Al^V) y 4 (Al^{IV}); con Al^V y Al^{IV} desarrollándose simultáneamente. A altas temperaturas, cuando nuevas fases comienzan a cristalizarse Al^{VI} reaparece, algo de Al^{IV} persiste, pero Al^V desaparece. Definiendo que la reactividad de la metacaolinita es máxima cuando el contenido de Al^{VI} es mínimo y donde prima el Al penta-coordinado (Al^V).

La Figura 2-10 esquematiza la transformación de la caolinita en mullita al exponerla a una variación de temperatura de 20 °C a 1200 °C a través de un espectro de RMN del ²⁷Al. La caolinita pura a 20°C tiene una resonancia de 0 ppm característico de Al^{VI}. En las temperaturas medias por encima de 400 °C, es decir, durante las fases de deshidroxilación de la caolinita, aparecen dos nuevas líneas a 55-60 ppm, asignadas a Al^{IV} y a 25-30 ppm, asignadas a Al^V. La intensidad de la línea Al^V aumenta con la temperatura de 450 °C a 850 °C, luego disminuye y desaparece a 980 °C. La línea de Al^{IV} permanece con la misma intensidad. La intensidad máxima del Al^V se da entre 700 a 850 °C (deshidroxilación) y corresponde a la formación de la metacaolinita, caracterizada por ser bastante reactiva (alta actividad puzolanica). A temperaturas mayores de 1150 °C se generan las nuevas fases cristalinas de mullita y por ende la actividad puzolánica del material es muy baja. (Sanz et al., 1988 citado por Davidovits, 2017).

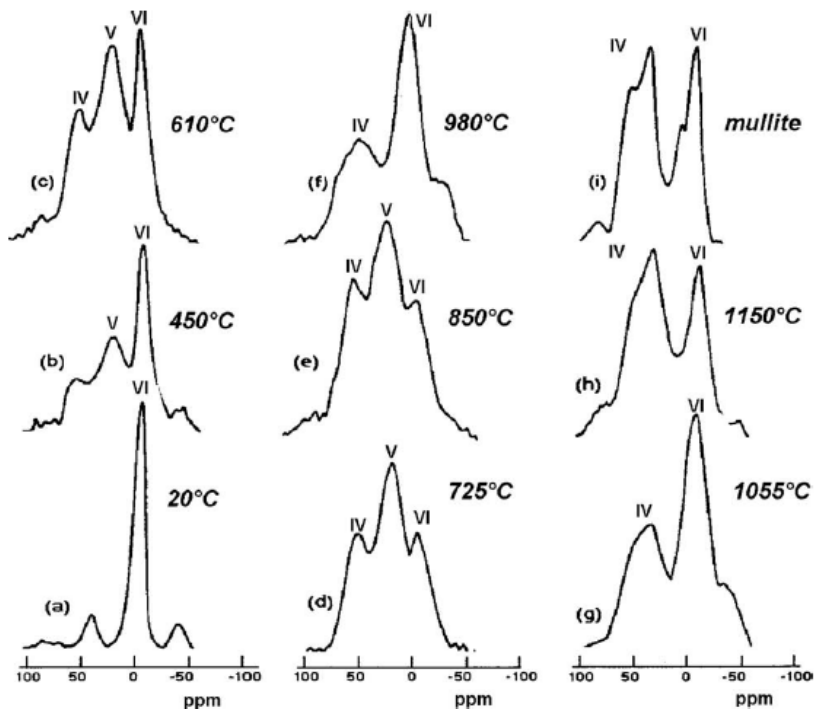


Figura 2-10. Espectro de Resonancia Magnética Nuclear (RMN-RAM) de ^{27}Al en tratamiento térmico de la caolinita (Adaptado de Sanz et al., 1988 citado por Davidovits, 2017)

Cuando los minerales arcillosos se calientan a temperaturas suficientemente altas, cristalizan nuevas fases. Estos son de gran importancia industrial y juegan un papel importante en los procesos naturales. La Figura 2-11, recopilada de Linares, et al. (1983), esquematiza la evolución de las distintas fases minerales con la temperatura. Se puede observar como los filossilicatos (Fil.), carbonatos (Cal.) y la dolomita (Do.) se destruyen, mientras otros son formados (dióxido (D), wollastonita (W), gehlenita (Gelh.), plagioclasa (Plag.) y feldespato potásico (feld. K)); finalmente, otros como por ejemplo el cuarzo (QZ) presentan un aumento relativo. En muchos casos, los productos cristalinos que se forman a altas temperaturas están relacionados con la arcilla de partida. Esto fue considerado durante mucho tiempo como una indicación de herencia estructural en reacciones de estado sólido. Sin embargo, es posible que las estructuras originales se rompan y que la nucleación de los productos ocurra en orientaciones que reducen el desajuste entre las fases antiguas y nuevas (Brindley and Lemaitre, 1987).

El cuarzo (QZ) dentro de la matriz arcillosa se comporta como material de relleno. Su influencia en las transformaciones mineralógicas está directamente relacionada con el tamaño de grano que presente; los cuarzos de tamaño grueso contribuyen a disminuir la contracción de la pasta cerámica durante el proceso de secado; por el contrario, la fracción fina favorecerá la formación vítrea y la aparición de las nuevas fases mineralógicas (Cole, 1963).

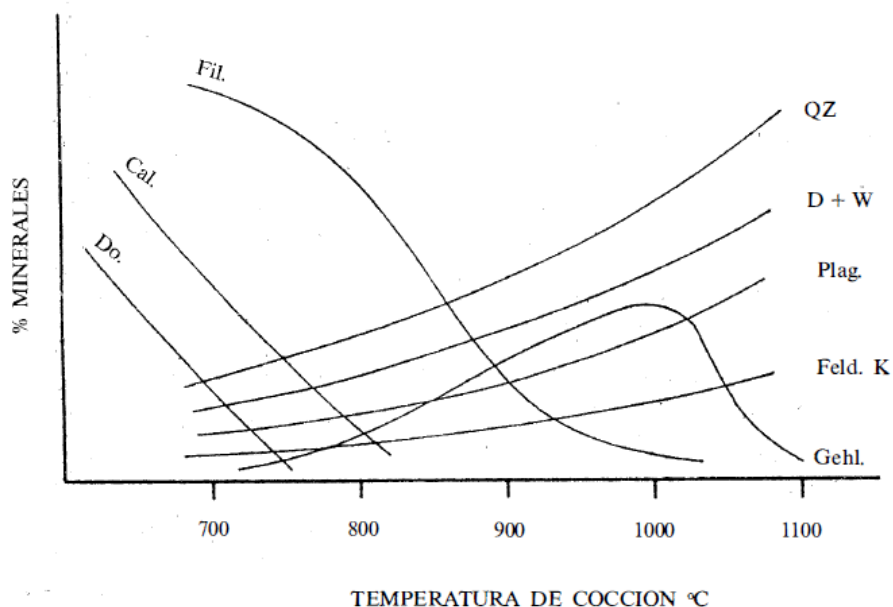


Figura 2-11. Representación del comportamiento de minerales con la temperatura (Adaptado de Linares, et al., 1983)

Como ya se ha mencionado, las arcillas no tienen actividad puzolánica, pero cuando se calcinan dentro de un rango de temperatura de 600-900 °C (deshidroxilación), pueden volverse activas en la fijación del hidrato de calcio. El tratamiento provoca, a través de la pérdida de agua combinada, el colapso de la estructura cristalográfica de la arcilla y la formación de sílice y alúmina en un estado amorfo o en un estado caracterizado por desorden en la estructura reticular. En estas condiciones, la sílice y la alúmina fijan el hidrato de calcio; cumpliendo así las características necesarias para ser considerado una puzolana de alta actividad puzolánica (Mielenz et. al., 1949). Sin embargo, si el tratamiento térmico supera los 900 °C, la alúmina y la sílice pueden reorganizarse nuevamente en nuevos compuestos termodinámicamente estables (mullita, tridimita, etc.), conocidos como fases de alta temperatura, sin propiedades de reacción con el hidrato de calcio. Adicionalmente, materiales que no contengan o tengan un bajo porcentaje de minerales de arcilla no desarrollan actividad puzolánica.

Mediante análisis y pruebas de puzolanidad, para medir la capacidad de fijación de hidrato de calcio, Baronio e Bindat (1997) analizaron piezas cerámicas, finamente molidas, de la antigua e histórica basílica de San Lorenzo Maggiore localizada en Milan y construida en el siglo IV (Imperio Bizantino); y de los muros de una torre medieval en Milan. Los cuales fueron contrastados con piezas cerámicas recolectadas de una fábrica en Milán, considerados como material cerámico provenientes de una estructura moderna y los cuales fueron calcinados a temperaturas superiores a los 900 °C. Con el objetivo de dar pautas para el uso de ladrillos y arcillas en la fabricación de morteros y lechadas para la reparación de construcciones históricas. Los resultados arrojaron que únicamente las piezas cerámicas de la torre medieval desarrollaron actividad puzolanica. A partir de este estudio los autores concluyeron que las temperaturas de cocción superiores a 900 °C no garantizan que los materiales tengan actividad puzolanica; que no todas las arcillas al ser sometidas a un proceso térmico tienen actividad puzolanica; y no todos los ladrillos antiguos, al ser finamente molidos, son puzolanas.

De Rojas, et al. (2001), a partir de residuos de tejas de arcilla cocida finamente molidos (3.500-4.000 unidades Blaine), determina su actividad puzolanica a partir de la ejecución de metodos directos, como el estudio de Fratini (BS EN 196-5, 211), el test de cal saturada, y el método indirecto de Calorimetría de Langavant (Norma UNE 80-118-86); adicionalmente, mediante comparativos con dos puzolanas: humo de sílice y ceniza volante, y la elaboración de morteros con relación de cemento/residuo cerámico: 80/20. Este autor, establece la viabilidad de utilización de estos materiales de desecho de arcilla cocida como puzolanas y sustitutos parcial del cemento. Juan-Valdes et al. (2010), compara la actividad puzolanica de tres materiales de diferente naturaleza: residuos de cerámica de mampostería, humo de sílice y ceniza volante. Para evaluar la actividad puzolanica, utilizó un método acelerado en el que se estudia la reacción del material a lo largo del tiempo con una solución saturada de cal. El porcentaje de cal que reacciona o es fijada por la muestra se obtiene calculando la diferencia entre la concentración de la solución saturada de cal inicial y el CaO presente en la solución en contacto con el material al final de períodos predeterminados. Los resultados demuestran que los desechos cerámicos presentan actividad puzolanica desde el primer día, con un porcentaje de cal fijada del 19% de toda la cal disponible. Este nivel de actividad es más bajo que el correspondiente al humo de sílice, pero mayor que el de las cenizas volantes. Para períodos más largos, los valores de cal fijados tienden a igualarse y, por lo tanto, después de 90 días se obtienen resultados muy similares para los tres materiales considerados. Se estableció que las temperaturas de cocción

utilizadas para la calcinación del material cerámico (alrededor de 900°C) fue suficientes para activar los minerales arcillosos y así evidenciar propiedades puzolánicas. Adicionalmente, concluye que la composición química y mineralógica de los escombros de mampostería de cerámica resultantes de temperaturas de cocción incorrectas (cocción excesiva o insuficiente) varía significativamente respecto a los productos obtenidos en condiciones óptimas de calcinación. Sin embargo, una temperatura aplicada (alrededor de 900°C) es suficiente para activar los minerales arcillosos, con el resultado de que los diferentes rechazos adquieren propiedades puzolánicas similares.

Diferentes estudios (Puertas, 2008; Medina et al., 2012; Jiménez et al., 2013) coinciden que reemplazos parciales de cemento por residuos cerámicos en la producción de concretos, han exhibido respuestas positivas y negativas, bastante nominales con respecto a la relación de reemplazo sobre las propiedades investigadas; pero de forma general, se establece la viabilidad para su uso práctico. La manejabilidad, la resistencia a la compresión, tracción y a la flexión disminuye a medida que aumenta la relación de reemplazo. La absorción de agua es alta en el residuo cerámico debido a la alta porosidad, lo cual reduce la trabajabilidad. Reemplazos de polvo de cerámica en porcentajes menores al 10% no afecta la respuesta mecánica de los concretos. Los concretos con residuos de cerámica, han arrojado una mayor durabilidad producto de las reacciones puzolánicas. (Katzner, 2013; Alves et al., 2014; Gonzalez-corominas and Etxeberria, 2014; Wioletta et al., 2015; Siddique, 2018).

2.3. VISIÓN GENERAL SOBRE LA TÉCNICA DE ACTIVACIÓN ALCALINA

2.3.1 Definiciones generales

Shi *et al.* (2006) citados por van Deventer *et al.* (2010) definen un ligante álcali-activado como cualquier sistema aglutinante obtenido por la reacción de una sal alcalina, sólida o disuelta, con un silicato sólido en polvo. Este sólido puede ser de origen natural o artificial, rico en calcio (tipo silicato de calcio) como los clinkers convencionales, o un precursor más rico en aluminosilicatos como las escorias de alto horno, puzolanas naturales, cenizas volantes, cenizas pesadas, arcillas tratadas térmicamente, entre otros. Las sales alcalinas utilizadas pueden incluir hidroxidos alcalinos, silicatos, carbonatos, sulfatos, aluminatos u óxidos. Es decir, cualquier

sustancia soluble que pueda elevar el pH de la mezcla y acelerar la disolución del precursor sólido.

Algunos autores, Duxson *et al.* (2007a), Shi *et al.* (2011), Provis *et al.* (2014), Palomo *et al.* (2014), Krivenko (2017), coinciden en que una de las mayores complicaciones en el ámbito de la tecnología de los cementos alcalinos ha sido la falta de un sistema claro de nomenclatura para la descripción de estos materiales, los cuales son sintetizados utilizando la misma química. Este proceso puede interpretarse como un sistema complejo de reacciones de disolución y precipitación en un sustrato acuoso de elevada alcalinidad. Encontrándose en el estado del arte referencias con nomenclaturas como: vidrio de aluminosilicato sintetizado a baja temperatura (Rahier, *et al.*, 1996), cementos álcali-activados (Palomo e De la Fuente, 2003); geocementos (Krivenko, 1994), cerámica alcalina (Mallicoat *et al.*, 2005), concreto polimérico inorgánico (Sofi *et al.*, 2007), hidrocerámica (Bao *et al.*, 2005), cementos del suelo y silicatos del suelo (Glukhovskiy, *et al.*, 1957, Glukhovskiy, 1959, 1967), cemento-F (Forss, 1983 citado por Krivenko, 2017), geopolímeros (Davidovits, 1991), entre otros. Este último, siendo comúnmente utilizado de forma genérica para describir los productos de reacción correspondientes a un material sólido que pasó de una estructura inicial amorfa a una nueva estructura cristalina, a través de un proceso de síntesis de álcali-aluminosilicatos mediante la reacción con un hidróxido o silicato alcalino acuoso altamente concentrado. Lo cual corresponde a un ejemplo de lo que se denomina más ampliamente como un “polímero inorgánico” (Duxson *et al.*, 2007a).

Los polímeros inorgánicos son definidos como un subgrupo de los materiales álcali-activados caracterizados por materiales que forman una red desordenada de silicatos como fase ligante primaria, lo cual requiere una mayor cantidad y grado de conectividad de los silicatos (estructura mayormente reticulada), que lo observado en la química clásica de los productos de reacción obtenidos a través del Clinker portland (Duxson *et al.*, 2007a). Los geopolímeros pueden catalogarse como un subgrupo de los polímeros inorgánicos, donde su fase ligante es conformada casi exclusivamente por aluminosilicatos en una estructura altamente coordinada (Rahier *et al.*, 1997). Los contenidos de calcio disponible de los componentes reactivos para la producción de un geopolímero es generalmente baja, lo cual permite la formación de una estructura reticular pseudo-zeolítica en lugar de las estructuras en cadena típicas de los hidratos de silicato de calcio (C-S-H) producido desde los cementos convencionales (Provis *et al.*,

2005). El contenido de calcio de los materiales precursores en este tipo de cementos no necesariamente debe ser bajo, es posible diseñar mezclas con un contenido razonable de calcio, pero con baja disponibilidad de este, de tal forma que se favorezca la formación de un gel de tipo geopolimérico, donde el activador usado normalmente es un hidroxido o silicato metal alcalino en estado soluble (Zhang J. *et al.*, 2008; Provis, 2009). Las cenizas volantes y las arcillas calcinadas son los precursores mayormente utilizados para la producción de geopolímeros (Duxson, 2007a). La Figura 2-12 muestra una clasificación general en función de los contenidos de calcio, aluminio y álcalis para los materiales álcali-activados respecto a los sistemas del cemento portland y de los cementos sulfoaluminatos,

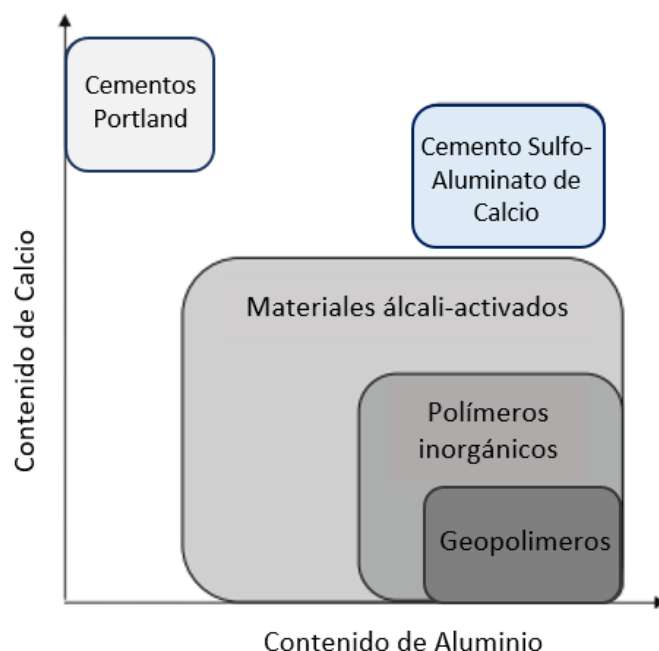


Figura 2-12. Representación esquemática de la clasificación de los materiales álcali-activados. El sombreado mas oscuro representa mayores concentraciones de metales alcalinos (Na e/ou K) (Adaptado de Van Deventer *et al.*, 2010)

No obstante, la Figura 2-13 (Provis e Van Deventer, 2014) establece esquemáticamente una clasificación química general de los sistemas cementantes, en un sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-M}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ en función de su composición, de una manera muy simplificada pero más conglomerada, donde M representa la concentración principalmente de metal alcalinos (usualmente Na y/o K).

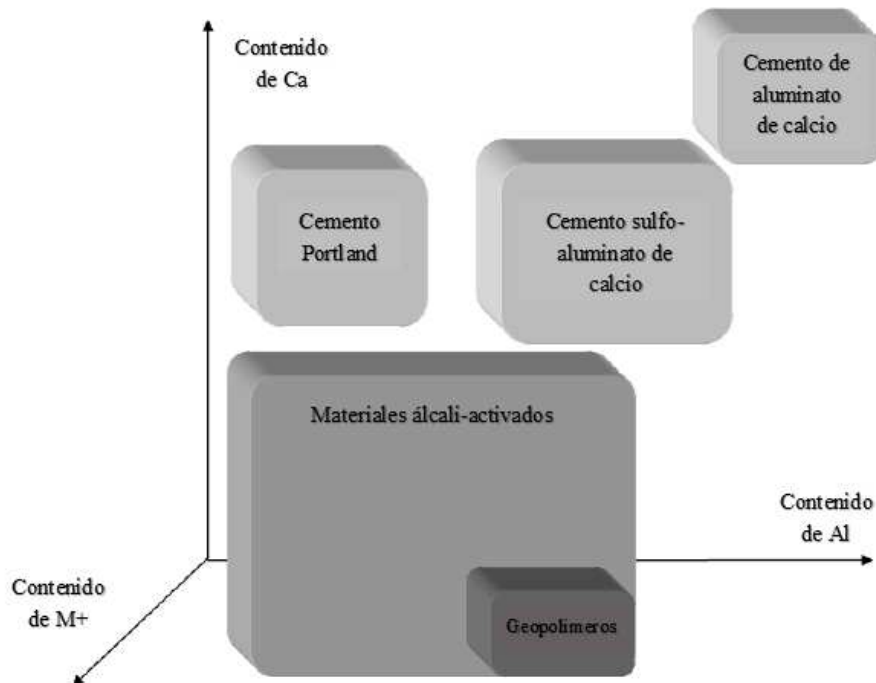


Figura 2-13. Representación esquemática de la clasificación química de los sistemas cementicios (Adaptado de Provis e Van Deventer, 2014)

A partir del análisis de la Figura 2-13 es posible establecer que el tipo de sistema cementante es definido con base en el contenido aluminosilicato respecto a los álcalis y la naturaleza de estos álcalis (metal alcalino o metal alcalinotérreo), lo cual es posible condensar en la relación $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{CaO} + \text{M}_2\text{O})$, siendo M un metal alcalino (van Deventer *et al.*, 2010). Los cementos convencionales a partir del Clinker Portland y aluminatos/sulfo-aluminatos cálcicos se caracterizan por sus altos contenidos en calcio, en comparación con los materiales álcali-activados. Los cuales a su vez, con el aumento del contenido de aluminosilicatos y la concentración de álcalis tienden a la formación de materiales de un mayor orden estructural.

Dos componentes son esenciales para la producción de un cemento álcali-activado: un componente cementante y un activador alcalino. La Figura 2-14 ilustra los diferentes componentes de un sistema álcali-activado propuesto por Garcia-Lodeiro *et al.* (2015a).

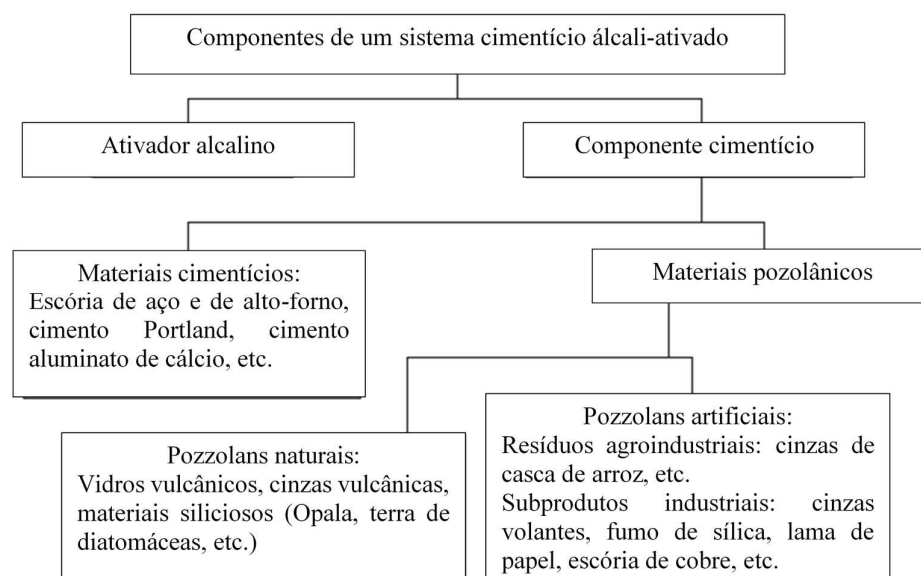


Figura 2-14. Componentes de un sistemas álcali-ativado (Adaptado de Garcia-Lodeiro *et al.*, 2015a)

2.3.2 Desenvolvimento y aspectos históricos de los cementos alcalinos

La primera evidencia documentada sobre la producción un cemento alcalino remonta al año 1885. J. Whiting, produjo y patentó un material ligante a partir de escoria granulada de alto horno, soda cáustica y cal apagada (Whiting, 1895). Posteriormente, el químico e ingeniero de cementos de nacionalidad alemana, H. Köhl, en 1930 reportó estudios de escorias granuladas y una solución potásica cáustica (Kühl, 1958). En 1940, el belga A. Purdon realizó ensayos en más de 30 diferentes escorias de alto horno para la obtención de un cemento alternativo sin adiciones (o bajas adiciones) de clinker Portland llamado “Le Purdociment”, compuesto de escoria y álcalis cáusticos a partir de una base y una sal alcalina (Purdon, 1940). A partir de este nuevo cemento se obtenían resistencias comparables al cemento Portland y se tienen reportes de por lo menos 27 obras de ingeniería en Bruselas, algunas aún existente, construidas con este cemento alternativo. Buchwald et al. (2015) realizó un estudio de patología (mecánico, mineralógico y microestructural) focalizado en evaluar las condiciones de durabilidad actual de algunas de estas construcciones, reportando que el concreto producido con “Purdociment” es ligeramente vulnerable a la carbonatación, pero las resistencias mecánicas residuales de estos materiales fue de aproximadamente 50 MPa después de 60 años de vida útil. Posteriormente al trabajo de A. Purdon, el desarrollo de los materiales o cementos alcalinos en el mundo occidental fue bastante limitado hasta la década de los años 80. En 1956 la empresa “SOFINA”,

principal accionista de “Le Purdociment” recibió una oferta económica desde CIMBEL (asociación que defendía los intereses de las compañías manufactureras de cementos convencionales en Bélgica), preocupadas por la existencia de este nuevo tipo de cemento y sus planes de expansión de producción. Posteriormente a esto, la producción de Purdociment se paralizó, al igual que los avances tecnológicos en el área de los cementos alcalinos en occidente por casi dos décadas (Palomo, 2019).

Por otra parte, En los años 50 tras las investigaciones realizadas en occidente y la escases de cemento que sufrió la antigua Unión Soviética y China en estos años, la necesidad de materiales cementante alternativos trasladó el desarrollo y la investigación de los cementos alcalinos a la Europa oriental, específicamente a partir de escorias metalúrgicas. En la Unión Soviética el científico Victor Glukhovsky y posteriormente P. Krivenko desde el Instituto de Kiev fueron los primeros en descubrir la posibilidad de producir materiales cementantes a partir de precursores aluminosilicatos con bajos contenidos de calcio o libres de calcio (arcillas) y soluciones de metales alcalinos. Glukhovsky llamó estos materiales “soil cements” y “soil silicates” por la similitud de los productos de reacción formados con algunos minerales naturales (principalmente zeolitas, de origen sedimentario), diferenciando dos sistemas para la obtención de ligantes álcali-activados. Los sistemas del tipo $\text{Me}_2\text{O}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, y los sistemas activados alcalinamente en presencia de cationes alcalinotérreos $\text{Me}_2\text{O}-\text{MeO}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. Glukhovsky propuso un modelo conceptual (primer modelo formulado) para explicar el proceso de formación de estos nuevos materiales (Glukhovsky *et al.*, 1957). Estos trabajos fueron conocidos en Europa Occidental solo hasta finales de los años 80 con el fin de la cortina de hierro, como producto de la frontera ideológica y física entre Oriente y Occidente después de la segunda guerra mundial, o también conocida como la guerra fría. Por otra parte, en China, también han sido reportados grandes adelantos en la producción de estos cementos alternativos. Estos productos, a partir de la activación alcalina de escorias metalúrgicas, han sido comercializados como “JK cement”, produciendo concretos de alta resistencia (> 80 MPa) caracterizados por sus rápidos endurecimientos iniciales (setting) y los bajos consumos de energía en el proceso de producción, lo cual junto a la abundante disponibilidad de subproductos de la industria metalúrgica, permite localizar a China como uno de los mayores productores de estos ligantes, especialmente a partir de la activación alcalina de escorias de alto horno y escorias de fosforo, actualmente utilizado en una gran gama de aplicaciones prácticas, especialmente como concretos para obras marítimas gracias a la mayor durabilidad

química de estos concretos en ambientes agresivos (Zhang Z. *et al.*, 2010a, 2010b; Pan e Zhang, 2010).

A partir de los estudios de Glukhovsky, en los años recientes se ha realizado una amplia investigación en el desarrollo de cementos y concretos álcali-activados. Desde los países escandinavos se conoce del desarrollado de dos tipos de cementos alcalinos, denominados: “Trief cements” y “F-cements” (Forss, 1983). Davidovits a finales de los años 70 (1979), desarrolló una serie de ligantes mediante una mezcla calcinada de calcita, dolomita y piedra caliza con soluciones metal alcalinas que denominó Geopolímeros y propuso una clasificación de estos materiales para diferentes aplicaciones en función de su relación molar Si/Al. Adicionalmente, registró diferentes marcas comerciales como “Pyrament”, “Geopolycem” y “Geopolymite” (Davidovits, 1984; Krivenko, 2017). Estos desarrollos fueron producto de investigaciones para el desarrollo de materiales de mayor resistencia al fuego o no inflamables, debido a una serie de incendios catastróficos entre 1970 y 1973 en Francia.

A partir de mezclas de ceniza volante, escorias granuladas de alto horno y activadores alcalinos solubles, en Australia se desarrolló un concreto geopolimérico llamado “E-Crete” para uso principalmente en pavimentación, paneles y elementos prefabricados (van Deventer *et al.*, 2012). En los últimos años ha sido utilizado para la construcción de edificaciones. En el 2014 fue construido el aeropuerto *Brisbane West Wellcamp* con esta tecnología.

2.3.3 Soluciones activadoras alcalinas

La activación alcalina es un proceso químico que inicia con la liberación de los elementos de Si y Al en el caso de precursores caolíníticos y de Ca, Si, Al, para el caso de los precursores con altos contenidos de calcio, como por ejemplo las escorias de alto horno, para posteriormente formar y estabilizar una nueva estructura, por lo cual es necesario un medio fuertemente alcalino. Además, de un catión en la solución que permita balancear las cargas de estos productos en formación (Severo *et al.*, 2013). De acuerdo con F. Puertas (Puertas, 1995), la función de la solución activadora en el proceso de activación alcalina corresponde a: acelerar la solubilidad del material precursor, favorecer la formación de hidratos estables de baja solubilidad, y favorecer la formación de una estructura compacta con los hidratos formados. Los activadores alcalinos normalmente usados son sales de álcalis o soluciones cáusticas

(hidróxidos alcalinos). Glukhovsky et al. (Glukhovsky, 1967, 1994; Glukhovsky *et al.*, 1980; Shi *et al.*, 2006) los clasificó en seis grupos en función de su composición química, donde M usualmente es un ion metal alcalino, tal como Na, K, Rb, Cs o Li, cuyos compuestos son caracterizados por la alta solubilidad; sin embargo, algunos autores incluyen iones del grupo de los alcalinotérreo, como el Ca (Fernández Jiménez *et al.*, 1996; Fernández Jiménez, 2019), los cuales se caracterizan por provenir de compuestos de muy baja solubilidad y cuya reacción con materiales que presentan actividad puzolanica usualmente es denominada como una reacción de tipo puzolanica desde el área de los materiales cementantes. No obstante, aún no se tiene claridad o un consenso del porqué algunas investigaciones han asociado la reacción puzolanica como geopolimérica (Davidovits, F., 1993 citado por Pacheco-Torgal *et al.* 2008) o como una reacción que da lugar a la producción de cementos álcali-activados (Buchwald *et al.*, 2003 e Pinto, 2004).

1. Soluciones cáusticas: MOH;
2. Sales ligeramente ácidas, no silíceas (sales de ácidos débiles): M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , MF;
3. Silicatos: $M_2O.nSiO_2$;
4. Aluminatos: $M_2O.nAl_2O_3$;
5. Aluminosilicatos: $M_2O.Al_2O_3.SiO_2$;
6. Sales no silíceas, altamente ácidas (sales de ácidos fuertes): M_2SO_4 .

Los compuestos sódicos son los activadores más ampliamente utilizados, especialmente los compuestos químicos correspondientes a: NaOH, Na_2CO_3 , $Na_2O.nSiO_2$ y Na_2SO_4 . Algunos compuestos de potasio han sido utilizados a nivel de laboratorio; sin embargo, sus aplicaciones son muy limitadas teniendo en cuenta su baja disponibilidad y alto costo (Torres-Carrasco, 2015). Tanto los cationes como los aniones de la solución alcalina juegan un papel en el proceso de activación, así como la naturaleza del activador. En esta investigación, se centrará principalmente en los hidróxidos alcalinos y especialmente en el hidróxido de sodio (NaOH) como agente activador, por ser el activador alcalino usado en el desarrollo de la presente investigación.

El hidróxido de sodio es el hidróxido comúnmente más empleado como activador en la síntesis de geopolímeros y como un acelerador en el proceso de hidratación del cemento; lo anterior, debido a su bajo costo, amplia disponibilidad y a su baja viscosidad. Como aspectos negativos, se puede establecer su naturaleza altamente corrosiva; lo cual, para una producción en masa, requerirá el uso de un equipamiento especializado. Por otra parte, la posibilidad de eflorescencia, como producto de la formación de carbonato de sodio o cristales de bicarbonato son posibles, principalmente en disoluciones altamente concentradas donde el exceso de álcalis podría reaccionar con el CO_2 atmosférico. Algunos estudios, coinciden en que este fenómeno no es siempre perjudicial para la integridad estructural del material y corresponde a un factor principalmente estético (Provis *et al.*, 2005; Torres-Carrasco, 2015).

Algunos autores (Ruiz-Santaquiteria, 2013a e Fernández Jiménez *et al.*, 2006b) han establecido que el grado de hidrólisis, en el proceso de activación alcalina, es mayor cuando se emplea NaOH, a pesar que mediante el uso de KOH se obtiene una mayor actividad disolvente como producto de la mayor alcalinidad de este. Sin embargo, resultados de diferentes estudios muestran que las soluciones de NaOH poseen una mayor capacidad de liberar monómeros de silicato y aluminato, lo cual se ha sustentado por la diferencia de tamaño entre los cationes de Na^+ y K^+ , siendo esto considerado como el factor determinante en la cinética de las reacciones entre estos dos hidroxidos. En cuanto a la composición y morfología de los productos de reacción, Fernández y Palomo (Fernández Jiménez e Palomo, 2005) observaron que, al emplear activadores alcalinos potásicos, la matriz cementante generada a partir de cenizas volantes era más porosa y, por tanto, menos resistente que la generada al emplear activadores sódicos. Adicionalmente, observaron que en presencia de Na^+ , el gel N-A-S-H tiende a enriquecerse en silicio con el tiempo de curado. Duxson *et al.* (2005a, 2007a) establecen que los elementos de potasio favorecen la incorporación de un mayor contenido de aluminio en los productos de reacción, lo que justificaría la disminución de las resistencias mecánicas en presencia de este catión. Otros autores (Phair *et al.*, 2001, 2002) han planteado en sus estudios que el tamaño del catión es una característica del activador que afecta a la morfología, la cinética de reacción y a la formación de los geles geopoliméricos, concluyendo que al ser mayor el tamaño de los iones de K^+ se favorece la formación de oligómeros de silicato más grandes, en comparación con la tendencia a formarse unidades monoméricas más pequeñas cuando el catión es el Na^+ ; de esta manera, sustentando las mayores resistencias con el uso de soluciones de KOH. Corroborando estas teorías, Xu y Van Deventer (Xu e van Deventer, 2000), observaron una mejora de las

resistencias mecánicas obtenidas en presencia de K^+ tras activar una serie de aluminosilicatos de origen natural. Lo anterior, evidencia la falta de consenso en el estado del arte actual en cuanto al efecto que tiene el tipo de catión alcalino presente en la solución activadora para la producción de cementos álcali-activados a partir de disoluciones cáusticas (hidróxidos alcalinos).

De forma general, los cationes presentes en el activador cumplen la doble función de mantener los niveles de pH del sistema y formar parte de la estructura del gel, en donde neutralizan las cargas eléctricas cuando un tetraedro de sílice (SiO_4^-) es sustituido por un tetraedro de aluminio (AlO_4^-) en el proceso de formación de los productos de reacción (Shi *et al.*, 2006, e Provis e van Deventer, 2009). Los iones OH^- (aniones de la disolución alcalina) catalizan la disolución de los cationes Si^{4+} y Al^{3+} induciendo la hidrólisis de los enlaces covalentes Si-O-Si y Si-O-Al (quiebra de los enlaces) lo cual acontece con el aumento del pH, estos grupos pasan de estar, en un estado sólido a una fase coloidal (disolución del precursor sólido) (Glukhovskiy, 1967). Los mecanismos de reacción para la disolución del precursor sólido dependen principalmente de la composición de este, y más específicamente del contenido de calcio disponible presente en el precursor, lo cual será abordado en los subsiguientes ítems. La Figura 2-15 presenta la solubilidad de la sílice reactiva con la variación de los niveles de pH en un material de composición cementante (escoria) y de composición puzolanica (precursor aluminosilicato) (Tang e Su-Fen, 1980; Zhang Y. R. *et al.*, 1988; Puertas, 1995; Fernandez Jimenez, 2000, Garcia-Lodeiro *et al.*, 2015).

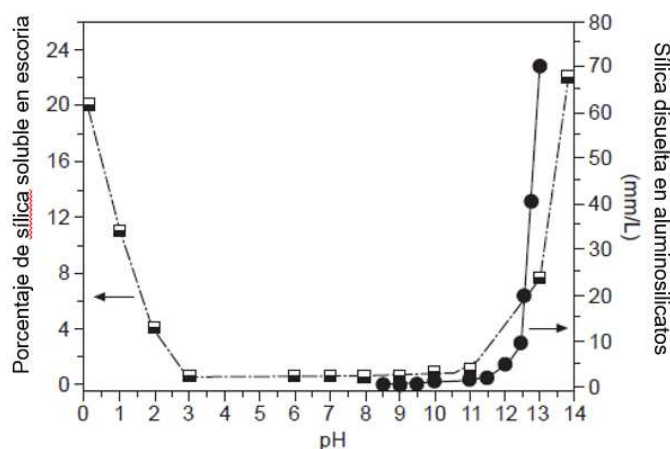


Figura 2-15. Solubilidad de la escoria y materiales aluminosilicatos en función del pH

(Adaptado de Garcia-Lodeiro *et al.*, 2015)

La solubilidad de la sílice reactiva en los materiales cementantes (altos contenidos de calcio) en pH entre 3 y 11 es baja ($3 < \text{pH} < 11$ – tendencia a valores de pH neutros), pero en pH menores a 3 ($\text{pH} < 3$ – medios ácidos) y mayores a 11 ($\text{pH} > 11$ – medios básicos) se eleva abruptamente. En los materiales puzolanicos este comportamiento es muy similar principalmente en medios básicos. Sin embargo, en las escorias, los hidratos formados a partir de la sílice solubilizada en medios ácidos tienden a ser inestables y no forman estructuras consistentes. De igual manera, la Figura 2-16 muestra la solubilidad de las diferentes especies de aluminio en función de los valores de pH. El comportamiento es muy similar al mostrado por los compuestos silíceos, donde en bajos y altos valores de pH se incrementa su solubilidad; sin embargo, diferentes tipos de especies solubilizadas pueden formarse en función de los niveles de pH.

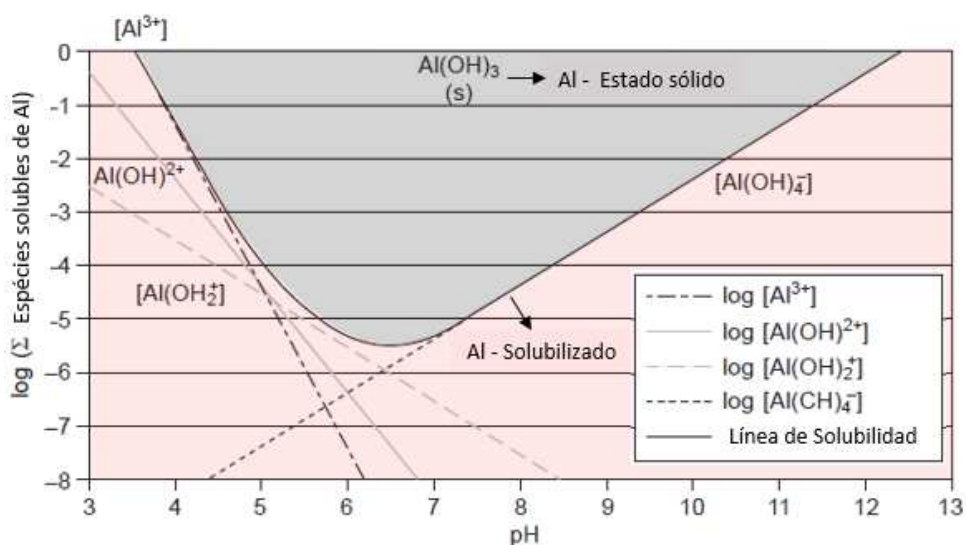


Figura 2-16. Diagrama de solubilidad del hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (especies mononucleares de Al) versus pH (Adaptado de Holt *et al.*, 2002 citado por Garcia-Lodeiro *et al.*, 2015a)

En medios ácidos, el catión Al^{3+} prevalece y puede coexistir con otras especies iónicas tipo $[\text{Al}(\text{OH})_2]^{2+}$ y $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$. En pH básicos se forman especies del tipo $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, las cuales son las especies que pueden reaccionar con las especies de sílice igualmente disuelta en este medio alcalino, favoreciendo la polimerización y la formación de los geles tipo geopoliméricos (Garcia-Lodeiro *et al.*, 2015a). La disolución de precursores con altos contenidos en calcio no requiere altas concentraciones de OH^- ya que la solubilidad del calcio disminuye con los

aumentos de pH (Fernández-Jiménez, 2000). Concentraciones del orden de 2-4 M (Molar) de soluciones de NaOH son requeridas para preparar cementos a base de escoria (precursor rico en calcio). Precursores aluminosilicatos requieren valores de pH más altos, por ejemplo, al usar soluciones de NaOH, son requeridas concentraciones iguales o superiores a 8 M (Duxson *et al.*, 2005b, 2007a; Fernández-Jiménez e Palomo, 2005).

Estos resultados son congruentes con lo reportado previamente por Manson (Manson, 1966) en relación a la solubilidad de la sílice y la alumina, el cual reporta que mientras la sílice es altamente soluble en medios alcalinos, la alumina es soluble en los extremos, tanto en un medio ácido como básico, y de muy baja solubilidad en pHs neutros. El ataque alcalino permite la liberación de especies en solución, donde el aluminio pasa de un número de coordinación V o VI, a coordinación IV en la disolución, caracterizado por ser altamente reactivo con cualquier silicato igualmente disuelto o adicionado (Figura 2-17).

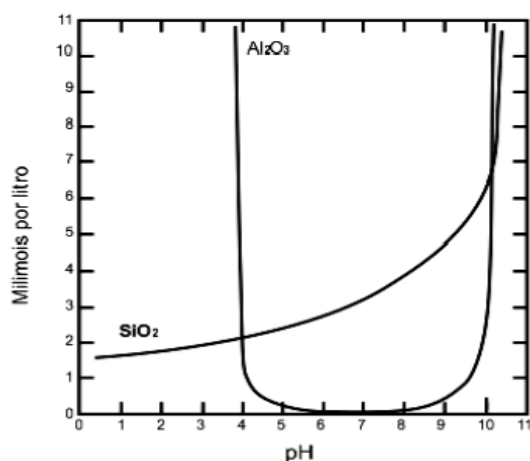


Figura 2-17. Solubilidad de la sílice y de la alumina en función del pH (Adaptado de Manson, 1966 citado por Severo et al., 2013)

2.3.4 Mecanismos de Reacción

La activación alcalina de aluminosilicatos es un proceso de síntesis que se lleva a cabo mediante una sucesión de etapas (las cuales pueden acontecer simultáneamente) que involucran una serie de fenómenos físicos y químicos, donde por la acción de un medio fuertemente alcalino se rompe la estructura existente de los materiales iniciales o precursores, para formarse nuevas estructuras a través de procesos de policondensación y precipitación. La composición y la

microestructura de los materiales de partida, la naturaleza y dosificación del activador y las condiciones de curado han sido considerados los factores más relevantes en la producción de estos materiales cementantes alternativos (Palomo *et al.*, 2007; Puertas *et al.*, 2011). Sin embargo, se considera que el mecanismo general de reacción (principios químicos) en el que el material sólido inicial aluminosilicato se transforma en un nuevo material de adecuadas propiedades cementantes, es independiente de estos factores (Rendón *et al.*, 2015 e Ruiz-Santaquiteria, 2013a). Como se argumentó previamente, el primer modelo para describir los mecanismos de reacción fue propuesto por Glukovsky en la década de los 1950 (Glukovsky, 1967). Este modelo, el cual fue dividido en tres etapas, se fundamenta en los trabajos preliminares realizados por Carman (1940) and Iler (1955), los cuales introdujeron la teoría de polimerización del ácido silícico. Estos trabajos establecen una exhaustiva descripción de la química de las reacciones de la sílice en sistemas acuosos y la tendencia de estos monómeros de ácido silícico ($\text{Si}(\text{OH})_4$) a polimerizarse (por condensación) a través de puentes de siloxano (Si-O-Si) para formar dímeros, moléculas cíclicas y partículas (estructuras cada vez más grandes), dependiendo de la alcalinidad del medio; fundamentados en el proceso de formación sol-gel como un método de síntesis de productos inorgánicos a base de arcilla y materiales vítreos (Provis e van Deventer, 2009). Las tres etapas del modelo de Glukovsky se describen a continuación:

1. Etapa de Destrucción-Coagulación

La primera etapa consiste en un proceso de desagregación mediante la ruptura de los enlaces iónicos (Ca-O) y covalentes (Si-O-Si , Al-O-Si y Al-O-Al) de los materiales precursores. Lo cual ocurre en el momento en que los materiales precursores en un estado sólido entran en contacto con la disolución alcalina, donde mediante un proceso de hidrólisis, distintas especies de tamaños muy pequeños pasan del sólido de partida a la disolución que les rodea. El resultado es un aumento del grado de hidroxilación del silicio, formando complejos intermedios inestables que se descomponen dando lugar al ácido silícico ($\text{Si}(\text{OH})_4$) y aniones $-\text{Si-O}^-$. La presencia de metales alcalinos neutralizan la carga de estos aniones, $-\text{Si-O-Na}^+$, evitando la reacción inversa que conlleve nuevamente a la formación de enlaces siloxanos (Si-O-Si). Estos silicatos alcalinos también pueden sufrir reacciones de intercambio iónico con iones divalentes, formando complejos del tipo: $-\text{Si-O-Ca-OH}-$. Estos compuestos estables a partir de los aniones $-\text{Si-O}^-$, crean condiciones apropiadas para el transporte de las unidades estructurales reaccionantes y para el desarrollo de una estructura coagulada. Los grupos hidroxilos,

igualmente, generan la ruptura de los enlaces de aluminio, de manera que estos se encuentran formando complejos en la disolución del tipo $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$ y $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ dependiendo del pH del sistema.

Por lo tanto, el catión de la disolución activadora actúa como catalizador, al mantener la fuerza iónica de la muestra necesaria para la ruptura de los enlaces covalentes, y por otro lado, participa en el proceso de convertir los enlaces destruidos en una fase coloidal, o sea, una dispersión de partículas coloidales en un fluido (sol).

2. Etapa de Coagulación-Condensación

En esta etapa, la cantidad de productos disgregados se incrementan considerablemente, lo que provoca un mayor contacto entre los mismos y, por consiguiente, la formación de una estructura de coagulación (gel). La cercanía entre las distintas especies favorece las reacciones de condensación, dando lugar a especies oligoméricas cada vez más grandes, favorecidas por el menor contenido de agua en el sistema. Todos los procesos, así como la composición y la estabilidad de los productos formados, están afectados esencialmente por la cantidad de álcalis en el medio (compensador de cargas). Las resistencias mecánicas del material es acompañado de un descenso del pH de la fase líquida producto de la absorción e interacción del álcali con los hidrosilicatos y los hidroaluminosilicatos que se han formado (precursores zeolíticos). Por lo tanto, si en la primera etapa el metal alcalino actuaba como un catalizador del proceso de destrucción, en estas subsiguientes etapas cumple la función de formador de la estructura.

3. Etapa de Condensación-Cristalización

La presencia de partículas de la fase sólida inicial, junto a la aparición de micropartículas resultantes de la estructura condensada, dan origen a la precipitación de productos cuya composición está determinada por la constitución química y mineralógica del precursor, la naturaleza y dosificación del componente alcalino, y las condiciones en que se da su endurecimiento, que posteriormente tienden a cristalizar.

Diferentes autores han ampliado este modelo de Glukovsky, aplicando los conocimientos recientes sobre la síntesis de zeolitas para explicar la formación de polímeros inorgánicos con mayor detalle. De acuerdo con Pacheco-Torgal *et al.* (2008), el mecanismo de reacción exacto que explique el fraguado y endurecimiento de los ligantes álcali-activados no es aún entendido

en su totalidad, aunque se piensa que ligeras diferencias son dependientes de las materias primas, así como del activador alcalino. El Frances J. Davidovits (Davidovits, 1979, 1987, 1994, 2005) sugiere la designación química de “polisialato” para definir la química de los geopolimeros, donde el término sialato hace referencia al oxido aluminosilicato “silico-oxo-aluminato” (Si-O-Al-O), formando una red de aniones tetraédricos $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$ unidos a través de oxígenos, los cuales a partir de cationes tipo (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ , H_3O^+) compensan la carga eléctrica negativa de los Al^{3+} al estar este en coordinación tetraédrica, como producto de un proceso de deshidroxilación desde los materiales fuente (paso de una estructura octaédrica de coordinación 6 a una estructura tetraédrica de coordinación 4). La ecuación (2-13) presenta la estructura empírica propuesta del polisialato, donde n es el grado de polimerización, z toma valores de 1, 2 o 3, y M es un catión alcalino, tal como Na y K, generando diferentes tipos de polisialatos (Figura 2-17).

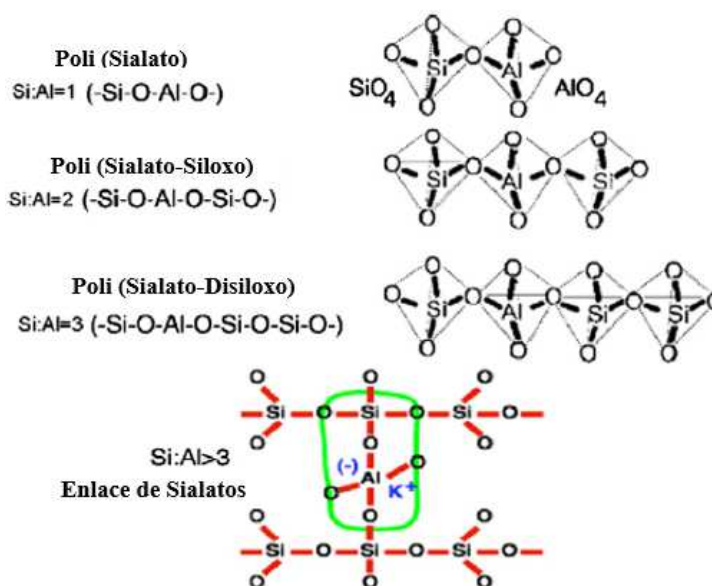


Figura 2-18. Estructura de los polisialatos (Adaptado de Davidovits, 1994 citado por Pacheco-Torgal, 2008)

Algunos autores (Davidovits, 1987; Jaarsveld *et al.*, 1998 e Palomo *et al.*, 1999) comparten la idea de que la mayoría de los mecanismos propuestos parten de una fase inicial de disolución de los silicatos, seguidas por las fases de transporte y de policondensación; sin embargo, plantean que esas fases ocurren casi simultáneamente impidiendo su análisis de un modo

individual. A partir de la activación alcalina del metacaolín, en su tesis doctoral Granizo (1998) encuentra diferencias en su mecanismo de reacción al variar el activador alcalino, reportando que después de la fase de disolución sigue un periodo de inducción como producto del inicio de la acumulación de los productos destruidos, al ser usado exclusivamente un hidróxido alcalino como activador. Mientras que cuando se incluyó, adicionalmente una solución de silicato de sodio, después de una rápida fase de disolución, se da lugar a una rápida reacción de policondensación, mejorando la cinemática de las reacciones.

Palomo et al. (1999), establece dos modelos de activación alcalina, el primero para el caso de la escoria de alto horno ($\text{SiO}_2 + \text{CaO} > 70\%$) activada alcalinamente con una solución de baja concentración, cuyo principal producto de reacción es un gel tipo C-S-H, análogo al obtenido a través de la hidratación de cementos convencionales pero de mayor orden estructural. El segundo modelo fue establecido para materiales compuesto principalmente por silicatos y aluminatos ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) tipo metacaolín, activados con soluciones alcalinas de medias y altas concentraciones. Comparando el modelo de formación de las zeolitas con el de la activación alcalina del metacaolín, caracterizado por la formación de un polímero amorfo, igual que una zeolita, de alta resistencia. La activación alcalina de cenizas volantes fue propuesta inicialmente (por estos mismos autores) a través de un proceso exotérmico de disolución de los enlaces covalentes Si-O-Si y Si-O-Al, generando especies disueltas que tienden a acumularse durante un periodo, para después condensar en una estructura poco ordenada y de gran resistencia mecánica.

Alonso e Palomo (2001a), a partir del estudio de la evolución térmica del metacaolín activado con hidróxido de sodio, identificó varios picos térmicos de fase a partir de ensayos calorimétricos. El primero debido a la disolución del metacaolín, seguido de un período de inducción con una baja liberación de calor y, finalmente, un pico exotérmico relacionado con la formación de la estructura final, cuyo proceso fue fuertemente influenciado por la concentración del activador alcalino. De igual manera, Krizan e Zivanovic (2002) a partir del monitoreo de la evolución de calor en la hidratación de escorias de alto horno con disoluciones de hidróxido de sodio y silicato de sodio (metasilicato de sódio), mediante ensayos de calorimetría de conducción isotérmica, concluyen que el proceso de reacción comienza con el humedecimiento, destrucción de los enlaces de la escoria Ca-O, Mg-O, Si-O-Si, Al-O-Al y Si-O-Al, y la adsorción de algunos iones en la superficie de los granos de escoria, los cuales son relacionados a los picos iniciales mostrados en la Figura 2-19. Posteriormente, se reporta una

segunda familia de picos debido a la formación de una capa de precipitado de ligaciones Si-Al balanceados por los cationes desde la disolución en toda la superficie de los granos de escoria y, por último, la formación de los productos de hidratación (gel de C-S-H).

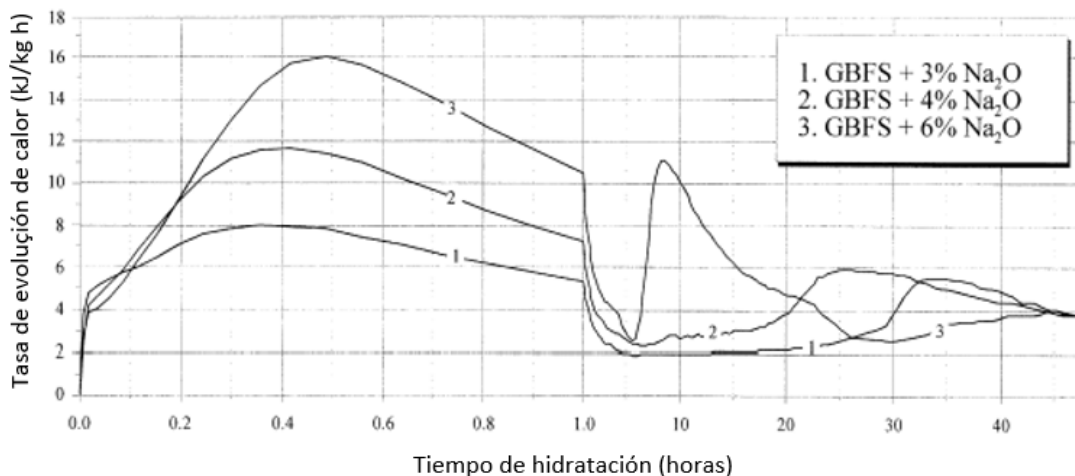


Figura 2-19. Tasa de evolución térmica del cemento de escoria de alto horno (GBFS) activado con metasilicato de sodio con módulo de silicato ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) de 0.9 (Adaptado de Krizan e Zivanovic, 2002)

De acuerdo a Jaarsveld et al. (2002), el proceso de formación de los geopolímeros sigue el mismo proceso de formación de las zeolitas, el cual inicia con una disolución de las materias primas a través de los iones hidroxilos (OH^-); la orientación de las especies disueltas; y por último, su condensación y endurecimiento de la estructura en un sistema polimérico inorgánico. Lee e van Deventer (2002) en el estudio de cementos alcalinos a partir de ceniza volante, reportan que la principal diferencia entre estos y los producidos a partir del cemento Portland, radica en que este último utiliza agua con un pH inicial neutro, el cual se torna lentamente alcalino (pH de 12-13) a medida que una serie de partículas no hidratadas se hidratan para dar lugar a diferentes tipo de estructuras de C-S-H que evolucionan y tienden a cristalizar. Mientras que en el primero, una fuerte disolución alcalina es necesaria para iniciar el proceso de disolución de los materiales fuente, siendo necesario la adición de sílice soluble (silicato de sodio) para lograr buenas propiedades físicas y químicas del producto final. Donde producto de los altos valores de pH iniciales se impide la coagulación y polimerización de los silicatos, pero cuando este baja a valores menores de 14, producto de la acelerada disolución de estas material primas, reacciones de polisialización, coagulación, formación de coloides y endurecimiento

acontecen muy rápidamente, dando lugar finalmente a una estructura amorfa cementante de aluminosilicatos. Xu *et al.* (2003), define la geopolimerización como un proceso que incluye tres fases, a partir de la activación alcalina de mezclas de caolín y feldespatos de sodio y potasio, activados una solución de silicato de sodio. La primera, corresponde a una disolución del precursor sólido, seguida de la formación de una estructura tipo gel, y por último, la condensación de este gel con la polimerización de silicatos y aluminatos en estructuras tridimensionales, donde los metales alcalinos compensan la carga eléctrica del aluminio. El agua actúa como un reagente y como un producto de reacción; el proceso de disolución de los aluminosilicatos utiliza agua, mientras que en el proceso de polimerización esta es liberada.

En el 2004, Fernández-Jiménez *et al.* (2004) reporta que el mecanismo de reacción es un proceso muy heterogéneo usando ceniza volante como material precursor, donde una vez se produce la disolución de los aluminosilicatos por la activación alcalina, las moléculas de mayor peso condensan en un gel mediante un proceso de polimerización y nucleación, mientras el ataque alcalino continúa sobre las esferas de ceniza volante sin reaccionar, abriéndolas y exponiendo pequeñas esferas de menor tamaño en su interior que también se disolverán, dando lugar a la formación de productos de reacción dentro y fuera de estas esferas. Adicionalmente, define la activación alcalina de las cenizas volantes como una zeolitización donde la última fase (cristalización) no ocurre, o se da a muy largo plazo, producto de las condiciones experimentales en las cuales se da lugar a reacciones de disolución y condensación muy rápidas, pero una vez que endurecen estas reacciones tienden a ser muy lentas. Criado *et al.* (2005) confirma que los principios químicos en la activación alcalina de cenizas volantes se asemejan a los observados en la formación de varios tipos de zeolitas donde un aluminosilicato alcalino es el principal producto de reacción. Este producto de reacción implica la coordinación tetraédrica de la sílice y el aluminio en cadenas poliméricas en las que el Al^{3+} sustituye al Si^{4+} , con la carga eléctrica negativa compensada por cationes alcalinos. Durante el ataque alcalino del material de aluminosilicato, tiene lugar una fase inicial de nucleación en la que se disuelven las especies de aluminosilicato. Cuando los núcleos alcanzan un tamaño crítico, comienzan a cristalizar, pero este es un proceso muy lento, por lo que puede que sólo se complete después de mucho tiempo.

Provis *et al.* (2005, 2007a, 2007b) and Van Deventer *et al.* (2007) presentan un modelo simplificado de los procesos de reacción que intervienen en la geopolimerización del metacaolín. Adicionalmente, los autores muestran como la presencia de calcio y hierro influye

en la cinemática de geopolimerización de materiales precursores tipo aluminosilicatos, debido a sitios de nucleación extras. Lo anterior, es resumido en la Figura 2-20.

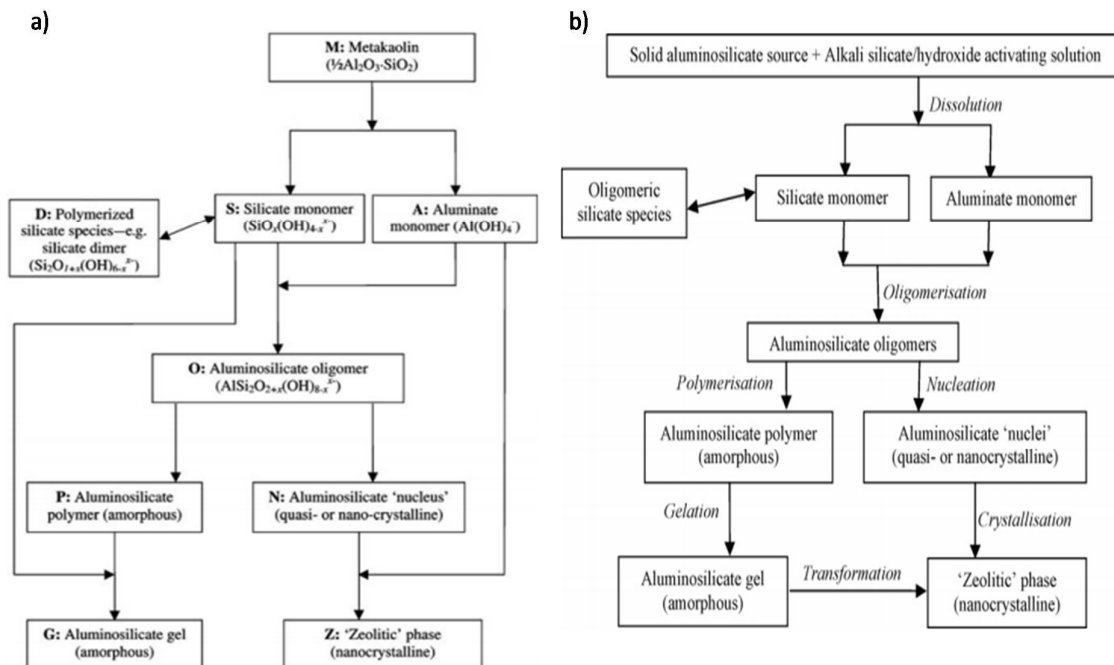


Figura 2-20. Esquema del proceso de reacción en la geopolimerización de: a) Metacaolín. b) Fuente de aluminosilicato (Adaptado de Provis *et al.*, 2005 e Van Deventer *et al.*, 2007)

En el año 2005, Fernández-Jiménez *et al.* (2005) y Palomo *et al.* (2005) proporcionaron una descripción gráfica del mecanismo que rige la activación alcalina de materiales aluminosilicatos (bajos contenidos de calcio) activados a partir de silicatos alcalinos. Posteriormente, los autores cambiaron ligeramente el modelo como producto de la colaboración y consenso con otros investigadores (Duxson, Provis, van Deventer e Lukey), lo cual fue consolidado por Duxson *et al.* (2007a). De acuerdo con Provis e van Deventer (2009) el modelo incorpora dos etapas que rigen la síntesis de las zeolitas. La primera, una etapa de nucleación en la que los aluminosilicatos se disuelven en el medio alcalino, favoreciendo la formación de precursores zeolíticos (la cual abarca las dos primeras fases de Glukhovsky, y depende en gran medida de parámetros cinéticos y termodinámicos); y una segunda etapa en la que varios núcleos alcanzan un tamaño crítico y los cristales comienzan a desarrollarse. Este modelo, el cual muestra la transformación de una fuente de aluminosilicatos en un polímero inorgánico alcalino es

presentado en la Figura 2-21, donde estas etapas realmente se producen simultáneamente y de forma heterogénea, así esquemáticamente se muestren en forma lineal.

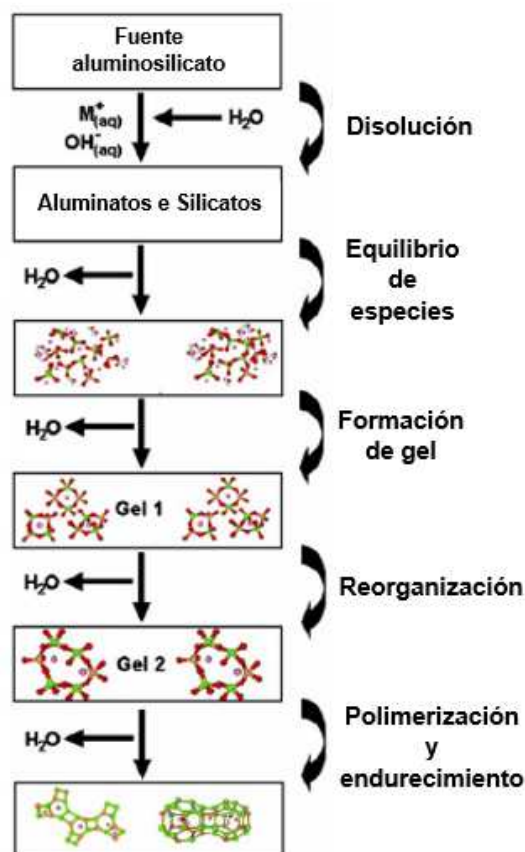


Figura 2-21. Modelo conceptual de geopolimerización (Adaptado de Duxson *et al.*, 2007a)

El proceso inicia tan pronto la solución alcalina entra en contacto con el precursor sólido (disolución de aluminosilicato) liberando especies monoméricas de aluminatos y silicatos. Estos monómeros en disolución tienden a formar moléculas más grandes (dímeros, trímeros, oligómeros) y cuando alcanza su estado de saturación precipita un gel aluminosilicato (Gel 1 – producto de reacción intermedia) rico en aluminio, ya que este se disuelve más rápido, los enlaces Al—O son más débiles que los Si—O; es decir, se hidrolizan con mayor rapidez. A medida que aumenta la concentración de silicio producto de la ruptura de los enlaces Si—O, también aumenta su concentración en el gel, tendiendo a la formación de un precursor zeolítico (Gel 2 – a partir de la reorganización de la estructura), lo cual finalmente determina la composición del polímero formado, y la microestructura y distribución de los poros en el material, considerados factores relevantes en las propiedades físicas y mecánicas del cemento

resultante. El producto final es un gel con un gran número de nanocristales tipo zeolitas. Sin embargo, para la formación de estas zeolitas se requiere una cantidad mínima de agua, donde su cristalización lleva algún tiempo; y tal vez, la necesidad de curados térmicos iniciales (Barrer, 1982).

2.3.5 Produtos de Reacción

Una gran variedad de cementos alcalinos han sido desarrollados, teniendo en cuenta el gran número de materias primas y activadores alcalinos que se pueden utilizar; sin embargo, con base en la naturaleza de los componentes cementantes (en un sistema CaO , SiO_2 , Al_2O_3), o sea el precursor sólido, es posible agruparlos en tres diferentes categorías con ligeras diferencias en su mecanismo de reacción. No obstante, los productos de reacción formados corresponden a la principal diferenciación.

2.3.5.1. Materiais álcali-ativados com alto teor de cálcio (Ca)

De acuerdo com Bernal *et al.* (2014) la literatura sobre precursores ricos en Ca ha estado focalizada principalmente en las escorias de alto horno, siendo muy limitados los trabajos que involucren el uso de otros tipos de precursores. Torres-Carrasco (2015) reporta que la estructura de los geles formados a través de la activación de la escoria está asociada a las características de las materias primas, y a la naturaleza del activador alcalino. Sin embargo, existe un consenso en que el principal producto de reacción es un gel aluminosilicato cálcico hidratado, tipo C-A-S-H (aluminio como sustituto), con una estructura desordenada del tipo C-S-H (I) parecida a la de la tobermorita (Richardson e Groves, 1992; Zhou *et al.*, 1993; Wang *et al.*, 1995; Escalante-Garcia *et al.*, 2003; Brough e Atkinson, 2002; Fernández-Jiménez *et al.*, 2003; Myers *et al.*, 2013), análogo o similar al gel generado en la hidratación de un cemento Portland normal (gel C-(A)-S-H) pero con menores proporciones Ca/Si, que generalmente oscilan entre 0.9-1.2 (Wang and Scrivener, 1995; Fernández-Jiménez *et al.*, 2003, Puertas *et al.*, 2011). Productos secundarios de reacción también pueden ser formados; tales como, fases de hidrato de monosulfoaluminato de calcio (AFm) principalmente identificados en escorias activadas con disoluciones de hidróxido de sodio (Schilling *et al.*, 1994; Escalante-Garcia *et al.*, 2003; Bonk *et al.*, 2003); fases de AFm con contenidos de Si, en escorias activadas con silicato de sodio (Lothenbach e Gruskovnjak, 2007; Chen e Brouwers, 2007); hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) identificada principalmente en sistemas de escoria activada

alcalinamente con altos contenidos en MgO (Brough e Atkinson, 2002; Fernández-Jiménez e Puertas, 2003; Haha *et al.*, 2011a); y zeolitas, como por ejemplo la gismondina (formada en sistemas de escorias de alto horno con altos contenidos en Al_2O_3 y bajo contenido en MgO (< 5%)) (Bernal *et al.*, 2010, 2011a; Zhang Y. J. *et al.*, 2008).

La estructura y composición del gel C-A-S-H depende fuertemente de la naturaleza del activador. Composicionalmente, la relación atómica Ca/Si es mayor cuando el activador es un hidróxido alcalino, tipo NaOH (Ca/Si = 0.9 – 1.0), en comparación cuando es activado a partir de silicatos (Ca/Si = 0.6 – 0.7) (Fernández-Jiménez *et al.*, 2003). La nanoestructura de estos geles no puede determinarse fácilmente debido a su naturaleza amorfa. No obstante, la aplicación de una serie de técnicas de caracterización, entre las que destacan la resonancia magnética nuclear (RMN) (Engelhardt e Michel, 1987 citado por Garcia-Lodeiro, 2015), ha demostrado ser muy útil para desarrollar modelos nano-estructurales. Con base en esta técnica, Schilling *et al.* (1994), Richardson and Groves (1997) e Richardson and Cabrera (2000) propusieron que el Al es absorbido en los geles C-S-H en pastas de escoria álcali-activadas, en donde los tetraedros de aluminio reemplazan a los tetraedros de silicio en posiciones puente. Posteriormente, Fernández-Jiménez, 2000 e Fernández-Jiménez *et al.*, 2003 demostraron que la presencia de Al da lugar a geles con cadenas lineales más largas, así como a la posible existencia de enlaces esporádicos inter-cadena, Si-O-Al, formándose estructuras bidimensionales (unidad $\text{Q}^3(\text{nAl})$, reticuladas), pasándose de un gel C-S-H a C-A-S-H (Figura 2-22), de mayor orden estructural.

Puertas *et al.*, 2011 reportó que cuando la escoria es activada con hidróxidos alcalinos (tipo NaOH), la existencia de Al tetraédrica en posiciones puente en las cadenas de silicato va unida a un considerable aumento del número de unidades $\text{Q}^2(1\text{Al})$, así como a una pequeña cantidad de unidades $\text{Q}^3(\text{nAl})$; mientras que cuando es activada con silicatos alcalinos (tipo waterglass), los geles C-A-S-H que se forman presentan un mayor contenido de aluminio en las posiciones de puente tetraédrico, lo que favorecía la reticulación de las cadenas y aumentaba el porcentaje de unidades $\text{Q}^3(\text{nAl})$.

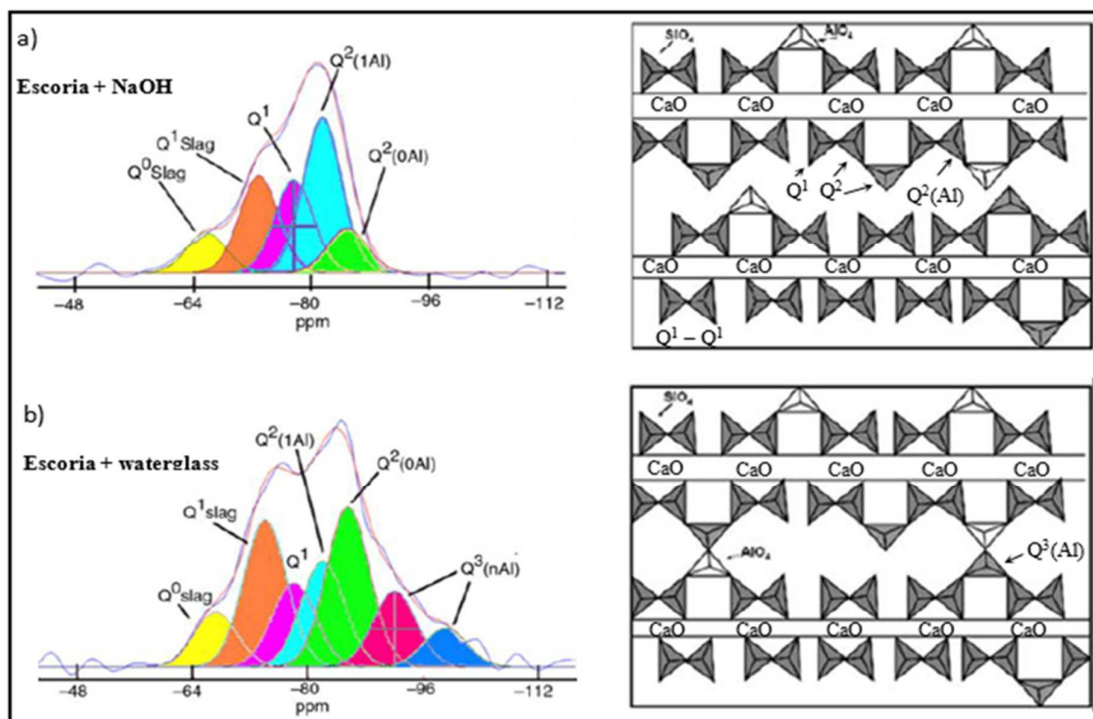


Figura 2-22. Modelo estructural de un gel C-S-H conteniendo Al, con base em RMN de ^{29}Si ;
 a) cadenas lineales. b) cadenas lineales com reticulación ocasional, formando planos.

(Adaptado de Fernández-Jiménez, 2000)

Myers et al. (Myers *et al.*, 2013) desarrollaron un modelo estructural para describir estos geles basados en las limitaciones inherentes a las estructuras reticuladas y no reticuladas de las diferentes unidades de tobermorita, permitiendo el cálculo de la longitud media de cadena, la relación Al/Si y el grado de reticulación de estas estructuras, cuyas formas más complejas no se pueden describir completamente mediante los modelos estándar de los geles C-S-H, caracterizados por ser no reticulados (normalmente, estructuras lineales tipo cadena). Estudios recientes (Ben Haha et al., 2011a) también han revelado que es posible que algunos de los Ca^{2+} químicamente ligados al gel C-A-S-H se sustituyan por Na^+ , dando lugar a la formación de un gel C-(N)-A-S-H de tipo interno cuando es activado con disoluciones de NaOH y silicatos sódicos. Además, estos geles de tipo C-(N)-A-S-H se han observado en la zona de transición interfacial entre áridos silíceos y las escorias activadas alcalinamente con silicatos (Bernal et al., 2013b), caracterizados por su baja relación Ca/Si (Figura 2-23).

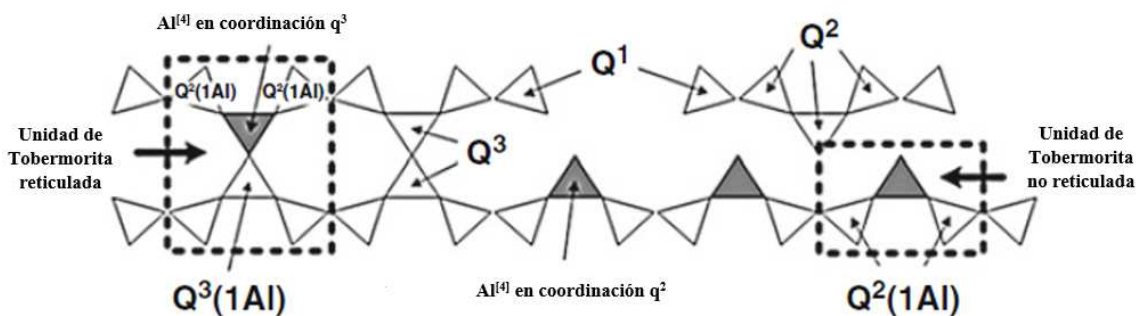


Figura 2-23. Representación de estructuras de tobermorita reticulada y no reticulada que representa una estructura generalizada del gel de tipo C-(N)-A-S-H. (Adaptado de Myers, Universidade de Sheffield; citado por Provis e van Deventer, 2014)

2.3.5.2. Materiales álcali-activados con bajos contenidos de calcio (Ca)

Como se estableció anteriormente (ítem 2.3.4), a finales de la década de los 50 a partir de los trabajos realizado por V. D. Glukhovskiy se dio a conocer a la comunidad científica un primer modelo explicando el proceso de activación alcalina de diferentes precursores aluminosilicatos (en especial minerales de arcilla, caolín y metacaolín, caracterizados por su actividad puzolánica) los cuales denominó “cementos del suelo”. Posteriormente, J. Davidovits les dio el nombre de “geopolímeros” por su estructura polimérica, producidos inicialmente como un material de reemplazo a polímeros de naturaleza orgánica que presentaron una mayor resistencia al fuego, y después como un posible aglutinante para la producción de concretos producto de las condiciones artificiales de metaestabilidad (inestabilidad termodinámica) en las que pueden desarrollar estas propiedades aglutinantes (Davidovits, J., 2008). Después Krivenko (1997) los llamó "geocementos" debido a su similitud con algunos minerales naturales. Otros tipos de materiales precursores caracterizados por sus bajos o nulos contenidos de calcio han sido investigados, dentro de los cuales es posible mencionar el uso de diferentes tipos de feldspatos (Xu e van Deventer, 2000, 2002a, 2002b, 2002c, 2003a; 2003b; Xu et al., 2004; Pacheco-Torgal e Jalali, 2010); otros tipos de arcillas (MacKenzie et al., 2007, 2008; MacKenzie, 2009; Buchwald et al., 2009; Gomes et al., 2010); cenizas volcánicas y otras puzolanas naturales (Leonelli et al., 2007; Komnitsas et al., 2007; Allahverdi et al., 2008; Kamseu et al., 2009; Najafi e Allahverdi, 2009a, 2009b; Bondar et al., 2011a, 2011b, 2011c; Chávez-García et al., 2011). De igual manera, se han explorado el uso de minerales de aluminosilicatos sintéticos, tales como las cenizas volantes de carbón; y en general, cenizas

metalúrgicas (tipo escorias de fosforo, cobre, magnesio-hierro, níquel, ferro-níquel, titanoferrósas, lodo rojo, entre otros); y recientemente, materiales de residuos y subproductos desde diferentes industria (residuos cerámicos, de vidrio, de la construcción y demolición, cenizas desde residuos agroindustriales, de la industria del papel, cenizas de residuos sólidos urbanos, entre otros); los cuales tambien han sido considerados como potenciales materiales precursores en este sistema (Garcia-Lodeiro e Palomo, 2019). Sin embargo, al igual que con las escorias de alto horno, las investigaciones se han centrado principalmente en el estudio del metacaolín y las cenizas volantes, estableciéndose los principios de síntesis de los precursores aluminosilicatos con base en estos materiales; donde la composición, estructura del componente cementante y la naturaleza del activador son factores claves.

El principal producto de reacción formado de la activación alcalina de materiales ricos en aluminosilicatos es un hidrato de aluminosilicato alcalino de estructura amorfa conocido como gel N-A-S-H o K-A-S-H (Garcia-Lodeiro et al., 2015b). Este gel contiene tetraedros de silicio y aluminio distribuidos al azar a lo largo de cadenas poliméricas que se entrecruzan formando una estructura tridimensional. El entrecruzamiento de las cadenas proporciona unas cavidades adecuadas para acomodar cationes alcalinos (tipo Na^+ y K^+ , provenientes de la solución activadora) y así compensar el déficit de carga que se genera al producirse la sustitución de un Si^{4+} por un Al^{3+} (Figura 2-24). Además, existen grupos hidroxilo terminales en la superficie del gel, aunque su presencia sea insignificante en el contexto de la estructura del material (Palomo et al. 1999; Duxson et al., 2007a; Fernández-Jiménez and Palomo, 2003; citados por Torres-Carrasco, 2015). Los productos secundarios de reacción en este tipo de sistemas son zeolitas tales como la hidroxisodalita, zeolita tipo P, chabacita-sódica, zeolita Y y faujasita.

La temperatura de curado y el tipo de activador juega un papel importante en la formación de estos productos de reacción (primarios y secundarios), tiempos de curado largos permite la formación de productos ricos en sílice, obteniéndose materiales de mayores resistencias. El aumento de la temperaturas de curado acelera la cinemática de las reacciones (aceleración de los proceso de disolución de los aluminosilicatos); y adicionalmente, permite un mejor desenvolvimiento de la microestructura (Palomo et al., 1994, 1999; Mikuni, et. al., 2007; Al Bakri et al., 2011; Heah et al., 2011).

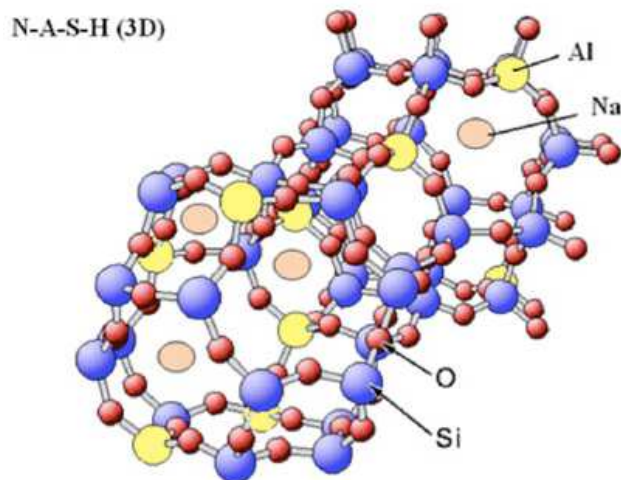


Figura 2-24. Estructura tridimensional del gel N-A-S-H (Adaptado de Garcia-Lodeiro *et al.*, 2015b)

La inclusión de sílice soluble a partir del activador (por ejemplo, silicatos sódicos) y su grado de polimerización son un factor relevante que define la cinemática, estructura y composición del gel inicial formado. Los geles activados con silicatos sódicos se caracterizan por presentar una mayor relación atómica Si/Al y una menor tendencia a la cristalización de zeolitas como productos secundarios de reacción (Fernández-Jiménez *et al.*, 2005). A nivel microestructural, los ligantes alcalinos activados con silicatos tienden a formar estructuras más homogéneas (Duxson *et al.*, 2005b). De acuerdo con Provis e van Deventer (2009), el agua presente normalmente se encuentra en los poros del gel, que consiste en una serie de nano y macro poros cuyas proporciones respectivas dependen de la química y el historial térmico de la muestra. Esta es una de las principales diferencias entre el gel N-A-S-H generado durante la activación alcalina de aluminosilicato y el gel C-S-H generado en la hidratación normal del cemento Portland; en el primero, el agua no se une químicamente a la estructura de la matriz.

2.3.5.3. Activación alcalina de sistemas mixtos o cementos híbridos

Un tercer sistema de cementos alcalinos ha surgido en los últimos años, conocidos como cementos híbridos, derivados de precursores con contenidos intermedios de calcio y/o la mezcla de diferentes tipos de precursores. Estos cementos se han caracterizado por las adecuadas propiedades de resistencia y durabilidad, a través de la coexistencia y estabilidad entre los productos de reacción provenientes de la hidratación de los cementos convencionales como el

cemento Portland, o de cementos alcalinos a partir de precursores con altos contenidos de calcio (donde predominan geles tipo C-S-H, C-(A)-S-H, C-A-S-H), con geles obtenidos a partir de aluminosilicatos álcali-activados (geles tipo geopoliméricos: N-A-S-H y K-A-S-H), (Shi et al., 2011; Provis et al., 2012; Garcia-Lodeiro et al., 2012, 2013a, 2013b; Palomo et al., 2013; Fernández-Jiménez et al., 2013). Adicionalmente, este sistema abre la posibilidad del uso de una gran variedad de precursores, que activados alcalinamente de manera independiente pueden resultar en la formación de productos de reacción con inadecuadas propiedades mecánicas.

Alonso y Palomo (2001b); Yip et al. (2005) e Palomo et al. (2007) demostraron que es posible la co-precipitación de los geles N-A-S-H y C-S-H en cementos híbridos. Posteriormente, García-Lodeiro et al. (2011) reportó que estos geles no se desarrollan individualmente como dos geles separados, por el contrario estos geles interactúan, experimentando diversos cambios composicionales y estructurales a medida que el proceso avanza en el tiempo. Yip et al. (2005), usando la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEV) demostró que la co-precipitación de estos geles está fuertemente condicionada a los niveles de pH, a partir del estudio de mezclas de escoria de alto horno y metacaolin, activadas alcalinamente con soluciones de NaOH; donde los dos geles solo pueden coexistir a bajos niveles de pH. Sin embargo, en presencia de altas concentraciones de NaOH (soluciones > 7.5 molar) el gel geopolimérico predomina absorbiendo pequeñas cantidades de calcio (N,C-A-S-H). Palomo et al. (2007) en estudios de activación alcalina de mezclas de Clinker de cemento Portland (30%) y cenizas volantes (70%) con soluciones de NaOH y silicato de sodio, confirma que la hidratación del cemento Portland es afectado por la alta alcalinidad del medio (concentración de OH⁻) y la presencia de sílice soluble, acelerándose la hidratación de la ceniza a temperatura ambiente. Adicionalmente, se evidencia la formación de una mezcla compleja de geles amorfos (C-A-S-H, (N,C)-A-S-H, C-S-H, N-A-S-H), donde los geles C-S-H + N-A-S-H solo fueron observados a edades tempranas de curado (menores a 28 días).

De acuerdo con Provis e van Deventer (2014) la coexistencia de estos geles (C-S-H y N-A-S-H) corresponde a la principal característica de los sistemas que implican la presencia de aluminosilicatos reactivos y fuentes de calcio al ser hidratados en medios alcalinos, siempre que el pH no sea tan alto como para causar la precipitación de todo el calcio reactivo, como por ejemplo en minerales de portlandita. García-Lodeiro et al. (2008, 2009, 2010, 2011) a partir de muestras sintéticas para producir fases puras de estos dos tipos de geles, estudió la influencia del pH y el efecto de adiciones de Al y Na solubles en el gel C-S-H, y Ca en el gel N-A-S-H,

mostrando que a relativos altos valores de pH y la presencia de especies de aluminio, se tuvo un mayor desarrollo de los geles de C-S-H donde el Al tiende a incorporarse a esta estructura (C-A-S-H); por otra parte, los geles tipo N-A-S-H modificados con calcio, evidenciaron reemplazos parciales de sodio por calcio formándose un gel tipo (C,N)-A-S-H, concluyéndose sobre la alta dependencia del pH para que acontezcan estos reemplazos. Adicionalmente, se reportó que en el análisis de la co-precipitación de esos geles en el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, un pH elevado ($\text{pH} > 12$) provocaba el intercambio iónico de Ca por Na dentro de las fases sólidas, favoreciendo la formación de fases C-A-S-H a altas concentraciones tanto de Ca como de Na, y desestabilizando las estructuras del gel N-A-S-H; o sea que, se favorece la estabilidad del gel C-A-S-H sobre el N-A-S-H a mayor pH (Figura 2-25).

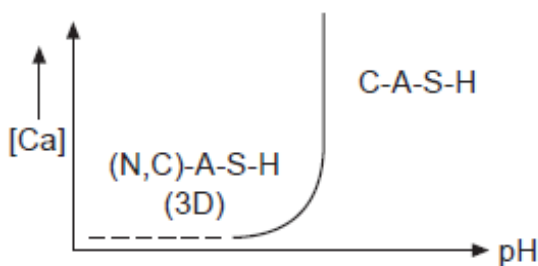


Figura 2-25. Modelo propuesto para definir la estabilidad del gel N-A-S-H en términos del pH y el contenido de calcio (Adaptado de Garcia-Lodeiro et al., 2015b)

Em mezclas de escorias de alto horno y metacaolín Bernal et al. (2010, 2013c) establecen que la presencia de los álcalis modifican la estructura original del gel C-S-H favoreciendo la formación de un gel N-S-H que contiene calcio, lo cual fue también observado por Ben Haha et al. (2011b) en la activación alcalina de escorias de alto horno con mezclas de hidróxido de sodio y silicato de sodio. Cenizas volantes clasificadas como clase C según la norma ASTM C618 (2012) análogas a las cenizas calcáreas caracterizadas por sus altos contenidos de calcio (más de un 20%) también han sido probadas para producir cementos alcalinos. Lone Star en 1991 (Gravitt et al., 1991) a partir de una patente abierta abrieron la discusión sobre el uso de este tipo de cenizas para producir un cemento alcalino, utilizando su mezcla con ácido cítrico y un hidróxido o carbonato alcalino. Posteriormente, la Universidad Estatal de Luisiana plantearía una nueva patente sin las adiciones de ácido cítrico (Roy, et al., 1996). Nicholson et al. (2005), Perera et al. (2008), Keyte et al. (2008), usando una ceniza volante clase C proveniente de Huntly, Nueva Zelanda, obtuvo pastas álcali-activadas con resistencia

comparables a las producidas con cemento Portland convencional. Lloyd et al. (2009) reportó que los cementos obtenidos a partir de este tipo de cenizas volantes se caracterizan por la formación de un gel aglutinante más denso con poros preponderantemente de tamaños nanométricos. Cristelo et al. (2012) a partir de la activación alcalina de cenizas volantes de bajos (clase F) y altos (clase C) contenidos de calcio a partir de un solución de hidróxido de sodio para la estabilización de un suelo blando, concluyó que la estabilización con cenizas volantes bajas en calcio desarrollaron mayores resistencia a largo plazo que las cenizas volantes altas en calcio, las cuales tendieron a estabilizar su resistencia con el tiempo.

Shi (1996), muestra la formación de un gel C-S-H e hidratos de sulfoaluminatos de calcio (AFt) a partir de la activación alcalina de mezclas de cal y ceniza volante con Na_2SO_4 . Alonso e Palomo (2001a, 2001b) establecieron que en un entorno alcalino, la activación del metacaolín en presencia de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (adiciones de contenidos de calcio libre) conduce a la formación de un gel geopolimérico (N-A-S-H), posiblemente dada a la baja solubilidad que podría experimentar el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en un pH alto. Cuando estas mezclas fueron activadas a menores concentraciones de NaOH se reportó la formación de un gel C-S-H como un producto secundario de reacción. Williams et al (2007) activó cenizas volantes con cal y soluciones de NaOH formando un cemento a base de C-S-H y Katoita de estructura parcialmente ordenada. Dombrowski et al. (2008), a partir de la activación alcalina de cenizas volantes con adiciones de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ reporta que el incremento de las adiciones de calcio promueve la formación de mayores cantidades del gel C-S-H, favoreciendo la evolución de la resistencia y densidad estructural de estos ligantes. Kourti et al. (2010) reportó resistencia de hasta 130 MPa a partir de la activación alcalina de una fuente de vidrio aluminosilicato de alto contenido de calcio (mezcla de residuos de control de contaminación del aire y aditivos formadores de vidrio) con una solución de hidróxido de sodio.

2.3.6 Activación alcalina de residuos de cerámica

Los residuos de cerámica han sido catalogados por diversos estudios como un potencial material precursor en la producción de ligantes álcali-activados (Payá et al., 2015), gracias a su composición (contenido mayoritario aluminosilicato) y estructura semi-cristalina, cuyos contenidos amorfos reactivos son debidos al historial térmico desde el proceso inicial de producción de la cerámica. De acuerdo con Baronio e Bindat (1997), citado por Reig et al.

(2013b), la actividad puzolanica de estos residuos es debido a la destrucción de las redes cristalinas de los minerales de arcilla (filosilicatos) a través de un proceso de deshidroxilación que ocurre a temperaturas entre los 600-900 °C. Aunque esto ha sido demostrado ampliamente, un curado térmico a temperaturas entre 60 y 90°C ha sido requerido para obtener respuestas mecánicas representativas de estos aglutinantes alcalinos a base de residuos de cerámica en periodos de curado relativamente cortos (7 y 28 días) (Reig et al., 2013a, 2013b, 2014; Robayo et al., 2016). Adicionalmente, han mostrado la necesidad de una mayor concentración de álcalis y niveles de pH para su proceso de activación, y en algunos casos, la inclusión de sílice soluble (a partir de soluciones de silicatos alcalinos o “waterglass” al sistema) siendo estas las condiciones propias del proceso de activación alcalina de precursores aluminosilicatos con bajos o nulos contenidos de calcio (Puertas et al., 2008; Reig et al., 2014). Lo anterior; además de ser una limitante para su aplicación práctica, tiene consecuencias desde el punto de vista económico y ambiental, especialmente en trabajos geotécnicos, donde la posibilidad de realizar curados térmicos limita esta tecnología.

Como se estableció previamente (item 2.2), los residuos cerámicos son generados tanto por la industria cerámica como por el sector de la construcción, lo cual define una amplia gama de procedencia y composición, distinguiéndose diferentes fuentes de estos residuo, tales como: productos de cerámica estructural (ladrillos, tejas, bóvedas, etc.), baldosa cerámica, azulejos, cerámica de gres (cerámica de revestimiento), entre otros (Juan-Valdes et al., 2010; Stock, 2011). Otros autores, los clasifican a partir del tipo de arcillas empleadas en el proceso de producción, cerámica roja (a partir de arcillas rojas) y cerámica blanca (a partir de arcillas blancas) (Puertas et al., 2006; Pacheco-Torgal e Jalali, 2010), siendo principalmente el contenido de Fe_2O_3 quien define este color. Puertas et al. (2006) estudió 6 diferentes tipos de cerámica, a partir de residuos cocidos procedentes de diferentes plantas industriales de cerámica de revestimiento de Europa, incluyendo residuos de cerámica roja (RCV), blanca y mezcla de estas, las cuales fueron activadas alcalinamente con soluciones de hidróxido de sodio y silicato de sodio (a concentraciones 6 y 12 Molar). Los resultados de caracterización química establecieron que los residuos no son tóxicos ni radioactivos. Los estudios de puzolanicidad evidenciaron actividad puzolanica desde los 8 días de reacción en soluciones saturadas de $Ca(OH)_2$ en algunos de estos residuos, como producto de los altos contenido de SiO_2 y Al_2O_3 y la presencia de fases vítreas, cuantificadas en cada uno de estos residuos mediante ensayos de DRX (variable entre 5 y 36% en peso). Las pastas cementantes álcali-activadas alcanzaron

resistencias máximas de hasta 13 MPa después de 8 días de curado a una temperatura constante de 60°C en los ensayos a compresión, y de 2.5 MPa en ensayos de flexotracción; aparentemente la cantidad de fase vítrea y la naturaleza del activador no tuvieron una fuerte influencia en el desarrollo de las propiedades mecánicas de las pastas, aunque los mayores resultados se lograron cuando los residuos fueron activados con el silicato alcalino. Adicionalmente, a partir de ensayos de FTIR se determinó que las fases feldespáticas fueron las más reactivas.

Allahverdi e Kani (2009) a partir de residuos de ladrillos (reemplazos entre 40% y 100%) y de concreto activados con mezclas de soluciones de NaOH y Na₂SiO₃ (a concentraciones de Na₂O del 6, 7 y 8%; y módulo de la solución (Ms) de 0.6), desarrolló cementos alcalinos reportando resistencias de hasta 40 MPa en las mezclas con 100% de residuos de ladrillo de arcilla y concentraciones del 8% de Na₂O después de 28 días de curado a temperatura ambiente (25°C). En estudios posteriores (Allahverdi e Kani, 2013), reportó resistencias máximas de 50 MPa en mezclas de estos residuos (40% residuos de ladrillo- 60% residuos de concreto) usando una solución alcalina con un Ms de 1.4 (a partir de la inclusión de Na₂SiO₃) y un %Na₂O del 7% en peso total del precursor en las mismas condiciones de curado. Posteriormente, Zaharaki et al. (2016) reporta resultados similares sobre estas mezclas (resistencias a la compresión de hasta 39.4 MPa), usando soluciones de NaOH y curados a temperaturas de 80°C. Reig et al. (2013a) a partir de la producción de pastas y morteros mediante RCV activados con NaOH y Na₂SiO₃ reportan resistencias de hasta 50 MPa después de 7 días de curado a temperatura de 65°C, identificando la formación de estructuras tipo zeolitas en los cementos producidos a bajas concentraciones alcalinas. Estos mismos autores (Reig et al. 2013b) a partir de la activación alcalina de dos tipos de residuos cerámicos, RCV y residuos de cerámica de gres, establece el efecto de la dosificación de la solución alcalina en la resistencia a la compresión y microestructura de los diferentes cementos producidos. Se reportando resistencia entre 29-41 MPa en los morteros de RCV en función de la relación agua/ligante y solución/ligante. Para la activación de los residuos de cerámica de gres fue necesario la inclusión de Ca(OH)₂ (reemplazos del 2 y 5% en peso del residuo cerámico) para producir morteros con resistencias de 30 MPa después de 7 días de curado a 65°C.

Sun et al. (2013) obtuvo una resistencia a la compresión de 71,1 MPa con residuos cerámicos urbanos activados con una mezcla de KOH y NaOH y sometidos a un tratamiento térmico a 60 °C durante 28 días. Reig et al. (2014) estudió la influencia de la concentración del activador (NaOH y Na₂SiO₃) y las adiciones de Ca(OH)₂ (del 2, 3, 4 e 5%) sobre las propiedades

mecánicas y microestructurales de residuos de cerámica de gres álcali-activados, concluyendo sobre la fuerte influencia de la inclusión de la fuente de calcio en el endurecimiento inicial (setting) de los cementos, y la tendencia lineal a incrementarse los valores de resistencia (valores máximos de hasta 36 MPa) con la concentración de los álcalis a los 7 días de curado en 65 °C. En 2016, Reig et al. (2016) con la adición de cemento de aluminato de calcio (40%) aceleran la reacción y obtienen resistencias de 50 MPa a temperatura ambiente y 3 días de curado. Robayo et al. (2016) establece valores óptimos de resistencia a la compresión usando concentraciones del 10% de Na_2O en la activación alcalina de RCV con soluciones de NaOH, reportando valores de 7.49 MPa y 15.57 MPa en 28 días de curados al someter las mezclas a curados iniciales de 25 °C y 70 °C por 48 horas, respectivamente. Adiciones de sílice soluble en el activador ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$) incrementa significativamente las resistencias de las mezclas con 100% RCV reportándose una máxima resistencia de 54.38 MPa en 28 días curadas a 25 °C, lo que significa incrementos de 626% respecto a las resistencias obtenidas en las pastas activadas exclusivamente con NaOH. Adicionalmente, mezclas de RCV con adiciones de cemento Portland ordinario (20% en peso) y la inclusión de Na_2SiO_3 en la solución activadora, desarrollaron resistencias de hasta 102.6 MPa en 28 días de curado a temperatura ambiente. Zawrah et al. (2016) determinó el efecto de la sustitución de escoria granulada de alto horno (20, 40, 60 y 80%), caracterizada por tener una composición rica en CaO (44.4% en peso) en el proceso de activación alcalina de RCV; los resultados muestran una evolución de la resistencia y disminución de la porosidad de las pastas con el incremento de la escoria a partir de los 3 día de curado a temperatura ambiente. Reig et al. (2017) utilizaron residuos cerámicos como agregado reciclado y como material precursor para la producción de morteros, informando de resistencias de hasta 23 MPa después de 3 días de curado a 65°C de temperatura en mezclas con sustituciones del 100% residuos cerámicos como agregado. Hwang et al. (2019) a partir de pastas álcali-activadas en mezclas de diversos desechos cerámicos, FA y escorias de alto horno, con soluciones de silicato e hidróxido de sodio, han informado de resistencias a la compresión de hasta 70 MPa a temperatura ambiente en 28 días de curado. Gaibor et al. (2020), a partir de pastas de residuos cerámicos con FA y escoria de alto horno, activadas con mezclas de silicato e hidróxido de sodio, informan de valores máximos de resistencia a la compresión de 20 MPa y 59 MPa, respectivamente, después de 90 días de curado a temperatura ambiente.

2.3.7 Estabilización química de suelos mediante la técnica de activación alcalina

La estabilización química de suelos a partir de cementos alcalinos es considerada una técnica de remediación de suelos reciente, denominada por algunos autores (Rivera et al., 2020) como, aún, en las etapas iniciales de desarrollo, que surge como una alternativa al uso de agentes químicos tradicionales como el cemento Portland. El empleo de la cal como un agente activador alcalino en mezclas de materiales aluminosilicatos con potencial actividad puzolanica (especialmente residuos o sub-productos industriales), puede considerarse como el punto de partida en el uso de los cementos álcali-activados para aplicaciones geotécnicas, lo cual desde el área de estudio de los materiales cementantes, ha sido denominado ampliamente como una reacción de tipo puzolanica, a pesar de que la cal no sea un agente fuertemente alcalino; y además, de caracterizarse por tener una muy baja solubilidad, lo cual restringe la disponibilidad de álcalis y niveles de pH del medio, en comparación con las sales alcalinas usualmente empleadas en esta tecnología para la producción de materiales cementantes, como por ejemplo los hidroxidos, silicatos y aluminatos alcalinos.

Al-Tabbaa and Evans (1998, 1999) desarrollaron algunos de los primeros estudios a nivel de laboratorio para estabilizar suelos contaminados con compuestos orgánicos y metales pesados desde una fábrica de productos químicos, a partir de la incorporación de residuos y sub-productos industriales. Estos estudios desarrollaron mezclas de cemento Portland, cenizas volantes, bentonita y cal. Después de 28 días de curado obtuvieron resistencias a la compresión confinada entre 350-1100 KPa, valores de pH del lixiviado de 6.5-10.5, y una razonable durabilidad en ensayos de humedecimiento y secado, pero baja en pruebas de hielo-deshielo. Hughes e Glendinning (2004) estabilizaron suelos arcillosos orgánicos a partir de residuos de la producción de titanio mezclados con escorias de alto horno (como alternativa al cemento y cal), reportando resistencias comparables a las estabilizaciones con cemento Portland. Vichan e Rachan (2013), a partir de un diseño experimental estadístico, informaron de la gran dependencia de la relación entre el contenido de humedad de la arcilla, el ligante, y el tiempo de curado, en la estabilización de las arcillas blandas de Bangkok (Tailandia) a partir de mezclas de CC y ceniza de biomasa, en donde la CC actúa como un agente activador. Phetchuay et al. (2014) estudió la viabilidad de usar CC como un activador alcalino de cenizas volante (tipo F) para estabilizar un suelo limo-arcilloso problemático, mejorando sustancialmente sus propiedades mecánicas. Bilondi et al. (2018) informaron de la mejora de las propiedades de un

suelo arcilloso mediante mezclas de CC y polvo de vidrio reciclado, confirmando la formación de geles cementantes después de 28 días de curado y resistencias máximas cercanas a los 2 MPa en mezclas curadas térmicamente (durante las primeras 4 horas) a 70°C. No obstante, diferentes estudios (Saldanha et al., 2016; Saldanha and Consoli, 2016; Consoli et al., 2017, 2019), concluyen sobre la necesidad del uso de catalizadores, como la temperatura y la adición de sal (NaCl) para acelerar esta reacción puzolánica y mejorar las propiedades de resistencia y rigidez en las mezclas de diferentes puzolanas con cal a edades tempranas.

Consoli et al. (2018) evaluaron la resistencia, rigidez y durabilidad de una arena de cuarzo de baja calidad modificada con residuos de vidrio finamente molidos (GWG) y CC. Se evaluaron tres cantidades de GWG (10, 20 y 30%), tres contenidos de CC (3, 5 y 7%) y tres valores de peso unitario seco (15,5, 16,5 y 17,5 kN/m³) para muestras de arena-aglutinante compactadas. Los resultados han demostrado que tanto el contenido de GWG como el grado de compactación ejercieron una gran influencia en el rendimiento mecánico de las mezclas ensayadas. Estos resultados pudieron correlacionarse con éxito con el índice porosidad/contenido de ligante (η/B_{iv}). Consoli et al. (2020) realizaron un estudio similar, pero con tres arenas silíceas distintas, las cuales fueron estabilizadas con mezclas de vidrio y cal de carburo. Los resultados también pudieron correlacionarse con el índice (η/B_{iv}), mostrando la misma tendencia después de ser normalizados.

Recientemente, algunos autores (Cristelo et al., 2011, 2012, 2013; Sargent et al., 2013; Du et al., 2017; Rios et al., 2016, 2017; Miao et al., 2017; Ghadir e Ranjbar, 2018; Coudert et al., 2019; Rivera et al., 2020, Côrrea-Silva et al., 2020; Miranda et al., 2020), han reportado excelentes resultados, en términos de resistencia y durabilidad, en la estabilización de varios tipos de suelos utilizando diversos precursores activados alcalinamente con soluciones acuosas fuertemente alcalinas, definiendo la formación de geles cementantes de tipo geopoliméricos como el producto de reacción de las misturas y como el principal aportante al mejoramiento de estos suelos en el tiempo. Estos estudios se han centrado en el uso de cenizas volantes, escorias granuladas de alto horno y metacaolín, como materiales precursores; e hidroxidos y silicatos alcalinos como componente alcalino activador. Cristelo et al (2011) a partir de cenizas volantes estabilizó un suelo (areno-arcilloso) blando usando diferentes concentraciones de soluciones de NaOH (10, 12 y 15 molal) y silicato de sodio, con relaciones en peso entre Na₂SiO₃/NaOH de 2.0, y de activador/ceniza volante entre 0.40 y 0.50. Reportando resistencias a la compresión

de hasta 43.4 MPa después de 365 días de curado. Las combinaciones más eficaces (mezclas con 30% y 40% de cenizas volantes) obtenidas en laboratorio se eligieron para una aplicación práctica mediante la técnica de jet grouting. La incorporación de la lechada álcali-activada en el suelo se desempeñó adecuadamente, lográndose resistencias a la compresión de hasta 26,4 MPa a los 90 días de curado sobre muestras recuperadas de las columnas de suelo-cemento a los 3 meses de construidas. En estudio posteriormente, este autor (Cristelo et al., 2012) estudió la estabilización de un suelo blando mediante la activación alcalina de cenizas volantes de alto (tipo C) y bajo (tipo F) contenido de calcio con una solución de hidróxido de sodio, estableciendo que las cenizas volantes de bajo contenido de calcio son una mejor fuente de estabilización de suelos blandos a largo plazo, en comparación a las cenizas volantes de alto contenido de calcio. Sargent et al. (2013) estudiaron la estabilización de un limo artificial empleando un cementante a base de escorias siderúrgicas de alto horno, ceniza volante y gypsum rojo, mediante adiciones independientes y en las diferentes combinaciones de estos residuos, activados con soluciones alcalinas de NaOH:Na₂SiO₃. El suelo tratado exclusivamente con la escoria presentó la mayor resistencia y rigidez, incluyendo las muestras de referencia tratadas con cemento Portland; además, mostró mejor desempeño en ciclos hielo-deshielo y humedecimiento-secado.

Zhang et al (2013) en mezclas de un suelo arcilloso con metacaolin activados con soluciones de NaOH reportan mejores respuestas mecánicas del suelo mejorado con el cemento alcalino, en comparación con mezclas de suelo-cemento. Rios et al. (2016) ensayaron varias opciones destinadas a mejorar la cinética de las reacciones de cementos alcalinos a base de cenizas volantes activados con hidroxidos alcalinos para estabilizar una arena limosa con fines de sub-base de pavimento, los especímenes con adiciones de cal presentaron las mayores resistencias. Rios et al. (2017) evaluaron la rigidez (pequeñas y grandes deformaciones) de una arena limosa estabilizada con cenizas volantes álcali-activadas, mostrando resultados con magnitudes comparables a las mezclas estabilizadas con cemento Portland ordinario. Pourakbar et al. (2017) evaluaron la resistencia de un suelo arcilloso estabilizado con ceniza de palma de aceite como material precursor y microfibras minerales de wollastonita como refuerzo discreto, activado con soluciones de hidróxido de sodio y potasio. Los resultados indicaron un aumento de la resistencia pico y un mejor comportamiento post-pico en ensayos triaxiales de forma generalizada, independientemente de las dosificaciones entre precursores y activadores empleadas. Miao et al. (2017) estabilizó un suelo expansivo con ceniza volante álcali-activada

con hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, reduciendo su plasticidad, el potencial expansivo y reportó resistencias de hasta 16.6 MPa a los 90 días de curado. Côrrea-Silva et al. (2020) evaluaron el rendimiento mecánico de un suelo blando estabilizado con un cemento a base de escoria granulada de alto horno activado con soluciones de NaOH. El comportamiento observado fue comparable al suelo cementado artificialmente usando cemento Portland ordinario. Miranda et al (2020) a partir de un cemento alcalino a base de ceniza volante activado con mezclas de NaOH:Na₂SiO₃ presenta los resultados de un tramo de subbase de pavimento de 80 m de longitud estabilizados con este cemento. Los resultados muestran que los materiales a base de cemento alcalino tienen rendimientos mecánicos similares a los de los aglutinantes tradicionales, siendo posible acoplar las metodologías de aplicación, equipos y procedimientos convencionales.

No obstante los avances en el tema, la gran variedad de materiales precursores y activadores que pueden ser usados como materiales fuente en la síntesis de estos cementos alcalinos, establecen una gran cantidad de factores, aún desconocidos, que pueden influenciar el procesos de estabilización de suelos; tales como, la influencia de los contenidos de materiales precursores, concentración de las soluciones alcalinas, la optimización de las mezclas entre precursores y activadores, la influencia de densidad y porosidad de las misturas compactadas, el contenido de humedad en el sistema, entre otros; los cuales deben ser estudiados. De igual manera, existen grandes vacíos en el conocimiento en cuanto a los productos de reacción formados, en términos de su composición mineralógica, química elemental, y de su microestructura; además, de su estabilidad en el tiempo.

3. PROGRAMA EXPERIMENTAL

3.1. CONSIDERACIONES INICIALES

Para dar respuesta a los objetivos de la investigación se plantea un programa experimental dividido en dos etapas. La primera etapa aborda la posibilidad de obtener un nuevo cemento alcalino a partir de la mezclas, en un sistema binario, de dos residuos. El primero correspondiente a los residuos de cerâmica vermelha (RCV) provenientes del sector de la construcción y demolición; y el segundo, la cal de carbureto (CC), considerado un sub-producto de la industria de producción de gas acetileno, activados con soluciones de hidróxido de sodio (A_c) a diferentes concentraciones alcalinas. A partir de esta primera etapa se pretende evaluar la influencia de la dosificación, del componente cementante o también denominado precursor sólido ($PR = RCV + CC$) y de la concentración de álcalis ($\%Na_2O$) a través de A_c , en la respuesta mecánica de este cemento alternativo, en términos de la resistencia a la compresión simple (q_u) y rigidez (módulo de elasticidad dinámico – E_0), para establecer las condiciones que tiendan a maximizar dicha respuesta mecánica. Adicionalmente, se propone un estudio mineralógico y microestructural de este cemento alcalino, focalizado en identificar y caracterizar los posibles productos de reacción formados y su interacción para la conformación de la estructura del material. Esta etapa inicial es abordada a través de las dos primeras fases de la investigación, las cuales se describirán en el ítem 3.3.

Una vez cuantificada la influencia de las diferentes variables en la producción de este nuevo cemento alcalino, en la segunda etapa de la investigación se propone estudiar algunos factores de interés para el mejoramiento de un suelo granular, tales como: la porosidad, evaluada a través del peso específico aparente seco (γ_d), contenido del componente cementante adicionado (PR), y la concentración de álcalis ($\%Na_2O$), adicionados a través de la solución activante (A_c), a partir de misturas compactadas en un sistema suelo/ligante álcali-activado, y establecer su influencia en el desempeño mecánico en términos de resistencia a la compresión simple (q_u), rigidez inicial (G_0) y durabilidad (pérdida de masa acumulada en ensayo de humedecimiento-secado (PMA)). El estudio de estos factores se plantea mediante un proyecto de experimentos compuesto de segundo orden (PCSO) teniendo en cuenta la respuesta mecánica (de maximización) preliminarmente evidenciada en el estudio del cemento alcalino (etapa 1) con los contenidos relativos de RCV y CC del material PR y la concentración alcalina de la A_c . Por último, se

verificará la posibilidad de correlacionar el parámetro porosidad/contenido volumétrico de agente cementante (η/B_{iv}) con la respuesta mecánica del suelo granular mejorado. Esta etapa de la investigación será abordada en las fases 3 y 4 del plan experimental.

3.2. VARIÁVEIS INVESTIGADAS

Las variables serán divididas en: dependientes e independientes. Las variables independientes serán clasificadas en factores controlables y constantes; los cuales corresponden a los factores del plan experimental que pueden causar algún efecto sobre las variables dependientes. Las variables dependientes son los factores de respuesta del experimento. A continuación son planteados cada uno de los factores de estudio para los sistemas a estudiar, correspondientes al cemento (pastas) álcali-activado y el sistema suelo/ligante álcali-activado.

3.2.1. Sistema de pastas álcali-ativadas

Las variables propuestas para el estudio del ligante álcali-activado se evaluarán de forma independiente en dos sistemas, en función de los contenidos de calcio del material PR, el cual depende de los contenidos relativos de CC adicionados (dosificación del material PR). El primero, correspondiente a un sistema de pastas álcali-activadas con altos contenidos de calcio; el segundo, un sistema de pastas álcali-activadas con bajos contenidos de calcio. Lo anterior, teniendo en cuenta los diferentes mecanismos de reacción, productos de reacción y requerimientos de activación alcalina para la producción de cementos alcalinos en función de los niveles o contenidos de calcio de los materiales precursores, previamente expuestos en el estado de arte. En el Capítulo 4 se definen los niveles adoptados para cada una de las variables independientes en el estudio de las pastas álcali-activadas.

Factores controlables:

- *Dosificación del material PR (Relación CC/PR):* relación en peso del contenido de CC y el contenido de material precursor sólido ($PR = RCV+CC$);
- *Concentración de álcalis ($\%Na_2O$):* porcentaje en peso, entre el contenido de álcalis (Na_2O) de la solución activadora y el contenido de material precursor (PR) sólido. La variación del $\%Na_2O$ es obtenida a partir de diferentes concentraciones de A_c , expresada en términos de concentración molal (moles NaOH / Lt H_2O);

- *Temperatura de curado ($^{\circ}\text{C}$):* temperatura sometida a los cuerpos de prueba, expresada en grados centígrados.

a) Factores constantes:

- *Tipo de Residuos:* residuos de cerámica vermelha proveniente de la industria de la construcción y demolición de la ciudad de Porto Alegre; y cal de carbureto, correspondiente a un sub-producto de la producción de gas de acetileno, proveniente de la empresa White Martins de la región;
- *Tipo de activador alcalino:* hidróxido de sódio (98% de pureza);
- *Relación agua/cementante (A/C):* relación en peso; donde A, es el contenido de agua total en el ligante; y C, corresponde a la fracción cementante del ligante, calculada como la suma del contenido de material PR sólido y el contenido de álcalis (Na_2O) en el activador (fracción anhidra del activador).
- *Tiempo de curado (t):* tiempo de permanencia de los cuerpos de prueba en condiciones de temperatura controlada después de su moldura, hasta el tiempo de ensayo, expresado en días.

b) Variables dependientes o de respuesta del experimento:

- *Resistencia a la compresión simple (q_u);*
- *Rigidez - Módulo de elasticidad dinámico (E_0).*

3.2.2. Sistema suelo/ligante álcali-activado

a) Factores controlables:

- *Porosidad del sistema suelo/ligante álcali-activado (η):* expresada a través del peso específico aparente seco (γ_d) de la muestra compactada.
- *Contenido de material PR (Relación PR/sólidos):* relación en peso, entre el contenido de material PR (RCV+CC) y el contenido de sólidos (sólidos = Suelo + PR = Suelo + RCV + CC).

- *Concentración de álcalis (%Na₂O)*: porcentaje en peso, entre el contenido de álcalis (Na₂O) de la solución activadora y el contenido de material precursor (PR) adicionado;

a) Factores constantes:

- *Tipo de suelo*: arena de Osorio;
- *Tipo de Resíduos*: residuos de cerámica vermelha proveniente de la industria de la construcción y demolición de la ciudad de Porto Alegre; y cal de carbureto, correspondiente a un sub-producto de la producción de gas de acetileno, proveniente de la empresa White Martins de la región;
- *Tipo de activador alcalino*: hidróxido de Sódio (98% de pureza);
- *Humidad de compactación (% ω)*: peso de agua dividida por el peso de los sólidos;
- *Dosificación del material PR (Relación CC/PR)*: relación en peso del contenido de CC y el contenido de material precursor sólido (PR = RCV+CC);
- *Temperatura de curado (°C)*: temperatura sometida a los cuerpos de prueba, expresada en grados centígrados;
- *Tiempo de curado (t)*: tiempo de permanencia de los cuerpos de prueba en condiciones de temperatura controlada después de su moldura hasta el tiempo de ensayo, expresado en días.

b) Variables dependientes o de respuesta del experimento:

- *Resistencia a la compresión simple (qu)*;
- *Rigidez inicial al cortante (G₀)*;
- *Perdida de masa despues de ciclos de humedecimiento y secado (PMA)*.

Em el Capítulo 5 se definen los diferentes niveles de los factores controlables y los valores adoptados para los factores constantes.

3.3. FASES DEL PROGRAMA EXPERIMENTAL

El programa experimental puede ser dividido en cuatro fases, los cuales son resumidos en la Tabela 3-1, así como los principales ensayos y análisis propuestos en cada una de las fases.

La primera fase corresponde a las etapas de recolección y preparación de los materiales de inicio, para posteriormente realizar ensayos que permitan su caracterización física, química y mineralógica.

La segunda fase corresponde a la producción de un cemento alcalino (pastas álcali-activadas) mediante la dosificación de diferentes teóricos de RCV, CC y concentraciones de álcalis de la solución activadora. Esta fase será evaluada en dos sistemas de pastas álcali-activadas, en función del contenido de CC dosificado (altos contenidos de calcio y bajos contenidos de calcio). Ensayos de caracterización mecánica, mineralógicos y micro-estructurales serán desarrollados para investigar los productos de reacción formados y cuantificar su potencial propiedad conglomerante. El tiempo y las condiciones de curado de estos sistemas de pastas álcali-activadas se mantendrán constantes. Por último, mediante un análisis de varianza se verificará la significancia de las diferentes variables para la síntesis del ligante y se identificarán condiciones de dosificación que tiendan a mejorar la respuesta mecánica. El objetivo principal de esta fase es identificar dosificaciones ideales entre los materiales precursores (RCV y CC) y la concentración alcalina, a partir de la respuesta mecánica de las pastas sintetizadas bajo condiciones de curado controladas.

En la tercera fase, se definirá un plan de ensayos con base en un proyecto de experimentos compuesto de segunda orden (PCSO), que permita evaluar los efectos de factores controlables de interés; tales como, peso específico aparente seco, contenido de material PR y concentración alcalina, sobre variables de respuesta (resistencia a la compresión simple, rigidez inicial y durabilidad) del suelo granular tratado mediante la técnica de activación alcalina. El PCSO se plantea previendo la no linealidad de la respuesta mecánica del sistema suelo/ligante álcali-activado en función de estas variables. Se realizará el moldeo, curado y se ejecutarán los ensayos de resistencia a la compresión simple, pulso ultrasónico y de durabilidad sobre cuerpos de prueba producidos con las misturas pre-establecidas en el proyecto experimental. Adicionalmente, se evaluará la posibilidad de modelar la respuesta mecánica del suelo mejorado a partir de un análisis de regresión múltiple, mediante un modelo matemático que

permita establecer una relación entre las variables dependientes e independientes del sistema suelo/ligante álcali-activado (superficie de respuesta).

En la cuarta fase, se verificará y validará la adecuación del parámetro porosidad/teórico volumétrico de agente cementante (η/B_{iv}) con la resistencia a la compresión simple, rigidez inicial y durabilidad, del suelo tratado mediante la técnica de activación alcalina.

Tabela 3-1. Programa Experimental

Fases	Material	Tipo de Ensayo/Procedimiento	
Primera fase Recolección, preparación y caracterización de materiales iniciales	Arena de Osorio, RCV y CC	Recolección y preparación de las muestras	
	Arena de Osorio	Caracterización	Gravedad específica (G_s)
			Análisis Granulométrico
			Límites de Atterberg
	RCV y CC	Ensayos	Granulometría Laser
			Gravedad específica (G_s)
			Área superficial específica (BET)
			Análisis químico elemental (FRX y absorción atómica)
			Mineralogía (DRX)
			Determinación fases reactivas (calcio libre y contenido aluminosilicato vítreo)
Termogravimetría (TGA+DTG)			
Segunda fase Estudio de cemento (pastas) álcali-activado	Misturas: · PR(RCV+CC) - A_c ; (Alto Calcio) · PR(RCV+CC) - A_c ; (Bajo Calcio)	Ensayos	Espectrometría Infrarroja (FTIR)
			Resistencia a la compresión simple
			Ensayo de pulso ultrasónico (PUNDIT)
			Mineralogía (DRX)
			Termogravimetría (TGA+DTG)
			Microscopía (SEM - BSEM/EDS)
			Termogravimetría (TGA+DTG)
Tercera fase Estudio suelo/ligante álcali-activado	Misturas: Suelo - PR(RCV+CC) - A_c	Abordaje y Ensayos	Espectrometría Infrarroja (FTIR)
			Ensayo de compactación proctor
			Planteamiento de Proyecto de Experimentos
			Resistencia a la compresión simple
			Ensayo de pulso ultrasónico (PUNDIT)
			Durabilidad (humedecimiento-secado)
Cuarta fase Verificación parámetro η/B_{iv}	Misturas: Suelo - PR(RCV+CC) - A_c	Abordaje	Mineralogía (DRX)
			Microscopía (SEM - BSEM/EDS)
			Análisis de superficie de respuesta y relación de resultados experimentales con parámetro η/B_{iv}

3.4. MÉTODOS

A continuación se exponen los diferentes procedimientos, técnicas instrumentales, equipos y normatividades empleadas en la presente Tesis Doctoral para la caracterización de los materiales iniciales y el estudio de las propiedades mecánicas, mineralógicas y microestructurales de las pastas activadas alcalinamente y del sistema suelo granular/ligante álcali-activado.

3.3.1. Caracterización química

3.3.1.1. Fluorescencia de rayos X (FRX)

La composición química elemental de los materiales de residuo (RCV y CC) se determinó mediante la técnica instrumental de espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX). Esta técnica se fundamenta en el hecho de que una muestra al ser irradiada por un haz de rayos X, este puede desplazar un electrón de las capas más internas del átomo; el electrón ausente desplazado es reemplazado por otro electrón que salta de una de las capas más externas liberando energía en forma de rayos X fluorescentes, los cuales son emitidos a longitudes de onda que son característicos de cada elemento. El análisis de la radiación de fluorescencia permite, por tanto, identificar el elemento que la origina. Mediante la medición de la intensidad de dicha radiación es posible establecer las proporciones de los elementos químicos presentes mediante una curva de calibración adecuada (análisis cuantitativo). Para llevar a cabo el estudio de los residuos se empleó un espectrómetro secuencial dispersivo en longitudes de onda de rayos X tipo Rigaku RIX 2000 con fonte de radiação de ródio. La muestras fueron evaluados en estado sólido (polvo) sobre un material pasante del tamiz #200 (76 μm). Antes de analizar los materiales mediante FRX, se cuantificó la pérdida de peso que experimentan al ser sometidos a una temperatura de 1000 °C durante una hora, para determinar el contenido de compuestos volátiles y de material orgánico.

3.3.1.2. Espectrometría de absorción atómica

La espectrometría de absorción atómica permite determinar cualitativa y cuantitativamente la presencia de metales en una muestra. Se fundamenta en el fenómeno de que los átomos libres en un estado estable pueden absorber la luz a una determinada longitud de onda, siendo esta

absorción específica para cada elemento. La técnica se basa en la absorción de energía radiante característica, en las regiones del ultravioleta y lo visible, por átomos neutros y no excitados en estado gaseoso (estado fundamental). Si un átomo que se encuentra en un estado fundamental absorbe una determinada energía, éste experimenta una transición hacia un estado particular de mayor energía. Como este estado es inestable, el átomo regresa a su configuración inicial, emitiendo una radiación de una determinada frecuencia característica de cada elemento. Mediante el ensayo de absorción atómica se determinó el contenido de aluminio (Al), silicio (Si) y hierro (Fe), totales y solubilizados, en el procedimiento de determinación del contenido de fase vítrea de los RCV para establecer el porcentaje de fase reactiva presente en los mismos. Se utilizó un espectrómetro de absorción atómica de llama AAnalyst 200/PerkinElmer. Los análisis se realizaron sobre muestras en estado líquido en disoluciones de ácido fluorhídrico (HF) menores al 1% v/v en la determinación de los elementos solubilizados (ensayo para determinar la fase reactiva de los RCV); y muestras líquidas de disoluciones de ácido clorhídrico 2.5 N para la cuantificación de Al, Si y Fe total en los RCV mediante el procedimiento de digestión química.

3.3.1.3. Óxido de calcio disponible en cal (CaO_d)

El óxido de calcio disponible o libre corresponde a la suma de óxido e hidróxido de calcio útil disponible para reaccionar. CaO_d fue determinado a partir del procedimiento expuesto en la norma ABNT NBR 6473/2003. Este procedimiento es considerado de tipo cuantitativo, realizado mediante titulación química con ácido clorhídrico en concentración 0.5 N. El porcentaje CaO_d fue determinado a partir del promedio de tres ensayos sobre muestras independientes de CC. La Figura 3-1 ilustra el proceso del ensayo.

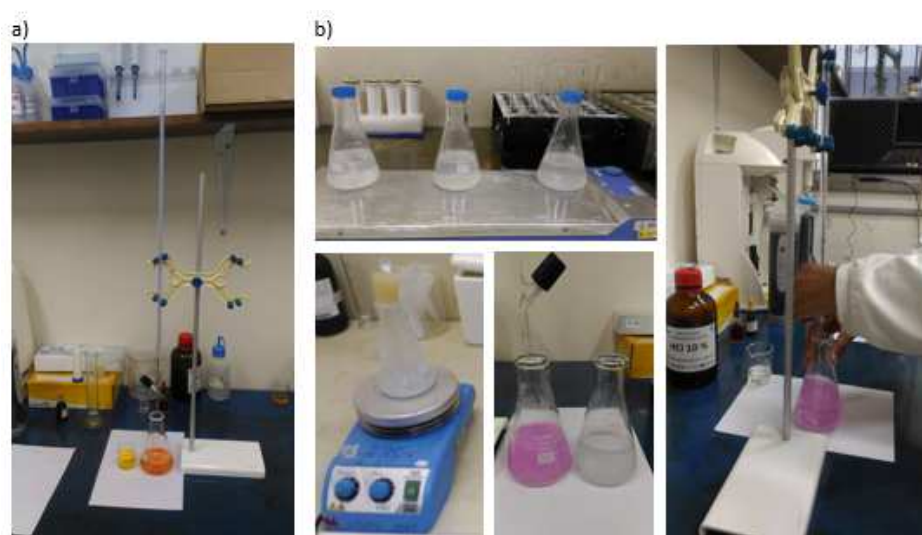


Figura 3-1. Determinación de CaO_d (ABNT NBR 6473/2003). a) Padronización de solución de ácido clorídrico ($\approx 0.5 \text{ N}$). b) Titulación química para determinar el CaO_d

3.3.2. Caracterización física

3.3.2.1. Granulometría de difracción laser

El tamaño de las partículas es uno de los principales factores que definen la reactividad de los materiales iniciales y juega un papel importante en la síntesis de los materiales álcali-activados. Un análisis de distribución de tamaños de partículas por difracción laser se fundamenta en el hecho de que cuando un haz de luz alcanza una partícula, este puede ser reflejado, absorbido, difractado o refractado de forma simultánea, generando un patrón de dispersión con valores de intensidad máximos y mínimos característicos para cada partícula individual presente en una muestra. A partir de la variación angular de la intensidad de la luz dispersada al pasar un rayo láser a través de una muestra de partículas dispersas, es posible determinar el tamaño de las partículas utilizando la teoría de dispersión de la luz de Lorenz-Mie o Fraunhofer. El tamaño de partícula se registra como un diámetro de esfera equivalente al volumen. Se utilizó un analizador de tamaño de partículas CILAS 1180 con un rango de medida entre 0.04 y 2500 μm . Las muestras de los materiales precursores (RCV y CC) fueron ensayadas en modo líquido, en una suspensión de alcohol isopropílico para evitar posibles reacciones y eliminar las fuerzas de Van der Waals y electroestáticas entre las partículas mediante el empleo de ultrasonidos.

3.3.2.2. Análise granulométrico del suelo

La distribución de tamaño de las partículas de suelo y los RCV se determinó de acuerdo a la norma ABNT NBR 7181/2018. Esta norma es específica para el análisis granulométrico de suelos, realizada por tamizado, o por una combinación de los métodos de sedimentación por hidrómetria y por tamizado, en función del tipo de suelo.

3.3.2.3. Área de superficie específica (BET)

El área de superficie específica es definida como la relación entre el área superficial y la masa de una partícula. Este parâmetro está correlacionado con la reactividad química de un material y con fenómenos como la adsorción y sinterización química que se pueden generar desde la superficie de la partícula. Se usó la técnica de adsorción de gases, a partir de la medición del gas adsorbido por las superficies internas y externas de un material poroso al variar su presión parcial. Se utilizó un equipo de isotermas de adsorción NOVA 1000e / Quantachrome, con un rango de área superficial de 0.01 m²/g – sin límite máximo. El adsorbato utilizado fue N₂.

3.3.2.3. Massa específica dos grãos (Gs)

La determinación de la masa específica de los granos de suelo y los RCV se realizó de acuerdo a la normativa ABNT NBR 6458/2016 mediante la metodología del anexo B para partículas que pasan el tamiz de abertura 4,8 mm (método del picnómetro). La masa específica de los materiales que podrían reaccionar químicamente con el agua, como la CC, fue determinada a partir de un procedimiento alternativo a la norma NM23/2000 (picnómetro Le Chatelier).

3.3.3. Caracterización mineralógica

3.3.3.1. Difracción de raios X (DRX)

Los análisis de DRX fueron realizados en un difractómetro de rayos X marca Siemens (BRUKER AXS), modelo D-5000 (θ - 2θ) equipado con tubo de ánodo fijo de Cu ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), operando a 40 kV e 25 mA en el haz primario y un monocromador curvo de grafito en el haz secundario. Las muestras en polvo pasante del tamiz #325 (45 μ m) fueron analizadas en el intervalo angular de 2.3 a 72° 2θ en un paso de 0.02°/1s usandose fendas de divergencia e anti-

espalhamento de 2 mm y 0.2 mm en el detector. Las fases cristalinas fueron identificadas a través del software Panalytical X-Pert High Score.

3.3.3.2. Microscopia Eletrónica de Barrido (MEB) e Análisis de Energía Dispersiva (EDS)

La técnica se fundamenta en la premisa de que cuando un haz de electrones interacciona con la superficie de una muestra son generados diversos tipos de electrones, como los electrones secundarios y retro-espalhados que pueden ser captados para crear una imagen de las características superficiales y de composición de esta (Goldstein *et al.*, 2007). Los datos se recogen mediante el escaneo de los electrones emitidos por la muestra, que luego proporciona una imagen que puede reflejar la topografía de la muestra (Secondary Electron Images - SEM) o su composición (Backscattered Electron Images -BSEM) (Fontes, 2016). La técnica puede complementarse con un dispositivo EDS (espectrometría de energía dispersiva). El EDS es un detector de rayos X característico, definido como líneas emisoras finas típicas de cada elemento de la tabla periódica. A partir de la identificación de estos picos y sus intensidades relativas es posible determinar los elementos presentes en la muestra.

Además de los análisis puntuales precisos, este método permite un mapeo compositivo de la muestra desde la herramienta "mapping". Así, puede crear un mapa del área deseada apuntando a la proporción relativa de los elementos que desea analizar. Así, los mapas con variación de intensidad de color representan la abundancia relativa de los elementos en el material analizado.

Se utilizó un microscopio JEOL JSM-6610LV acoplado a un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X tipo Bruker Nano X Flash Detector 5030. Las muestras previamente sometidas a un proceso de congelamiento de las reacciones a los 7 días de curado fueron pulidas por vía húmeda con etanol para evitar reacciones del material, hasta obtener una superficie suficientemente lisa que permitan la confiabilidad de los análisis composicionales. Por último las muestras fueron secadas a vacío y metalizadas con oro para su posterior análisis mediante microscopía. Análisis composicionales con EDS fueron realizados de forma puntual.

3.3.3.3. Análisis termogravimétrico (TGA) e derivada termogravimétrica (DTG)

El análisis termogravimétrico y térmico diferencial y fueron utilizados con el fin de conocer las transformaciones físico-químicas que sufren los materiales y las pastas activadas alcalinamente con la temperatura, así como las variaciones de peso experimentadas. El objetivo del ensayo es

a partir de la identificación de los picos de pérdida de masa poder asociarlo a un compuesto específico. El equipo utilizado fue un TGA-DCS-DTA Q600 de TA Instruments. El programa de evolución de la temperatura utilizado fue el siguiente: se incrementó la temperatura a 10°/min desde 25 hasta 100°C y se mantuvo a esta temperatura durante una hora, para asegurar la pérdida de agua libre. Posteriormente se utilizó una rampa hasta 1000°C a 5°C/min. Se utilizaron cápsulas de platino y flujo de nitrógeno (100 mL/min). Se pesaron aproximadamente 20 mg por cada muestra. La sensibilidad de la balanza es de 0.1 µg.

3.3.4. Determinación de las propiedades mecánicas

3.3.4.1. Resistencia a la compresión simple

Los procedimientos de los ensayos de resistencia a la compresión de las pastas álcali-activadas se realizó en base a la norma ABNT NBR 7215/2019 con algunas modificaciones, principalmente en cuanto a las dimensiones del cuerpo de prueba, teniendo en cuenta que el alcance de esta normatividad es para morteros de cemento portland y la inexistencia de normativas para el estudio de cementos alcalinos. Se optó por usar tamaño de muestras reducidas de acuerdo con el tipo de muestras utilizadas en el estado del arte, utilizando un cuerpo de prueba de 35 mm de diámetro y 75 mm de altura con relación altura/diámetro de 2 ± 0.06 . Se realizaron cuatro cuerpos de prueba por cada combinación o dosificación de pastas álcali-activadas.

La producción de las pastas se realizó mediante el mezclado en seco de los materiales precursores (RCV y CC) hasta obtener una mezcla uniforme (aproximadamente 3 min). La solución activadora (A_c) se añadió al proceso de mezcla hasta que se alcanzó la homogeneidad entre el PR y la A_c mediante un mezclado adicional de 5 minutos, hasta obtener una pasta de consistencia viscosa. El moldeo de los cuerpos de prueba se realizó en formas cilíndricas de policloreto de vinilo. El llenado de los moldes fue realizado en dos capas consecutivas, realizando un primer llenado hasta la mitad de la altura total del molde seguido de un vibrado manual por golpeteo (60 golpes durante 2 minutos), repitiéndose el mismo procedimiento para la segunda capa. Los tiempos de mezclado y de vibrado fueron definidos a partir de trabajos preliminares y fueron estandarizados para todos los cuerpos de prueba con el objetivo de controlar su uniformidad y el contenido de aire interno de las muestras. Terminado el proceso de moldeo, la forma cilíndrica fue envuelta en filme plástico y colocado dentro de bolsas

plásticas herméticas selladas para ser almacenados bajo condiciones de curado controladas. Los cuerpos de prueba fueron curados mediante su inmersión en tanques de agua con temperaturas controladas a 23 °C y 33 °C ($\pm 2^\circ\text{C}$), y humedad relativa constante. Al tercer día de curado fueron retirados, desmoldados, envueltos nuevamente en papel filme y almacenados sin modificar las condiciones de curado anteriores, hasta la ejecución de los ensayos. Los criterios de reproducibilidad y repetitividad para el ensayo de resistencia a la compresión de las pastas es expresada como coeficiente de variación en porcentaje (%CV) de mínimo tres de los cuatro cuerpos de prueba ensayados de acuerdo con la norma NBR 7215/2019.

Los ensayos de resistencia a la compresión de los cuerpos de prueba del suelo mejorado se realizarán siguiendo la norma ASTM D 5102/96 (ASTM, 2004) sobre muestras con un diámetro de 5 cm y altura de 10 cm. Esta norma internacional es indicada para la determinación de resistencia a la compresión simple de muestras compactadas y estabilizadas con cal. Los cuerpos de prueba serán compactados de forma estática en moldes metálicos en tres capas de igual altura, hasta alcanzar la altura total del molde a pesos específicos aparentes secos predeterminados. Al finalizar el proceso de moldeo, cada cuerpo de prueba es colocado en bolsas plásticas herméticas selladas para ser curados a ambientes controlados, mediante una cura inmersa en tanques de agua a temperatura controlada de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ y humedades relativas constantes. Las muestras después de ser curadas, serán sumergidas en un recipiente con agua durante un período de 24 horas, con el objetivo de acercarse a la condición de saturación y evitar la incidencia de la succión en el comportamiento mecánico del suelo mejorado. Inmediatamente antes de la prueba de compresión, las muestras se retirarán del tanque y se secarán superficialmente con la ayuda de un tejido absorbente. Como criterio de aceptación para el ensayo, se estipula que las resistencias individuales de tres cuerpos de prueba no deberán exceder más del 10% de la resistencia media del conjunto.

Los ensayos de compresión, tanto en pastas como en las probetas de suelo mejorado se realizarán en una prensa automática con desplazamiento controlado y capacidad máxima de 50 kN, acoplada con celdas de carga de 10 y 50 kN y resolución de 0.005 y 0.023 kN respectivamente. La velocidad de deformación adoptada en los ensayos fue de 1.14 mm/minuto.

3.3.4.2. Ensayo de pulso ultrasónico

Los ensayos fueron realizados mediante un equipo portátil de indicación digital para pruebas de velocidad de pulsos ultrasónicos no destructivos (Pundit), a partir de la medición de los

tiempos de propagación de ondas de compresión (t_p) y de corte (t_s) a través de los cuerpos de prueba. Las ondas de compresión son inducidas por la vibración de transductores a una frecuencia de 54 kHz y una señal de transmisión de 250 V. Las ondas de corte fueron inducidas por la vibración de transductores a frecuencias de 250 kHz y una señal de transmisión de 500 V. Las mediciones se realizaron a lo largo del eje longitudinal de los especímenes, con el espécimen alineado verticalmente y los transductores instalados en caras opuestas. Las velocidades de onda de compresión (V_p) y de corte (V_s) se determinan a partir de la relación entre la altura media del cuerpo de prueba y el tiempo de arribo de las respectivas ondas, tomado como el tiempo de pulso promedio de mínimo tres mediciones. Tanto en los cuerpos de prueba de las pastas álcali-activadas como del suelo/ligante álcali-activado fueron realizados ensayos de pulso ultrasónico. A partir de la teoría de elasticidad (en medios infinitos, continuos e isotrópicos) es posible relacionar las velocidades de onda de compresión (V_p) y de corte (V_s) a parámetros físicos como el módulo de corte (G_0) (Eq.(3-1)), la relación de poisson (ν) (Eq. (3-2), y módulo de elasticidad dinámico (E_0) (Eq. (3-3), donde ρ corresponde a la densidad de las pastas. El equipo utilizado fue un Pundit Lab+ da Proceq con transductores de onda transversal de 250 kHz y exponenciales de 54 kHz. Los analisis se realizaron mediante el software Pundit link.

$$G_0 = \rho V_s^2 \quad (3-1)$$

$$\nu = \frac{\left(\frac{V_p}{V_s}\right)^2 - 2}{2 \left[\left(\frac{V_p}{V_s}\right)^2 - 1\right]} \quad (3-2)$$

$$E_0 = 2G_0 (1 + \nu) \quad (3-3)$$

3.3.4.3. Ensaio de durabilidad por humedecimiento – secado

Los ensayos de durabilidad por humedecimiento y secado son realizados siguiendo los procedimientos establecidos por la norma ASTM D 559 (ASTM, 2015) sobre cuerpos de prueba del suelo mejorado. El ensayo se fundamenta en la pérdida de masa que experimenta una muestra compactada al ser sometida a condiciones extremas ambientales mediante diversos

ciclos que incluyen su inmersión en agua, secado a alta temperatura y cepillado. Cada ciclo tiene una duración de 48 horas, correspondientes a 5 horas de inmersión en agua, 42 horas de secado a una temperatura de $71 \pm 3^\circ\text{C}$ y por último, se realiza un proceso de desgaste mediante el cepillado de la superficie de la muestra con un cepillo metálico estandarizado (a una fuerza de 13 KN). Cada ciclo anterior es repetido doce veces, registrándose la pérdida de masa por cada ciclo, y al final es reportada la pérdida de masa total corregida con la humedad retenida en el cuerpo de prueba.

3.3.5. Determinación del contenido de fase vítrea de los RCV

La determinación del contenido de fase vítrea de los RCV fue realizada siguiendo el procedimiento descrito por Arjuman et al., (Arjuman et al., 1997) para cenizas volantes con bajos contenidos de calcio y extendido por Ruiz-Santaquiteria et al., (Ruiz-Santaquiteria et al., 2011, 2013) para el estudio de materiales aluminosilicatos y arcillas deshidroxiladas. El procedimiento consistió en someter 1.0 g de RCV con tamaños de partículas menores a $45 \mu\text{m}$ a un ataque ácido con una solución de 100 ml de ácido fluorhídrico al 1% en volumen, manteniéndose la mezcla en agitación constante durante 5 horas a temperatura ambiente. Posteriormente la mezcla es filtrada al vacío, usando un papel filtro de acetato de celulosa (% ceniza menor al 0,01%) con tamaño de poros de $2 \mu\text{m}$. Este procedimiento es realizado para separar la mezcla en dos fases, el residuo sólido insoluble retenido en el papel filtro y una solución de lixiviados pasantes del papel filtro que contiene los elementos disueltos correspondientes a la fase reactiva o vítrea de los RCV. El papel filtro junto al residuo insoluble es lavado con agua destilada hasta pH neutro y posteriormente calcinado a 1000°C durante una hora. El residuo sólido insoluble a la solución de ácido fluorhídrico después de calcinación corresponde a las fases cristalinas de los RCV. El porcentaje de fase vítrea de los RCV es cuantificada con la ecuación (3-4). El porcentaje de sílice, alúmina y óxido de hierro liberado durante el ataque químico selectivo se determinó en los lixiviados a través del promedio de tres ensayos de espectrometría de absorción atómica sobre una misma muestra, lo cual nos permite cuantificar el porcentaje de sílice y alúmina reactiva presente en los RCV. En la Figura 3-2 se esquematiza el procedimiento de ensayo.

$$\text{Teor Fase vítrea (\%)} = \frac{(\text{Massa inicial ensaio} - \text{Massa insolúvel calcinada})}{\text{Massa inicial}} \times 100 \quad (3-4)$$

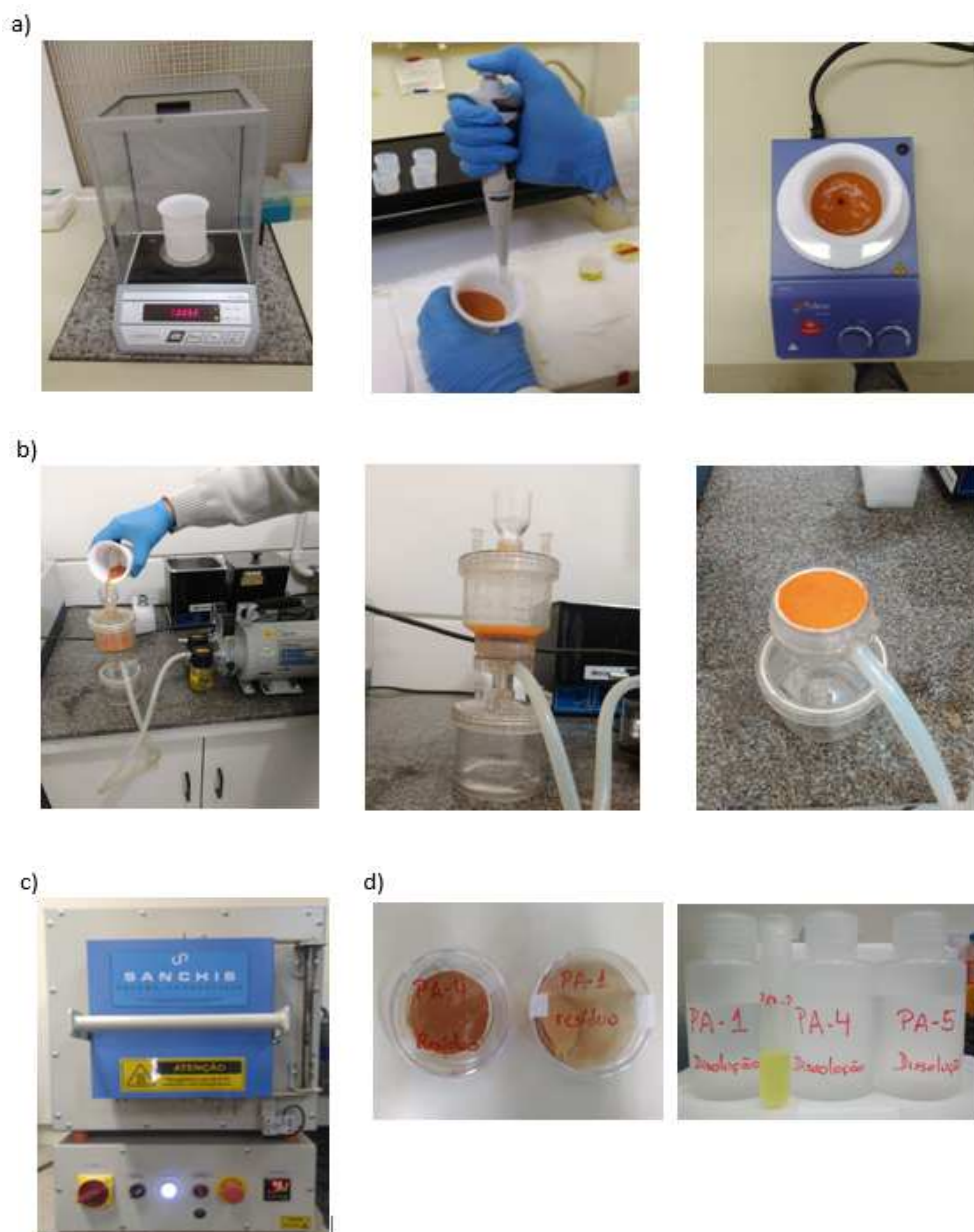


Figura 3-2. Contenido de fase vítrea do RCV. a) Preparación e agitación (5 horas). b) Separación de fases. c) Calcinación (1000°C/ 1 hora). d) Fase cristalina e vítrea dissolvida de los RCV.

3.3.6. Digestión química de los RCV (Abertura de la muestras)

El procedimiento de digestión química o también conocido como de abertura de muestras permite la disolución total de los RCV a través de un tratamiento secuencial con diferentes soluciones concentradas de ácido nítrico, fluorhídrico y clorhídrico a temperaturas entre los 150

y 200 °C. Este tipo de procedimiento es usualmente realizado con el objetivo de cuantificar o separar elementos de interés presentes en un determinado material. Este ensayo fue realizado dentro de la investigación para cuantificar la cantidad total de Al, Si y Fe (análisis elemental) a través de un proceso alternativo que corrobore los resultados arrojados por el ensayo de FRX en la determinación del contenido de aluminosilicatos totales presentes en los RCV y que permita la realización de los análisis posteriores en función de sus fases vítreas para la definición de los sistema álcali-activados. En la Figura 3-3 se ilustra las principales etapas en el proceso de disolución de los RCV.

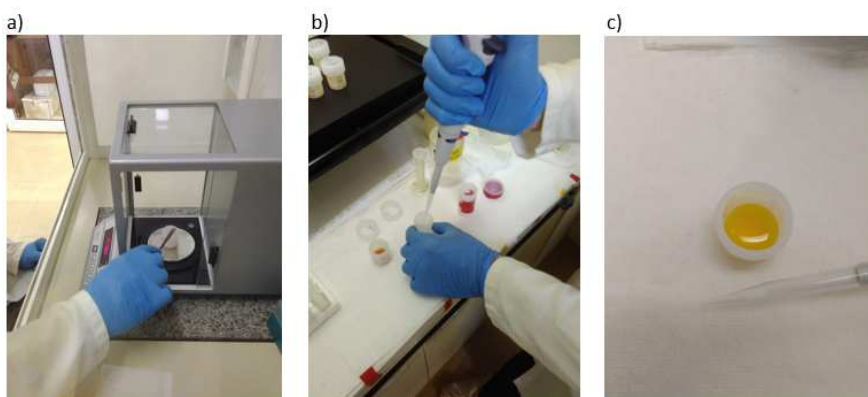


Figura 3-3. Digestión química de los RCV. a) Preparación. b) Ataques con ácidos. c) RCV disuelto.

El ensayo consistió en adicionar a una muestra de aproximadamente 0.1 g de RCV una combinación de 2.0 ml de ácido nítrico (HNO_3 - 68% de concentración) y 5.0 ml de ácido fluorhídrico (HF - 50% de concentración) en un recipiente de teflón y someterlo a un proceso de secado total de aproximadamente 1 día a temperaturas entre los 150 – 200 °C. Posteriormente, se adiciona 5.0 ml de ácido clorhídrico concentrado (HCl - 37% de concentración) durante aproximadamente 1 día hasta secado total a la misma temperatura. Por último, se disuelve el material resultante en 1.0 ml de una solución de HCl de concentración 2.5 N, se pasa a un tubo de ensayo y se adiciona más solución de HCl 2.5 N hasta completar un volumen total de 3.0 ml (3.0 ml de disolución de RCV en HCl 2.5 N). A través de la técnica de espectrometría de absorción atómica posteriormente es posible cuantificar el contenido de los diferentes elementos de interés presentes en los RCV.

3.3.7. Congelamiento o paralización de las reacciones

El procedimiento de congelamiento (paralización) de las reacciones fue realizado tanto en muestras sólidas molidas como en fragmentos, dependiendo de la técnica instrumental a realizar.

El proceso de congelamiento en muestras molidas, con tamaño de partículas menores a 45 μm (previamente tamizados por malla No. 325), consiste en mezclar la muestra con acetona de pureza analítica durante 45 segundos y filtrar al vacío. Seguidamente, sobre el sólido se añade etanol y se agita durante 15 segundos para eliminar los restos de acetona, nuevamente es sometido a un proceso de filtrado, secado en estufa a 40 °C durante 24 horas, para posteriormente ser almacenadas herméticamente en pequeñas bolsas plásticas para el control de posibles variaciones de humedad en el tiempo (Torres-Carrasco, 2015). A partir de este proceso es obtenido finalmente un residuo sólido con las reacciones de hidratación alcalina paralizadas, a partir de las cuales es posible estudiar sus características mineralógicas y microestructurales a las edades requeridas y estudiar la evolución de las reacciones en el tiempo.

El procedimiento para los fragmentos sólidos presenta algunas variaciones. Pequeños fragmentos de muestra, a las edades requeridas para estudio, son sumergidos en acetona de pureza analítica durante un periodo de 48 horas. La muestra posteriormente es retirada y secada completamente en estufa a una temperatura de 40 °C durante 24 horas. Finalmente las muestras son almacenadas herméticamente para evitar su contacto con el aire y humedad hasta la ejecución de los ensayos.

3.4. MATERIALES

En desarrollo de la primera fase del programa experimental, en este ítem serán abordados los métodos de obtención, recolección y preparación de los diferentes materiales utilizados, también denominados como materiales iniciales o de partida, para el desarrollo de la presente investigación. Adicionalmente, se presentarán los resultados de los ensayos de caracterización física, química y mineralógica de estos materiales iniciales mediante los diferentes métodos pre-establecidos.

3.4.1. Suelo Granular (Arena de Osorio)

El suelo utilizado em este estudo fue una arena proveniente del município de Osorio/RS localizada en la región sur de Brasil. Esta arena cuarzosa se caracteriza por tener una granulometria fina y uniforme, ausente de impurezas o materia orgánica (Dalla-Rosa, 2009), característica de los depósitos eólicos y de barreras de la planicie costera de la región de Rio Grande do Sul. En la Figura 3-4 se presenta la curva granulométrica y en la Tabela 3-2 sus propiedades físicas.

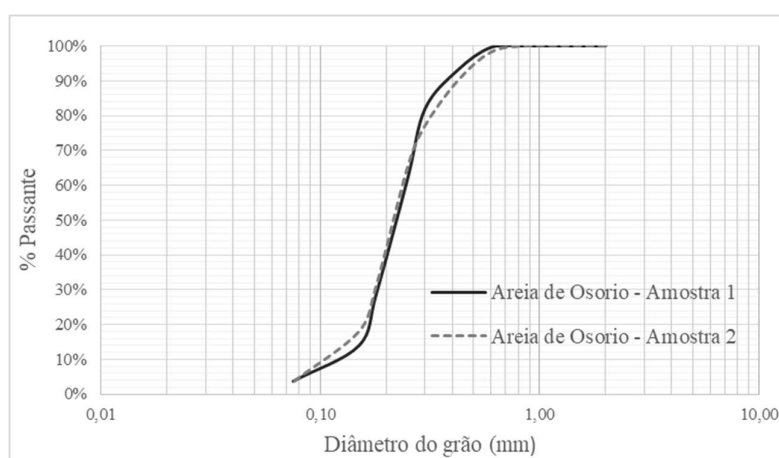


Figura 3-4. Curva granulométrica de la arena de Osorio.

Tabela 3-2. Propriedades físicas de la arena de Osorio

Propiedades	Valores	Norma de Ensaio
Límite de Líquidos	-	NBR 6459/2016
Límite de Plasticidad	-	NBR 7180/2016
Índice de Plasticidad	Não-plástico	NBR 7180/2016
Masa específica de los granos	2.61	NBR 6508/2016
% Arena Gruesa ($0.6 < \varnothing < 2.00$ mm)	0.0%	NBR 7181/2016
% Arena Media ($0.2 < \varnothing < 0.6$ mm)	49.0%	
% Arena Fina ($0.06 < \varnothing < 0.2$ mm)	48.0%	
% Silte ($0.002 < \varnothing < 0.06$ mm)	3%	
% de Arcilla ($\varnothing < 0.002$ mm)	0.0%	
Diámetro D_{10} (mm)	0.12	NBR 6502/95
Diámetro D_{30} (mm)	0.17	
Diámetro D_{60} (mm)	0.22	
Coefficiente de Uniformidad (C_u)	2.3	
Coefficiente de Curvatura (C_c)	0.85	
Classificación USCS	SP	ASTM (2017d) D2487

3.4.2. Residuos de cerámica vermelha (RCV)

3.4.2.1. Recolección y preparación de las muestras

Las RCV fueron seleccionados de un montón de escombros de una fábrica de producción de "polvo de ladrillo" para la construcción de campos de tenis de superficie de arcilla, donde su materia prima es proveniente del reciclaje de piezas cerámicas refractarias de arcilla roja (residuos principalmente de la industria de la construcción y demolición) de la ciudad de Porto Alegre en el sur de Brasil. La RCV fueron sometidos a dos procesos de molienda para aumentar su área de superficie específica, el primero utilizando un molino de martillos para reducir el tamaño de las piezas cerámicas recicladas y, finalmente, una pulverización en seco en un molino de bolas por un tiempo de 3 horas. Posteriormente, fue tamizado a través del tamiz No.200 ($75 \mu\text{m}$), para homogeneizar y controlar el tamaño máximo de este residuo. En la Figura 3-5 se puede observar el proceso de molienda de los RCV. Las muestras fueron almacenadas y transportadas en barriles de plástico protegidas dentro de bolsas plásticas herméticas debidamente selladas para evitar cualquier tipo de contaminación. Para la realización de los ensayos de caracterización y el moldeo de los cuerpos de prueba, previamente los RCV fueron secados en estufa a una temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas para retirar excesos de humedades que insidieran en la dosificación de los sistemas álcali-activados.



Figura 3-5. Tratamiento de los RCV. a) Molino de martillo. b) Molino de bolas.

3.4.2.2. Ensayos de Caracterización

Para la caracterización de los RCV fueron realizados ensayos de granulometría, masa específica real de los granos, área de superficie específica, análisis químico elemental, mineralógico y termogravimétrico. Estos ensayos fueron realizados en el laboratorio LEGG, LACER, IGEO y LAMAT de la UFRGS.

En la Figura 3-6-a, se representa el volumen acumulado del material en función del diámetro de las partículas. El tamaño de las partículas de los RCV se encuentran en un rango entre 0.4 y 90 μm . El 83.8% de las partículas tienen un diámetro menor o igual a 45 μm , este valor puede considerarse significativo desde el punto de vista de la reactividad del material (Baronio and Bindat, 1997). En la Figura 3-6-b, se presenta la distribución granulométrica de los RCV en función del tamaño de partícula. Los RCV muestran una distribución de tamaños de tipo normal asimétrico, siendo las partículas de tamaño de 45 μm las de mayor frecuencia.

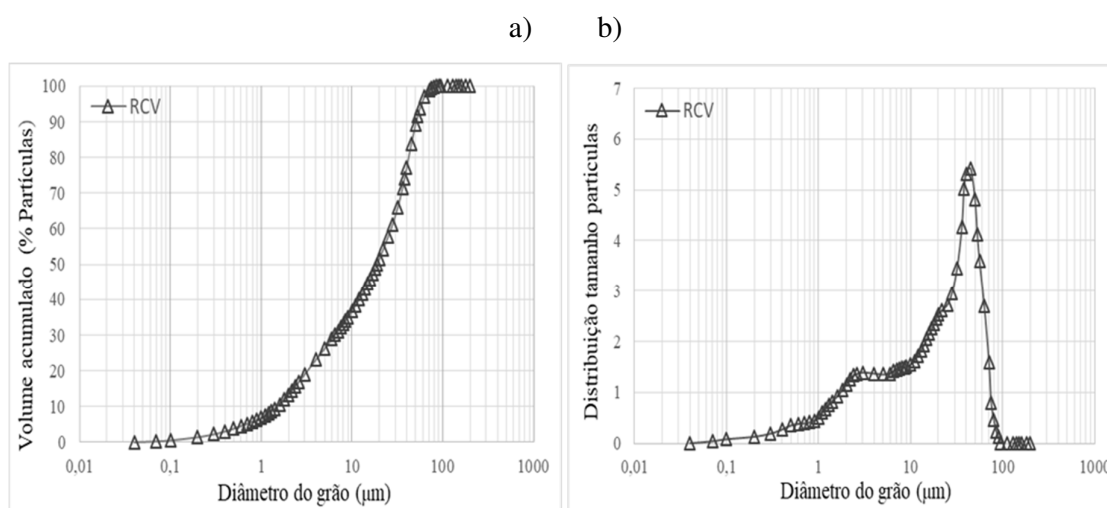


Figura 3-6. Distribución granulométrica (difracción laser) de RCV. a) Volumen acumulado. b) Distribución del tamaño de las partículas.

La masa específica de los granos de RCV fue de 2.57 determinada a partir del promedio de tres ensayos realizados siguiendo la Norma ABNT NBR 6458/2016. El área de superficie específica fue determinada a través de la metodología BET siguiendo la técnica de adsorción de nitrógeno, arrojando un valor de 19.33 m^2/g . Esta es una propiedad muy importante en la caracterización de los residuos principalmente en la reactividad química del material, indicando el área de

contacto superficial de los RCV. En la Tabela 3-3 se resumen las propiedades físicas de los RCV.

Tabela 3-3. Propiedades físicas de los RCV

Granulometria	Diámetro a 10%	1.5 μm	Granulometria Laser
	Diámetro a 50%	18.90 μm	
	Diámetro a 90%	51.09 μm	
	Diámetro medio	23.15 μm	
Masa específica de los granos		2.57	NBR 6508/2016
Área de Superficie específica		19.33 m^2/g	BET

La composición química elemental de los RCV a partir del ensayo de fluorescencia de rayos X (FRX) es presentada en la Tabela 3-4 en términos de sus óxidos, donde los elementos predominantes corresponden al Si, Al y Fe en su respectivo orden. El material tiene una relación molar nominal (en término totales) [$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$]_N igual a 7.91. Este valor es muy similar a lo reportado por Reig et al., (2013), Sun et al., (2013) y Robayo et al., (2016), en sus estudios de activación alcalina de residuos cerámicos. La presencia de CaO es prácticamente nula.

Tabela 3-4. Composición química elemental de los RCV (% en peso) determinado por fluorescencia de rayos-X

Elemento	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	CaO	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	LOI ^a	Total
RCV	73.91	15.85	5.15	1.03	2.02	0.024	0.42	1.27	0.046	0.081	0.64	100.02

Relación nominal [Si/Al]_N = 3.96^b

Relación nominal [$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$]_N = 7.91^c

^a LOI: Loss on ignition (Perdida al fuego - 1000 °C)

^b Relación atómica

^c Relación molar óxidos

La Tabela 3-5 presenta los contenidos totales elementales de Si, Al y Fe en unidades de concentración (ppm) y en porcentaje (% en peso) presentes en los RCV. Estos fueron cuantificados mediante ensayos de espectrometría de absorción atómica sobre una muestra previamente solubilizada de RCV a través del proceso de digestión química (ítem 3.3.6). La cuantificación presentada para cada elemento corresponde al promedio de tres ensayos de absorción atómica (validación mediante réplicas de ensayo), con valores de desviación estándar relativa menores al 5%, lo cual es considerado como un valor aceptable en este tipo de técnicas

instrumentales para la validación de los resultados. Los resultados del ensayo de absorción atómica son expresados en partes por millón (ppm – mg/L), correspondiente a unidades de concentración. A partir del conocimiento de la masa inicial de ensayo (0.1012 g de RCV) y el volumen de la disolución (3.0 mL de HCl a una concentración de 2.5 N) es posible expresar los contenidos en términos de porcentaje en peso (% g/g) de los elementos.

Tabela 3-5. Cuantificación total de Si, Al e Fe (ppm e % g/g) por medio de espectrometría de absorción atómica de los RCV sometidos al proceso de digestión química.

Elemento	Al			Si			Fe		
	ppm ^a (mg/L)	% DSR ^b	% g/g	ppm ^a (mg/L)	% DSR ^b	% g/g	ppm ^a (mg/L)	% DSR ^b	% g/g
RCV	10.04	2.95	9.92	32.44	1.84	32.05	3.24	0.64	3.20

^a Solución de 3 ml de HCl 2.5 N

^b % DSR: % Desviación estandar relativa (Criterio de aceptación de ensayo: % DSR ≤ 5%)

En la Tabela 3-6 se presenta los porcentajes en peso (% g/g) en término de sus óxidos SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃ presentes en los RCV disueltos por el proceso de digestión química, junto con los resultados del ensayo de FRX a manera comparativa. Se puede observar resultados muy semejantes entre las dos técnicas, cuyas variaciones pueden radicar en las diferencias propias de los fundamentos de cada una de las técnicas.

Tabela 3-6. SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃ (% en peso) presente en RCV por medio de espectrometría de absorción atómica e Fluorescencia de rayos-X.

Compuesto	Absorción atómica (digestion química) ^a % g/g (% en peso total)			Fluorescencia de rayos-X %g/g (% en peso total)		
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
RCV	18.75	69.59	4.47	15.85	73.91	5.15
	Relación nominal [Si/Al] _N = 3.15 ^b			Relación nominal [Si/Al] _N = 3.96 ^b		
	Relación nominal [SiO ₂ /Al ₂ O ₃] _N = 6.30 ^c			Relación nominal [SiO ₂ /Al ₂ O ₃] _N = 7.91 ^c		

^a Relación de los pesos atómicos de los elementos dentro del compuesto

^b Relación atómica

^c Relación molar óxidos

Para fines de caracterización, criterios de síntesis y cálculos de los sistemas álcali-activados, la relación nominal atómica y molar entre silicatos y aluminatos de los RCV se asume como el valor promedio de los resultados arrojados por las dos técnicas instrumentales realizadas. Por

lo tanto, $[\text{Si}/\text{Al}]_N = 3.56$ y $[\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3]_N = 7.11$, respectivamente. Estas relaciones son establecidas en términos de los contenidos totales de los elementos presentes en los RCV.

La Figura 3-7 muestra el difractograma de los RCV obtenido a través del ensayo de DRX, evidenciando la naturaleza semi-cristalina del material. Se observa una pequeña fase vítrea, mediante la presencia de una aureola (característica de una fase amorfa) entre 2θ de 15 – 35°. Dicha aureola amorfa coincide con la región en la que aparecen las líneas de difracción de mayor intensidad del mineral de cuarzo (SiO_2) (Ref. Padrão: 01-085-0987), correspondiente a la principal fase cristalina de los RCV. Adicionalmente, se identificaron los siguientes componentes cristalinos menores: Hematita (Fe_2O_3) (Ref. Padrão: 01-085-0987), Moscovita ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) (Ref. Padrão: 00-002-1019) y Plagioclasas, que comprende las series de Albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) (Ref. Padrão: 01-076-0898) y Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) (Ref. Padrão: 01-086-1706).

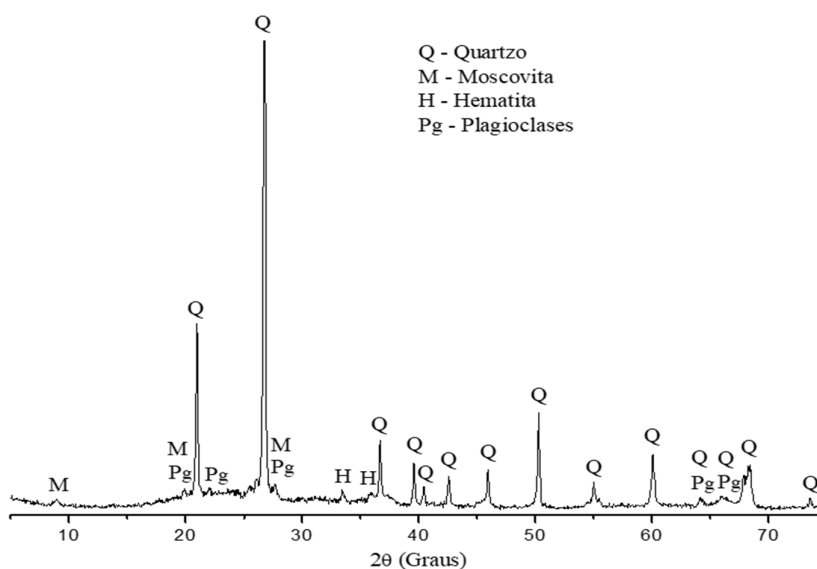


Figura 3-7. Difractograma de rayos-X de los RCV.

3.4.2.3. Contenido de fase vítrea de los RCV

El contenido de fase vítrea o reactiva de los RCV se determinó siguiendo el procedimiento descrito en el ítem 3.3.5. (Arjuman et al., 1997; Ruiz-Santaquiteria et al., 2013b), mediante un ataque con HF al 1% en volumen. Se realizaron tres réplicas del ensayo sobre tres muestras representativas de aproximadamente 1.0 gr de RCV. El contenido reactivo o vítreo total de los RCV es determinado a partir de los residuos insolubles al ataque ácido después del proceso de

calcinación. Los contenidos de Al, Si y Fe reactivos fueron determinados mediante ensayos de espectrometría de absorción atómica (con triplicado) sobre los lixiviados. En la Tabela 3-7 se presentan los contenidos reactivos de los RCV en término de óxidos en cada ensayo.

Tabela 3-7. Fases reactivas (vítreas) contenidas em los RCV (% en peso).

Ensayo	Teórico de fase vítrea o reactiva (%) ^a	% en peso				Relación fase reactiva	
		[SiO ₂] _R ^b (%Reativo)	[Al ₂ O ₃] _R ^b (%Reativo)	[Fe ₂ O ₃] _R ^b (%Reativo)	[SiO ₂ + Al ₂ O ₃] _R (%Reativo)	[Si/Al] _R (Atômica)	[SiO ₂ /Al ₂ O ₃] _R (Molar)
PA-1	27.47	17.85	8.76	0.49	26.71	1.73	3.46
PA-4	27.66	19.59	8.99	0.45	28.58	1.85	3.70
PA-5	26.51	18.76	8.18	0.44	26.94	1.95	3.89
Valor médio	27.21	18.73	8.64	0.46	27.41	1.84	3.68

^a A partir de resíduos insolúbles pós-calcinación durante 1 hora a 1000 °C (Equación 3-1).

^b A partir de ensayos de absorción atómica sobre lixiviados (% DSR ≤ 5% de triplicados).

Ruiz-Santaquiteria et al. (2011, 2013a) establece que no todo el contenido aluminosilicato de un material es reactivo y que la relación reactiva $[SiO_2/Al_2O_3]_R$ de los materiales iniciales (precursores) es uno de los factores preponderantes en la respuesta mecánica de los ligantes álcali-activados. Concluyendo que una reactividad mínima de los materiales precursores es requerida (fase reactiva $\geq 50\%$) para asegurar resultados satisfactorios en su proceso de activación alcalina (Fernández-Jiménez and Palomo, 2003); sin embargo, establecen que el desarrollo mecánico de los cementos alcalinos es principalmente afectado por la composición (relación reactiva SiO_2/Al_2O_3) que por la cantidad de fase reactiva del precursor. Es decir, un alto contenido de fase potencialmente reactiva no compensa una relación SiO_2/Al_2O_3 baja inapropiada, aunque generalmente se espera que una mayor reactividad del material de partida genere un mayor porcentaje de productos de reacción. En el estudio realizado por Ruiz-Santaquiteria et al. (2013b) en la producción de ligantes álcali-activados a partir de arcillas deshidroxiladas (tratadas térmicamente), resultados de resistencia óptimos fueron obtenidos con relaciones aproximadamente de $[SiO_2/Al_2O_3]_R$ entre 1.9 y 2.06 y contenido de fase reactiva superiores al 50%. Otros autores, establecen que los mejores ligantes (que presentan mayores resistencias mecánicas), se obtienen con materiales cuyas relaciones reactivas iniciales (SiO_2/Al_2O_3) oscilan entre 2 y 4 (Duxson et al., 2005a; Fletcher et al., 2005; Kovalchuk et al.,

2008; Criado et al., 2010; Pimraksa et al., 2011; Chindaprasirt et al., 2012; Garcia-Lodeiro et al., 2014).

Los RCV estudiados tienen en promedio un 27.21% de fase reactiva con una relación $[\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3]_R$ de 3.68. Las consideraciones de un contenido mínimo de fase vítrea superior al 50% para un material precursor aluminosilicato, es realizada teniendo en cuenta el área de desenvolvimiento de los estudios, caracterizado por los altos requerimientos de respuesta mecánica en la producción de morteros y concretos alternativos, los cuales no pueden ser comparables con las requeridas para aplicaciones geotécnicas. En la producción de materiales con propiedades cementantes para posibles aplicaciones geotécnicas, los requerimientos de la respuesta mecánica para el mejoramiento de suelos es mucho menor, permitiendo explorar la re-utilización de una mayor gama de residuos (aluminio-silicatos) con menores contenidos potenciales de fases reactivas.

3.4.3. Cal de carbureto (CC)

3.4.3.1. Recolección y preparación de las muestras

La cal de carbureto es un residuo de la industria de producción de gas acetileno, proveniente de la empresa White Martins Gases Industriais S.A., localizada en la región metropolitana de Porto Alegre – RS. La CC es sometida inicialmente a un proceso de secado en estufa a 60 °C durante un período de 48 horas, con el objetivo de retirar su contenido de agua libre. Posterior a su secado, el material es destorreado manualmente en un mortero de porcelana hasta obtener un polvo fino para luego ser tamizado a través de la malla No.200 (75 μm) para el control del tamaño máximo de las partículas. El material en polvo se almacena en un recipiente hermético para evitar su reacción con el dióxido de carbono (CO_2).

3.4.2.2. Ensaio de Caracterização

La distribución granulométrica de la CC es presentada en la Figura 3-8 (granulometría láser). La CC se caracteriza por tener partículas con tamaños entre 0,6 y 85 μm . El 87% de las partículas tienen un diámetro menor a 45 μm , la mayor parte de los granos tienden a tener diámetros cercanos a las 40 μm (partículas de mayor frecuencia) y el diámetro medio de sus partículas es de 27.9 μm .

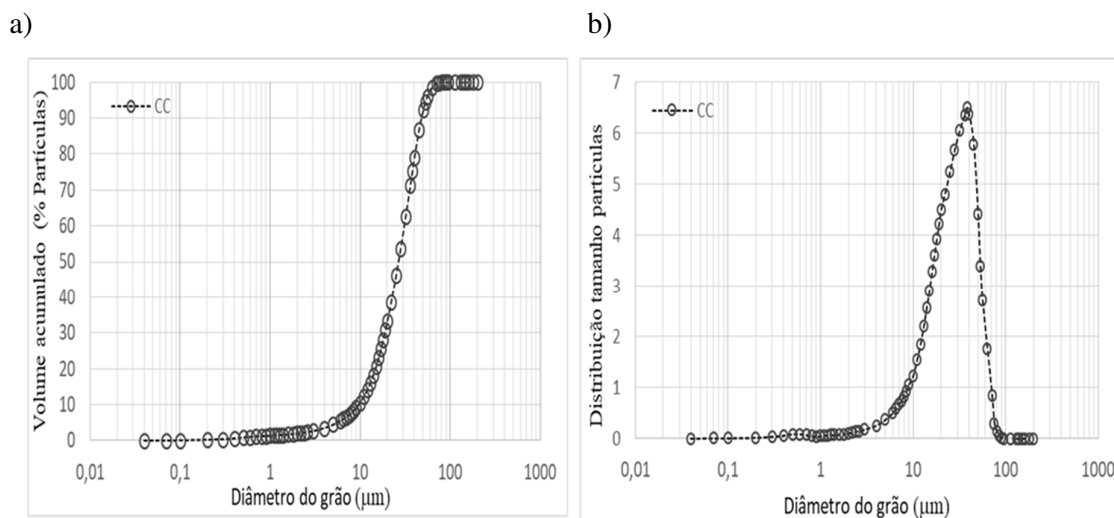


Figura 3-8. Distribución granulométrica (difracción laser) de la CC. a) Volumen acumulado. b) Distribución del tamaño de las partículas.

La Tabela 3-8 resume las principales propiedades físicas de la CC. La determinación de la massa específica de los granos da CC fue realizada utilizando um frasco de Le Chatelier, siguiendo el procedimiento descrito em el ítem 3.3.2.3.

Tabela 3-8. Propriedades físicas de la CC

Granulometria	Diámetro a 10%	9.56 μm	Granulometria Laser
	Diámetro a 50%	26.50 μm	
	Diámetro a 90%	47.88 μm	
	Diámetro médio	27.89 μm	
Masa específica		2.19	-
Área de Superficie específica		9.57 m^2/g	BET

La composición química de la CC utilizada fue determinada mediante el ensayo de FRX. Esta es presentada en la Tabela 3-9. El calcio es el elemento mayoritario presente en la CC, con un porcentaje del 69.62% en peso. La pérdida de masa por el proceso de calcinación mediante el aumento gradual de temperatura hasta los 1000 °C para posteriormente mantenerla constante durante una hora, corresponde al 23.58% en peso total; evidenciando la alta presencia de materia volátil en la CC. Este material volátil corresponde principalmente a la pérdida de agua adsorbida y la volatilización del agua y dióxido de carbono producto de la descomposición de

la portlandita y el carbonato de calcio respectivamente, al ser sometida al proceso térmico (Cardoso et al., 2009; Saldanha et. al., 2018).

Tabela 3-9. Composición química elemental de la CC (% en peso) determinado por FRX.

Elemento	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	CaO	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	LOI ^a	Total
CC	3.18	1.99	0.98	0.56	nd ^b	69.62	nd ^b	0.08	0.01	0.01	23.58	100.01

^a LOI: Loos on ignition (Perdida al fuego – 1000 °C)

^b No detectado

El óxido de calcio disponible o libre (CaO_d) se realizó siguiendo la norma ABNT NBR 6473/2003 mediante un proceso de titulación química con HCl a concentración 0.5 N. La Tabela 3-10 resumen los resultados del ensayo realizado mediante triplicado para la validación del procedimiento experimental. La CC contiene en promedio el 66.1% de CaO_d (% en peso), definido como la suma del óxido o hidroxido de calcio disponible para reaccionar en la producción de los sistemas álcali-activados, lo cual representa la fase reactiva de la CC.

El %CaO_d y el %CaO total de la CC obtenido a partir del ensayo de FRX mediante previa calcinación, son muy similares. Lo cual descarta la presencia de material orgánico importante en la CC que pudo haberse volatizado en el proceso de pérdida de masa al fuego.

Tabela 3-10. CaO_d de la CC (% en peso) determinado por análisis química (NBR 6473/2003)

Ensaio	Padronización solución de ácido clorhídrico 0.5 N (N - Normalidad)	Masa de la muestra (g)	Volumen de gasto en la titulación de HCl (cm ³)	CaO _d ^a (%)
No. 1	0.5086	0.5058	23.20	65.5
No. 2	0.5094	0.5108	23.75	66.7
No. 3	0.5098	0.5166	23.90	66.2
Valor médio	0.5092	-	-	66.1

^a Percentaje em peso

La composición mineralógica de la CC es determinada a partir del ensayo de DRX (Figura 3-9). A partir del análisis del difractograma de la CC se puede establecer la presencia mayoritaria de portlandita (Ca(OH)₂) y en menor medida de calcita (CaCO₃). La presencia mayoritaria de estos minerales también ha sido reportada en otros estudios (Thomé, 1999; Cincotto, 2001; Ramasamy, 2002; Cardoso et. al., 2009; Horpibulsuk et al., 2012; Vichan and Rachan, 2013;

Saldanha et. al., 2018). El carbono aparece en forma de grafito como mineral traza, probablemente de la producción de gas acetileno; su presencia igualmente ha sido reportada por otros autores (Saldanha, 2018; Filho, 2019).

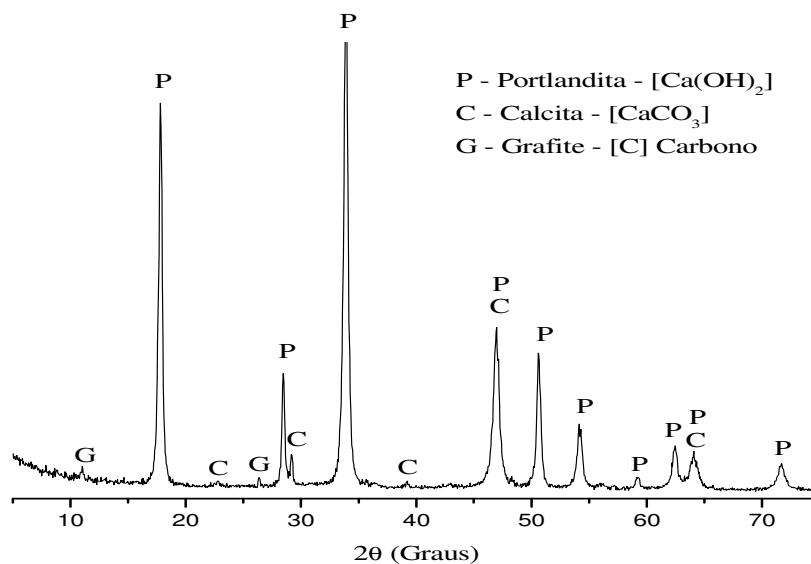


Figura 3-9. Difractograma de rayos-X de la CC.

3.4.4. Hidróxido de sodio (NaOH)

El hidróxido de sodio o soda caústica es uno de los compuestos más importantes de la industria química, el cual es producido predominantemente a través del proceso cloro-álcali, en paralelo con Cl_2 . Se utilizó un NaOH en micropérolas de pureza analítica (P.A), con un grado analítico del 98% de pureza y densidad de 2.13 g/cm^3 certificada por el proveedor. Las disoluciones alcalinas fueron producidas mediante la solubilización total de una masa predefinida de NaOH en agua destilada, con el objetivo de controlar la concentración de la disolución.

4. ESTUDIO DE PASTAS ÁLCALI-ACTIVADAS EN UN SISTEMA BINÁRIO A BASE DE RCV-CC COMO PRECURSOR

4.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se evalúa el empleo de dos residuos provenientes de diferentes industrias como material precursor, a partir de combinaciones binarias, para la producción de un ligante alternativo álcali-activado. Los RCV son provenientes del reciclaje de la industria de la construcción y demolición, los cuales pueden ser considerados como un material rico en aluminosilicatos, con un contenido de fase vítrea considerable. La CC es un residuo de la industria de producción de gas acetileno caracterizado por tener una composición mayoritaria de hidróxido de calcio (Ca(OH)_2) (calcio libre). El objetivo de realizar estas mezclas para la producción de un nuevo material, es combinar las características de los diferentes residuos para la producción de una nueva matriz con propiedades especiales que potencialicen la respuesta mecánica del nuevo material.

Diferentes autores (Puertas et al., 2006; Pacheco-Torgal e Jalali, 2010; Sun et al., 2013; Reig et al., 2013a, 2013b, 2016; Robayo et al., 2016) han demostrado en sus investigaciones la viabilidad del uso de RCV como un material precursor en la producción de ligantes alcali-activados. Sin embargo, para la obtención de respuestas mecánicas aceptables en periodos relativamente cortos de tiempo han requerido la realización de curados térmicos iniciales (primeras 48 a 72 horas) entre 60 a 90 °C, y en algunos casos, la inclusión de sílice soluble (generalmente mediante el uso de silicato de sodio) para optimizar el empleo de estas puzolanas. Lo anterior, además de las implicaciones ambientales y económicas, puede considerarse como limitantes para el uso de los RCV en temas de mejoramiento de suelos. Por otra parte, otros autores (Cristelo et al., 2012; Zawrah et al., 2016; Rios et al., 2018), a partir del estudio de cenizas volantes de bajo contenido de calcio, han establecido la importancia de la adición de pequeños contenido de calcio (entre el 2 a 10%) para mejorar la cinemática de las reacciones en curados a temperatura ambiente de estas puzolanas.

Teniendo en cuenta la composición mineralógica de los residuos en estudio y la limitada información en el estado del arte respecto a la producción de materiales cementantes a partir de la activación alcalina de su combinación, se decidió producir diversos sistemas alcali-activados, mediante la dosificaciones de diferentes proporciones de RCV y CC con disoluciones alcalinas

de hidróxido de sodio (A_c) a diferentes concentraciones de álcalis ($\%Na_2O$). Estas dosificaciones son planteadas para evaluar el desarrollo de las resistencias mecánicas de estos ligantes binarios en un modelo de altos y bajos contenido de calcio, a partir de los porcentajes de CC y A_c incluidos para conformar las misturas. Los criterios de dosificación consistieron en utilizar bajas concentraciones de la disolución alcalina en mezclas con altos contenidos de CC; y altas concentraciones de la disolución alcalina para las mezclas con bajo contenido de CC. Las pastas alcali-activadas fueron evaluadas a tiempos de curado relativamente cortos (7 días) y a temperaturas consideradas ambiente ($23^{\circ}C$ y $33^{\circ}C$) para simular condiciones que se asemejen a las presentadas en condiciones naturales, teniendo en cuenta el área de aplicación práctica propuesta para este nuevo material cementante (mejoramiento de suelos).

El proyecto experimental se propone con el objetivo de determinar la significancia de la dosificación RCV-CC y de la concentración de A_c en la resistencia y rigidez de estas pastas alcali-activadas; y por lo tanto, establecer proporciones de dosificación que potencialicen dichas repuestas mecánicas.

4.2. CRITERIOS PARA LA SÍNTESIS DE LOS SISTEMAS ÁLCALI-ACTIVADOS, RESULTADOS PRELIMINARES E DISCUSIONES

La mistura entre los RCV y CC, en todas las dosificaciones, será considerada como el material precursor (PR) en la presente investigación. Los criterios de síntesis para la definición de los sistemas alcali-activados son definidos con base en el estado del arte actual para la producción de cementos alcalinos a partir de residuos de cerámica y, de forma general, de materiales precursores o sistemas mixtos (binarios y/o ternarios) con alto y bajo contenido de calcio.

4.2.1. Activación alcalina del sistema binario RCV-CC con bajo contenidos de calcio

4.2.1.1. Criterios de síntesis

Inicialmente fueron planteadas misturas con relaciones CC/PR entre 0 y 0.15 (em peso) para la definición de la dosificación de la fase sólida de la mezcla entre RCV-CC, teniendo en cuenta los contenidos de calcio libre o disponible de la CC y las fases reactivas o vítreas de los RCV. Los porcentajes de CC se establecieron para obtener un material PR con bajos contenidos de calcio, a partir de las condiciones composicionales características de precursores activados

alcalinamente en este sistema (Fernández-Jiménez e Palomo, 2003; Fernández-Jiménez et al., 2006) y evitar la baja solubilidad del calcio en medios fuertemente alcalinos por la adición de las disoluciones alcalinas de altas concentraciones de NaOH (García-Lodeiro et al., 2013a, 2013b).

Las concentraciones de la A_c fueron ajustada a valores de 6.0, 8.0 y 10.0 molal (moles de soluto/Lt de solvente) con base en estudios de referencia de ligantes alcali-activados a partir de residuos de cerámica (Puertas et al, 2006; Reig et al., 2013a, 2013b, 2014; Robayo et al., 2016). La relación agua/cementante (A/C) fue ajustada a la mínima cantidad de agua requerida para garantizar la homogeneidad y trabajabilidad de cada una de las misturas, con el objetivo de controlar y minimizar la cantidad de agua en el sistema alcali-activado. Esta relación fue constante a 0.45. Bajo estas condiciones de dosificación se obtuvieron pastas alcali-activadas cuyas concentraciones de álcalis ($\%Na_2O$) varió entre 8%, 10% y 12%, en peso total respecto al material PR.

La porosidad de los ligantes alcali-activados depende en gran medida de la relación A/C de la matriz, similar a los ligantes provenientes del cemento portland, los cuales presentan mayor porosidad y poros más grandes cuando se incrementa la relación A/C (Zhang Z. et al., 2010b), con la diferencia en que en la producción de ligantes alcali-activados la solución alcalina contiene solutos y agua. Adicionalmente, el agua consumida en el proceso de geopolimerización es una pequeña proporción comparada a la requerida en el proceso de hidratación del cemento portland (Zhang Z. et al., 2009). Provis e Van Deventer (2009) establecen que el agua presente en los ligantes alcali-activados se encuentra normalmente en la estructura porosa del gel, que consiste en una serie de nano y macro poros cuyas proporciones respectivas dependen de la química y la historia térmica de la muestra, donde el agua no está químicamente ligada a la estructura de la matriz. Lo anterior, se considera una de las mayores diferencias entre los geles formados por hidratación del cemento portland y por un proceso de activación alcalina.

En la Tabela 4-1 se resumen las dosificaciones y condiciones de activación para las pastas alcali-activadas con bajos contenidos de CC.

Tabela 4-1. Condiciones de activación para las pastas con bajos teoricos de cálcio

Mistura	CC/PR (En peso)	A/C (En peso)	Solución ativadora	Concentración de álcalis	Condiciones de Curado	
			A _c Molalidad (m)	%Na ₂ O ^a (En peso)	Temperatura (°C)	Tiempo (días)
CC0-N6-t(x) ^b	0.00	0.45	6.0 m	8	23 ± 2 33 ± 2	7
CC0-N8-t(x) ^b		0.45	8.0 m	10		
CC0-N10-t(x) ^b		0.45	10.0 m	12		
CC5-N6-t(x) ^b	0.05	0.45	6.0 m	8		
CC5-N8-t(x) ^b		0.45	8.0 m	10		
CC5-N10-t(x) ^b		0.45	10.0 m	12		
CC10-N6-t(x) ^b	0.10	0.45	6.0 m	8		
CC10-N8-t(x) ^b		0.45	8.0 m	10		
CC10-N10-t(x) ^b		0.45	10.0 m	12		
CC15-N6-t(x) ^b	0.15	0.45	6.0 m	8		
CC15-N8-t(x) ^b		0.45	8.0 m	10		
CC15-N10-t(x) ^b		0.45	10.0 m	12		

^a %Na₂O de A_c con respecto al peso del precursor (PR).

^b t(x): temperatura de ensayo; x variable entre 23 e 33°C (± 2).

Se adoptó un curado sellado a temperatura controlada de 23 y 33 (± 2 °C) constante para todas las pastas. El curado se realizó en ambiente sellado mediante el método denominado “*Curing in covered moulds (CCM)*” propuesto por Kovalchuk (Kovalchuk et al., 2007), con el objetivo de mantener las condiciones de humedad y evitar procesos de carbonatación. A los 7 días de curado las pastas fueron retirados de los moldes para la realización de los ensayos de resistencia y rigidez teniendo en cuenta el bajo endurecimiento inicial (*setting*) evidenciado en estas misturas.

4.2.1.2. Resultados dos ensaios de resistência e discussões

Las pastas curadas a la temperatura de 23° (± 2 °C) no pudieron ser desmoldadas despues de los 7 días de curado, producto de que estas no presentaron un endurecimiento inicial (no setting) bajo las condiciones de curado controlado impuestas. Los resultados de resistencia promedio a la compresión de las pastas curadas a 33° (± 2 °C) son resumidos en la Tabela 4-2 para las misturas en estudio con su respectivo coeficiente de variación (CV) expresado en porcentaje.

Tabela 4-2. Resultados da resistencia a la compresión simple para misturas álcali-activadas de RCV com bajas adiciones de CC. Temperatura de ensayo 33 (± 2 °C).

Mistura	CC/PR (en peso)	A/C (en peso)	Solución activadora (A_c) Molalidad (m)	Concentración álcalis - %Na ₂ O (En peso) ^a	Resistencia a la compresión (MPa)	CV ^c (%)
CC0-N6-t(33)	0.00	0.45	6.0 m	8	0.28	2.2
CC0-N8-t(33)		0.45	8.0 m	10	<i>No Setting</i> ^b	-
CC0-N10-t(33)		0.45	10.0 m	12	<i>No Setting</i> ^b	-
CC5-N6-t(33)	0.05	0.45	6.0 m	8	0.32	3.7
CC5-N8-t(33)		0.45	8.0 m	10	<i>No Setting</i> ^b	-
CC5-N10-t(33)		0.45	10.0 m	12	<i>No Setting</i> ^b	-
CC10-N6-t(33)	0.10	0.45	6.0 m	8	1.02	4.8
CC10-N8-t(33)		0.45	8.0 m	10	<i>No Setting</i> ^b	-
CC10-N10-t(33)		0.50	10.0 m	12	<i>No Setting</i> ^b	-
CC15-N6-t(33)	0.15	0.45	6.0 m	8	0.77	4.3
CC15-N8-t(33)		0.45	8.0 m	10	<i>No Setting</i> ^b	-
CC15-N10-t(33)		0.50	10.0 m	12	<i>No Setting</i> ^b	-

^a %Na₂O de pastas álcali-activadas en peso total do PR.

^b Sin endurecimiento inicial sobre las condiciones evaluadas y tiempo de cura (33 \pm 2 °C em 7 dias).

^c Coeficiente de variación (%) de 4 testes realizados por mistura (NBR7215/2019).

Los resultados de los ensayos de resistencias a la compresión muestran que las pastas alcali-activadas con disoluciones activadoras de mayor concentración alcalina, superiores a 6.0 molal, no presentaron un endurecimiento inicial (*no setting*) bajo las condiciones y tiempos de curado estudiados. En algunos casos, los cuerpos de prueba no pudieron ser desmoldados para la realización de los ensayos de resistencia después de completar los 7 días de curado. La Figura 4-1-a y Figura 4-1-b, ilustra el estado físico final de algunos de estos cuerpos de prueba al finalizar los 7 días de curado.

Las pastas tratadas con A_c de concentración 6.0 molal (8%Na₂O) pudieron ser desmoldadas sin ningún inconveniente a los 7 días de cura para la ejecución de los ensayos de resistencia a la compresión. De forma general, estas pastas evidenciaron fallas de tipo ductil con una alta deformación (comportamiento ductil). En la Figura 4-1-c se ilustra la condición física típica de estas pastas después de la falla a los 7 días de curado. Los mejores resultados de resistencia a la compresión (1.02 MPa) fue obtenido en las pastas con dosificaciones del 10% de CC activada alcalinamente con la A_c de menor concentración 6.0 molal.

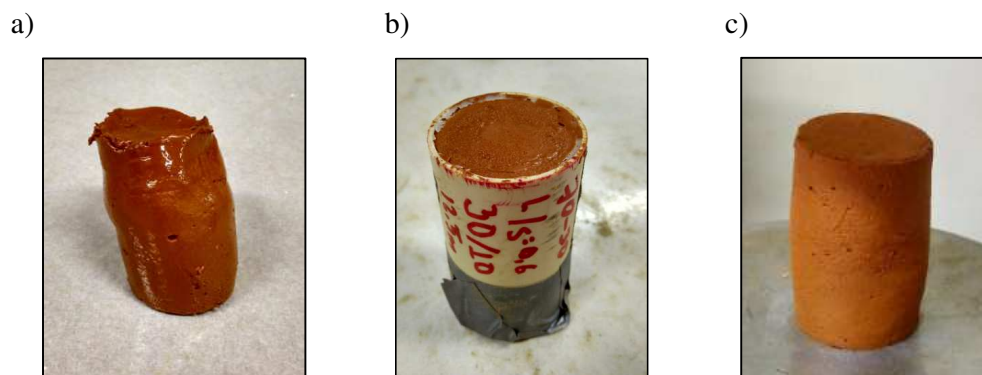


Figura 4-1. Tipos de falla en pastas - sistema con bajas adiciones de CC. a) Muestras desenformadas (no setting). b) Muestras que no pudieron ser desenformadas. c) falla dúctil para las pastas con A_c de 6.0 molal (8% Na_2O).

Los resultados de resistencia a la compresión evidencian la necesidad de realizar curados térmicos a mayores temperaturas para alcanzar resistencias mecánicas adecuadas que permitan pensar en su inclusión para temas de mejoramiento de suelos con resultados exitosos, lo cual es congruente con los hallazgos presentados en el estado de arte actual en la producción de materiales conglomerantes, a partir de la activación alcalina de residuos de cerámica (precursor con bajos contenidos de calcio). Adicionalmente, se observó una gran cantidad de humedad en las diferentes misturas una vez cumplido los 7 días de curado. De acuerdo con Palomo et. al., (2004), las resistencias mecánicas de los cementos alcali-activados aumenta exponencialmente con la temperatura de curado, disminuyendo el tiempo necesario para alcanzar un valor objetivo (catalizador de las reacciones). Mayores temperatura de curado (60 - 90°C) principalmente a edades tempranas influye en la cinemática de las reacciones mediante la aceleración de los proceso de disolución de los aluminosilicatos y en un mejor desenvolvimiento de la microestructura (Mikuni, et. al., 2007), lo cual es reflejado en una mejor respuesta mecánica de los materiales alcali-activados.

Adicionalmente, la inclusión de sílice soluble dentro de la A_c también podría ser considerada para la activación alcalina de estos ligantes binarios, caracterizados por su bajo contenido de calcio. Los iones silicato aumenta la velocidad del proceso de polimerización de las especies iónicas presentes (sílice soluble disponible para reaccionar), disminuyen la porosidad y

aumentan las resistencias mecánicas en tiempos considerablemente menores (Fernández-Jimenez e Palomo, 2005).

4.2.2. Activación alcalina del sistema binario RCV-CC con alto contenido de calcio

4.2.2.1. Criterios de síntesis

Se plantean diferentes misturas para la definición del material PR ha estudiar, mediante relaciones CC/PR entre 0.10 y 0.50 (em peso) a incrementos graduales de 0.10. Diferentes A_c fueron producidas (2, 3 e 4 molal) para la activación alcalina de las pastas a diferentes concentraciones de álcalis (% Na_2O), de 2.5%, 4.00% y 5.5%, obtenida a partir de la relación, en peso total, de álcalis (Na_2O) adicionados a través de la A_c , respecto al peso del PR. Bajos valores de la concentración de la A_c son definidos teniendo en cuenta los altos contenidos de calcio de las misturas y la baja solubilidad que experimenta la portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) en medios fuertemente alcalinos (Schneider, 2001; Fernández-Jiménez *et al.*, 2003, 2006; Puertas *et al.* 2011; Bernal *et al.* 2013b). Wand et al. (1994) citado por Puertas (1995) a partir de estudios en escoria de alto horno (material caracterizado por tener altos contenidos de calcio), establece que la concentración óptima de álcalis del activador alcalino se encuentra entre 3 - 5.5% de Na_2O en peso de la escoria, en función de resultados mecánicos de resistencia (compresión, tracción, adhesión) y de durabilidad. Posteriormente, Fernández-Jiménez e Puertas (2003) estableció un valor de concentración umbral en sus estudios, del 4% de Na_2O del activador alcalino respecto al peso de la escoria.

La relación A/C fue ajustadas a la mínima cantidad de A_c requerida para garantizar la homogeneidad y trabajabilidad de cada una de las misturas. Esta relación fue ajustada a 0.43 en todas las pastas. Adicionalmente, se fabricaron pastas de control misturadas exclusivamente con agua (0 molal – 0% Na_2O) para fines comparativos, que permita establecer diferencias entre pastas activadas químicamente por la adición del calcio presente en la CC (reacción netamente puzolánica) y las pastas alcali-activadas por la incorporación de las A_c a diferentes concentraciones de álcalis. La relación A/C se mantuvo constantes tanto para las pastas de control como las álcali-activadas.

Se evaluaron dos temperaturas de curado, 23 y 33 °C ($\pm 2^\circ\text{C}$), las cuales pueden ser consideradas como temperaturas que se pueden presentar en condiciones naturales (ambiente) y una humedad relativa constante. El tiempo de curado fue de 7 días para todas las pastas. Las

condiciones de curado fueron definidas considerando la posible aplicabilidad de este nuevo ligante en temas geotécnicos de mejoramiento de suelos, donde es necesario una respuesta mecánica a corto plazo. Además de las limitaciones de realizar curados térmicos en campo, a temperaturas superiores a las del medio ambiente. La metodología de curado es igual a la adoptada para las pastas con bajos contenido de CC. En la Tabela 4-3 se resume las condiciones de activación para cada una de las pastas propuestas.

Tabela 4-3. Condiciones de activación para las pastas con alto teorico de calcio

Mistura	CC/PR (En peso)	A/C (En peso)	Solución activadora	Condiciones de curado	
			Tipo de solución molaridad (m) - %Na ₂ O ^a	Temperatura (°C)	Tiempo (días)
Control	0.10	0.43	Agua - 0 molal (0.0% Na ₂ O)	23 ± 2 e 33 ± 2	7
	0.20				
	0.30				
	0.40				
	0.50				
Alcali-activadas	0.00	0.43	2 molal (2.5% Na ₂ O)	23 ± 2 e 33 ± 2	7
	0.10		3 molal (4.00% Na ₂ O)		
	0.20		4 molal (5.5% Na ₂ O)		
	0.30				
	0.40				
	0.50				

^a %Na₂O de pastas álcali-activadas en peso total do PR.

Una vez cumplido los 7 días de curado, se realizaron ensayos de resistencia y pulso ultrasónico en cada una de las pastas. Los resultados fueron sometidos a un análisis de varianza a través del software Minitab v.17. Esta metodología estadística permite evaluar la significancia de los factores controlables (CC/PR y %Na₂O) y sus interacciones a partir de la comparaciones de las medias estadísticas de la respuesta (resistencia y rigidez). Adicionalmente, mediante la prueba de Tukey fueron determinadas las combinaciones de los factores controlables, en los niveles estudiados, que optimizaron las respuestas mecánicas (pastas alcali-activadas óptimas).

4.2.2.2. Resultados de los ensayos de resistencia a la compresión y discusiones

Los resultados de resistencia a la compresión (resistencia pico promedio de 4 probetas por cada tipo de mistura) son presentados em la Figura 4-2 (a) para las pastas curadas a 23± 2°C y em la

Figura 4-2 (b) para las pastas curadas a $33 \pm 2^\circ\text{C}$, con sus respectiva barra de error respecto a la desviación estándar.

Todas las misturas activadas alcalinamente presentaron un adecuado endurecimiento inicial (*setting*) en las primeras 36 horas de curado. A esta edad las pastas fueron desmoldadas, manteniendose constante la temperatura de ensayo hasta la ejecución de las pruebas mecánicas (7 días), para evitar la posibilidad de carbonatación de las pastas teniendo en cuenta los altos contenidos de calcio de las misturas. De forma general, los resultados evidencian que las resistencias de las pastas alcali-activadas con las A_c desarrollan valores más altos en comparación con las pastas de control (0 molal) moldeadas exclusivamente con agua, en algunos casos llegando a triplicar su magnitud (principalmente para A_c de 2 y 3 molal). Los valores más altos de resistencia se obtuvieron para las pastas con contenidos de CC del 30% activadas con una A_c de concentración 3.0 molal (correspondiente a un $\%Na_2O = 4\%$) para las dos temperaturas de curado evaluadas. Valores máximos del orden de 9.4 MPa y 14.6 MPa después de 7 días de curado a temperaturas de 23 y 33°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) fueron obtenidos, respectivamente.

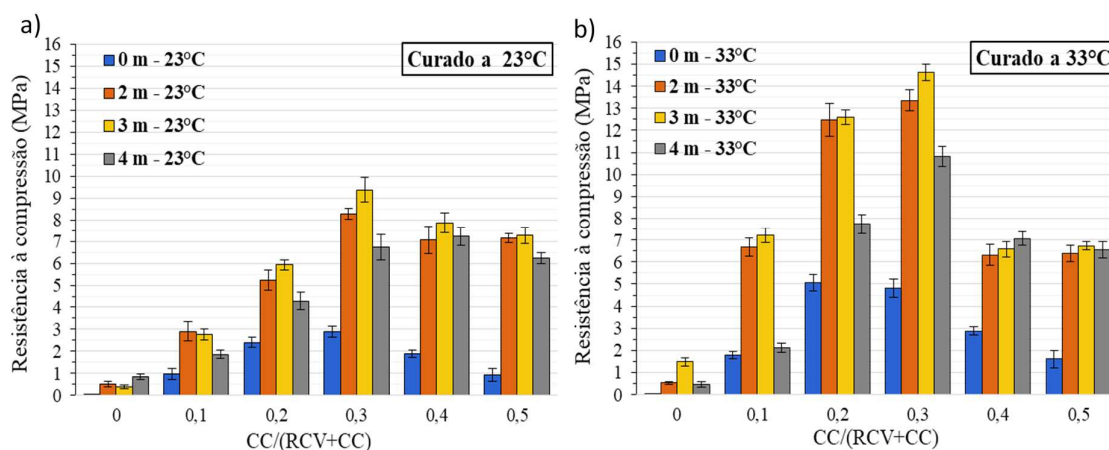


Figura 4-2. Resultados de resistencia a la compresión para misturas con altas adiciones de CC. a) Pastas curadas a $23 \pm 2^\circ\text{C}$. b) Pastas curadas a $33 \pm 2^\circ\text{C}$.

Reig et al. (2013a) presenta resistencias máximas a la compresión de 14.8 MPa en morteros de RCV activados alcalinamente con A_c de concentración 5 molal y curado térmicamente a 65°C durante 7 días, concentraciones de A_c menores o mayores a 5 molal disminuyen los valores de resistencia. Por otro lado, Robayo *et al.* (2016) presenta valores máximos de resistencia a la compresión de 7,49 MPa en pastas de RCV activadas alcalinamente con una A_c en mezclas con

10% de Na_2O curadas a 25°C durante 28 días. Estas resistencias fueron incrementadas a valores de 15,57 MPa cuando las pastas fueron sometidas a un curado térmico inicial a 70°C durante 48 horas. Los hallazgos muestran que los valores máximos de resistencia a la compresión obtenidos en el presente estudio están bien alineados con las magnitudes presentadas en la literatura. No obstante, las concentraciones de la A_c , el tiempo y la temperatura de curado implementadas son considerablemente menores. Estos resultados apoyan la viabilidad de la inclusión de la CC en la activación alcalina de los RCV para obtener respuestas mecánicas aceptables a edades y temperaturas de curado más bajas.

Los resultados muestran el aumento de la resistencia de las pastas con el incremento del contenido CC (incrementos graduales del 10%), principalmente en las pastas con contenidos de $\text{CC} \leq 30\%$ ($\text{CC/PR} \leq 0.30$), este comportamiento es observado independientemente de las condiciones de curado y la variación de la concentración de la A_c . Las pastas producidas con porcentajes de CC mayores al 30% (CC/PR de 0.40 y 0.50) evidenciaron una drástica disminución de resistencia, especialmente en las pastas curadas a $33 \pm 2^\circ\text{C}$.

Algunos autores coinciden en la relevancia de la adición de una fuente de calcio en la optimización tanto de la cinemática de las reacciones como en la magnitud de la respuesta mecánica en un proceso de activación alcalina de precursores con bajo contenido de calcio. Temuujin et al. (2009), concluye en sus estudios que adiciones de CaO y Ca(OH)_2 , entre 1 y 3% en peso, disminuye el tiempo de endurecimiento inicial y mejora las propiedades mecánicas de geopolímeros a base de cenizas volantes (tipo F) curadas a temperatura ambiente. Reig et al. (2013b), en la producción de morteros a base de residuos de cerámica, activados alcalinamente con disoluciones de hidróxido de sodio y silicato de sodio, establece la necesidad de adicionar hidróxido de calcio en proporciones del 2 y 5% para lograr un endurecimiento inicial a 7 días de curado a una temperatura de 65°C . Cristelo et al. (2016), evalúa el efecto de la inclusión de cal hidratada en contenidos del 5 y 10% para mejorar la cinemática de las reacciones de misturas suelo-ligante alcali-activado a base de cenizas volantes de bajo contenido de calcio (tipo F) para temas de mejoramiento de suelos, mostrando la viabilidad de estas adiciones de cal para su potencial uso en la conformación de capas tratadas de pavimento de alto desempeño, al ser activadas con una solución producto de la mezcla de A_c y silicato de sodio. No obstante, estas adiciones de calcio en los estudios de referencia son limitadas a porcentajes relativamente bajos ($< 20\%$), teniendo en cuenta las limitaciones económicas y ambientales que conlleva el uso de fuentes de calcio provenientes de materiales tradicionales (cal calcítica o dolomítica). Por otra

parte, Kather (2012) a partir de la evaluación de los efectos de la inclusión de hidróxido de calcio (Ca(OH)_2) en la activación alcalina de diferentes residuos, muestra como el exceso de contenido de calcio, como producto de los altos porcentajes de (Ca(OH)_2) adicionados, puede afectar el desarrollo de las propiedades mecánicas debido a la alteración de la estructura óptima del gel cementante, considerado el principal producto de reacción. Adicionalmente, establece que un exceso de Ca(OH)_2 sin reaccionar podría potencializar el proceso de su lixiviación y la efluorecencia del ligante.

La variación de la concentración de la A_c en las pastas con $\text{CC/PR} \leq 0.30$ tiene una gran influencia en la resistencia a la compresión. De forma general, los mayores valores de resistencia fueron evidenciados en las pastas activadas con A_c de concentración 2.0 (pastas con 2.5% Na_2O) y 3.0 molal (pastas con 4.0% Na_2O), respectivamente. Estas concentraciones óptimas de los álcalis son congruentes con lo reportado por Fernández-Jiménez e Puertas (2003) en su estudio de activación alcalina de escoria de alto horno, las cuales se caracterizan por sus altos contenidos de calcio. Las pastas producidas con contenidos de CC mayores al 30% no muestran diferencias significativas en el desarrollo de su resistencia al variar la concentración de la disolución alcalina.

La Figura 4-3 muestra la variación de la resistencia con la temperatura de curado, la cual se mantuvo constante hasta la ejecución de los ensayos mecánicos. Es evidente que un aumento en la temperatura de curado conduce a un aumento de la resistencia en todas las misturas estudiadas (incrementos entre 135% y 210% son evidenciadas en una variación de la temperatura de aproximadamente 10 °C). La temperatura de curado tiene una influencia directa sobre la cinemática de las reacciones, acelerando el proceso de disolución de los aluminosilicatos en estado vítreo presentes en los RCV. Las pastas producidas con contenidos de $\text{CC} \leq 30\%$ son mayormente influenciadas por la variación de la temperatura, lo cual es reflejado en mayores incrementos de resistencia. Dicha influencia parece ser más significativa para las A_c con concentraciones 2.0 y 3.0 molal con valores de aumento de la resistencia de 56.4% - 61.5% (10% CC), 58% - 53% (20% CC) y 36% - 38% (30% CC), respectivamente; en comparación con los valores de aumento de 11.8% (10% CC), 34.6% (20% CC) y 27,7% (30% CC) arrojados por las pastas con A_c de concentración 4 molal.

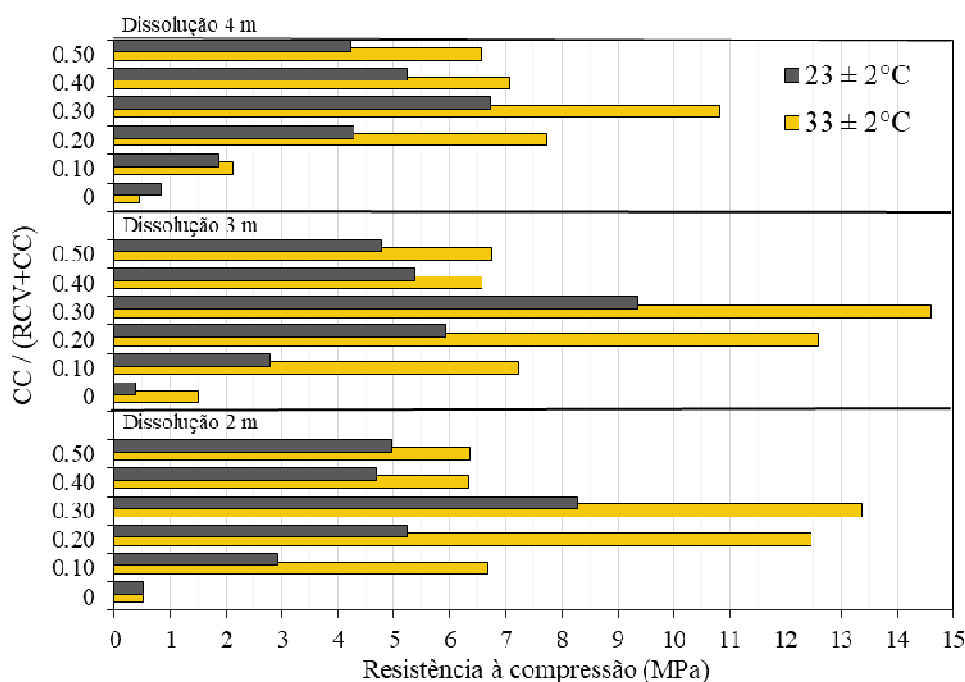


Figura 4-3. Efecto de la temperatura de curado em la resistencia a la compresión para misturas con altas adiciones de CC, despues de 7 dias de cura.

La Figura 4-4 ilustra los modos típicos de ruptura o fractura de las diferentes pastas alcali-ativadas observadas posteriormente a la realización del ensayo de resistencia a la compresión. Los esquemas evidencian modos de rupturas principalmente de tipo columna con formación de conos e cónica bipartida, para los cuerpos de pruebas que arrojaron los mayores valores de resistencia. En los especímenes de menor resistencia, se observaron modos de fractura de tipo cónica e cizalhada. Estos tipos de ruptura son característicos de cuerpos de prueba fallados por esfuerzos de compresión de acuerdo con la norma ABNT NBR 5739 (2018).

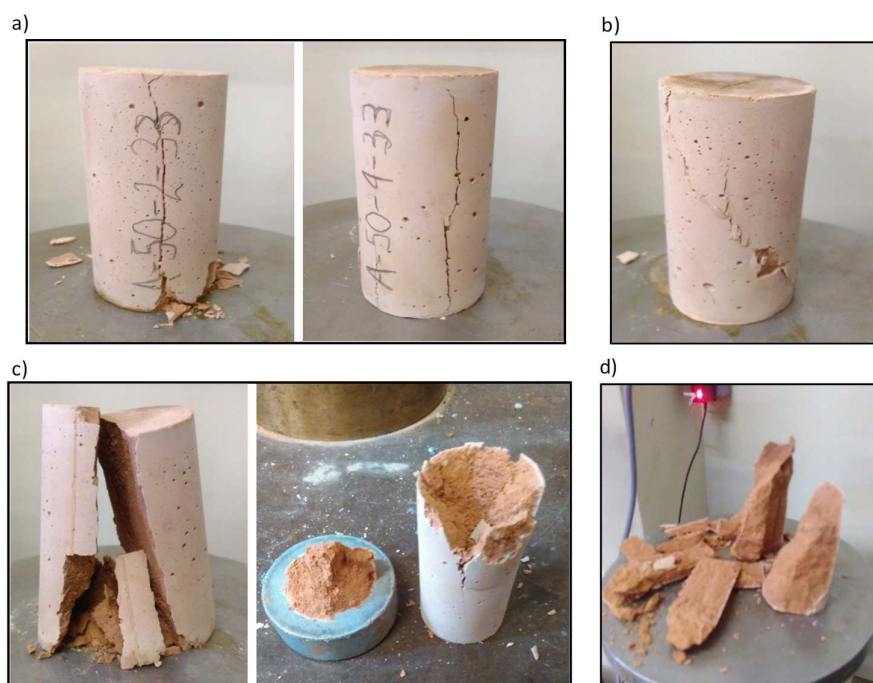


Figura 4-4. Modos típicos de ruptura de pastas álcali-activadas con altas adiciones de CC, después de 7 días de cura. a) Ruptura en columna con formación de conos. b) cónica y cizallada. c) cónica e bipartida. d) Espécimes explotados.

4.2.2.3. Análisis de varianza (experimento con dos factores) - resistencia a la compresión de las pastas

Los resultados de resistencia a la compresión fueron validados a partir de la metodología estadística de análisis de varianza (ANOVA) mediante un modelo de dos factores (TWO-WAY ANOVA), basado en la comparación de las medias de las diferentes muestras. Los análisis estadísticos fueron realizados con ayuda del software estadístico Minitab-17 y son presentados de forma independiente para cada una de las temperaturas de estudio. Esta metodología permite evaluar la significancia de los factores controlables (en niveles pre-establecidos) y determinar las mejores condiciones de dosificación para la producción de las pastas álcali-activadas que maximicen la respuesta mecánica (optimización del cemento alcalino) en los niveles predeterminados de estos factores a partir del método de Tukey (Gutiérrez and De la Vara, 2012). El método ANOVA es una prueba estadística que analiza la evidencia de unos datos aprobando o rechazando una hipótesis (nula o alternativa) a un nivel de significancia estadística

(Montgomery, 2009), el cual se define en el presente estudio del 5% ($\alpha = 0.05$), o un nivel de confiabilidad del 95%.

H_0 (hipótesis nula): No hay diferencias significativas entre los grupos (todas las medias de los tratamientos, son iguales).

H_1 (hipótesis alternativa): Hay diferencias significativas entre los grupos (al menos una de las medias de todos los tratamientos, es diferente).

Los factores controlables corresponden a la relación CC/PR (relación en peso total), evaluada en 6 diferentes niveles (0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40 y 0.50); y la concentración de álcalis obtenida mediante diferentes concentraciones de la solución alcalina (Ac), evaluada en cuatro niveles de concentración molal (0m, 2m, 3m, y 4m), para la obtención de pastas álcali-activadas a concentraciones de Na_2O de 0.0%, 2.5%, 4.0% y 5.5% (porcentaje de Na_2O respecto al PR en peso total, obtenido mediante una relación A/C constante de 0.43 en todas las pastas). Lo que establece un total de 24 tratamientos por cada temperatura de curado. Por cada tratamiento fueron realizados 4 repeticiones, para un total de 96 experimentos u observaciones. Cada uno de los especímenes fueron elaborados de forma aleatoria e independiente, tanto en la selección de los materiales (mediante la técnica de cuarteo) como en el orden de ejecución de los ensayos mediante la definición de una matriz experimental aleatoria, limitandose la ejecución de ensayos a un máximo de 24 experimentos por día (4 bloques) para evitar factores de ruido.

Para la validación del análisis de varianza se debe garantizar una distribución normal de los datos y la homogeneidad de las varianzas en cada grupo. La Figura 4-5 (a-b) muestra el histograma de residuos y la gráfica de probabilidad normal de estos residuos, obtenidos mediante la prueba de normalidad (normality test) de Anderson-Darling para las pastas curadas a $23\pm 2^\circ\text{C}$ y $33\pm 2^\circ\text{C}$ respectivamente, a partir del software Minitab-17. Los resultados establecen un Valor-p de 0.066 para las pastas curadas a $23\pm 2^\circ\text{C}$ Figura 4-5-(a) y de 0.192 para las pastas curadas a $33\pm 2^\circ\text{C}$ (Figura 4-5-(b)), respectivamente. Dado que estos Valores-p son mayores al nivel de significancia establecido para el proyecto (Valor-p $> \alpha$); no se rechaza la hipótesis nula de que los residuos siguen una distribución normal, a un nivel de significancia del 5% ($\alpha = 0.05$). Por lo tanto, es posible concluir que los datos provienen de una población distribuida normalmente.

La comprobación de la igualdad de las varianzas entre los niveles de los factores controlables se realizó mediante la prueba de Bartlett, teniendo en cuenta que los datos se ajustan a una distribución normal. El Valor-p arrojado en la prueba de Bartlett, mediante el uso del software Minitab-17, correspondió a 0.108 y 0.084 para las pastas curadas a 23 y 33 ($\pm 2^\circ\text{C}$), respectivamente. Estos valores, al ser mayores al nivel de significancia (α) de 5% (Valor-p $>$ α), no se rechaza la hipótesis nula, de que las varianzas son iguales; y por lo tanto se define la homogeneidad de las varianzas.

La confirmación de la normalidad de los datos y la homogeneidad de las varianzas permite garantizar la exactitud de los resultados de la metodología estadística seleccionada para el análisis de los resultados de resistencia a la compresión de las pastas (TWO-WAY ANOVA).

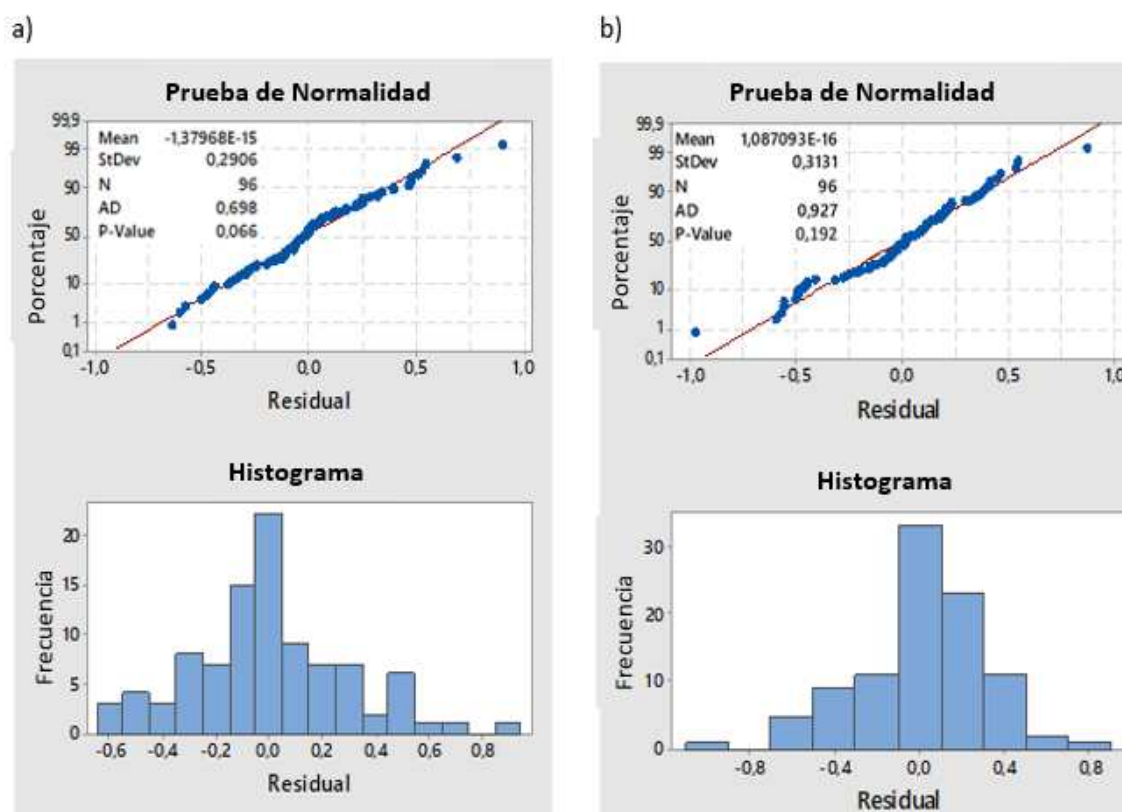


Figura 4-5. Prueba de normalidad (normality test) de Anderson-Darling, Resistencia a la compresión de las pastas curadas a: a) 23±2°C. b) 33±2°C. (Datos originales de Minitab-17)

Tabela 4-4. Análisis de varianza (Tabla ANOVA) – Resistencia a la compresión de las pastas curadas a $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$

Fuente ^a	Grados de libertad (DF)	Sumas ajustadas de cuadrados (Adj SS)	Cuadrados medios ajustados (Adj MS)	Valor-f	Valor-p
CC/PR	5	479.58	95.92	860.95	0.000
A _c	3	245.08	81.70	733.28	0.000
(CC/PR)*Ac	15	91.36	6.09	54.67	0.000
Error	72	8.02	0.11		
Total	95	824.03			

S (desviación estandar) = 0.334 MPa

R² = 99.03 %

R² (ajustado para grados de libertad) = 98.72 %

R² (predicho) = 98.27 %

^a CC/PR = Cal de Carbureto/Precursor (em peso); Ac = Solución activadora (molalidad - m)

Tabela 4-5. Análisis de varianza (Tabla ANOVA) – Resistencia a la compresión de las pastas curadas a $33 \pm 2^{\circ}\text{C}$

Fuente ^a	Grados de libertad (DF)	Sumas ajustadas de cuadrados (Adj SS)	Cuadrados medios ajustados (Adj MS)	Valor-f	Valor-p
CC/PR	5	1082.02	216.40	1798.47	0.000
A _c	3	443.95	147.98	1229.85	0.000
(CC/PR)*Ac	15	175.96	11.73	97.49	0.000
Error	72	8.66	0.12		
Total	95	1710.59			

S (desviación estandar) = 0.347 MPa

R² = 99.49 %

R² (ajustado para grados de libertad) = 99.33 %

R² (predicho) = 99.10 %

^a CC/PR = Cal de Carbureto/Precursor (em peso); Ac = Solución activadora (molalidad - m)

Los resultados del análisis estadísticos de varianza (tabela ANOVA) se muestran en la Tabela 4-4 y Tabela 4-5 para las pastas curadas a 23 y 33 ($\pm 2^{\circ}\text{C}$), respectivamente. Los análisis de varianza muestran que los factores controlables (CC/PR y A_c) en los niveles pre-establecidos, son significativos y tienen efecto en la resistencia a la compresión de las pastas. Lo anterior significa que hay efecto, de algún nivel de la relación CC/PR en la resistencia a la compresión promedio de las pastas, de forma independiente en las dos condiciones de curado; y de igual manera, algún nivel de la concentración de la A_c tiene efecto en la resistencia a la compresión

promedio de las pastas. El rechazo de la hipótesis nula (H_0) de los modelos se realiza a un nivel de significancia (α) del 5% o una confiabilidad del 95%, y se da al observarse en cada uno de los factores controlables un Valor-p ($0.000 < \alpha (0.05)$).

Adicionalmente, se observa que el Valor-p de la interacción de los factores controlables ($[CC/PR]*A_c = 0.000$) de las Tabela 4-4 y Tabela 4-5 es menor al nivel de significancia ($\alpha = 0.05$) del proyecto experimental. De acuerdo a lo anterior, se rechaza la hipótesis nula y se concluye que existe efecto de interacción de los factores controlables en la resistencia promedio de las pastas, para las condiciones de curado establecidas en las dos temperaturas de curado.

De acuerdo a lo anterior, tanto los efectos principales como su interacción tienen un efecto significativo sobre la respuesta mecánica de las pastas (resistencia a la compresión) y al menos una de las medias de los diferentes grupos es estadísticamente diferente. Teniendo en cuenta la existencia de efectos significativos en la interacción de los factores controlables se plantea una comparación múltiple de las medias de los diferentes tratamientos, con el objetivo de encontrar los niveles de los factores controlables que optimizan la respuesta mecánica de las pastas en términos de su resistencia a la compresión.

La comparación múltiple de las medias se realiza mediante el método de Tukey a través del software Minitab-17. El método de Tukey agrupa las medias en diferentes familias (tratamientos) y las compara entre sí, para establecer que tanto difieren unas de otras, controlando la tasa de error por familia a un nivel especificado (nivel de significancia $\alpha = 5\%$). Esta prueba se puede realizar si todos los tratamientos tienen la misma cantidad de repeticiones y cuando el interés de la investigación es determinar cómo se relacionan las medias entre estas diferentes familias y permite definir los niveles de las variables que optimizan la respuesta (Montgomery, 2009). La Figura 4-6 y Figura 4-7 presenta los resultados de la comparación múltiple de las medias mediante el método de Tukey, de la resistencia a la compresión de las pastas curadas a 23 y 33 ($\pm 2^\circ\text{C}$), respectivamente.

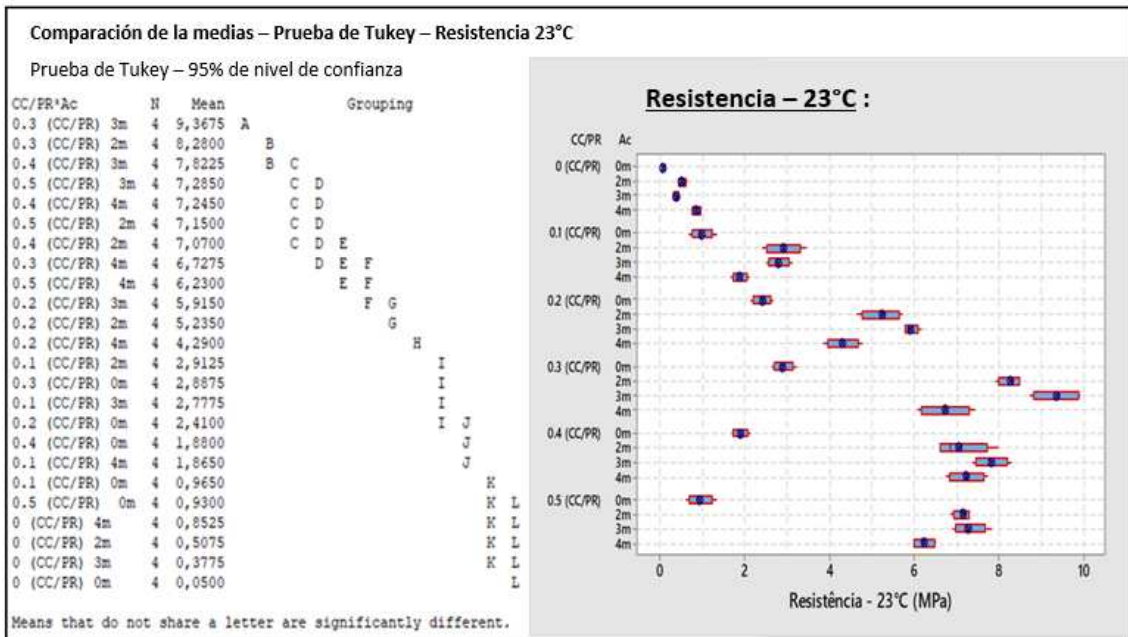


Figura 4-6. Comparación múltiple de las medias (resistencia a la compresión) por el método de Tukey para pastas curadas a 23±2°C. (Datos origináis de Minitab-17)

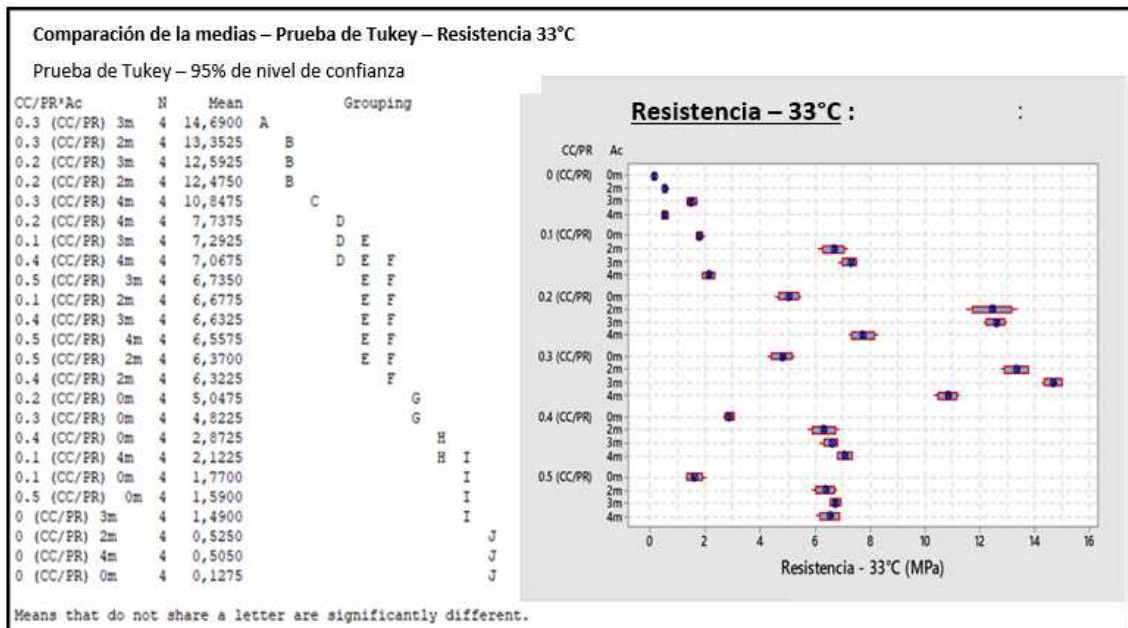


Figura 4-7. Comparación múltiple de las medias (resistencia a la compresión) por el método de Tukey para pastas curadas a 33±2°C. (Datos origináis de Minitab-17)

Los resultados de la prueba de Tukey permiten ver la agrupación o familias (de los 24 diferentes tratamientos investigados) cuyas medias de resistencia a la compresión son estadísticamente iguales a un nivel de significancia (α) del 5% o una confiabilidad del 95%. Si dos medias comparten todas las letras entre sí, significa que estas son bastante parecidas y estadísticamente no presentan una diferencia significativa. De acuerdo a lo anterior; es posible concluir, que el tratamiento de la interacción correspondiente a: $CC/PR = 0.30$ y $A_c = 3$ m corresponde a la dosificación óptima que maximiza, de forma independiente, la resistencia a la compresión del sistema binario álcali-activado en los niveles predeterminados del análisis estadístico. Este resultado es coincidente para las dos temperaturas de curado estudiadas.

4.2.2.4. Resultados de los ensayos de pulso ultrasónico y discusiones

A partir del ensayo de pulso ultrasónico y la determinación de las velocidades de propagación de las ondas de compresión (V_p) y de corte (V_s) de los diferentes especímenes, se evaluó el módulo de elasticidad al cortante (G_0) y el módulo de elasticidad dinámico (E_0) mediante la teoría de la elasticidad. Los resultados son presentados en la Figura 4-8 y Figura 4-9, respectivamente. De forma general, la variación de G_0 y E_0 presentan una gran similitud en función de las variables de estudio. En estos resultados podemos apreciar el incremento de la rigidez en todas las pastas con el aumento del contenido de CC. Para contenidos de CC mayores al 30%, las pastas alcali-activadas con A_c curadas a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ (Figura 4-8-a y Figura 4-9-a) muestran una ligera tendencia a estabilizar su rigidez, lo cual es posible observar hasta el contenido de CC máximo evaluado (50%).

En las pastas curadas a $33 \pm 2^\circ\text{C}$ (Figura 4-8-b y Figura 4-9-b) los valores de rigidez tienden ligeramente a disminuir para estos altos contenidos de CC ($> 30\%$). Esta pérdida de rigidez en las pastas curadas a una mayor temperatura podrían estar asociadas a una rápida evaporación de agua que podría llevar a la formación de microcavidades y posteriormente el fisuramiento de las muestras, lo cual explicaría la drástica disminución de resistencia evidenciada principalmente en las muestras curadas a mayor temperatura (Figura 4-2-b) con contenidos de CC mayor a 30%.

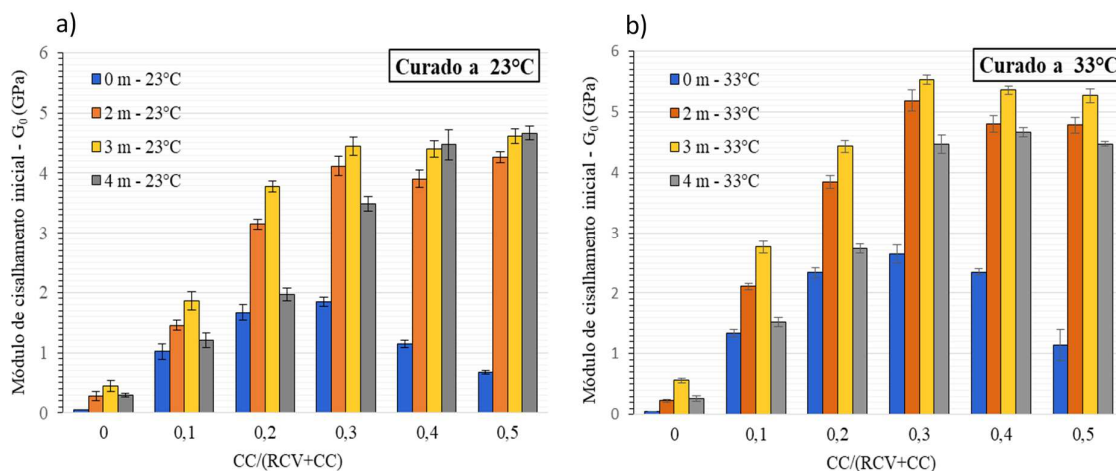


Figura 4-8. Resultados de módulo de rigidez inicial cortante (G_0) para misturas com altas adições de CC. a) Pastas curadas a $23 \pm 2^\circ\text{C}$. b) Pastas curadas a $33 \pm 2^\circ\text{C}$.

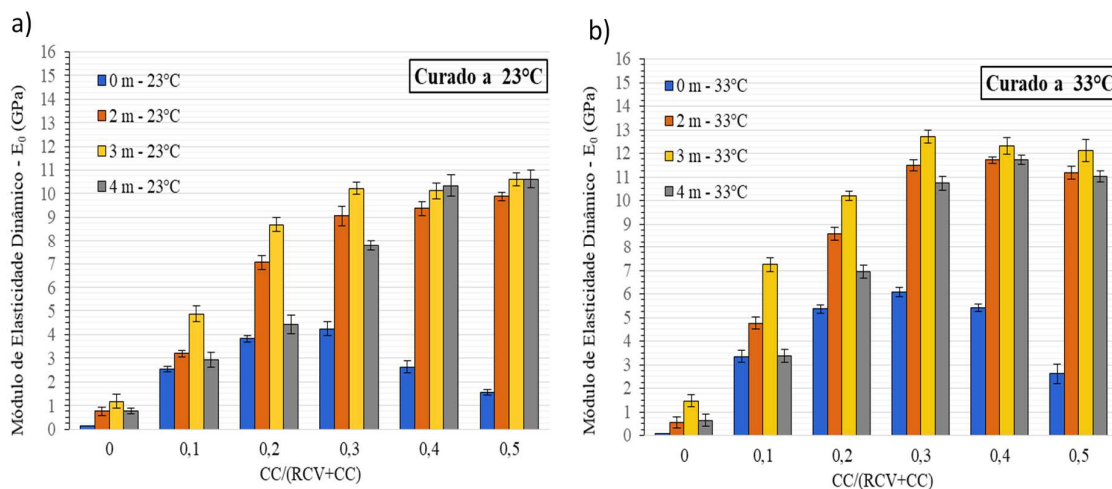


Figura 4-9. Resultados de módulo de elasticidade dinâmico (E_0) para misturas com altas adições de CC. a) Pastas curadas a $23 \pm 2^\circ\text{C}$. b) Pastas curadas a $33 \pm 2^\circ\text{C}$.

Kather (2005), Collepardi (2006) y Temujin et al. (2009) en sus investigaciones concluyen que las propiedades mecánicas de los materiales alcali-activados mejoran con la temperatura a edades tempranas, una mayor temperatura de curado conduce a un mayor grado de geopolimerización y la cantidad de productos de reacción son mayores. Sin embargo, a edades posteriores cuando el grado de polimerización es el mismo, la calidad de los productos de

reacción se convierte el parámetro predominante en el comportamiento mecánico. Los materiales alcali-activados producidos a temperaturas más bajas tienden a tener una mejor calidad, debido a que su crecimiento se produce a una menor velocidad, formando materiales de propiedades cementantes de menor porosidad y mayor tenacidad.

Similarmente al comportamiento observado en los ensayo de resistência a la compresión, la concentración de la Ac tiene una gran incidencia en el desarrollo de la rigidez de las pastas, especialmente cuando son activadas con las disoluciones de concentraciones de 2.0 (2.5% Na₂O) y 3.0 molal (4% Na₂O), estableciéndose valores máximos de rigidez cuando la concentración de Na₂O del activador alcalino fue del 4.0%. Estos resultados nos permite concluir que para la activación alcalina del sistema binario propuesto, no se requiere una alta concentración de álcalis en el medio ni valores tan altos de pH, lo cual es congruente con el estado del arte en la producción de materiales álcali-activados que contienen alto contenidos de calcio (Roy et al., 1994; Richardson and Cabrera, 2000; Schneider, 2001; Fernández-Jiménez et al., 2003, 2006; Puertas et al. 2000; Bernal et al., 2013a).

4.2.2.5. Análisis de varianza (experimento con dos factores) – Rigidez de las pastas

Los resultados de rigidez de las pastas (módulo de elasticidad dinámico (E_0)), de igual manera, fueron validados estadísticamente mediante un análisis de varianza. Los resultados de la prueba de normalidad (normality test) de Anderson-Darling son presentados la Figura 4-10-a y Figura 4-10-b para las pastas curadas a 23 y 33 ($\pm 2^\circ\text{C}$), respectivamente. Los resultados muestran que los Valores-p arrojados por la estadística de Anderson-Darling son mayores al nivel de significancia ($\alpha=0.05$) establecido para el análisis en las dos temperaturas de curado. Por lo tanto, no se rechaza la hipótesis nula correspondiente a que los datos tienen una distribución normal. Adicionalmente, a partir de la prueba de Bartlett es confirmada la homogeneidad de las varianzas de las diferentes muestras, aceptando la hipótesis nula de que las varianzas son homogéneas (Valores-p $> \alpha$).

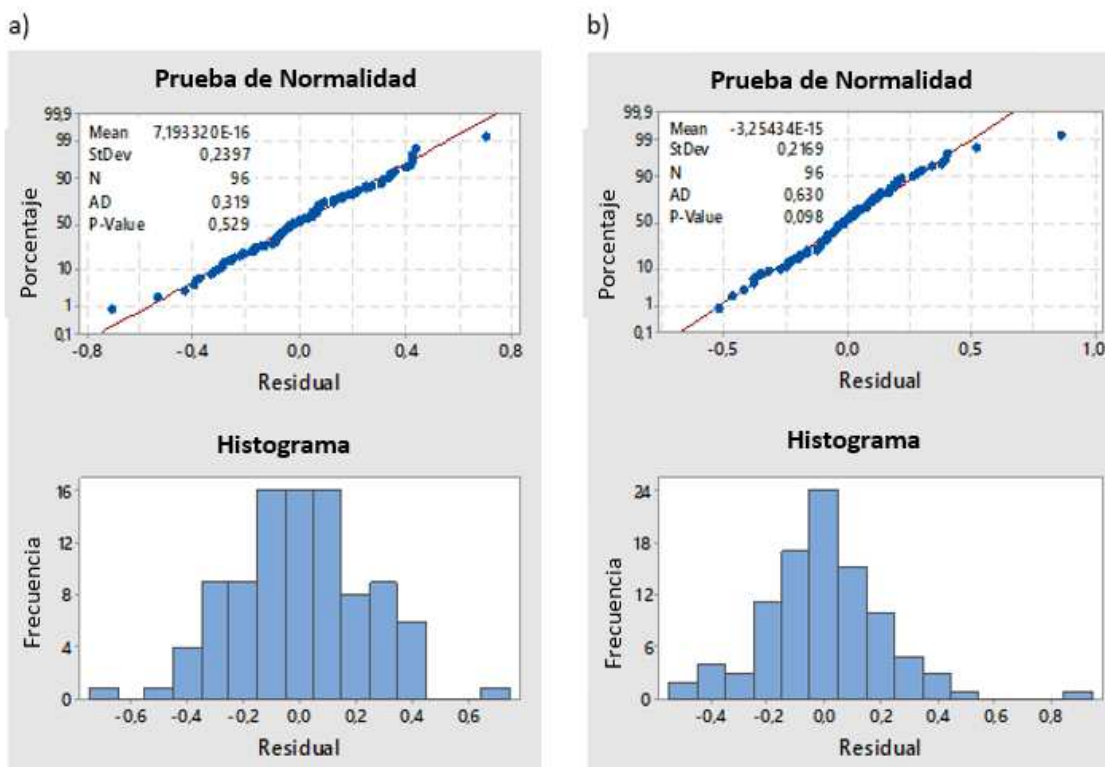


Figura 4-10. Prueba de normalidad (normality test) de Anderson-Darling, módulo de elasticidad dinámico (E_0) de pastas curadas a: a) $23\pm 2^\circ\text{C}$. b) $33\pm 2^\circ\text{C}$. (Datos originales de Minitab-17)

La Tabela 4-6 y Tabela 4-7 presentan los resultados del análisis de varianza del módulo de elasticidad dinámico (E_0) a partir de la tabla ANOVA para las pastas curadas a 23 y 33 ($\pm 2^\circ\text{C}$), respectivamente. Los resultados muestran que tanto los efectos principales (factores controlables) como su interacción son significativos desde el punto de vista estadístico a una confiabilidad del 95%, mediante el rechazo de la hipótesis nula de la prueba estadística (H_0), correspondiente a que todas las medias del módulo de elasticidad dinámico (E_0) son iguales (Valores- $p < \alpha$).

Tabela 4-6. Análisis de varianza (Tabla ANOVA) – Módulo de elasticidad dinámico (E_0) de las pastas curadas a $23 \pm 2^\circ\text{C}$

Fuente ^a	Grados de libertad (DF)	Sumas ajustadas de cuadrados (Adj SS)	Cuadrados medios ajustados (Adj MS)	Valor-f	Valor-p
CC/PR	5	749.43	149.89	1976.81	0.000
A _c	3	357.36	119.12	1571.05	0.000
(CC/PR)*Ac	15	196.88	13.13	173.11	0.000
Error	72	5.46	0.08		
Total	95	1309.13			

S (desviación estandar) = 0.275 MPa

$R^2 = 99.58 \%$

R^2 (ajustado para grados de libertad) = 99.45 %

R^2 (predicho) = 99.26 %

^a CC/PR = Cal de Carbureto/Precursor (em peso); Ac = Solución activadora (molalidad - m)

Tabela 4-7. Análisis de varianza (Tabla ANOVA) – Módulo de elasticidad dinámico (E_0) de las pastas curadas a $33 \pm 2^\circ\text{C}$

Fuente ^a	Grados de libertad (DF)	Sumas ajustadas de cuadrados (Adj SS)	Cuadrados medios ajustados (Adj MS)	Valor-f	Valor-p
CC/PR	5	1033.80	226.76	3651.60	0.000
A _c	3	399.05	133.02	2142.01	0.000
(CC/PR)*Ac	15	154.29	10.29	165.64	0.000
Error	72	4.47	0.062		
Total	95	1691.61			

S (desviación estandar) = 0.249 MPa

$R^2 = 99.74 \%$

R^2 (ajustado para grados de libertad) = 99.65 %

R^2 (predicho) = 99.53 %

^a CC/PR = Cal de Carbureto/Precursor (em peso); Ac = Solución activadora (molalidad - m)

Los resultados de la prueba de Tukey para las pastas curadas a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ (Figura 4-11) muestran como 5 diferentes tratamientos maximizan la variable de respuesta (E_0) y sus valores promedio a un nivel de significancia del 5% son estadísticamente lo mismo. Sin embargo, el tratamiento correspondiente a: CC/PR = 0.30 y A_c = 3m, define los niveles de los factores controlables óptimos, teniendo en cuenta los menores contenidos de CC y de A_c requeridos para lograr la máxima respuesta mecánica en términos de rigidez de las pastas. Por otra parte, en las pastas

curadas a $33\pm 2^{\circ}\text{C}$ (Figura 4-12), se observa como este tratamiento (CC/PR = 0.30 y $A_c = 3\text{m}$) define de manera independiente la máxima rigidez de las pastas (E_0).

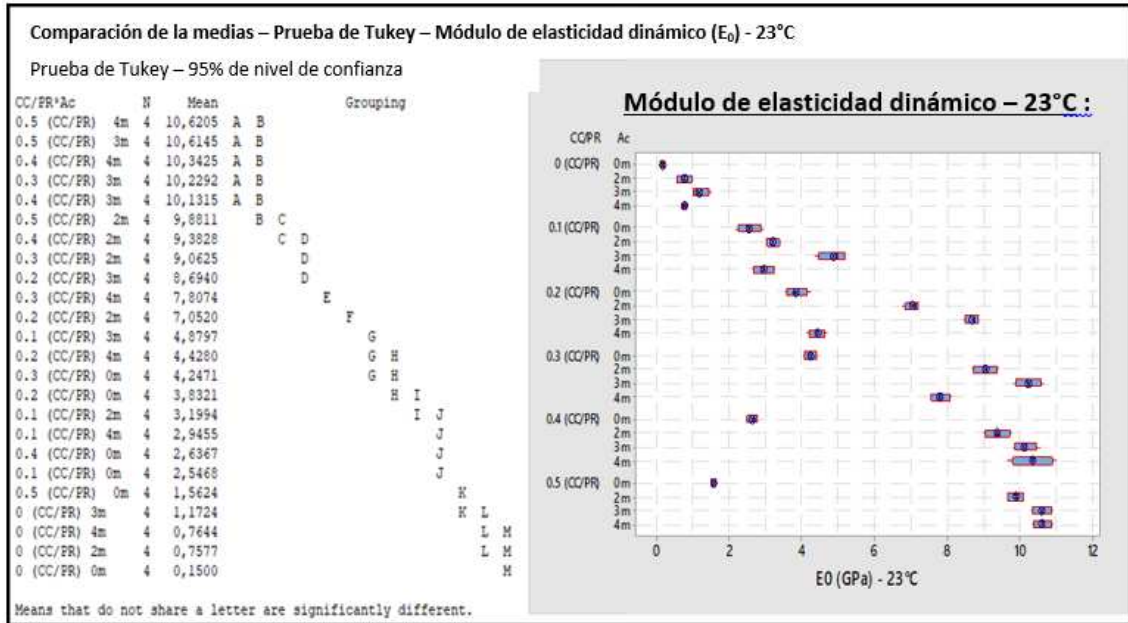


Figura 4-11. Comparación múltiple de las medias (Módulo de elasticidad dinámico – E_0) por el método Tukey para pastas curadas a $23\pm 2^{\circ}\text{C}$. (Datos origináis de Minitab-17).

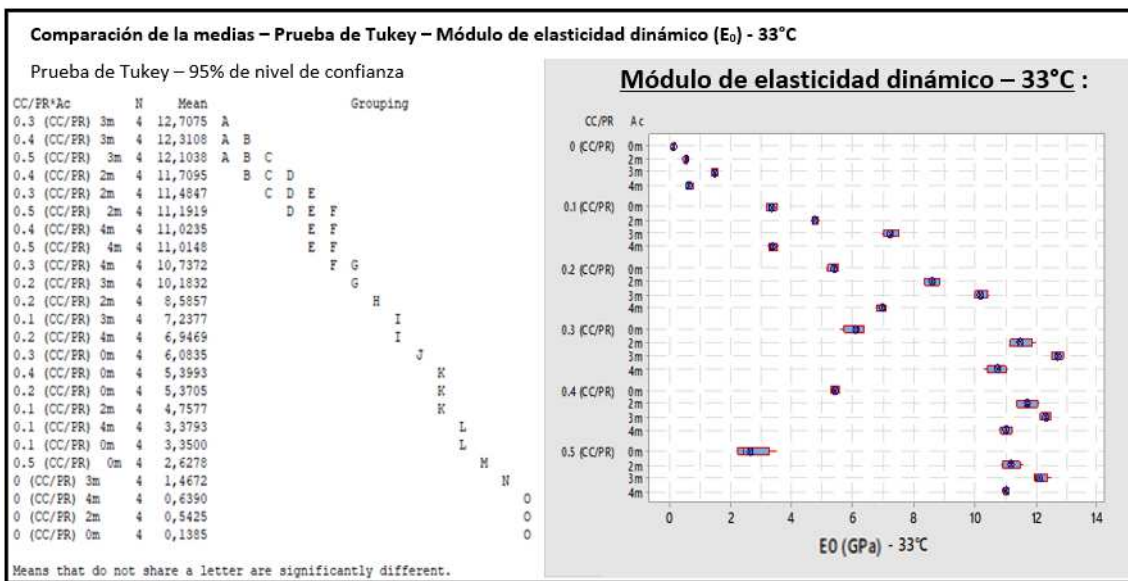


Figura 4-12. Comparación múltiple de las medias (Módulo de elasticidad dinámico – E_0) por el método Tukey para pastas curadas a $33\pm 2^{\circ}\text{C}$. (Datos origináis de Minitab-17)

A partir de los resultados mecánicos de las pastas álcali-activadas de RCV-CC, los ensayos de FRX de los materiales iniciales, o teor de fase vítrea dos RCV e óxido de calcio disponible (CaO_d) da CC, en la Tabela 4-8 se establece la dosificación óptima del ligante binario en términos de las relaciones molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, CaO/SiO_2 y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Si}_2\text{O}$ en sus fases nominales y reactivas. Este sistema ligante óptimo corresponde a las mezclas de RCV-CC dosificados con una relación $\text{CC}/\text{PR} = 0.30$ y activados alcalinamente con una A_c de concentración 3 molal, a una relación A/C de 0.43 (en peso), definiendo un cemento alcalino óptimo cuando la concentración de álcalis ($\%\text{Na}_2\text{O}$) de la disolución activadora fue del 4% respecto al peso total del PR.

Tabela 4-8. Pasta álcali-activada óptima de la mistura RCV-CC ($\text{CC}/\text{PR} = 0.3$; $A/C = 0.43$; 4% Na_2O obtenido mediante A_c de concentración 3 molal), despues de 7 días de cura.

Fase	$[\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3]^a$	$[\text{CaO}/\text{SiO}_2]^a$	$[\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2]^a$	$\%\text{Na}_2\text{O}^b$	A/C^c
Nominal	7.11	0.43	0.07	4.0	0.43
Reactiva	15.71	1.6	0.42	4.0	0.43

^a Relaciones molares

^b Porcentaje en peso total do Precursor (PR)

^c Relación em peso

4.2.2.6. Caracterización mineralógica por difracción de rayos X (DRX) del ligante óptimo

Una vez determinadas las propiedades de resistencia y rigidez de las pastas alcali-activadas, se propone un estudio mineralógico y microestructural de los productos de reacción formados en el sistema álcali-activado óptimo (4.0% Na_2O) en las dos temperaturas de estudio (23 y 33 °C) y a los 7 días de curado. Este estudio se plantea llevar a cabo mediante la ejecución de ensayos de DRX, termogravimetría, microscopía electrónica (SEM), microscopía de electrones retrodispersados y espectroscopía de energía dispersiva (BSEM/EDS), sobre muestras seleccionadas y sometidas a un proceso de congelamiento de las reacciones a los 7 días de curado. Adicionalmente, para efectos comparativos, estos ensayos son replicados en las pastas control, producidos a la misma dosificación óptima $\text{CC}/\text{PR} = 0.3$, pero activados exclusivamente con agua (0m - 0% Na_2O).

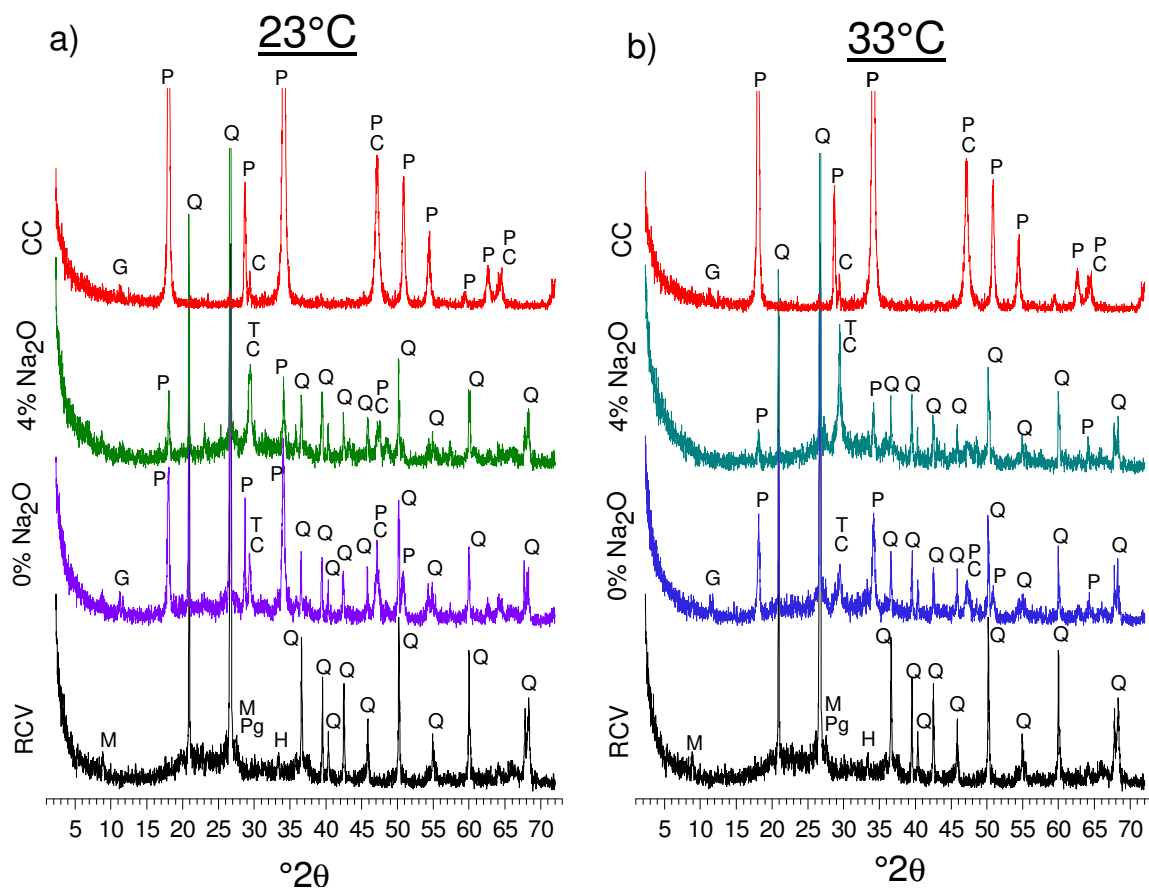


Figura 4-13. DRX de materiales de partida y pastas óptimas, activadas con água (0m - 0% Na₂O), y A_c (3m - 4.0% Na₂O), curada a: a) 23± 2°C. b) 33± 2°C. (Q: Quartzo, P: Portlandita, C: Calcita, T: gel C-S-H / C-A-S-H, G: Grafito, M: Moscobita, H: Hematita; Pg: Plagioclasas)

Mediante las difracciones de rayos X de las pastas alcali-activadas óptimas es posible confirmar la formación de un gel de estructura preponderantemente amorfa tipo C-S-H y/o C-(A)-S-H (Figura 4-13 a y b). Esta afirmación puede ser argumentada teniendo en cuenta los siguientes aspectos:

- a. la presencia y las proporciones de los elementos de Ca, Si, Al en las fases reactivas de los RCV y CC, además de las moderadas concentraciones de la solución de SH utilizadas para la activación alcalina de las pastas. Lo anterior, es considerado como las condiciones necesarias para la producción de ligantes alcali-activados en materiales con alto contenido de calcio y combinaciones (binarias, ternarias e híbridas) para formar nuevos precursores con contenidos altos e intermedios de calcio, donde el principal producto de reacción es un

gel tipo C-S-H / C-(A)-S-H (Alonso *et al.*, 2001a, 2001b; Dombrowski-Daube *et al.*, 2007; Fernández-Jiménez *et al.*, 2003, 2006; Puertas *et al.* 2009; Bernal *et al.* 2013a).

- b. El ligero desplazamiento o traslación hacia la derecha del difractograma del halo amorfo referenciado en la fase vítrea de los RCV (RCV en Figura 4-13 a y b) a valores más altos de ángulo 2-theta (de 15-35 ($^{\circ}2\theta$) a 20-40 ($^{\circ}2\theta$)) principalmente evidenciado en las pastas álcali-activadas (4% Na₂O en Figura 4-13 a y b). Esta traslación es característica de la formación de productos de reacción de carácter amorfo (gel cementante amorfo), en la producción de cementos alcalinos, y puede ser considerado como el principal producto de reacción de las misturas. Este gel es caracterizado por su bajo orden estructural (amorfo a los DRX), y al cual se le pueden asociar las propiedades conglomerantes y la evolución de las principales propiedades mecánicas de las pastas (Yip, 2005; Lecomte I. *et al.*, 2006; Provis, 2010; Garcia-Lodeiro *et al.*, 2011; Bernal. S. *et al.*, 2011a).
- c. La disminución de las intensidades de las fases de portlandita en los difractograma de las pastas, en consonancia con el aumento de intensidad del halo amorfo ubicado entre 20-40 ($^{\circ}2\theta$), lo cual se puede apreciar principalmente en las pastas álcali-activadas con la A_c (4% Na₂O en Figura 4-13 a y b). Lo anterior, se puede observar al comparar las intensidades de estas mismas fases amorfas en las pastas activadas con agua (0% Na₂O en Figura 4-13 a y b). Estos cambios en los difractogramas evidencia el efecto combinado de la mayor disolución de los aluminosilicatos presentes en la fase vítrea de los RCV en un medio de mayor alcalinidad y la solubilidad del calcio en este medio alcalino para la conformación de los principales producto de reacción de las mezclas, un gel amorfo de propiedades cementantes.

Algunos autores, (Bakharev, 1999; Duran Atiş *et al.* 2009; Pallagi *et al.* 2012) coinciden en la menor solubilidad que experimenta la portlandita en medios fuertemente alcalinos (altos niveles de pH), lo cual podría afectar la presencia de calcio iónico disuelto (Ca²⁺) necesario para los procesos de formación del gel cementante. Lo anterior, está asociado a las menores concentración de las disoluciones alcalinas requeridas para la activación de precursores ricos en calcio (pH entre 13 y 13.6), las cuales tienden a ser mucho menores que las requeridas en los proceso de activación alcalina de precursores con bajos contenidos de calcio (Torres-Carrasco and Puertas, 2017).

d. La aparición de líneas de difracción características de un gel C-S-H/C-(A)-S-H, en valores de 2θ entre 28.7° y 29.4° , identificados en las pastas activadas con agua y con la A_c , respectivamente; donde el pico de mayor intensidad coincide en el punto medio del halo amorfo y se caracteriza por su gran amplitud. Estos geles que pueden ser detectados con mayor facilidad en ensayos de DRX, son considerados de un mayor orden estructural y/o semi-cristalinos, análogos a los geles obtenidos en los procesos de hidratación del cemento portland (Diamond *et al.* 1964; Kirkpatrick *et al.* 1997; Ibanez and Sandoval, 1993). La mayor facilidad en la identificación de estos geles mediante los análisis de DRX se debe a su relativo mayor orden estructural, producto de una mayor policondensación de los aluminosilicatos (Rodríguez *et al.*, 2009; Bernal *et al.*, 2013a). Por otra parte, es importante indicar, la posible formación de calcita y vaterita como productos secundario de reacción, a partir de la interacción del dióxido de carbono (CO_2) atmosférico con los iones Ca^{+2} provenientes de la disolución de la CC y/o los procesos de carbonatación del gel formado. Las fases cristalinas de la calcita son difíciles de distinguir en los difractogramas por su gran coincidencia e interpolación con las líneas de difracción del gel formado.

La temperatura de curado tiene una gran incidencia en los cambios mineralógicos de las pastas estudiadas. Independientemente del método de activación (agua o A_c), la disolución de los aluminosilicatos y del calcio presente en el material PR es mayor, actuando como un agente catalizador de las reacciones, permitiendo el desarrollo del gel a edades más tempranas y, por ende, un mejor comportamiento mecánico. Lo anterior, se puede observar por la disminución en mayor proporción de los picos de portlandita, el aumento de la intensidad de los picos característicos del gel C-S-H/C-A-S-H formado y el incremento en la intensidad del halo amorfo (asociado al crecimiento del gel de carácter amorfo) de las misturas curadas a mayor temperatura (Figura 4-13 (b)).

Palomo *et al.* (2004), en la producción de cementos álcali-activados, establece que el aumento de la temperatura de curado acelera la cinemática de las reacciones, repercutiendo en una mayor formación del gel en un tiempo determinado. Además, influencia la cantidad y tamaño de poros del material resultante (Rovnaník, 2010). No obstante, cuando se establecen condiciones de curado a temperaturas muy elevadas, la rápida pérdida de humedad, no permite el desarrollo de las resistencias, acelerándose los procesos de carbonatación y reduciéndose los niveles de pH

del sistema, lo cual afecta el proceso de activación de los aluminosilicatos (Criado, et al., 2005, 2010, 2012; Kovalchuk et al., 2007; Mustafa Al Bakri, et al, 2011).

4.2.2.7. Microestructura y composición de los productos de reacción del ligante óptimo (SEM e BSEM/EDS)

La Figura 4-14 muestra las micrografías SEM obtenidas para las pastas activadas con agua (0m - 0% Na₂O) curadas a temperatura de 23 y 33°C (Figura 4-14 a e b, respectivamente) y alcali-activadas con A_c (3m - 4% Na₂O) curadas a las mismas temperaturas (Figura 4-14 c e d, respectivamente).

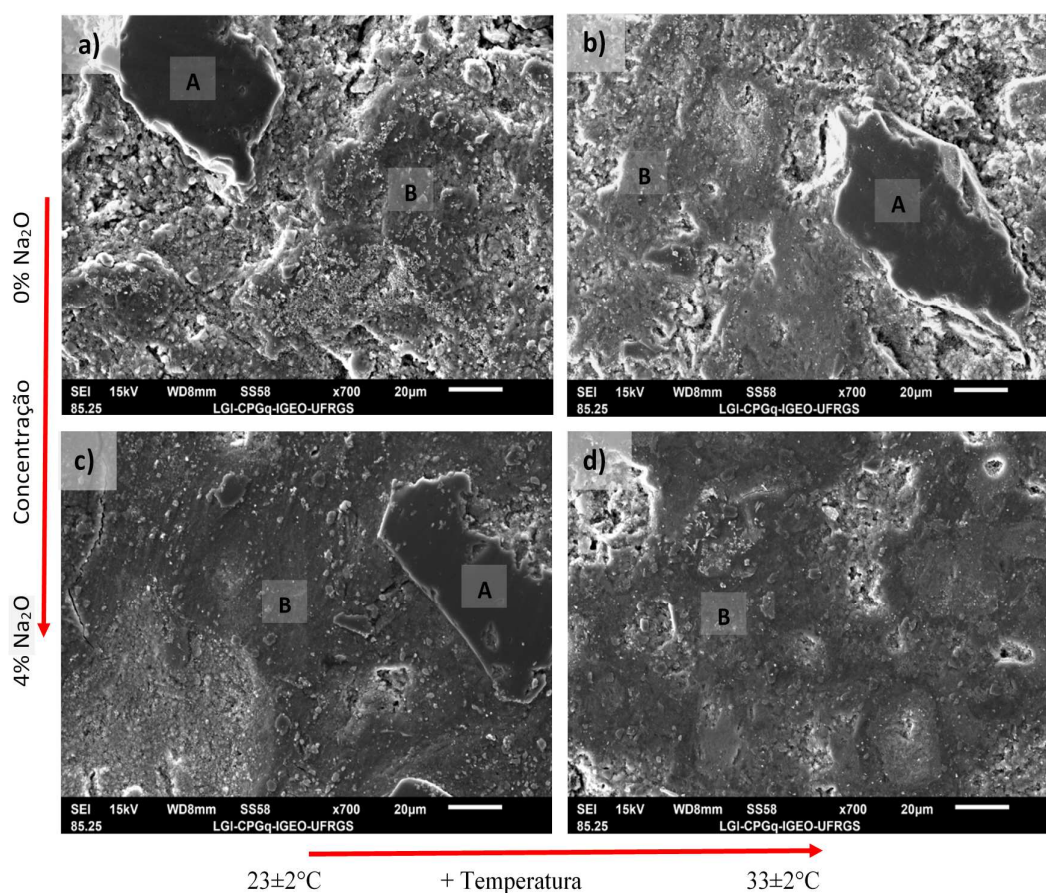


Figura 4-14. Micrografías SEM de pastas RCV-CC, después de 7 días de cura, activadas con: a) 0% Na₂O y curadas a 23± 2°C. b) 0% Na₂O y curadas a 33± 2°C. c) 4% Na₂O y curadas a 23± 2°C. d) 4% Na₂O y curadas a 33± 2°C.

A partir de estas figuras es posible observar diferentes regiones. Las regiones más oscuras (puntos A) corresponde a las partículas de RCV que no reaccionaron (RCV anhidro), estas partículas se referencian con el término “anhidro” porque son partículas (de mayor tamaño) que no presentaron las reacciones iniciales correspondientes a la disolución de aluminosilicatos a través de los proceso de hidrólisis alcalina en los tiempos y condiciones de curado en el estudio. Las regiones que rodean las partículas de RCV anhidro (puntos B) corresponden a la formación de los principales productos de reacción, el gel C-S-H/C-A-S-H, los cuales pueden encontrarse en una gran gama composicional y de orden estructural.

Estas imágenes muestran claras diferencias en la microestructura. De forma general, las pastas álcali-activadas con A_c (Figura 4-14 (c) y (d)) evidencian una morfología mucho más compacta y homogénea en las zonas del gel (puntos B), en comparación con la estructura porosa y de mayor contenido de partículas de RCV anhidro (puntos A) mostrada por las pastas activadas con agua (Figura 4-14 (a) y (b)). Por otra parte, el aumento de la temperatura de curado, independientemente del tipo de activación, permite observar una mejor evolución de las condiciones morfológicas del gel, favoreciéndose la disolución de las especies reactivas, como se ha definido ampliamente en el presente documento, experimentándose un mayor crecimiento de los producto de reacción de las misturas (gel cementante), lo cual tiene una gran influencia en la densidad y porosidad de los materiales (Heah *et al.*, 2011).

El estudio composicional de las pastas mediante la técnica BSEM/EDS sobre muestras previamente pulimentadas, que garanticen la confiabilidad de los análisis, y sometidas a un proceso de congelamiento de las reacciones a los 7 días de curado; de igual manera, muestran grandes diferencias de acuerdo al método de activación y la temperatura de curado planteada.

En las Figura 4-15 y Figura 4-16 se presentan las imagenes obtenidas de los análisis realizados sobre las pastas activadas con agua (0m-0% Na_2O) a $23\pm 2^\circ C$ y $33\pm 2^\circ C$, respectivamente (reacciones de tipo puzolanica). En el lado izquierdo de las figuras se presentan las imágenes BSEM y los espectros EDS tomados puntualmente, característicos de cada una de las regiones que muestran diferencias significativas (EDS típicos de cada región). En el lado derecho de las figuras se incluyen los respectivos mapas composicionales, como una herramienta de apoyo para identificar las proporciones relativas de los elementos presentes, mediante variaciones en la intensidad de colores. Lo anterior, teniendo en cuenta la gran heterogeneidad composicional y morfológica evidenciada en las imágenes.

De forma general, se detectó la formación de productos de reacción con características muy friables a los 7 días de curado en las pastas activadas con agua (Figura 4-15 y Figura 4-16), presentándose una apreciable pérdida de estos durante el proceso de pulimento de las muestras, producto del bajo grado de reacción del gel formado a los 7 días de curado. Lo cual fue identificado preliminarmente en los análisis de DRX (0% Na₂O Figura 4-13 (a) e (b)). Los espectros asociados a los puntos (2a) y (3a) localizados en la región central de las imágenes BSEM de la Figura 4-15 (regiones de color rojo de mayor intensidad), muestran la composición típica de los productos de reacción formados, caracterizados por el alto contenido elemental de calcio (*Ca*), el cual podría asociarse a la formación de un gel inicial tipo C-S-H. Silva *et al.* (2008); Puertas *et al.* (2010); Pereira de Oliveira *et al.* (2012); A. MAS *et al.* (2015) e Araújo *et al.* (2019), han referenciado los bajos niveles de reactividad de los residuos de cerámica a edades tempranas, asociada a la lenta cinemática en que acontece su reacción puzolánica. Las regiones donde se observan las mayores intensidades de color verde y azul, correspondientes a la presencia de elementos de silicio (*Si*), aluminio (*Al*), sodio (*Na*), calcio (*Ca*), potasio (*K*), Hierro (*Fe*) y magnesio (*Mg*) respectivamente (típica composición de los RCV), evidencian una gran cantidad de partículas de RCV anhidro, o sea, sin reaccionar (espectro 1a).

0% Na₂O - 23±2°C

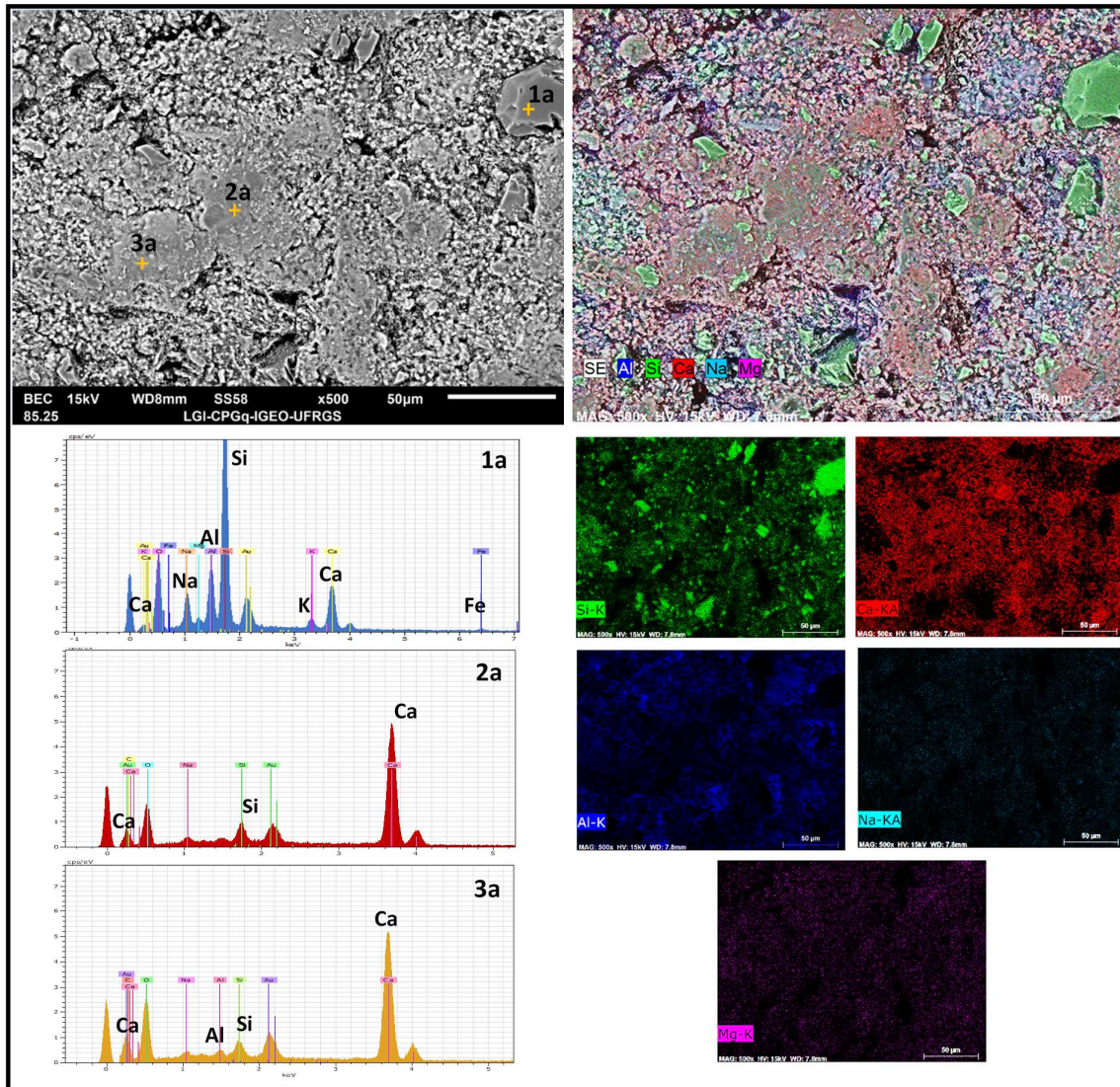


Figura 4-15. Mapeamento composicional e imagens BSEM/EDS de pastas RCV-CC activadas com água (0m-0% Na₂O) e curadas a 23± 2°C a los 7 dias de curado.

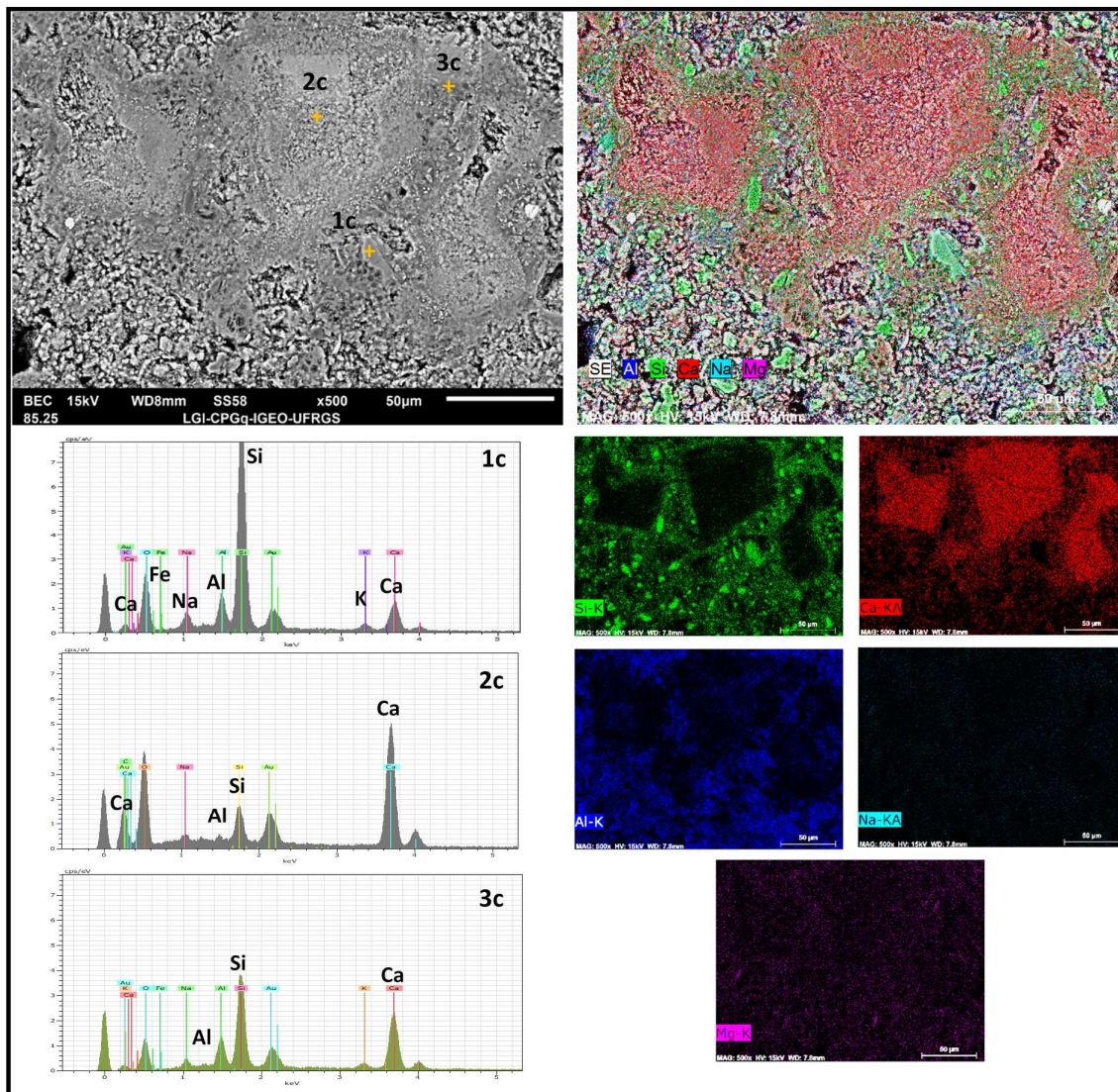
0% Na₂O - 33±2°C

Figura 4-16. Mapeamento composicional e imagens BSEM/EDS de pastas RCV-CC activadas com água (0m-0% Na₂O) y curadas a 33± 2°C a los 7 días de curado.

La Figura 4-16 muestra el efecto del incremento de la temperatura de curado en los productos de reacción puzolánica de las mezcla RCV-CC activadas con agua. Las imágenes permiten apreciar el mayor crecimiento y evolución de los productos de reacción, lo cual tiene un importante efecto en las condiciones morfológicas y en la mayor resistencia reportada, observándose una estructura menos porosa en relación a las pastas curadas a menor temperatura

(Figura 4-15). Las áreas de color rojo de mayor intensidad, caracterizadas composicionalmente mediante el espectro del punto (2c) (espectro 2c), de igual manera, aún evidencian la baja reactividad de los aluminosilicatos de los RCV para combinarse con la cal y formar hidratos estables a los 7 días de curado, formándose un gel tipo C-S-H de alto contenido de *Ca*. No obstante, perimetralmente a estas regiones (áreas del gel con aumento en la intensidad del color verde), se puede observar la formación de un material más conglomerado, caracterizado composicionalmente por la mayor presencia de silicatos en su estructura y la incorporación, en proporción muy marginal, de elementos de aluminio (espectro (3c)). La aparición de la fase, en valores de ángulo 2θ de 28.7° , referenciado en el difractograma 0% Na_2O de las Figura 4-13 (b) se podría vincular a este gel tipo C-(A)-S-H formado en estas regiones, caracterizado por un relativo mayor orden estructural producto del incremento de la temperatura de curado.

Las Figura 4-17 y Figura 4-18 muestran los resultados de los análisis BSEM/EDS de las pastas de RCV-CC óptimas, activadas alcalinamente con una A_c de concentración 3 m (4% Na_2O) y curadas a las dos temperaturas de estudio, $23\pm 2^\circ\text{C}$ y $33\pm 2^\circ$, respectivamente. A partir de estas imágenes, se puede ratificar la menor porosidad de las pastas con la incorporación de las soluciones alcalinas. De igual manera, se observa una menor cantidad de partículas de RCV anhidro (puntos (1b) e (1d) en Figura 4-17 e 4-18, respectivamente), identificadas por las regiones de color verde (Si) y azul (Al) de mayor intensidad. Los análisis composicionales muestran que el producto de reacción de las pastas álcali-activadas con A_c corresponde a un gel tipo C-A-S-H / (C,N)-A-S-H, teniendo en cuenta la mayor presencia de elementos de *Al* y *Na* en su estructura. Como fue definido ampliamente en la revisión bibliográfica, la inclusión o adición de contenidos de calcio libre en la producción de cementos alcalinos, permite la formación y co-existencia, en fases amorfas, de una gran variedad de geles; donde incorporaciones de elementos de aluminio y/o sodio modifican la estructura tanto de los geles de silicato de calcio hidratado (C-S-H) como de los silicoaluminatos alcalinos hidratados (N-A-S-H) dando lugar a la formación de una mezcla compleja de estos geles que cambian durante el proceso. De acuerdo a lo anterior, a partir de los ensayos EDS fue posible identificar dos regiones características.

La primera región se caracteriza por la formación de un gel C-(A)-S-H de alto contenido de *Ca* (regiones de color rojo de mayor intensidad) asociadas a los puntos (2b) y (2d) de las Figura 4-17 e 4-18, respectivamente. Las proporciones, en área, de estas regiones disminuyen en las

pastas curadas a mayor temperatura. La segunda región, corresponde a la formación de un gel tipo C-A-S-H/(C,N)-A-S-H, identificado por la mayor presencia de *Si*, *Al* y *Na* en su composición, las cuales de igual forma tienden a crecer en área en las pastas curadas a mayor temperatura (regiones asociadas a los puntos 3b, 3d y 4d en Figura 4-17 e 4-12, respectivamente). Estas regiones corresponden a las áreas del gel donde co-existen los colores rojo, verde y azul en los respectivos mapas composicionales, con la ligera tendencia de una mayor intensidad del color verde (contenidos mayoritarios de Si) y se encuentran confinando las partículas de RCV anhidro y las regiones del gel C-(A)-S-H de alto contenido de calcio (regiones de color rojo) previamente definidos. La aparición de las líneas de difracción en valores de $2\theta = 29.56^\circ$ de los difractogramas de las pastas álcali-activadas (4% Na₂O en Figura 4-13 (a)-(b)), determinan el mayor grado de policondensación de los aluminosilicatos y ordenación estructural de este gel.

Sun et al. (2006), en el estudio de los cementos alcalinos híbridos o mezclados, establecen que el gel C-S-H toma en su composición tetraedros de aluminio en posiciones de puente que favorecen la reticulación de las estructuras de cadena, típicas de los geles C-S-H. Esto permite la formación de estructuras bidimensionales a medida que aumentan la incorporación de estos tetraedros a la estructura (C-(A)-S-H → C-A-S-H). Estas estructuras se caracterizan por un menor contenido de calcio que modifica la red (estructuras más policondensadas) de mayor orden estructural.

4% Na₂O - 23±2°C

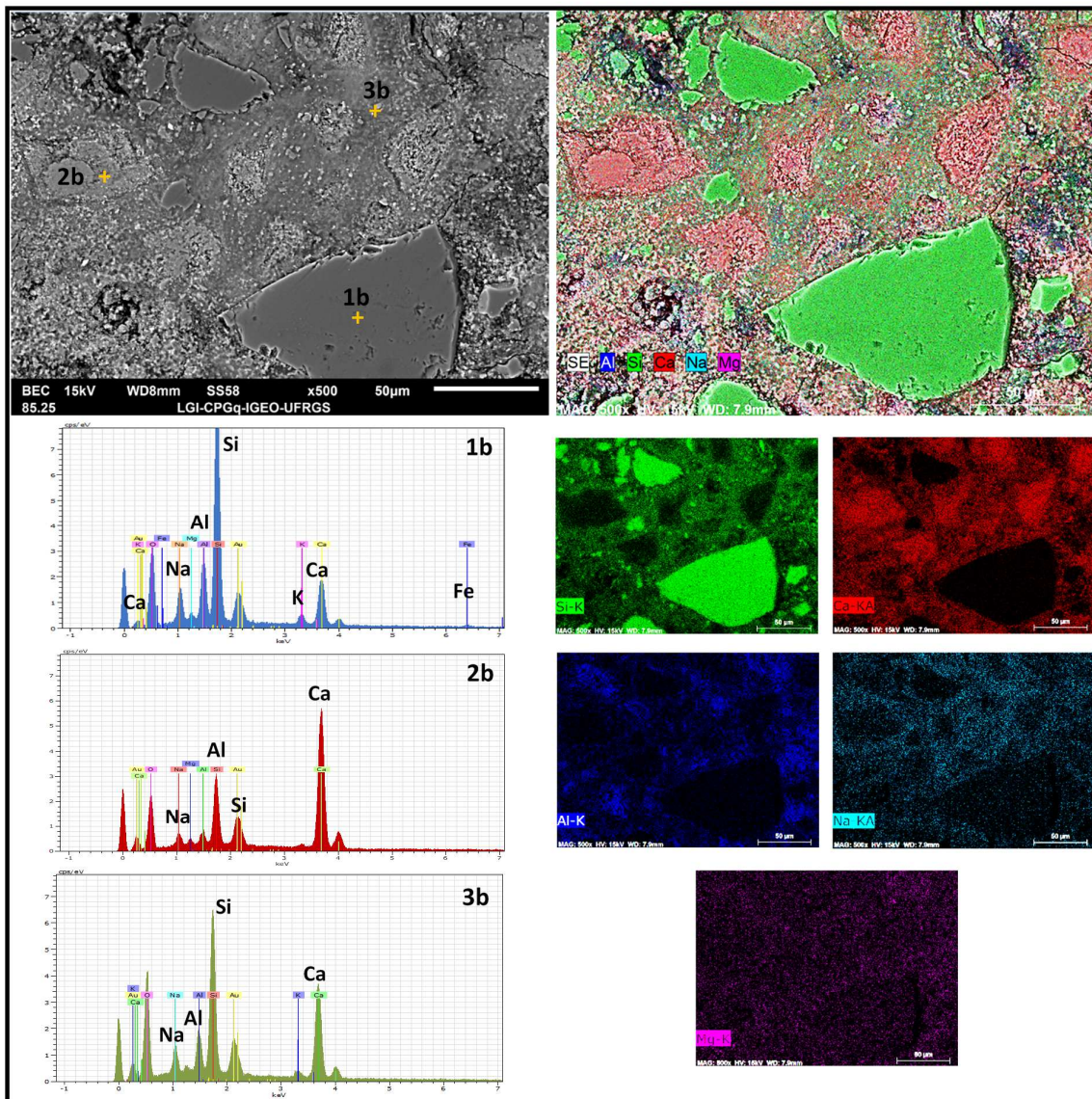


Figura 4-17. Mapeamento composicional e imagens BSEM/EDS de pastas RCV-CC ativadas com A_c de concentração 3 m (4% Na₂O) e curadas a 23± 2°C a los 7 dias de curado.

4% Na₂O - 33±2°C

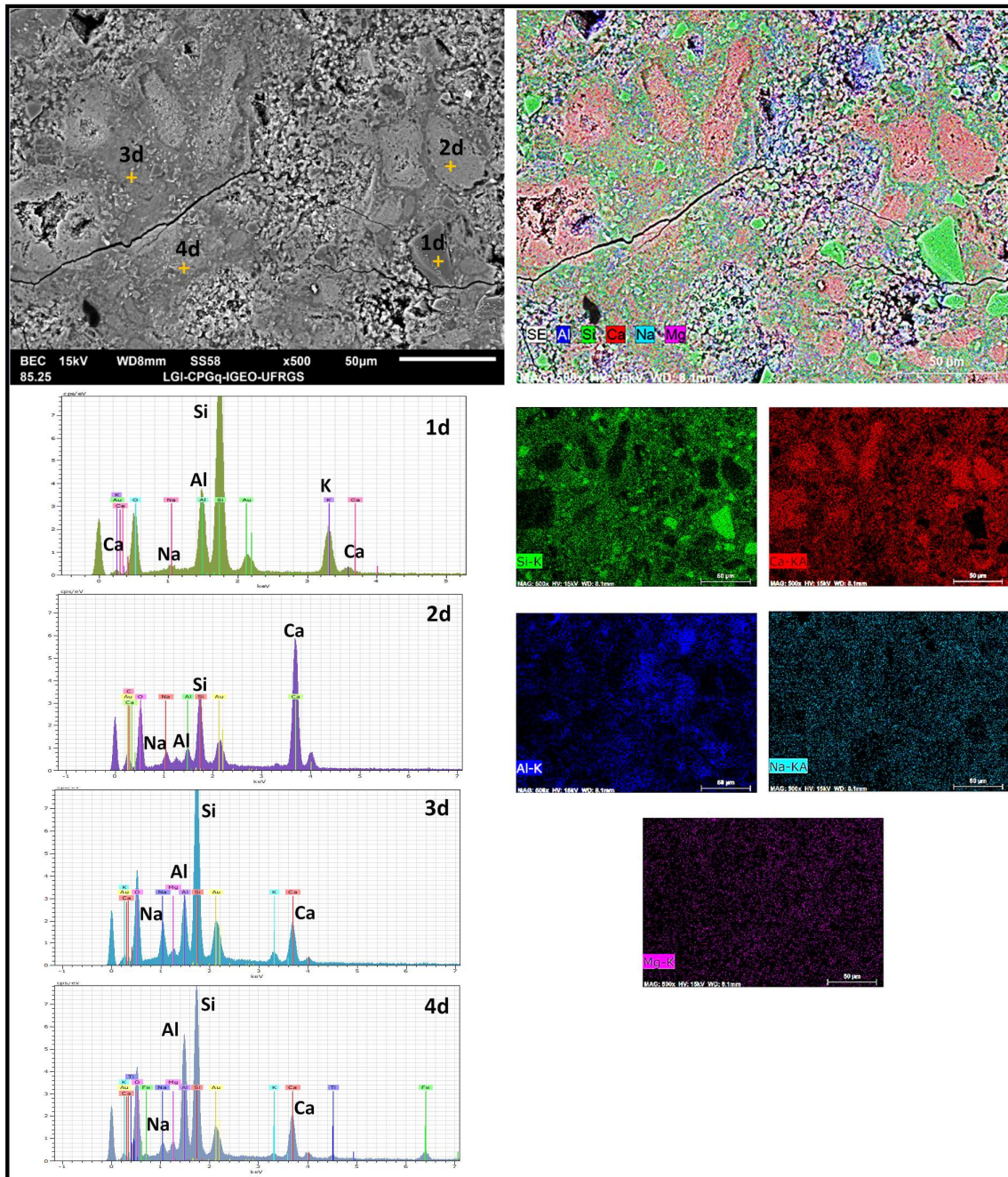


Figura 4-18. Mapeamento composicional e imagens BSEM/EDS de pastas RCV-CC activadas com A_c de concentração 3 m (4% Na₂O) e curadas a 33± 2°C a los 7 dias de curado.

La distribución composicional de los productos de reacción puzolánica y de activación alcalina, correspondientes a los geles conglomerantes C-S-H/C-(A)-S-H y C-A-S-H/(C,N)-A-S-H formados en las diferentes regiones de las pastas en estudio, es presentada en los diagramas ternarios de la Figura 4-19 (a-d). Los diagramas ternarios muestran las distribuciones composicionales (cualitativas) con base en 25 puntos de EDS tomados aleatoriamente sobre cada una de las regiones del gel, previamente identificadas. Los puntos de color rojo (\square), corresponden a los análisis puntuales de EDS en las áreas del gel caracterizadas por su alto contenido de *Ca* (regiones de color rojo de mayor intensidad, en Figura 4-15 a Figura 4-18). Los puntos de color verde (\triangle), corresponden los análisis puntuales de EDS en las áreas del gel caracterizadas por tener mayores contenidos de *Si*, *Al* y *Na* (regiones donde co-existen los colores rojo, verde y azul; con la ligera tendencia de una mayor intensidad del color verde, en Figura 4-15 a Figura 4-18). A partir de estos diagramas ternarios, es posible apreciar las diferencias composicionales de las regiones previamente identificadas en cada una de las pastas en estudio y su gran heterogeneidad.

En la Tabela 4-9 se detalla las relaciones atómicas *Ca/Si*, *Al/Ca* y *Al/Si* de los geles formados en los distintos sistemas. Los resultados consignados corresponden al valor promedio con su respectiva desviación estándar de 25 análisis elementales de tipo puntual, realizados en sitios aleatorios sobre cada una de las regiones características de las pastas estudiadas, y definidas previamente. Los resultados muestran valores muy altos de la relación *Ca/Si* y muy bajos de las relaciones *Al/Ca* y *Al/Si* en los geles C-S-H formados, como producto de la reacción de tipo puzolánica entre los RCV y la CC en las pastas activadas exclusivamente con agua (0% Na₂O em Tabela 4-9), evidenciando la baja actividad puzolánica de los RCV para fijar el calcio disponible de la CC a los 7 días de curado a temperaturas ambiente y el calcio presente en la Portlandita sin solubilizar. Sin embargo, con el incremento de la temperatura de curado, de aproximadamente 10 °C, es posible observar el aumento del grado de reacción puzolánica, disminuyéndose la relación *Ca/Si* y ligeramente aumentando las relaciones *Al/Ca* y *Al/Si*, evidenciando un mayor contenido, principalmente de silicatos, en el gel y un mayor orden estructural. Narmluk *et al.*, (2014), establece que la velocidad y el mecanismo de la reacción puzolánica varía con la temperatura de curado, acortándose el periodo durmiente (inducción de la puzolana) y acelerando el inicio de la formación de los productos de reacción, en estudios de actividad puzolánica en cenizas volantes.

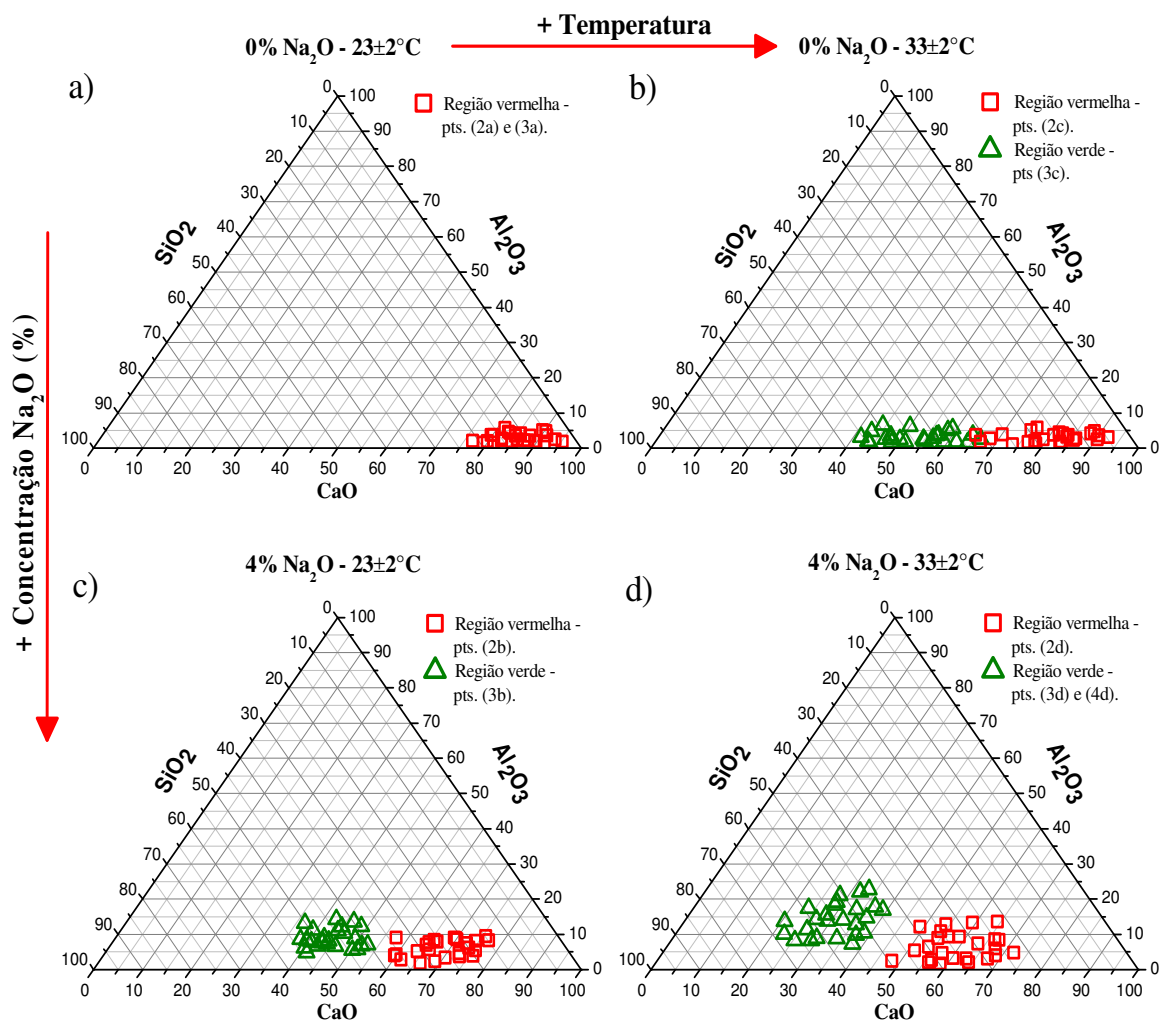


Figura 4-19. Distribuição de la composición química dos geles cementantes a los 7 días de curado (datos cualitativos - % em peso total) de las pastas: a) 0% Na₂O - 23±2°C. b) 0% Na₂O - 33±2°C. c) 4% Na₂O - 23±2°C. d) 4% Na₂O - 33±2°C.

Los resultados obtenidos en las pastas álcali-activadas con las A_c (4% Na₂O em Tabela 4-9) muestran la formación de geles ligantes con valores mucho menores de *Ca/Si*, incluso valores inferiores a 1 (*Ca/Si* < 1), lo que evidencia la mayor incorporación de SiO₂ en la estructura química del gel. Adicionalmente, es posible verificar el aumento de las relaciones *Al/Ca* y *Al/Si* en estas pastas álcali-activadas.

Tabela 4-9. Determinación de la relación atómica usando EDS de los geles formados a los 7 días de curado.

Pasta	Region ^a	Número de Análisis	Relación atómica ^b ($X \pm \sigma$)		
			Ca/Si	Al/Ca	Al/Si
0% Na ₂ O - 23±2°C	Gel C-S-H (region roja)	25	3.3 ± 0,25	0.06 ± 0,02	0.11 ± 0,08
0% Na ₂ O - 33±2°C	Gel C-S-H (region roja)	25	2.92 ± 0,33	0.08 ± 0,04	0.15 ± 0,06
	Gel C-(A)-S-H (region verde)	25	2.25 ± 0,36	0.12 ± 0,11	0.18 ± 0,09
4% Na ₂ O - 23±2°C	Gel C-(A)-S-H (region roja)	25	2.88 ± 0,67	0.07 ± 0,09	0.16 ± 0,1
	Gel C-A-S-H/(C,N-A-S-H) (region verde)	25	1.23 ± 0,18	0.31 ± 0,07	0.33 ± 0,07
4% Na ₂ O - 33±2°C	Gel C-(A)-S-H (region roja)	25	1.73 ± 0,12	0.27 ± 0,06	0.29 ± 0,11
	Gel C-A-S-H/(C,N-A-S-H) (region verde)	25	0.82 ± 0,07	0.64 ± 0,10	0.44 ± 0,08

^a Regiones asociadas a la Figura 4-13 (a-d).

^b $X \pm \sigma$: (Média ± Desviación estandar).

Fernández-Jiménez *et al.* (2003) mediante técnicas microscópicas, en el estudio de los productos de reacción a partir de activación alcalina de escoria de alto horno, a 7 días de curado, establece valores de relación *Ca/Si* de 0.6 - 0.7 usando como activador waterglass (silicato de sodio), y de 0.9-1.0 en pastas activadas con *A_c*. Estos valores registrados de *Ca/Si* se caracterizan por ser ligeramente más bajos que los reportados en los geles C-S-H formados por hidratación del cemento portland (*Ca/Si* ≈ 1.3-2.3) (Taylor H. F. W, 1986, 1993, 1996; Criado S. M., 2007).

4.2.2.8. Análisis termogravimétrico (TG-DTG)

Las Figura 4-20(a-b) muestra los resultados del ensayo termogravimétrico (TG) sobre las pastas curadas con agua (0% Na₂O) y alcali-activadas con la SHS (4% Na₂O) respectivamente, curadas a 33±2°C. En la misma gráfica se muestra la primera derivada de la curva TG (curva DTG) a partir de la cual es posible determinar picos característicos de pérdida de masa, la temperatura de inicio y final de dicha pérdida, y la identificación de los compuestos. Las

pérdidas de masa de los ligantes hidratados, tales como: el silicato de calcio hidratado (C-S-H), aluminato de calcio hidratado (C-A-S), y silico-aluminato de calcio hidratado (C-A-S-H), se deshidratan a temperaturas entre los 75 y 400°C. En el rango entre 400°C a 475°C se produce la deshidroxilación de la portlandita, y entre los 500°C-750°C se produce los procesos de descarbonatación. Pérdidas de masa a temperaturas mayores a los 750°C pueden estar asociados a la deshidroxilación de otros productos de reacción y procesos de descomposición de materiales (Ramachandran *et al.*, 2002; Rojas, 2002; Hoppe Filho, 2008; Trochez *et al.*, 2010; Hoyos, 2018).

La pérdida por los procesos de deshidratación de los productos ligantes formados en las pastas curadas con agua (0% Na₂O) fue del 3.0%; las pérdidas por deshidroxilación de la portlandita, sin solubilizar desde la CC, fue del 2.0%; y las pérdidas por la disociación del CO₂ desde los compuestos carbonatados, formados y presentes desde la CC, fue del 7.5% (Figura 4-20(a)). Por otra parte, estas pérdidas en el sistema álcali-activado fueron del, 8.2%, 1.3% y 5.6%, respectivamente (Figura 4-20(b)). Los resultados confirman una mayor cantidad de productos de reacción formados en las pastas álcali-activadas.

Las curvas DTG permiten identificar cuatro picos característicos. El pico número 1 corresponde a la pérdida de agua libre de las pastas, la cual se encontrar en los poros del ligante. Estas pérdidas ocurren a temperaturas menores a los 75°C. El pico número 2 corresponde a la deshidratación del silicato de calcio hidratado (C-S-H), este pico está ubicado entre los 115°C-120°C, y normalmente se solapa con los picos característicos de la estringtonita (100°C-180°C) desde el estudio de los cementos convencionales, pérdidas entre los 180°C a 400°C normalmente están atribuidos a la deshidratación de los aluminatos cálcicos hidratados (C-A-H), los silicoaluminatos cálcicos hidratados (C-A-S-H), y material orgánico (Trochez *et al.*, 2010). El pico número 3 corresponde a la deshidroxilación de la portlandita. Por último, el pico número 4 es producto de la volatilización del CO₂, desde compuesto carbonatados (calcita).

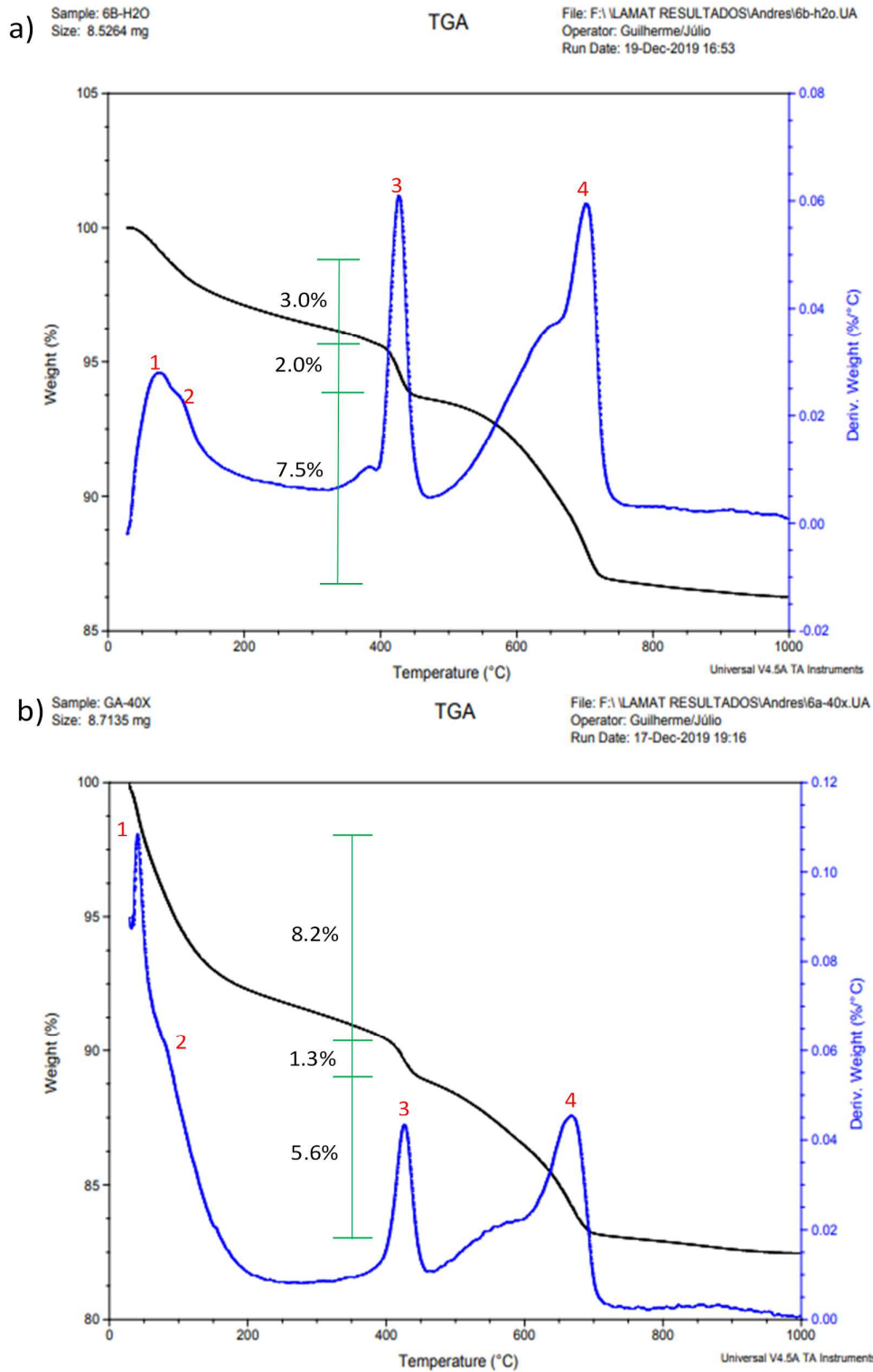


Figura 4-20. TG y DTG de pastas a) 0% Na₂O – 33°C, b) 4% Na₂O -33°C.

5. ESTUDIO DEL SISTEMA SUELO GRANULAR/LIGANTE ÁLCALI-ACTIVADO

Mediante el estudio de las propiedades mecánicas, mineralógicas y micro-estructurales de las pastas alcali-activadas se pudo establecer la importancia de los contenidos relativos de CC en el material precursor (relación CC/PR), al igual que el contenido y concentración de álcalis a través de la A_c , para la optimización de este nuevo cemento alcalino. Por lo tanto, la metodología de dosificación de estos materiales para el mejoramiento del suelo granular deben ser abordados.

En el presente Capítulo, se plantea un proyecto experimental focalizado en estudiar la influencia de la porosidad (a través del peso específico aparente seco), el contenido de material precursor (PR/Sólidos) y la concentración alcalina ($\%Na_2O$) en la respuesta mecánica del suelo granular tratado. El contenido y la concentración de la A_c son definidos para garantizar la humedad de compactación de las misturas y las condiciones de activación del material precursor (contenido de álcalis). Este plan experimental es definido a partir de un proyecto de experimentos compuesto de segundo orden (PCSO), teniendo en cuenta el efecto cuadrático previamente evidenciado en el estudio de las pastas alcali-activadas (Figura 4-2 y Figura 4-9). Adicionalmente, se pretende verificar la posibilidad de construir superficies de respuesta que puedan ser relacionadas con los factores controlables para el mejoramiento del suelo. Por último, con base en los resultados del proyecto experimental, se evaluará la posibilidad de correlacionar el índice porosidad/teórico volumétrico de agente cementante (η/B_{iv}) con la resistencia a la compresión, rigidez inicial y durabilidad del sistema suelo granular/ligante alcali-activado.

5.1. PLANTEAMIENTO DEL PROYECTO EXPERIMENTAL (PCSO)

Para el estudio del mejoramiento del suelo granular se plantea un proyecto experimental de composición central con puntos axiales en el centro de las caras, mediante el estudio de tres factores controlables de interés, correspondientes a: el peso específico aparente seco (γ_d), el contenido de material PR (mediante la relación PR/Sólidos), y la concentración de álcalis a través de la A_c ($\%Na_2O$) para su activación. Los modelos de composición central son formulados cuando se detecta curvaturas en el comportamiento de la variable de respuesta; y

por lo tanto, es necesario ajustar un modelo de regresión de segundo orden. Estos modelos se pueden construir de forma modular a partir de un diseño factorial completo (2^k) o fraccionado (2^{k-1}), al cual se le adicionan puntos centrales y puntos axiales en función de la significancia de los efectos de segundo orden. La inclusión de análisis en puntos axiales localizados en el centro de las caras del cubo ($\alpha_j = 1$) es particularmente útil cuando se dificulta correr los tratamientos en niveles superiores o inferiores a los establecidos en la fracción factorial debido a restricciones del proceso (Kuehl, 1994).

La porción factorial del modelo es definida a partir de dos niveles (alto y bajo) de cada uno de los factores controlables, los cuales permiten la estimación de los efectos lineales e interacciones del modelo. Los puntos al centro y sus repeticiones ($n_0 \geq 1$) aumentan los grados de libertad del término de error, permitiendo una evaluación más precisa de la varianza experimental. A través de estos puntos centrales se detecta la presencia de curvatura en el comportamiento de la respuesta; más, son insuficientes para determinar cuál o cuáles de los términos cuadráticos son significantes. La adición de los puntos axiales o de estrella definen los efectos cuadráticos puros y su significancia (Gutiérrez and De la Vara, 2012).

El PCSO se construye a partir de un modelo factorial completo de tres factores (2^3), mediante el análisis de las variables de respuesta en las esquinas del cubo, formado por los niveles (alto y bajo) de las variables controlables del experimento. Se incluyen 6 análisis en el punto central del diseño ($n_0 = 6$) y seis puntos axiales (formando una estrella) ubicados sobre las caras a una distancia constante ($\alpha_j = 1$) del punto central (Figura 5-1). Se adopta un número de 3 réplicas, las cuales determinan el número total de análisis en la fracción factorial (2^k), central (n_0) y axial ($2k$) del proyecto experimental. El número total de tratamientos (n_r) del experimento es de 15, lo cual arroja un total de 48 análisis experimentales (incluyendo las réplicas) para las diferentes variables de respuesta a estudiar. Este proyecto experimental es adoptado para el estudio de la resistencia a la compresión simple (q_u) y rigidez inicial (G_0) del suelo granular mejorado.

Para el estudio de la durabilidad por molhagem-secagem, teniendo en cuenta las condiciones del ensayo, la implementación de un proyecto con un número elevado de análisis resultaría en un diseño poco práctico y anti-económico, por lo cual se plantea la ejecución de un PCSO centrado en las caras con repeticiones exclusivamente en el punto central ($n_0 = 3$), lo cual arroja para los 15 tratamientos, un total de 17 análisis experimentales. La inclusión de las repeticiones en el punto central permite hacer un análisis más detallado de los factores, permitiendo el ajuste

del error en la predicción de nuevas observaciones (al detectar curvaturas) y permite obtener grados de libertad adicionales para desarrollar el análisis de varianza en diseños no replicados, permitiendo el análisis, en su conjunto, de todos los términos dentro del experimento (Montgomery, 2012).

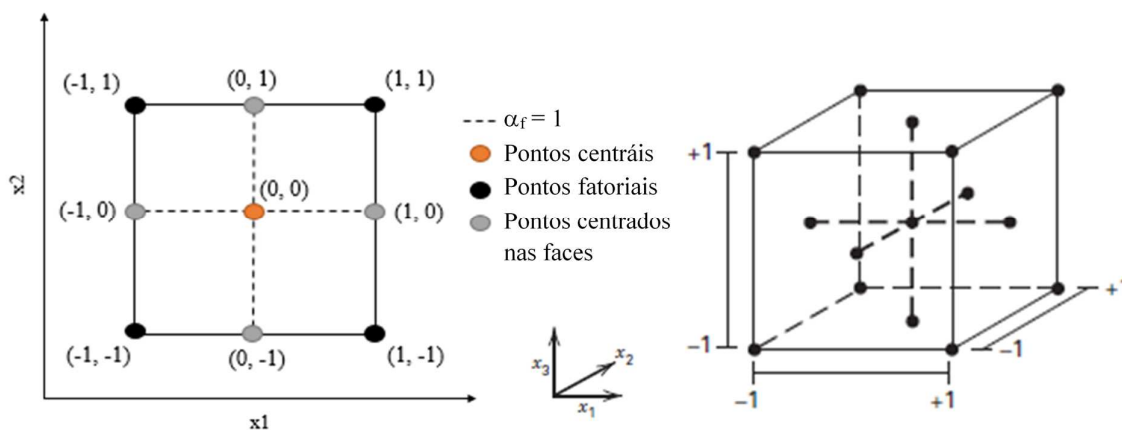


Figura 5-1. Proyecto Compuesto de Segundo Orden (PCSO) com pontos axiais centrados em las caras del cubo, para $k = 3$. (Adaptado de Gil, 2019)

Los factores son agrupados mediante la combinación de 2 niveles de densidad, a través del peso específico aparente seco del suelo mejorado en su nivel alto y bajo ($\gamma_{d(-1)} = 15 \text{ kN/m}^3$ e $\gamma_{d(+1)} = 17 \text{ kN/m}^3$, respectivamente). Estas densidades de compactación son adoptadas a partir de los resultados de los ensayos de compactación proctor (energía estándar) de las misturas, presentados en la Figura 5-2. Los niveles alto y bajo del contenido de material PR (adicionado y misturado en estado seco con el suelo granular) es cuantificado mediante la relación PR/Sólidos en peso total ($\text{PR/Sólidos}_{(-1)} = 0.15$ e $\text{PR/Sólidos}_{(+1)} = 0.35$); siendo el término “Sólidos”, la suma de los contenidos (en peso) del suelo, el RCV y la CC. Esta relación se adopta para asegurar que las proporciones entre el material PR y el suelo sean siempre constantes con la variación del peso unitario seco de las misturas. Adicionalmente, la dosificación del material PR se mantendrá constante (relación $\text{CC/PR} = 0.30$), definido a partir de las condiciones óptimas establecidas en el estudio de las pastas álcali-activadas. Los niveles asumidos para la variable correspondiente a la concentración alcalina de la A_c son $\% \text{Na}_2\text{O}_{(-1)} = 1.5$ e $\% \text{Na}_2\text{O}_{(+1)} = 6.5$ en su nivel alto y bajo, respectivamente. Estos son asumidos con base en los resultados del estudio del ligante álcali-activado, delimitando el intervalo donde se presenta

la concentración de álcalis que maximizó la respuesta mecánica de las pastas (4% Na₂O). Los análisis son divididos en 3 bloques sobre las réplicas de ensayo para disminuir factores de ruido que puedan influenciar las variables de respuesta.

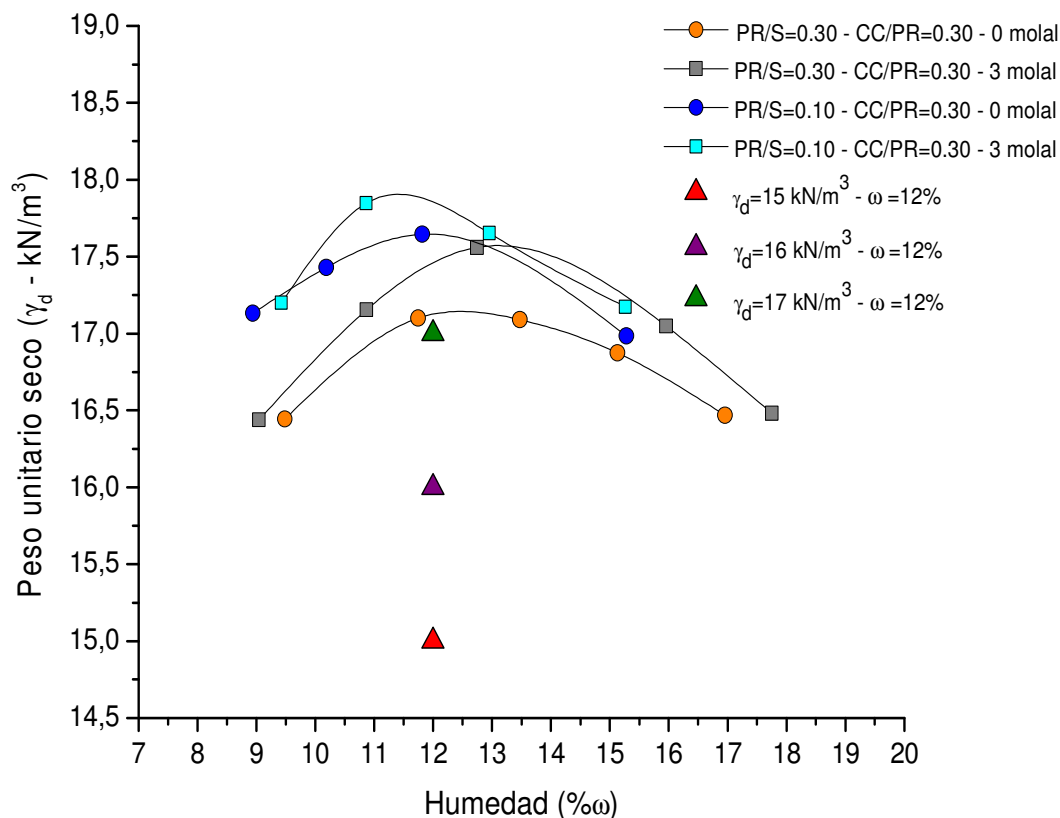


Figura 5-2. Resultados de ensayos de compactación (energía normal)

La humedad de compactación (ω) para todas las mezclas fue constante e igual a 12%. Esta humedad es definida con base en los ensayos de compactación proctor realizados a diferentes mezclas de suelo granular-material PR (Figura 5-2) y la factibilidad de moldeo de los cuerpos de prueba. Las variables de respuesta, en términos de la resistencia a la compresión simple (q_u) y rigidez inicial (G_0), son evaluadas de forma independiente para tiempos de curado de 7 y 28 días a temperatura constante de $23 \pm 2^\circ\text{C}$. El tiempo y la temperatura de curado de los cuerpos de prueba para los ensayos de durabilidad son definidos de acuerdo al procedimiento estandarizado por la norma ASTM D 559 (ASTM, 2015). La Tabela 5-1 resume los tratamientos y niveles propuestos para el estudio de la resistencia, rigidez y durabilidad.

Tabela 5-1. Niveles actuales y codificados de tratamientos para el estudio de q_u , G_0 y PMA .

Tratamiento	Nível atual			Nível codificado			Observaciones
	γ_d (kN/m ³)	PR/Sólidos (em massa)	Concentración álcalis en Ac (%Na ₂ O)	x1	x2	x3	
1	15.0	0.15	1.5	-1	-1	-1	Pto. en Cubo
2	15.0	0.35	1.5	-1	+1	-1	Pto. en Cubo
3	15.0	0.15	6.5	-1	-1	+1	Pto. en Cubo
4	15.0	0.35	6.5	-1	+1	+1	Pto. en Cubo
5	17.0	0.15	1.5	+1	-1	-1	Pto. en Cubo
6	17.0	0.35	1.5	+1	+1	-1	Pto. en Cubo
7	17.0	0.15	6.5	+1	-1	+1	Pto. en Cubo
8	17.0	0.35	6.5	+1	+1	+1	Pto. en Cubo
9	16.0	0.25	1.5	0	0	-1	Pto. Axial
10	16.0	0.25	6.5	0	0	+1	Pto. Axial
11	16.0	0.15	4.0	0	-1	0	Pto. Axial
12	16.0	0.35	4.0	0	+1	0	Pto. Axial
13	15.0	0.25	4.0	-1	0	0	Pto. Axial
14	17.0	0.25	4.0	+1	0	0	Pto. Axial
15	16.0	0.25	4.0	0	0	0	Pto. Central

5.2. RESULTADOS DE RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN SIMPLE (QU)

Los resultados relativos a los ensayos de resistencia a la compresión simple (q_u) de las misturas a los 7 y 28 días de curado para los diferentes tratamientos son resumidos en la Figura 5-3. Estos resultados son planteados a partir del valor promedio de resistencia sobre las diferentes réplicas en cada tratamiento y las respectivas barras de error respecto a los valores máximos y mínimos obtenidos por tratamiento. Las resistencias máximas alcanzadas fueron del orden de los 6.65 MPa en los especímenes curados a 7 días y 11.44 MPa para los correspondientes a 28 días. Estos valores de resistencia fueron logrados por los especímenes producidos con la dosificación del tratamiento número 8, el cual corresponde a las misturas compactadas a la mayor densidad (17 kN/m³), contenido de PR sólido (35%) y concentración alcalina (6.5%). Adicionalmente, incrementos de resistencia entre los 149.6% y 296% fueron desarrollados entre los 7 y 28 días de curado; es decir, incrementos de 1.5 a 3 veces, aproximadamente, con el tiempo de curado.

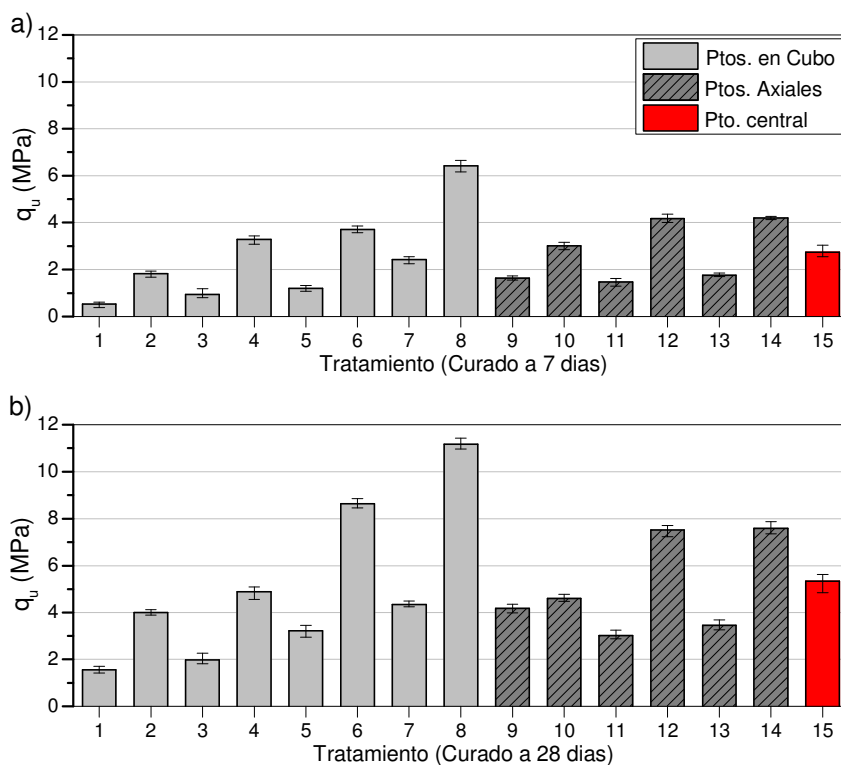


Figura 5-3. Resistencia promedio en función de los tratamientos del programa experimental de: a) especímenes curados a 7 días y b) especímenes curados a 28 días.

5.2.1. Análisis de varianza (ANOVA) del PCSO para ensayo qu

La significancia estadística de los efectos principales, sus interacciones y el supuesto de no linealidad de la variable de respuesta (modelo de segundo orden) es verificada mediante la prueba de hipótesis de la varianza (ANOVA) a un nivel de significancia del 5% ($\alpha = 0.05$). A partir de la tabla ANOVA (Tabla 5-2) es posible concluir que tanto los efectos principales (densidad de compactación, porcentaje de PR sólido (residuos) y la concentración de la solución activadora) como sus respectivas interacciones, tienen un efecto significativo sobre la resistencia a la compresión simple del suelo granular tratado a los 7 y 28 días de curado, a excepción de la interacción entre %PR/Sólidos y % Na_2O a los 28 días de curado. Adicionalmente, se confirma la presencia de curvatura a través de la significancia estadística de efectos cuadráticos puros, principalmente, en los factores controlables correspondientes al peso unitario seco (γ_d) y el contenido de álcalis (% Na_2O) para los niveles pre-establecidos.

Tabela 5-2. Tabla ANOVA para q_u a 7 y 28 días de curado (PCSO).

Fuente	7 días de curado						28 días de curado					
	DF	Adj SS	Adj MS	Valor-F	Valor-P	Signif.	DF	Adj SS	Adj MS	Valor-F	Valor-P	Signif.
Linear:	3						3					
A: γ_d	1	27.78	27.783	715.53	0.000	Sem	1	108.98	108.985	1252.07	0.000	Sem
B: %PR	1	49.53	49.537	1275.80	0.000	Sem	1	147.27	147.275	1691.96	0.000	Sem
C: %Na ₂ O	1	15.49	15.494	399.05	0.000	Sem	1	8.77	8.770	100.75	0.000	Sem
Square:	3						3					
AA	1	0.32	0.326	8.41	0.007	Sem	1	1.17	1.179	13.54	0.001	Sem
BB	1	0.01	0.011	0.27	0.606	Não	1	0.11	0.116	1.33	0.256	Não
CC	1	1.66	1.663	42.82	0.000	Sem	1	4.49	4.495	51.64	0.000	Sem
Interact:	3						3					
AB	1	3.11	3.110	80.11	0.000	Sem	1	17.92	17.923	205.91	0.000	Sem
AC	1	1.61	1.612	41.52	0.000	Sem	1	1.78	1.782	26.71	0.037	Sem
BC	1	2.36	2.369	61.01	0.002	Sem	1	1.92	1.927	18.07	0.071	Não
Error:	36						36					
Falta de Ajuste	33	1.23	0.0373	0.68	0.761	Não	33	3.77	0.115	5.68	0.088	Não
Error Puro:	3	0.16	0.0551				3	0.06	0.020			
Total:	47	103.14					47	283.90				
S (desvio padrão) = 0.297						S (desvio padrão) = 0.275						
R ² = 95.64%						R ² = 98.21%						
R ² _{aj} (ajustado para graus de libertad) = 93.57%						R ² _{aj} (ajustado para graus de libertad) = 96.11%						
A: Peso unitario seco (γ_d); B: PR/Sólidos; C: %Na ₂ O; DF: Grado de libertad; Adj SS: Suma de cuadrados; Adj MS: Cuadrado médio; Signif: Significancia.												

En la Figura 5-4 es posible captar ligeramente los efectos cuadráticos de orden creciente que ejerce la densidad de compactación (peso unitario seco- γ_d) sobre los valores medios de la variable de respuesta a los 7 y 28 días de curado. Lo anterior, es compatible con lo reportado en una gran cantidad de estudios previos (Consoli *et al.* 2007b, 2009a, 2010a, 2010b, 2011a, 2011b, 2013, 2014a, 2016a, 2017, 2018, 2019a, 2019b, 2020; Lade and Trads 2014, Diambra *et al.*, 2017, 2018; Miranda *et al.* 2020), de suelos artificialmente cementados mediante la incorporación de ligantes convencionales como el cemento Portland y misturas de diferentes puzolanas con cal (reacción puzolanica), los cuales coinciden en que la respuesta mecánica de estas misturas tienden a aumentar exponencialmente con la reducción de la porosidad y linealmente con la adición del material cementante (tasas de la variación de q_u diferente en función de la porosidad y el contenido de cemento).

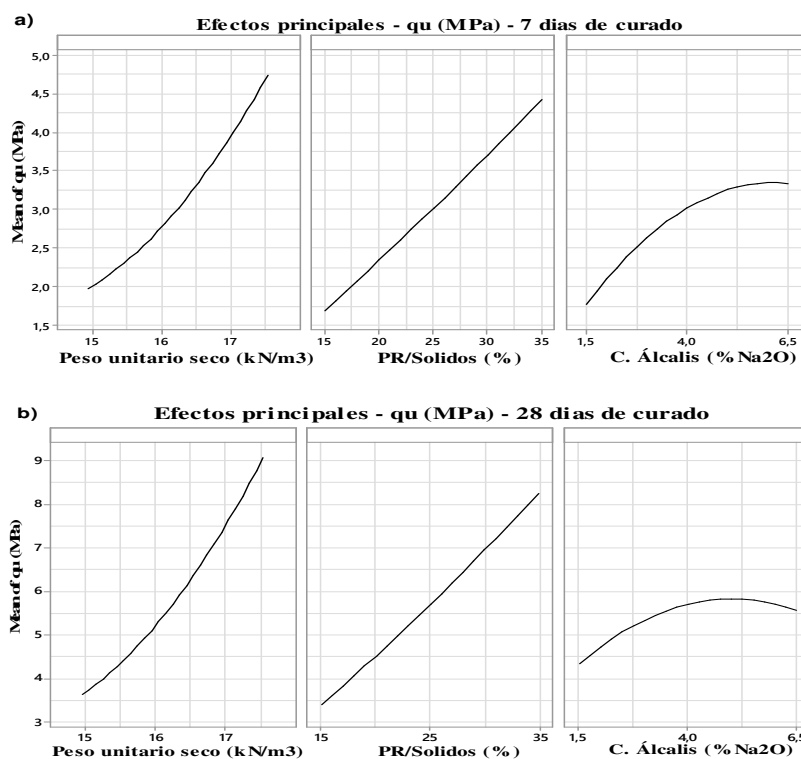


Figura 5-4. Diagrama de efectos principales de de q_u : a) especímenes curados a 7 días y b) especímenes curados a 28 días.

Por otra parte, la curvatura convexa en la variación de los valores medios de q_u con el contenido de álcalis (%Na₂O), adicionados a través de una SHS (Figura 5-4), definen la tendencia a un contenido óptimo de la concentración de la solución ativarora en el sistema (definida mediante el %Na₂O) para potencializar la respuesta mecánica. Diversos autores (Puertas, 1995; Fernandez Jimenez, 2000; Garcia-Lodeiro *et al.*, 2015) a partir del estudio de cementos álcali-activados mediante hidróxidos alcalinos coinciden en que tanto los cationes (Na⁺) como aniones (OH⁻) de la disolución alcalina son parte esencial en las diferentes fases del proceso de copolimerización para la formación de estos ligantes. Los cationes mantienen los niveles de pH y forman parte de la estructura del gel (modificadores de red), los aniones inducen la hidrólisis de los enlaces covalentes de los aluminio-silicatos fuente (fase de disolución) actuando como catalizadores de las reacciones. Sin embargo, disoluciones altamente concentradas puede generar fenómenos similares a la eflorescencia por efectos de nueva cristalización de los hidróxidos alcalinos y de fases carbonatadas (reacción con el CO₂ atmosférico) generando un efecto negativo en el tiempo de fraguado (setting), así como, en el comportamiento mecánico. Además, de la presencia de una mayor cantidad de agua asociada al exceso que puede provenir

de la solución activadora utilizada, favoreciendo la formación de poros capilares y cambios negativos en la microestructura del material (Provis *et al.*, 2005; Torres-Carrasco, 2015).

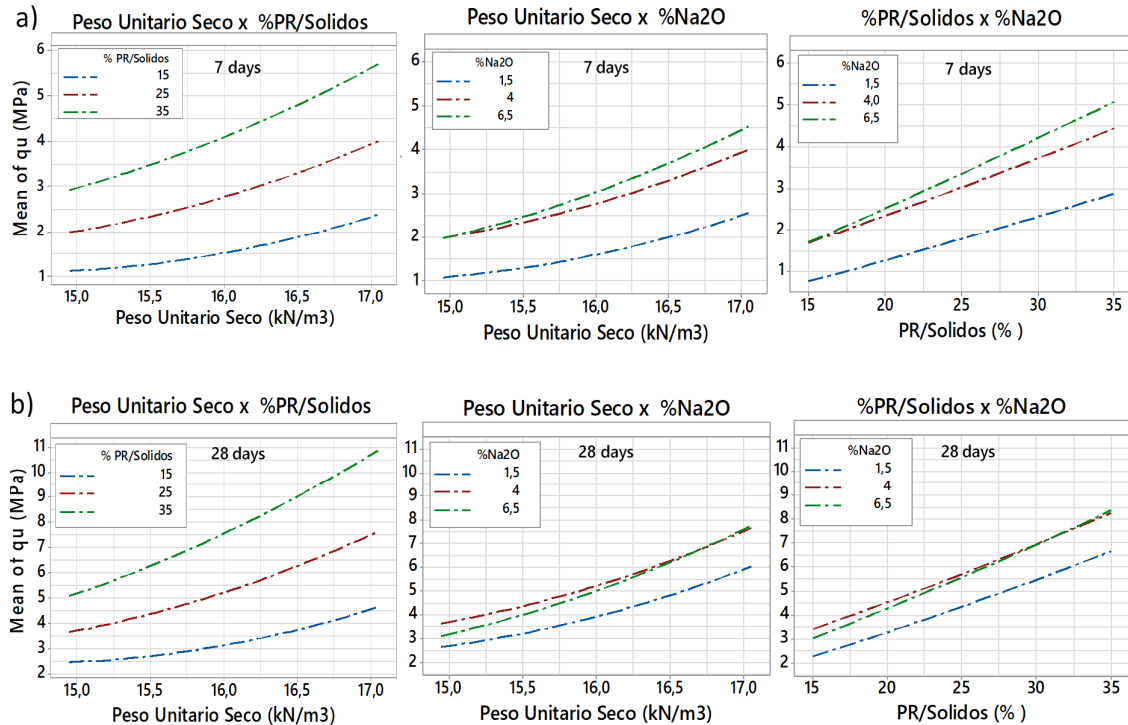


Figura 5-5. Diagrama de efectos de interacciones - q_u (MPa): a) 7 días de curado y b) 28 días de curado

Los efectos de interacción sobre q_u son condensados en la Figura 5-5 para los especímenes curados a 7 días (Figura 5-5a) y 28 días (Figura 5-5b). La interacción entre la densidad de compactación de las misturas y el contenido de material PR (componente cementante) adicionado (interacción: Peso unitario seco x %PR/Solidos), indica que el desarrollo de la resistencia, y por ende la evolución de los productos de ligación, es mayor en las mezclas más compactadas, al variarse los contenidos del componente cementante. Lo anterior, es evidenciado por el mayor gradiente (pendiente) de las curvas con el aumento de los contenidos de material PR en las diferentes edades de curado estudiadas. Este comportamiento ha sido reportado por Consoli *et al.*, 2007b, 2010b, 2014c; Stracke *et al.*, 2012, en el tratamiento de suelos granulares con cemento Portland, y Consoli *et al.*, 2013, 2014a, 2019a, 2019b, 2020, en misturas de puzolana y cal. De igual manera, la interacción entre la densidad de compactación de los especímenes y la concentración de la solución alcalina (interacción: Peso unitario seco x %Na₂O) muestra que el contenido de álcalis tiene un efecto considerablemente mayor sobre q_u

cuando la densidad de las muestras es mayor. Esto se logra explicar, al tener en cuenta que los cationes (Na^+) y aniones (OH^-) de la solución alcalina se localizan en la fase líquida de las mezclas, con el aumento del grado de compactación de esta, los volúmenes de aire son disminuidos, permitiendo una mayor interacción entre el precursor sólido y la solución activadora, y con esto, favoreciendo que las reacciones de co-polimerización acontezcan para la formación de los productos de reacción (cemento alcalino). Adicionalmente, se puede observar que esta interacción tiene una mayor influencia sobre q_u a los 7 días de curado (P-valor de 0.037 en muestras curadas a 28 días). A los 28 días de curado se puede considerar que los productos de reacción formados se encuentran en una edad más madura. La formación, crecimiento y evolución de estos definen la macroestructura del sistema suelo/ligante alcalino en el tiempo, redefiniendo la porosidad de las misturas, y por ende, influyendo en la respuesta mecánica del material.

Por ultimo, en el diagrama de interacción entre los dos componentes necesarios para la formación del ligante álcali-activado ($\%PR/Sólidos \times \%Na_2O$), se observa la alta significancia estadística que tiene la concentración de la solución alcalina con la variación del contenido de material precursor en la variables de respuesta a los 7 días de curado, evidenciando la necesidad de una mayor concentración de álcalis cuando los contenidos de material PR son mayores a edades tempranas; no obstante, a los 28 días de curado, esta interacción es no significativa, por lo cual, el efecto cuadrático puro de esta variable es quien define el comportamiento mecánico del material, estableciéndose unas condiciones óptimas de la concentración de Ac entre el 4% y 6.5% de Na_2O para maximizar los valores de q_u . Al comparar los resultados en las diferentes edades de curado, se observa que a edades tempranas (7 días) la concentración de la solución alcalina requerida para un mayor desarrollo de la resistencia, tiende ligeramente hacia la mayor en estudio (dentro de los niveles propuestos para la presente investigación), mientras que a los 28 días, esta tiende a una condición óptima. Estos resultados, evidencian nuevamente la importancia de la porosidad inicial de las mezclas en la formación de los productos cementicios y su evolución en el tiempo mediante el proceso de activación alcalina en la definición de la resistencia del sistema suelo/ligante álcali-activado, cuyas reacciones químicas entre el precursor y activador, por si solas, son caracterizadas por su alta heterogeneidad (Paniás *et al.*, 2007; Criado *et al.*, 2012). Una mayor concentración de Ac es requerida para evitar una insuficiente disolución del material PR, principalmente a inicios de las reacciones químicas;

teniendo en cuenta la menor cantidad de productos de reacción formados y la mayor cantidad de vacíos con aire de las misturas.

5.2.2. Modelo de regresión y superficie de respuesta para q_u

Un modelo de regresión ajustado a los datos experimentales con la finalidad de predecir el valor de la resistencia a la compresión simple en los diferentes niveles de los factores controlables es propuesto, mediante el auxilio de un software estadístico. Lo anterior, permite la generación de superficies de respuesta, la obtención del valor de la respuesta en una combinación infinita de los factores, a través de una ecuación de regresión múltiple (Ecuación (5-1) y (5-2) para 7 días y 28 días, respectivamente); y, la optimización de la resistencia a la compresión simple en las diferentes edades de curado. Donde, A corresponde a la densidad de compactación (γ_d); B , el contenido de material PR (%PR/Sólidos), y C , la concentración de la solución alcalina (% Na_2O). Las interacciones que no son significativas fueron excluidas de la ecuación de regresión. Las superficies de respuestas son mostradas en la Figura 5-6 (referente al punto central del modelo).

$$q_u (MPa) - 7d = 56.4 - 6.85 A - 0.516 B - 1.098 C + 0.2032 A^2 - 0,0734 C^2 + 0,0336 AB + 0,1037 AC + 0.0126 BC \quad (5-1)$$

$$q_u (MPa) - 28d = 109.1 - 13.1 A - 1.26 B - 0.967 C + 0.386 A^2 - 0,1206 C^2 + 0,0864 AB + 0,1197 AC \quad (5-2)$$

La calidad global del modelo de regresión y la proporción de variación de los resultados, que pueden ser explicados por el modelo, pueden ser medidas a través del coeficiente de determinación (R^2) y ajustado (R^2_{aj}). Un valor de R^2_{aj} superior a 70% es recomendado para fines de predicción de la variable de respuesta en un análisis múltiple, por estar este, ajustado al número de observaciones (grados de libertad) del modelo (Montgomery, 2009). El R^2_{aj} arrojado en el estudio fue de 93.57% y 96.11% a 7 y 28 días, respectivamente. Lo anterior, indica que los modelos propuestos logran explicar en un alto porcentaje la variabilidad de todas las respuestas. Por otra parte, la falta de ajuste de los modelos fue no significativa, mostrada desde la tabela ANOVA (Tabela 5-2), al ser el P-Valor mayor al nivel de significancia estadística propuesto ($\alpha = 5\%$). Lo anterior, permite concluir que los modelos de regresión múltiple establecidos (para 7 y 28 días) describen adecuadamente las superficies cuadráticas sugeridas.

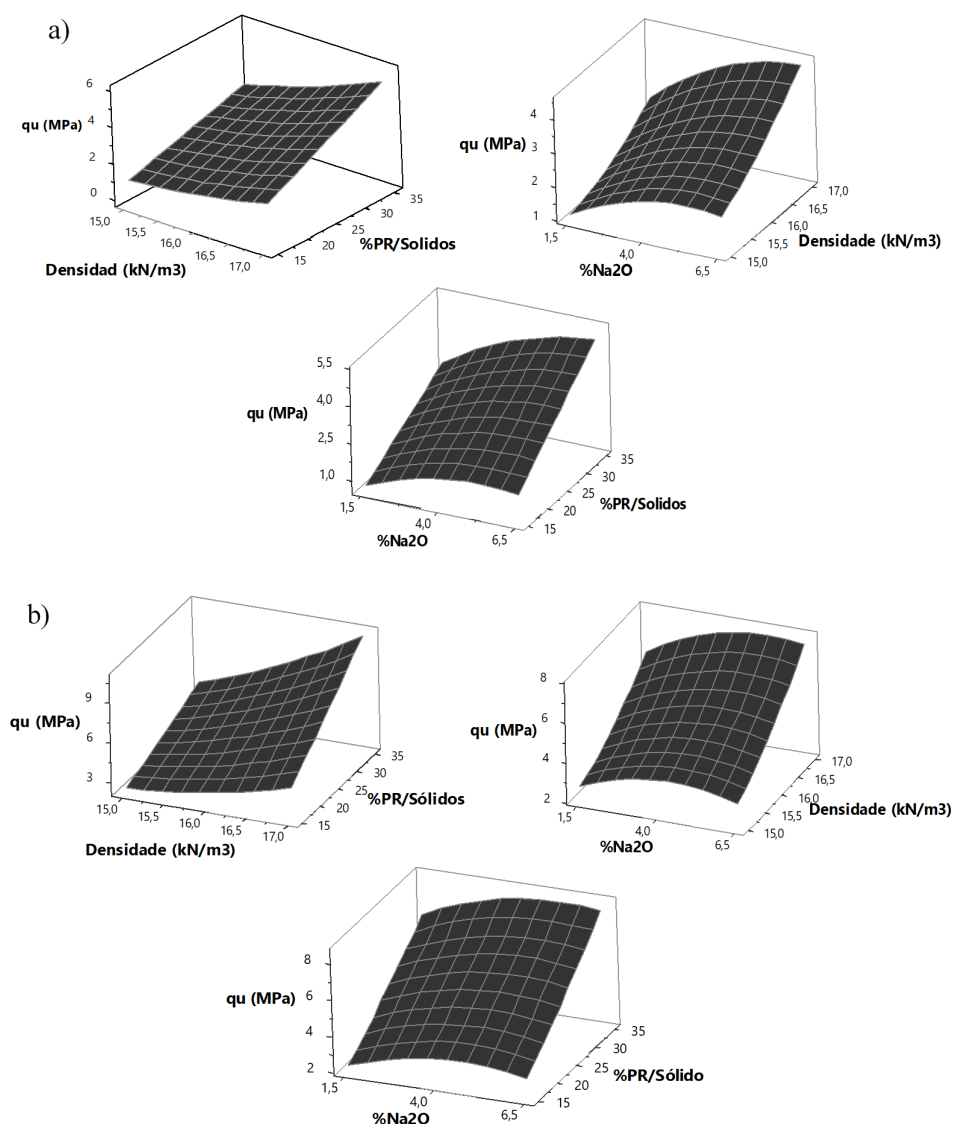


Figura 5-6. Superficie de respuesta - q_u (MPa): a) 7 días de curado y b) 28 días de curado.

Los supuestos del modelo de análisis de la varianza son verificados. Un análisis de la varianza parte de que los residuos se distribuyen normalmente (distribución normal de los datos); que estos son independientes y con varianza constante (Gutiérrez and De la Vara, 2012), el no cumplimiento de algunos de estos supuestos conduce a interpretaciones erradas (invalidez del modelo estadístico). En un modelo de regresión múltiple este chequeo se realiza mediante el análisis del diagrama de residuos (Figura 5-7(a-d) para 7 días de curado y Figura 5-7(e-h) para 28 días de curado) teniendo en cuenta la existencia de múltiples factores en el modelo. El supuesto de normalidad se determina mediante el gráfico de probabilidad normal para los

residuos (Figura 5-7 (a y e)), se observa que la normalidad se cumple de manera satisfactoria, ya que los puntos se acoplan a la línea de normalidad. Lo anterior, se puede confirmar mediante el histograma de frecuencia de los residuos (Figura 5-7 (b-f)). Se observan algunos valores atípicos, pero estos pueden ser desconsiderados en el modelo. El supuesto de homogeneidad (varianza constante) se verifica mediante el diagrama de residuos vs pronosticados (Figura 5-7 (c y g)). Se observa que los diferentes puntos se localizan aleatoriamente en sentido vertical dentro de una banda horizontal, sin seguir un patrón determinado. Lo anterior, garantiza la homogeneidad de las varianzas de los diferentes tratamientos. El supuesto de independencia es verificado mediante el gráfico que relaciona el orden en que fueron realizados los ensayos vs los residuos. En estos gráficos (Figura 5-7 (d y h)), al no observarse tendencias o un patrón (aleatoriedad), se puede concluir que los análisis son independientes. Una vez es chequeado el ajuste y la validación del modelo estadístico es posible encontrar la combinación de los niveles de los factores controlables que maximicen la resistencia a la compresión simple del sistema suelo/ligante alcalino.

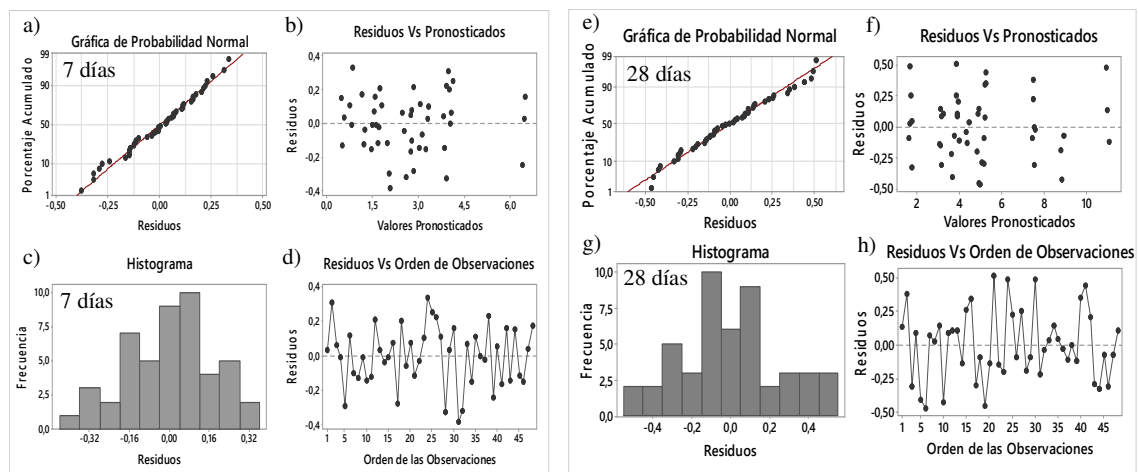


Figura 5-7. Diagrama de residuos de q_u (MPa) a 7 días y 28 días de curado.

5.2.3. Optimización de la respuesta - q_u

La optimización del modelo fue realizada con la ayuda de un software estadístico, mediante el método de la función de deseabilidad (d). El proceso de optimización se basa en el cálculo de una deseabilidad individual de la respuesta, que posteriormente se pondera y se combina en función de las significancias, para determinar la deseabilidad general o compuesta del modelo.

La respuesta es óptima cuando la deseabilidad compuesta alcanza su nivel máximo (Goudarzi et al., 2016). Esta función (d) va de cero a uno. El cero indica que la respuesta está fuera de los límites aceptables predefinidos (nivel de significancia); y el uno es el caso ideal, cuando el resultado es favorable. Por lo tanto, los valores de las variables independientes que optimizan la respuesta (q_u) se eligieron de acuerdo con el valor más alto de d . Este proceso fue realizado con el apoyo de un software estadístico.

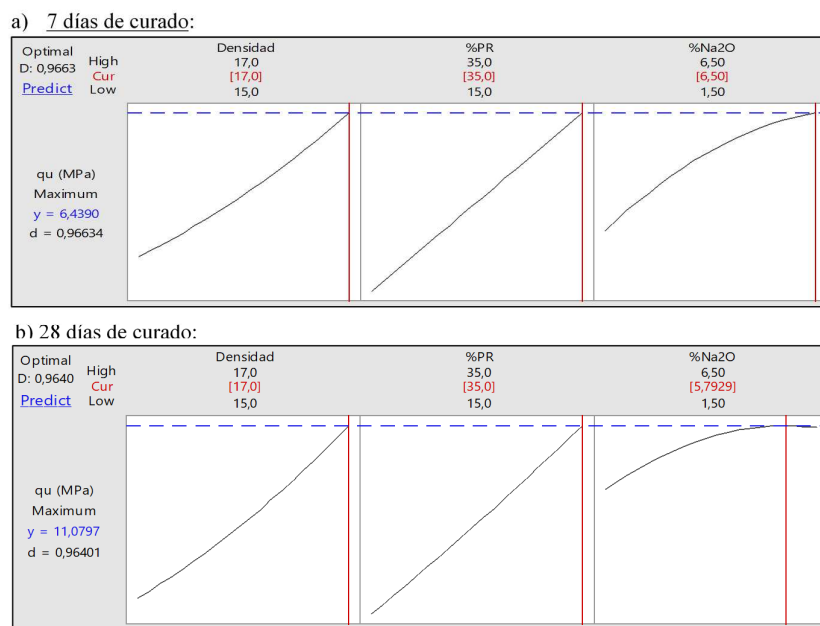


Figura 5-8. Diagrama de optimización para q_u (MPa): a) 7 días de cura. b) 28 días de cura.

La Figura 5-8 muestra la gráfica de optimización con los valores de los factores controlables que maximizan la resistencia a la compresión del suelo tratado. Donde, independientemente del tiempo de curado, los especímenes compactados a la mayor densidad ($\gamma_d = 17 \text{ kN/m}^3$) y misturados con los mayores contenidos de material PR sólido ($\%PR/Sólidos = 35\%$) tienden a maximizar la resistencia a la compresión simple (q_u) del suelo tratado. La concentración de la solución alcalina a los 7 días de curado fue máxima en el mayor nivel estudiado (6,5%), por lo cual no es posible establecer unas condiciones óptimas de $\%Na_2O$ para estos especímenes curados a 7 días; sin embargo su curvatura permite identificar que está próxima a los valores que tienden a maximizar q_u . A los 28 días de curado, una concentración alcalina de 5,8% de Na_2O tienden a optimizar la variable de respuesta. El valor máximo esperado de resistencia a la compresión simple (q_u) es de 6.44 MPa a los 7 días de curado y 11.08 MPa para los 28 días,

para las condiciones que tienden a maximizar la respuesta en los niveles establecidos de los factores controlables del presente estudio. El valor de la función de deseabilidad (d) de optimización fue de 0.96 para los dos modelos.

5.3. RESULTADOS DE RIGIDEZ INICIAL (G_0)

Los ensayos de pulso ultrasónico son ensayos no destructivos y fueron ejecutados sobre los mismos cuerpos de prueba elaborados para las pruebas de resistencia a las diferentes edades de curado. A partir de este ensayo se determinó el tiempo y las velocidades de propagación de las ondas de compresión (V_p) y de corte (V_s) a través de los diferentes especímenes de suelo/ligante alcali-activado. A partir de la teoría de la elasticidad, fue calculado el módulo de elasticidad cortante o rigidez inicial cortante (G_0).

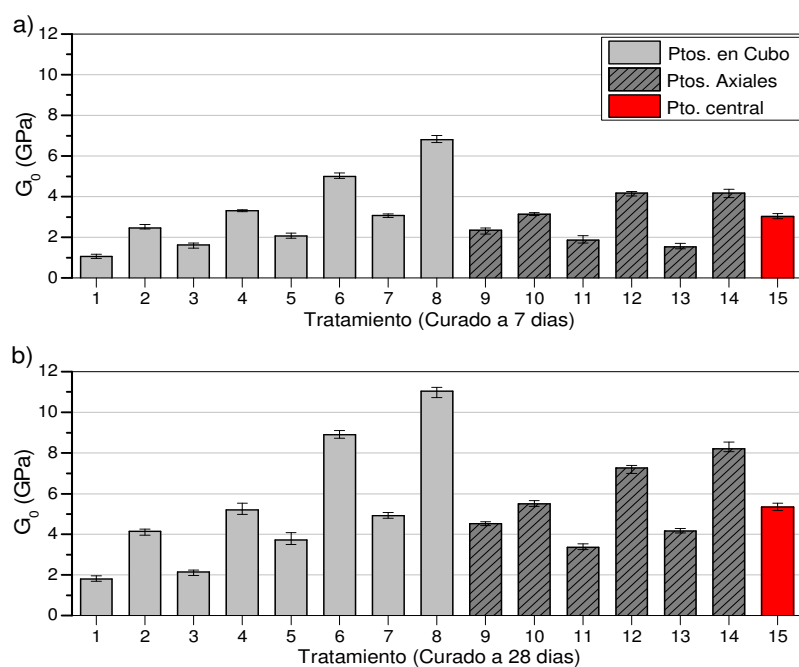


Figura 5-9. Media de G_0 de cada tratamiento del programa experimental de: a) especímenes curados a 7 días y b) especímenes curados a 28 días.

La Figura 5-9 (a – b) muestra el valor medio de G_0 para los especímenes curados a 7 días (Figura 5-9 (a)) y 28 días (Figura 5-9 (b)). Los resultados evidencian una tendencia similar a los de resistencia. La rigidez máxima alcanzada fue de 6.61 GPa y 11.23 GPa a los 7 y 28 días de

curado, respectivamente. Los incrementos de rigidez estuvieron entre 1.7 y 2.8 veces, entre los 7 y 28 días de curado

5.3.1. Análisis de varianza (ANOVA) del PCSO para G_0

A partir de la tabla ANOVA (Tabla 5-3), la gráficas de efectos principales (Figura 5-10(a-b)), y de interacciones (Figura 5-11(a-b)), se observa una tendencia de comportamiento similar en la rigidez inicial (G_0) y la resistencia a la compresión simple (q_u). Lo anterior, permite concluir, que los factores controlables correspondientes a γ_d , %PR/Sólidos y %Na₂O en los niveles de estudio predefinidos, y en las edades de curado en estudio (7 y 28 días), afectan de la misma manera a los dos parámetros mecánicos.

Tabela 5-3. Tabla ANOVA para G_0 a 7 y 28 días de curado (PCSO).

Fuente	7 días de curado						28 días de curado					
	DF	Adj SS	Adj MS	Valor-F	Valor-P	Signif.	DF	Adj SS	Adj MS	Valor-F	Valor-P	Signif.
<u>Linear:</u>	3						3					
A: γ_d	1	20.88	20.88	657.19	0.000	Sem	1	76.43	76.43	2469.2	0.000	Sem
B: %PR	1	49.22	49.22	1549.3	0.000	Sem	1	139.4	139.4	4503.3	0.000	Sem
C: %Na ₂ O	1	7.89	7.89	248.17	0.000	Sem	1	10.93	10.93	353.32	0.000	Sem
<u>Square:</u>	3						3					
AA	1	0.041	0.041	1.30	0.261	Não	1	2.815	2.815	90.95	0.000	Sem
BB	1	0.433	0.433	13.63	0.037	Sem	1	0.620	0.620	20.04	0.061	Não
CC	1	0.011	0.011	2.95	0.056	Não	1	2.600	2.600	84.00	0.000	Sem
<u>Interact:</u>	3						3					
AB	1	4.267	4.267	134.30	0.000	Sem	1	12.89	12.89	416.48	0.000	Sem
AC	1	0.960	0.960	30.21	0.000	Sem	1	1.349	1.349	43.58	0.000	Sem
BC	1	0.633	0.633	19.95	0.000	Sem	1	0.956	0.956	10.88	0.068	Não
<u>Error:</u>	36						36					
Falta de Ajuste	33	1.078	0.0327	1.50	0.420	Não	33	1.027	0.031	1.07	0.563	Não
Error Puro:	3	0.065	0.0217				3	0.087	0.029			
Total:	47	97.92					47	269.3				

S (desvio padrão) = 0.178

R² = 94.83%

R²_{aj} (ajustado para graus de liberdade) = 91.32%

S (desvio padrão) = 0.211

R² = 91.15%

R²_{aj} (ajustado para graus de liberdade) = 90.08%

A: Peso unitario seco (γ_d); B: PR/Sólidos; C: %Na₂O; DF: Grado de libertad; Adj SS: Suma de cuadrados; Adj MS: Cuadrado médio; Signif: Significancia.

La rigidez inicial (G_0) del suelo mejorado está fuertemente ligado a la densidad de compactación de las misturas y de la cantidad de material cementante adicionado. Los efectos de la dosificación del ligante álcali-activado, expresado mediante el contenido de material precursor (%PR/Sólidos) y de la concentración de la solución alcalina (% Na_2O), sobre la variable de respuesta, dependen del nivel de compactación de las misturas (efectos de interacción - Figura 5-10), al igual que en los resultados para q_u . A mayor grado de compactación, el incremento de %PR/Sólidos y de % Na_2O , tiene un mayor efecto sobre G_0 , especialmente, a edades tempranas (7 días). Como fue argumentado anteriormente, la interacción entre el componente cementante, presente en la fase sólida de las misturas, con el componente activador (fase líquida), es mayor con la disminución de la porosidad, lo cual favorece la formación de los productos de reacción cementante. A los 28 días de curado, una concentración de la solución de activación alcalina óptima (efecto cuadrático puro) es evidenciada para maximizar la respuesta mecánica, independientemente de la densidad y el contenido de PR (Figura 5-10). Las condiciones óptimas del % Na_2O son definidas a partir del modelo de regresión múltiple, las superficies de respuesta y el análisis de optimización de la respuesta.

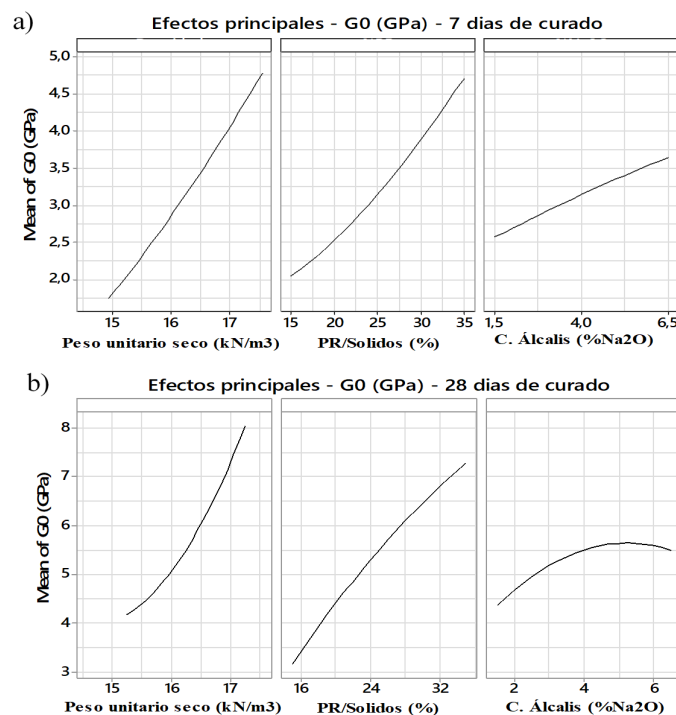


Figura 5-10. Diagrama de efectos principales de G_0 : a) especímenes curados a 7 días y b) especímenes curados a 28 días.

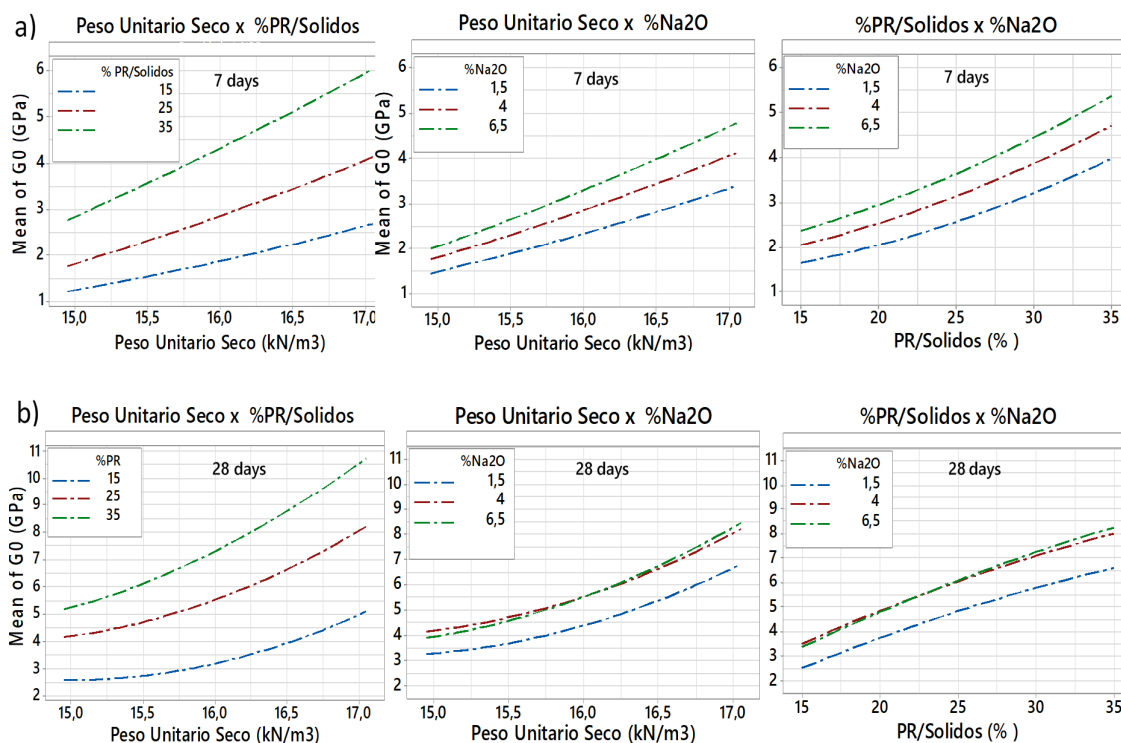


Figura 5-11. Diagrama de efectos de interacciones – G_0 (GPa): a) 7 días de curado y b) 28 días de curado.

5.3.2. Modelo de regresión y superficie de respuesta para G_0

La Figura 5-12(a) y Figura 5-12(b) presenta las superficies de respuesta de G_0 para los 7 y 28 días de curado, respectivamente. A través de las superficies de respuesta (referente al punto central del modelo) de la Figura 5-12(a) es posible detallar el crecimiento de G_0 en función de los factores controlables en los niveles de estudio, donde la resistencia es máxima en los niveles altos de las variables, a los 7 días de curado. Por otra parte, a los 28 días de curado, es posible apreciar los efectos cuadráticos de la concentración alcalina ($\%Na_2O$), principalmente; definiendo un contenido óptimo de $\%Na_2O$ para maximizar la variable de respuesta.

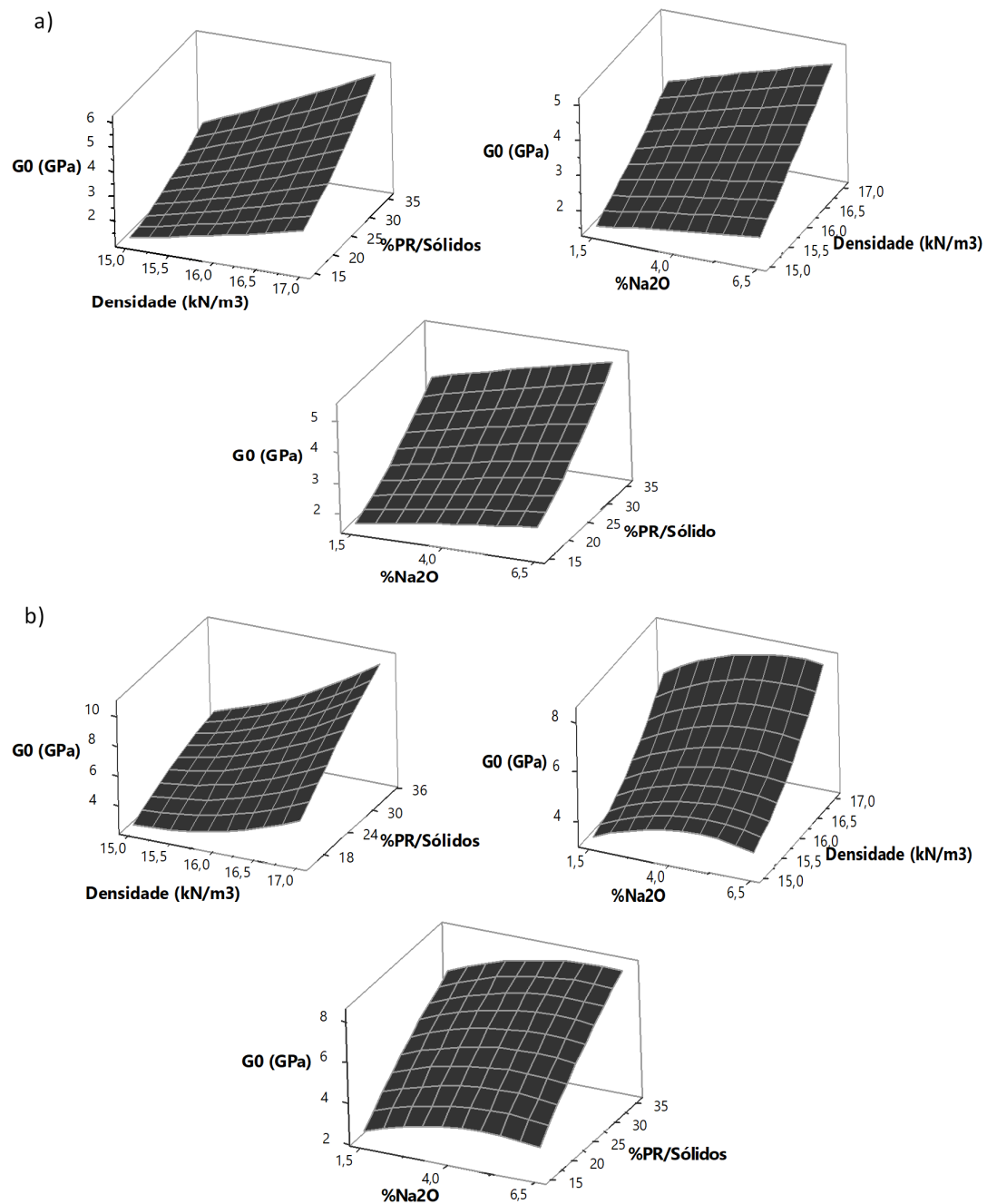


Figura 5-12. Superfície de resposta – G_0 (GPa): a) 7 dias de curado y b) 28 dias de curado.

Estas superficies de respuesta son definidas a partir de de una regresión múltiple, con el objetivo de plantear ecuaciones (ecuaciones (5-3) y (5-4)) para 7 y 28 días de curado, respectivamente), que permitan modelar la variable de respuesta en los niveles de los factores controlables de estudio.

$$G_0 \text{ (GPa)} - 7d = 23.5 - 2.56 A - 0.695 B - 1.201 C + 0.0023B^2 + 0.0422 AB + 0,080 AC + 0.065 BC \quad (5-3)$$

$$G_0 \text{ (GPa)} - 28d = 154.3 - 19.37 A - 0.86 B - 0.76 C + 0.60 A^2 - 0,0917 C^2 + 0,0733 AB + 0,095 AC \quad (5-4)$$

Los valores de los coeficientes de determinación, de la desviación estándar y la no significancia de falta de ajuste del modelo, resumidos en la tabla ANOVA (Tabla 5-3), establecen una buena calidad global de los modelos de regresión establecidos para la definición de G_0 a los 7 y 28 días de curado y concluir que el modelo de regresión se ajusta adecuadamente las superficies de respuesta sugeridas. La Figura 5-13(a-d) y Figura 5-13(e-h) presenta los gráficos de residuos, donde es posible verificar los supuestos de normalidad, homogeneidad e independencia de los modelos, para las misturas a 7 y 28 días de curado, respectivamente.

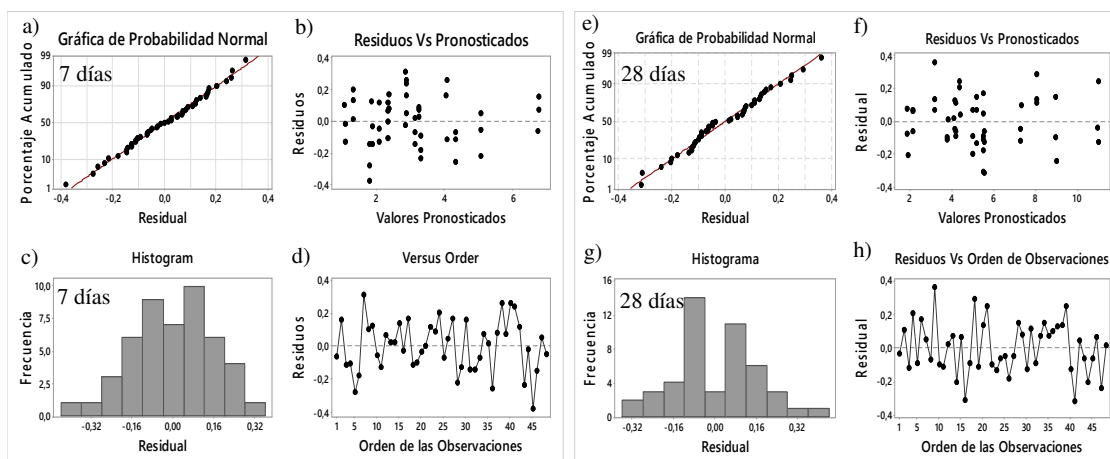


Figura 5-13. Diagrama de residuos de G_0 (GPa) a 7 días y 28 días de curado.

5.3.3. Optimización de la respuesta – Rigidez inicial (G_0)

Los análisis de optimización están focalizados en establecer el mejor tratamiento que maximicen la respuesta (G_0). Principalmente, en los análisis a los 28 días de curado, para definir la concentración de la solución alcalina que tiende a maximizar la respuesta. Lo anterior, teniendo en cuenta el comportamiento lineal que mostró el suelo granular tratado con el ligante alcalino a los 7 días de curado con los factores controlables, como se estableció desde el análisis del ANOVA (ítem 5.2.1), donde la respuesta es óptima en los niveles altos de los diferentes

factores controlables. No obstante, a continuación son presentados los resultados de la optimización en las misturas a 7 y 28 días, separadamente. Los resultados sugieren que un contenido de álcalis del 6.2% de Na₂O y un %PR/Sólidos del 35%, tiende a maximizar la rigidez del suelo mejorado con el ligante álcali-activado despues de 28 días de curado, compactados a una densidad de 17kN/m³.

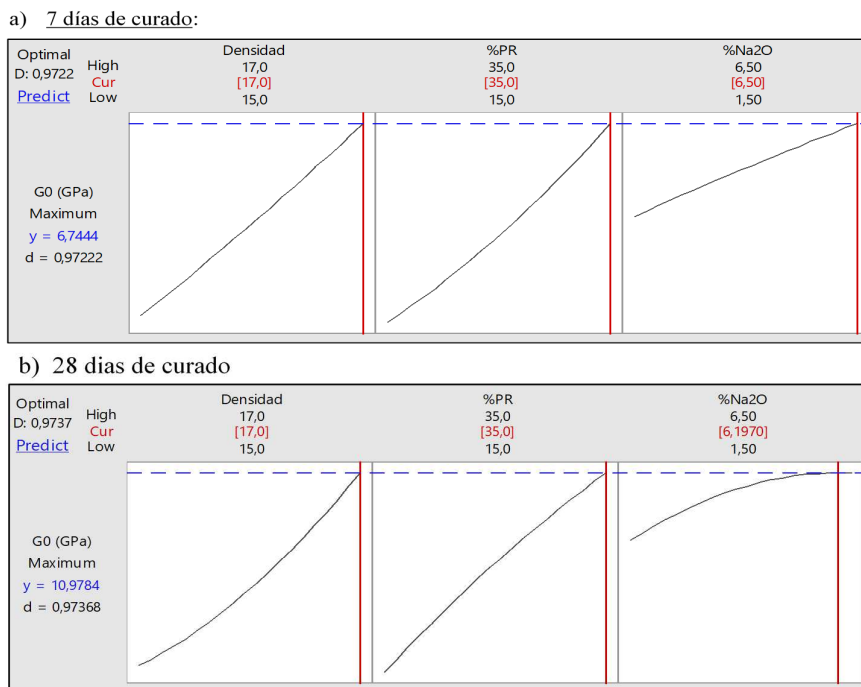


Figura 5-14. Diagrama de optimización para G_0 (GPa): a) 7 días de cura. b) 28 días de cura.

5.4. RESULTADOS DE DURABILIDAD (CICLOS DE MOLHAGEM-SECAGEM)

Em este item son presentados los resultados referente a los ensayos de durabilidade del sistema suelo/ligante alcalino bajo las condiciones de compactación, teórico de material precursor y concentración de álcalis definidos en el programa experimenta (PCSO) y en los niveles pre-establecidos, a través de 15 tratamientos. Estos tratamientos corresponde a los niveles alto y bajo de cada uno de los factores controlables, más la adiciones de puntos axiales y el punto central (puntos en las esquinas del cubo, puntos axiales o de estrella y punto central), que permitan posibles efectos de segundo orden, y dado el caso, modelar la respuesta. Las triplicatas fueron realizadas sobre el punto central. Los ciclos de humedecimiento-secado fueron realizados sobre cada uno de los especímenes despues de ser curados durante 7 días a una temperatura constante de 23 °C. La Figura 5-15 presenta los resultados de pérdida de masa

acumulada en cada uno de los 12 ciclos presentada por el proceso de escovação. En la Figura 5-16 se presenta la pérdida de masa total acumula del ensayo de durabilidad (%PMA), en función de cada uno de los tratamientos del PCSO propuesto.

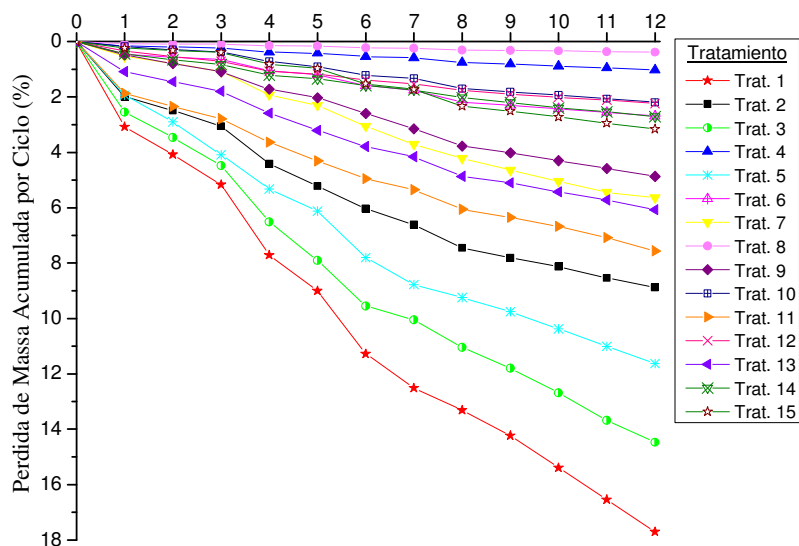


Figura 5-15. Pérdida de masa acumulada por ciclos (%) – Ensayo de durabilidad (humedecimiento-secado).

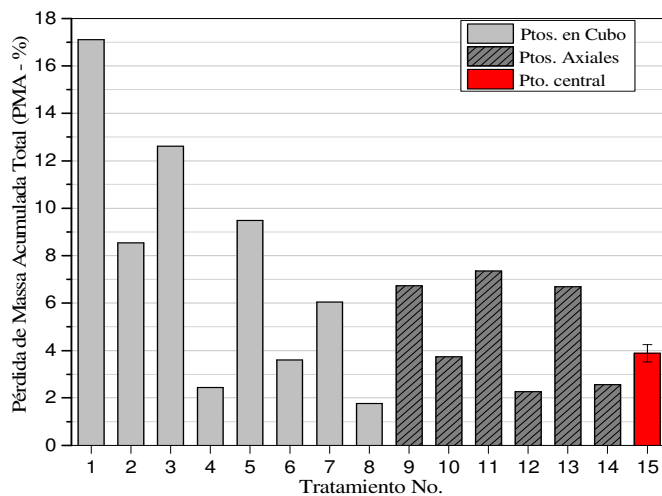


Figura 5-16. Pérdida de masa acumulada total (PMA - %) – Ensayo de durabilidad (humedecimiento-secado).

La PMA total máxima fue del 17.11%, esta pérdida de masa corresponde al tratamiento de los niveles bajos de cada uno de los factores controlables (tratamiento No.1), o sea, a las

misturas compactadas con un γ_d de 15 kN/m³, %PR/Sólidos de 15%, y un %Na₂O de 1.5%. La menor *PMA* del estudio fue de 1.77%. Esta se obtuvo en las misturas correspondiente al tratamiento número 8, o sea, al tratamiento en los niveles altos de los factores controlables ($\gamma_d = 17$ kN/m³, %PR/Sólidos = 35%, %Na₂O = 6.5%).

5.4.1. Análisis de varianza (ANOVA) del PCSO para ensayo de durabilidad (*PMA*-%)

En la Tabela 5-4 se presentan los resultados de los análisis de la prueba de hipótesis del ANOVA. Al igual que en los anteriores análisis, el nivel de significancia adoptado fue del 5% ($\alpha = 5\%$) para determinar la significancia estadística de los efectos principales, cuadráticos, y de las interacciones.

Tabela 5-4. Tabla ANOVA para *PMA* (PCSO).

Fuente	7 días de curado					
	DF	Adj SS	Adj MS	Valor-F	Valor-P	Signif.
<u>Linear:</u>	3					
A: γ_d	1	57.360	57.360	95.09	0.000	Sem
B: %PR	1	115.39	115.39	191.30	0.000	Sem
C: %Na ₂ O	1	35.570	35.570	58.97	0.000	Sem
<u>Square:</u>	3					
AA	1	2.984	2.984	4.95	0.061	Não
BB	1	4.156	4.156	6.89	0.034	Sem
CC	1	7.387	7.387	12.25	0.010	Sem
<u>Interact:</u>	3					
AB	1	9.245	9.245	15.33	0.006	Sem
AC	1	3.511	3.511	5.82	0.032	Sem
BC	1	0.005	0.005	0.00	1.000	Não
<u>Error:</u>	7					
Falta de Ajuste	5	6.426	1.285	9.89	0.094	Não
Error Puro:	2	0.260	0.130			
Total:	16	267.67				

S (desvio padrão) = 0.977
R² = 97.50%
R²_{aj} (ajustado para graus de liberdade) = 94.29%

A: Peso unitario seco (γ_d); B: PR/Sólidos; C: %Na₂O; DF: Grado de libertad;
Adj SS: Suma de cuadrados; Adj MS: Cuadrado médio; Signif: Significancia.

Los resultados del análisis estadístico confirman la alta influencia de la densidad de compactación de las misturas y su efecto de interacción (Figura 5-17) tanto con el contenido de material precursor como con la concentración de Ac. Lo cual muestra el fuerte efecto de la compactación y porosidad de las misturas en la formación y evolución del ligante álcali-activado. Por otra parte, el efecto cuadrático del factor %Na₂O (Figura 5-17) y la no significancia estadística de la interacción entre %PR/Sólidos y %Na₂O, establece una condición de dosificación óptima de los factores controlables, y en especial, de la concentración alcalina de As, que minimiza la pérdida de masa en el ensayo de durabilidad. Lo anterior se puede observar con más claridad en las superficies de respuesta de la Figura 5-19.

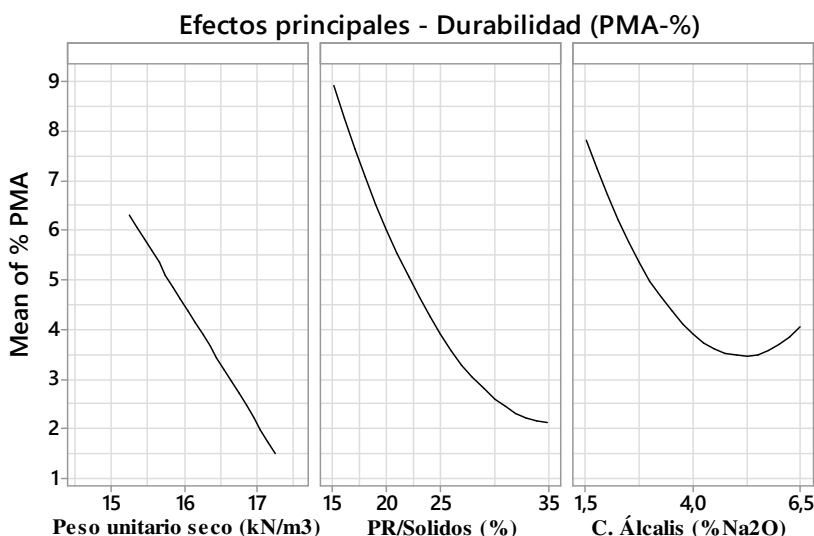


Figura 5-17. Diagrama de efectos principales de ensayo de durabilidad (PMA - %).

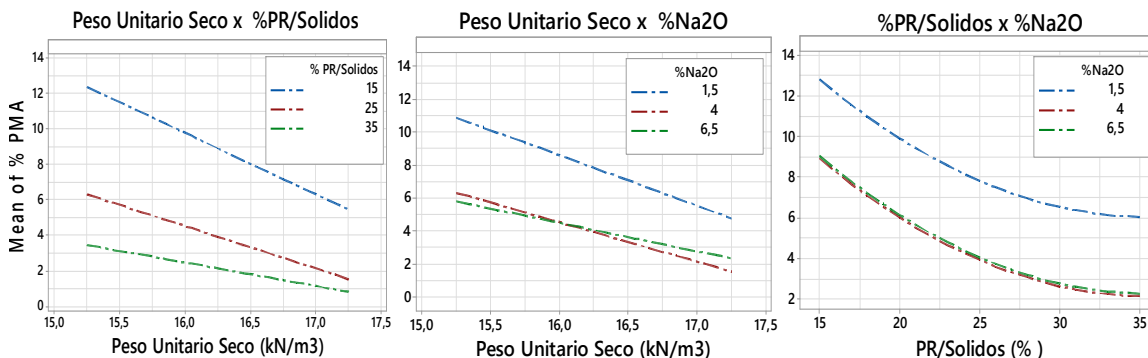


Figura 5-18. Diagrama de efectos de interacciones – Ensayo de durabilidad (PMA-%).

5.4.2. Modelo de regresión y superficie de respuesta – Ensayo de durabilidad

A partir de un análisis de regresión múltiple (modelo de segundo orden) se determina la ecuación (5-5), la cual permite modelar la pérdida de masa acumulada en el ensayo de durabilidad por humedecimiento-secado en función de γ_d , %PR/Sólidos y %Na₂O. Adicionalmente, la Figura 5-19 presenta las superficies de respuesta (para el punto central), a partir de la cual es posible observar, que el % PMA decrece con la densidad de compactación y la adición del precursor sólido (mistura: 70%GWG-30%CC); sin embargo esta variable se minimiza para una determinada concentración de la solución alcalina (%Na₂O), la cual varía entre el 4 y 6.5% en función de la densidad y el %PR/Sólidos.

$$PMA (\%) - 7d = 406 - 40.4 A - 2.709 B - 7.19 C + 1.055B^2 + 0.266C^2 + 0.1075 AB + 0,265 AC \quad (5-5)$$

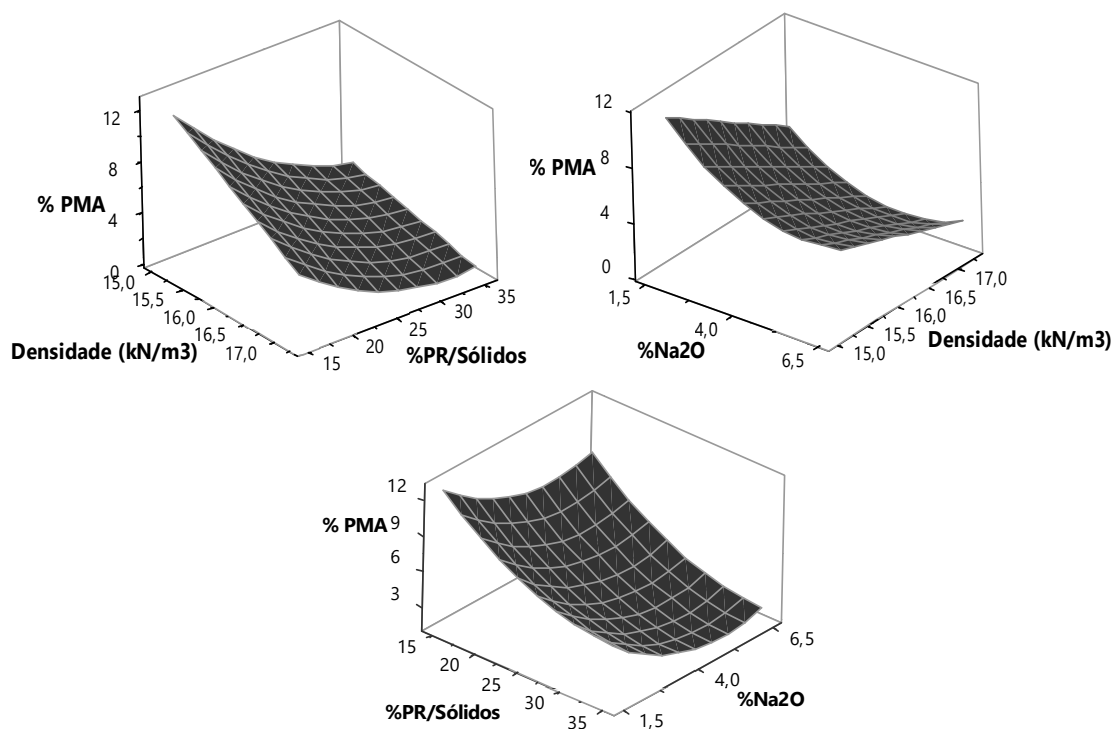


Figura 5-19. Superficie de respuesta – Ensayo de durabilidad (PMA-%)

Los valores de los coeficientes de determinación R^2 y R^2_{adj} , la no significancia de la falta de ajuste, mostrado en la tabela ANOVA (Tabela 5-4), en conjunto con la comprobación de los

supuestos de la varianza (Figura 5-20) determina un buen ajuste del modelo para la predicción de la *PMA* (%) en el ensayo de durabilidad.

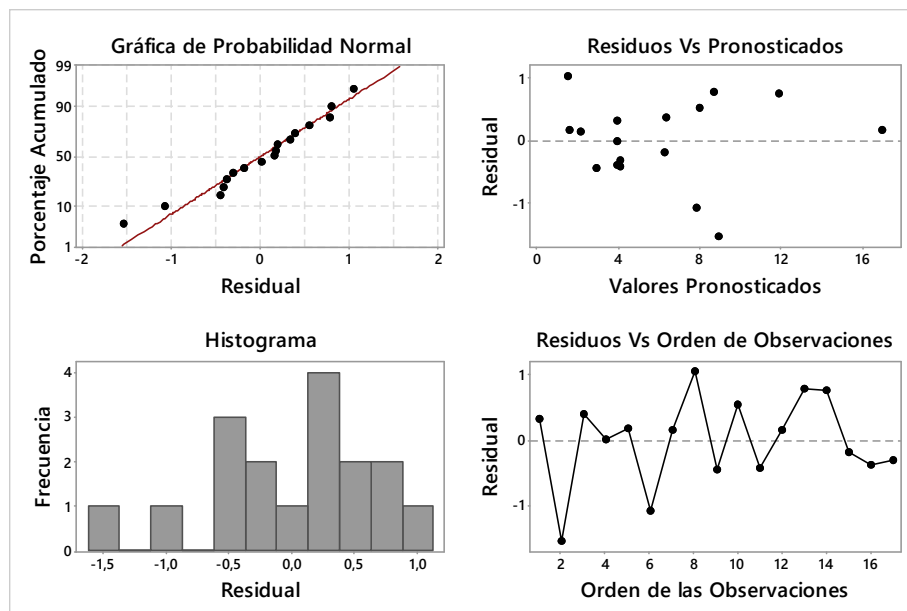


Figura 5-20. Diagrama de residuos – Ensayo de durabilidad (*PMA*-%).

5.4.3. Optimización de la respuesta – Ensayo de durabilidad (*PMA*-%)

La Figura 5-21 muestra los resultados de la optimización del modelo estadístico, mediante la metodología de la función de deseabilidad (d), para determinar la pérdida de masa en el ensayo de durabilidad por humedecimiento y secado. La combinación de los factores controlables que minimizan la *PMA* son: $\gamma_d = 17 \text{ kN/m}^3$, %PR/Sólidos = 35%, y % $\text{Na}_2\text{O} = 4.7\%$.

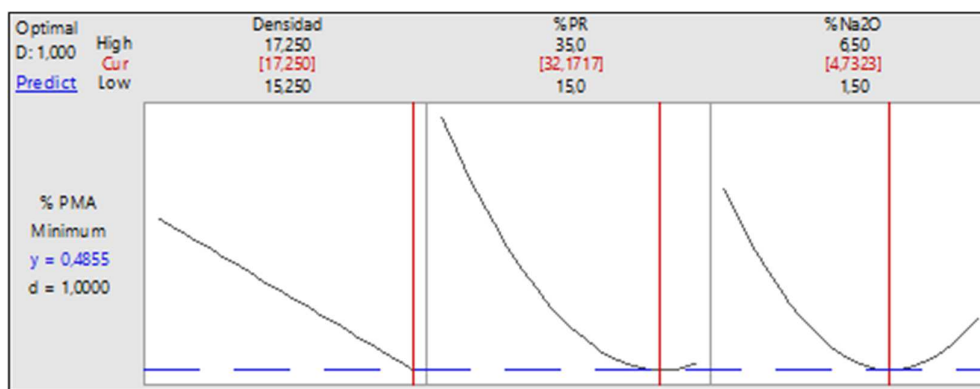


Figura 5-21. Diagrama de optimización – Ensayo de durabilidad (*PMA*-%).

5.5. CORRELACIONES COM EL ÍNDICE POROSIDAD/TEÓRICO VOLUMÉTRICO DE LIGANTE

De acuerdo com Saldanha (2018), en el año 2005, Foppa (2005) en el estudio de suelos artificialmente cementados a partir de cemento Portland, estableció que la tasa de variación de la resistencia (q_u) con el volumen de vacios, y con el inverso de volumen de agente cementante, no son iguales. Por lo cual, mediante el ajuste de un exponente, aplicado al volumen de agente cementante, logró compatibilizar estas tasas de variación, generando una curva única que relaciona estas dos variables, la cual puede ser utilizada para estimar q_u . Posteriormente, el volumen de vacios y de cemento fueron relacionados al volumen total de las misturas compactadas, dando origen al índice porosidad/teórico volumétrico de cemento (η/C_{iv}), usado actualmente como un parámetro para correlacionar la rigidez, durabilidad, parámetros de resistencia, entre otros, de suelos artificialmente cementados (Consoli et al., 2007b, 2009a, 2009b, 2010b, 2011a, 2013, 2014b, 2017a, 2018). Winter (2018) en su tesis de doctorado, plantea el uso de un factor denominado teórico volumétrico de agente cementante (B_{iv}) para representar el contenido volumétrico de agente cementante, producto de la reacción entre una, o la mezcla de diversas puzolanas, con la cal (cemento puzolánico) para la estabilización de diversos tipos de suelos. Lo anterior, con el objetivo de generar correlaciones entre el comportamiento mecánico de estas misturas (q_u , G_0 , %PMA) y el nuevo índice η/B_{iv} , obteniendo excelentes resultados mediante el uso de un exponente interno igual a 0.28 ($\eta/B_{iv}^{0.28}$), similar a lo indicado en la literatura para suelos artificialmente cementados con cemento Portland.

En el presente ítem, se verificará la posibilidad de adecuar el parámetro porosidad/teórico volumétrico de agente cementante (η/B_{iv}) en la estimación de la resistencia a la compresión simple, rigidez inicial y durabilidad, del suelo granular tratado mediante la activación alcalina de residuos de cerámica vermelha y cal de carbureto (precursor sólido - PR). Los análisis estadísticos previos, han establecido algunas similitudes con el comportamiento observado en suelos artificialmente cementados con ligantes convencionales. Donde el grado de compactación (o, porosidad) de las misturas, junto a los contenidos de agente cementante sólido adicionado, son factores preponderantes en el desarrollo de las propiedades mecánicas del suelo tratado. No obstante, la concentración de la solución alcalina (Ac) juega un papel preponderante en la formación y evolución en el tiempo de los productos de reacción (ligante) de los cementos

álcali-activados dentro del suelo, incidiendo en el comportamiento mecánico de este nuevo material.

Para las misturas propuestas en la presente investigación, el exponente interno (a), correspondiente al valor del exponente que afecta el contenido volumétrico de agente cementante (B_{iv}), fue ajustado a 0.28. Este valor es asumido para una primera verificación del ajuste de las curvas, y por ser este, el exponente que mejor se ha ajustado desde el estado del arte para correlacionar la respuesta mecánica de diferentes tipos de suelos artificialmente cementados con esta metodología. Definido este exponente interno se procede a través de un proceso iterativo de ajuste de curvas (*curve fitting*) la definición del exponente de la ecuación de potencia, denominado como exponente externo (b). Finalmente, se verifica el ajuste de los datos experimentales a la curva por medio del coeficiente de determinación (R^2). La ecuación (5-6) presenta la ecuación genérica para la predicción de las variables de resistencia (q_u), rigidez inicial (G_0), y durabilidad ($PMA\%$).

$$q_u; G_0; \%PMA = A \left[\frac{\eta}{(B_{iv})^a} \right]^{-b} = A \left[\frac{\eta}{(B_{iv})^{0.28}} \right]^{-b} \quad (5-6)$$

Donde, A es el escalar de la ecuación; η es la porosidad de la mistura suelo/ligante; y B_{iv} es el contenido volumétrico de agente cementante sólido. La porosidad es calculada a partir de la cantidad de cada sustancia sólida [suelo granular (SG), RCV , CC] utilizada en las diferentes mistura y sus respectivos pesos unitarios de sólidos (γ), de acuerdo con la ecuación (5-7). Donde; SG , RCV y CC , corresponde a los contenidos de suelo granular, residuo de cerámica vermelha, y de cal de carbureto, respectivamente. γ_{SG} , es el peso unitario de sólidos del suelo; γ_{RCV} , el peso unitario de sólidos de los RCV ; y γ_{SCC} , el peso unitario de sólidos de la CL.

$$\eta = 100 - 100 \left\{ \left[\frac{\gamma_d}{\frac{SG}{100} + \frac{RCV}{100} + \frac{CC}{100}} \right] \left[\frac{SG}{\gamma_{SG}} + \frac{RCV}{\gamma_{RCV}} + \frac{CC}{\gamma_{SCC}} \right] \right\} \quad (5-7)$$

El contenido volumétrico de agente cementante sólido (B_{iv}), está referenciado al contenido de material precursor o de componente cementante de las misturas ($\%PR/Sólidos$). El cual es determinado como la suma de los el contenido volumétrico de la puzolana (V_{RCV}) y el contenido

volumétrico de cal de carbureto (V_{CC}), como se indica en la ecuación (5-8). Donde; W_{RCV} , corresponde al peso total de RCV de la mistura; W_{RCV} , el peso total de RCV; y V , el volumen total de la mistura compactada.

$$B_{iv} = \frac{V_{RCV} + V_{CC}}{V} = \frac{\frac{W_{RCV}}{\gamma_{sRCV}} + \frac{W_{CC}}{\gamma_{sCC}}}{V} \quad (5-8)$$

Los resultados de resistencia a la compresión simple (q_u) para los especímenes curados a 7 y 28 días son presentados en la Figura 5-22. El exponente de ajuste interno (0.28) permitió compatibilizar la variación de q_u entre la porosidad (η) y el teórico volumétrico de agente cementante (B_{iv}); este exponente al ser menor a la unidad, evidencia la fuerte influencia de la porosidad de las misturas compactadas en la variable de respuesta. La curva de tipo potencia de mejor ajuste (valores más altos de coeficiente de determinación- R^2 global para las curvas) se obtuvo con un exponente externo (b) igual a -3.6, para mayor facilidad en la interpretación de los resultados todas las curvas fueron ajustadas a este mismo exponente.

Siguiendo esta metodología de análisis, fue posible identificar diferentes curvas de ajuste, en función de la concentración alcalina de la solución activadora utilizada para la compactación de las misturas a las diferentes edades de curado del ensayo (7 y 28 días), que correlacionan la resistencia a la compresión simple (q_u) del sistema suelo/ligante álcali-activado con el índice η/B_{iv} . Lo anterior, es congruente con los análisis estadísticos del programa experimental, donde se estableció el efecto cuadrático puro que ejerce el factor controlable correspondiente a la concentración alcalina (% Na_2O) sobre q_u , siendo esta concentración de la solución alcalina quien maximiza o minimiza la respuesta mecánica en las diferentes edades de ensayo, en función de las condiciones de densidad (porosidad) y del contenido del compuesto cementante (precursor sólido) adicionado. Por otra parte, es posible determinar que la formación y evolución en el tiempo de los productos de reacción del sistema (cemento alcalino), de igual manera, dependen de esta concentración alcalina. Observándose el desarrollo de mayores valores de resistencia en las misturas compactadas con 6.5% de Na_2O a los 7 días de curado; y a los 28 días, los mayores valores de q_u son alcanzados a menores concentraciones de Na_2O . Alcanzándose valores óptimos de la resistencia para las misturas compactadas con Ac entre 4% y 6.5% de Na_2O . Los valores de coeficiente de determinación arrojados para el ajuste de las curvas fueron mayores a 0.92, lo que permite una buena validación de los análisis.

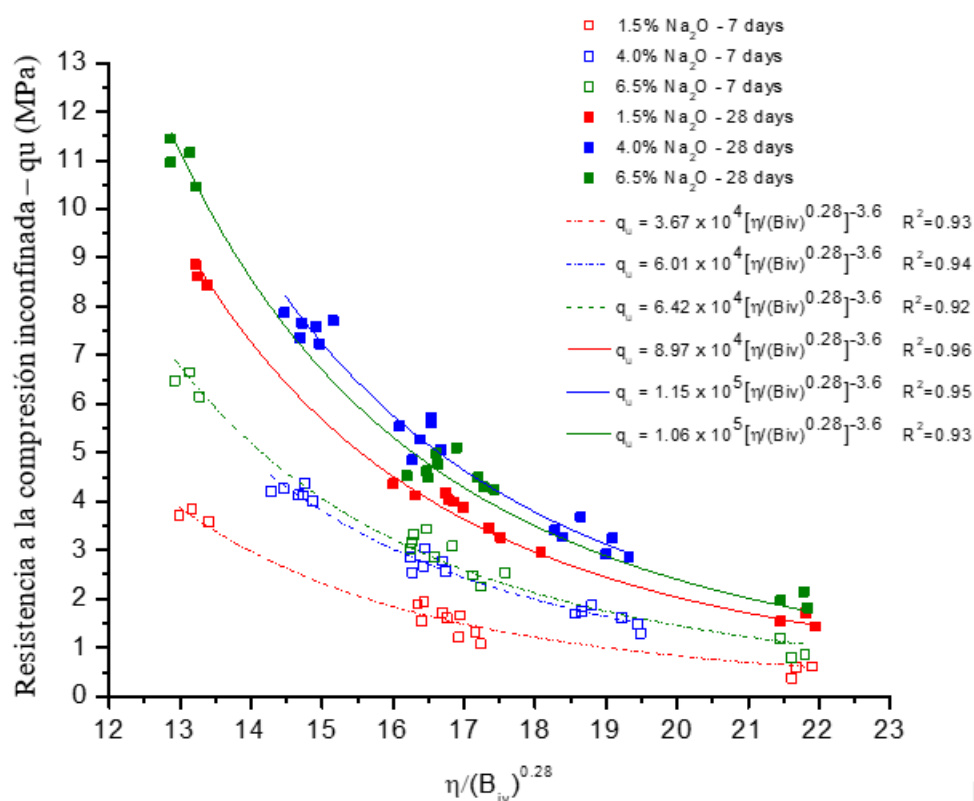


Figura 5-22. Variación de q_u con el índice η/B_{iv} para las misturas suelo/ligante compactadas.

Esta relación permitió la generación de ecuaciones únicas [Eq. (5-9) a (5-14)] para determinar la resistencia de las misturas a los 7 y 28 días de curado, en función de la concentración de la solución alcalina. Apenas el escalar A de la ecuación, diferenció los resultados observados, y permite definir la variación de q_u con la concentración de álcalis adicionado para la producción del ligante álcali-activado, a los diferentes tiempos de curado. Por lo tanto, definiéndose una dosificación específica, a una determinada porosidad y una determinada condición de los componentes del ligante álcali-activado (%PR/Sólidos y % Na_2O), es posible prever su resistencia a la compresión simple a los 7 y 28 días de curado. A continuación son presentadas en secuencia de acuerdo al tiempo de curado (7 y 28 días) y la concentración alcalina (1.5%, 4.0%, y 6.5%).

Adicionalmente, es posible chequear que el inverso del exponente externo ($1/b = 0.278$) se aproxima al valor del exponente interno (a). Diambra *et al.* (2017, 2018), mediante un modelo matemático en el estudio de suelos artificialmente cementados con cemento Portland, a partir de la teoría del estado crítico de los suelos y el criterio de falla de Drucker-Prager, superpuso

los aportes de resistencia de la matriz de suelo y del ligante, demostrando que las diferentes variables de la ecuación (5-6), respecto a la resistencia q_u , no son netamente empíricas; siendo los valores de a y b dependen principalmente de los parámetros relacionados a la matriz de suelo, donde a se aproxima al inverso de b ($a \approx 1/b$), y la magnitud del escalar A es el resultado de las propiedades en conjunto del suelo y la matriz cementante.

$$q_u \text{ (MPa)} - 7d - 1.5\%Na_2O = 3.67 \times 10^4 \left[\frac{\eta}{(B_{iv})^{0.28}} \right]^{-3.6} \quad (5-9)$$

$$q_u \text{ (MPa)} - 7d - 4.0\%Na_2O = 6.01 \times 10^4 \left[\frac{\eta}{(B_{iv})^{0.28}} \right]^{-3.6} \quad (5-10)$$

$$q_u \text{ (MPa)} - 7d - 6.5\%Na_2O = 6.42 \times 10^4 \left[\frac{\eta}{(B_{iv})^{0.28}} \right]^{-3.6} \quad (5-11)$$

$$q_u \text{ (MPa)} - 28d - 1.5\%Na_2O = 8.97 \times 10^4 \left[\frac{\eta}{(B_{iv})^{0.28}} \right]^{-3.6} \quad (5-12)$$

$$q_u \text{ (MPa)} - 28d - 4.0\%Na_2O = 1.15 \times 10^5 \left[\frac{\eta}{(B_{iv})^{0.28}} \right]^{-3.6} \quad (5-13)$$

$$q_u \text{ (MPa)} - 28d - 6.5\%Na_2O = 1.06 \times 10^5 \left[\frac{\eta}{(B_{iv})^{0.28}} \right]^{-3.6} \quad (5-14)$$

De forma análoga, a lo realizado en los resultados del ensayo de resistencia, en la Figura 5-23 se presenta la variación de la rigidez inicial (G_0) con el índice η/B_{iv} para las misturas suelo/ligante alcalino. Adecuados ajustes en las diferentes curvas (coeficiente de determinación- $R^2 > 0.88$) fueron obtenidos mediante la adopción del exponente interno a un valor de 0.28 y del exponente externo de -3.6, para las misturas curadas a los 7 y 8 días. Estos resultados sugieren que la rigidez inicial (G_0) varía en función de la concentración de la solución alcalina de las misturas de suelo/ligante alcalino, lo cual se caracteriza por el ajuste de diferentes curvas en función de este porcentaje de Na_2O para un mismo periodo de curado. Lo cual tiende a aumentar o disminuir la rigidez de las misturas para una determinada porosidad (η) y contenido de componente cementante sólido adicionado (%PR/Sólidos). Adicionalmente, este comportamiento es variable con el tiempo de curado, lo cual se observa por los diferentes valores de G_0 a los 7 y 28 días de curado con la variación de la concentración alcalina de la solución activadora. Evidenciando el alto efecto de la concentración de álcalis en la formación, crecimiento y estructuración del ligante, y la influencia final en las condiciones micro y macro-estructurales de las mezclas. Además, de la influencia de que estas reacciones acontezcan en un

medio altamente heterogéneo donde la porosidad inicial de las misturas (interacción de las fases de sólidos, líquida y aire) afectan el proceso.

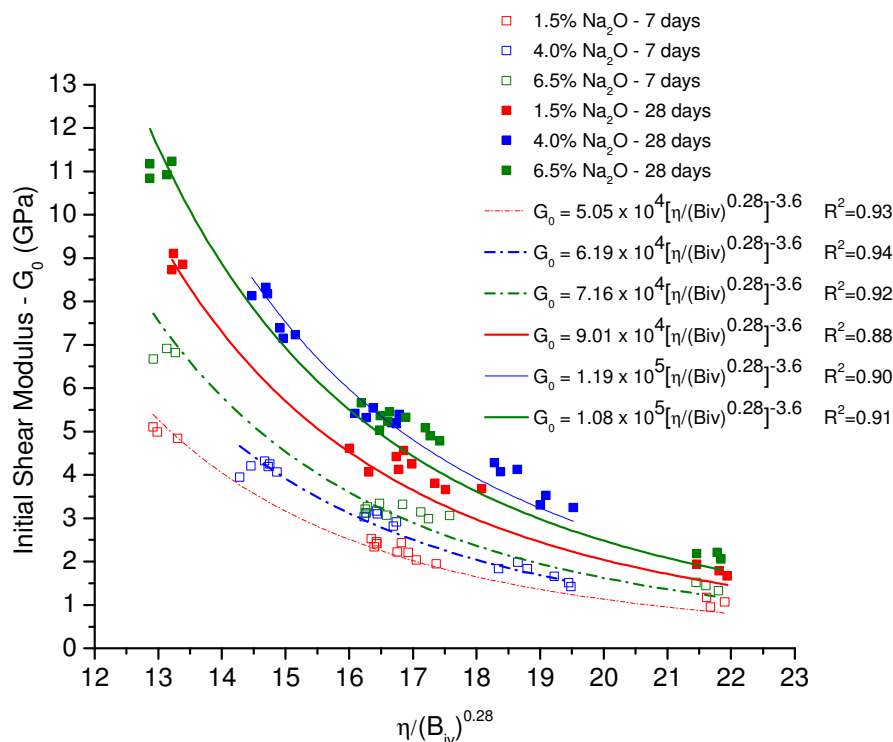


Figura 5-23. Variación de G_0 con el índice η/B_{iv} para las misturas suelo/ligante compactadas.

Seis diferentes ecuaciones [Eq. (5-15) a (5-20)] pueden ser planteadas, a partir del plan experimental propuesto, para correlacionar la variación de la rigidez inicial cortante (G_0) con el índice η/B_{iv} a los 7 y 28 días de curado, y mediante la inclusión de tres diferentes concentraciones de Ac (1.5%, 4.0% y 6.5%), para visualizar el comportamiento del suelo cementado artificialmente a través de un ligante álcali-activado con soluciones de hidróxido de sodio (SHS).

$$G_0 \text{ (GPa)} - 7d - 1.5\%Na_2O = 5.05 \times 10^4 \left[\frac{\eta}{(B_{iv})^{0.28}} \right]^{-3.6} \quad (5-15)$$

$$G_0 \text{ (GPa)} - 7d - 4.0\%Na_2O = 6.19 \times 10^4 \left[\frac{\eta}{(B_{iv})^{0.28}} \right]^{-3.6} \quad (5-16)$$

$$G_0 \text{ (GPa)} - 7d - 6.5\%Na_2O = 7.16 \times 10^4 \left[\frac{\eta}{(B_{iv})^{0.28}} \right]^{-3.6} \quad (5-17)$$

$$G_0 \text{ (GPa)} - 28d - 1.5\%Na_2O = 9.01 \times 10^4 \left[\frac{\eta}{(B_{iv})^{0.28}} \right]^{-3.6} \quad (5-18)$$

$$G_0 \text{ (GPa)} - 28d - 4.0\%Na_2O = 1.19 \times 10^5 \left[\frac{\eta}{(B_{iv})^{0.28}} \right]^{-3.6} \quad (5-19)$$

$$G_0 \text{ (GPa)} - 28d - 6.5\%Na_2O = 1.08 \times 10^5 \left[\frac{\eta}{(B_{iv})^{0.28}} \right]^{-3.6} \quad (5-20)$$

De forma general, los resultados de rigidez inicial (G_0) tuvieron la misma tendencia previamente citada para los resultados de resistencia (q_u). Lo que permite concluir, que la variación de los factores de estudio afecta de la misma manera los dos parámetros mecánicos, caracterizada por ser una relación inversamente proporcional entre $q_u - G_0$, y el índice η/B_{iv} . Donde, la concentración de la solución alcalina y el tiempo de curado tienen una alta influencia en el comportamiento del suelo tratado. Estas similitud de tendencias entre los parámetros se confirman mediante la Figura 5-24, en la que se obtuvo una relación lineal entre los resultados de q_u y G_0 con un coeficiente de determinación- R^2 igual al 98%.

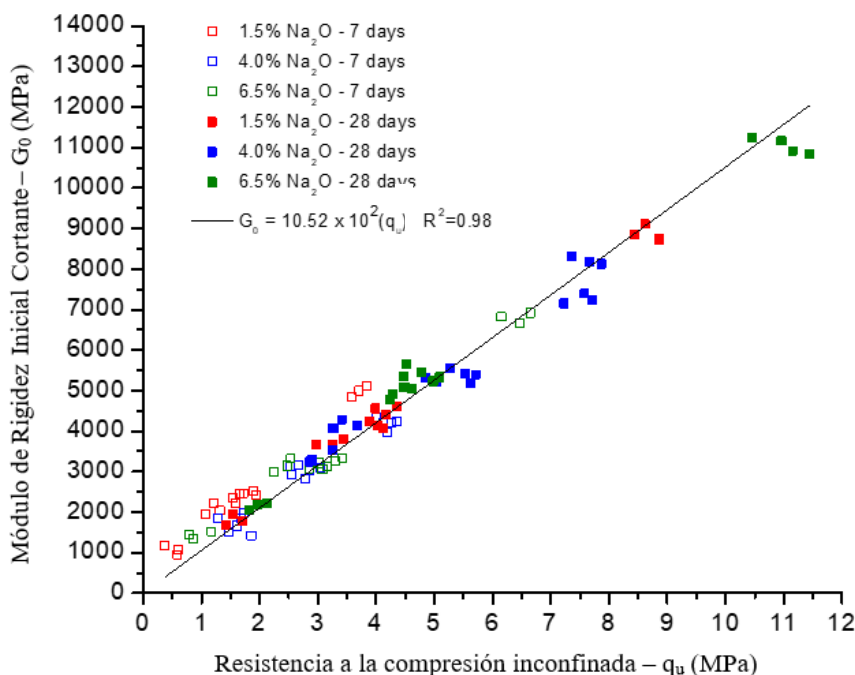


Figura 5-24. Variación de G_0 con el índice η/B_{iv} para las misturas suelo/ligante compactadas.

Los resultados del ensayo de durabilidad, en términos de la pérdida de masa acumulada (PMA -%) correlacionados con el índice η/B_{iv} son presentados en la Figura 5-25. Un exponente interno (a) igual a 0.28 y externo (b) de 4.2, permite un adecuado ajuste de las curvas, arrojando

un coeficiente de determinación- R^2 superior a 0.90 para predecir la pérdida de masa total después de doce ciclos de humedecimiento-secado; y de esta manera, ser correlacionada con la propiedad de durabilidad del sistema suelo/ligante álcali-activado. La variación de la PMA es directamente proporcional con el índice η/B_{iv} (mayor PMA a relaciones η/B_{iv} mayores), por lo cual, el exponente b es de signo positivo, a diferencia de los resultados planteados en el análisis de resistencia y rigidez. No obstante, la PMA depende de la concentración de la solución alcalina, de forma independiente, a la variación de la porosidad y el contenido de precursor, similar a los resultados previos desde el análisis de resistencia y rigidez. Esta variación del % Na_2O aumenta o disminuye la PMA de las misturas para un mismo nivel de los otros factores, por lo cual su comportamiento puede ser corelacionado en diferentes curvas de ajuste en función del contenido de álcalis.

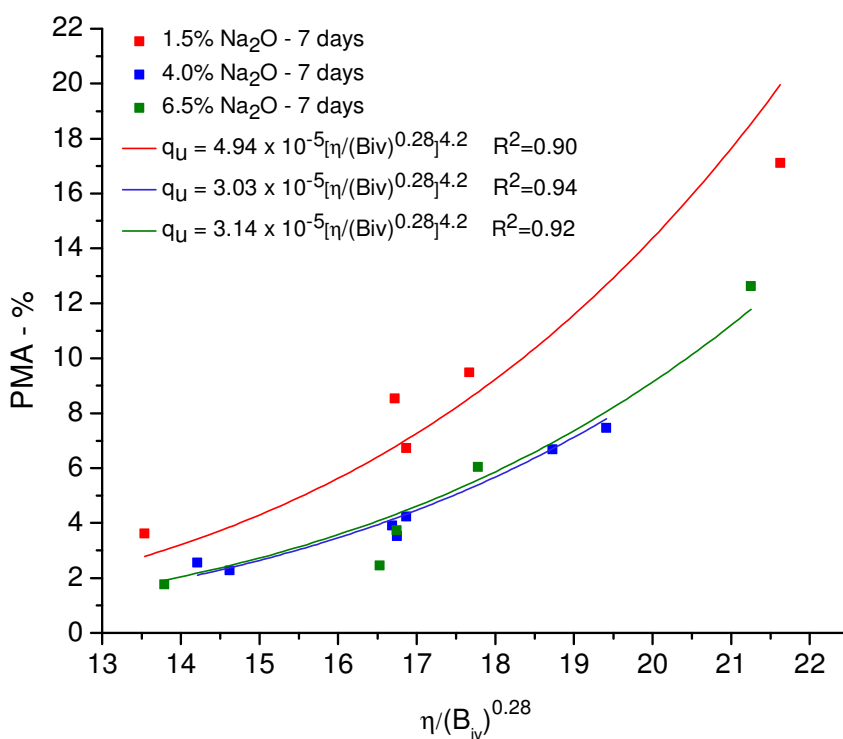


Figura 5-25. Variación de la PMA -% con el índice η/B_{iv} para las misturas suelo/ligante compactadas.

El comportamiento de la variación de la PMA -% con el índice η/B_{iv} del sistema suelo/ligante alcalino después de 7 días de curado y 12 ciclos de desgaste mediante la prueba de humedecimiento-secado, puede ser consolidada en las ecuaciones (5-21) a (5-23), en

función del $\%Na_2O$. Los resultados muestran una disminución de la $\%PMA$ de aproximadamente el 61% entre las misturas compactadas con una solución alcalina a concentración de 1.5% y 6.5% de Na_2O . Adicionalmente, una condición óptima del $\%Na_2O$ entre el 4.0 y 6.5%, tendería ligeramente a generar una condición óptima para el desarrollo del ligante álcali-activado.

$$PMA - \% (1.5\%Na_2O - 7days) = 4.94 \times 10^{-5} \left[\frac{\eta}{(B_{iv})^{0.28}} \right]^{4.2} \quad (5-21)$$

$$PMA - \% (4.0\%Na_2O - 7days) = 3.03 \times 10^{-5} \left[\frac{\eta}{(B_{iv})^{0.28}} \right]^{4.2} \quad (5-22)$$

$$PMA - \% (6.5\%Na_2O - 7days) = 3.14 \times 10^{-5} \left[\frac{\eta}{(B_{iv})^{0.28}} \right]^{4.2} \quad (5-23)$$

5.6. ANÁLISIS MINERALÓGICO Y MICROESTRUCTURAL EM EL SISTEMA SUELO/LIGANTE ÁLCALI-ACTIVADO

Ensayos de difracción de rayos-X y análisis microscópicos mediante la técnica de microscopía electrónica de varredura (MEV) con espectroscopía por dispersión de energía (EDS) fueron realizados con el objetivo de identificar los productos de reacción y su evolución en las misturas compactadas. Todas las muestras ensayadas fueron compactadas en el peso específico aparente seco de 17 kN/m^3 , con un 35% de material precursor ($\gamma_d = 17 \text{ kN/m}^3$ y $PR/Sólidos = 35\%$) y el nivel alto y bajo de la concentración de A_c , medida a través del porcentaje de Na_2O [$\%Na_2O_{(-1)} = 1.5$ y $\%Na_2O_{(+1)} = 6.5$]. La Figura 5-26(a-b) muestra los difractogramas de las misturas curadas a 7 días, y la Figura 5-26(c-d) los correspondientes a 28 días, realizados sobre las misturas suelo/ligante después de ser peneirados a través de la peneira #300 ($50 \mu\text{m}$), con el objetivo de eliminar las partículas de arena. De forma general, los análisis evidencian la presencia de picos cristalinos de cuarzo (Q), feldespatos (K-feldespatos), gipsita, y posiblemente minerales de arcilla tipo illitas, los cuales son minerales característicos de los RCV. De igual manera, se observa la presencia de portlandita (P) proveniente de la *CL*. Por último, silicato de calcio hidratado (C-S-H) como producto de formación, son observados en una estructura semi-cristalina que en función del tiempo y de la concentración de álcalis tiende a evolucionar.

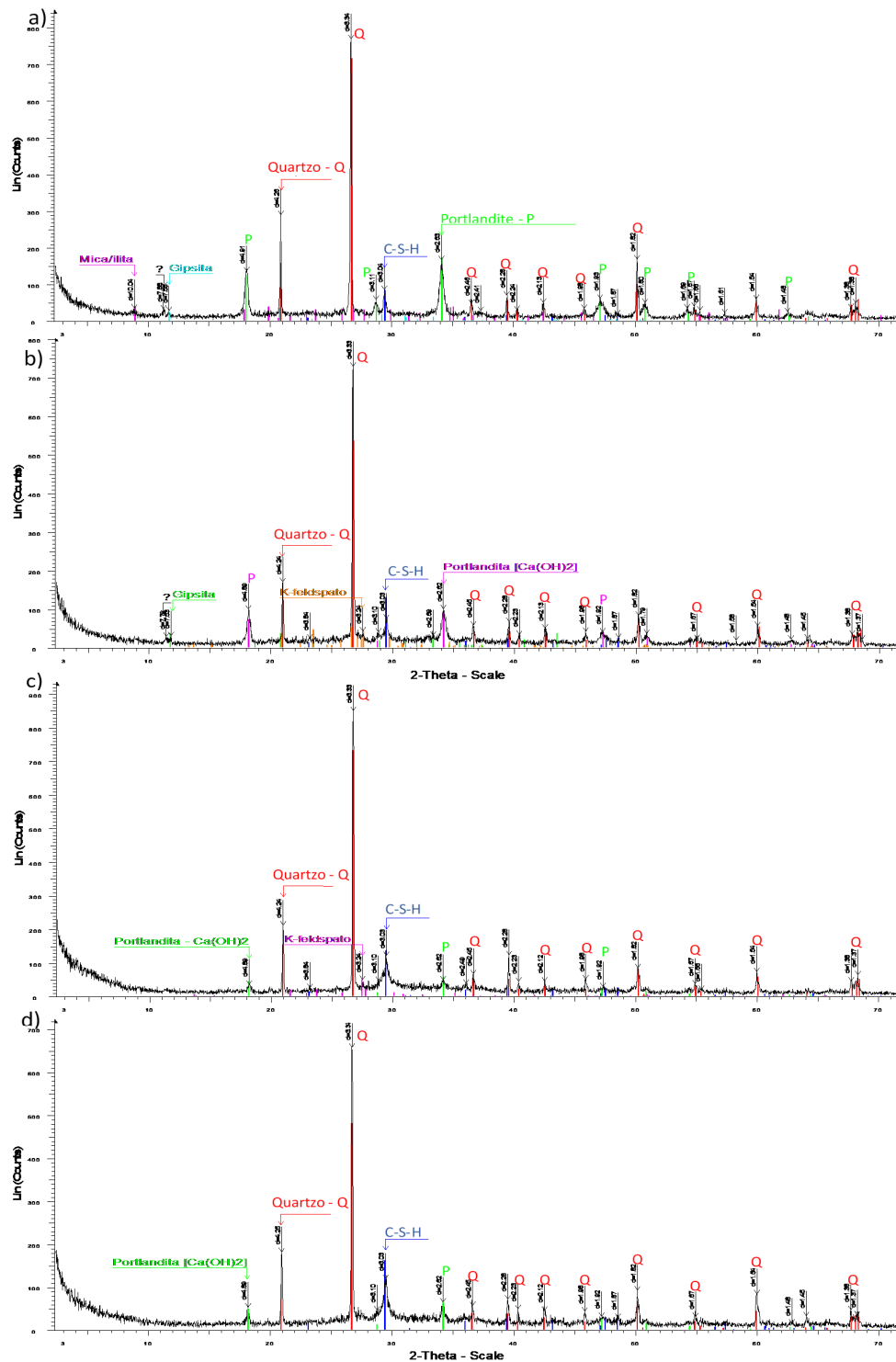


Figura 5-26. DRX - Sistema Suelo/Ligante alcalino en muestras con $\gamma_d=17\text{kN/m}^3$, %PR/Sólidos=35% y: a) 1.5 %Na₂O-7d; b) 6.5% Na₂O-7d; c) 1.5 %Na₂O-28d; d) 6.5 %Na₂O-28d.

A medida que aumenta el tiempo de curado se observa el consumo de portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) a través de la disminución de sus picos cristalinos, los cuales después de los 28 días de curado, tienden a desaparecer, lo cual coincide con el aumento de los picos característicos del C-S-H; siendo este, uno de los principales productos de reacción de las misturas. Por otra parte, con el incremento de la concentración alcalina, se observa la formación de productos de reacción de estructura preponderantemente amorfa, lo cual es posible verificar por el ligero aumento de la curvatura convexa del difractograma entre los ángulos de difracción 20° - 40° (2θ). Estos productos de reacción son usualmente asociados a la formación de los geles aluminosilicatos alcalinos (C-A-S-H, (C,N)-A-S-H) de propiedades ligantes (Provis, 2010; Garcia-Lodeiro *et al.*, 2011; Bernal. S. *et al.*, 2011a) como resultado del proceso de activación alcalina de precursores con contenidos importantes de calcio. Lo anterior, es congruente, y previamente argumentado (ítem 4.2.2.6), con los resultados de los análisis mineralógicos reportados desde el estudio del ligante alcali-activado en su condición pura.

La verificación de las condiciones morfológicas y de composición de los productos formados en las misturas del sistema Suelo/Ligante álcali-activado son presentados en la Figura 5-27 y Figura 5-28 sobre los especímenes curados a 28 días, producidos con contenidos de 1.5% y 6.5% de Na_2O , respectivamente. Las partículas de mayor tamaño (regiones en rojo intenso) corresponden a las partículas de arena y la matriz que rodea estas partículas (ligando estas partículas sólidas) corresponde preponderantemente a los productos de reacción. Realizando un análisis comparativo de las imágenes se encuentran algunas diferencias morfológicas entre las misturas. Observándose una mayor homogeneidad y un mayor grado de adherencia entre las partículas de arena y la matriz en las misturas activadas con una mayor concentración alcalina (Figura 5-28), verificándose una mayor formación y evolución de los productos de reacción de propiedades ligantes.

Los análisis de composición elemental (EDS) de la región del gel en las misturas activadas con 1.5% de Na_2O (Figura 5-27) muestran la formación de un gel de silicato de calcio hidratado (C-S-H) y hidratos de silicato de calcio con una sustitución limitada de Al por Si (C-(A)-S-H), la formación de estas fases son caracterizadas por tener relaciones atómicas de $\text{Al}/\text{Si} < 0.3$ (Fernández *et al.*, 2014), y por sus altos contenidos de calcio, con relaciones $\text{Ca}/\text{Si} \approx 1.3$ - 2.3 (Taylor H. F. W, 1986, 1993, 1996; Criado S. M., 2007). Estos geles pueden ser relacionados con los productos de reacción tradicionales, desde los cementos convencionales (cementos a base de clinker Portland y puzolánicos). Lo anterior, se verifica por alta intensidad de los

colores característicos del elemento calcio (color azul) en las imágenes de mapeo y a partir de los análisis de EDS de tipo puntual cubriendo toda la matriz del gel (10 puntos EDS). El espectro del punto A y B es un ejemplo del resultado de estos análisis puntuales, donde prima la intensidad de los conteos de este elemento. Por otra parte, es posible verificar los bajos contenidos de sodio (*Na*) tanto en el diagrama de mapeo, como en los puntos EDS, la inclusión de estos cationes se produce por un balanceo de cargas como producto de la sustitución de los Si^{+4} por los Al^{+3} (Fernandez Jimenez, 2000, Garcia-Lodeiro *et al.*, 2015).

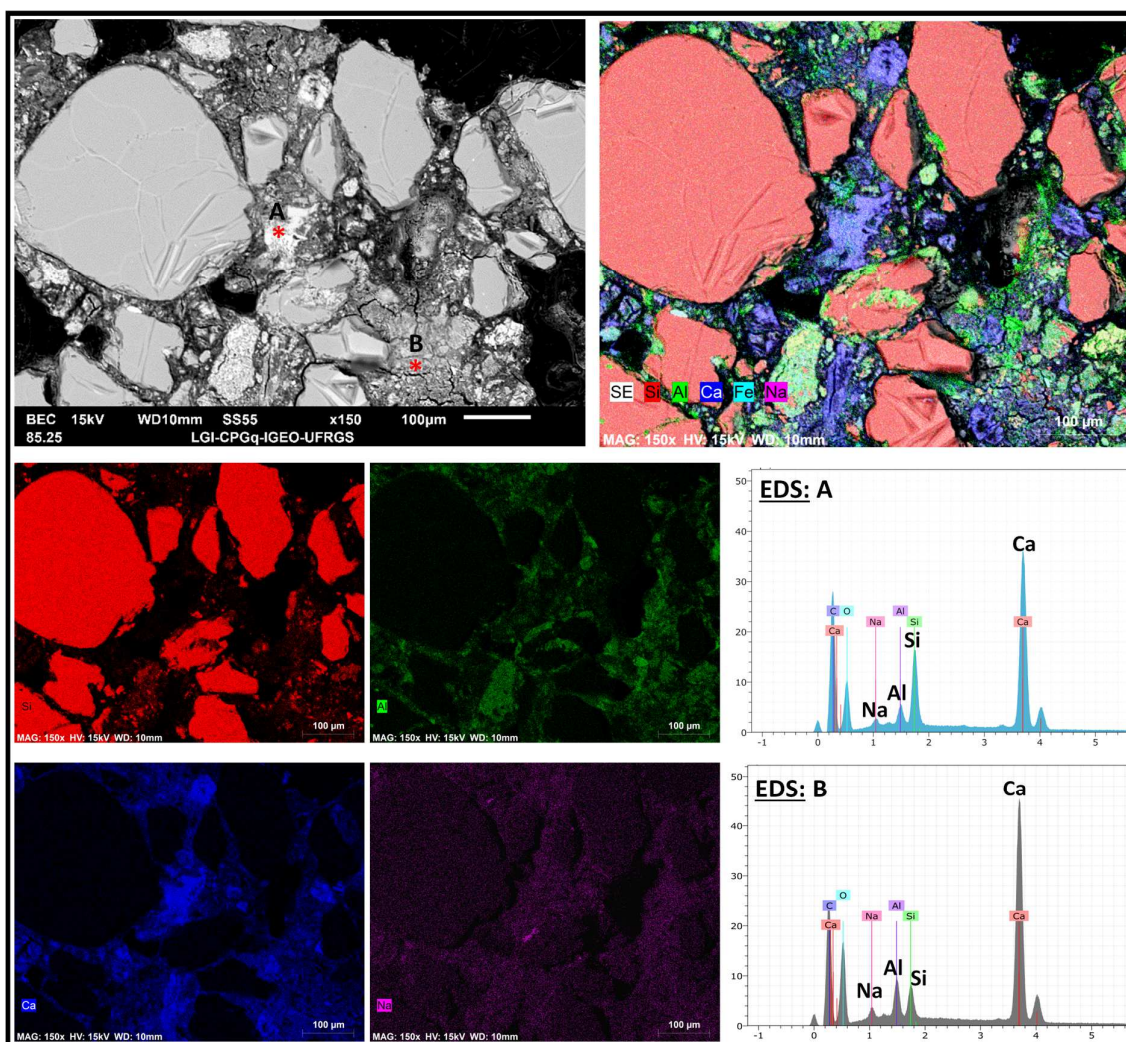


Figura 5-27. Análisis MEV-EDS – Sistema Suelo/Ligante álcali.acivado de mistura $\gamma_d=17$ kN/m³; %PR/Sólidos=35%; %Na₂O=1.5%, 28 días de curado.

Por outra parte, las misturas compactadas con una solución de concentración mayor ($\%Na_2O=6.5\%$) muestra composicionalmente un mayor contenido de aluminosilicatos en la nanoestructura del gel y de cationes de sódio, cumpliendo la función de modificadores de red (balanceo de cargas) producto de la sustitución de los *Si* por los *Al* tetraédricos, lo cual se puede verificar por las intensidades de los diferentes elementos mostrado en el mapeo de composición elemental de la Figura 5-28.

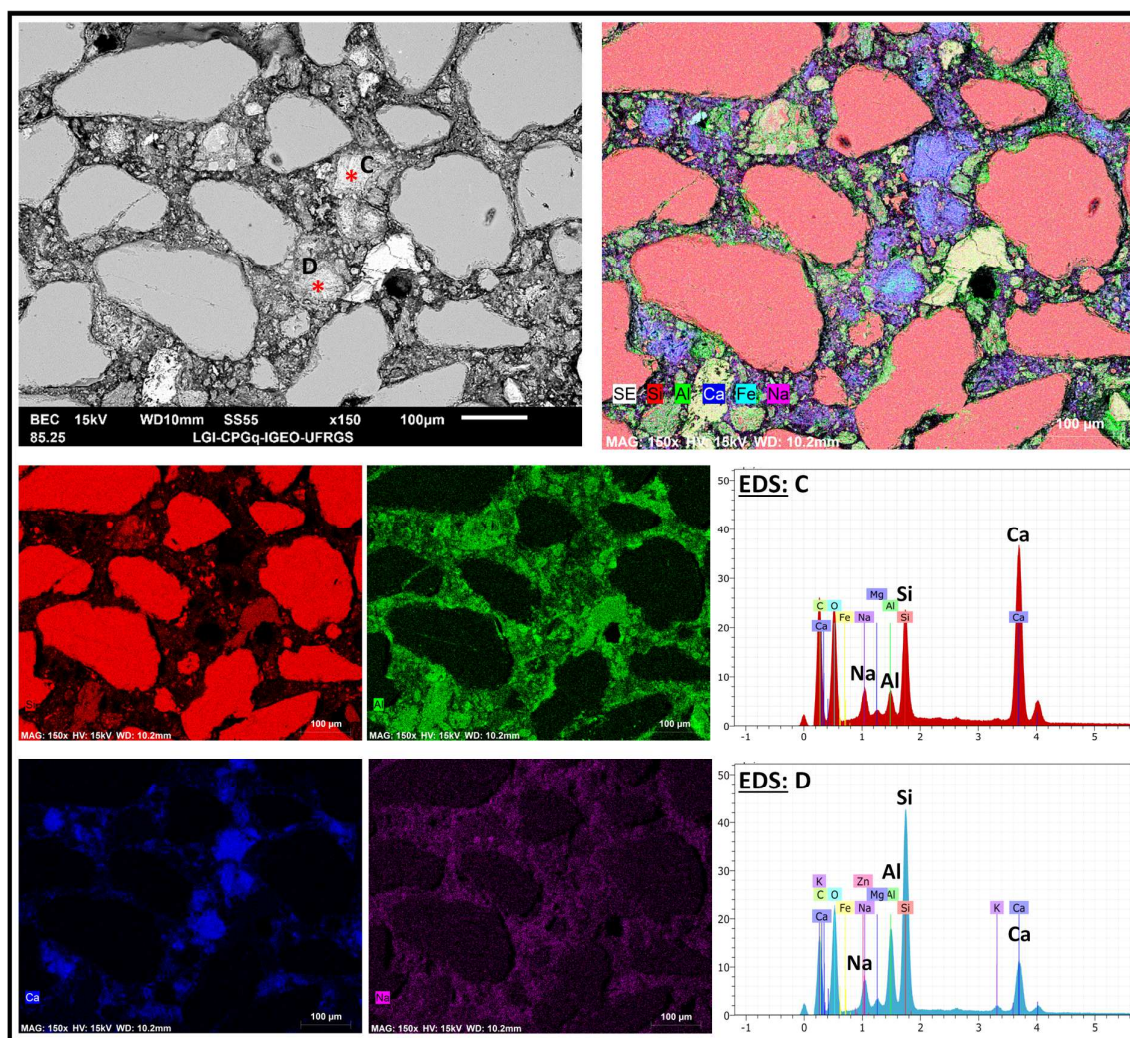


Figura 5-28. Análisis MEV-EDS – Sistema Suelo/Ligante álcali.acivado de mistura $\gamma_a=17$ kN/m³; %PR/Sólidos=35%; $\%Na_2O=6.5\%$, 28 días de curado.

Los espectro de EDS (puntos *C* y *D*) permite observar la gran variedad composicional de estos productos de reacción, justificando la coexistencia de diferentes tipos de geles alcalinos cementantes (C-A-S-H – (N,C)-A-S-H) de naturaleza híbrida. Estos geles se caracterizan por

tener un mayor grado de orden estructural, como fue rgumentado en el estudio de las pastas álcali-activadas. Sun *et al.* (2006), en el estudio de los cementos alcalinos híbridos, establece que el gel C-S-H absorbe, en su composición, tetraedros de aluminio en un papel de puente, favoreciendo la reticulación de las estructuras de la cadena, típica de los geles C-S-H. Esto permite la incorporación de cationes alcalinos y la formación de estructuras tridimensionales a medida que aumentan estos tetraedros. Estas estructuras se caracterizan por un menor contenido de calcio, lo que contribuye fuertemente a la modificación de la red nanoestructural, hacia un mayor grado de polimerización.

6. CONSIDERACIONES FINALES

6.1. CONCLUSIONES

El análisis y la discusión de los resultados, dentro de las condiciones y límites específicos de este estudio, condujeron a las siguientes conclusiones.

Activación alcalina del sistema binario RCV-CC (Pastas álcali-activadas):

- La síntesis del cemento alcalino fue realizada en dos sistemas de activación alcalina. El primero un modelo de bajo contenido de calcio, propuesto mediante la adición de bajos porcentajes de CC (< 15%) y soluciones de hidróxido de sodio en altas concentraciones alcalinas (8, 10 y 12 %Na₂O). El segundo, en un modelo de alto contenido de calcio, mediante la adición de porcentajes de CC hasta del 50%. Actividos con soluciones alcalinas de bajas concentraciones (2.5, 4 y 5.5 %Na₂O). Las pastas álcali-activadas en el modelo de bajo calcio, de forma general, no desarrollaron un endurecimiento inicial (setting) en el tiempo y las condiciones de curado impuestas, evidenciando la necesidad de curados térmicos y/o la inclusión de sílice soluble desde la solución de activación, lo cual es característico en la producción de los ligantes alcalinos en la ausencia o bajos contenidos de calcio libre en el sistema. Lo anterior, puede ser considerado una limitante desde el punto de vista económico, ambiental y operacional para aplicaciones geotécnicas en temas relacionados al mejoramiento o estabilización de suelos in-situ.

- El cemento álcali-activado en un modelo de bajos contenidos de calcio desarrolló resistencias mecánicas adecuadas bajo condiciones de curado a temperaturas ambiente y en periodos de tiempo relativamente corto (7 días). Obteniéndose resistencia a la compresión simple hasta de 14.6 MPa. Llegándose a presentar incrementos de más del 300% en función de las variables de estudio (dosificación RCV-CC, concentración de álcalis y temperatura de curado) en comparación con las pastas de control (producto de reacciones netamente de tipo puzolánicas). Estos resultados sugieren la posibilidad de proyectar su uso en temas de mejoramiento de suelos mediante la técnica de mejoramiento de suelos artificialmente cimentados, a partir de adiciones de este cemento alternativo.

- La variación de la temperatura de curado, muestra una gran influencia en la resistencia de las pastas álcali-activadas, al actuar como un agente catalizador de las reacciones, lo

cual permite estimar magnitudes de resistencias a largo plazo a partir de parámetros de diseño pre-establecidos, mediante curados controlados en laboratorio en periodos de tiempo menores. Las pastas álcali-activadas evidenciaron incrementos de resistencia del orden del 60% en un gradiente de temperatura (ΔT) de aproximadamente 10°C, bajo las condiciones óptimas de dosificación.

- La caracterización química sobre los materiales de partida determinaron un contenido de fases vítreas en los RCV de aproximadamente el 27% y una relación molar de silicatos/aluminatos ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) en promedio de 3.68 de estas fases reactivas. Adicionalmente, los contenidos de calcio libre o disponible presentes en la CC fueron del orden del 66% en peso total. Estos resultados nos permite concluir, que la formación y evolución de las propiedades mecánicas del sistema binario alcali-activado estará limitado a la cantidad de productos de reacción formados, más que a la calidad de estos cementos, teniendo en cuenta el relativo bajo contenido de fases amorfas de los RCV.

- En cuanto a las transformaciones mineralógicas de las pastas de estudio; de manera general, es posible identificar la formación de un gel de composición y estructura muy heterogénea. En las pastas activadas con agua fue posible determinar la formación de un gel preponderantemente amorfo tipo C-S-H/C-(A)-S-H, Estos geles corresponden al principal producto de las reacciones entre las fases reactivas de aluminosilicatos de los RCV y el calcio disponible de la CC por una reacción netamente de tipo puzolanica. Adicionalmente, con el aumento de la temperatura de curado se observa la formación de una estructura de mayor orden estructural (ligeramente detectable al DRX - $2\theta = 28.7^\circ$).

- En las pastas álcali-activadas con A_c , los resultados de los análisis de DRX permiten observar una mayor evolución de las fases amorfas (gel ligante) a partir de los cambios y el aumento de las intensidades de estas fases en los difractogramas ($^\circ 2\theta = 20 - 40^\circ$). Adicionalmente, se reporta la aparición de líneas de difracción ($2\theta = 29.4^\circ$) características de un gel tipo C-S-H/C-(A)-S-H de mayor orden estructural o semicristalino en las dos temperaturas de curado. La caracterización de estos productos de reacción pudieron ser comprobados por los análisis composicionales y microestructurales mediante los análisis SEM – BSEM/EDS.

- Productos secundarios de reacción, tipo calcita y vaterita, por procesos de carbonatación del gel formado y/o por la interacción de las fases de portlandita (sin solubilizar) con el dióxido de carbono, son detectados en los análisis de DRX. La formación de estas fases cristalinas tienden a localizarse en los poros del nuevo material y tienen una fuerte incidencia en el control de la porosidad y por ende en el comportamiento mecánico del material, cuando son formadas en cantidades controladas.

- Las micrografías SEM y BSEM del sistema binario óptimo, permiten observar la evolución de los productos de reacción formados. En las pastas alcali-activadas y sometidas a un proceso de curado a mayor temperatura, se evidencia una mayor cantidad de estos productos de reacción y el desarrollo de una morfología más homogénea y compacta. Sin embargo, es posible apreciar una gran heterogeneidad de las pastas de forma generalizada, con una apreciable cantidad de partículas de RCV anhidro, independientemente del método de activación y condiciones de curado. Lo anterior, estaría principalmente asociado a la baja cantidad de fases reactivas o vítreas presentes en los RCV; las cuales, de acuerdo a los análisis químicos cuantitativos, corresponden a un 27% en peso total.

- Los productos de reacción formados en las pastas activadas con agua corresponde a un hidrato de silicato de calcio de muy bajo orden estructural (gel de estructura amorfa tipo C-S-H/C-(A)-S-H), caracterizado composicionalmente por sus altos contenidos en calcio (relación $Ca/Si \approx 2.25 - 3.3$) y relaciones muy bajas de Al/Ca y $Al/Si (< 0.18)$. Lo anterior, refleja el bajo grado de actividad puzolánica de los RCV para formar compuestos estables a los 7 días de curado a temperatura ambiente ($23 \pm 2^\circ\text{C}$). Al aumentar la temperatura de curado ($33 \pm 2^\circ\text{C}$) se observa una mayor inclusión de especies aluminosilicatos al gel, evidenciando su evolución con la temperatura. En las pastas alcali-activadas es posible reportar la co-existencia de diferentes tipos de geles (C-(A)-S-H, C-A-S-H, (C,N)-A-S-H) en las fases amorfas y semicristalinas previamente identificadas en los análisis de DRX, evidenciando la gran heterogeneidad de los productos de reacción formados, característicos de los cementos híbridos, los cuales pueden presentar diferentes cambios estructurales y composicionales durante el proceso de activación alcalina. Fue posible identificar diversas regiones características de estos geles a los 7 días de curado que evolucionaron en función de las condiciones de curado a estructuras de un mayor orden estructural, a través de un proceso de policondensación de los aluminosilicatos, evidenciado en la tendencia a la formación de estructuras de menores relaciones Ca/Si (incluso valores menores a 1) y

mayores relaciones Al/Ca y Al/Si , lo cual determina la gran incorporación de tetraedros de sílice y aluminio a la estructura del gel y por ende su mayor grado de policondensación, lo cual se ve reflejado en las mejores respuestas mecánicas de estas pastas.

Activación alcalina del sistema Suelo/Ligante álcali-activado:

- Un proyecto de experimentos de segundo orden PCSO fue propuesto para evaluar la influencia de la densidad de compactación (a través de γ_d), el contenido de material precursor sólido (componente cementante - %PR/Sólidos), y de la concentración de la SHS (controlada mediante el porcentaje de Na_2O) en la resistencia a la compresión simple (q_u) de un suelo granular mejorado a través de la técnica de suelos artificialmente cementado. Los resultados confirman que el modelo adoptado permitió modelar los efectos cuadráticos puros previamente supuestos a partir de la primera etapa del proyecto, correspondiente al estudio del ligante álcali-activado de misturas de RCV-CC con SHS. Obteniéndose un adecuado ajuste del modelo que permitió mediante un proceso de regresión múltiple, modelar la variación de q_u con los factores controlables en los niveles de estudio.
- Un efecto cuadrático de orden creciente en los diferentes tiempos de curado, de forma general, fue verificado sobre las diferentes variables de respuestas (q_u , G_0 y %PMA) con la variación de la densidad de compactación (peso unitario aparente seco - γ_d) o la disminución de la porosidad de las misturas. Estos resultados son congruentes con lo reportado en el estado del arte para el mejoramiento de diferentes tipos de suelos mediante la adición de cementos convencionales (cemento Portland y puzolánico).
- En cuanto a la adición del componente cementante (precursor sólido), correspondiente a las misturas de RCV y CC (en proporciones constante 70/30), se observó la tendencia a un crecimiento de tipo lineal en las variables de respuesta (q_u , G_0 y %PMA) de estudio, con los incrementos del material PR. Lo cual permite verificar la diferente tasa de cambio de estas respuestas mecánica entre la densidad de compactación (γ_d) y con el contenido de precursor (%PR).
- En cuanto a la concentración alcalina de la SHS (% Na_2O), se confirmó su efecto cuadrático puro sobre q_u , definiendo un contenido de álcalis óptimo, que tiene a maximizar la variable de respuesta independientemente de la densidad y el contenido de

precursor. Estos resultados fueron confirmados en las misturas curadas a los 28 días. A edades tempranas (7 días), aunque los análisis determinaron la significancia de un efecto cuadrático, los mayores valores de resistencia tienden a alcanzarse en el nivel más alto de la variable asumida en el estudio, mostrando la alta influencia de A_c en las fases iniciales de las reacciones (disolución de aluminosilicatos) y la heterogeneidad de estas reacciones en el tiempo.

- Los análisis estadísticos confirman los efectos de interacción entre la densidad de compactación con la formación y evolución del ligante alcalino (interacción: γ_a - %PR/Sólidos, y γ_a - %Na₂O). El aumento de la densidad de compactación disminuye la porosidad de las misturas, permitiendo un mayor contacto entre el material precursor (fase sólida) con la solución alcalina (fase líquida), y por lo tanto, una mayor evolución de la respuesta mecánica en términos de q_u , G_0 y %PMA del suelo tratado bajo las diferentes condiciones de curado estudiadas.
- Los análisis de optimización permitieron establecer condiciones óptimas de dosificación que tienden a maximizar la respuesta mecánica (q_u , G_0 y %PMA) de las misturas, para los niveles de estudio investigados. Independientemente del tiempo de curado, las misturas en los niveles altos de γ_a y %PR/Sólidos son maximizadas. A los 7 días de curado no fue posible determinar una condición óptima, no obstante, las misturas con 6.5% de Na₂O arrojaron los mayores valores de la respuesta. Para los 28 días de curados, el contenido óptimo de Na₂O fue aproximadamente de 5.8%.
- Adecuadas correlaciones del comportamiento mecánico, en términos de q_u , G_0 y %PMA, con el índice η/B_{iv} fueron establecidas a través de una ecuación de potencia. Un exponente interno (a) de 0.28 sobre el contenido volumétrico de agente cementante (B_{iv}) permitió compatibilizar las tasas de cambio de las variables de respuesta con la porosidad (η) y B_{iv} . Este exponente permitió un adecuado ajuste de las curvas; adicionalmente, coincide con lo adoptado en trabajos previos en suelos tratados con ligantes convencionales.
- Para correlacionar el índice η/B_{iv} con las variables de resistencia (q_u) y de rigidez inicial cortante (G_0), una ecuación de potencia de exponente (b) igual a -3.6, permitió los mejores ajustes entre la función y los datos experimentales, obteniéndose coeficientes de determinación- R^2 superiores a 0.90. Definiéndose diferentes curvas de ajuste, en función

de la concentración de la solución alcalina, para los diferentes tiempos de curado. Evidenciando la alta influencia de la concentración de la SHS, en la formación y desarrollo de los productos de reacción cementantes en el tiempo, y por ende, en las propiedades mecánicas del suelo granular artificialmente cementando mediante un ligante alcalino. En cuanto a la durabilidad, una ecuación de potencia de exponente (b) igual a 4.2, de signo positivo, permitió un adecuado ajuste de la variación de la PMA -% del sistema suelo/ligante álcali-activado. De igual manera, coeficiente de determinación- R^2 superiores a 0.90 en las curvas propuestas confirman estas correlaciones. Adicionalmente, la variación de PMA es función de la concentración alcalina, obteniéndose diferentes curvas de correlación con la variación del porcentaje alcalino. Estas curvas pueden ser consideradas como curvas de dosificación para aplicaciones prácticas del mejoramiento del suelo granular de estudio.

- A través de los resultados mineralógicos y microestructurales es posible confirmar la mejora del suelo granular mediante la técnica del suelo cementado artificialmente, como producto de la formación de un material con propiedades cementantes obtenido de la activación alcalina de la mezcla de los residuos en estudio (RCV y CC) y de una solución de un hidróxido alcalino a una concentración relativamente baja, después de los 7 y 28 días de curado.
- La incorporación de un activador alcalino, como la solución de NaOH utilizada en este estudio, cataliza la disolución de los enlaces Si-O-Si y Si-O-Al de los RCV, debido principalmente a la presencia de iones OH⁻ (Fernández-Jiménez y Puertas 2003, Fernández-Jiménez et al. 2017) que aumentan significativamente el pH en el sistema. Al mismo tiempo, el aumento del pH también mejora la solubilización de las especies de calcio de la CC, contribuyendo decisivamente a la formación de un gel de C-A-S-H y/o (N,C)-A-S-H, los cuales pueden coexistir y evolucionar en el tiempo. Estos geles se caracterizan por tener un menor contenido de calcio, lo que contribuye fuertemente a la modificación de la estructura, hacia un mayor grado de polimerización.
- Los mayores niveles de resistencia alcanzados por las muestras moldeadas con la solución alcalina se justifican por la formación de este gel de C-A-S-H / (N,C)-A-S-H, ya que es el principal producto de reacción después de 28 días de curado. Los análisis mineralógicos

y microscópicos confirman su mayor orden estructural, en comparación con el gel de silicato de calcio hidratado (C-S-H) formado en las misturas a edades tempranas (7 días).

- Las misturas compactadas con una solución de concentración mayor ($\%Na_2O=6.5\%$) muestra composicionalmente un mayor contenido de aluminosilicatos en la nanoestructura del gel y de cationes de sodio, cumpliendo la función de modificadores de red (balanceo de cargas) producto de la sustitución de los *Si* por los *Al* tetraédricos. Lo anterior, se puede correlacionar con las mejores respuestas mecánicas de estas misturas, en presencia de un contenido adecuado de concentración alcalina de la SHS, para optimizar el sistema.

6.2. SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS

Las siguientes sugerencias o abordajes para trabajos futuros de investigación son planteados, con el objetivo de ampliar el conocimiento sobre la activación alcalina de misturas de RCV y CC para producir ligantes alcalinos, que cumplan los requerimientos para un uso potencial, en el mejoramiento de suelos.

- Determinar el efecto de la variación de la humedad de compactación en el desarrollo mecánico del suelo tratado con el ligante alcalino de estudio.
- Evaluar las propiedades mecánicas y la evolución de los productos de reacción a tiempos superiores a los propuestos.
- Determinar la influencia de mayores valores de la concentración alcalina en el sistema suelo/ligante alcalino, con el objetivo de estudiar posibles cambios en el tiempo de curado de las misturas.
- Utilizar otros activadores alcalinos, o mistura de activadores, para determinar la influencia de la naturaleza del activador en el comportamiento mecánico.
- Evaluar otras propiedades mecánicas de las misturas estudiadas, que permitan ampliar su utilización en la solución de problemas geotécnicos.
- Realizar análisis de ciclos de vida, que permitan evaluar la sustentabilidad del uso de estos materiales en trabajos geotécnicos.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AASHTO M 85-19. **Standard Specification for Portland Cement** (ASTM Designation: C150/C150M-19). American Association of State and Highway Transportation Officials, 2019.

ABRELPE, **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2015**, disponível em: <http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2015.pdf>, acesso em 10/02/2019.

ACI 230. 1R-09 - Report on Soil Cement, ACI Committee 230, American Concrete Institute Country Club Drive Farmington Hills, MI 48331, USA, 2009.

AKBULUT, S.; ARASAN, S.; KALKAN, E. Modification of clayey soils using scrap tire rubber and synthetic fibers. **Applied Clay Science**. Vol. 38, pp. 23-32, 2007.

AKPOKODJE, E. The stabilization of some arid zone soils with cement and lime, **Quarterly Journal of Eng. Geology and Hydrogeology**, 18, p. 173–180, 1985.

ALLAHVERDI, A., MEHRPOUR, K., NAJAFI KANI, E.: Investigating the possibility of utilizing pumicetype natural pozzolan in production of geopolymer cement. **Ceram.-Silik**. 52 (1), 16–23, 2008.

ALLAHVERDI, A. AND KANI, E. N. Construction waste as raw materials for geopolymer binders, **Int. J. Civ. Eng.** 7 (3), 154–160, 2009.

ALLAHVERDI, A. AND KANI, E. N. Use of construction and demolition waste (CDW) for alkali-activated or geopolymer cements. **Handbook of recycled concrete and demolition waste**. Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering. Chapter 18, pp. 439–475, 2013

AL-MUKHTAR, M.; KHATTAB, S.; ALCOVER, J.-F. Microstructure and geotechnical properties of lime-treated expansive clayey soil, **Eng. Geol.** 139–140, p. 17–27, 2012.

ALONSO, S. AND PALOMO, A. Calorimetric Study of Alkaline Activation of Calcium Hydroxide-Metakaolin Solid Mixtures. **Cement and Concrete Research**, 31, 25-30, 2001a.

ALONSO, S. AND PALOMO, A. Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: Influence of temperature, activator concentration and solids ratio. **Materials Letters**, 47(1-2):55-62, 2001b.

ALVES, A.V.; VIEIRA, T. F.; DE BRITO, J.; CORREIA, J. R. Mechanical properties of structural concrete with fine recycled ceramic aggregates, **Construction and Building Materials**, Volume 64, p. 103-113, 2014.

AL REFEAI, T. O. Behaviour of granular soils reinforced with discrete randomly oriented inclusions. **Geotextiles and Geomembranes**. 10, p. 319–333, 1991.

AMIN, S. K., EL-SHERBINY, S. A., EL-MAGD, A. A. M. A., BELAL, A., ABADIR, M. F. Fabrication of geopolymers using ceramic dust waste. **Constr. Build. Mater.** 157, 610–620, 2017.

ARM, M. Self-cementing properties of crushed demolished concrete in unbound layers: results from triaxial tests and field tests. **Waste Management**, 21 (3), p. 235-239, 2001.

ANGULO, S. C.; TEIXEIRA, C. E.; DE CASTRO, A. L.; NOGUEIRA, T. P. Resíduos de construção e demolição: Avaliação de métodos de quantificação. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, 16, 299–306, 2011.

ARAÚJO, R. A.; DE MENEZES, A. L. R.; CABRAL, K. C.; NÓBREGA, A. K. C.; MARTINELLI, A. E.; DANTAS, K. G. M. Evaluation of the pozzolanic activity of red ceramic waste using mechanical and physicochemical methods. **Cerâmica**, Vol.65, No.375 São Paulo July/Sept. 2019.

ARJUMAN, P.; SILBEE, M. R. AND ROY, D. M. Quantitative determination of the crystalline and amorphous phases in low calcium fly ash', in Proc. **10th Int. Congr. Chem. Cem.**, ed. H. Justnes, Gothenburg, Sweden, 1997.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA CERÂMICA (ANICER). <https://www.anicer.com.br/>, (visitados em 2 de setembro de 2019).

ASTM C150 / C150M-19a, **Standard Specification for Portland Cement**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019, www.astm.org.

ASTM C977-18, **Standard Specification for Quicklime and Hydrated Lime for Soil Stabilization**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018, www.astm.org.

ASTM C618 – 12, **Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete** (ASTM C618 - 12). ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012, www.astm.org.

BAKHAREV, T.; SANJAYAN, J. G. AND CHENG, Y. B. Alkali activation of Australian slag cements, **Cem. Concr. Res.** 29(1), pp 113–120, 1999.

BARONIO, G AND BINDAT, L. Study of the pozzolanicity of some bricks and clays. **Const. and Build. Materials**, Vol. 11, No. 1, pp. 4146, 1997.

BAO, Y.; GRUTZECK, M.W.; JANTZEN, C. M. Preparation and properties of hydroceramic waste forms made with simulated Hanford low-activity waste. **Journal. Am. Ceram. Soc.** 88: 3287-3302, 2005.

BARRER, R. M. **Hydrothermal chemistry of zeolites**, Academic, London, UK, 1982.

BEGUN, R. A.; SIWAR, C.; PEREIRA, J. J.; JAAFAR, A. H. **Res. Conserv. Recycling**, 48, 1 86, 2006.

BEHNOOD, A. Soil and clay stabilization with calcium- and non-calcium-based additives: A state-of-the-art review of challenges, approaches and techniques. **Transportation Geotechniques**, 17 (Part A), 14-32, 2018.

BEN HAHA, M.; 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.** 41 (9), 955–963, 2011a.

BEN HAHA, M., LE SAOUT, G., WINNEFELD, F., LOTHENBACH, B.: Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags. **Cem. Concr. Res.** 41 (3), 301–310, 2011b.

BERGADO, D. T.; ANDERSON, L. R.; MIURA, N. and BALASUBRAMANIAM, A. S. **Soft Ground Improvement in Lowland and Other Environments**, American Society of Civil Engineers – ASCE Press, Reston, VA, 1996.

BERGAYA, F.; DION, P.; ALCOVER, J. F.; CLINARD, C.; TCHOUBAR, D. TEM study of kaolinite thermal decomposition by controlled-rate thermal analysis. **Journal of Materials Science**, 31, 5069–5075, 1996.

BERNAL, S. A.; DE MEJÍA GUTIERREZ, R.; ROSE, V.; PROVIS, J. L. Effect of silicate modulus and metakaolin incorporation on the carbonation of alkali silicate-activated slags. **Cem. Concr. Res.** 40 (6), 898–907, 2010.

BERNAL, S. A.; MEJÍA DE GUTIÉRREZ, R.; PEDRAZA, A. L.; PROVIS, J. L.; RODRIGUEZ, E. D. AND DELVASTO, S. Effect of binder content on the performance of alkali-activated slag concretes. **Cem Concr Res**; 41: 1–8, 2011a.

BERNAL S. A.; HERFORT D., SKIBSTED J. Hybrid binders based on alkali sulfate-activated Portland clinker and metakaolin, **XIII ICCB International congress on the chemistry of cement, Madrid**, 3-8 July, 2011b.

BERNAL, S. A.; GUTIERREZ, R. M. AND RODRÍGUEZ, E. Alkali-activated materials: cementing a sustainable future. *Ingeniería y Competitividad*, Volumen 15, No. 2, p. 211 – 223, 2013a.

BERNAL, S. A.; SAN NICOLAS, R.; PROVIS, J. L.; MEJÍA DE GUTIÉRREZ, R.; VAN DEVENTER, J. S. J. Natural carbonation of aged alkali-activated slag concretes. **Mater. Struct.** (2013b, in press). doi: 10.1617/s11527-013-0089-2, 2013b.

BERNAL, S.A., PROVIS, J.L., ROSE, V., MEJÍA DE GUTIÉRREZ, R.: High-resolution x-ray diffraction and fluorescence microscopy characterization of alkali-activated slag-metakaolin binders. **J. Am. Ceram. Soc.** 96 (6), 1951–1957, 2013c.

BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; KRIVENKO, P. V.; KAVALEROVA, E.; PALACIOS, M. AND SHI, C. Binder Chemistry – High-Calcium Alkali-Activated Materials. Chapter 3 - State of the Art Report, RILEM TC 224-AAM J. L. Provis & J. S. J. van Deventer, eds., 2014.

BERRY, E. E.; HEMMINGS, R. T.; ZHANG, M. H.; CORNELIUS, B. J.; GOLDEN, D. M. Hydration in high-volume fly ash concrete binders, **ACI Materials Journal**, Vol, 91, N°4, p,382-389, 1994.

BLANCO, V. M. T. **Cementos Alcalinos: Introducción**; PowerPoint presentation from the Eduardo Torroja Institute of construction sciences (IETcc), Madrid, Spain, 2019.

BLANKENAGEL, B. J. **Characterization of recycled concrete for use as pavement base material**. M.Sc. thesis, Dept. of civil and environmental engineering, Brigham Young Univ., Provo, UT, 2005.

BONDAR, D.; LYNSDALE, C. J.; MILESTONE, N. B.; HASSANI, N.; RAMEZANIANPOUR, A. A. Effect of adding mineral additives to alkali-activated natural pozzolan paste. **Constr. Build. Mater.** 25, 2906–2910, 2011a.

BONDAR, D., LYNSDALE, C.J., MILESTONE, N.B., HASSANI, N., RAMEZANIANPOUR, A.A.: Effect of heat treatment on reactivity-strength of alkali-activated natural pozzolans. **Constr. Build. Mater.** 25 (10), 4065–4071, 2011b.

BONDAR, D., LYNSDALE, C.J., MILESTONE, N.B., HASSANI, N., RAMEZANIANPOUR, A.A.: Effect of type, form, and dosage of activators on strength of alkali-activated natural pozzolans. **Cem. Concr. Compos.** 33 (2), 251–260, 2011.

BONK, F.; SCHNEIDER, J.; CINCOTTO, M. A.; PANEPUCCI, H. Characterization by multinuclear high-resolution NMR of hydration products in activated blast-furnace slag pastes. **J. Am. Ceram. Soc.** 86 (10), 1712–1719, 2003.

BRASIL, L. H. **Estudo do aproveitamento dos resíduos gerados na indústria de cerâmica vermelha – situação do pólo cerâmico do vale do Assu**. TCC (Graduação) - Curso de Bacharelado em Ciência e Tecnologia, Ciências Exatas, Tecnológicas e Humanas, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Angicos, 2014.

BRASILEIRO, L. L. e MATOS, J. M. E. Revisão bibliográfica: reutilização de resíduos da construção e demolição na indústria da construção civil. **Cerâmica [online]**. Vol.61, n.358, pp.178-189, 2015.

BRAVO, M.; DE BRITO, J.; PONTES, J.; EVANGELISTA, L. Mechanical performance of concrete made with aggregates from construction and demolition waste recycling plants, **J. Cleaner Prod.** 99, 59–74, 2015.

BRINDLEY, G. and LEMAITRE, J. Thermal, oxidation and reduction reactions of clay minerals. In: Newman, A.C.D. (Ed.), **Chemistry of Clays and Clay Minerals**, Monograph No. 6. Mineralogical Society, London, pp. 319–370, 1987.

BROUGH, A. R. AND ATKINSON, A. Sodium silicate-based, alkali-activated slag mortars: Part I. Strength, hydration and microstructure. **Cem. Concr. Res.** 32 (6), 865–879, 2002.

BSI (British Standards Institution). Methods of testing cement. Part5: **Pozzolanicity test for pozzolanic cement**. **BSEN196-5**. London: BSI, 2011.

BUCHWALD, A.; KAPS, C.; HOHMANN, M. Alkali-activated binders and pozzolan cement binders – compete reaction or two same of the same story? In: Proceedings of the 11th **international congress on the chemistry of cement (ICC)**; p. 1238–46, 2003.

BUCHWALD, A., HOHMANN, M., POSERN, K., BRENDLER, E. The suitability of thermally activated illite/smectite clay as raw material for geopolymer binders. **Appl. Clay Sci.** 46 (3), 300–304, 2009.

BUCHWALD, A.; VANOOTEGHEM, M.; GRUYAERT, E.; HILBIG, H.; DE BELIE, N. Purdocement: application of alkali-activated slag cement in Belgium in the 1950s. *Materials and Structures* 48(1-2), 2015.

BUTTLER, F. G.; WALKER, E. J. The rate and extent of reaction between calcium hydroxide and pulverised fuel ash. **Proceedings of the Use of PFA in Concrete**, Leeds, 14-16 April, vol. 1:71-81, 1982.

CABRAL, A. E. B. **Modelagem de propriedades mecânicas e de durabilidade de concretos produzidos com agregados reciclados, considerando-se a variabilidade do RCD**, Tese Dr., Eng. Ambiental, Universidade de S. Paulo, 254p, 2007.

CARDOSO, F. A.; FERNANDES, H. C.; PILEGGI, R. G.; CINCOTTO, M. A.; VANDERLEY, M. J. Carbide lime and industrial hydrated lime characterization. **Powder Technology**, 195, pp.143–149, 2009.

CARMAN, P. C. **Constitution of colloidal silica**, *Trans. Faraday Soc.*, 36, 964–972, 1940.

CEMENT AND CONCRETE PROMOTION COUNCIL OF TEXAS. **Cement Stabilization Manual**, Dallas, TX, 20 pp, 1995.

CALLEJA, J. **Las puzolanas**. *Ión*, No. 340, 341, 343 y 344, (November and December 1969; February and March 1970), 623-638, 700-713, 81-90, 154-160, 1970.

CERAMIC WORLD REVIEW MAGAZIN. Cersaie 2019 - **World production and consumption of ceramic**, 133/2019.

CHARLES, J. A. Ground Improvement: the interaction of engineering science and experience-based technology. **Geotechnique**, 52 (7), p. 527-532, 2002.

CHÁVEZ-GARCÍA, M.L., GARCÍA, T.A., DE PABLO, L.: **Synthesis and characterization of geopolymers from clinoptilolite tuff**. In: Palomo, A. (ed.) 13th International Congress on the Chemistry of Cement, Madrid, Spain. CD-ROM proceedings, 2011.

CHEN, W. AND BROUWERS, H. The hydration of slag, part 1: reaction models for alkali-activated slag. **J. Mater. Sci.** 42 (2), 428–443, 2007.

CHINDAPRASIRT, P.; DE SILVA, P.; SAGOE-CRENTSIL, K. AND HANJITSUWAN, S. Effect of SiO₂ and Al₂O₃ on the settings and hardening of high calcium fly ash-based geopolymer systems, **J. Mat. Sci.** 47, 4876–4883, 2012.

CHINI, A. R.; KUO, S.; ARMAGHANI, J. M. AND DUXBURY, J. P. Test of recycled concrete aggregate in accelerated test track. **J. Transp. Eng.**, 127(6), 486–492, 2001.

CINCOTTO, M. A; CARVALHO, J. **Technical report – Carbide lime**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2001. www.reciclagem.pcc.usp.br (in Portuguese).

CLOUGH, G. W.; SITAR, N.; BACHUS, R. C.; and RAD, N. S. Cemented sands under static loading. **J. Geotech. Eng. Div.**, 107 (6), pp. 799–817, 1981.

COELHO, A.Z.G; TORGAL, F.P.; JALALI, S.; **A cal na construção**. Universidade de Minho. TecMinho. ISBN 978-972-99179-8-1. Guimarães, Portugal, 2009.

COLE, W. F. and SEGNET, E. R: High temperature phases developed in some kaolinite-mica-quartz clays, **Trans. Brit. Ceram. Soc.** 62, pp. 375-395, 1963.

COLLEPARDI, M. (2006). The new concrete, Grafiche Tintoretto, Treviso, Italy, 221–224.

CONSOLI, N. C.; PRIETTO, D. M. P.; ULBRICH, A. L. Influence of Fiber and Cement Addition on Behavior of Sandy Soil. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**. Vol 24, No. 12, pp. 1211-1214, 1998.

CONSOLI, N. C.; PRIETTO, P. D. M.; CARRARO, J. A. H. AND HEINECK, K. S. Behavior of compacted soil-fly ash-carbide lime mixtures. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**. 127 (9), 774-782, 2001.

CONSOLI, N. C.; MONTARDO, P. J.; PRIETTO, P. D. M.; PASA, G. S. Engineering Behavior of a Sand Reinforced with Plastic Waste. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, ASCE. Vol. 128, No. 6, pp. 462-472, 2002.

CONSOLI, N. C.; HEINECK, S. K.; CASAGRANDE, M. D. T. **Large Strain Behavior of Polypropylene Fiber- Reinforced Sandy Soil**. Proceedings of the 12th Panamerican Conference on Soils Mechanics and Geotechnical Engineering. Cambridge, Massachusetts, Estados Unidos, 2003.

CONSOLI, N. C.; HEINECK, S. K.; CASAGRANDE, M. D. T.; COOP, M. R.; PHIL, D. Shear Strength Behavior of Fiber-Reinforced Sand Considering Triaxial Tests under Distinct Stress Paths. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Eng.**, 2007a.

CONSOLI, N. C.; FOPPA, D.; FESTUGATO, L.; and HEINECK, K. S. Key parameters for strength control of artificially cemented soils. **J. Geotech. Geoenviron. Eng.**, 10.1061/(ASCE)1090-0241(2007) 133:2 (197), 197–205, 2007b.

CONSOLI, N. C.; VIANA DA FONSECA, A.; CRUZ, R. C.; HEINECK, K. S. Fundamental Parameters for the Stiffness and Strength Control of Artificially Cemented Sand. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, 9, 1347-1353, 2009a.

CONSOLI, N. C.; VENDRUSCOLO, M. A.; FONINI, A.; DALLA ROSA, F. Fiber reinforcement effects on sand considering a wide cementation range. **Geotextiles and Geomembranes**. Vol. 27, pp. 196-203, 2009b.

CONSOLI, N. C.; ROSA A. D. AND SALDANHA, R. B. Variables governing strength of compacted soil-fly ash-lime mixtures. **Journal of Materials in Civil Engineering**. 23 (4), 432-440, 2010a.

CONSOLI, N. C., R. C. CRUZ, M. F. FLOSS, AND L. FESTUGATO. “Parameters controlling tensile and compressive strength of artificially cemented sand.” *J. Geotech. Geoenviron. Eng.* 136 (5): 759–763. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)GT.1943-5606.0000278](https://doi.org/10.1061/(ASCE)GT.1943-5606.0000278), 2010b.

CONSOLI, N. C.; ROSA A. D. AND SALDANHA, R. B. Parameters controlling strength of industrial waste-lime amended soil. **Soils and foundations**. 51 (2), 265-273, 2011a.

CONSOLI, N. C., R. C. CRUZ, AND M. F. FLOSS. “Variables controlling strength of artificially cemented sand: Influence of curing time.” *J. Mater. Civ. Eng.* 23 (5): 692–696, 2011b.

CONSOLI, N. C.; ALIATI, D. A.; CRUZ, R. C.; ROSA A. D. Water content, porosity and cement content as parameters controlling strength of artificially cemented silty soil. *Engineering Geology*. 122, 328-333, 2011c.

CONSOLI, N. C.; DA ROCHA, C. G.; SILVANI, C. Effect of curing temperature on the strength of sand, coal fly ash, and lime blends, **Journal of Materials in Civil Engineering**. 26 (8), 06014015, 2013.

CONSOLI, N. C.; FESTUGATO, L.; CONSOLI, B. S.; LOPEZ, L. S. Assessing failure envelopes of soil–fly ash–lime blends. **Jr Journal of Materials in Civil Engineering**. 27 (5), 04014174, 2014a.

CONSOLI, N. C. A method proposed for the assessment of failure envelopes of cemented sandy soils. **Engineering Geology**, v. 169, p. 61–68, 2014b.

CONSOLI, N. C. and FOPPA. D. Porosity/cement ratio controlling initial bulk modulus and incremental yield stress of an artificially cemented soil cured under stress. **Géotechnique Letters**, 4, 22-26., 2014c.

CONSOLI, N. C.; QUIÑÓNEZ, R. A.; MARQUES, S. F. V.; VENSON, G. I.; PASCHE, E. Single model establishing strength of dispersive clay treated with distinct binders. **Canadian Geotechnical Journal**. 53 (12), 2072-2079, 2016a.

CONSOLI, N. C. et al. Influence of molding moisture content and porosity/cement index on stiffness, strength, and failure envelopes of artificially cemented Fine-Grained soils. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 29, n. 5, p. 04016277, 2016b.

CONSOLI, N. C.; QUIÑÓNEZ, R. A.; GONZALEZ, L. E. and LÓPEZ, R. A. Influence of moisture content and porosity/cement index on stiffness, strength, and failure envelopes of artificially cemented fine-grained soils. **J. Mater. Civ. Eng.**, 29 (5) : 04016277, 2016c.

CONSOLI, N. C.; FERREIRA, P. M. V. ; TANG, C. ; MARQUES, S. F. V. ; FESTUGATO, L. ; CORTE M.B. . A unique relationship determining strength of silty/clayey soils - Portland cement mixes. **SOILS AND FOUNDATIONS**, v. 56, p. 1082-1088, 2016c.

CONSOLI, N. C.; MARQUES, S. F. V.; FLOSS, M. F.; FESTUGATO, L. Broad-Spectrum Empirical Correlation Determining Tensile and Compressive Strength of Cement-Bonded Clean Granular Soils. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 1-7, 2017a.

CONSOLI, N. C.; DA SILVA, A. P.; NIERWINSKI, H. P.; SOSNOSKI, J. Durability, strength and stiffness of compacted gold tailings-cement mixes. **Canadian Geotechnical Journal**, v. 55(10), p. 486 – 494, 2017b.

CONSOLI, N. C. and TOMASI, L. F. The impact of dry unit weight and cement content on the durability of sand–cement blends. **Proceedings Of The Institution Of Civil Engineers - Ground Improvement**, v. 171(2), p. 96 – 102, 2018.

CONSOLI, N. C.; WINTER, D.; LEON, H. B.; FILHO, H. C. S. Durability, Strength, and Stiffness of Green Stabilized Sand. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, 2018.

CONSOLI, N. C.; MARIN, J. E. B.; SAMANIEGO, J. A. Q.; HEINECK, K. S.; JOHANN, A. D. R. Use of sustainable binders in soil stabilization. **J. Mater. Civ. Eng.**, 31 (2): p. 1 – 7, 2019a.

CONSOLI, N. C.; BITTAR, E. J.; QUIÑÓNEZ, R. A. Effect of Mellowing and Coal Fly Ash Addition on Behavior of Sulfate-Rich Dispersive Clay after Lime Stabilization, **Journal of Materials in Civil Engineering**. 31 (6), 04019071, 2019b.

CONSOLI, N. C.; BITTAR, E. J.; QUIÑÓNEZ, R. A.; SALVAGNI, K. H. AND DALLA ROSA, A J. Use of Sustainable Binders in Soil Stabilization, **J. Mater. Civ. Eng.**, 31(2): 06018023, 2019c.

CONSOLI, N. C.; CARRETTA, M. D.; LEON, H. B.; FILHO, H. C. S.; TOMASI, L. F. Strength and Stiffness of Ground Waste Glass–Carbide Lime Blends. **J. Mater. Civ. Eng.**, 31(10), 2019d.

CONSOLI, N. C., FESTUGATO, L., SCHEUERMANN FILHO, H. C., MIGUEL, G. D., TEBECHRANI NETO, A., AND ANDREGHETTO, D. (2020). Durability assessment of soil-pozzolan-lime blends through ultrasonic pulse velocity test. **Journal of Materials in Civil Engineering**. (DOI: [10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0003298](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0003298))

COSTA, I. A. C. **Resíduos de Construção e Demolição: fatores determinantes para a sua gestão integrada e sustentável**, Diss. Mestrado, Universidade Nova de Lisboa, p.58, 2014.

CRIADO, M.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. Alkali activation of fly ashes. Part I: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products. **Journal of Cement and Concrete Composition**, v. 84, p. 2048 – 2054, 2005.

CRIADO S. M. **Nuevos materiales cementantes basados en la activación alcalina de cenizas volantes; Caracterización de geles N-A-S-H en función del contenido de sílice soluble; Efecto del Na₂SO₄**. Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias, Departamento de Química Inorgánica e Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, Madrid, 2007.

CRIADO, M.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Alkali activation of fly ashes. Part III. Effect of curing conditions on reaction and its graphical description. **Fuel**, v. 89, p. 3185 – 92, 2010.

CRIADO, M.; FERNÁNDEZ JIMÉNEZ, A.; SOBRADOS, I.; PALOMO, A.; SANZ, J. Effect of relative humidity on the reaction products of alkali activated fly ash. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, p. 2799 – 2807, 2012.

CRISTELO, N. **Estabilização de solos residuais graníticos através da adição de cal**. Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil na Universidade do Minho, Portugal, 2001.

CRISTELO, N.; GLENDINNING, S.; FERNANDES, L.; PINTO, A. T. Effect of calcium content on soil stabilization with alkaline activation. **Const. and Build. Materials**, 2012.

DALLA ROSA, A. **Estudo dos Parâmetros-Chave no Controle da Resistência de Misturas Solo-Cinza-Cal**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre, 2009.

DAVIDOVITS, J. **Synthesis of new high temperature geo-polymers for reinforced plastics/composites**. SPE PACTEC 79 Society of Plastic Engineers, Brookfield Center; p. 151–4., 1979.

DAVIDOVITS, J. Ancient and modern concretes: what is the real difference. **Concr Int**; 12 : 23–5, 1987.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. **J. Therm. Anal.**, 37, 1633–1656, 1991.

DAVIDOVITS, J. **Properties of geopolymers cements**. In: Proceedings of the first international conference on alkaline cements and concretes. Kiev, Ukraine: Scientific Research Institute on Binders and Materials; p. 131–49, 1994.

DAVIDOVITS, J. Geopolymer chemistry and sustainable development. The poly(sialate) terminology: a very useful and simple model for the promotion and understanding of green-chemistry. In: **Proceedings of 2005 geopolymere conference**, vol. 1; p. 9–15, 2005.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer Chemistry and Applications**. Institut Géopolymère, Saint-Quentin, 2008.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers: Ceramic-Like Inorganic Polymers - Review, **J. Ceram. Sci. Technol.**, 08 [3] 335-350, 2017.

DAVIDOVITS, F. Les Mortiers des pouzzolanes artificielles chez vitruve, evolution historique architecturale. Thèse de DEA, Les Cultures des de l' Antiquité Classique, Université Paris X, 1993.

DAVIDSON, L. K.; DEMIREL, T. AND HANDY, R. I. Soil pulverization and lime migration in soil lime stabilization. **Highway Research Record** 92, p. 103–126, 1965.

DEGIRMENCI, N.; OKUCU, A.; TURABI, A. Application of phosphogypsum in soil stabilization, **Building and Environment**, Volume 42, Issue 9, Pages 3393-3398, September 2007.

DE MORAIS, M. M. **Gerenciamento de resíduos sólidos na indústria de cerâmica vermelha: Estudo de caso múltiplo na região de sertão do São Francisco de Pernambuco**. Tese (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, UFRPE, Recife-PR, 2015.

DEPARTMENT OF THE AIR FORCE. **Materials Testing**. AFM 88-51 Manual, February 1966.

DE ROJAS, M. I. S.; FRÍAS, M.; RIVERA, J.; ESCORIHUELA, M. J. and MARÍN, P. F. Research about the pozzolanic activity of waste materials from calcined clay. **Materiales de Construcción**, vol. 51, No.261, 2001.

DE SOUZA, W. M.; DE LIMA M. M. R.; XAVIER, I. W. P.; RIBEIRO, A. J. A. **Diagnóstico da geração de resíduos de cerâmica vermelha na região metropolitana do Cariri**. 23º CBECiMat -Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 04 a 08 de Novembro de 2018, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

DIAMBRA A.; IBRAIM E.; MUIR WOOD D.; RUSSELL A. R. Fibre reinforced sands: Experiments and modeling. **Geotextiles and Geomembranes**. Vol. 28, pp. 238-250, 2010.

DIAMBRA, A., IBRAIM, E., PECCIN, A., CONSOLI, N.C., FESTUGATO, L.” Theoretical derivation of artificially cemented granular soil strength.” **J. Geotech. Geoenviron. Eng.** 143 (5), 04017003, 2017.

DIAMBRA, A., FESTUGATO, L., IBRAIM, E., PECCIN, A., & CONSOLI, N. Modelling tensile/compressive strength ratio of artificially cemented clean sand. **SOILS AND FOUNDATIONS**, 199-211, 2018.

DIAMOND, S.; WHITE, J. L. AND DOLCH, W. L. Transformation of clay minerals by calcium hydroxide attack. Proc., **12th National Conference on clay and clay minerals**. Atlanta, GA, 359–378, 1964.

DOMBROWSKI-DAUBE, K.; BUCHWALD, A. AND WEIL, M. The Influence of Calcium Content on the Structure and Thermal Performance of Fly Ash Based Geopolymers. **Journal of Materials Science**, 42(9):3033-3043, 2007.

DIAMOND, S. and KINTER, E. B. Mechanisms of soil-lime stabilization – an interpretative review. **Highway Research Record** 92, p. 83–102, 1965.

DANIYAL, M. and AHMAD, S. Application of Waste Ceramic Tile Aggregates in Concrete”, **International Journal of Innovative Research in Science**, Engineering and Technology. Vol. 4, Issue 12, December 2015.

DHIR, R.; PAINE, K.; DYER, T. **Concrete**. 38, 3, 25, 2004.

DONATELLO, S.; TYRER, M. and CHEESEMAN, C. R. Comparison of Test Methods to Assess Pozzolanic Activity. **Cement and Concrete Composites**, 32 (2): 121–127, 2010.

DU, Y. J.; JIANG, N. J.; LIU, S. Y.; HORPIBULSUK, S.; and ARULRAJAH, A. Field evaluation of soft highway subgrade soil stabilized with calcium carbide residue. **Soils Found.**, 56(2), 301–314, 2016.

DURAN ATIŞ, C.; BILIM, C.; ÇELİK, Ö. AND KARAHAN, O. Influence of activator on the strength and drying shrinkage of alkali-activated slag mortar, **Constr. Build. Mater.** 23(1), pp 548–555, 2009.

DUXSON, P.; LUKEY, G. C.; SEPAROVIC, F. AND VAN DEVENTER, J. S. J. Effect of alkali cations on aluminium incorporation in geopolymeric gels, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 832–839, 2005a.

DUXSON, P.; PROVIS, J.; GRANT, L.; MALLICOAT, S.; KRIVEN, W. AND VAN DEVENTER, J. S. J. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties, **Colloids. Surf.** 269, 47–58, 2005b.

DUXSON, P.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; PALOMO, A. AND DEVENTER, J. S. J. Geopolymer technology: the current state of the art. **Journal of Materials Science, Advances in Geopolymer Science and Technology.** 42, p. 2917–2933, 2007a.

DUXSON, P.; PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. J. The role of inorganic polymer technology in the development of ‘Green concrete’. **Cem. Concr. Res.** 37(12), 1590–1597, 2007b.

DUXSON, P. and PROVIS, J. Designing precursors for geopolymer cements. **Journal of the American Ceramic Society**, 91(12), 3864–3869, 2008.

EPPS, J. A.; DUNLAP, W. A. and GALLAWAY B. M. **Basis for the Development of a Soil Stabilization Index System.** U.S. Air Force Contract No. F29601-70-C-0008, Air Force Weapons Laboratory. Texas A&M University, November 1970.

ENGELHARDT, G. AND MICHEL, D. **High resolution solid state RMN of silicates and zeolites**, John Wiley & Sons, New Delhi, 1987.

EUROPEAN COMMISSION. **EU Construction & Demolition Waste Management Protocol 2016.** Available online: http://ec.europa.eu/growth/content/eu-construction-and-demolition-waste-protocol-0_en (accessed on 10 october 2019).

EUROPEAN LIME ASSOCIATION. (2018). Competitiveness of the European Cement and Lime Sectors – Final Report. Retrieved September 16th, 2019 from: <https://www.eula.eu>.

ESCALANTE-GARCIA, J.; FUENTES, A. F.; GOROKHOVSKY, A.; FRAIRE-LUNA, P. E.; MENDOZA-SUAREZ, G. Hydration products and reactivity of blast-furnace slag activated by various alkalis. **J. Am. Ceram. Soc.** 86 (12), 2148–2153, 2003.

FAVARETTO, P.; HIDALGO; G. E. N.; SAMPAIO, C. H.; SILVA, R. AND LERMEN, R. T. Characterization and Use of Construction and Demolition Waste from South of Brazil in the Production of Foamed Concrete Blocks. **Appl. Sci.**, 7, 1090, 2017.

FEDERAL HIGHWAY ADMINISTRATION (FHWA). **Soil Stabilization in Pavement Structures: A User’s Manual**, V. 1 and 2, Report No. FHWA-IP-80-2, Washington, DC, 1979.

FEDERAL HIGHWAY ADMINISTRATION (FHWA). **Soil and Base Stabilization and Associated Drainage Considerations: Volume II, Mixture Design Considerations.** FHWA-SA-93-005. Washington D.C., Dec. 1992.

FERNÁNDEZ, R.; GONZÁLEZ, L.; RUIZ, A. I. AND CUEVAS, J. **Nature of C-(A)-S-H Phases Formed in the Reaction Bentonite/Portlandite.** Journal of Geochemistry, Volume 2014, Article ID 145425, 2014.

FERNANDES, M.; SOUSA, A. and DIAS, A. **Environmental impact and emissions trade. Ceramic industry. A case study.** Portuguese Association of Ceramic Industry APICER; 2004.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A.; PUERTAS, F. and FERNÁNDEZ-CARRASCO, L. Alkaline - sulphate activation processes of a Spanish blast furnace slag, **Materiales de Construcción**, Vol. 46, No. 241, 1996.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A. **Cementos de escorias activadas alcalinamante: influencia de las variables y modelización del proceso**, Ph.D. Thesis, Universidad Autónoma de Madrid, 2000.

FERNÁNDEZ JIMÉNEZ A. AND PALOMO A. Characterization of fly ashes: Potential reactivity as alkaline cements, **Fuel** vol. 82, p. 2259-2265, 2003.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PUERTAS, F.; SOBRADOS, I. AND SANZ, J. Structure of calcium silicate hydrate formed in alkaline activated slag: influence of the type of alkaline activator, **J. Am. Ceram. Soc.** 86, 1389–1394, 2003.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. AND PUERTAS, F. Effect of activator mix on the hydration and strength behaviour of alkali-activated slag cements. **Adv. Cem. Res.** 15 (3), 129–136, 2003.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A.; CRIADO, M. Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model. **Cement Concrete Res.**, 2004.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. AND PALOMO, A. Composition and Microstructure of Alkali Activated Fly Ash Binder. **Cement and Concrete Research**, 35(10):1984-1992, 2005.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A.; ALONSO, M. M. Alkali activation of fly ashes: Mechanisms of reaction, **2nd Inter. Symposium Non-Traditional Cement and Concrete**, Brno, Czech Republic, 2005.

FERNÁNDEZ JIMÉNEZ A., PALOMO A., SOBRADOS I. Y SANZ J. The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes, Microporous and Mesoporous. **Materials** vol. 91, núm. 1-3, p. 111-119, 2006a.

FERNÁNDEZ JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A and CRIADO M. Alkali activated fly ash binders. A comparative study between sodium and potassium activators. **Mater. Constr.** vol. 56, núm. 281, p. 51-65, 2006b.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. AND PALOMO, A. Properties and uses of alkali cements. **Ing. Constr.** vol.24, 3, 2009.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A., FLORES E., MALTSEVA O., GARCIA LODEIRO I. AND PALOMO A. ‘Hybrid alkaline cements: Part III. Durability and industrial applications’, **Romanian Journal of Materials**, 43 68–73, 2013.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. Activación alcalina de escorias de horno alto. **Curso de cementos alcalinos 2019**, Instituto de ciencias de la construcción Eduardo Torroja, 2019.

FERREIRA, R. L. S. **Identificação e disposição final dos resíduos sólidos gerados na fabricação de cerâmica vermelha no vale do Assú/RN**. Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Angicos, 2012.

FILHO, H. C. S. **ESTABILIZAÇÃO DE UM SOLO DISPERSIVO COM PÓ DE VIDRO MOÍDO E CAL DE CARBURETO**. Tese (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

FLETCHER, R. A.; MACKENZIE, K. J. D.; NICHOLSON, C. L. AND SHIMADA, S. The composition range of alumino silicate geopolymers', **J. Eur. Ceram. Soc.** 25, 1471–1177, 2005.

FOPPA, D. **Análise de variáveis-chave no controle da resistência mecânica de solos artificialmente cimentados**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - 2005, 146 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

FONSECA, A., CRUZ, R., & CONSOLI, N. Strength properties of sandy soil-cement admixtures. *Geotechnical and Geological Engineering*, 681-686, 2009.

FOURNIER, M.; GEOFFRAY, J-M. Le Hant pouzzolanes-chaux. *Bulletin de Liaison des Laboratoires des Fonts et Chaussées*; No. 93: 70-8, 1978.

FU, X.; WANG, Z.; TAO, W.; YANG, C.; HOU, W.; DONG, Y.; WU, X, Studies on blended cement with a large amount of fly ash, **Cement and Concrete Research**, Vol, 32, Issue 7, p,1153-1159, 2002.

GABR, A. R. AND CAMERON, D. A. Properties of Recycled Concrete Aggregate for Unbound Pavement Construction. **Journal of Materials in Civil Engineering**, vol. 24, Issue 6, 2012.

GARCÍA-LODEIRO, I., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., BLANCO, M.T., 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.** 45 (1), 63–72, 2008.

GARCÍA LODEIRO, I., MACPHEE, D.E., PALOMO, A., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.: Effect of alkalis on fresh C–S–H gels. FTIR analysis. **Cem. Concr. Res.** 39 , 147–153, 2009.

GARCÍA LODEIRO, I., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PALOMO, A., MACPHEE, D.E.: Effect on fresh C-S-H gels of the simultaneous addition of alkali and aluminium. **Cem. Concr. Res.** 40 (1), 27–32, 2010.

GARCIA-LODEIRO, I.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. AND MACPHEE, D. E. Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels: study in the ternary diagram Na₂O-CaO/Al₂O₃-SiO₂-H₂O, **Cem. Concr. Res.** 41, 923–931, 2011.

GARCIA-LODEIRO, I., MALTSEVA O., PALOMO A. AND FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A. 'Hybrid alkaline cements: Part I. Fundamentals', *Romanian Journal of Materials* 42, 330–335, 2012.

GARCIA-LODEIRO, I.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. AND PALOMO, A. Variation in hybrid cements over time: alkaline activation of fly ash–Portland cement blends, **Cem. Concr. Res.** 52, 112–122, 2013a.

GARCIA-LODEIRO, I.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. AND PALOMO, A. Hydration kinetics in hybrid binders: early reaction stages, **Cem. Concr. Compos.** 39, 82–92, 2013b.

GARCIA-LODEIRO, I.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PENA, P. AND PALOMO, A. Alkali activation of synthetic aluminosilicate glasses, **Ceramic International.** 40, 5547–5558, 2014.

GARCIA-LODEIRO, I.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. Crucial insights on the mix design of alkali-activated cement-based binders. In **Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes**; Pacheco-Torgal, F.; Labrincha, J.; Leonelli, C.; Palomo, A.; Chindaprasit, P.; Eds.; Elsevier: Cambridge, MA, USA; pp. 555–604, 2015a.

GARCIA-LODEIRO, I., PALOMO, A., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. An overview of the chemistry of alkali-activated cement-based binders, in: Pacheco-Torgal, F., Labrincha, J.A., Leonelli, C., Palomo, A., Chindaprasit, P. (Eds.), **Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes**. Woodhead Publishing series in civil and structural engineering, 2015b.

GARCIA-LODEIRO, I. AND PALOMO, A. **Activación alcalina de otros precursores**; PowerPoint presentation from the Eduardo Torroja Institute of construction sciences (IETcc), Madrid, Spain, 2019.

GARTNER, E. Industrially interesting approaches to low-CO₂ cements. **Cement and Concrete Research Journal.** 34:1489–98, 2004.

GAVALI, H. R., BRAS, A., FARIA, P., RALEGAONKAR, R. V. Development of sustainable alkali-activated bricks using industrial wastes. **Constr. Build. Mater.** 215, 180–191, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.152>.

GLOBAL INDUSTRY ANALYSTS, INC. Indispensable Use in Cement Limestone & Steel Production to Benefit Global Limestone Consumption Against The Backdrop of Recovering Construction Activity. Retrieved September 16th, 2019. from: <https://www.strategyr.com>.

GLUKHOVSKY, V. D.; PASHKOV, I. A.; YAVORSKY, G. A. New building material, in Russian, Bulletin of Technical Information, **GlavKievStroy**, Kiev, 1957.

GLUKHOVSKY, V. D. Soil silicates, in Russian, **Gosstroyizdat Publish.**, Kiev, 1959.

GLUKHOVSKY, V. D. Soil silicate articles and structures, in Russian, (Gruntosilikatnye vyroby I konstruktsii), **Ed. Budivelnyk Publisher.**, Kiev, 1967.

GLUKHOVSKY, V.; ROSTOVSKAJA, G.; RUMYNA, G. High strength slag-alkaline cements, in: 7th International Congress Chem. Cem. Paris, pp. 164–168, 1980.

GLUKHOVSKY, V. Ancient, modern and future concretes, First Inter. Conf. Alkaline Cements and Concretes, Kiev, Ukraine, 1, 1–8, 1994.

GOLDSTEIN, J.; NEWBURY, D.; JOY, D.; LYMAN, C.; ECHLIN, P.; LIFSHIN, E.; SAWYER, L.; MICHAEL, J. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. Nova Iorque. Springer, 2007.

- GOMES, K. C., LIMA, G. S. T., TORRES, S. M., DE BARROS, S., VASCONCELOS, I. F., BARBOSA, N. P. Iron distribution in geopolymer with ferromagnetic rich precursor. **Mater. Sci. Forum** 643, 131–138, 2010.
- GOMEZ-SOBERON, J. M. V. Shrinkage of concrete with replacement of aggregate with recycled concrete aggregate. **J. Am. Concr. Inst.**, 209, 475–496, 2012.
- GONZALEZ-COROMINAS, A., AND M. ETXEBERRIA. Properties of high performance concrete made with recycled fine ceramic and coarse mixed aggregates. **Constr. Build. Mater.** 68, p.618–626, 2014.
- GOODWIN, J. F. AND WEST, H. W. H. A review of the literature on brick/mortar bond. **Proc. Brit. Ceram. Soc.** 30, 1982.
- GRANIZO, M. L. **Activación alcalina de metacaolín: desarrollo de nuevos materiales cementantes**. PhD thesis, University Autonoma of Madrid, 1998.
- GRAVITT, B. B., HEITZMANN, R. F., SAWYER, J. L. **Hydraulic cement and composition employing the same**. U.S. Patent 4,997,484, 1991.
- GRAY, D. H.; OHASHI, H. Mechanics of fiber reinforcement in sands. **Journal of Geotechnical Engineering**, ASCE 109 (3), p. 335–353, 1983.
- GUTIÉRREZ, A. G. **Obtención y caracterización de geopolímeros sintetizados a partir de la escoria granulada de alto horno como uso alternativo del cemento Portland**. Tesis (Doutorado) – Departamento de Ingeniería Civil - UNAL, Bogotá, 2011.
- HAUSMANN, M. R. **Engineering principles of ground modifications**. McGraw-Hill Inc., 632 pp., 1990.
- HEAH, C. Y.; KAMARUDIN, H.; MUSTAFA AL BAKRI, A. M.; BINHUSSAIN, M.; LUQMAN, M.; KHAIRUL NIZAR, I.; RUZAIDI, C. M.; LIEW, Y. M. Effect of curing profile on kaolin-based geopolymers. **Physics Procedia**, v. 22, p.305 – 311, 2011.
- HELLER-KALLAI, L. **Thermally modified clay minerals**. Handbook of Clay Science Edited by F. Bergaya, B.K.G. Theng and G. Lagaly. Developments in Clay Science, Vol. 1, Chapter 7.2, 2006.
- HENZINGER, C., SCHUHMACHER, S., & FESTUGATO, L. Applicability of the Porosity/Binder Index to Nonhomogeneous Mixtures of Fine-Grained Soil with Lignite Fly Ash. **Journal of Materials in Civil Engineering**, 2018.
- HEWLETT, P. C. **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. Fourth Edition, Published by Elsevier Ltd, 12th November 2003.
- HOLOGADO, M. J.; RIVES, V.; SAN ROMÁN, S. Thermal decomposition of Ca(OH)₂ from acetylene manufacturing: a route to supports for methane oxidative coupling catalysts, **J. Mater. Sci. Lett.** 11, 1708, 1992.

- HORPIBULSUK, S.; RACHAN, R.; RAKSACHON, Y. Role of fly ash on strength and microstructure development in blended cement stabilized silty clay, **Soils Found.** 49 (1), p. 85–98, 2009.
- HORPIBULSUK, S.; RACHAN, R.; CHINKULKIJNIWAT, A.; RAKSACHON, Y.; SUDDEEPONG, A. Analysis of strength development in cement-stabilized silty clay from microstructural considerations, **Constr. Build. Mater.** 24 (10), p. 2011–2021, 2010.
- HORPIBULSUK, S.; PHETCHUAY, C. AND CHINKULKIJNIWAT, A. Soil stabilization by carbide residue and fly ash. **J. Mater. Civ. Eng.** 24 (2): 184–193, 2012.
- HORPIBULSUK, S., PHETCHUAY, C., CHINKULKIJNIWAT, A., and CHOLAPHATSORN, A. Strength development in silty clay stabilized with calcium carbide residue and fly ash. **Soils Found.**, 53(4), 477–486, 2013.
- HORPIBULSUK, S.; KAMPALA, A.; PHETCHUAY, C.; UDOMCHAI, A.; AND ARULRAJAH, A. Calcium carbide residue: A cementing agent for sustainable soil stabilization. **Geotech. Eng. J. SEAGS AGSSEA**, 46(1), 22–27, 2015.
- HOSSAIN, K.M.A. Development of stabilized soils for construction applications, Proc. Inst. Civ. Eng. **Gr. Improv.** 163(3), p. 173–185, 2010.
- HOSSAIN, K. and MOL, L. Some engineering properties of stabilized clayey soils incorporating natural pozzolans and industrial wastes, **Construction and Building Materials**, 25, 3495–3501, 2011.
- HUNTER, D. Lime-Induced Heave in Sulfate-Bearing Clay Soils. **Journal of Geotechnical Engineering**, ASCE, Vol. 114, No. 2, February 1988. pp. 150 – 167, 1988.
- IBANEZ, A. and SANDOVAL F. La Wollastonita: propiedades, síntesis y aplicaciones cerámicas. **BOL. SOC. ESP. CERAM. VIDR.** 32, 6, 349, 1993.
- IBRAIM, E.; FOURMONT, S. **Behaviour of sand reinforced with fibres.** In: Ling, H., Callisto (Eds.), *Soil Stress–Strain Behaviour: Measurement, Modelling and Analysis*, Geotechnical Symp, 2006.
- ILER, R. K. *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, 1955.
- INGLES, O. G.; METCALF, J. B. **Soil Stabilization: Principles and Practice.** 1st ed. New York. John Wiley & Sons, 1973.
- INTERNATIONAL CEMENT REVIEW. *The Global Cement Report*TM, 13th Edition, 2017.
- JADHAO D. P. and NAGARNAIK P. B. Influence of Polypropylene Fibers on Engineering Behavior of Soil–Fly Ash Mixtures for Road Construction. **Electronic Journal of Geotechnical Engineering.** Vol. 13, 2008.
- JAARVELD, J. G. S.; VAN DEVENTER, J. S. J.; LUKEY, G. C. The effect of composition and temperature on the properties of fly ash and kaolinite based geopolymers. **Chem Eng J**, 89:63–73, 2002.

- JEGANDAN, S.; LISKA, M.; OSMAN, A. A.-M.; AL-TABBAA, A. Sustainable binders for soil stabilisation, *Proc. Inst. Civ. Eng. Gr. Improv.* 163 (1), p. 53–61, 2010.
- JEWELL, R. A. and WROTH, C. P. Direct shear tests on reinforced sand. *Géotechnique Letters*, 37 (1), p. 53–68, 1987.
- JIMÉNEZ, J. R.; AYUSO, J.; LÓPEZ, M.; FERNÁNDEZ, J. M.; DE BRITO, J. Use of fine recycled aggregates from ceramic waste in masonry mortar manufacturing, *Construction and Building Materials*, Volume 40, p. 679-690, 2013.
- JITSANGIAM, P.; NIKRAZ, H.; and SIRIPUN, K. Construction and demolition (C&D) waste as a road base material for Western Australia roads. *Aust. Geomech. J.*, 44(3), p. 57–62, 2009.
- JO, A. N.; HAFEZ, M. AND NORBAYA, S. Study of bearing capacity of lime–cement columns with pulverized fuel ash for soil stabilization using laboratory model, *Electronic Journal of Geotechnical Engineering*, 16,1595–1605, 2011.
- JOE, M. A. and RAJESH A. M. Soil stabilization using industrial waste and lime. *Intern. Journal of Scientific Research Engineering & Technology*. ISSN 2278 – 0882 Volume 4, Issue 7, July 2015.
- JOEL, M., AND EDEH, J. E. Soil modification and stabilization potential of calcium carbide waste. *Adv. Mater. Res.*, 824, 29–36, 2013.
- JOINT DEPARTAMENTS OF THE ARMY AND AIR FORCE. *Soil Stabilization for Pavements*. Report TM 5-822-14 / AFMAN 32-810, 1994.
- JUAN-VALDES, A.; MEDINA, C.; MORÁN, J. M.; GUERRA, M. I.; AGUADO, P. J.; DE ROJAS, M. I. S.; FRÍAS, M. and RODRIGUEZ, O. *Re-Use of Ceramic Wastes in Construction, Ceramic Materials*, Croatia: InTech, pp. 197-214, Wilfried Wunderlich, IntechOpen, September 28th 2010.
- KAMON, M. and NONTANANANDH, S. Combining industrial wastes with lime for soil stabilization, *Journal of Geotechnical Engineering*, 117, 1–17, 1991.
- KAMPALA, A.; HORPIBULSUK, S.; PRONGMANEE, N. and CHINKULKIJNIWAT, A. Influence of wet-dry cycles on compressive strength of calcium carbide residue-fly ash stabilized clay. *J. Mater. Civ. Eng.*, 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000853, 633–643, 2014.
- KAMSEU, E., LEONELLI, C., PERERA, D.S., MELO, U.C., LEMOUGNA, P.N. Investigation of volcanic ash based geopolymers as potential building materials. *Interceram*, 58 (2–3), 136–140, 2009.
- KHATER, H. M. Effect of calcium on geopolymerization of aluminosilicate wastes. *J. Mater. Civ. Eng.* 24, 92–101, 2012.
- KATZER J. Strength performance comparison of mortars made with waste fine aggregate and ceramic fume, *Construction and Building Materials*, Volume 47, 2013, p. 1-6, 2013.
- KHEDAYWI, T.; YEGINOBALI, A.; SMADI, M.; CABRERA, J. Pozzolanic activity of Jordanian oil shale ash. *Cement and Concrete Research*. 20:843-52, 1990.

- KINGERY, W. D. Ceramic fabrication processes. Technology Press M.I.T. y John Wiley and Sons, New York, 1960.
- KIRKPATRICK, R. K.; YARGER, J. L.; MCMILLAN, P. F; YU, P. AND CONG, X. Raman spectroscopy of C-S-H, tobermorite, and jennite. **Advanced Cement Based Materials**, 5(3-4), 93–99, 1997.
- KOLIAS, S.; KASSELOURI-RIGOPOULOU, V.; KARAHALIOS, A. Stabilisation of clayey soils with high calcium fly ash and cement, **Cem. Concr. Compos.** 27(2), p. 301–313, 2005.
- KOMNITSAS, K., ZAHARAKI, D., PERDIKATIS, V.: Geopolymerisation of low calcium ferronickel slags. **J. Mater. Sci.** 42 (9), 3073–3082, 2007.
- KOMNITSAS, K. A. Potential of geopolymer technology towards green buildings and sustainable cities. **Procedia Eng.**, vol. 21, pp. 1023–1032, 2011.
- KOTA, P. B. V. S.; HAZLETT, D.; PERRIN, L. Sulfate-bearing soils : Problems with calcium based stabilizers. **Transportation research record**, 1996b.
- KOVALCHUK, G.; JIMÉNEZ-FERNÁNDEZ, A.; PALOMO, A. Alkali-activated fly ash: effect of thermal curing conditions on mechanical and microstructural development-Part II. *Fuel* 86, 315–322, 2007.
- KOVALCHUK, G.; PALOMO, A. AND FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. Activación alcalina de cenizas volantes. Relación entre el desarrollo mecánico resistente y la composición química de la ceniza, **Materiales de la Construcción**. 58, 35–52, 2008.
- KOYUNCU, H.; GUNEY, Y.; YILMAZ, G.; KOYUNCU, S.; BAKIS, R. Utilization of ceramic wastes in the construction sector. **Key Engineering Materials**, vol. 264 – 268, 2509 – 2512, 1662-9795, 2004.
- KRIVENKO, P. In: Krivenko PV (ed) Proceedings of the first international conference on alkaline cements, concretes. VIPOL Stock Company, Kiev, Ukraine, pp 11– 129, 1994.
- KRIVENKO, P. Why alkaline activation – 60 years of the theory and practice of alkali-activated materials. *J. Ceram. Sci. Technol.* , 08 (3), 323-334, 2017.
- KRIZAN, D. AND ZIVANOVIC, B. Effects of dosage and modulus of water glass on early hydration of alkali-slag cements. **Cement Concrete Res.**, 32:1181–8, 2002.
- KURTIS, K. **Portland Cement Hydration**; PowerPoint presentation from the School of Civil Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia. Available at <people.ce.gatech.edu/~kk92/hyd07.pdf>, 2007.
- LECOMTE I., HENRIST C., LIÉGEOIS M., MASERI F., RULMONT A., CLOOTS R. (Micro)-structural comparison between geopolymers, alkali-activated slag cement and Portland cement, **Journal of the European Ceramic Society** 26, 3789-3797, 2006.

LEE, W. K. W. and VAN DEVENTER, J. S. J. The effect of ionic contaminants on the early-age properties of alkali-activated fly ash-based cements. **Cement Concrete Res**; 32:577–84, 2002.

LEEK, C. and SIRIPUN, K. **Specification and performance of recycled materials in road pavements**. Contract Rep. No. 001119- Curtin Univ., ARRB Group, supported by the Western Australian Landfill Levy Fund and the Waste Authority, Western Australia, 2010.

LEON, H. B. **O índice porosidade/teor volumétrico de cimento (η/C_{iv}) com um parâmetro de estado para areias cimentadas**. 2018, 135f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

LEONELLI, C., KAMSEU, E., BOCCACCINI, D.N., MELO, U.C., RIZZUTI, A., BILLONG, N., PISELLI, P.: Volcanic ash as alternative raw materials for traditional vitrified ceramic products. **Adv. Appl. Ceram.** 106 (3), 141–148, 2007.

LIEW, Y. M.; HEAH, C. Y.; MOHD MUSTAFA, A. B. AND KAMARUDIN, H. Structure and properties of clay-based geopolymer cements: A review. **Prog. Mater. Sci.**, vol. 83, pp. 595–629, 2016.

LITTLE, D. N.; PETRY, T. M. Review of stabilization of clays and expansive soils in pavements and lightly loaded structures—history, practice, and future. **J. Mater. Civ. Eng.** 14 (6), p. 446 -460, 2002.

LOPES JÚNIOR, L. DA S. **Parâmetros de controle da resistência mecânica de solos tratados com cal, cimento e rocha basáltica pulverizada**. 2007. Tese (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre, 2007.

LITTLE, D. N.; MALES, E. H.; PRISINSKI, J. R.; STEWART, B. Cementitious stabilization. State of the art report of TRB committee A2J09: Committee on cementitious stabilization. <http://onlinepubs.trb.org/onlinepubs/millennium/00016.pdf> (acesse 02/02/2020), 2000.

LIFE CERAM – **Zero waste in ceramic tile manufacture**, Project Life12 ENV/ES/230 –Final Report. Comisión Europea – Program Life+, 2016.

LLOYD, R.R., PROVIS, J.L., SMEATON, K.J., VAN DEVENTER, J.S.J.: Spatial distribution of pores in fly ash-based inorganic polymer gels visualised by Wood’s metal intrusion. **Micropor. Mesopor. Mater.** 126 (1–2), 32–39, 2009.

LOTTHENBACH, B. AND GRUSKOVNJAK, A. Hydration of alkali-activated slag: thermodynamic modelling. **Adv. Cem. Res.** 19 (2), 81–92, 2007.

LUCAS, D. and BENATTI, C. T. Utilização de resíduos industriais para a produção de artefatos cimentícios e argilosos empregados na construção civil. **Revista em Agronegócio e Meio Ambiente**, v. 1, No. 3, p. 405-408, 2008.

MACCARINI, M. **Laboratory studies of weakly bonded artificial soil**. Ph.D. thesis, Univ. of London, U.K., 1987.

- MAHER, M. H. and HO, Y. C. Mechanical properties of kaolinite/fiber soil composite. **Journal of Geotechnical Engineering Division**, ASCE 120 (8), p. 1381–1393, 1994.
- MACKENZIE, K. J. D.; KOMPHANCHAI, S.; VAGANA, R. Formation of inorganic polymers (geopolymers) from 2:1 layer lattice aluminosilicates. **J. Eur. Ceram. Soc.** 28 (1), 177–181, 2008.
- MACKENZIE, K. J. D., BREW, D.R.M., FLETCHER, R.A., VAGANA, R.: Formation of aluminosilicate geopolymers from 1:1 layer-lattice minerals pre-treated by various methods: a comparative study. **J. Mater. Sci.** 42 (12), 4667–4674, 2007.
- MACKENZIE, K. J. D. **Utilisation of non-thermally activated clays in the production of geopolymers**. In: Provis, J.L., van Deventer, J.S.J. (eds.) *Geopolymers: Structure, Processing, Properties and Industrial Applications*, pp. 296–316. Woodhead, Cambridge, 2009.
- MALEK, R,I.; KHALIL, Z, H.; IMBABY, S,S,; ROY, D,M, The contribution of class-F fly ash to the strength of cementitious mixtures. **Cement and Concrete Research**, Vol, 35, Issue6, p,1152-1154, 2005.
- MALLICOAT, S. SARIN, P. KRIVEN, W. M. Novel alkali-bonded ceramic filtration membranes. **Ceram Eng. Sci. Proc.** 26:26–37, 2005.
- MANGAT, P. S.; KHATIB, J. M. Influence of fly ash, silica fume and slag on sulphate resistance of concrete. **Am. Concrete Instit. Mater. J.** 92 (5), 542–552, 1995.
- MASON, B. **Principles of geochemistry**. 3. Ed. New York:Wiley, 1966.
- MAS, M. A.; REIG, L.; MONZO, J. and BORRACHERO, M. V. Ceramic tiles waste as replacement material in Portland cement. **Advances in cement research**, 28(4):1-12, 2015.
- MASSAZZA, F. **Chemistry of pozzolanic additions and mixed cements**. II Cemento 1, 3–38, 1976.
- MASSIOT, D.; DION, P.; ALCOVER, J. F.; BERGAYA, F. Al-27 and Si-29 MAS NMR-study of kaolinite thermal decomposition by controlled rate thermal-analysis. **Journal of the American Ceramic Society** 78, 2940–2944, 1995.
- MEDINA, M.; ROJAS, C.; M and MOISÉS, M. F. Reuse of Sanitary Ceramic Wastes as Coarse Aggregate in eco-Efficient Concretes. **Cement and Concrete Composites**.34.48–54, 2012.
- MYERS, R. J.; BERNAL, S. A.; SAN NICOLAS, R.; PROVIS, J. L. Generalized structural description of calcium-sodium aluminosilicate hydrate gels: the cross linked substituted tobermorite model. **Langmuir** 29 (17), 5294–5306, 2013.
- MICHALOWSKI, R. L. and CERMÁK, J. Strength anisotropy of fiber-reinforced sand. **Computers and Geotechnics**. 29, p. 279–299, 2002.
- MIKUNI, A.; KOMATSU, R.; IKEDA, K. Dissolution properties of some fly ash fillers applying to geopolymeric materials in alkali solution. **J. Mater Sci**, 42, pp. 2953-2957, 2007.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – MME. **Análise-síntese da transformação mineral no Brasil**. Brasília: SGM, 2009.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – MME. **Anuário estatístico do setor de transformação de não metálicos**. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral, 2018.

MIRANDA, L. F. R.; ANGULO, S. C.; CARELI, É. D. A reciclagem de resíduos de construção e demolição no Brasil:1986–2008. **Ambient. Construído**, 9, 57–71, 2009.

MITCHELL, J. K. **Fundamentals of soil behavior**. John Wiley & Sons, 1976.

MITCHELL, J. K.; DERMATAS, D. Clay soil heave caused by lime-sulfate reactions. **Innovations and Uses for Lime**. ASTM International, 41-64, 1992.

MITCHELL, J. K. **Soil Improvement: State-of-the-Art. State-of-the-Art Report**, Session 12, 10th International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering, Stockholm, Sweden, 1981.

MUSTAFA AL BAKRI, A. M.; KAMARUDIN, H.; BINHUSSAIN, M.; KHAIRUL NIZAR, I.; ZARINA, Y.; RAFIZA, A. R. The effect of curing temperature on physical and chemical properties of geopolymers. **Physics Procedia**, v. 22, p. 286 – 291, 2011.

LINARES, J.; HUERTAS, F. and CAPEL, J. La arcilla como material cerámico. Características y comportamiento. **Revista de la Universidad de Granada**, V8, 1983.

LOTTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**. Conferences special: Cement hydration kinetics and modeling. Quebec City, 2009. 2009 & CONMOD10. Lausanne 2010. v. 41, n. 12, p. 1244-1256, Dez. 2011.

NAJAFI KANI, E. AND ALLAHVERDI, A.: Effect of chemical composition on basic engineering properties of inorganic polymeric binder based on natural pozzolan. **Ceram.-Silik**. 53 (3), 195–204, 2009a.

NAJAFI KANI, E. AND ALLAHVERDI, A.: Effects of curing time and temperature on strength development of inorganic polymeric binder based on natural pozzolan. **J. Mater. Sci**. 44,3088–3097, 2009b.

NALBANTOGLU, Z. Effectiveness of Class C fly ash as an expansive soil stabilizer, **Construction and Building Materials**, Volume 18, Issue 6, Pages 377-381, July 2004.

NASSRA, **Guide to Stabilization in Roadworks**. National Association of Australian State Road Authorities, Sidney, Australia.

NATAATMADJA, A., and Tan, Y. L. Resilient response of recycled concrete road aggregates. **J. Transp. Eng.**, 127(5), 450–453, 2001.

NATIONAL COOPERATIVE HIGHWAY RESEARCH PROGRAM (NCHRP). **Performance-related tests of recycled aggregates for use in unbound pavement layers**.

NCHRP Rep. 598, Project 4-31, AASHTO-FHWA, Transportation Research Board, Washington, DC, 2008.

NATIONAL LIME ASSOCIATION - NLA. **Lime-treated soil construction manual - lime stabilization & lime modification**. Bulletin 326, 2004.

NEWMAN, J. and CHOO, B. S. **Advanced Concrete Technology 2: Concrete Properties**. Butterworth-Heinemann, 2003

NEWMAN, J. K.; TINGLE, J. S.; GILL, C. and MCCAFFREY, T. Stabilization of Sand Using Polymer Emulsions. **International Journal of Pavements**, Vol. 4, No. 1–2, pp. 1–12, 2005.

NICHOLSON, P. G. **Soil Improvement and Ground Modification Methods**. 1st ed. Massachusetts. Elsevier Inc., 2015.

NICHOLSON, C.L., FLETCHER, R.A., MILLER, N., STIRLING, C., MORRIS, J., HODGES, S., MACKENZIE, K.J.D., SCHMÜCKER, M.: Building innovation through geopolymer technology. **Chem. N. Z.** 69 (3), 10–12, 2005.

Norma UNE 80-118-86. Métodos de Ensayo de Cementos. Ensayos Físicos: Determinación del Calor de Hidratación por Calorimetría Semi-adiabática (**Método del Calorímetro de Langavant**). Madrid, 1986.

OLA, S. A. **Stabilization of Nigerian Lateritic Soils with Cement, Bitumen, and Lime**. Proceedings of the 6th Regional Conference for Africa on Soil Mechanics and Foundation Engineering, 1975.

OLIVEIRA, M. E. D.; SALES, R. J. M.; OLIVEIRA, L. A. S.; CABRAL, A. E. B. **Eng. Sanit. Ambiental**, 16, 3, 219, 2011.

ONYELOWE, K. C.; AND OKOAFOR, F. O. Geochemistry of Soil Stabilization. **ARPJ Journal of Earth Sciences** 1. (1): p. 32-5, 2012.

OUHADI, V. and GOODARZI, A. Assessment of the stability of a dispersive soil treated by alum. **Engineering Geology**, 85(1), 91-101, 2006.

PACHECO-TORGAL, F.; CASTRO-GOMES, J. AND JALALI, S. Alkali-activated binders: A review Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. **Construction and Building Materials**, 22, 1305–1314, 2008.

PACHECO-TORGAL, F. and JALALI, S. Reusing ceramics waste in concrete, **Constr. Build. Mater.** 24 (5), p. 832–838, 2010.

PALMEIRA, E. M. and MILLIGAN, G. W. E. Large scale direct shear tests on reinforced soil. **Soils and foundations**. 29 (1), p. 18–30, 1989.

PALLAGI, A.; TASHI, Á.; GÁCSI, A.; CSÁTI, M.; PÁLINKÓ, I.; PEINTLER, G. AND SIPOS, P. The solubility of Ca(OH)₂ in extremely concentrated NaOH solutions at 25°C, **Cent. Eur. J. Chem.** 10(2), pp 332-337, 2012.

- PALOMO, A.; GRUTZEK, M. W.; BLANCO, M.T. Alkali-activated fly ashes. A cement for the future. **Cement Concrete Res**; 29:1323–9, 1999.
- PALOMO, A. and DE LA FUENTE, J. I. L. Alkali-activated cementitious materials: alternative matrices for the immobilization of hazardous wastes – part I. **Cem. Conc. Res.** 33: 281-288, 2003.
- PALOMO, A.; ALONSO, S.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; SOBRADOS, I. AND SANZ, J. Alkaline activation of fly ashes. A ^{29}Si NMR study of the reaction products, *J. Am. Ceramic Soc.*, No. 87 [6], pp. 1141-1145, 2004.
- PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; CRIADO, M.; ALONSO, M. M. ‘The alkali activation of fly ashes: from macro to nanoscale’, **2nd International Symposium on Nanotechnology in Construction**, Bilbao, Spain 2005.
- PALOMO, A.; FERNÁNDEZ JIMÉNEZ, A.; KOVALCHUK, G.; ORDOÑEZ, L. M. AND NARANJO, M. C. OPC-fly ash cementitious systems: study of gel binders produced during alkaline hydration. *Journal of Materials Science*, 42, 2958-2966, 2007.
- PALOMO A., MALTSEVA O., GARCIA LODEIRO I. AND FERNÁNDEZ-JIMENEZ A. ‘Hybrid alkaline cements: Part II. Clinker factor’, **Romanian Journal of Materials**, 43, 74–79, 2013.
- PAN, Z. and YANG, N. Update review on AAM research in China. In Shi, C. and Shen, X., (eds.) First international conference on advances in chemically-activated materials. Jinan, China, pp. 45-55, RILEM, 2010.
- PANIAS, D.I.; P. GIANNOPOULOU, T. PERRAKI, Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers, **Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.** 301 (2007) 246–254, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.12.064>.
- PARK S. S. Effect of fiber reinforcement and distribution on unconfined compressive strength of fiber-reinforced cemented sand. *Geotextiles and Geomembranes*. Vol. 27, pp. 162-166, 2009.
- PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V.; TASHIMA, M. M. Reuse of aluminosilicate industrial waste materials in the production of alkali-activated concrete binders, in: Pacheco-Torgal, F., Labrincha, J.A., Leonelli, C., Palomo, A., Chindapasirt, P. (Eds.), **Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes**. Woodhead Publishing series in civil and structural engineering, 2015.
- PEREIRA DE OLIVEIRA, L.A.; CASTRO, G. J. P. and SANTOS, P. M. S. The potential pozzolanic activity of glass and red-clay ceramic waste as cement mortars components. **Construction and Building Materials**. Vol.31, p.p. 197–203, 2012.
- PERERA, D.S., NICHOLSON, C.L., BLACKFORD, M.G., FLETCHER, R.A., TRAUTMAN, R.A.: Geopolymers made using New Zealand fly ash. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 112 (5), S108–S111, 2004.
- PETRY, T. M.; LITTLE, D. N. Update on Sulfate-Induced Heave in Treated Clays: Problematic Sulfate Levels. *Transportation Research Record*, v. 1362, p. 51, 1992.

PHUMMIPHAN, I.; HORPIBULSUK, S.; PHOO-NGERNKHAM, T.; ARULRAJAH, A. and SHEN, S.-L. Marginal lateritic soil stabilized with calcium carbide residue and fly ash geopolymers as a sustainable pavement base material. **J. Mater. Civ. Eng.** 29 (2), 04016195, 2017.

PHUMMIPHAN, I.; HORPIBULSUK, S.; RACHAN, R.; ARULRAJAH, A.; SHEN, S.-L.; CHINDAPRASIRT, P. High calcium fly ash geopolymer stabilized lateritic soil and granulated blast furnace slag blends as a pavement base material, **J. Hazard. Mater.** 341 (Supplement C), p. 257–267, 2018.

PIMRAKSA, K.; CHINDAPRASIRT, P.; RUNGCHET, A.; SAGOE-CRENTSIL, K. AND SATO, T. Lightweight geopolymer made of highly porous siliceous materials with various Na₂O/Al₂O₃ and SiO₂/Al₂O₃ ratios, **Mater. Sci. Eng. A**, 528, 6616–6623, 2011.

PINTO, T. F. **Caracterização mineralógica dos sedimentos costeiros da namíbia, áfrica.** Monografia (TCC) – Instituto de Geociências, UFRGS, Porto Alegre, 2016.

PINTO, A. T. **Alkali-activated metakaolin based binders.** PhD thesis, University of Minho; 2004.

POURAKBAR, S. and HUAT, B. K. A review of alternatives traditional cementitious binders for engineering improvement of soils. **Ground Improv.** Vol. 163 Issue 1, pp. 53-61, February 2016.

PORTLAND CEMENT ASSOCIATION (PCA). **Thickness Design for Soil-Cement Pavements**, Engineering Bulletin No. EB068, Skokie, IL, 16 pp, 1992b.

PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. J. Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites?—a reexamination of existing results. **Chem. Mater.** 17 (12), 3075–3085, 2005.

PROVIS J. AND VAN DEVENTER J.S.J. **Geopolymers: structure, processing, properties and industrial applications**, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, (eds) 2009.

PROVIS, J. L. Discussion of C. Li et al., A review: The comparison between alkaliactivated slag (Si + Ca) and metakaolin (Si + Al) cements. **Cement and Concrete Research** 40, 1766–1767, 2010.

PROVIS, J.L., MYERS, R.J., WHITE, C.E., ROSE, V., VAN DEVENTER, J.S.J.: X-ray microtomography shows pore structure and tortuosity in alkali-activated binders. **Cem. Concr. Res.** 42 (6), 855–864, 2012.

PROVIS, J. L. and VAN DEVENTER, J. S. J. Alkali-Activated Materials. State of the Art Report, RILEM TC 224-AAM J. L. Provis & J. S. J. van Deventer, eds., 2014.

PRUSINSKI, J. R.; BHATTACHARJA, S. Effectiveness of Portland cement and lime stabilizing clay soils, in: Transp. Res. Rec., **Transportation Research Board.** pp. 215–227, 1999.

- PUERTAS F. Cementos de escorias activadas alcalinamente: situación actual y perspectivas de futuro. **Materials and Construction**, 45, No. 239, 53–64, 1995.
- PUERTAS, F.; MARTÍNEZ-RAMIREZ, S.; ALONSO, S. AND VÁZQUEZ, T. Alkali-activated fly ash/slag cement: strength behaviour and hydration products. *Cem. Concr. Res.* 30, 1625–1632, 2000.
- PUERTAS, F.; BARBA, A.; GAZULLA, M.; GÓMEZ, M.; PALACIOS, M.; MARTÍNEZ, S. Ceramic wastes as raw materials in Portland cement clinker fabrication: characterization and alkaline activation. **Mater. Construct.** vol. 56, pp. 73–84, 2006.
- PUERTAS, F.; GARCIA-DIAZ, I.; BARBA, A.; GAZULLA, M.; PALACIOS, M.; GOMEZ, M. Ceramic wastes as alternative raw materials for Portland cement clinker production. **Cement Concr. Compos**; 30:798–805, 2008.
- PUERTAS, F.; GARCÍA-DIAZ, I.; PALACIOS, M.; GAZULLA, M, GOMEZ, M. P.; ORDUÑA, M. Clinkers and cements obtained from raw mix containing ceramic waste as a raw material. Characterization, hydration and leaching studies. **Cement and Concrete Composites** 32: 175–186, 2010.
- PUERTAS F., PALACIOS M., MANZANO H., DOLADO J. S., RICO A. Y RODRÍGUEZ J. A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements, **Journal of the European Ceramic Society** vol. 31, p. 2043-2056, 2011.
- PUPPALA, A. J.; SARIDE, S.; DERMATAS, D.; AL-SHAMRANI, M.; CHIKYALA, V. Forensic Investigations to Evaluate Sulfate-Induced Heave Attack on a Tunnel Shotcrete Liner. **journal of materials in civil engineering**. v. 22, n. 9, p. 914–922, 2010.
- RAHIER, H.; VAN MELE, B.; BIESEMANS, M.; WASTIELS, J.; WU, X. low-temperature synthesized aluminosilicate glasses. **Journal of Materials Science**. 31, 71–79. 1996. <https://doi.org/10.1007/bf00355128>
- RAMASAMY, P.; PERIATHAMBY, A.; IBBRAHIM, S. Carbide sludge management in acetylene plants by using vacuum filtration, **Waste Manag. Res.** 20, 536, 2002.
- RAUCH, A. F.; HARMON, J. S.; KATZ, L. E.; LILJESTRAND, H. M. Measured Effects of Liquid Soil Stabilizers on Engineering Properties of Clay. **Journal of the Transportation Research Board**, No. 1787, Transportation Research Board of the National Academies, Washington, D.C., pp. 33–41, 2002.
- RAUCH, A. F.; KATZ, L. E. and LILJESTRAND, H. M. An Analysis of the Mechanisms and Efficacy of Three Liquid Chemical Soil Stabilizers. Research Report 1993-1. **Center for Transportation Research**, University of Texas at Austin, 2003.
- RCD – Asociación Española de Reciclaje de Residuos de Construcción y Demolición. **Informe de Producción y Gestión de Residuos de Construcción y Demolición (RCD) en España – periodo 2001 a 2015**, Mayo de 2017.
- REID, J. M., et al. **Alternative materials ALT_MAT**. Final Rep. Contract No. RO-97-SC.2238, Project funded by the European Commission under the Transport RTD Programme of the 4th Framework Programme, Crowthorne, UK, 2001.

REIG, L.; TASHIMA, M. M.; BORRACHERO, M. V.; MONZÓ, J.; CHEESEMAN, C. R. AND PAYÁ, J. Properties and microstructure of alkali-activated red clay brick waste, **Constr. Build. Mater.**, vol. 43, pp. 98–106, 2013a.

REIG, L.; TASHIMA, M. M.; SORIANO, L.; BORRACHERO, M. V.; MONZÓ, J. AND PAYÁ, J. Alkaline activation of ceramic waste materials. **Waste and Biomass Valorization**, vol. 4, no. 4, pp. 729–736, 2013b.

REIG, L.; SORIANO, L. BORRACHERO, M. V.; MONZÓ, J.; PAYÁ, J. Influence of the activator concentration and calcium hydroxide addition on the properties of alkali-activated porcelain stoneware. **Constr. Build. Mater**, vol. 63, pp. 214–222, 2014.

RENDÓN, M. B.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A.; MARTÍNEZ, M. M.; TORRES, A. C.; PÉREZ, J. T. Q. Desarrollo de nuevos cementos: “Cementos alcalinos y cementos híbridos”. Instituto Mexicano del Transporte (IMT), Publicación técnica núm. 444 Sanfandila, Qro., 2015.

RICHARDSON, I. G. AND GROVES, G. W. Microstructure and microanalysis of hardened cement pastes involving ground granulated blast-furnace slag. **J. Mater. Sci.** 27 (22), 6204–6212, 1992.

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

RICHARDSON, I. G. AND CABRERA, J. G. The nature of C-S-H in model slag cements, **Cem. Concr. Compos.** 22, 259–266, 2000.

RICHARDSON, I. G. The calcium silicate hydrates. **Cement and Concrete Research**, 38, 137-158, 2008.

RIVERA, J. F.; AGUIRRE, A. M. G.; GUTIÉRREZ, R. M.; OROBIO A. Chemical stabilization of soils - conventional and alkali-activated materials (Review). **Inf. Téc.** 84 (2), 2020.

ROVNANÍK P. Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer, **Const Build Mater**, 24, 1176–1183, 2010.

ROBAYO, R. A.; MULFORD, A.; MUNERA, J. MEJÍA DE GUTIÉRREZ, R. Alternative cements based on alkali-activated red clay brick waste. **Constr. Build. Mater**, 128,163–169, 2016.

ROBERTS, F. L., et al. **Hot Mix Asphalt Materials, Mixture Design and Construction**. 2nd Edition, NAPA Education Foundation, Lanham, 1996.

RODRÍGUEZ, E; GUTIÉRREZ, R. M.; BERNAL, S. AND GORDILLO, M. Efecto de los módulos $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ en las propiedades de sistemas geopoliméricos basados en un metacaolín. **Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia**. No.49. pp. 30-40., 2009.

ROHDE, G. M.; ZWONOK, O.; CHIES, F.; SILVA, N. I. W. Cinzas de Carvão Fóssil no Brasil, **Aspectos técnicos e Ambientais**, V.I., CIENTEC, Porto Alegre, 2006,

ROGERS, C. D. F. and GLENDINNING, S. **Modification of clay soils using lime**. In C. a. Rogers (Ed.), *Proceeding of the Seminar held at Loughborough University on Lime Stabilization* (pp. 99-114). London: Thomas Telford, 1993.

ROLLINGS, B. R. S.; BURKES, J. P.; ROLLINGS, M. P. Sulfate attack on cement - stabilized sand. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**. v. 125, Issue 5, p. 364–372, 1999.

ROY, A., SCHILLING, P. J., EATON, H. C.: **Alkali activated class C fly ash cement**. U.S. Patent 5,565,028, 1996.

RUIZ-SANTAQUITERIA C. **Materias primas alternativas para el desarrollo de nuevos cementos: activación alcalina de vidrios silico-aluminosos**, tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias, Departamento de Química Inorgánica e Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, Madrid, 2013a.

RUIZ-SANTAQUITERIA, C.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. AND PALOMO, A. Quantitative determination of reactive SiO₂ and Al₂O₃ in aluminosilicate materials', **XIII International Congress of Cement Chemistry**, Madrid, Spain, 2011.

RUIZ-SANTAQUITERIA, C.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; SKIBSTED, J. AND PALOMO, A. Clay reactivity: production of alkali activated cements', **Applied Clay Science**. 73, 11–16, 2013b.

ROY, A.; SCHILLING, P. J. AND EATON, H. C. Activation of ground blast-furnace slag by alkali-metal and alkaline-earth hydroxides, **J. Am. Ceram. Soc.** 75, 3233–3240, 1994.

SAAVEDRA, L. A. **Uso de residuos cerámicos en la producción de ladrillos de arcilla cocidos del sector alfarero de candelaria**. Tese (Graduação) – Programa em Engenharia Industrial, Universidade Javeriana, Santiago de Cali, 2016.

SABAI, M. M.; COX, M. G. D. M.; MATO, R. R.; EGMOND, E. L. C.; LICHTENBERG, J. J. N. **Res. Cons. Recycling**, 72, 9, 2013.

SABIR, B. B.; WILD, S.; BAI, J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. **Cement and Concrete Composites**. v.23, n. 6, p. 441-454. Dez. 2001.

SAID, J. M.; and TAIB, S. N. L. Peat stabilization with carbide lime. **J. Civ. Eng.**, 7(1), 1–6, 2009.

SALDANHA, R. B.; MALLMANN, J. E. C. and CONSOLI, N. C. Salts accelerating strength increase of coal fly ash–carbide lime compacted blends. **Géotechnique Letters**. 6 (1), 23-27, 2016.

SALDANHA, R. B.; FILHO, H. C. S.; MALLMANN, J. E. C.; CONSOLI, N. C.; REDDY, K. R. Physical–Mineralogical–Chemical Characterization of Carbide Lime: An Environment-Friendly Chemical Additive for Soil Stabilization, **J. Mater. Civ. Eng.**, 30 (6), 2018.

SALDANHA, R. B. **Misturas Cinza Volante, Cal de Carbureto e Cloreto de Sódio: Comportamento da Resistência à Compressão Simples, Durabilidade e Lixiviação em Coluna**. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre, 2018.

SANTONI, R. L.; TINGLE, J. S. and NIEVES, M. Accelerated Strength Improvement of Silty Sand with Nontraditional Additives. In Transportation Research Record: **Journal of the Transportation Research Board**, No. 1936, Transportation Research Board of the National Academies, Washington, D.C., pp. 34–42, 2005.

SANZ, J.; MADANI, A.; SERRATOSA, J. M.; MOYA, J. S.; AZA, S. Aluminum-27 and Silicon-29 magic-angle spinning nuclear magnetic resonance study of kaolinite-mullite transformation, **J. Am. Ceram. Soc.**, 71, [10], C-418 – C-421, 1988.

SARGENT, P. The development of alkali-activated mixtures for soil stabilisation. In **Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes**; Pacheco-Torgal, F.; Labrincha, J.; Leonelli, C.; Palomo, A.; Chindaprasit, P.; Eds.; Elsevier: Cambridge, MA, USA; pp. 555–604, 2015.

SCHILLING, P. J.; BUTLER, L. G.; ROY, A.; Eaton, H. C. ^{29}Si and ^{27}Al MAS-NMR of NaOH-activated blast-furnace slag. **J. Am. Ceram. Soc.** 77 (9), 2363–2368, 1994.

SCHOLEN, D. E. **Stabilizer Mechanisms in Nonstandard Stabilizers**. In Conference Proceedings 6: Sixth International Conference on Low-Volume Roads, Vol. 2, TRB, National Research Council, Washington, D.C., pp. 252–260, 1995.

SCRIVENER, K. L.; KIRKPATRICK, R. J. **Innovation in use and research on cementitious material**. 12th International Congress of Chemistry of Cement, Montreal, (Canadá), 2007.

SECO, A.; RAMÍREZ, F.; MIQUELEIZ, L.; GARCÍA, B. and PRIETO, E. The use of non-conventional additives in Marls stabilization, **Applied Clay Science**, 51, 419–423, 2011.

SENTHAMARAI, R. M.; MANOHARAN, P. D.; GOBINATH, D. Concrete made from ceramic industry waste: Durability properties. **Construction and Building Materials**, Volume 25, Issue 5, p. 2413-2419, ISSN 0950-0618, May 2011.

SEVERO, C. G. S.; COSTA1, D. L.; BEZERRA1, I. M. T.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A. Características, particularidades e princípios científicos dos materiais ativados alcalinamente. **Rev. Materiais e Processos**, v.8.2, 55 –67, 2013.

SHERWOOD, P. Soil stabilization with cement and lime. State of the Art Review. London: **Transport Research Laboratory**, HMSO, 1993.

SHI, C.; KRIVENKO, P.; ROY, D. **Alkali-Activated Cements and Concretes**. Taylor and Francis, London and New York, 2006.

SHI, C., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PALOMO, A.: New cements for the 21st century: the pursuit of an alternative to Portland cement. **Cem. Concr. Res.** 41 (7), 750–763, 2011.

SHIDA, Y.; NAMBA, K. and TAKAHASHI, Y. **Developing a new type of stabilizer made from industrial wastes as soft ground stabilizers**. Proc. of the 22nd Japan Nat. Conference on Soil Mech. and Found. Engrg. p. 1881-1884 (in Japanese), 1987.

SCHNEIDER, M.; CINCOTTO, A. AND PANEPUCCI, H. ²⁹Si and ²⁷Al high-resolution NMR characterization of calcium silicate hydrate phases in activated blast furnace slag pastes, **Cem. Concr. Res.** 31, 993–1001, 2001.

SIDDIQUE, R. and KLAUS, J. Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review. **Applied Clay Science**. v. 43, n. 3-4, p. 392-400, mar. 2009.

SIDDIQUE, S.; SHRIVASTAVA, S.; CHAUDHARY, S. Influence of Ceramic Waste as Fine Aggregate in Concrete: Pozzolanic, XRD, FT-IR, and NMR Investigations. **J. Mater. Civ. Eng.**, 30 (9): 04018227, 2018.

SILVA, R.V.; DE BRITO, J.; DHIR, R. K. Establishing a relationship between modulus of elasticity and compressive strength of recycled aggregate concrete, **J. Clean. Prod.** 112, p. 2171–2186, 2016.

SILVA, T. H.; CASTRO, A. C. M.; NETO, F. C. V.; SOARES, M. M. N. S.; DE RESENDE, D. S.; BEZERRA, A. C. S. Recycling ceramic waste as a raw material in sanitary ware production. **Cerâmica**, vol.65 no.375 São Paulo July/Sept. 2019.

SNELLINGS, R. Assessing, Understanding and Unlocking Supplementary Cementitious Materials. **RILEM Technical Letter**, 1, pp.50-55, 2016.

SOFI, M.; VAN DEVENTER, J. S. J.; MENDIS, P. A.; LUKEY, G. C. Engineering properties of inorganic polymer concretes (IPC's). **Cement Concrete Res**, 37, 251-257, 2006.

STOCK, D. **World production and consumption of ceramic tiles**. Tile Today 73, 50–58, 2011.

STRACKE, F.; GARRIDO J.; PAVAN KORF, E. CONSOLI, N. (2012). The influence of moisture content on tensile and compressive strength of artificially cemented sand, **Soils Rocks**, 35(3), 303-308.

SUMNER, M. E. and NAIDU, R. **Sodic Soils**. Oxford University Press, New York, 1998.

SUN, Z.; CUI, H.; AN, H.; TAO, D.; XU, Y.; ZHAI, J.; LI, Q. Synthesis and thermal behavior of geopolymer-type material from waste ceramic. **Constr. Build. Mater.**, 49, 281–287, 2013.

TAKEMOTO, K.; and UCHIKAWA, H. **Hydratation des ciments pouzzolaniques**. In: Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris; vol. I: IV-2/1-21, 1980.

TANG, C.; SHI, B.; GAO, W.; CHEN, F.; CAI, Y. Strength and mechanical behavior of short polypropylene fiber reinforced and cement stabilized clayey soil. **Geotextiles and Geomembranes**. Vol. 25, pp. 194-202, 2007.

TANG, M. S. AND SU-FEN, H. Effect of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ on alkali-silica reaction', **Proceedings of the Eight International Congress of Cement Chemistry**, Paris, France, Vol. 2, pp. 94–99, 1980.

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

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

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

TEMUJIN, J.; VAN RIESSEN, A. AND WILLIAMS, R. Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes. **J. Hazard. Mater.**, 167(1–3), 82–88, 2009.

TINGLE, J. S., AND R. L. SANTONI. Stabilization of Clay Soils with Nontraditional Additives. In Transportation Research Record: **Journal of the Transportation Research Board**, No. 1819, Vol. 2, Transportation Research Board of the National Academies, Washington, D.C., pp. 72–84, 2003.

TINGLE, J. S.; LARSON, S. L.; WEISS, C. A.; NEWMAN, J. K.; PETERS, J. F.; TARDY, B. and BERNEY, E. S. **Constitutive Analyses of Nontraditional Stabilization Additives**. Technical Report ERDC TR-04-5. U.S. Army Engineer Research and Development Center, Waterways Experiment Station, Vicksburg, Miss., Nov. 2004.

THOMÉ, A. **Estudo do Comportamento de um Solo Mole Tratado com Cal, Visando seu Uso em Fundações Superficiais**, 1994, Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

TORRES-CARRASCO, M. **Reutilización de residuos vítreos urbanos e industriales en la fabricación de cementos alcalinos. Activación, comportamiento y durabilidad**. Memoria para optar al título de Doctor. Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (IETcc-CSIC). Madrid, 2015.

TORRES-CARRASCO, M. AND PUERTAS, F. Alkaline activation of different aluminosilicates as an alternative to Portland cement: alkali activated cements or geopolymers, **Revista Ingeniería de Construcción**. 32 (2), pp 5-12, 2017.

UNITED STATES AIR FORCE **SOIL STABILIZATION INDEX SYSTEM**. Dunlap, W. A. Texas A&M University. Air Force Weapons Laboratory, AD/A-004 – 876, 1976.

VAN DEVENTER, J. S. J.; PROVIS, J. L.; DUXSON, P.; BRICE, D. G. Chemical Research and Climate Change as Drivers in the Commercial Adoption of Alkali Activated Materials, **Waste Biomass Valor**, 1:145–155, 2010.

VAN DEVENTER, J. S. J.; PROVIS, J. L.; DUXSON, P. Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement. **Minerals engineering**, 29, 89-104, 2012.

- VETTORELO, P. V. and CLARIÁ, J. J. Suelos Reforzados con Fibras: Estado del Arte y Aplicaciones. **Revista FCEF y N.** Vol. 1, No. 1, pp. 27-34, 2014.
- VICHAN, S. and RACHAN, R. Chemical stabilization of soft Bangkok clay using blend of calcium carbide residue and biomass ash. **Soils Found.**, 53 (2), 272–281, 2013.
- VICROADS. **Investigation into the use of recycled crushed concrete for road base use.** Prepared for EcoRecycle by VicRoads in conjunction with Alex Fraser, CSR Readymix Quarries and Independent Cement and Lime Proprietary, Melbourne, Australia, 1997.
- WACHTMAN Jr., J. B. Mechanical properties of ceramics. An introductory survey, **Am. Ceram. Soc. Bull.**, 46, pp. 757-774, 1967.
- WANG, S. AND SCRIVENER, K. L. Hydration products of alkali activated slag cement. **Cem. Concr. Res.** 25, 561–571, 1995.
- WANG, S. D.; PU, X. C.; SCRIVENER, K. L.; PRATT, P. L. Alkali-activated slag cement and concrete: a review of properties and problems. **Adv. Cem. Res.** 7 (27), 93–102, 1995.
- WINTER, D. **Resistência, rigidez e durabilidade de solos arenosos estabilizados com materiais mais sustentáveis.** Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre, 2018.
- WIOLETTA, J-R.; ZAŁĘGOWSKIA, K.; GARBACZA, A.; BISSONNETTEB, B. Properties of cement mortars modified with ceramic waste fillers. In **Procedia Engineering**, 108, p. 681 – 687, 2015.
- XIAO, J.; LI, W.; FAN, Y.; HUANG, X. An overview of study on recycled aggregate concrete in China (1996–2011), **Constr. Build. Mater.** 31, p. 364–383, 2012.
- XU, H. AND VAN DEVENTER, J. S. J. Geopolymerisation of multiple minerals. **Miner. Eng.** 15 (12), 1131–1139, 2002a.
- XU, H. AND VAN DEVENTER, J. S. J. Effect of source materials on geopolymerization. **Ind. Eng. Chem. Res.** 42 (8), 1698–1706, 2003a.
- XU, H. AND VAN DEVENTER, J. S. J. The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspars. **Colloids Surf. A.** 216 (1–3), 27–44, 2003b.
- XU, H. AND VAN DEVENTER, J. S. J. Factors affecting the geopolymerization of alkali-feldspars. **Miner. Metall. Proc.** 19 (4), 209–214, 2002b.
- XU, H. AND VAN DEVENTER, J. S. J. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. **Int. J. Miner. Proc.** 59 (3), 247–266, 2000.
- XU, H.; VAN DEVENTER, J. S. J. AND JANNIE, S. J. The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspars. **Colloid Surf**; 216:27–44, 2003.
- XU, H.; VAN DEVENTER, J. S. J.; ROSZAK, S.; LESZCZYNSKI, J. Ab initio study of dissolution reactions of 5-membered aluminosilicate framework rings. **Int. J. Quant. Chem.** 96 (4), 365–373, 2004.

XU, H. AND VAN DEVENTER, J.S.J. Microstructural characterisation of geopolymers synthesized from kaolinite/stilbite mixtures using XRD, MAS-NMR, SEM/EDX, TEM/EDX, and HREM. *Cem. Concr. Res.* 32 (11), 1705–1716, 2002c.

YARBASI, N.; KALKAN, E.; AKBULUT, S. Modification of the geotechnical properties, as influenced by freeze-thaw, of granular soils with waste additives, **Cold Regions Science and Technology**, Volume 48, Issue 1, Pages 44-54, April 2007.

YIP, C. K.; LUKEY, G. C. AND DEVENTER, J. S. J. The coexistence of geopolymeric and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation, *Cem. Concr. Res.* 35, 1688–1697, 2005.

YONG, R. N.; OUHADI, V. R. Experimental study on instability of bases on natural and lime/cement-stabilized clayey soils, **Appl. Clay Sci.** 35(3-4), p. 238-249, 2007.

YUAN, H.; CHONI, A. R.; LU, Y.; SHEN, L. A dynamic model for assessing the effects of management strategies on the reduction of construction and demolition waste, **Waste Manage.** 32, 521–531, 2012.

ZHOU, H.; WU, X.; XU, Z.; TANG, M. Kinetic study on hydration of alkali-activated slag. **Cem. Concr. Res.** 23 (6), 1253–1258, 1993.

ZHANG, Y. J.; ZHAO, Y. L.; LI, H. H.; XU, D. L. Structure characterization of hydration products generated by alkaline activation of granulated blast furnace slag. **J. Mater. Sci.** 43, 7141–7147, 2008.

ZHANG, Y. R.; YING, G. Q. and XI, O. Study on structure and latent hydraulic activity of slag and its activation mechanism. **Silic. Ind.** 3/4, 55-59, 1988.

ZHANG, M. X.; JAVADI, A. A.; MIN, X. Triaxial tests of sand reinforced with 3D inclusions. **Geotextiles and Geomembranes.** Vol. 24, pp. 201-209, 2006.

ZHANG, J.; PROVIS, J. L.; FENG, D.; VAN DEVENTER, J. S. J. The role of sulfide in the immobilization of Cr (VI) in fly ash geopolymers. **Cem. Concr. Res.** 38(5), 681–688, 2008.

ZHANG, Z.; YAO, X.; ZHU, H. AND CHEN, Y. Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer. **Appl Clay Sci**; 43: 218–223, 2009.

ZHANG, Z.; YAO, X. AND ZHU, H. Potential application of geopolymers as protection coatings for marine concrete I. Basic properties. **Appl Clay Sci**; 49: 1–6, 2010a.

ZHANG, Z.; YAO, X. AND ZHU, H. Potential application of geopolymers as protection coatings for marine concrete II. Microstructure and anticorrosion mechanism. **Appl Clay Sci**; 49: 7–12, 2010b.