

Alkaline activation of different aluminosilicates as an alternative to Portland cement: alkali activated cements or geopolymers

La activación alcalina de diferentes aluminosilicatos como una alternativa al Cemento Portland: cementos activados alcalinamente o geopolímeros

M. Torres-Carrasco ^{1*}, F. Puertas *

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

Fecha de Recepción: 20/02/2017

Fecha de Aceptación: 30/04/2017

PAG 05-12

Abstract

Portland cement is considered an excellence building material. This is due mainly to its high performance, its good quality/price ratio and the raw materials from which it is made can be found almost everywhere in the world. However, the development of alternative Portland cements obtained through processes involves lower emission of CO₂ into the atmosphere is a priority research and great interest worldwide. Alkaline activation constitutes an alternative to Portland cement, preferably amorphous or vitreous aluminosilicates and alkaline activator (such as NaOH, Na₂CO₃ or sodium silicates hydrates). The aluminosilicates may be natural products such as metakaolin or industrial by-products such as blast furnace slag or aluminosiliceous fly ash. These cements and concretes obtained by alkali-activating aluminosilicates are characterised by high mechanical strength, low heat of hydration and high impermeability, as well as resistance to high and low temperatures and sulphate, seawater and acid attacks. Moreover, the preparation of these alkaline cements requires lower energy than in the manufacturing process of Portland cement. However, we still cannot say or establish that alkaline cements (alkali activated materials or geopolymers) are based on a clean chemical to the environment, due to production processes of alkaline solutions such as sodium silicates emit large amounts of CO₂ into the atmosphere. This article aims to make a trip back in time to the origins of the alkali activation to explain the most characteristic and important chemical concepts.

Keywords: Alkali activation, geopolymers, slags, fly ash, activators

Resumen

El cemento Portland es considerado el material de construcción por excelencia ya que, a día de hoy, no hay ningún conglomerante que posea la aceptación que posee este material. Esto es debido, principalmente, a sus buenas prestaciones, a su buena relación calidad/precio y a que las materias primas a partir de las cuales se fabrica pueden encontrarse prácticamente en todo el mundo. Sin embargo, el desarrollo de cementos alternativos al cemento Portland que se obtengan a través de procesos que supongan menores emisiones de gases contaminantes a la atmósfera y con un apreciado ahorro energético, constituye una línea de investigación prioritaria y de gran interés a escala mundial. Dentro de estos materiales alternativos se encuentran aquellos que proceden de la activación alcalina de aluminosilicatos naturales (arcillas) y/o subproductos industriales, como son las escorias de alto horno o las cenizas volantes. Estos cementos y hormigones activados alcalinamente se caracterizan por presentar bajos calores de hidratación, elevadas prestaciones mecánicas y buena durabilidad frente a diferentes agresivos químicos y físicos, además de no requerir en su elaboración los elevados consumos energéticos que son inherentes al proceso de fabricación de los cementos Portland. Sin embargo, aún no se puede decir o establecer que los cementos alcalinos se basan en una química limpia con el medioambiente, ya que los procesos de producción de las disoluciones alcalinas tales como los silicatos sódicos, emiten grandes cantidades de CO₂ a la atmósfera además de ser un proceso costoso. El objetivo de éste trabajo es realizar un viaje en el tiempo hacia los orígenes de la activación alcalina para tratar de explicar mejor sus conceptos y características más importantes.

Palabras clave: Activación alcalina, geopolímeros, escorias, cenizas volantes, activadores

1. Introducción

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

La industria cementera es una industria en donde se explotan recursos naturales (canteras) y se emite a la atmósfera una de gases contaminantes (CO₂, SO₂, NO_x).

Las emisiones de CO₂ están asociadas, fundamentalmente, a la descarbonatación de las calizas que es el constituyente mayoritario del crudo de cemento (superando el 60% de la emisión total). A nivel mundial entre el 5-7% de las emisiones de CO₂ son debidas al sector cementero. Además, la industria cementera también consume energía primaria, que se estima alrededor de un 3% del consumo global.

Es por ello que surge la necesidad de desarrollar nuevos materiales cementantes que en cuya fabricación no se emitan menos gases contaminantes y se obtengan con un apreciable ahorro energético. Dentro de estos materiales alternativos se encuentran aquellos que proceden de la activación alcalina de aluminosilicatos, bien como productos naturales (arcillas) (Chen et al., 2016) o como subproductos industriales, tales como las escorias vítreas de horno alto y/o las cenizas volantes (Neupane, 2016), en donde tras la activación de estos materiales con disoluciones alcalinas se

¹ Autor de correspondencia:



obtienen diferentes conglomerantes. Estos cementos y hormigones alcalinos se caracterizan por presentar bajos calores de hidratación, elevadas prestaciones mecánicas, y buena durabilidad frente a diferentes agresivos químicos (medios ácidos, ataque por sulfatos, al fuego, etc.), y no requerir en su elaboración de elevados consumos energéticos como ocurre en el proceso de fabricación del cemento Portland.

Lo que se pretende mostrar en este artículo, de manera muy resumida, es la evolución en el tiempo sobre los orígenes de la activación alcalina, para explicar los conceptos más característicos e importantes de su química. Sin embargo, aún no se puede decir o establecer que los cementos alcalinos (activados alcalinamente o geopolímeros) se basan en una química limpia con el medioambiente, ya que los procesos de producción de las disoluciones alcalinas, tales como los silicatos sódicos, emiten grandes cantidades de CO₂ a la atmósfera además de ser un proceso costoso. Es por ello que todavía se puede seguir investigando en la reutilización de materiales alternativos que nos proporcionen las características y propiedades más parecidas a las disoluciones comerciales que se han estado empleando a lo largo de los últimos años en la preparación de estos sistemas.

2. ¿Por qué la activación alcalina?

Son numerosas las razones por las que surge la activación alcalina de aluminosilicatos de diferentes procedencias. Las principales razones están relacionadas con la búsqueda de alternativas al proceso convencional de producción del cemento Portland, con un alto impacto medioambiental, altas emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera (principalmente CO₂) los cuales provienen de diferentes fuentes de generación durante dicho proceso de producción, etc.

Desde la década de 1990, la investigación sobre activación alcalina ha crecido de forma espectacular en todos los rincones del mundo, con más de 100 centros de

investigación activos (académicos y comerciales) que operan por todo el planeta, y la investigación detallada que tiene lugar en todos los continentes habitados. Muchos de estos trabajos se han basado en el desarrollo de materiales con un rendimiento aceptable, basado en las materias primas particulares que están disponibles en cada lugar.

Se ha establecido una gran cantidad de nombres aplicados a la descripción de estos materiales. Sin embargo, los términos de "materiales activados alcalinamente" y "geopolímeros" son, en nuestra opinión, los más adecuados y los que se van a emplear para referirnos a este tipo de cementos y hormigones.

- **Material activado alcalinamente** es la clasificación más amplia, que abarca esencialmente cualquier sistema aglutinante obtenido por reacción de una fuente de metal alcalino (sólido o disuelto) con un sólido en polvo de silicato (Deventer et al., 2010). Estos sólidos pueden ser aluminosilicatos ricos o pobres en calcio, tales como las escorias de alto horno o las cenizas volantes, respectivamente. Las fuentes alcalinas empleadas pueden incluir hidróxidos alcalinos, silicatos, carbonatos, sulfatos, aluminatos u óxidos, esencialmente cualquier sustancia soluble que puede suministrar cationes de metales alcalinos, elevar el pH de la mezcla de reacción y acelerar la disolución del precursor sólido.

La palabra **geopolímero** se refiere en muchas ocasiones como un subconjunto de materiales activados alcalinamente. Las cenizas volantes con un bajo contenido en calcio y arcillas calcinadas (ej. metacaolin) son los precursores más comunes utilizados en la síntesis del geopolímero. Cabe destacar que el término geopolímero fue acuñado en la década de 1970 por el científico e ingeniero francés Joseph Davidovits (Davidovits, 1991; Davidovits, 1982; Davidovits, 2008).

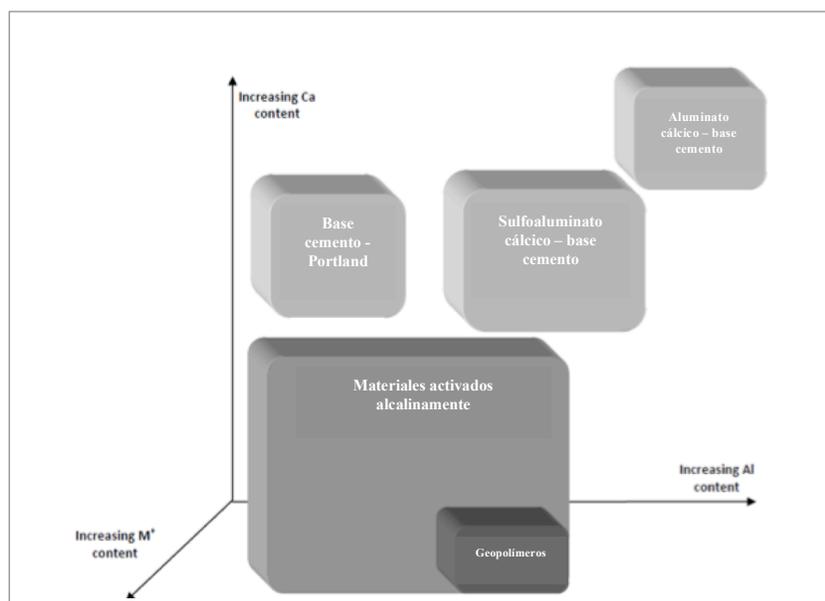


Figura 1. Clasificación de los materiales activados alcalinamente, con comparaciones entre el OPC y los sulfoaluminatos cálcicos. El sombreado indica el contenido en álcalis aproximado, en donde, el sombreado más oscuro corresponde a mayores concentraciones de Na y/o K (I. Beleña) (Provis & van Deventer 2014)

La distinción entre estas clasificaciones se muestra esquemáticamente en la Figura 1 (Provis 2014). Esto es una vista muy simplificada de la química de los sistemas cementantes, basados principalmente en sistemas $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-M}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$. Lo que pretende este gráfico es ilustrar la clasificación de los materiales activados alcalinamente y su posición respecto a la del Cemento Portland Ordinario (OPC) y a los sistemas cementantes basados en sulfoaluminatos. Los geopolímeros se muestran aquí como un subconjunto de los materiales activados alcalinamente, con concentraciones elevadas de aluminio, silicio y álcalis.

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

- a) Buenas prestaciones mecánicas desde muy cortas edades. Transcurridas las primeras 20 horas de curado, estos materiales pueden llegar a desarrollar resistencias mecánicas comparables a las que desarrolla el hormigón de cemento Portland tras 28 días de curado.
- b) Las emisiones de dióxido de carbono y el gasto energético del proceso de producción de estos cementos alcalinos son notablemente inferiores a los requeridos en la fabricación de cemento Portland; algunos autores estiman que estas reducciones están entre un 60-70%.
- c) La fabricación de este tipo de cementos ofrece la posibilidad de emplear (en muchas ocasiones) como única "materia prima" residuos industriales que, de otro modo, se acumularían en los correspondientes vertederos contribuyendo a la contaminación ambiental; catalizadores FCC usados (Caicedo Casso et al., 2015), residuos de demolición (Asensio et al., 2016), residuos vítreos (Torres-Carrasco et al., 2014; Puertas & Torres-Carrasco 2014; Torres-Carrasco & Puertas 2015), cenizas de cáscaras de arroz (J. M. Mejía et al., 2013), etc.
- d) Los hormigones de escorias y cenizas activadas presentan muy buenas prestaciones mecánicas. A modo de ejemplo, hormigones de escorias activadas alcalinamente con disoluciones de silicato sódico (waterglass) pueden alcanzar 68 MPa a un día de curado y 96 MPa a 3 días.
- e) Estos materiales ofrecen, en la mayoría de los casos, comportamientos durables similares o incluso mejores, que los que ofrecen los cementos Portland tradicionales: buena resistencia al ataque por sulfatos (Fernandez-Jimenez et al., 2006; Bakharev, 2005a; Puertas et al., 2002), a medios ácidos (Fernandez-Jimenez et al., 2006; Bakharev, 2005b), menores problemas de expansión derivados de la reacción "árido-álcali" que se produce, bajo determinadas condiciones, en el caso de morteros y hormigones de cemento Portland (Fernandez-Jimenez et al., 2006; García-Lodeiro et al., 2007; Puertas et al., 2009) y además, estudios recientes han puesto de manifiesto que estos materiales mantienen sus buenas propiedades a altas temperaturas y pueden actuar como inmovilizadores de determinados residuos tóxicos y/o peligrosos e

incluso de residuos nucleares (Donatello et al. 2012; Shi & Fernández-Jiménez 2006).

En la actualidad, existe un grupo perteneciente dentro de la RILEM ("Durability testing of alkali-activated materials-Technical Committee 247-DTA") liderado por el Prof. John L. Provis, en donde se pretende hacer un estudio exhaustivo sobre los diferentes ensayos de durabilidad a los que pueden someterse estos materiales activados alcalinamente con el fin de poder establecer unas normas específicas para dichos materiales. Muchos de estos ensayos en estos materiales alternativos al cemento Portland demostraron un comportamiento óptimo; pero también es cierto que muchas de estas normas, en ocasiones, no están adecuadas para el estudio y caracterización de los materiales alcalinos, debido principalmente a la diferente composición química existente entre los sistemas base cemento Portland y los sistemas de aluminosilicatos activados alcalinamente.

3. Activación alcalina: una nueva perspectiva

3.1 Componentes en la activación alcalina

Las materias primas más utilizadas como precursores en la preparación de cementos activados alcalinamente son las escorias vítreas de alto horno (componentes ricos en calcio), las cenizas volantes procedentes de la combustión de carbón (pobres en calcio) y arcillas activadas térmicamente (en su mayoría metacaolín); o bien mezcla de algunos o varios de estos precursores. En la Figura 2 se muestra la composición de estos materiales en el diagrama ternario $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

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

1. Hidróxidos alcalinos: MOH
2. Sales de ácidos débiles: M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , MF, etc.
3. Silicatos: $\text{M}_2\text{O}\cdot n\text{H}_2\text{O}$
4. Aluminatos: $\text{M}_2\text{O}\cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$
5. Aluminosilicatos: $\text{M}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot (2-6)\text{SiO}_2$
6. Sales de ácidos fuertes: M_2SO_4

De todos estos activadores, NaOH, Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2$ y Na_2SO_4 son los productos químicos más ampliamente disponibles. Algunos compuestos de potasio se han utilizado en estudios de laboratorio. Sin embargo, sus posibles aplicaciones serán muy limitadas debido a su disponibilidad y coste. Por otro lado, las propiedades de los compuestos de sodio y potasio son muy similares. Estos activadores alcalinos se pueden utilizar en forma líquida o sólida. Se tiende a preparar cementos que incorporen el precursor y el activador (en estado sólido) y utilizar agua como líquido de amasado.



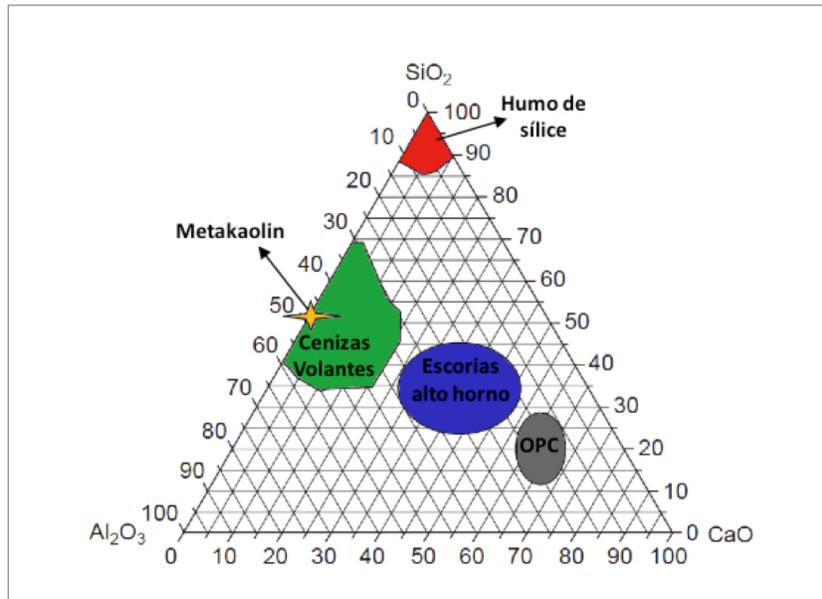


Figura 2. Diagrama ternario CaO-SiO₂-Al₂O₃

3.2 Materiales activados alcalinamente con altos contenidos en Ca: Escorias vítreas de horno alto

La estructura de los geles formados a través de la activación de la escoria es fuertemente dependiente de diversos factores químicos que controlan el mecanismo de reacción, y, por consiguiente, también el desarrollo de las resistencias y de la durabilidad. Estos factores se pueden clasificar en dos categorías: aquellos asociados con las características de las materias primas o precursores, y aquellos asociados con el activador empleado.

El principal producto generado en la activación de las escorias de alto horno es un gel aluminosilicato cálcico hidratado (C-A-S-H), similar al gel generado en la hidratación de un cemento Portland u OPC (gel C-S-H), pero con menores proporciones CaO/SiO₂, que generalmente oscilan entre 0.9-1.2, frente a las relaciones CaO/SiO₂ del gel C-S-H que están entre 1.5-2.2. Este producto de reacción va acompañado de la formación de productos secundarios, tales como la hidrotalcita (Mg₆Al₂CO₃(OH)₁₆·4H₂O) (identificada en sistemas de escoria activada alcalinamente con altos contenidos en MgO) (Haha et al., 2011) y zeolitas, como por ejemplo la gismondina (formada en sistemas con escorias de alto horno con altos contenidos en Al₂O₃ y bajo contenido en MgO (<5%)) (Bernal et al., 2010; Bernal et al., 2011).

La estructura y composición del gel C-A-S-H formado tras la activación de la escoria, es muy dependiente de la naturaleza del activador empleado (Aydın & Baradan, 2014). El producto formado tras el empleo de NaOH como activador presenta una mayor relación CaO/SiO₂ y una estructura más ordenada que el tipo de gel C-A-S-H formado cuando los activadores empleados son silicatos sódicos hidratados (Fernández-Jiménez & Puertas, 2003; Escalante-García et al., 2003). Puertas et al. (2011), identificaron que los geles C-A-S-H obtenidos tras la activación con silicatos sódicos poseían una estructura comparable a las tobermoritas: 11 nm (14 eslabones) y 14 nm (5 eslabones) (ver Figura 3). Myers et al. (2013) desarrollaron un modelo estructural para describir estos geles basados en las limitaciones inherentes a las estructuras reticuladas y no reticuladas de las diferentes unidades de tobermorita (ver Figura 3b), que permite el cálculo de la longitud de cadena, la relación Al/Si y el grado de reticulación para estas estructuras más complejas que no se pueden describir completamente mediante los modelos estándar de los geles C-S-H no reticulados de tobermoritas similares.

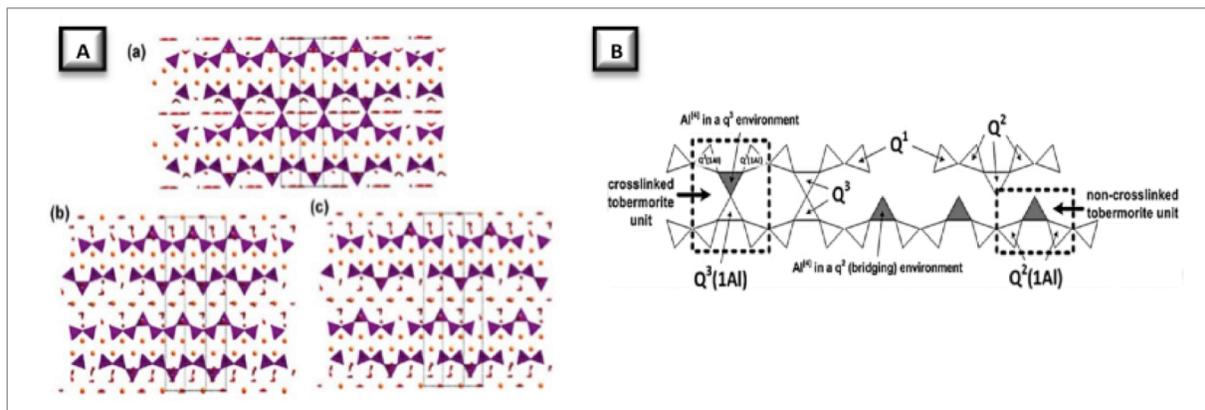


Figura 3. A) Modelos estructurales para: a) T11, b) T14 y c) T14(5); b) Modelo estructural de los geles C-A-S-H (Myers et al., 2013)

3.3 Materiales activados alcalinamente con bajos contenidos en Ca: Cenizas volantes

Existen numerosas investigaciones y desarrollos que se han centrado en las cenizas volantes como precursor de estos cementos debido a su bajo costo y a su gran disponibilidad. Sin embargo, la naturaleza de las cenizas volantes, así como sus composiciones químicas y mineralógicas va a influir en el comportamiento final de los geopolímeros obtenidos. Al igual que ocurre en los sistemas de escorias activados alcalinamente, la influencia del activador es una variable muy a tener en cuenta.

El principal producto de reacción procedente de la activación alcalina de las cenizas volantes o del metacaolín es un gel, aluminosilicato alcalino amorfo (gel N-A-S-H) (García-Lodeiro et al., 2014) que contiene tetraedros de silicio y aluminio distribuidos al azar a lo largo de cadenas poliméricas que se entrecruzan formando una estructura tridimensional. El entrecruzamiento de las cadenas proporciona unas cavidades adecuadas para acomodar cationes alcalinos y así compensar el déficit de carga que se genera al producirse la sustitución de un silicio (IV) por un aluminio (III). Además, existen grupos hidroxilo terminales en la superficie del gel, aunque su presencia sea insignificante en el contexto de la estructura del material (ver Figura 4).

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.

Numerosos estudios llevados a cabo han demostrado que la temperatura de curado y el tipo de cinética de reacción, en función del activador empleado, son factores muy a tener en cuenta, ya que la naturaleza de los productos generados (gel N-A-S-H) puede ser diferente (Görhan et al., 2016). Los tiempos de curado largos dan lugar a la formación de productos ricos en sílice, favoreciendo el desarrollo de las resistencias finales del material.

Por otro lado, la materia prima no es el único origen ni la razón de la formación del gel N-A-S-H como principal producto de reacción, sino que el activador alcalino empleado juega un papel importante (Torres-Carrasco & Puertas, 2015). Por ejemplo, la sílice procedente del silicato sódico que se emplea normalmente como activador alcalino es altamente soluble y, por consiguiente, forma parte del gel N-A-S-H. El grado de polimerización de este silicato sódico, el cual depende directamente de su relación SiO₂/Na₂O, condiciona la estructura de los geles que precipitan en las diversas etapas de formación del gel N-A-S-H.

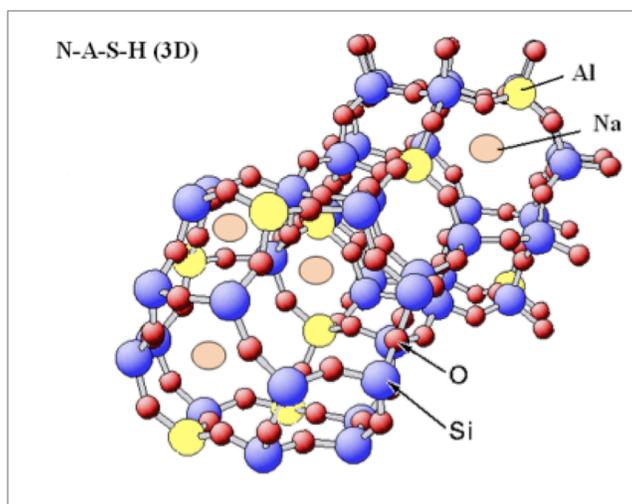


Figura 4. Vista en proyección planta de la estructura tridimensional del gel N-A-S-H (García-Lodeiro et al., 2014)



3.4 Activadores alcalinos

Los activadores alcalinos son el segundo componente esencial en el desarrollo de los cementos alcalinos. Estos activadores se suelen incluir en la mezcla como una disolución, aunque también se pueden incorporar en estado sólido, bien mezclado o integrado con la escoria y/o ceniza. Generalmente, los activadores más empleados suelen ser hidróxidos y silicatos alcalinos. Sin embargo, la naturaleza de los activadores juega un papel muy importante en el proceso de activación tanto en escorias como en cenizas volantes, siendo el efecto del pH y la influencia de los cationes-aniones unos parámetros a considerar.

- Efecto del pH

El papel más crítico del activador alcalino en un material activado alcalinamente es el disolver el aluminosilicato y acelerar la reacción, lo cual se consigue mediante la generación de un pH elevado. Los silicatos e hidróxidos alcalinos son los que generan los valores de pH más elevados, mientras que los carbonatos y sulfatos generan condiciones moderadamente alcalinas y generan hidróxido libre para el proceso de activación a través de reacciones que implican el calcio de la escoria.

En términos generales, el pH de las disoluciones activadoras tiene que ser superior a 11.5. Valores óptimos para la activación de escorias vítreas de horno alto están alrededor de 13-13.6. Además, el efecto del pH en la activación de las escorias tiene una dependencia muy elevada del tipo de activador, debido a que la solubilidad del calcio disminuye a pH más altos mientras que la sílice y alúmina aumentan sus solubilidades. Aunque las disoluciones activadoras de NaOH tienen un valor de pH mayor que las disoluciones de silicato sódico en concentraciones de álcalis similares, cantidades comparables de escoria que reaccionan en presencia de cada uno de los tipos de activadores, provoca que los silicatos desarrollen una mayor resistencia mecánica que en los sistemas activados con NaOH. Esto es una consecuencia de una fuente adicional de silicato en dichos sistemas que reaccionan con los cationes Ca^{2+} procedentes de la escoria disuelta, formando productos de reacción densos (gel C-S-H).

Los activadores óptimos que generalmente se emplean en la activación de aluminosilicatos con bajos contenidos en calcio (cenizas volantes) son aquellos que posean valores de pH similares al de una disolución de NaOH 8M. Una menor alcalinidad afecta negativamente a las propiedades mecánicas de los cementos debido a que la fuerza iónica generada en el sistema activador-aglutinante no es lo suficientemente elevada como para hidrolizar satisfactoriamente el silicio y el aluminio presentes en el material de partida.

- Efecto de los silicatos

Criado et al. (2008), estudiaron el efecto de diferentes grados de polimerización del activador (en proporciones de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 0.17, 0.60$ y 1.90) en los productos de reacción intermedios generados durante la activación de las cenizas volantes. Observaron que este parámetro jugaba un papel fundamental en la cinética, la estructura y composición del gel inicial formado y que la adición de la sílice soluble afectaba a los intermedios de reacción, pero no al producto final. Señalaron que la relación Si/Al no aumentaba indefinidamente en el gel N-A-S-H y encontraron que los

valores óptimos eran en torno a 2, hacia el cual el sistema tiende independientemente de las condiciones iniciales, posiblemente por razones de estabilidad termodinámica. Además, propusieron que el efecto de una sílice altamente polimerizada en la formación del gel N-A-S-H podría afectar a la cinética de la reacción, provocando un retardo de la misma y la cristalización de zeolitas.

- Activadores alternativos

Actualmente existen varias vías de reutilización de diferentes residuos como potenciales activadores alcalinos alternativos al empleo de los silicatos sódicos comerciales, los cuales llevan asociados una problemática económica y medioambiental muy importante.

El empleo de los residuos vítreos urbanos e industriales en la activación de aluminosilicatos es una investigación pionera por el grupo liderado por la Prof. Francisca Puertas en el Instituto Eduardo Torroja (Puertas et al., 2012; Torres-Carrasco et al., 2014; Puertas & Torres-Carrasco, 2014; Torres-Carrasco & Puertas, 2015; Torres-Carrasco et al., 2015). Basándonos principalmente en su composición química, formada por $\text{SiO}_2, \text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3$ y CaO , es una posibilidad de obtener disoluciones alternativas que puedan sustituir parcial o totalmente las disoluciones tradicionalmente empleadas, tales como el silicato sódico comercial. De ésta forma, además, se gestiona una salida alternativa al reciclado de estos materiales vítreos, sobre todo a aquellos que no son reutilizados nuevamente en la producción de nuevos envases de vidrio, minimizando de esta forma, la problemática ambiental que pueda conllevar que estos residuos terminen en vertederos.

Existen otras fuentes alternativas de activadores que pueden proporcionar ventajas en términos precio y/o huella ambiental, tales como cenizas de cáscara de arroz (J.M. Mejía et al., 2013) y nano sílice (Rodríguez et al., 2013), que también han sido evaluadas como fuentes de sílice de sustitución en estos activadores alternativos.

4. Aplicaciones de los cementos alcalinos

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

Durante los años 1999-2000, un grupo de científicos en Ucrania inspeccionaron varias estructuras de hormigón construidas con cemento de escorias activadas alcalinamente, entre los cuales destacar diferentes construcciones como trincheras de ensilaje, terraplenes de ferrocarriles, edificios de viviendas de hasta quince plantas, etc. En todos estos casos, los cementos y hormigones de escorias activadas alcalinamente están todavía funcionando bien y supera el rendimiento del hormigón de cemento Portland empleado en la misma zona.

Más recientemente un grupo de científicos españoles y australianos han desarrollado diferentes tipos de aplicaciones con hormigones de ceniza volante activada

alcalinamente: traviesas de ferrocarril y tubos para canalizaciones (Palomo et al., 2004; Hardjito et al., 2004). Es interesante mencionar que estos nuevos hormigones fabricados con ceniza volante activada no solo presentan mayores resistencias mecánicas que los hormigones normales de cemento Portland (OPC), sino que también muestran un excelente comportamiento adherente con los refuerzos de acero y una también excelente estabilidad dimensional (Jiménez-Fernández et al., 2004; Palomo et al., 2007).

Este mismo año se ha aprobado en el Reino Unido una norma PAS 8820:2016 "Construction Materials. Alkali-activated cementitious material and concrete Specification", que abre unas inmensas perspectivas de futuro a estos nuevos materiales de construcción.

5. Conclusiones

El desarrollo de cementos alternativos al cemento Portland que se obtengan a través de procesos que supongan menores emisiones de gases contaminantes a la atmósfera y con un apreciable ahorro energético, constituye una línea de investigación prioritaria y de gran interés a escala mundial. A pesar del gran avance e investigación que existe en estos nuevos materiales alternativos, todavía queda mucho trabajo

por realizar para intentar conocer mejor su comportamiento. Esto implicará la superación de problemas adicionales ante la plena utilización de estos materiales, pero, no obstante, estos geopolímeros muestran que son capaces de emplearse en numerosas aplicaciones de alta tecnología que están actualmente en uso. Sin embargo, su química interesante, así como sus propiedades físicas deben seguir estudiándose para conducir al desarrollo de materiales con nuevas funcionalidades desde un punto de vista mecánico resistente y durable.

En definitiva, las perspectivas de futuro para los nuevos materiales de base geopolímero es brillante y no se deben ver como unos materiales competitivos al cemento Portland que durante tanto tiempo ha sido el material de construcción por referencia, sino como unos materiales alternativos que poseen una serie de ventajas importantes a tener en consideración.

6. Agradecimientos

Los autores agradecen a los proyectos BIA2013-47876-C2-1-P (MINECO) y 201460E065 (CSIC) por la financiación de este estudio.

7. Referencias

- Asensio E. et al. (2016)**, Clay-based construction and demolition waste as a pozzolanic addition in blended cements. Effect on sulfate resistance. *Construction and Building Materials*, 127, pp.950–958.
- Aydin S. y Baradan B. (2014)**, Effect of activator type and content on properties of alkali-activated slag mortars. *Composites Part B: Engineering*, 57(2014), pp.166–172.
- Bakharev T. (2005a)**, Durability of geopolymers materials in sodium and magnesium sulfate solutions. *Cement and Concrete Research*, 35(6), pp.1233–1246.
- Bakharev T. (2005b)**, Resistance of geopolymer materials to acid attack. *Cement and Concrete Research*, 35(4), pp.658–670.
- Bernal S.A. et al. (2011)**, Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends. *Cement and Concrete Composites*, 33(1), pp.46–54.
- Bernal S. A. et al. (2010)**, Effect of silicate modulus and metakaolin incorporation on the carbonation of alkali silicate-activated slags. *Cement and Concrete Research*, 40(6), pp.898–907.
- Caicedo Casso E.A. et al. (2015)**, Reutilización de un residuo de la industria petrolera (FCC) en la producción de elementos constructivos. *Ingeniería y Universidad*, 19(1), p.135.
- Chen L. et al. (2016)**, Preparation and Properties of Alkali Activated Metakaolin-Based Geopolymer. *Materials*, 9(9), p.767.
- Criado M. et al. (2008)**, Effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash. Part II: 29Si MAS-NMR Survey. *Microporous and Mesoporous Materials*, 109(1–3), pp.525–534.
- Davidovits J. (2008)**, Geopolymer chemistry and applications, San Quintin, France: Institut Géopolymère.
- Davidovits J. (1991)**, Geopolymers - Inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis*, 37, pp.1633–1656.
- Davidovits J. (1982)**, Mineral polymers and methods of making them.
- Deventer J.S.J. et al. (2010)**, Chemical Research and Climate Change as Drivers in the Commercial Adoption of Alkali Activated Materials. *Waste and Biomass Valorization*, 1(1), pp.145–155.
- Donatello S., Fernández-Jiménez A. y Palomo A. (2012)**, An assessment of Mercury immobilisation in alkali activated fly ash (AAFA) cements. *Journal of hazardous materials*, 213–214, pp.207–15.
- Escalante-García J. et al. (2003)**, Hydration products and reactivity of blast-furnace slag activated by various alkalis. *Journal American Ceramic Society*, 86(12), pp.2148–2153.
- Fernández-Jiménez A., García-Lodeiro I. y Palomo A. (2006)**, Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials. *Journal of Materials Science*, 42(9), pp.3055–3065.
- Fernández-Jiménez A. y Puertas F. (2003)**, Structure of Calcium Silicate Hydrates Formed in Alkaline-Activated Slag: Influence of the Type of Alkaline Activator. *Journal American Ceramic Society*, 86(8), pp.1389–1394.
- García-Lodeiro I., Palomo A. y Fernández-Jiménez A. (2014)**, An overview of the chemistry of alkali-activated cement-based binders. In F. Pacheco-Torgal et al., eds. *Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes*. Woodhead Publishing series in civil and structural engineering.
- García-Lodeiro I., Palomo A. y Fernández-Jiménez A. (2007)**, Alkali-aggregate reaction in activated fly ash systems. *Cement and Concrete Research*, 37(2), pp.175–183.
- Glukhovskiy V., Rostovskaja G. y Rumyna G. (1980)**, High strength slag-alkaline cements. In 7th International Congress Chem. Cem. Paris, pp. 164–168.
- Görhan G., Aslaner R. y Şinik O. (2016)**, The effect of curing on the properties of metakaolin and fly ash-based geopolymer paste. *Composites Part B*, 97, pp.329–335.



- Haha M. Ben et al. (2011)**, Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag — Part I: Effect of MgO. *Cement and Concrete Research*, 41(9), pp.955–963.
- Hardjito D. et al. (2004)**, On the development of fly ash-based geopolymer concrete. *ACI Materials Journal*, 101(6), pp.467–472.
- Jiménez-Fernández A., Palomo A. y López-Hombrados C. (2004)**, Some engineering properties of alkali activated fly ash concrete. *ACI Materials Journal*, 101(6), pp.467–472.
- Mejía J.M., Mejía de Gutiérrez R. y Puertas F. (2013)**, Ceniza de cascarilla de arroz como fuente de sílice en sistemas cementicios de ceniza volante y escoria activados alcalinamente. *Materiales de Construcción*, 63(311), pp.361–375.
- Myers R.J. et al. (2013)**, Generalized structural description of calcium-sodium aluminosilicate hydrate gels: the cross-linked substituted tobermorite model. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*, 29(17), pp.5294–306.
- Neupane K. (2016)**, Fly Ash and GGBFS Based Powder-Activated Geopolymer Binders: A Viable Sustainable Alternative of Portland Cement in Concrete Industry. *Mechanics of Materials*, 103, pp.110–122.
- Palomo A. et al. (2007)**, Durmientes de vías de ferrocarril hechos de hormigón de ceniza volante activadas con álcalis. *Ingeniería de la Construcción*, 22(2), pp.75–80.
- Palomo A. et al. (2004)**, Precast elements made of alkali-activated fly ash concrete. In V. M. Malhotra, ed. *International Conference on fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete*. USA.
- Provis J.L. (2014)**, Introduction and Scope. In J. L. Provis & J. S. J. van Deventer, eds. *Alkali-Activated Materials. State of the Art Report*, RILEM. Springer.
- Provis J.L. y van Deventer J.S.J. (2014)**, *Alkali-Activated Materials. State of the Art Report*, RILEM TC 224-AAM J. L. Provis & J. S. J. van Deventer, eds.
- Puertas F. et al. (2011)**, A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(12), pp.2043–2056.
- Puertas F. et al. (2012)**, Procedimiento para la fabricación de cementos alcalinos a partir de residuos vítreos urbanos e industriales., 5, pp.6309–6315.
- Puertas F., Gutiérrez R. De y Delvasto S A, Fernández-Jiménez J.M. (2002)** Morteros de cementos alcalinos. Resistencia química al ataque por sulfatos y al agua de mar. *Materiales de Construcción*, 52(267), pp.55–71.
- Puertas F., Palacios M. y Vázquez T. (2009)**, Alkali-aggregate behaviour of alkali-activated slag mortars: Effect of aggregate type. *Cement and Concrete Composites*, 31(5), pp.277–284.
- Puertas F. y Torres-Carrasco M. (2014)**, Use of glass waste as an activator in the preparation of alkali-activated slag. Mechanical strength and paste characterisation. *Cement and Concrete Research*, 57, pp.95–104.
- Rodríguez E.D. et al. (2013)**, Effect of nanosilica-based activators on the performance of an alkali-activated fly ash binder. *Cement and Concrete Composites*, 35(1), pp.1–11.
- Ruiz-Santaquiteria C. (2013)**, Materias primas alternativas para el desarrollo de nuevos cementos: activación alcalina de vidrios silicoaluminosos. Universidad Autónoma de Madrid.
- Shi C. y Fernández-Jiménez A (2006)**, Stabilization/solidification of hazardous and radioactive wastes with alkali-activated cements. *Journal of hazardous materials*, 137(3), pp.1656–63.
- Shi C., Krivenko P. y Roy D. (2006)**, *Alkali-Activated Cements and Concretes*, London and New York: Taylor and Francis.
- Torres-Carrasco M. et al. (2015)**, Durability of Alkali-Activated Slag Concretes Prepared using waste glass as Alternative activator. *ACI*, 112(6), pp.791–800.
- Torres-Carrasco M., Palomo J.G. y Puertas F. (2014)**, Sodium silicate solutions from dissolution of glass wastes: Statistical analysis. *Materiales de Construcción*, 64(314).
- Torres-Carrasco M. y Puertas F. (2015)**, Waste glass in the geopolymer preparation. Mechanical and microstructural characterisation. *Journal of Cleaner Production*, 90(2015), pp.397–408.