

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 vidro e cal de casca de ovo**

Cindy Johanna Moncaleano Acosta

Porto Alegre
2021

CINDY JOHANNA MONCALEANO ACOSTA

**MELHORAMENTO DE UM SOLO GRANULAR POR
ACTIVAÇÃO ALCALINA DE RESÍDUOS DE VIDRO E CAL
DE CASCA DE OVO**

Dissertação de mestrado apresentado 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 Mestrado em Engenharia.

Porto Alegre
2021

CIP - Catalogação na Publicação

Moncaleano Acosta, Cindy Johanna
Melhoramento de um solo granular por ativação
alcalina de resíduos de vidro e cal de casca de ovo /
Cindy Johanna Moncaleano Acosta. -- 2021.
202 f.
Orientador: Nilo Cesar Consoli.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Civil, Porto Alegre,
BR-RS, 2021.

1. Ativação alcalina. 2. Cimento alcalino. 3. Cal
de casca de ovo. 4. Melhoramento de solo. 5. Índice
porosidade/teor volumétrico de agente cimentante. I.
Consoli, Nilo Cesar, orient. II. Título.

CINDY JOHANNA MONCALEANO ACOSTA

**MELHORAMENTO DE UM SOLO GRANULAR POR
ACTIVAÇÃO ALCALINA DE RESÍDUOS DE VIDRO E CAL
DE CASCA DE OVO**

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

Porto Alegre, 25 de Junho de 2021

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

BANCA EXAMINADORA

Prof. Cesar Alberto Ruber (UFRGS)
D.Sc. Universidade Federal do Rio Grande do Sul

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

Prof.^a Monica Prezzi (UFRGS)
Ph.D. University of California

Prof. Nuno M. Cordeiro Cristelo
Ph.D. University of Newcastle Upon Tyne,

DEDICATORIA

Dedico esta tesis con todo mi amor a: Dios, por haberme dado la oportunidad de cumplir con esta meta personal y profesional en Brasil. por haberme dado la salud, sabiduría, paciencia, dedicación y sobre todo la pasión e inspiración la cual me consume al desarrollar este tema de investigación; a mi Madre Mariela Acosta la cual admiro y amo, por apoyarme siempre y creer completamente en mí, por darme su amor y su energía limpia para continuar desarrollando mis sueños; a mi padre Luis Moncaleano por escucharme y aconsejarme cada vez que sentía desfallecer, el cual admiro y amo por su forma tan especial de realizar sus metas y llevar la vida. A mis hermanos Diana y Alejandro Moncaleano, los cuales han estado siempre a mi lado para darme amor en situaciones difíciles, a mis sobrinas que amo y extraño, las cuales son una gran motivación para continuar luchando por mis sueños; al profesor Nilo Consoli, por darme la oportunidad de crecer profesionalmente y alimentar día a día mi conocimiento con su experiencia y sabiduría. Dedico esta tesis a mi esposo Andres, ya que es un hombre maravilloso que ha apoyado y guiado en cada decisión que tomo para desarrollarme como persona, por enseñarme el significado de las dos primeras líneas de este trabajo, por ir de la mano conmigo para cumplir los objetivos propuestos. Por último al amor más grande de mi vida mi hija hermosa Isabella, de quien procede la esperanza, llena de alegría y de paz quien me ha inspirado a desarrollar todo lo que hago en mi vida con amor, quien me ha enseñado a ver la vida desde una mejor perspectiva; e ella especialmente dedico esta tesis que es realizado con mucho amor y dedicación.

AGRADECIMENTOS

Deseo expresar mis agradecimientos a todos aquellos que de alguna forma auxiliaron la realización de mi tesis de maestría:

A Dios por haberme acompañado y guiado a lo largo de mi carrera profesional, por ser mi fortaleza en los momentos de debilidad, por brindarme una vida llena de aprendizajes, experiencias y sobre todo felicidad.

A mi familia por su apoyo incondicional en todo el proceso de mi investigación, por no dejarme desfallecer en ninguna circunstancia, por brindarme su amor, y su tiempo para escucharme y guiarme con sus consejos.

Expreso mi agradecimiento a mi orientador, Prof. Nilo Consoli por brindarme la oportunidad de realizarme profesionalmente, acreditando en mi conocimiento, por todo su apoyo incondicional y constante.

Agradezco Andres Lotero por brindarme y compartir su conocimiento conmigo, por co-orientarme en el desarrollo de mi investigación, guiandome y dando lo mejor de si para que pueda desarrollarme profesionalmente, por trabajar a mi lado en esta línea de investigación, la cual desarrollé con pasión y amor.

A los colegas y amigos del LEGG. En especial expreso mis agradecimientos a Auxence Daassigli, por su ayuda en el desarrollo de esta investigación y amistad. De igual forma, agradezco a Rosanne, Mateus, Maria Eduarda, Priscila, Suéllen, Carlos, Vinícius por su amistad.

RESUMO

MONCALEANO ACOSTA, C.J. Melhoramento de um solo granular por ativação alcalina de resíduos de vidro e cal de casca de ovo - 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre.

Um dos maiores desafios enfrentados pela sociedade, quando se trata de evitar a degradação ambiental e a contaminação das fontes de água e do solo, é a correta destinação dos resíduos. A possibilidade de utilizar resíduos como matéria-prima tem sido uma das principais ações, econômica e ecologicamente viáveis, adotadas para a reutilização do material reciclado e sua inserção na cadeia produtiva. Os resíduos de vidro são materiais sólidos normalmente disponíveis perto dos centros urbanos, classificados como inorgânicos, que podem vir de diferentes atividades. A cal utilizada nesta pesquisa é produzida a partir da calcinação de resíduos de casca de ovo (CO) do setor alimentício, como material substituto da cal convencional, como a cal calcítica ou a cal dolomítica, cujos processos de extração são altamente geradores de impactos sócio-ambientais. Por outro lado, os cimentos alcalinos surgiram recentemente como um material alternativo e substituto dos cimentos convencionais, como o cimento Portland, levando em conta as principais limitações que esta indústria enfrenta atualmente. 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 ligantes tradicionais. Neste contexto, o presente estudo avaliou a potencial utilização da combinação de resíduos de vidro moído (RVM) e uma cal alternativa obtida a partir da calcinação da casca do ovo para a produção e otimização de um cimento álcali-ativado com soluções de hidróxido de sódio (NaOH) e silicato de sódio (Na₂SiO₃) em termos da resistência à compressão. Posteriormente, foi avaliada a aplicabilidade deste ligante no melhoramento de um solo granular através da técnica de solo artificialmente cimentado, avaliando o efeito da densidade, conteúdo de ligante e umidade de compactação na resistência e rigidez inicial do solo granular. Os resultados da investigação definem a metodologia para a produção de cal alternativa (cal viva e cal hidratada) cujas especificações cumprem os padrões normativos para a sua utilização na estabilização do solo. A dosagem ótima entre precursores e ativadores foi determinada através da metodologia estatística de superfície de resposta do ligante alcalino. A inclusão deste ligante ótimo como agente químico para melhorar o solo granular, independentemente do tempo de cura (7 e 28 dias), evidenciou um efeito quadrático e linear de aumento da resistência e rigidez das misturas compactadas com o aumento da densidade de compactação e do conteúdo de ligante alcalino, respectivamente. Por outro lado, o melhor desempenho mecânico foi determinado com o aumento da umidade de compactação principalmente aos 7 dias de cura. No entanto, a variação da umidade de compactação do solo aos 28 dias não mostrou uma significância estatística na resposta mecânica.

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

ABSTRACT

MONCALEANO ACOSTA, C.J. Improvement of a granular soil by alkaline activation of glass residues and eggshell lime – 2021. Dissertation (Master. in Engineering) – Postgraduate Program in Civil Engineering, UFRGS, Porto Alegre.

One of the greatest challenges facing society, when it comes to avoiding environmental degradation and the contamination of water sources and soil, is the correct disposal of waste. The possibility of using waste as raw material has been one of the main actions, economically and ecologically viable, adopted for the re-use of recycled material and its insertion in the production chain. Glass waste is a solid waste normally available near urban centres, classified as inorganic, which can come from different activities. The lime used in this research is produced from the calcination of eggshell waste from the food sector, as a substitute material for conventional lime such as calcite or dolomitic lime, whose extraction processes are highly generating socio-environmental impacts. On the other hand, alkaline cements have recently emerged as an alternative and substitute material to conventional cements such as Portland cement, taking into account the major limitations currently faced by this industry. These alkali-activated cements are characterized by their low CO₂ emissions and energy consumption in their production process, in addition to the possibility of including waste and sub-products from various industries as precursors and activators for their manufacture with mechanical responses comparable to traditional materials. In this context, the present study evaluated the potential use of the combination of ground waste glass (GWG) and an alternative lime obtained from eggshell calcination for the production and optimization of an alkali-activated cement with sodium hydroxide (NaOH) and sodium silicate (Na₂SiO₃) solutions in terms of compressive strength. Subsequently, the applicability of this binder in the improvement of a granular soil by means of the artificially cemented soil technique was evaluated, assessing the effect of density, binder content and compaction moisture on the strength and initial stiffness of the granular soil. The results of the research define the methodology for the production of alternative lime (quicklime and hydrated lime) whose specifications meet the normative standards for its use in soil stabilization. The optimum dosage between precursors and activators is defined by means of the statistical methodology of surface response of the alkaline binder. For different curing times (7 and 28 days), the quadratic and linear increasing effect of the strength and stiffness of the treated granular soil with increasing compaction density and binder content, respectively, was evidenced. On the other hand, better mechanical performance was determined with increasing compaction moisture, mainly at 7 days of curing. However, the variation of soil compaction moisture at 28 days did not show a statistical significance in the mechanical response.

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

RESUMEN

MONCALEANO ACOSTA, C.J. Mejoramiento de un suelo granular por activación alcalina de residuos de vidrio y cal cáscara de huevo - 2021. Disertación (Maestría en Ingeniería) - Programa de Postgrado en Ingeniería Civil, UFRGS, Porto Alegre.

Uno de los mayores retos a los que se enfrenta la sociedad, a la hora de evitar la degradación ambiental y la contaminación de las fuentes de agua y del suelo, es la correcta disposición de los residuos. La posibilidad de utilizar residuos como materia prima ha sido una de las principales acciones, económica y ecológicamente viable, adoptadas para la reutilización del material reciclado y su inserción en la cadena productiva. Los residuos de vidrio son residuos sólidos normalmente disponibles cerca de los centros urbanos, clasificados como inorgánicos, que pueden provenir de diferentes actividades. La cal utilizada en esta investigación se produce a partir de la calcinación de residuos de cáscara de huevo del sector alimentario, como material sustituto de la cal convencional como la calcita o la cal dolomítica, cuyos procesos de extracción están generando altos impactos socioambientales. Por otro lado, los cementos alcalinos han surgido recientemente como material alternativo y sustituto de los cementos convencionales como el cemento Portland, teniendo en cuenta las grandes limitaciones que enfrenta actualmente esta industria. Estos cementos activados por álcalis se caracterizan por sus bajas emisiones de CO₂ y consumo energético en su proceso productivo, además de la posibilidad de incluir residuos y subproductos de diversas industrias como precursores y activadores para su fabricación con respuestas mecánicas a materiales tradicionales. En este contexto, el presente estudio evaluó el uso potencial de la combinación de vidrio de desecho triturado (GWG) y una cal alternativa obtenida de la calcinación de la cáscara de huevo para la producción y optimización de un cemento activado por álcalis con hidróxido de sodio (NaOH) y silicato de sodio (Soluciones de Na₂SiO₃) en términos de resistencia a la compresión. Posteriormente, se evaluó la aplicabilidad de este ligante en el mejoramiento del suelo granular mediante la técnica del suelo artificialmente cementado, evaluando el efecto de la densidad, la resistencia y la rigidez inicial del suelo granular. Los resultados de la investigación definen la metodología para la producción de la cal alternativa (cal viva y cal hidratada) cuyas especificaciones cumplen con los estándares normativos para su uso en la estabilización de suelos. La dosificación óptima entre precursores y activadores se define mediante la metodología estadística de superficie de respuesta del ligante alcalino. Para diferentes tiempos de curado (7 y 28 días), se evidenció el efecto creciente cuadrático y lineal de la resistencia y rigidez del suelo granular tratado con el aumento de la densidad de compactación y el contenido de aglutinante, respectivamente. Por otro lado, se determinó un mejor desempeño mecánico al aumentar la humedad de compactación, principalmente a los 7 días de curado. Sin embargo, la variación de la humedad de la compactación del suelo a los 28 días no mostró una significación estadística en la respuesta mecánica.

Palabras clave: Activación alcalina, cemento alcalino, residuos, cal cáscara de huevo, cal hidratada, estabilización de suelos, índice de porosidad / ligante.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1. Delineamiento del estudio.....	17
Figura 2-1. Proceso de Produccion de la cal.....	23
Figura 2-2. Influencia de la temperatura de calcinación en la calidad de la cal viva.....	25
Figura 2-3. Variación en la resistencia a la compresión simple en función del contenido de Cal.....	39
Figura 2-4. Variación en la resistencia a la compresión simple en función de la porosidad.....	39
Figura 2-5. Variación en la resistencia a la compresión simple en función de la relación entre la porosidad y el contenido de cal.....	40
Figura 2-6. Normalización de (a) resistencia a la compresión no confinada (q_u), y (b) resistencia a la tracción dividida (q_t) (para todo el rango de $\eta/X_{iv}^{0.32}$) con un índice de porosidad/aglutinante ajustado para todas las mezclas considerando períodos de curado de 7, 28 y 60 días.....	41
Figura 2-7. Espectro DRX (material típicamente amorfo.....	43
Figura 2-8. Estructura esquemática del vidrio de sílice.....	44
Figura 2-9. Propiedades de una arena cementada artificialmente con la adición de vidrio esmerilado en forma granular.....	48
Figura 2-10. Proporción de constituyentes básicos del huevo.....	49
Figura 2-11. Esquema de la estructura de la cáscara del huevo. M: membranas de la cáscara; ma: mamillas; p: capa en empalizada; c: cutícula.....	51
Figura 2-12. Diagrama ternario $CaO - SiO_2 - Al_2O_3$ con los rangos composicionales de distintos materiales.....	61
Figura 2-13. Cantidad de sílice soluble de la escoria (negro) y de las cenizas volantes (rosa) en función del pH de la disolución activadora.....	62
Figura 2-14. Diagrama de solubilidad del aluminio en función del pH.....	63
Figura 2-15. Influencia del módulo SiO_2/Na_2O en las resistencias mecánicas de escorias activadas alcalinamente.....	67
Figura 2-16. Resistencia mecánica a compresión de AAS.....	67
Figura 2-17. Especies de silicato presentes en las disoluciones de waterglass.....	69
Figura 2-18. Curvas calorimétricas de escoria activada con NaOH, Na_2CO_3 y waterglass....	71
Figura 2-19. Primera etapa de la activación alcalina de aluminosilicatos.....	72
Figura 2-20. Segunda etapa de la activación alcalina de aluminosilicatos.....	73

Figura 2-21. Modelo descriptivo de la formación de aluminosilicatos.....	74
Figura 2-22. Representación esquemática del gel C-S-H.....	75
Figura 2-23. Modelos estructurales para: a) T11 (14), b) T14 (11) y c) T14 (5).....	77
Figura 2-24. Modelo estructural de los geles C-A-S-H.....	77
Figura 2-25. Influencia del contenido en MgO en los hidratos presentes en las pastas de escoria activada alcalinamente con NaOH.....	79
Figura 2-26. Estructura tridimensional del gel N-A-S-H.....	80
Figura 2-27. Resistencias mecánicas a compresión de morteros FA/BFS.....	82
Figura 2-28. Modelo de estabilidad de los geles en función del pH y la concentración de calcio.....	83
Figura 2-29. Resistencia a la compresión no confinada (q_u) de mezclas de Residuo de vidrio molido y cal de carbureto, compactadas con agua (0 m) y solución de hidróxido de sodio de concentración 3 molal (3 m) a 7 y 28 días de curado.....	87
Figura 2-30. Variación de la resistencia a la compresión simple (q_u) con índice η/L_{iv} para las mezclas compactadas de residuos de vidrio y cal de carbureto para 7 y 28 días de curado...	87
Figura 2-31. BSEM-EDS de mezclas de residuos de vidrio y cal de carbureto con 11,0% en peso de CL, compactado a 15 kN/m^3 con agua a los 28 días de curado.....	88
Figura 2-32. BSEM-EDS de mezclas de residuos de vidrio y cal de carbureto con 11,0% en peso de CL, compactado a 15 kN/m^3 con solución de hidróxido de sodio a los 28 días de curado.....	89
Figura 3-1. Esquema de abordaje experimental de la investigación (Adaptado de: Gutiérrez and De la Vara, 2012).....	97
Figura 3-2. Curva granulométrica de la arena de Osorio.	107
Figura 3-3. Polvo de vidrio molido.	109
Figura 3-4. Curva granulométrica de vidrio molido.....	109
Figura 3-5. Difractograma de rayos-X de RVM.	111
Figura 3-6. Residuos de cascara de huevo posterior al proceso de lavado, secado y molienda.	112
Figura 3-7. Curva granulométrica de la cascara de huevo	113
Figura 3-8. Análisis termogravimétrico de de la cascara de huevo.....	115
Figura 4-1. Registro fotográfico del proceso de producción de cal a partir de CO: (a) CO crudas; (b) molienda de CO; (c) proceso de calcinación, (d) EQL pos-calcinación, (e) proceso de hidratación de EQL, (f) Secado de EHL; (f) trituración manual de EHL; (h) EHL final.....	118

Figura 4-2. Esquema del Proceso experimental para la producción de cal (EQL e EHL)	119
Figura 4-3. Granulometría a partir de difracción láser de EQL y EHL.	120
Figura 4-4. Difracción de rayos-X (DRX) de EQL y EHL.	124
Figura 4-5. Análisis termogravimétrico (TGA y DTG) de EQL.	125
Figura 4-6. Análisis termogravimétrico (TGA y DTG) de EHL.	126
Figura 4-7. Microscopía electrónica de barrido con EDS (SEM-EDS) de: (a) Cal viva – EQL; (b) Cal hidratada – EHL	127
Figura 4-8. Media de q_u (MPa) para tratamientos del diseño experimental en el experimento 2^k con punto central.	129
Figura 4-9 Significancia de los Efectos principales e interacciones para q_u (MPa) en diseño 2^k : (a) Pareto de efectos estandarizados; (b) Gráfica de Daniel.....	131
Figura 4-10. Diagrama de interacción EHL/PR - Ms para q_u (MPa) en diseño 2^k	133
Figura 4-11. Diagrama de efectos principales para q_u medios (MPa) en diseño 2^k	134
Figura 4-12. Media de q_u (MPa) para tratamientos de PCSO.....	135
Figura 4-13. . Diagrama de efectos: (a) principales; (b) interacciones de q_u (MPa) en PCSO	137
Figura 4-14. . Superficie de respuesta de q_u (MPa) – combinación: (Ms – EHL/PR).....	138
Figura 4-15. . Superficie de respuesta de q_u (MPa) – combinación: (Ms – %Na ₂ O)	139
Figura 4-16. . Superficie de respuesta de q_u (MPa) – combinación: (%Na ₂ O – EHL/PR)....	139
Figura 4-17. . Diagrama de residuos para q_u (MPa)	141
Figura 4-18. . Diagrama de residuos para q_u (MPa)	142
Figura 4-19. . Curvas de compactación – Proctor Normal (Suelo/cemento alcalino).....	144
Figura 4-20. Resistencia a la compresión simple (q_u) por tratamiento de: a) Especímenes curados a 7 días; b) Especímenes curados a 28 días.....	145
Figura 4-21. Diagrama de efectos principales para q_u . a) Especímenes curados a 7 días; b) Especímenes curados a 28 días.....	147
Figura 4-22. Diagrama de interacciones para q_u (MPa). a) Especímenes curados a 7 días; b) Especímenes curados a 28 días.....	148
Figura 4-23. Superficie de respuesta - q_u (MPa). a) Especímenes curados a 7 días; b) Especímenes curados a 28 días.....	151
Figura 4-24. Rigidez inicial (G_0) por tratamiento de: a) Especímenes curados a 7 días; b) Especímenes curados a 28 días.....	154

Figura 4-25. Diagrama de efectos principales para G_0 . a) Especímenes curados a 7 días; b) Especímenes curados a 28 días.....	157
Figura 4-26. Diagrama de interacciones para G_0 (GPa). a) Especímenes curados a 7 días; b) Especímenes curados a 28 días.....	158
Figura 4-27. Superficie de respuesta – G_0 (GPa). a) Especímenes curados a 7 días; b) Especímenes curados a 28 días.....	159
Figura 4-28. Correlación de q_u con el índice η/B_{iv} para las misturas suelo/ligante alcalino en función del tiempo de curado.	162
Figura 4-29. Correlación de q_u con el índice η/B_{iv} para las misturas suelo/ligante alcalino en función de la humedad de compactación (%w) para 7 y 28 días.....	163
Figura 4-30. Correlación de G_0 con el índice η/B_{iv} para las misturas suelo/ligante alcalino en función del tiempo de curado.	165
Figura 4-31. Correlación de G_0 con el índice η/B_{iv} para las misturas suelo/ligante alcalino en función de la humedad de compactación (%w) para 7 y 28 días.....	166
Figura 4-32. Relación de la resistencia a la compresión simple (q_u) en función del índice porosidad/teórico volumétrico de agente cementante (η/B_{iv}) del suelo/ligante álcali-activado con diferentes soluciones activadoras a 7 y 28 días de curado.....	169
Figura 4-33. Relación de la resistencia a la compresión simple (G_0) en función del índice porosidad/teórico volumétrico de agente cementante (η/B_{iv}) del suelo/ligante álcali-activado con diferentes soluciones activadoras curadas a.....	171
Figura 4-34. Comparacion de Activadores en q_u en el Sistema Suelo/Ligante en tratamientos con 30% de material precursor	172
Figura 4-35. Comparacion de Activadores en G_0 en el Sistema Suelo/Ligante en tratamientos con 30% de material precursor.	172

LISTA DE TABLAS

Tabla 2-1. Propiedades físicas de minérios carbonatados.....	20
Tabla 2-2. Requisitos químicos de la cal	29
Tabla 2-3. Cálculo del porcentaje de óxido de calcio o de magnesio – cal.....	29
Tabla 2-4. Cálculo de porcentaje de óxidos no hidratados - cal.....	30
Tabla 2-5. Exigencias Físicas de la cal.....	30
Tabla 2-6. Exigencias Química de la cal	31
Tabla 2-7. Exigencias Físicas da cal (Granulometria).....	32
Tabla 2-8. Exigencias Químicas de la cal.....	32
Tabla 2-9. Fabricacion de cal. Produccion (cifras en toneladas).....	35
Tabla 2-10. Fabricacion de cal.Factores de emisión.....	36
Tabla 2-11. Detalles del moldeo experimental.....	40
Tabla 2-12. Composición química de algunos tipos de vidrio determinada por FRX	44
Tabla 2-13. Composición química de la cáscara de huevo.....	51
Tabla 2-14. Composición química de la cáscara de huevo incinerada a 500°C.....	52
Tabla 3-1. Programa Experimental.....	94
Tabla 3-2. Variables y factores para el estudio del cemento álcali-activado.....	98
Tabla 3-3. Variables y factores de estudio del sistema Suelo/cemento álcali-activado	99
Tabla 3-4. Propiedades físicas de la arena de Osorio (AO)	107
Tabla 3-5. Caracterización físico-química del vidrio moído suministrada por el fornecedor (Fuente: MINASOLO, 2020)	108
Tabla 3-6. Propiedades físicas de RVM.....	110
Tabla 3-7. Composición química elemental de los RVM (% en peso)	110
Tabla 3-8. Composición química elemental de la cascara de huevo cruda (CO) (% en peso)	114
Tabla 3-9. Propiedades físico-químicas del hidróxido de sodio (Fuente: Alpha Química) .	116
Tabla 3-10. Propiedades físico-químicas del silicato de sodio - C325 (Fuente: Alpha Química)	116
Tabla 4-1. Resultados y límites de finura de la EQL y EHL para la estabilización de suelos (ASTM,2018)	121
Tabla 4-2. Resultados de FRX de EQL y EHL	122
Tabla 4-3. Óxido e hidróxido de calcio libre o disponible (CaO _a) de EQL e EHL.....	123

Tabla 4-4. Composición química de EQL e EHL y requerimientos según norma ASTM C977/2018	127
Tabla 4-5. Tabla ANOVA para q_u (Modelo factorial).....	130
Tabla 4-6. Tabla ANOVA para q_u (PCSO)	136
Tabla 4-7. Niveles actuales y codificados de tratamientos para el estudio de q_u y G_0	143
Tabla 4-8. Tabla ANOVA para q_u a 7 y 28 días de curado – suelo/ligante alcalino	146
Tabla 4-9. Tabla ANOVA para G_0 a 7 y 28 días de curado – suelo/ligante alcalino	156
Tabla 4-10. Tratamientos con diferentes soluciones activadoras en el sistema suelo/ligante alcali-activado, para 7 y 28 días de curado.....	168
Tabla 4-11. Parametros de ecuación 4-13.....	169
Tabla 4-12. Parametros de ecuación 4-14.....	170

LISTA DE ABREVIACIONES

Letras Latinas

AAS	Alkali – Activate Slag
ABNT	Asociación Brasileña de Normas Técnicas
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ACI	<i>American Concrete Institute</i>
Ac	Solución de hidróxido de sodio
A/C	Relación agua/cemento
ANOVA	Análisis de Varianza
BFS	Blast furnaceslag
C	Porcentaje de Cemento
CAA	Cemento álcali-activado
C-S-H	Silicato de Calcio Hidratado
C-A-S-H	Silico aluminato de calcio Hidratado
DP	Depolimerización
DRX	Difracción de Rayos-X
HD	High Density
RCS	Resistencia a compresión simple
DTG	Derivada de Termogravimetría
EDS	Espectroscopia de Rayos-X por Dispersión en Energía
EQL	Cal viva de cascara de huevo
EHL	Cal hidratada de cascara de huevo
FA	Fly Ash
FRX	Fluorescencia de Rayos-X
FHWA	The Federal Highway Administration
FTIR	Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier
I.A.R	Índice de Actividad de Resistencia
IP	Índice de Plasticidad
LD	Low Density
LL	Límite de Liquidez
LMC	Longitudes medidas de cadena

LP	Limite de Plasticidad
MEV	Microscopia Electronica de Varredura
MME	Ministério de Minas e Energia
MET	Microscopia Electronica de Transmisión
NBR	Norma Brasileira
OPC	Cemento Portland
PMA	Perdida de Masa Acumulada
PCA	Portland Cement Association
PCSO	Proyecto de experimentos compuesto de segundo orden
RCD	Resíduos de Construccion y Demolicion
RCS	Resistencia a Compresion Simple
RVM	Resíduos de Vidrio Molido
TGA	Analisis Termogravimétrico
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}	Porcentaje Volumétrico de Cimento
E_0	Modulo de elasticidad dinamico
γ_d	Peso específico aparente seco (kN/m^3)
η	Porosidad (%)
$\% \omega$	Porcentaje de humedad (%)
B_{iv}	Porcentaje volumétrico de agente cementante
G_0	Módulo de Rigidez inicial (MPa)
t	Tiempo (días)
q_u	Resistencia a compresion simple (MPa)
V_s	Velocidad de onda cisallante (m/s)
V_p	Velocidad da onda de compresion (m/s)
B_0	Módulo volumétrico inicial
ton	Tonelada
Mt	Millon de Tonelada

TABLA DECONTENIDO

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. SUPOSICIÓN	15
1.4. innovación.....	15
1.5. DISEÑO Y ORGANIZACIÓN DE LA DISERTACIÓN	15
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	18
2.1. ASPECTOS GENERALES DE LA INDUSTRIA DE LA CAL	18
2.1.1. Cal	18
2.1.2. Minerología	19
2.1.3 Proceso de produccion de la cal	21
2.1.5 Cal hidratada	25
2.1.5.1. Aspectos fisicoquímicos de hidratación.....	27
2.1.5.2. Cal hidratada segum las normatividades Brasileras.....	28
2.1.6 Consecuencias de producción de cal en el medio ambiente.....	33
2.1.6.1. Cambios en las propiedades mecánicas, físicas y químicas de los suelos estabilizados con cal.....	37
2.2 VISIÓN GENERAL SOBRE LA REUTILIZACIÓN DE RESIDUOS DE VIDRIO Y DE CASCARA DE HUEVO.....	42
2.2.1. Carasteristicas y propiedades químicas del vidrio.....	42
2.2.2. Vidrio en el medio ambiente	45
2.2.2.1. Aplicación de residuos de vidrio en la estabilización de suelos	46
2.2.2.2. Residuos de cascara de huevos como material en la constriccion civil	49
2.2.3. Generacion de residuos de cascara de huevo	52
2.2.4. Utilizacion de residuos cascara de huevo en diferentes sectores industriales	54
2.2.5. Residuos de cascara de huevo como material en la construcción	55
2.3. VISIÓN GENERAL SOBRE LA TÉCNICA DE ACTIVACIÓN ALCALINA	56
2.3.1 Cementos alcalinos.....	56
2.3.2 Desenvolvimiento y aspectos históricos de los cementos alcalinos	57
2.3.3 Materiales pobres en calcio:	59
2.3.4 Activadores alcalinos	62
2.3.5 Hidroxidos.....	64

2.3.6 Sales de ácido débil.....	65
2.3.7 Sales de ácido fuerte.....	66
2.3.8 Sales silíceas.....	66
2.3.9 Concentración del activador.....	71
2.3.9 Mecanismos de reacción	71
2.3.10 Productos de reacción de la activación alcalina	76
2.3.11 Sistemas basados en aluminosilicatos (cenizas volantes)	80
2.3.12 Sistemas basados en mezclas de escorias vítreas de alto horno y cenizas volantes	82
2.3.13 Estabilización química de suelos mediante la técnica de activación alcalina	85
3. PROGRAMA EXPERIMENTAL	93
3.1. CONSIDERACIONES INICIALES.....	93
3.2. MÉTODOS	93
3.2.1. Metodología experimental.....	93
3.2.2. Abordaje experimental	95
3.2.3. Variables y niveles de estudio de los factores controlables	97
3.2.3.1. Cemento álcali-activado (CAA).....	98
3.2.3.2. Sistema Suelo/Cemento álcali-activado	98
3.2.4 Técnicas de caracterización física	99
3.2.4.1. Análisis granulométrico	99
3.2.4.2. Granulometría de difracción láser	100
3.2.4.3. Área de superficie específica (BET)	100
3.2.4.4. Gravedad específica de los sólidos (Gs).....	101
3.2.5 Técnicas de caracterización física	101
3.2.5.1. Fluorescencia de rayos X (FRX).....	101
3.2.6 Técnicas de caracterización mineralógica y micro-estructural.....	102
3.2.6.1. Difracción de rayos-X (DRX)	102
3.2.6.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Análisis de Energía Dispersiva (EDS) ...	102
3.2.6.3. Análisis termogravimétrico (TGA) e derivada termogravimétrica (DTG)	103
3.2.7 Técnicas para la determinación de las propiedades mecánicas.....	104
3.2.7.1. Resistencia mecánica.....	104
3.2.7.2. Ensayo de pulso ultrasónico.....	105
3.3.1. Suelo granular	106
3.3.1. Vidrio molido (RVM)	108
3.3.3. Cascara de huevo de gallina	111
3.3.4. Activadores alcalinos y agua.....	115

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES	117
4.1. INTRODUCCIÓN	117
4.2. PRODUCCIÓN DE CAL A PARTIR DE RESIDUOS DE CASCARA DE HUEVO	117
4.2.1. Proceso de producción de cal	117
4.2.3. Resultados de caracterización física, química y mineralógica de cal viva e hidratada	120
4.2.3.1. Caracterización física	120
4.2.3.2. Composición química	121
4.2.3.3. Caracterización mineralógica.....	123
4.2.3.4. Caracterización mineralógica.....	126
4.3. ESTUDIO DE LIGANTES ALCALI-ACTIVADOS A PARTIR DE RESIDUOS DE VIDRIO MOLIDO Y CAL DE CASCARA DE HUEVO	128
4.3.1 Resultados de resistencia a la compresión de pastas alcali-activadas.....	128
4.3.1.1 proyecto factorial 2^k con puntos al centro	128
4.3.1.2 proyecto compuesto de segundo orden (pcso).....	134
4.4. ESTUDIO DEL SISTEMA SUELO GRANULAR/CEMENTO ÁLCALI-ACTIVADO	142
4.4.1 RESULTADOS DE RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN SIMPLE (Q_u) – sistema suelo/ligante alcali-activado.....	145
4.4.1.1 Resultados de resistencia (q_u) por tratamientos - suelo/ligante álcali-activado.....	145
4.4.1.2 Análisis de la varianza (ANOVA) para q_u - suelo/ligante álcali-activado.....	146
4.4.2 RESULTADOS DE RIGIDEZ INICIAL CORTANTE (g_0) – sistema suelo/ligante alcali-activado 1544.4.2.1 Resultados de rigidez inicial (G_0) por tratamientos - suelo/ligante álcali-activado	154
4.4.2.2 Análisis de la varianza (ANOVA) para G_0 - suelo/ligante álcali-activado.....	155
4.4.3 correlaciones con el índice porosidad/teórico volumétrico de agente cementante (η/b_{iv})	160
4.4.4 COMPARACIÓN del efecto de diferentes soluciones activadoras EN EL sistema suelo/ligante alcali-activado.....	167
5. CONCLUSIONES	173
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	179

1. INTRODUCCIÓN

1.1. PROBLEMA Y RELEVANCIA DE LA INVESTIGACIÓN

La protección del medio ambiente lleva implícitas palabras como recuperación y reciclaje. Los países son grandes productores de residuos que no se pueden destruir de forma sencilla y rápida. Los altos costos de la eliminación de desechos obligan a los gobiernos a tomar medidas para minimizar estos residuos y reducir su dependencia de las materias primas. Las medidas tomadas por muchos países para el proceso de reciclaje han demostrado ser ineficaces. Estamos convencidos de que es necesario ampliar el campo de aplicación de componentes para el reciclaje de residuos domésticos, industriales, urbanos, entre otros. A nivel global, buscamos crear conciencia y estándares que permitan a los gobiernos involucrar a todos los poderes económicos activos en el campo de la producción de materiales con potencial de reutilización. Así, contribuirán al uso eficiente de la energía y la valoración de los residuos (dándole aplicación), minimizando consecuentemente los impactos ambientales que influyen en el cambio climático (generación de gases de efecto invernadero, eutrofización, acidificación, entre otros).

La industria de la construcción es un gran consumidor de recursos, en la cual el procesamiento de materias primas para la construcción y la necesidad de transportar dichos materiales, a largas distancias, requieren una cantidad de recursos que provocan importantes impactos ambientales. Los recursos de operación, mantenimiento, desmovilización y demolición se consumen durante todo el ciclo de vida de la construcción y, por estas características, el sector antes mencionado también es responsable del consumo de energía, agua y generación de residuos y contaminantes (ITEC, 2019).

La búsqueda de la construcción sostenible implica un amplio abanico de actuaciones, entre las que destacan el reciclaje y la aplicación de materiales y tecnologías innovadores. Se espera incrementar la competitividad con estas iniciativas, así como maximizar la calidad de productos y servicios, reducir costos y optimizar el uso de recursos, minimizando especialmente los residuos y los impactos ambientales de la construcción civil y estabilización de suelos.

La estabilización de suelos mediante la adición de agentes específicos convencionales, como la cal y el cemento Portland, son de uso común en el tratamiento de suelos a través de medios

químicos, siendo una técnica llamativa que permite mejorar las propiedades de un suelo con una amplia gama de aplicaciones, como por ejemplo, en la construcción de capas de base y subrasante de pavimento, entre otros; mediante el mejoramiento, de forma general, de las propiedades de resistencia mecánica, capacidad de soporte, permeabilidad, compresibilidad, y de durabilidad del suelo (MESTC, 2004). Como fue dicho anteriormente, la estabilización de suelos usualmente se puede desarrollar a partir de estos materiales convencionales, pero cuando se trata de sustentabilidad, hay un gran vacío que llenar. Lo que antes era una responsabilidad ambiental, ahora puede verse reflejado en los aspectos económicos y sociales, que pueden tener fines nobles y valor comercial dentro de esta área resultante de la construcción.

Los cementos alcalinos han surgido como una alternativa sostenible para ser usados como sustitutos a materiales cementantes tradicionales ya que tienen un elevado potencial para ser usados en numerosos campos, pero predomina el uso como sustitutos de cemento Portland campo hacia el que se ha dirigido la mayor parte de la investigación. Tienen la ventaja de tener bajas emisiones de CO₂ en su producción, una gran resistencia química y térmica, y buenas propiedades mecánicas en términos de resistencia y durabilidad, tanto a temperatura ambiente como a temperaturas extremas (FERNANDEZ Y PALOMO, 2009). Adicionalmente, es posible incluir diferentes residuos y sub-productos, desde diversas industrias, como principales materias primas para su proceso de sintetización química, que pueden ser utilizados como materiales precursores.

Dentro de los residuos generados en grandes cantidades y con potencial de activación alcalina, se encuentra el vidrio. En Brasil y en muchos otros países, gran parte de este noble material simplemente se descarta. El vidrio está compuesto principalmente de sílice su estructura en su mayoría es amorfo. Cuando el polvo de vidrio se insiere y se disuelve en un medio con Ca(OH)₂, las reacciones involucradas en esta mezcla dan como resultado un material aglomerante, que genera ganancias en resistencia, y durabilidad. Dada su composición química y estructura amorfa, el vidrio en polvo es un material que presenta alta actividad puzolánica atestiguada por varios autores (PATTENGIL; SHUTT, 1973, CARPENTER; CRAMER, 1999; METWALLY, 2007; SALES, 2014). Por tanto, cuando se combina con un activador alcalino y algunas fuentes de calcio, implica la precipitación de compuestos aglutinantes a base de calcio y sílice, como C-S-H Silicato de Calcio Hidratado y C-A-S-H Silico Aluminato de Calcio Hidratado, debido

a estas características, se puede utilizar en mejoramiento de suelos, en un sistema binario, junto con otro precursor como argumenta (LOTERO et al. 2020). El vidrio de desecho demostró ser un precursor eficaz, con la presencia de un activador alcalino en la preparación de geopolímeros.

Otro material potencial es la cáscara de huevo, que consiste en un residuo que se pueden obtener fácilmente mediante el proceso de reciclaje, pero que generalmente se destina a su disposición final en vertederos. Para su aplicación, las cáscaras deben someterse a procesos de lavado, secado, trituración y calcinación. Según estudios establecidos por (CONSOLI et al. 2020), la técnica de espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX) permitió identificar que la composición elemental de la cal compuesta por cáscara de huevo, son: 96.99% de óxido de calcio, 2.16 % de óxido de magnesio y una porción residual (menos del 1%) de cada óxido metálico, como Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , P_2O_5 , TiO_2 y SO_3 . En este sentido, se puede producir una cal alternativa a partir de los residuos de cascara de huevo; al ser calcinado este residuo se encontró que la cal producida cumple con las recomendaciones de ASTM C977 (2018), que requieren un contenido mínimo de 90% de carbonato de calcio para la estabilización del suelo, y se puede comparar con la cal comercial de alta calidad.

Este trabajo tiene como objetivo evaluar los efectos de dos residuos (polvo de vidrio y cal de cáscara de huevo) por activación alcalina en suelo granular, (arena de Osório). Planteando la producción de cal viva y cal hidratada, a partir de residuos de cascara de huevo, determinando análisis físicos, químicos y mineralógicos. Posteriormente, se propone estudiar el comportamiento mecánico de la mezcla entre el suelo granular estabilizado y la microestructura del ligante entre los materiales propuestos, que cumplen la función de precursor con una solución alcalina compuesta por silicato de sodio e hidróxido de sodio. Se estima cuantificar la influencia de variables fundamentales sobre el comportamiento de las mezclas, así como evaluar propiedades mecánicas de resistencia y rigidez, además de cuantificar la relación porosidad / contenido volumétrico de ligante (η/Biv).

1.2. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

Los objetivos de este trabajo se dividen en un objetivo general, que puede entenderse como un panorama global de la investigación, y objetivos específicos, que se basan en el objetivo global y ayudan en el desarrollo de esta investigación.

1.2.1. Objetivo General

Evaluar el comportamiento mecánico, en términos de resistencia a la compresión simple y rigidez inicial, en la estabilización de un suelo arenoso con residuos de cascara de huevo y vidrio molido mediante la técnica de activación alcalina.

1.2.2. Objetivos Específicos

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

- a) Producir una cal alternativa (viva e hidratada) a partir de residuos de cascara de huevo, evaluar sus propiedades físicas, químicas y mineralógicas, y analizar su potencial uso como un agente químico para la estabilización de suelos.
- b) Producir un cemento alternativo, a partir de residuos de vidrio plano molido y cal hidratada de cascara de huevo mediante la técnica de activación alcalina y, determinar las condiciones de dosificación entre el precursor sólido y la disolución activadora que maximice sus propiedades mecánicas (resistencia a la compresión simple) con base en un análisis de superficie de respuesta.
- 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 humedad de compactación, en la resistencia a la compresión y rigidez inicial del suelo granular tratado.

- 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 y rigidez inicial, del suelo granular tratado mediante mediante la técnica de activación alcalina.

1.3. SUPOSICIÓN

Esta investigación asume que la activación alcalina de la mezcla entre el suelo granular (arena de Osório) - polvo de vidrio finamente molido - cal de cáscara de huevo hidratada y la mezcla de una solución activadora compuesta por hidróxido de sodio y silicato de sodio, proporcionan el aprovechamiento de residuos industriales y del sector alimenticio en la estabilización de un suelo, generando un adecuado desempeño en términos de resistencia, y rigidez, disminuyendo la contaminación ambiental, ya que se generan menores emisiones de carbono comparado con las emisiones emitidas por la producción del cemento portland convencional.

1.4. INNOVACIÓN

Existen dos temas de carácter original en la presente investigación. El primero es la producción de una cal alternativa a partir del reciclaje de residuos de cascaras de huevo, provenientes del sector alimentario, determinando su caracterización física, química y microestructural; el segundo es la utilización del residuo de vidrio molido y la cal alternativa de cascara de huevo como precursores en un sistema binario álcali-activado con una mezcla de modulo de solución entre hidróxido de sodio y silicato de sodio, formando un ligante alternativo sostenible con el fin de evaluar las propiedades mecánicas de la resistencia a la compresión, la rigidez y su microestructura para comprender el desarrollo del gel de cementicio y luego inserir el aglutinante en proporciones óptimas para estabilizar el suelo granular.

1.5. DISEÑO Y ORGANIZACIÓN DE LA DISERTACIÓN

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

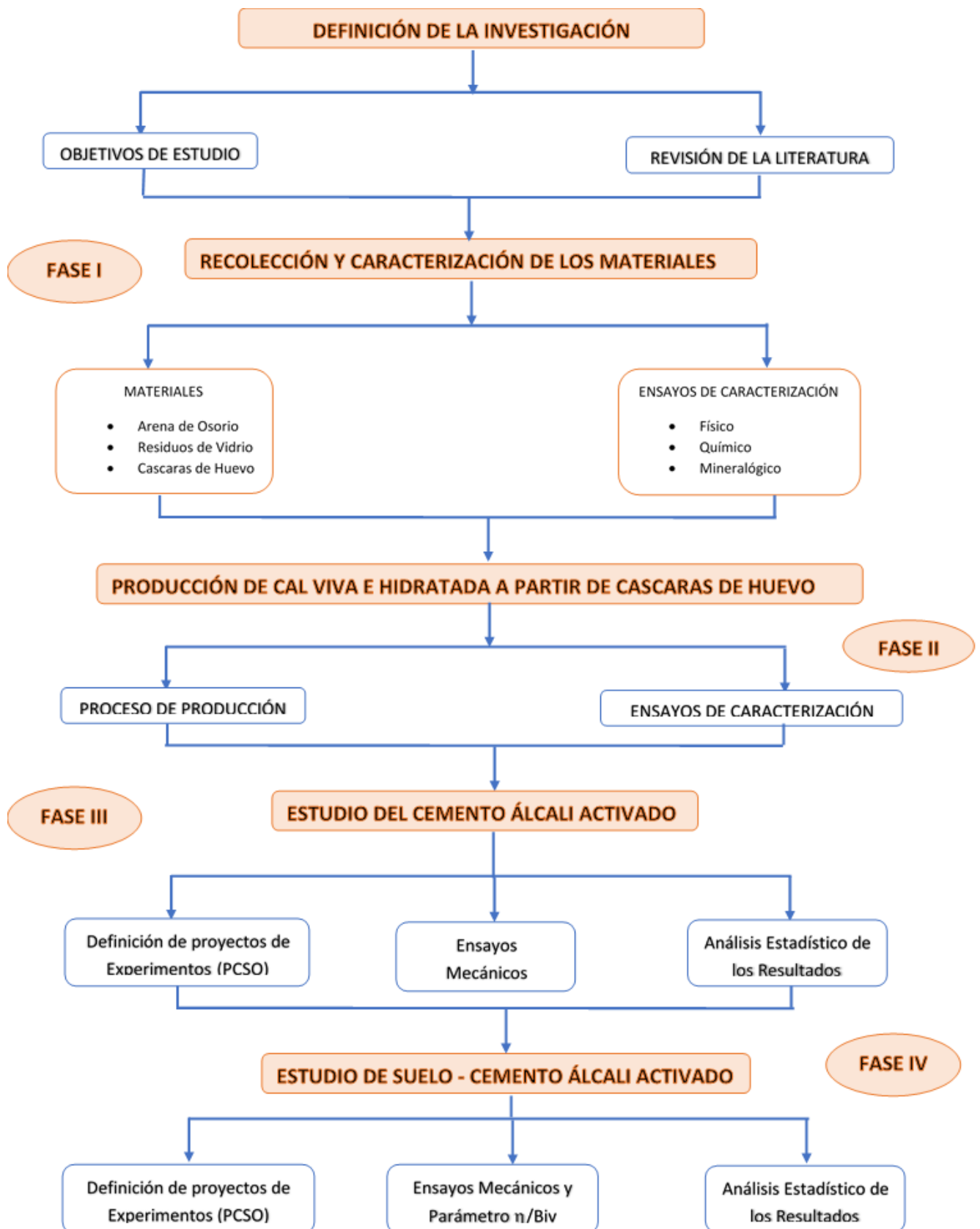


Figura 1-1. Delineamiento del estudio. (Elaborado por el autor).

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 de la optimización del ligante álcali-activado y los resultados de resistencia a la compresión simple (q_u), rigidez inicial cortante (G_0) y las correlaciones con el índice porosidad/teórico volumétrico de agente cementante (η/B_{iv}) del sistema suelo/ligante álcali-activado.

En el **Capítulo 5** plantea las conclusiones finales de la investigación.

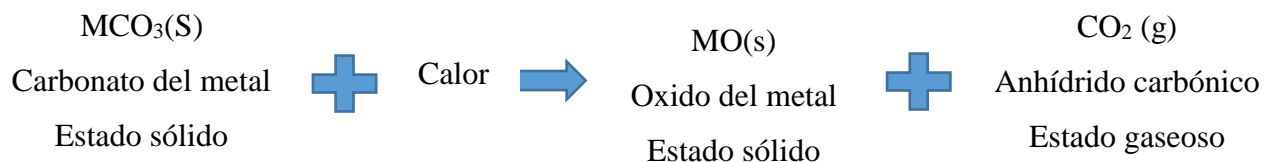
El **Capítulo 6** se consolida las referencias bibliográficas que sustentan las diversas fases para el desarrollo y los resultados parciales de la investigación.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1. ASPECTOS GENERALES DE LA INDUSTRIA DE LA CAL

2.1.1. Cal

La cal, es usada en numerosos usos en construcción y estabilizaciones de suelos, es una sustancia solida alcalina de color blanco y de estructura cristalina, resultado de la descomposición mediante calcinación de carbonato contenido en las rocas calizas (COLOMA, 2008).



En estado natural, se explota el carbonato cálcico (CO_3Ca) que se descompone en dióxido de carbono (CO_2) y oxido de calcio (CaO) o cal viva para su posterior uso.

La principal fuente para la producción de las cales es la piedra caliza, compuesta de calcita (CaCO_3) o dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), y también en un porcentaje de impurezas en cantidades variables, siendo las principales: sílice, arcilla, fosfato, yeso, óxido de hierro y aluminio, sulfuros, siderita, sulfato de hierro y materia orgánica, etc. El carbonato de calcio (CaCO_3) generalmente se encuentra en grandes cantidades en las rocas, pero puede sustituirse en cierta proporción por carbonato de magnesio (MgCO_3), que no constituye una impureza (COUTINHO, 2006). Cuanto menor sea el contenido de impurezas presentes en las rocas carbonatadas, mejor será la calidad de la cal producida, ya que la calidad de la cal hidratada comienza con la elección de la materia prima con la pureza adecuada (CINCOTTO et al., 1995).

2.1.2. Minerología

Existen diferentes minerales de carbonato de calcio que pueden ocurrir naturalmente en la piedra caliza, siendo la calcita, dolomita, silderita, ankenita, magnesita y la aragonita. La diferencia entre estos minerales es básicamente estructural, haciendo énfasis en los minerales más comunes, por ejemplo, la calcita tiene un sistema cristalino trigonal, la aragonita tiene un sistema cristalino ortorrómbico y vaterita tiene un sistema cristalino hexagonal. Esta tercera forma mineral de carbonato de calcio es muy inestable y rara vez se encuentra en las rocas. La aragonita no es estable en temperatura y presión superficial, por lo que eventualmente se recristalizará en calcita con el tiempo (TUCKER Y WRIGHT, 1990). Entre los iones que puede reemplazar el calcio directamente en la estructura cristalina del mineral, el principal es el magnesio y su reemplazo en lugar del calcio forma dos fases diferentes de calcitas: calcita baja en magnesio (menos del 4% de magnesio) y calcita alta en calcio magnesio (entre 11 y 19% de magnesio).

Diferencias en las características físicas de los minerales carbonatados conducen a una mayor complejidad en la identificación y distinción de este grupo mineral. Debido a esto, la difracción de rayos X, el análisis químico, SEM se utilizan como herramientas de identificación adicionales, entre muchos otros métodos (SAMPAIO y ALMEIDA, 2005).

La Tabla 2-1 muestra las propiedades físicas de los minerales carbonatados más conocidos y usados por las diversas industrias.

Tabla 2-1. Propiedades físicas de minérios carbonatados.

Mineral	Composicion	% de óxidos	Propiedades físicas
Calcita	(CaCO ₃)	56% CaO	Componente más común en piedra caliza y mármol, así como otras rocas sedimentarias y metamórficas. Ocurre en sistemas cristalinos y hexagonales con buena escisión romboédrica. Dureza: 3 (escala de Mohs). Densidad: 2,72 g / cm ³ . Se presenta comúnmente en blanco o incoloro (hialino) y coloreado, cuando contiene impurezas.
Dolomita	(CaCO ₃ . MgCO ₃)	30,4% CaO 21,95% MgO	Su origen puede haber sido secundario, a través de la sustitución del calcio por magnesio. Sistema cristalino hexagonal, comúnmente en cristales romboédricos con caras curvas. Dureza: 3,5 a 4,0. Densidad: 2,87 g / cm ³ . Ocurre comúnmente en blanco y rosa.
Aragonita	(CaCO ₃)	56% CaO	Es menos estable que la calcita y mucho menos común. Se forma a bajas temperaturas y ocurre en afloramientos o depósitos cercanos a la superficie, especialmente en piedra caliza, en rocas sedimentarias y metamórficas. Sistema cristalino ortorrómbico. Dureza: 3,5 a 4,0. Densidad: 2,93 a 2,95 g / cm ³ . Ocurre comúnmente en forma hialina.
Siderita	(FeCO ₃)	-	Cristales romboédricos de color marrón o negro. Son más comunes. Dureza: 3,5 a 4,0. Densidad: 3,7 a 3,9 g / cm ³ .
Ankerita	(Ca ₂ MgFe(CO ₃) ₄)	-	Ocurre en el sistema hexagonal, comúnmente con cristales romboédricos. Dureza: 3,5 a 4,5. Densidad: 2,96 a 3,1 g / cm ³ . Colores más habituales: blanco, rosa o gris.
Magnesita	(MgCO ₃)	-	Sistema hexagonal. Por lo general, se presenta en forma de masa granular o terrosa. Los colores más comunes van del blanco al amarillo; pueden aparecer en otros colores cuando se producen impurezas.

Fuente: Adaptado de: SAMPAIO e ALMEIDA (2005).

Las principales rocas calizas para hacer cal en Brasil son la calcita y la dolomita. Aunque la calcita y la dolomita también se pueden usar en diversas aplicaciones, como en la fabricación de agregados para la producción de hormigón, estabilización de suelos, entre otros trabajos de ingeniería, en ciertos casos sus características químicas son esenciales, como el uso industrial en las acerías y el tratamiento del agua. La calcita se compone básicamente de carbonato de calcio y dolomita de carbonato de calcio y magnesio.

2.1.3 Proceso de producción de la cal

La cal se genera quemando tobas calcáreas o rocas calizas con altas proporciones de carbonato de Ca (CaCO_3). En primera instancia se obtiene óxido de calcio (CaO), llamado “cal viva”, con lo cual la roca disminuye su peso en un 45 por ciento, pero consumiendo gran energía y combustible. En el pasado, los hornos para producir cal, alcanzaban una temperatura de unos 800°C (FRIEDMAN 1971; KINGERY et al. 1988:219).

Actualmente la cal industrial se quema a temperaturas de entre 900 y 1000°C (CALIDRA, 2011). Al mezclar cal viva con agua se le denomina “apagar la cal”, proceso que genera una reacción formando hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), llegando al punto de ebullición a 90°C , por lo que se debe tener el cuidado correspondiente a dónde se maneja y con qué materiales para evitar derrames y quemaduras. El resultado es una pasta maleable a la cual se le introducen agregados alumino-silicatos como arenas o gravas de rocas ígneas (vidrios volcánicos, basaltos) o rocas sedimentarias como, cuarzo, calcita, dolomita, óxidos de hierro, arcillas de distintos grosores con diversos minerales para crear un cementante, que es propiamente un mortero (ALONSO, 2013).

Al darse el fraguado, se reincorpora dióxido de carbono ambiental generando nuevamente CaCO_3 , por lo que el material vuelve a su estado de roca. La dureza, impermeabilidad y capacidad de carga del cementante aumenta con el paso del tiempo (BARBA Y VILLASEÑOR 2013; SCHREINER 2001).

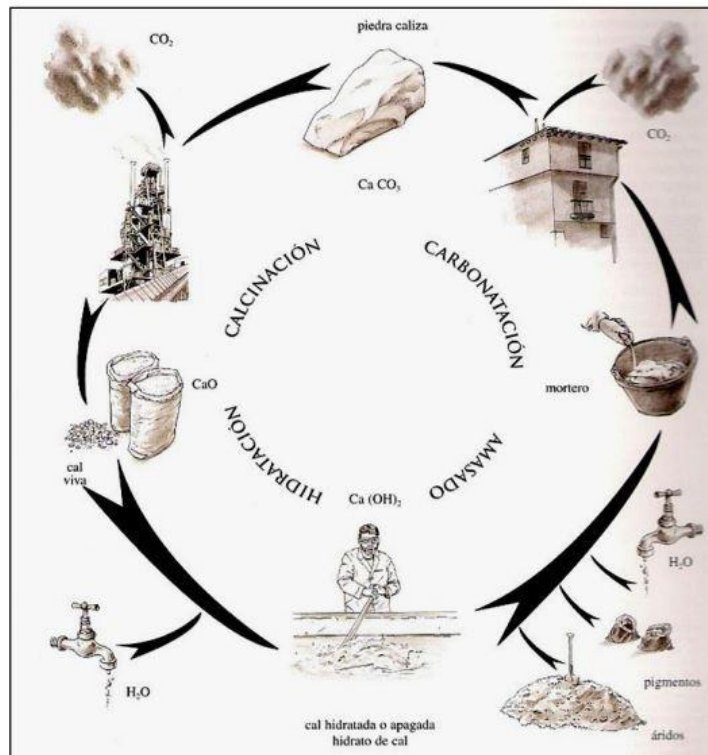


Figura 2-1. Proceso de Producción de la cal. (Dirección General de desarrollo minero, 2013).

El proceso de producción se muestra con más detalle a continuación:

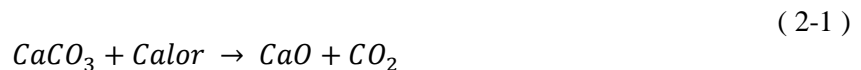
Extracción

La piedra caliza se extrae mediante voladuras controladas y posteriormente se tritura y clasifica por tamaños. Mientras que los tamaños de entre 20 y 80 milímetros son destinados a la fabricación de la cal, los tamaños más pequeños se destinan a la obtención de áridos calizos.

Calcinación

Dependiendo de la composición mineralógica de la roca, la producción de cal puede verse afectada principalmente en el proceso de calcinación, ya que cada tipo de roca necesita una temperatura diferente para su combustión.

Una vez clasificada la piedra, pasamos al proceso de cocción de esta. Las cales aéreas cálcicas (cal viva) se obtienen por calcinación de calizas, con contenido en carbonato de calcio (CaCO_3) superior al 95% y a una temperatura de entre 900-1.100°C según la siguiente reacción:

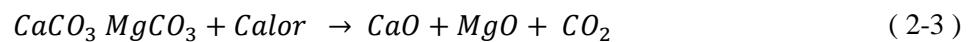


Dicho por (MARINHO Y BOSCHI 2000) las temperaturas de descomposición, durante la calcinación, ocurren en diferentes rangos de temperatura para calcita y dolomita. La calcinación de la piedra caliza para producir cal sigue las siguientes reacciones (GUIMARÍES, 2002; SAMPAIO y ALMEIDA, 2005).

Calcinação da calcita ($CaCO_3$) na temperatura de 898 °C.



Calcinação da dolomita ($CaCO_3.MgCO_3$) na temperatura entre 500 e 700 °C.



Una calcinación varía mucho con la composición de las calizas, comienza desde adentro y simultáneamente libera dióxido de carbono (SAMPALIO y ALMEIDA, 2005). Según Sampaio y Almeida (2005), la calcinación depende básicamente de los siguientes factores:

- Impurezas naturales presentes en la roca;
- Diferencias en cristalinidad y enlaces entre granos;
- Variaciones en la densidad e imperfecciones en la red cristalina;
- Formas de difundir gas a la superficie calcinada de la roca.

A menudo se observan deficiencias en el proceso de calcinación, debido a dificultades en el proceso de cocción o incluso el tipo de roca o el uso de hornos rudimentarios utilizados por muchos fabricantes de cal, lo que resulta en cal de menor calidad, es decir, en un producto con granos inertes (GUIMARÍES, 2002).

El proceso de calcinación determina las propiedades de la cal de manera decisiva. En los casos en que no hay un control estricto de la temperatura, puede dar lugar a cristales de cal insolubles (sinterizados) debido a una temperatura excesiva, que no permiten el acceso al agua, o cristales

con un interior carbonatado debido a la falta de calor, en consecuencia una cal de baja reactividad, como se muestra en la Figura 2-2 (POTGIETER et al., 2002; PAIVA et al., 2007).

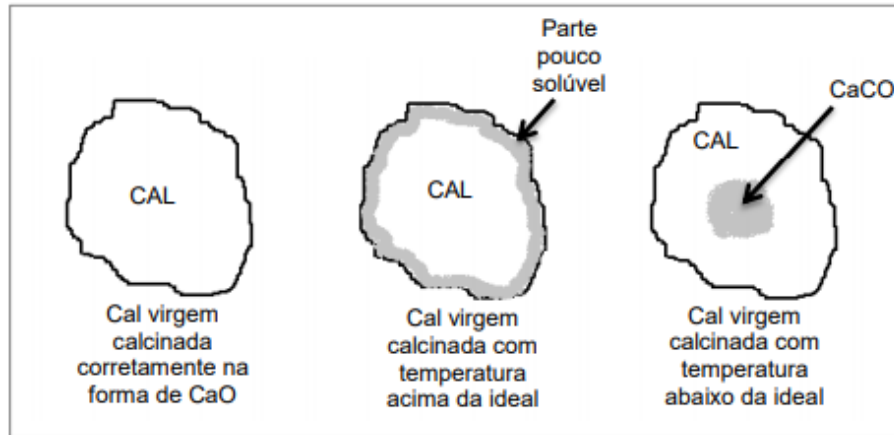


Figura 2-2. Influencia de la temperatura de calcinación en la calidad de la cal viva (PAIVA et al., 2007).

Clasificación, molienda y micronización

Cuando se ha obtenido el óxido cálcico, este se clasifica por tamaños y calidades, dependiendo de cual vaya a ser su utilización posterior, pudiéndose expedir en camiones volquete a granel, en camiones cuba presurizada, en big-bags y en sacos.

Hidratación

A una parte de este óxido cálcico, después de molido, se le adiciona de forma controlada agua convirtiéndolo en hidróxido cálcico (cal apagada), cuya reacción es la siguiente:



En una fase intermedia del proceso, el hidróxido cálcico es saturado de agua formando una lechada de cal lista para usar.

Es importante señalar que todas las rocas calizas llevan consigo una cantidad distinta de impurezas que al no eliminarse forman distintos tipos de cal, ya sea calcítica, dolomítica o magnesítica.

2.1.4 Cal viva

La cal viva es caliza calcinada, al desprender dióxido de carbono, se convierte en óxido de calcio (CaO), y es capaz de hidratarse con agua para luego poder ser utilizada para mejorar la productividad agrícola, mantener la higiene, purificar el agua potable, fundir metales, fabricar vidrio, es un reactivo en la industria química y es esencial en la construcción; se pueden fabricar morteros de cal para realizar trabajos de construcciones civiles y estabilizaciones de vías (FONTALVO, et al 2006). Algunas de sus ventajas se traducen en lo económico, pues al existir cantidad de este material se reducen costos por traslado, su almacenamiento se requiere menor volumen disponible, tiene buen comportamiento en temporadas de lluvia ya que disminuye la expansividad de suelos arcillosos. En cuanto a desventajas, la hidratación requiere un cuidado especial y existen problemas de seguridad durante la aplicación. (ANFACAL, 2018).

2.1.5 Cal hidratada

El término cal hidratada es ampliamente usado para describir la pulverización del Ca(OH)_2 producto de hacer reaccionar cal viva con un exceso controlado de agua. (MURRAY, 2018).

Este producto, es esencialmente polvo muy fino y generalmente contiene menos de 1% de agua sin reaccionar; este proceso se llama hidratación.



Reacción al adicionar agua

La cal viva reacciona de forma violenta al contacto con el agua, pues es inestable debido a su capacidad de absorción de humedad, generando una reacción exotérmica (expulsión de energía calórica). Algunas impurezas en el agua afectan la velocidad de reacción entre la cal viva y el agua cuando se quiere producir lechada de cal. Para la producción de cal hidratada los efectos son relativamente insignificantes, aunque es preferible usar agua destilada, ya que tiene un tratamiento químico de sus impurezas.

La cantidad de agua adicioada es cerca de dos veces la cantidad estequiometrica requerida para la reacción de hidratación. El exceso de agua es adicionado para controlar la temperatura generada por el calor de la reacción.

La adición del agua a la cal viva se puede realizar por medio de tres métodos, que son:

Aspersión

Consiste en extender bloques de cal viva en una superficie a las cuales, se les agrega agua entre un 25% y 50% del peso, que luego se cubren con capas de arena para finalmente obtener la cal en polvo.

Inmersión

En este caso, los bloques de cal viva se reducen al tamaño de grano de la grava, que luego se colocan en cestos para sumergir en el agua durante 1 minuto. Esto y con la ayuda de corrientes de aire artificial, formar el polvo a medida que se apaga la cal.

Fusión

Consiste en introducir bloques de cal en recipientes o depósitos que se llenan de agua para obtener una pasta que es cubierta con una capa de arena para evitar carbonatación.

Propiedades físicas y químicas:

- Olor y apariencia: Sin olor, color blanco o blanco grisáceo, terrones o polvo granular.
- Textura: tiene micro cristales
- Estructura cristalina: Es simétricamente exagonal. La comercial es de microcristales aglomerados.
- Dureza: 2- 3 Mohs
- Gravedad específica: Ca(OH)_2 es 2.24 gr/cm^3 ; dolomítica hidratada 2.5 gr/cm^3 y la parcialmente hidratada 2.7 gr/cm^3 a 20°c
- Punto de ebullición: 2850°c
- Punto de fusión: 2570°c

- El pH en agua: El pH de una solución saturada es de 12.55 a 25°C y 1 atm. Las impurezas pueden afectar este valor.
- Reacción con CO₂: la cal hidratada reacciona rápidamente con el CO₂ en ausencia de agua para toda temperatura, bajo la temperatura de disociación. La reacción de la cal viva con el CO₂ bajo 300 °C solo se produce en presencia del Ca(OH)₂



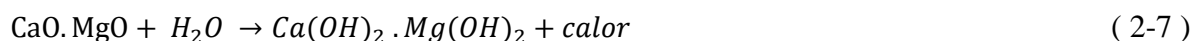
2.1.5.1. Aspectos fisicoquímicos de hidratación

La reacción química

A temperatura bajo los 350°C el componente de CaO de cal alta en calcio, generalmente reacciona rápidamente con el agua liberando calor (273 kcal/kg CaO). A altas temperaturas ocurre la reacción reversible.

El MgO de cales altas en calcio y de cales dolomítica, relativamente no reaccionan con el agua. Generalmente bajo el 25% de estas reacciones en condiciones normalmente de hidratación.

La cal dolomítica altamente hidratada generalmente es producida por la reacción de cal con el agua bajo condiciones hidrotermales, es decir bajo presión de vapor a temperatura en exceso de 100°C en una autoclave, el calor de hidratación es 211 kcal/kg CaO.



Procesos físicos

La cal con altos contenidos de calcio y la cal dolomítica parcialmente hidratada, son procesadas a temperatura aproximadamente cercana a los 10°C. Esta temperatura es alcanzada por adición de un exceso suficiente de agua, para moderar la temperatura de ebullición. En la realidad con una cal con altos contenidos de calcio, se adiciona aproximadamente el doble de la cantidad de agua estequiométrica; el exceso de agua comienza a descargarse a la atmósfera como vapor, después de absorber el calor de la reacción.

El proceso de la hidratación de la cal se cree que proviene del desplazamiento del agua desde dentro de los poros de las partículas de esta. (BARTOLOMÉ J. F 1997).

Entonces ocurre la hidratación, que esta asociada con la expansión de las partículas y la liberación de calor dada la reacción exotérmica de la combinación agua cal; estos efectos causan que la partícula se agriete exponiendo cada vez nueva superficie fresca al agua, en la cual puede salir mas agua como vapor, hasta que la reacción finaliza, transformándose en forma natural sin mayor intervención que el agregado de agua, en un polvo fino y seco. El producto de esta reacción es una materia hidrtada de gran consistencia, compuesta por un manto de finos cristales aglomerados.

El agua sobrecalentada aumenta la producción de cal hidratada, que se sobreproduce por el sobrecalentamiento de las partículas, de aquí se deriva la importancia de controlar la temperatura del agua, este fenómeno se cree que ocurre por dos razones.

1. Las partículas de cal altamente reactivas pueden hidratarse tan rápidamente que el agua no penetra lo suficiente dentro de las partículas por causa que estas explotan; como resultado en la partícula se puede formar un núcleo de cal hidratada.
2. Una inadecuada agitación y accidentada adición de agua, puede conducir a la formación de zonas con un sobrecalentamiento en donde las partículas pueden aglomerarse.

2.1.5.2. Cal hidratada segun las normatividades Brasileiras

En 2003 se publicó la última versión de NBR 7175, que mantuvo el nombre dado en 1992 a los tipos de cal presentes en el mercado, a saber, cal hidratada CH-I, CHII y CH-III. Cabe recordar que antes de la reforma de la NBR 7175, en 1992, solo existía la cal común (CH-II); pero, con los avances tecnológicos, hubo una necesidad y demanda por parte de los consumidores de una lima más pura, que cumpliera mejor su propósito cuando se aplica. Así, la clasificación de las limas presentes en el mercado es la siguiente:

- a) Cal Hidratada CH-I;
- b) Cal Hidratada CH-II;
- c) Cal Hidratada CH-III.

Según la especificación ABNT, el estándar NBR 7175/2003 actualiza el estándar NBR 7175/92, que a su vez reemplazó a NBR 7175/86. Esta Norma describe que la cal hidratada debe designarse de acuerdo con los niveles de óxidos y carbonatos no hidratados, como se indica en las tablas de requisitos físicos y químicos (Tabla 2-2, 2-3, 2-4 y 2-5); caracterizándose de la siguiente manera:

Tabla 2-2. Requisitos químicos de la cal

Compuestos		Límites		
		CH-I	CH-II	CH-III
Dióxido de carbono (CO ₂)	En la fábrica	≤ 5%	≤ 5%	≤ 13%
	En el depósito	≤ 7%	≤ 7%	≤ 15%
Óxidos de calcio y magnesio no tratado calculado (CaO + MgO) ⁽¹⁾		≤ 10%	≤ 15%	≤ 15%
Óxidos totales sobre una base no volátil (CaO _t +MgO _t) ⁽²⁾		≥ 90%	≥ 88%	≥ 88%

Fuente: ABNT - Asociación Brasileña de Normas Técnicas.

El contenido de óxido de calcio no hidratado (CaO) u óxido de magnesio (MgO) debe calcularse según los requerimientos de la Tabla 2-3.

Tabla 2-3. Cálculo del porcentaje de óxido de calcio o de magnesio – cal

Oxidos	Cálculo de oxidos
a) CaO combinado con CaSO ₄	% SO ₃ x 0,70;
b) CaO combinado con CaCO ₃	% CO ₂ x 1,27;
c) Agua combinada	% P.F. -% CO ₂ ;
d) CaO hidratado	% agua combinada x 3,11;
e) CaO no-hidratado	% CaO - (a + b + d);
f) MgO hidratado	e x 0,72;

Asociación Brasileña de Normas Técnicas - NBR 7175.

El contenido de óxidos no hidratados se expresa por lo estipulado en la Tabla 2-4.

Tabla 2-4. Cálculo de porcentaje de óxidos no hidratados - cal

Hipótesis	Óxido de calcio no hidratado calculado	Óxidos de calcio y magnesio no hidratado calculado (CaOt +MgOt)
	(CaO)	
$e < 0$	0 (zero)	% MgO - f
$e = 0$	0 (zero)	% MgO
$e > 0$	E	e + %MgO

Fuente: ABNT - Asociación Brasileña de Normas Técnicas - NBR 7175

El contenido total de óxido sobre una base no volátil (CaO_{total} + MgO_{total}) debe calcularse de como lo muestra la Tabla 2-5.

$\%(\text{CaO}_{\text{total}} + \text{MgO}_{\text{total}})$, base de não – voláteis = $((\% \text{CaO}_{\text{total}} + \% \text{MgO}_{\text{total}}) \times 100) / (100 - \% \text{perda ao fogo})$.

Tabla 2-5. Exigencias Físicas de la cal

Determinacion		Limites		
		CH-I	CH-II	CH-III
Finura (% retirada acumulada)	Peneira 0,600 mm (n°30)	≤ 0,5%	≤ 0,5%	≤ 0,5%
	Peneira 0,075 mm (n°200)	≤ 10%	≤ 15%	≤ 15%
Estabilidad		Ausencia de cavidad o terrones	Ausencia de cavidad o terrones	Ausencia de cavidad o terrones
Retención de agua		≥ 75%	≥ 75%	≥ 70%
Plasticidad		≥ 110	≥ 110	≥ 110
Incorporación de areia		≥ 3,0	≥ 2,5	≥ 2,2

Fuente: ABNT - Asociación Brasileña de Normas Técnicas - NBR 7175

Existe una norma brasileña NORMA DNIT 418/2019, la cual establece las especificaciones técnicas, de muestreo y métodos para la utilización de la cal viva (CaCO₃) y cal hidratada

(Ca(OH)₂), con el propósito de servir como documento base en Brasil para mejorar, estabilizar suelos y mezclas asfálticas para pavimentación. Con respecto a la cal viva la norma específica que debe tener pequeñas cantidades de óxido de magnesio y se puede implementar de forma granulada o micro granulada, mientras que la cal hidratada se debe usar en forma de polvo finamente dividido. A norma establece que el producto debe ir acompañado de su MSDS (Hoja de información de seguridad química), que contiene seguridad, transporte, manejo y almacenamiento que cumplen con ABNT NBR 14725-4. Los productos deben cumplir con las características fisicoquímicas especificadas en la Tabla 2-6.

Tabla 2-6. Exigencias Quimica de la cal

Parametros Físico-químicos	Unidad	Cal Virgem	Cal Hidratada	Referencia normativa del Ensayo
Óxido total (CaO + MgO) _t Base no volátil	%	≥ 90,0	≥ 90,0	NBR 6473
Óxido de Cálcio disponible (CaO disp)	%	≥ 80,0	≥ 65,0	NBR 6473
Hidróxido de Cálcio Ca(OH) ₂	%	-	≥ 85,0	NBR 6473
Óxido de Magnésio (MgO)	%	≤ 5,0	≤ 5,0	NBR 6473
CO ₂	%	≤ 4,0	≤ 4,0	NBR 6473
SO ₃	%	≤ 2,0	≤ 2,0	NBR 6473
Umidad	%	-	≤ 2,0	NBR 6473
Reatividad con elevación de la temperatura	Minuto	ΔT 30° ≤ 10 minutos	-	NBR 10790

Fuente: Departamento Nacional de Infraestructura de Transportes - DNIT 418/2019.

Tabla 2-7. Exigencias Físicas da cal (Granulometria)

Material pasante em la peneira 9,6 mm	%	100	-	NBR-9552 (CV);
Material pasante em la peneira 4,8 mm	%	100	-	NBR-9552 (CV);
Material pasante en la peneira 2 mm	%	≥ 95,0	-	NBR-9552 (CV);
Material pasante en la peneira 0,21 mm	%	≥ 70,0	≥ 98,0	NBR-9552 (CV); NBR-9289 (CH)
Material pasante en la peneira 0,075 mm	%	≥ 50,0	≥ 93,0	NBR-9552 (CV); NBR-9289 (CH)

Fuente: Departamento Nacional de Infraestructura de Transportes - DNIT 418/2019

La norma internacional ASTM C977-10, establece unas especificaciones estandar para la estabilización de suelos a partir de la cal viva y cal hidratada. Las propiedades físicas de dicha norma especifican que la cal hidratada, no deberá tener más del 3% retenido en un tamiz No. 30 (590 μm) y no más del 25% retenido en un tamiz No. 200 (75 μm); y que el tamaño de partícula de cal viva pasará un 1.0 pulg, tamiz (24,4 mm). En cuanto a la especificación de la composición química se verán reflejadas en la Tabla 2-8.

Tabla 2-8. Exigencias Químicas de la cal.

Composición química	Contenido (%)
Carbonato de calcio (CaCO_3)	90
Carbonato de magnesio (MgCO_3)	90
Dioxido de carbono	5.0
Materia Orgánica	2.0

Fuente: Norma internacional ASTM C977-10

2.1.6 Consecuencias de producción de cal en el medio ambiente

La explotación de los recursos naturales para obtener materias primas para su uso en la industria de la construcción es una cuestión problemática, ya que perjudica el medio ambiente.

La protección del medioambiente es un tema relevante tanto en los países desarrollados como en vía de desarrollo (TSE, 2001). Por su naturaleza, la construcción no es un proceso amigable con el medioambiente (LI et al., 2010). Se sabe que tanto las operaciones y producción de algunos materiales necesarios para la estabilización de suelos y construcciones civiles, producen un efecto masivo directo e indirecto en el entorno. (IJIGAH et al. 2013) estiman que identificar los impactos de los proyectos de construcción y estabilizaciones de suelos sobre el entorno es una tarea que debe ser realizada a fin de poder realizar una protección eficaz al medio ambiente.

(SHEN et al. 2005) sostienen que la producción de cal en el mundo es una de la principal fuente de contaminación ambiental en comparación con otras industrias. (LI et al., 2010). Concuerdan con (SHEN, 2005) y señalan que cualquier proceso de producción de cal requiere diversas maquinarias, explotación de los recursos naturales y que genera muchos contaminantes y emisiones al ambiente. Escritores como (MORLEDGE y JACKSON, 2001; BALL, 2002; CHEN et al., 2004; LAM et al., 2011; ZOLFAGHARIAN, 2012) resumen estos contaminantes como: contaminación por ruido, contaminación atmosférica, desechos sólidos y líquidos, contaminación del agua, gases dañinos y polvo. Por otra parte, la producción de la cal constituye la fuerza impulsora de la economía, y cuyo consumo eléctrico, emisiones medioambientales e impacto social son muy significativos.

El proceso de fabricación de cal lleva asociadas las siguientes fuentes de emisión de gases contaminantes:

- obtención de la caliza en canteras: lleva asociada la emisión de partículas;
- pretratamiento de la caliza: se producen emisiones de partículas;
- combustión en el horno: la quema de combustibles para la obtención de calor en el horno genera emisiones de gases de efecto invernadero y contaminantes atmosféricos;

- calcinación de los carbonatos en el horno: se producen emisiones de CO₂ por la descarbonatación de la caliza y la dolomita;
- postratamiento de la cal: se producen emisiones de partículas;

Merece especial atención la fabricación de cal comercial por ser el sector que lleva asociada la mayor parte de las emisiones de CO₂. Dentro de la producción de cal comercial, se registra las emisiones derivadas de la fabricación de tres productos: cal, dolomía calcinada y dolomía sinterizada. La dolomía sinterizada a calcinada, se obtiene a partir de la dolomía calcinada, tras un proceso de sinterización en el que la descarbonatación es mínima. Se produce por calcinación a temperatura de 1.600°C a 1.700°C durante el tiempo suficiente para que se formen cristales grandes de óxido de magnesio (periclasa) y de óxido de calcio. Tiene unas especificaciones bastante estrictas, sobre todo respecto a densidad de los granos, tamaño de cristal, composición química y porosidad.

Según la Asociación Nacional de Fabricantes de Cales y Derivados de España (ANCADE, 2010); También existe producción de cal no comercializada, utilizada como producto intermedio en determinados procesos de producción, en los sectores de:

- i) fabricación de acero: la producción de cal en plantas siderúrgicas integrales facilitada por las propias plantas vía cuestionario individualizado. Esta producción de cal sólo se realizó durante el periodo 1990-1992;
- ii) producción de azúcar a partir de remolacha azucarera: para el periodo 2008-2012, la producción de cal ha sido estimada a partir de información sobre la masa de carbonatos utilizada en los hornos de cal facilitada directamente por las propias plantas vía cuestionario individualizado, habiéndose estimado la producción de cal para el periodo 1990-2007 mediante procedimientos de extrapolación en función de la producción de azúcar en dichos años;
- iii) producción de carburo de calcio: la información sobre producción de cal ha sido facilitada vía cuestionario por la única planta que fabrica cal en este sector a partir del año 2005, habiéndose realizado una estimación de la producción de cal en el periodo 1990-2004 en función de la producción de carburo de calcio y el consumo de piedra caliza del año 2005.

Según (ANCADE, 2010), los datos socioeconómicos básicos son las producciones (toneladas) de los diversos tipos de cal, cuyas cifras se muestran en la Tabla 2-9.

Tabla 2-9. Fabricacion de cal. Produccion (cifras en toneladas)

ANO	Cal viva	Dolomia calcinada	Dolomia sinterizada	Otras industrias
1990	1.290.340	86.790		223.776
1991	1.311.230	91.770		223.719
1992	1.287.863	233.137		130.238
1993	1.306.491	244.509		153.688
1994	1.401.747	256.253		147.771
1995	1.359.173	279.827		151.113
1996	1.344.610	233.390		165.448
1997	1.381.610	269.390		168.190
1998	1.413.295	278.731		177.940
1999	1.477.028	259.500		170.966
2000	1.606.451	289.721		164.256
2001	1.597.206	292.662		144.777
2002	1.653.935	318.342		174.061
2003	1.732.148	318.319		135.101
2004	1.748.269	376.034		148.717
2005	1.707.786	362.415		152.477
2006	1.820.711	366.688	41.202	124.809
2007	1.971.506	360.331	25.559	119.390
2008	1.816.044	336.412	27.311	92.223
2009	1.632.672	242.322	23.822	99.402
2010	1.734.279	316.731	31.373	103.922
2011	1.717.955	282.820	24.752	109.252
2012	1.403.000	209.912	24.757	91.339

Fuente: Asociación Nacional de Fabricantes de Cales y Derivados de España (ANCADE, 2010).

Los factores de emisión de CO₂ propuestos según el Manual de Referencia (IPCC, 2006), son de 790 y 910 kg CO₂/t de materia calcinada según sea ésta calcita o dolomita. Sin embargo para realizar la estimación de las emisiones correspondiente a la cal comercial se ha utilizado la metodología aplicada por la propia asociación del sector de fabricación de cal (ANCADE), a partir de las cantidades de producto final (cal viva o dolomía calcinada) y el grado de pureza final de las mismas, dado que al factor de emisión de CO₂ estequiométrico por tonelada de cal viva o dolomía producida hay que añadir la corrección por el grado de pureza del producto final, es decir, el factor estequiométrico se aplica sobre las toneladas de producto una vez descartadas las impurezas.

Emisión CO₂ = Producción (t) * % Pureza * Factor de emisión de CO₂ estequiométrico.

En la Tabla 2-10. Se presentan los factores de emisión medios anuales obtenidos aplicando la metodología antes citada.

Tabla 2-10. Fabricacion de cal.Factores de emisión.

AÑO	FACTORES DE EMISIÓN DE CO ₂ (kg/t)					Fabricación de carburo de calcio	Fabricación de acero
	Cal viva	Dolomia calcinada	Dolomia sinterizada	Fabricación de azúcar			
1990	751,6	867,4		101,4			
1991	751,0	871,0		101,4			
1992	750,1	881,8		101,4			
1993	750,3	880,7		101,4			
1994	750,0	879,8		101,4			
1995	748,8	866,8		101,4			
1996	746,9	869,7		101,4			
1997	748,2	877,3		101,4			
1998	748,2	872,3		101,4			
1999	748,7	869,0		101,4			
2000	749,1	865,5		101,4			
2001	749,3	860,9		101,4			
2002	748,9	863,1		101,4	743,9		790
2003	748,9	860,0		101,4			
2004	749,0	861,1		101,4			
2005	750,1	863,1		101,4			
2006	747,8	865,6	49,7	101,4			
2007	748,7	867,4	35,7	101,4			
2008	760,6	874,4	36,8	68,1			
2009	758,6	869,1	34,5	109,3			
2010	739,0	867,4	35,4	96,9			
2011	700,1	821,7	37,8	134,2			
2012	738,0	843,9	42,3	124,8			

Fuente: Asociación Nacional de Fabricantes de Cales y Derivados de España (ANCADE, 2010).

Esto también es preocupante para el área geotécnica donde los materiales a base de calcio (por ejemplo, cal y cemento Portland) se usan comúnmente en los procesos de estabilización del suelo. Esto se debe a que la producción de óxido de calcio exige grandes cantidades de energía, lo que resulta en la emisión de grandes cantidades de CO₂ y otros gases de efecto invernadero responsables de los cambios climáticos nocivos. Por ejemplo, la producción de 1.0 tonelada de cal genera aproximadamente 1.2 toneladas de CO₂ (HOENING Y SCHNEIDER 2002).

El reto de los ingenieros geotécnicos en la actualidad, radica en la obligación y responsabilidad con el planeta en desarrollar nuevas técnicas exitosas o lograr implantar técnicas ya existentes que permitan la utilización más racional de los recursos naturales no renovables disponibles. Estos recursos naturales son escasos por lo que la estabilización de suelos se hace ineludible para conseguir el desarrollo sostenible en el mundo.

Según (ROCHA C.E, 2016) se generan impactos negativos en el medio ambiente al estabilizar suelos con cal tales como el consumo de energía, el calentamiento global y la oxidación fotoquímica, ya que la producción de cal representa consumos de energía muy altos, sin embargo los autores buscan estrategias dentro de su investigación para mitigar estos impactos ambientales, teniendo como resultados evaluar el impacto ambiental de las mezclas de arcilla y

cal para los paraguayos, a partir de análisis de ciclos de vida (LCA), maximizando las propiedades mecánicas de la estabilización de suelo a mejorar.

2.1.6.1. Cambios en las propiedades mecánicas, físicas y químicas de los suelos estabilizados con cal

Cuando se agrega cal a un suelo arcilloso, sus propiedades físicas se alteran, presentando, en general, una mejora en la plasticidad, trabajabilidad y en las características de resistencia, deformación por tensión y fatiga. Estos cambios dependen de varios factores, entre ellos: tipo de suelo, tipo y contenido de cal, energía de compactación, período y condiciones de curado.

La cal más utilizada para la estabilización 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).

Entre tanto, para ser utilizado en técnicas de estabilización de suelos con buen rendimiento, la cantidad de cal debe evaluarse según el tipo de suelo, para establecer la cantidad necesaria requerida con el fin de no sobre pasar las condiciones de mejora del suelo. El volumen de cal de carburo juega un papel muy importante en el aumento de la resistencia del suelo (CONSOLI et al., 2011, 2018). La cal hidratada es la más utilizada para estabilización de suelos, debido a su alto contenido de óxidos de calcio y magnesio y también a su precio comercial más bajo que el de la cal viva.

Por otro lado, (CONSOLI et al. 2011) estudiaron los parámetros que controlan la resistencia a la compresión simple de suelos estabilizados con diferentes niveles de cal (3, 5, 7 y 9%). En este estudio, los autores notaron, primero después de las pruebas, que la resistencia a la compresión simple del suelo aumenta linealmente con el aumento del contenido de cal y el peso seco aparente (Figura 2.5). Se puede analizar que la resistencia aumenta exponencialmente con la disminución de la porosidad, lo que significa que la reducción de la porosidad conduce a un aumento de la resistencia; esto se debe a que esta asociada con el contacto de las partículas del

suelo que se acercan entre sí y se vuelven más compactas, mientras que la porosidad disminuye (Figura 2.6). Además, la relación entre la porosidad y el contenido volumétrico de la cal (volumen de cal dividido por el volumen total de la mezcla), evita el aumento de la porosidad de la mezcla y mantiene constante el valor de la resistencia a la compresión simple, especialmente cuando esta última es elevada a una potencia de 0.12 (Figura 2.7). A partir de estos resultados, los autores concluyeron que la resistencia a la compresión simple está fuertemente influenciada por el contenido de cal y el peso aparente específico seco de la mezcla. Sin embargo, la relación de porosidad y el contenido volumétrico de cal ajustado a 0,12 ($\eta / (\text{Liv})^{0,12}$) es un parámetro muy importante en la evaluación de la resistencia a la compresión simple de la mezcla.

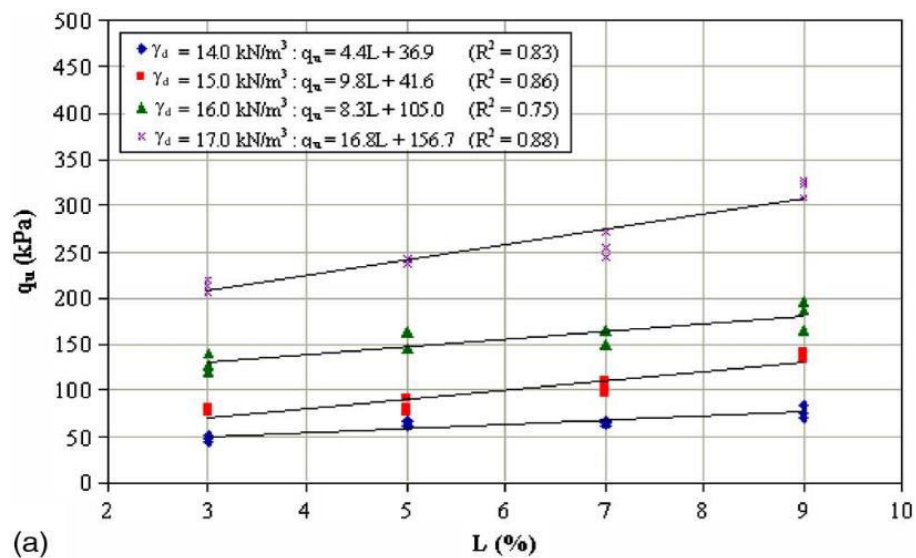


Figura 2-3. Variación en la resistencia a la compresión simple en función del contenido de Cal (Fuente: CONSOLI et al., 2011).

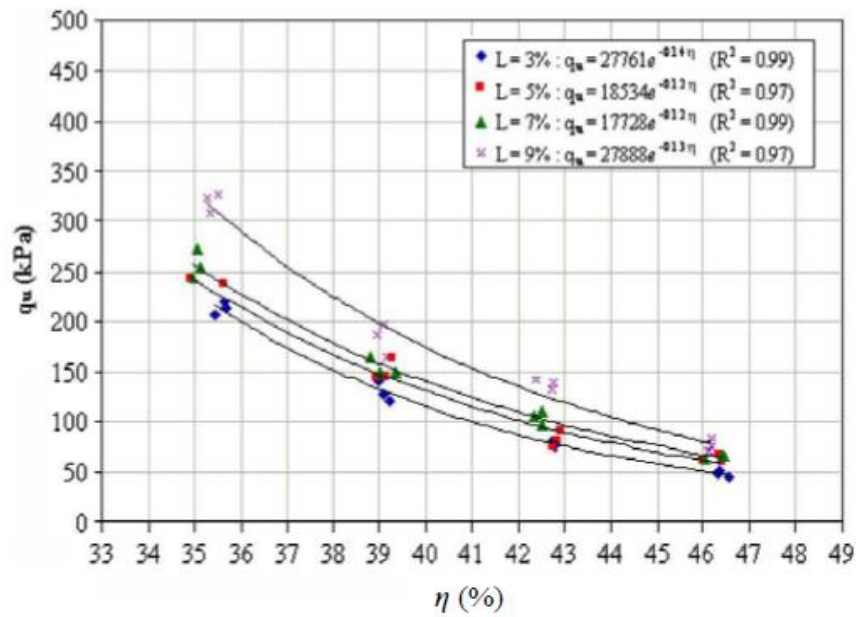


Figura 2-4. Variación en la resistencia a la compresión simple en función de la porosidad (Fuente: CONSOLI et al., 2011).

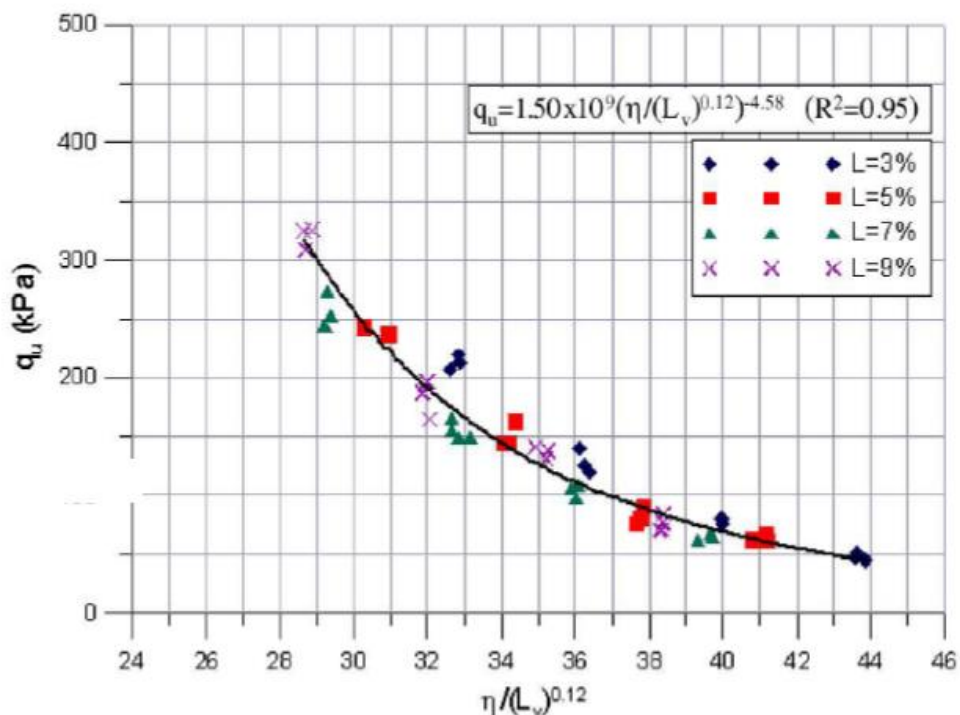


Figura 2-5. Variación en la resistencia a la compresión simple en función de la relación entre la porosidad y el contenido de cal. (Fuente: CONSOLI et al., 2011).

Una vez más (CONSOLI et al., 2019), establece una investigación la cual está enfocada en evaluar el rendimiento de la arcilla marina tratada con un aglutinante que incorpora cemento

Portland, cal hidratada y escoria de cobre. La arcilla marina se encuentra comúnmente en todo el mundo, y es un gran desafío, poder trabajar con ella en la industria geotécnica, debido a sus diversas características, como la alta compresibilidad y sensibilidad. Se llevaron a cabo pruebas de compresión y de tracción, para evaluar los distintos efectos del contenido de aglutinante como se observa en la tabla 2-8 donde se evidencia las diferentes misturas y el plan experimental que se llevo a cabo. En la investigación, se puede concluir que la gran influencia de la adición de cal puede explicarse por los dos efectos inmediatos que promueve sobre la estructura del suelo y los impactos a largo plazo; el primero ocurre debido a la mecanismos de floculación y aglomeración que contribuyen a una estructura más condensada, mientras que el segundos es relacionado con las reacciones puzolánicas entre los minerales arcillosos del suelo y el hidróxido de calcio libre que induce la precipitación de compuestos hidratados de cemento. En este sentido, un período de curado más largo es favorable para el desarrollo de esas reacciones, además de los mecanismos de hidratación y propiedades que pueden aportar el contenido de cemento; esto explica, en general, mayores valores de resistencia para tiempos de curado prolongados, como se puede apreciar en la Figura 2.11, donde se puede observar la correlación de la respuesta mecánica con el índice de porosidad/aglutinante.

Tabla 2-11. Detalles del moldeo experimental.

Copper Slag Content* (%)	Hydrated Lime Content (%)	Cement Content (%)	Dry Unit Weight (kN/m³)	Curing Periods (days)	Test Type
-	-	7, 10 and 13	14, 16 and 18	7, 28 and 60	UCS and ITS
10 and 20	-	7 and 10	14, 16 and 18	7, 28 and 60	UCS and ITS
-	5	7, 10 and 13	14, 16 and 18	7, 28 and 60	UCS and ITS
10 and 20	5	7 and 10	14, 16 and 18	7, 28 and 60	UCS, ITS, and SEM

* Copper Slag replaces part of the cement.

Fuente: (CONSOLI et al., 2019)

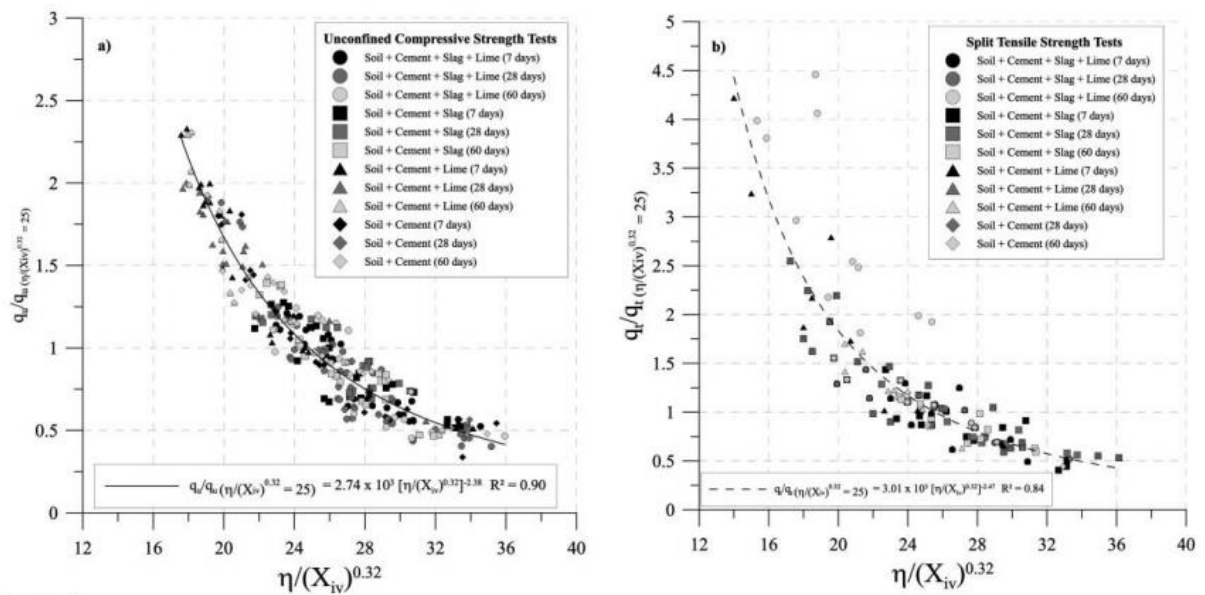


Figura 2-6. Normalización de (a) resistencia a la compresión no confinada (q_u), y (b) resistencia a la tracción dividida (q_t) (para todo el rango de $\eta/X_{iv}^{0.32}$) con un índice de porosidad/aglutinante ajustado para todas las mezclas considerando períodos de curado de 7, 28 y 60 días (CONSOLI et al., 2019).

Otra reciente investigación de (CONSOLI et al., 2019), tiene como objetivo cuantificar la influencia del periodo de curado, el peso unitario aparente seco, cantidad de cal de carbureto y la adición de cloruro de sodio (NaCl) en el comportamiento a corto y largo plazo de las mezclas de cal de carbureto y de cenizas volantes de carbón, provenientes del sur de Brasil. Se realizaron pruebas de resistencia y durabilidad, para diferentes valores de porosidad, y tiempo de curado en mezclas que contenían pequeñas cantidades de NaCl o no contenían ninguno. La adición de NaCl a las mezclas resultó en un aumento significativo en el aumento de resistencia a temprana edad, en comparación con las muestras sin NaCl, que exigen períodos de curado más largos para alcanzar valores de resistencia similares. La adición de NaCl a las mezclas con cal de carbureto y de cenizas volantes redujo la pérdida de masa acumulada, después de 12 ciclos de cepillado húmedo-seco para muestras en las primeras etapas de curado (aproximadamente 50% durante 7 días). Finalmente se realizó un análisis de varianza con respecto a la resistencia y los resultados de la pérdida de masa acumulada. Los análisis arrojaron el orden de importancia de los factores controlables informando el cambio con el tiempo, la adición de (NaCl), el peso específico aparente seco, el contenido de cal, para el aumento de resistencia.

Para concluir (PRUSINSKI Y BHATTACHARJA 1999), afirma que la dosis del estabilizador determina la cantidad de cal que el suelo tendrá sus propiedades modificadas. La cantidad de estabilizador necesaria depende del objetivo específico del tipo de estabilización que se este buscando: modificación o estabilización.

El término modificación se usa cuando solo desea cambiar algunas propiedades del suelo. En el caso de la presente investigación, el contenido de cal añadida es aproximadamente entre (10% a 30%), ya que se esta adicionando una puzolana tal como el polvo de vidrio molido y un activador alcalino, para que ocurra la fase de reacción rápida, dando como resultado final la formación de un cemento alcalino dentro del suelo granular (Arena de Osorio) a estabilizar. Por otro lado, el proceso de estabilización tiene como objetivo lograr reacciones puzolánicas activadas alcalinamente, a través de la mixtura de cal producida a partir de cascara de huevo y vidrio molido en una docificación establecida, gracias a la optimización que se realizo se llevo a cabo el desarrollo de las pasta cementicias que se desarrollaron con el fin de encontrar el mayor aporte en términos de resistencia a la compresion simple, con el tiempo de curado de 7 dias, y en condiciones de temperatura ambiente de 23°C, para lograr estabilizar este suelo granular.

2.2. VISION GENERAL SOBRE LA REUTILIZACIÓN DE RESIDUOS DE VIDRIO Y DE CASCARA DE HUEVO

2.2.1. Características y propiedades químicas del vidrio

El vidrio es una sustancia amorfa, transparente o translúcida, dura o frágil a lá temperatura ambiente; también se puede definir como un sólido no cristalino obtenido por enfriamiento rápido; capaz de resistir la acción química de la mayoría de los reactivos, se obtiene por fusión de una mezcla de sílice (SiO_2), carbonato de sodio (Na_2CO_3), alúmina (Al_2O_3) y una serie de aditivos que varían según las características o tipo de vidrio deseadas.

Basado en las principales composiciones, los vidrios se pueden clasificar en las siguientes categorías: sílice vítrea, silicatos alcalinos, vidrios de cal soda, vidrios de borosilicato, vidrios de plomo, vidrios de bario y vidrios de aluminosilicatos.

La caracterización mineralógica de XRD se aprecia en la Figura 2.9, muestra que el vidrio es un material amorfo, con un orden estructural de rango bajo. No se pueden identificar picos atribuidos a ningún compuesto cristalizado, excepto un amplio halo de difracción, que se atribuye a la fase vítrea. La posición del halo de difracción está relacionada con el contenido de cal y el contenido de sodio en el vidrio (DIAMOND, 1983; MCCARTHY et al. 1988; VAN ROODE et al. 1987; SHI Y ZHENG, 2007).

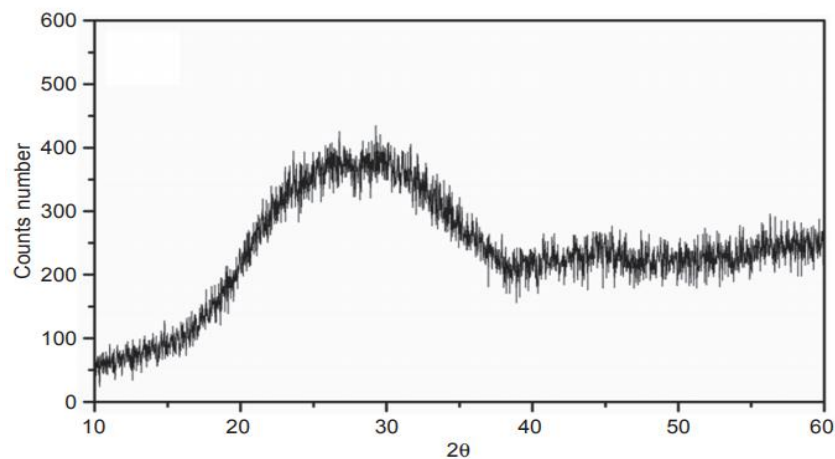


Figura 2-7. Espectro DRX (material típicamente amorfo (Fuente: SHI Y ZHENG, 2007)).

La estructura de del vidrio se puede describir como una estructura amorfa, la cual se identifican por su interacción entre partículas de forma desordenada, se presenta como amontonamiento caótico de subestructuras idénticas, las subestructuras siguen líneas quebradas al azar y el orden sólo se discierne a corta distancia, como se ve en la Figura 2.10.

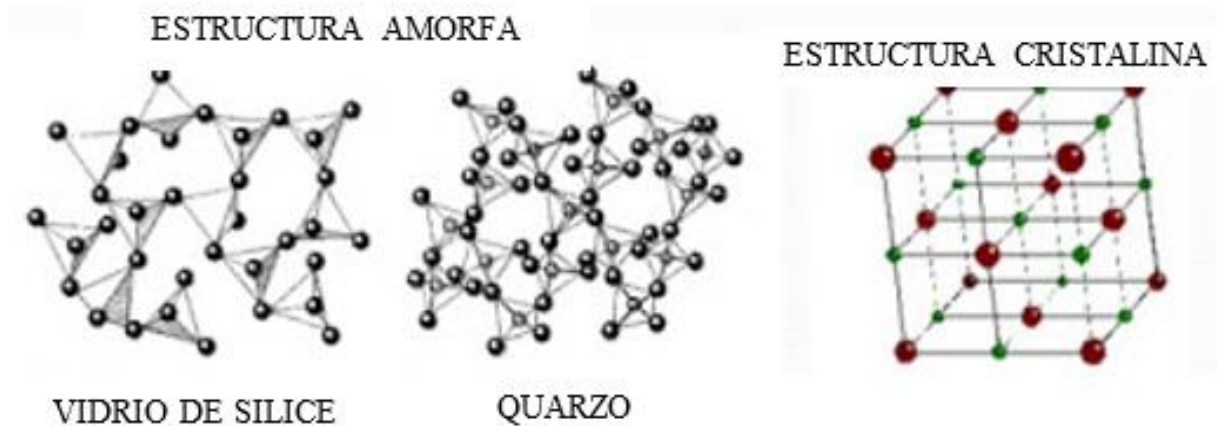


Figura 2-8. Estructura esquemática del vidrio de sílice. (Fuente: SHI Y ZHENG, 2007).

La composición química del vidrio puede ser resumida en la Tabla 2-12. El contenido de estas tablas se puede observar que los vidrios son generalmente compuestos por altos contenidos de SiO_2 , Na_2O , Al_2O_3 e CaO .

Tabla 2-12. Composición química vidros determinados por FRX

Wt%	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	SO_3	P_2O_5	Na_2O	K_2O
Mini num	4,9	68,9	1,2	0,3	0,1	0,07	-	10	0,2
Max	13	75	3,0	1,1	0,9	0,21	-	16	0,7
Tipico	10,5	74	1,3	0,5	0,4	0,2	-	13	0,2

Fuente: (SHAO et al., 2000; SHAYAN, 2004, 2006).

Tabla 2-12. Composición química de algunos tipos de vidrio determinada por FRX

Wt%	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	SO_3	P_2O_5	Na_2O	K_2O	*P.F.
Vidrio blanco	9.18	71.41	1.72	3.17	0.14	0.05	0.03	11.49	2.58	0.24
Vidrio verde	11.82	70.73	2.11	1.08	0.52	0.07	0.04	11.98	1.06	0.56
Vidrio topazio	12.33	70.74	2.01	0.93	0.59	0.09	0.04	11.60	1.06	0.46
Vidrio misturado	11.75	70.71	2.05	1.17	0.52	0.11	0.04	11.71	1.08	0.83

*P.F.: Perdida al fuego

(Fuente: TORRES-CARRASCO, 2015).

2.2.2. Vidrio en el medio ambiente

El reciclado de los residuos vítreos plantea un problema importante a nivel mundial. El vidrio es el único material inerte que puede ser reciclado de muchas formas sin ningún cambio en sus propiedades químicas. En las últimas décadas se ha incrementado en todo el mundo la cantidad de residuos urbanos e industriales (ECOVIDRIO, 2015). A modo de ejemplo, una ciudad de 1 millón de habitantes genera aproximadamente 400.000 toneladas anuales de residuos urbanos (TORRES C, 2015). A finales del siglo XX, los residuos urbanos se trataban en su gran mayoría en plantas de combustión. Sin embargo, esta tecnología iba acompañada de serios problemas medioambientales, asociado principalmente a la emisión a la atmósfera de gases (dioxinas) y partículas tóxicas. Esta situación hizo que se implantaran, en los países más desarrollados, políticas de gestión y separación de residuos, por lo que se ha ido dando una gran importancia al reciclado y valorización de todo tipo de residuos o subproductos industriales, ya que ello contribulle en una mejora y protección del medioambiente.

El vidrio tiene muchas formas: como botellas, frascos o vidriados para ventanas; plano o redondo; de color o claro; y con o sin revestimiento cerámico o metálico. Dado que su vida útil es casi siempre muy corta a pesar de su forma, generalmente se reutiliza o recicla. Sin embargo, los desechos de vidrio deben cumplir una serie de requisitos para su reutilización en la fabricación de otros artículos de vidrio (SHI et al., 2005). El reciclaje de vidrio permite que pueda reutilizarse en la construcción en las siguientes aplicaciones: adiciones puzolanas, en la preparación de compuestos vitrocerámicos junto con otros residuos industriales o subproductos, como cenizas volantes, escoria y descartes de cerámica (ANDREOLA et al., 2008; LUZ Y RIBERIO, 2007); en la preparación de materiales compuestos con una matriz polimérica (pavimentos de vehículos y peatones) (CHESNER, 1992) utilizan el polvo de vidrio como componente junto con la cal de carbúrelo para determinar su impacto en el comportamiento mecánico de un suelo arenoso y residual (CONSOLI ET AL. 2018).

Además de producir vidrio templado, tratado térmicamente para mejorar su resistencia estructural y mecánica, vidrio laminado fabricado mediante la unión de uno o más vidrios mediante la unión de una lámina plástica y el doble vidriado hermético, es herméticamente sellado al paso de la humedad y agua, utilizado como protector térmico, acústico y solar.

Brasil produce un promedio de 980 mil toneladas de envases de vidrio por año, utilizando aproximadamente el 45% de la materia prima reciclada en forma de fragmentos. Parte de ellos se genera como basura en las fábricas y otra parte se desenvuelve mediante la recogida selectiva, es decir como reciclaje (ABIVIDRO, 2019).

Aproximadamente el 47% de los envases de vidrio fueron reciclados en 2017 en Brasil, totalizando 470 mil toneladas/año. De este total, el 40% proviene de la industria del embalaje, el 40% del mercado difuso, el 10% resulta de bares, restaurantes, hoteles, etc. y el 10% de los residuos de la industria (ABRELPE, 2017).

2.2.2.1. Aplicación de residuos de vidrio en la estabilización de suelos

El vidrio es un material poco biodegradable, debido a sus propiedades, si se reutiliza gran parte de los tipos de vidrio que se producen en el mundo, en vez de empeorar la contaminación, se redujera utilizando estos productos para mejorar las propiedades mecánicas de los suelos para estabilizar. De este modo se plantean algunas investigaciones, las cuales utilizan vidrio reciclado en diferentes misturas, para mejorar las propiedades de algunos suelos.

Por ejemplo (CONSOLI et al., 2020), evalúa el potencial de combinar los residuos de vidrio y los residuos de cal de carbureto, como un posible cemento hidráulico para mejorar el comportamiento de las arenas. Se estudia el efecto de la cantidad de residuos de vidrio, el contenido de Cal y la porosidad de la mezcla sobre la resistencia, rigidez y durabilidad de las diferentes mezclas compactadas entre la arena y los residuos se cuantifica para tres arenas distintas. Se utilizó el parámetro índice de porosidad/aglutinante (η/Biv), para normalizar el comportamiento de la resistencia a la compresión no confinada, el módulo de cizalladura a pequeñas deformaciones y la pérdida acumulada de masa de las mezclas compactadas, considerando los residuos de cal y vidrio como aglutinante. Los resultados han mostrado tendencias normalizadas únicas para las propiedades evaluadas, con η/Biv para las tres mezclas de arena compactada con el nuevo aglutinante a pesar de que cada arena tiene un tamaño de grano distinto de distribución.

(CONSOLI, et al 2019) examina el uso potencial del vidrio de desecho finamente molido mezclado con cal de carbureto, el autor afirma que podría actuar como un cemento hidráulico

y podría conformarse en bloques y usarse como una alternativa a los bloques o ladrillos de mampostería; también podría aplicarse en la construcción de paredes apisonadas estabilizadas, así como en lechos de tuberías y zapatas extendidas. Este artículo establece los efectos del contenido de cal de carbureto y la densidad en seco, sobre las propiedades de resistencia y la rigidez de las mezclas de cal y vidrio compactados. Los resultados muestran que la resistencia varía de aproximadamente 2.1 a 4.7 MPa y la rigidez es de aproximadamente 3,600 a 8,500 MPa, dependiendo de tiempo de curado, porosidad y cantidad de cal de carbureto.

(SALAMATPOOR E SALAMATPOOR, 2017), evaluaron el efecto del vidrio en forma granular agregado en arenas cementadas artificialmente. Cuanto mayor sea el porcentaje adicionado de vidrio triturado, mayor será la resistencia del material. El autor realizó pruebas triaxiales y de compresión simples para evaluar la resistencia de las mezclas y llegó a la conclusión de que cuanto mayor era el porcentaje de vidrio agregado, en el rango de valores probados, mayor era el ángulo de fricción interna del material, la cohesión y, en consecuencia, la fuerza compresiva. Sus resultados se pueden ver en la Figura 2-11. Este aumento en los parámetros constitutivos puede haber ocurrido debido a una mejor distribución granulométrica de la mezcla.

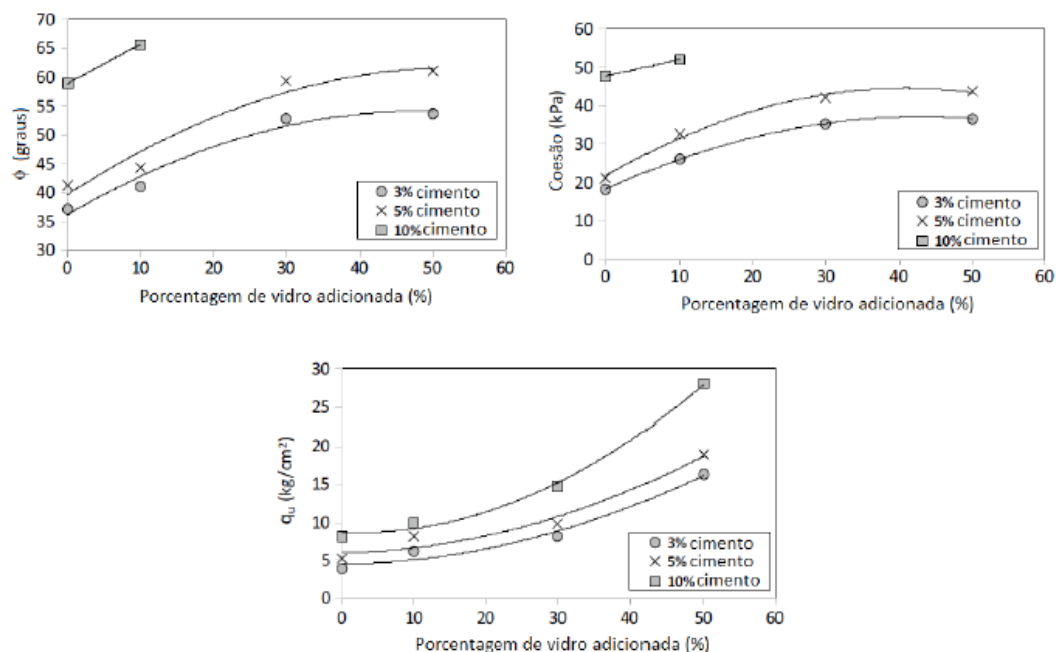


Figura 2-9. Propiedades de una arena cementada artificialmente con la adición de vidrio esmerilado en forma granular. Fuente: (SALAMATPOOR E SALAMATPOOR, 2017).

La tesis de doctorado de (WINTER 2018) se centra en proponer una metodología de dosificación con el fin de obtener suelos artificialmente cementados, con el objetivo de generar ganancia en las propiedades mecánicas como resistencias y rigidez, para que sean duraderos, con la adición de residuos son cal de carburo y polvo de vidrio el suelo estudiado fue arena de Osório. La metodología de dosificación propuesta relaciona las propiedades de los materiales con el factor $\eta/Biv^{0.28}$, después de siete días de curado. Para validar la metodología propuesta, se realizaron pruebas con diferentes períodos de curado (180 días), diferentes residuos (ceniza de cascarilla de arroz) y un suelo diferente (arenisca de Botucatu), alcanzando también correlaciones del comportamiento mecánico de estos materiales con el factor $\eta/Biv^{0.28}$. Los datos obtenidos en esta investigación se compararon con los resultados de otros investigadores que usaron cal con cenizas volantes de plantas de carbón junto con cal hidratada y otros trabajos que usaron cemento Portland, todo para crear suelos artificialmente cementados la metodología propuesta demostró ser efectiva.

Para finalizar estabilización de suelos con adición de vidrio se encontró que (YOUNUS et al. 2011) estudió el efecto de agregar vidrio granulado triturado para usarlo en la pavimentación. Los autores concluyeron que la grava con hasta un 30% de vidrio agregado tuvo un rendimiento satisfactorio, ya que este material se evaluó mediante pruebas de abrasión, una prueba que en Brasil se rige por NBR NM 51: 2001 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2001) y pruebas CBR, que en Brasil se rigen por la norma NBR 9585: 2017 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE TECHNICAL STANDARDS, 2017).

2.2.2.2. Residuos de cascara de huevos como material en la constriccion civil

La cáscara de huevo Es el elemento protector de las sustancias nutritivas, de forma ovoide, lisa, calcárea, compuesto de sales minerales y que contiene un gran número de poros, los cuales permiten un intercambio gaseoso entre el medio ambiente y el interior del huevo.



Figura 2-10. Proporción de constituyentes básicos del huevo. Fuente: ARANEDA M. (2018).

Estructuralmente la cáscara de huevo de aves está constituida por cuatro capas, a saber: membrana de la cáscara, capa mamilar, capa en empalizada y cutícula. El remanente orgánico después de la desmineralización de la capa en empalizada constituye la matriz de la cáscara. Estos componentes se depositan sucesivamente a manera de una línea de ensamblaje a medida que el huevo avanza a lo largo del oviducto, (FERNANDEZ Y ARIAS, 2000)

- Membrana de la cascara: corresponde a la capa más interna de la cáscara del huevo y están formadas por un entramado fibrilar. Las fibras que las componen pesan en conjunto 145 mg, tienen un diámetro de alrededor de (70 nm) y consisten en un núcleo central cubierto por un material amorfo llamado manto de diferente composición química.
- Capa mamilar: corresponde a menos de 1/3 del grosor de la cáscara (100 µm). Está constituida por las mamilas a partir de las cuales se inicia la mineralización. En estos sitios se desarrollan los conos, base de las columnas cristalinas, que a medida que crecen

- se fusionan con sus vecinos. Las mamilas son pequeñas masas de material orgánico distribuidas de manera discreta, unidas a la superficie externa de la membrana externa. Representan los sitios de unión del depósito de cristales, los que posteriormente quedan incluidos en la capa de los conos.
- Capa en empalizada: Esta capa corresponde a la capa más gruesa de la cáscara de huevo (200-350 μm) y está compuesta por componentes orgánicos e inorgánicos en forma integrada. El componente inorgánico corresponde a carbonato de calcio en forma de calcita y el componente orgánico (matriz de la cáscara) que corresponde al 2-5% (peso seco) es en un 2% proteico.

La cáscara posee poros que permiten el intercambio gaseoso, y que resultan de la falta de sellamiento entre columnas cristalinas vecinas. Los poros atraviesan verticalmente esta capa. Tienen forma de embudo con su base amplia dirigida hacia la superficie y presentan un diámetro, en el extremo que enfrenta las membranas de la cáscara, de 6 μm y de 65 μm en el extremo que enfrenta la cutícula. Se estima que el número de estos varía entre 100-300 por cm^2 de cáscara.

- Cutícula: es la capa más externa del huevo. Está compuesta de glicoproteínas y en ella se encuentran los pigmentos responsables de la coloración de la cáscara. Su grosor es de 10 μm en promedio y cubre los poros preservando el interior del huevo de la contaminación microbiana. La región mas interna de la cuticula tiene agregados esféricos de cristales en forma de aguja que corresponden a hidroxapatita; se reflejan en los pigmentos de las cascaras coloreadas, se encuentran en su gran mayoría en la cuticula y en algunas especies alcanzan la zona superficial de la capa calcificada.

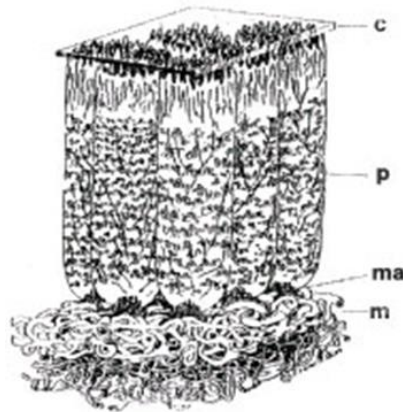


Figura 2-11. Esquema de la estructura de la cáscara del huevo. M: membranas de la cáscara; ma: mamillas; p: capa en empalizada; c: cutícula. Fuente: (FERNÁNDEZ Y ARIAS, 2000).

La cáscara de huevo está constituida aproximadamente entre 94% al 97% por carbonato de calcio, mientras que el 3% es materia orgánica y pigmento de cáscara de huevo, generalmente fósforo, magnesio, potasio, zinc, manganeso, hierro y cobre; una cáscara de huevo de buena calidad contiene aproximadamente 2,2 gramos de calcio en la forma de carbonato de calcio $CaCO_3$. La calidad de la cáscara del huevo se determina por el color, la forma, y la estructura de la cáscara. Los colores pueden variar de blanco a tonos a marrón y la forma del huevo puede también variar, (Bin Hassan H, 2014).

Tabla 2-13. Composición química de la cáscara de huevo.

Composición química	Contenido (%)
Carbonato de calcio ($CaCO_3$)	94
Carbonato de magnesio ($MgCO_3$)	1
Fosfato de calcio	1
Materia Orgánica	4

Fuente: (HASSAN, 2009).

Investigadores (FREEDA, 2014 y CREE, 2015) se han centrado en la utilización de cáscara de huevo incinerada a altas temperaturas debido que se obtiene un compuesto químico bastante utilizado en la antigüedad como lo es el óxido de calcio o conocido más comúnmente como cal viva (HASSAN, 2009); este elemento actúa como un aglutinante al momento de hidratarse, convirtiéndose en una pasta de hidróxido de calcio, ligando los elementos que le rodean. Se

muestra a continuación una tabla con la composición química de la cáscara de huevo luego de un proceso de incineración a 500°C.

Tabla 2-14. Composición química de la cáscara de huevo incinerada a 500°C

Composición Química	Contenido (%)
Oxido de calcio (CaO)	50,7
Dióxido de silicio (SiO_2)	0,09
Oxido de aluminio (Al_2O_3)	0,03
Óxido de hierro (Fe_2O_3)	0,02
Oxido de magnesio (MgO)	0,01
Oxido de sodio (Na_2O)	0,19
Oxido de estroncio (SrO)	0,13
Oxido de níquel (NiO)	0,001
Oxido de fósforo (P_2O_5)	0,24
Óxido de azufre (SO_3)	0,57
Cloro (Cl)	0,08
Perdidas por ignición	47,8

Fuente: (HASSAN, 2009).

2.2.3. Generación de residuos de cáscara de huevo

Dado que la cáscara constituye el 10% del peso total del huevo, los residuos generados se pueden calcular alrededor de la gama 6.2-6.82 millones de toneladas por año a nivel mundial afirma (WINDHORST, H. Et al, 2014), sostiene que basado en el análisis del desarrollo de la producción de huevos en las últimas décadas, se espera que la producción global de huevos pasará de 64,2 millones de toneladas en el 2010 a 86,8 millones de toneladas para el año 2030.

(FRANCIS Y RAHMA, 2016) dan a conocer que en el Proyecto Shellbrane declara que las cáscaras de huevo se consideran residuos peligrosos según la legislación de la UE y las empresas pagan mucho dinero para deshacerse de ellos en la tierra. De acuerdo con la Proyecto Shellbrane (2012), se esperaba que la cantidad de cáscaras de huevo desechadas en la UE ascendiera a 999 000 toneladas en 2015, mientras que en Egipto, cerca de 310 000 toneladas se produjeron de cáscara de huevo anualmente para el período 2001 al 2005.

En mismo sentido, la investigación de (MIJAN, M., KIM, D. y KWAK, H. 2014) señala que cada año, solo la industria alimentaria de los Estados Unidos genera 150,000 toneladas de desechos de cáscara de huevo al año, donde los métodos de eliminación de residuos cáscaras de huevo son 26.6% como fertilizante, 21.1% como ingredientes de alimento para animales, 26.3% descartados en botaderos municipales y 15.8% usados en otras formas. En consecuencia, según CASTAÑEDA Y STECHINA (2013) manifiesta que la cáscara de huevo constituye un residuo de la industria de ovoproductos que es comúnmente dispuesto en rellenos sanitario sin ningún tipo de tratamiento previo, por lo que la aparición de olores putrefactos, control de plagas y crecimiento microbiano aparecen a medida que la cáscara de huevo sufre su biodegradación; por lo que el medio ambiente se ve afectado de una manera negativa afectando nuestro ecosistema.

La generación de la cáscara de huevo en Brasil está condicionada con la producción, comercialización y consumo per cápita de huevo. En relación a esta idea, la ABPA (Asociación Brasileña de Proteína Animal) (2018) manifiesta que la producción nacional de huevos de gallina entre huevos pardos y blancos entre el año 2016 y 2018 se incrementó en 105%, a una tasa anual promedio de 4,9%. De la misma forma, la Asociación Brasileña de Proteína Animal (2018) asocia este incremento con el aumento en la cantidad de gallinas de postura en dicho período (acumuló un crecimiento de 88%, a un ritmo de 4,3% por año) y a su mayor rendimiento, lo cual llevó a una producción de huevo de 386,3 miles de toneladas para el año 2018.

De acuerdo con la Asociación, la previsión es que el consumo de huevos en Brasil alcance 212 unidades, 10,4% mayor que las 192 unidades registradas el año pasado. A pesar del fuerte crecimiento, el consumo brasileño continúa siendo relativamente bajo, en comparación con otros países; El crecimiento inédito es una importante victoria para el sector. Pero hay una gran oportunidad de elevar el consumo dentro del mercado brasileño. La revista aviNews afirma que Todavía Brasil está por debajo de la media mundial, que supera las 230 unidades anuales de huevos consumidos por habitante, afirma que, está lejos de índices como el consumo mexicano, que supera las 360 unidades cada año, analizó Francisco Turra, presidente de ABPA.

2.2.4. Utilización de residuos cascara de huevo en diferentes sectores industriales

Considerando lo citado por (SU, CH. (2006), la cascara de huevo de gallina se compone de 97% de sólidos (98% de CaCO₃), de los cuales 6,4% son proteínas, y trazas de cantidades de lípidos.

Por lo tanto, se puede considerar una buena fuente de CaCO₃. A continuación se detallan investigaciones que demuestran que la cáscara de huevo es una gran alternativa de aprovechamiento:

(GUZMAN, F. 2011) desarrolló un proyecto de tesis junto con el Centro de Producción de Cárnicos de la ESPOCH donde se evaluaron diferentes niveles de citrato de calcio obtenido de las cáscaras de huevos como antioxidante (0.1, 0.2 y 0.3%) en la elaboración de salchicha tipo Frankfurt, dicho estudio concluyó que no se encontraron cargas microbiana como coliformes totales y aerobios en ningún de los tratamientos por lo que se pudo considerar un alimento apto para el consumo humano y con sabor aceptable para el consumidor.

En la investigación de (BRUN et al, 2013) se tomaron en consideración la deficiencia de calcio en la dieta para poder determinar el contenido adecuado de harina de cáscara de huevo como fuente casera de calcio, en resumen la investigación concluyó que la cáscara no afecta significativamente la textura y consistencia de los alimentos analizados (pan, pizzas, spaghetti, empanadas) y puede considerarse como una fuente de calcio barata y apropiada para la nutrición de las personas (Brun et al,2013).

(CASTAÑEDA Y STECHINA 2013) dentro de su trabajo de investigación diseñaron un proceso para aislar el CaCO₃ por medio de una separación física de la membrana proteica. En dicho proceso se fundamentó por la diferencia de densidad calculada para la membrana (1.0476 g/ml) y la corteza (2.2342 g/ml), por lo que Castañeda y Stechina (2013) afirmaron que este método evita el daño de la estructura del colágeno y aumenta la potencialidad del uso de la membrana como una alternativa eco-eficiente.

Otro antecedente importante es el estudio de (MIJAN, CHOI Y KWAK 2014) donde se utilizaron diferentes concentraciones de nano harina de cáscara de huevo (0,15-0,45% p/v) en un yogurt. En síntesis, la investigación concluyó que las concentraciones de 0,15 y 0,30% p/v de harina de cáscara de huevo pueden utilizarse para formular yogur sin ningún efecto

significativo adverso sobre las propiedades fisicoquímicas, microbiano, y propiedades sensoriales.

Por otro lado, se reporta que la investigación (MARINA y Yalta 2014) tuvo como objetivo determinar la inclusión de harina de cáscara de huevo al 1%, 2% y 3% en un alimento balanceado para mejorar el crecimiento y resistencia a la fractura de la concha del “churo”, *Pomacea maculata* (Ampullaridae) en la región de Amazonas-Perú.

2.2.5. Residuos de cascara de huevo como material en la construcción

En la industria de la construcción se ha implementado el uso de cascaras de huevo, como material de remplazo o nuevo material que hace parte de la estructura a construir, este uso parcial o total de residuo de cascara de huevo se considera como una alternativa sostenible para contribuir con el uso eficiente de la energía, con el fin de preservar el medio ambiente, ya que disminuye la explotación de recursos naturales que afectan el ecosistema. La necesidad de reducir tanto los costos como la contaminación generada en obras es la principal prioridad de los ingenieros civiles, una alternativa es el aprovechamiento de los desechos o residuos producidos por actividades cotidianas en la obra. A continuación, se verán reflejadas algunas investigaciones las cuales manifiestan la presencia del residuo de cascara de huevo.

(GOMEZ. F 2019) Uso la cáscara de huevo como reemplazo parcial de material cementante en cubos mortero de cemento hidráulico; contempló el desarrollo de diferentes mezclas de mortero de cemento hidráulico con cáscara de huevo en diferentes porcentajes de reemplazo y estados tales como natural, llevada a horno a 550°C y a horno a 800°C para evaluar las diferencias en resistencia a compresión a 7, 14 y 28 días. Para el mortero con reemplazo de material en estado natural, se encontró que el porcentaje óptimo de reemplazo está entre el 3% y el 5%, obteniéndose resistencias a compresión que varían entre el 90% y más del 100% de la resistencia de la muestra control.

Países como India están a la vanguardia en investigaciones en mezclas de concreto con desechos y especialmente con cáscara de huevo, la cual se desperdicia en órdenes de miles de toneladas anuales y todas van a parar en vertederos. Se realizaron estudios donde muestran que utilizan la cascara de huevo como material de reemplazo del cemento portland,

muestran que los morteros de concreto con bajos porcentajes de reemplazo (inferiores al 5%) en ensayos de compresión y flexión, presentan un comportamiento similar al de los morteros de concreto sin reemplazo, (AL-SAFY R. 2015).

(BIN HASSAN, 2014), ha probado y llevado a cabo una investigación sobre el rendimiento de la cáscara de huevo en el concreto. Se utilizaron cuatro proporciones de especímenes de concreto en esta investigación, que es 0%, 5%, 10% y 15%. En este concreto, el material utilizado fue cemento Portland, cáscara de huevo de gallina, agregado grueso, agregado fino y agua óptima. El tamaño máximo del agregado grueso es de 20 mm y los tamaños de las cáscaras de huevo están entre 2 mm y 5 mm. Se realizó una prueba de asentamiento, se midió resistencia a la compresión, a la flexión y se realizó también una prueba de penetración de agua los autores mostraron que, a los 28 días de edad, el espécimen se pueden evidenciar los resultados adecuados con adiciones de 5% de residuos de cascara de huevo para todos los ensayos mecánicos supuestos en la investigación, como reitera (AL-SAFY R. 2015). Estos autores afirman que Las cáscaras de huevo son óptimas Como material para la fabricación de concreto armado para fabricación de edificios, cuya vida útil prevista es de al menos 50 años.

En otro sentido, (SALAZAR Y RODRIGUEZ (2017) demostraron experimentalmente que empleando residuos orgánicos como cáscara de huevo, conchas marinas, carbón activado y arcilla bentonita, es posible obtener granulados (pellets) con 99.88 % de capacidad de remoción de cationes Cu^{+2} para una relación de mezcla cáscara de huevo/conchas marinas de 0.25 y con 10% cáscara de huevo, estos resultados se justifican con la propiedades de porosidad y superficie de la cáscara de huevo para eliminar metales pesados del agua residual.

2.3. VISIÓN GENERAL SOBRE LA TÉCNICA DE ACTIVACIÓN ALCALINA

2.3.1 Cementos alcalinos

Los cementos alcalinos son materiales obtenidos mediante un proceso químico (activación alcalina) que transforma un material de naturaleza aluminosilícica con estructura total o parcialmente amorfa en compactos esqueletos cementantes.

Estos conglomerantes están formados básicamente por dos componentes: un material de naturaleza aluminosilícica y un activador alcalino. Los aluminosilicatos susceptibles de ser activados alcalinamente se pueden dividir en dos grupos en función de su composición química:

- Materiales ricos en calcio, pertenecientes al sistema $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$
- Materiales pobres en calcio, pertenecientes al sistema $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

2.3.2 Desarrollo y aspectos históricos de los cementos alcalinos

Dentro de este grupo destacan las escorias vítreas de horno alto.

Las escorias siderúrgicas de horno alto son el resultado de la combinación de la ganga ácida “arcillosa” del material de hierro y de las cenizas de azufre del coque (igualmente de carácter ácido), con la cal y la magnesia (ambos compuestos básicos) de las calizas más o menos dolomíticas utilizadas como fundentes. La formación de los constituyentes de la escoria tiene lugar por fusión a alta temperatura ($\approx 1600\text{ }^\circ\text{C}$). Las escorias vítreas se obtienen por el enfriamiento brusco de éste magna fluido desde $1400\text{ }^\circ\text{C}$ hasta temperatura ambiente, (PUERTAS, 1993).

Los componentes mayoritarios de las escorias son: CaO (35 - 40%), SiO_2 (25 - 40%), MgO (5 - 12%) y Al_2O_3 (5 - 15%). Como constituyentes minoritarios se pueden encontrar S^{2-} , Fe_2O_3 , MnO y K_2O , todos ellos con porcentajes inferiores al 1%. Los iones Al^{3+} y Si^{4+} actúan como formadores de red de la estructura del vidrio, mientras que los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} lo hacen como modificadores de red, actuando como balance de carga en los tetraedros silicio y aluminio.

En las escorias siderúrgicas granuladas o peletizadas, mineralógicamente, entre el 90 – 95% de la escoria es material amorfo. En la escoria cristalizada, la fase cristalina presente principalmente es una disolución sólida de akermanita ($2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$) y gehlenita ($2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$), denominada melillita. En función del carácter ácido o básico de las escorias, que se determina a través de la ecuación $\text{IB} = (\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$, siendo $\text{IB} > 1$ escoria básica e $\text{IB} < 1$ escoria ácida), pueden aparecer también otras fases cristalinas

como merwinita ($3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$) en escorias básicas y dióxido ($\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$) en las ácidas (PUERTAS, 1993).

Aunque está ampliamente aceptado que la reactividad de las escorias depende de su composición química y de su estructura vítrea, (PAL et al. 2003) concluyeron que aunque la estructura vítrea es fundamental en la reactividad, no existe una correlación exacta entre ellas y por lo tanto, no hay garantía de que un gran contenido en fase vítrea implique directamente una escoria muy reactiva. Sin embargo, un parámetro que permite estimar la reactividad potencial intrínseca de las escorias es el grado de depolimerización (DP). Duxson y Provis (DUXSON Y PROVIS, 2008) desarrollaron una ecuación que permite calcularlo:

$$\text{DP} = \frac{n(\text{CaO}) - 2n(\text{MgO}) - n(\text{Al}_2\text{O}_3) - n(\text{SO}_3)}{n(\text{SiO}_2) - 2n(\text{MgO}) - 0.5n(\text{Al}_2\text{O}_3)} \quad (2-8)$$

Esta relación se encuentra típicamente en valores entre 1.3 y 1.5; valores superiores implican una mayor depolimerización y por lo tanto una mayor reactividad de la red de silicatos en la escoria.

Estos mismos autores indican que las reacciones en la escoria vítrea están controladas por el tamaño de las partículas; de manera que aquellas con un tamaño $> 20 \mu\text{m}$ reaccionan más lentamente mientras que las que tienen un tamaño $< 2 \mu\text{m}$ reaccionan completamente en aproximadamente las primeras 24 horas. Estos estudios evidenciaron que la distribución del tamaño de partícula puede ser utilizada como un control en el desarrollo resistente de los cementos, morteros y hormigones basados en escorias vítreas activadas alcalinamente, así como en cementos con escorias (DUXSON Y PROVIS 2008, Li et al. 2010).

En términos generales, las escorias vítreas deben cumplir una serie de requisitos para ser susceptibles a ser activadas alcalinamente (PUERTAS 1993, Li et al. 2010, DUXSON Y PROVIS 2008, GARCÍA-LODEIRO et al. 2015):

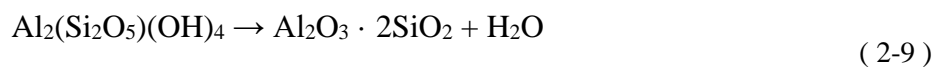
- Ser escorias granuladas o peletizadas (sometidas a enfriamiento rápido) con contenidos en fase vítrea superiores al 85%.
- Contener desorden estructural, es decir, la fase vítrea debe encontrarse poco polimerizada.

- Tener un índice de basicidad superior a 1, ya que las escorias básicas son las que presentan un mayor potencial hidráulico.
- Presentar una superficie específica con valores entre 400 y 600 m²/Kg.

2.3.3 Materiales pobres en calcio:

En este segundo grupo de materiales cabe destacar el metacaolín y las cenizas volantes de tipo F (con contenidos en CaO inferiores al 10% en masa).

El metacaolín es un aluminosilicato que ha sido térmicamente activado y que posee gran actividad puzolánica. Es el resultado de la calcinación de la caolinita (mineral que caracteriza a la mayor parte de los caolines) a temperaturas de entre 650 – 800 °C en función de la pureza y la cristalinidad de la arcilla de partida. La deshidroxilación de la caolinita sigue la siguiente reacción (LI et al 2010, SHI et al. 2006):



Si la temperatura de calcinación supera los 900 °C se forman compuestos cristalinos como mullita (Al₆Si₂O₁₃), espinela (MgAl₂O₄) y gel de sílice amorfo, disminuyendo la reactividad del metacaolín.

El metacaolín está formado por una serie de capas alternadas de silicatos y aluminatos, en los cuales el silicio presenta un índice de coordinación de 4 (tetraédrico), mientras que el aluminio presenta índices de coordinación de 4, 5 y 6. La estructura del metacaolín aparece desordenada si se analiza a través de Difracción de Rayos X, sin embargo, debido a que proviene de la deshidroxilación de la caolinita, que sí presenta orden estructural, se asume que puede mantener algo de orden remanente. Por otra parte, el tratamiento térmico, al eliminar los grupos hidroxilo de la estructura de la arcilla induce una tensión que hace aumentar la reactividad de la arcilla (PROVIS Y VAN DEVENTER 2009).

El hecho de poder emplear el metacaolín como fuente de aluminosilicatos en activación alcalina depende principalmente del tamaño de partícula. En general, las partículas de metacaolín deben

tener un tamaño inferior a 5 μm y un tamaño de grano de arcilla del orden de 20 nm (LI et al.2010).

GRANIZO (1998) estudió los productos de hidratación del metacaolín empleando distintos activadores alcalinos: la utilización de NaOH conduce a un aluminosilicato hidratado amorfo de fórmula general $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{Na}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$, mientras que el empleo de mezclas de waterglass y NaOH el aluminosilicato que se forma tiene como fórmula $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{H}_6\text{O}_{13}$ y con mayores resistencias mecánicas que los anteriores, independientemente del activador empleado. La concentración y volumen del activador determinan el comportamiento resistente del producto final.

Las cenizas volantes son un subproducto de la combustión del carbón mineral en la generación de energía eléctrica en centrales termoeléctricas, se obtienen por precipitación mecánica o electrostática del polvo en suspensión comprendido en los gases procedentes de la combustión del carbón.

Las cenizas volantes están formadas por los restos de arcillas, arena y materia orgánica que está presente en el carbón. Estos compuestos se funden en el horno de combustión y son sometidos a un enfriamiento rápido en aire que produce pequeñas partículas esféricas. Sin embargo, presentan fases cristalinas, normalmente mullita, cuarzo y óxidos de hierro, así como heterogeneidades entre las partículas. Por ello, las cenizas volantes son materiales de composición variable que depende, no solo de las características del carbón de origen, sino también del proceso de combustión y enfriamiento al que han sido sometidas (PROVIS Y VAN DEVENTER 2009, DUXSON Y PROVIS 2008).

Aunque la composición de las cenizas volantes es altamente variable, los constituyentes principales son los siguientes: sílice (SiO_2), alúmina (Al_2O_3), óxidos de hierro (Fe_2O_3), óxido de calcio (CaO) y partículas inquemadas de carbón, así como pequeñas cantidades (por debajo del 5%) de MgO , SO_3 , álcalis (Na_2O y K_2O) y trazas de óxidos de titanio, vanadio, manganeso, etc. (GARCÍA-LODEIRO et al. 2015).

Según la norma ASTM C618-08a las cenizas volantes se pueden clasificar en dos tipos en función de su contenido en CaO :

Ceniza volante tipo F: Presentan contenidos en CaO inferiores al 10%. Son el resultado de la calcinación de carbón tipo antracita o bituminoso. Es el tipo más frecuente de ceniza volante,

así como el más empleado en el sector de la construcción. Los óxidos mayoritarios que la componen son el SiO_2 , Al_2O_3 y óxidos de hierro y su pH suele ser superior a 10. Es el tipo de ceniza empleada en activación alcalina.

Ceniza volante tipo C: Son cenizas con altos contenidos en CaO , de entre el 15 – 30%. Se producen en la calcinación de carbones sub-bituminosos o lignitos.

El tamaño de partícula en las cenizas volantes es variable, aunque, como norma general, el 50% de las partículas presentan diámetros de entre 30 – 40 μm . Su superficie específica puede variar entre 250 y 500 m^2/kg y su densidad entre 2200 y 2500 kg/m^3 (GARCÍA-LODEIRO et al. 2015). En términos generales, las cenizas volantes deben cumplir una serie de requisitos para ser susceptibles a ser activadas alcalinamente (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ Y PALOMO 2003a):

- Contener menos de un 5% de material inquemado.
- Tener contenidos en Fe_2O_3 inferiores al 10%.
- Tener bajos contenidos de CaO .
- La cantidad de SiO_2 reactiva debe estar entre el 40 – 50%.
- Entre el 80 – 90% de las partículas tienen que tener un tamaño de partícula inferior a 45 μm .
- Tener una proporción de fase vítrea > 50%.

En el diagrama ternario $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ se muestran los rangos composicionales de los dos materiales susceptibles a ser activados alcalinamente (Figura 2-14.) en comparación con el cemento portland OPC: las escorias vítreas de horno alto (BlastFurnaceSlag, BFS) y las cenizas volantes (FlyAsh, FA).

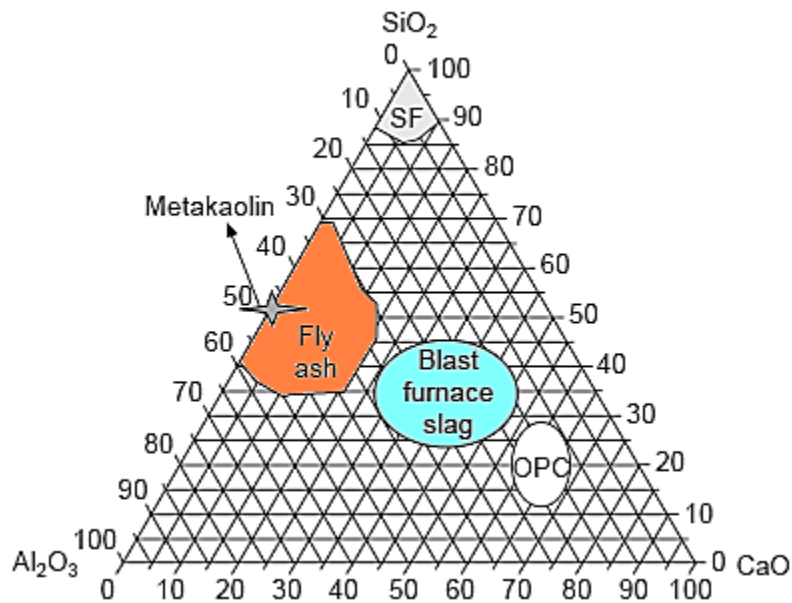


Figura 2-12. Diagrama ternario CaO – SiO₂ – Al₂O₃ con los rangos composicionales de distintos materiales (GARCÍA-LODEIRO et al. 2015).

2.3.4 Activadores alcalinos

Los activadores son un componente esencial de los cementos alcalinos, ya que de ellos dependen las futuras propiedades de los cementos, morteros y hormigones que se fabriquen.

Una sustancia activadora debe cumplir los siguientes requisitos:

- Acelerar la solubilización de los materiales
- Favorecer la formación de hidratos o productos de reacción de baja solubilidad
- Favorecer la formación de una estructura compacta con los productos de reacción formados.

La solubilización de la escoria se produce tanto a pH ácidos como a pH básicos (pH <2 y pH >12) (ver Figura 2-15.) pero, tan solo a pH básicos se produce la formación de compuestos hidratados estables. En general, las escorias vítreas se activan en condiciones de alcalinidad moderada (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ 2000, SHI ET AL. 2006) por ello, los activadores alcalinos son compuestos alcalinos o alcalinotérreos como hidróxidos (ROH, R(OH)₂), sales de

ácido débil (R_2CO_3 , R_2S , RF), sales de ácido fuerte (Na_2SO_4 , $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$) y sales silíceas del tipo $R_2O \cdot (n) SiO_2$, donde R es un ion alcalino del tipo Na, K o Li.

Por otra parte, la solubilización de las cenizas volantes solo se produce a pH básicos ($pH > 12$), y en condiciones mucho más agresivas, de mayor alcalinidad que las escorias, siendo además necesario el empleo de temperatura (entre 60 y 200 °C) para favorecer la disolución de las cenizas volantes, así como la formación de productos de reacción estables. Los activadores alcalinos empleados son hidróxidos alcalinos, silicatos alcalinos o mezclas de los dos que generen condiciones de alta alcalinidad.

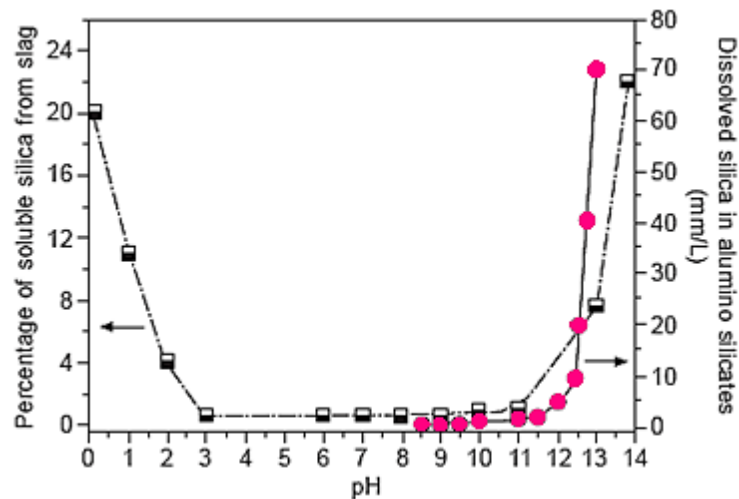


Figura 2-13. Cantidad de sílice soluble de la escoria (negro) y de las cenizas volantes (rosa) en función del pH de la disolución activadora (GARCÍA-LODEIRO et al. 2015).

De igual forma, la solubilidad de las especies de aluminio que forman parte de las escorias y de las cenizas volantes aumenta tanto a pH ácido como básico, con un mínimo alrededor de 6.3 (ver Figura 2-14.). En el diagrama de solubilidad del aluminio se puede observar que cuando existe un medio ácido, el catión que prevalece es el Al^{3+} aunque coexiste con especies como $Al(OH)^{2+}$ y $Al(OH)^{2+}$, mientras que, en medio básico la especie predominante es el $Al(OH)^{4-}$. Estas últimas especies son las que reaccionan con la sílice disuelta en el medio para formar los productos de reacción.

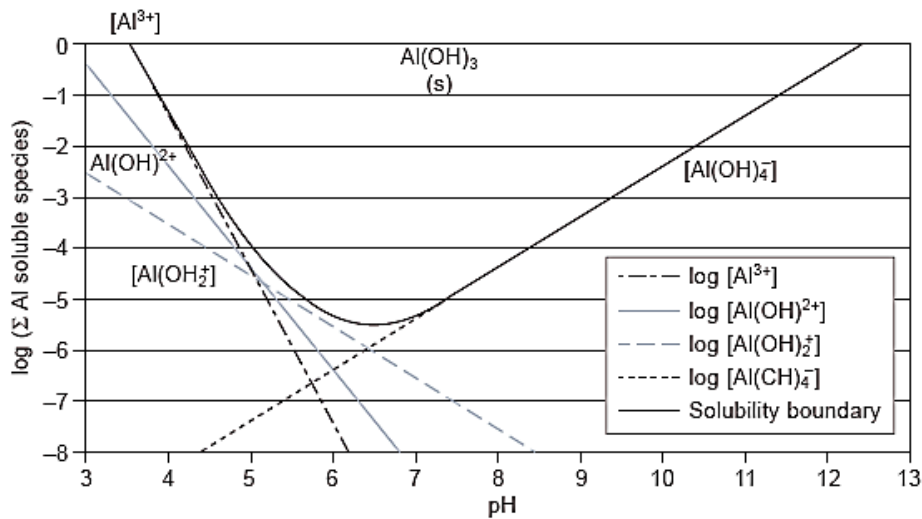


Figura 2-14. Diagrama de solubilidad del aluminio en función del pH (GARCÍA-LODEIRO et al. 2015).

2.3.5 Hidroxidos

Los hidróxidos más empleados como activadores alcalinos son los de sodio o potasio. Los de litio, rubidio y cesio no se emplean debido a su elevado coste y su escasez. Los cationes presentes en el activador juegan un papel importante en la activación ya que mantienen la neutralidad eléctrica que se produce cuando los tetraedros de SiO_4 son reemplazados por los tetraedros de AlO_4^- en la estructura del gel (principal producto de reacción de la activación alcalina).

Las disoluciones de NaOH y KOH presentan un pH elevado, superior a 13, con un alto contenido de iones OH^- . Estos iones catalizan la disolución de los cationes Si^{4+} y Al^{3+} induciendo la hidrólisis de los enlaces $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ y $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ y, permitiendo, por lo tanto, el paso de estas especies a la disolución (GLUKHOVSKY 1967). Los iones OH^- no solo catalizan la hidrólisis de los enlaces, sino que permiten alcanzar los valores de pH requeridos para iniciar la disolución de los precursores y promover las reacciones de condensación posteriores.

En el caso de las escorias, que son ricas en CaO, altas concentraciones de grupos OH^- son desfavorables ya que el Ca^{2+} es menos soluble a estos pH elevados, empleándose tradicionalmente concentraciones del orden de 2 – 4M. De lo anteriormente expuesto se extrae

que, en el caso de las cenizas volantes es necesario emplear concentraciones mucho más altas (8 o 10M) para poder hidrolizar el silicio y el aluminio presente en el material de partida (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ Y PALOMO 2005a).

Cuando se emplean NaOH y KOH en la activación alcalina de cenizas volantes, se observa que aunque el KOH ataca al componente vítreo de la ceniza los productos de reacción permanecen adheridos a las partículas esféricas originales sin que se produzca la dispersión de éstos por todo el sistema, dejando huecos en la matriz. Con lo que se deduce que el KOH es un activador menos energético o más lento que el NaOH (PALOMO et al. 2004a).

Un problema asociado al empleo de hidróxidos como activadores es la formación de eflorescencias de carbonatos o bicarbonatos alcalinos cristalizados en la superficie. Estas eflorescencias son el resultado de la interacción del CO₂ atmosférico con esas altas concentración de hidróxidos necesarias para la activación alcalina de los aluminosilicatos (PROVIS Y VAN DEVENTER 2009, 2014a).

2.3.6 Sales de ácido débil

En la activación alcalina con disoluciones de carbonatos se utilizan carbonatos sódicos, los carbonatos de otros metales alcalinos no se suelen emplear. El interés en el empleo de este tipo de compuestos radica en que su producción está asociada a un menor impacto ambiental que la producción de hidróxidos o disoluciones de silicato sódico (PROVIS et al. 2014a, GARCÍA-LODEIRO et al. 2015).

Cuando se emplean como activadores alcalinos de escorias vítreas se obtienen menores resistencias a edades tempranas que cuando se activan con hidróxido sódico o silicatos sódicos. Esto es debido a que la presencia de un alto contenido en CO₃²⁻ origina la formación de un CaCO₃ o carbonatos sódico – cálcicos, pobremente cristalizados, que precipitan ralentizando el proceso de activación de la escoria, afectando al fraguado y endurecimiento iniciales. A edades más avanzadas ese efecto se minimiza y las resistencias mecánicas llegan a ser superiores que en los materiales activados con NaOH (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ Y PUERTAS 2001).

El pH de las disoluciones de Na₂CO₃ es significativamente menor que el de las disoluciones de NaOH, por ello, este tipo de disoluciones solamente se emplean en la activación alcalina de

escorias vítreas (que requieren menores valores de pH para ser solubilizadas). (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al. 2006) emplearon mezclas de hidróxidos y carbonatos de sodio en la activación alcalina de cenizas volantes encontrando que reaccionaban pobremente para dar productos porosos, no quedando clara la contribución específica de los grupos CO_3^{2-} en la activación. En cualquier caso, la menor reactividad de las cenizas volantes en estas condiciones se debe a la baja alcalinidad del sistema (PROVIS, 2009).

2.3.7 Sales de ácido fuerte

La activación alcalina con sulfatos es la menos común de todas las aquí presentadas y solamente se emplea en la activación de escorias.

La activación de la escoria con una disolución saturada de Na_2SO_4 que posee un pH relativamente bajo (≈ 7) es un proceso lento. Para acelerar la activación, es necesario añadir una cantidad suficiente de iones hidroxilos.

La activación por yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) proporciona un medio alcalino de menor basicidad, pero, al igual que en el caso anterior, aumentando el pH del medio la reacción de la escoria se acelera. Así, para valores de pH próximos a 12 se favorece la disolución de la escoria y la posterior formación de etringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) estable. Lo que hace que la reacción progrese más rápidamente porque la etringita hace que la concentración de iones Ca^{2+} y Al^{3+} en la fase líquida descienda, lo cual favorece que se siga produciendo la disolución de la escoria. Estos datos indican que aunque el yeso acelera la reacción de hidratación de la escoria, es menos efectivo como activador en ausencia de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ya que el medio no es lo suficientemente básico. (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2000).

2.3.8 Sales silíceas

Las disoluciones de estas sales están formadas por una combinación de óxidos de metales alcalinos y de sílice con agua, cuya fórmula general es: $x\text{SiO}_2 / \text{R}_2\text{O}$, donde $\text{R} = \text{Na}, \text{K}$ o Li y $x =$ relación molar. De los tres silicatos alcalinos el más utilizado en los procesos de activación alcalina es el silicato sódico hidratado.

Estas disoluciones contienen una mezcla de iones distribuidos en forma de polímeros, monómeros (SiO_4^{4-}) y dímeros ($\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$), cuya distribución depende de su relación molar y de la concentración de la disolución. Así pues, una disolución con una relación molar ($\text{SiO}_2 / \text{R}_2\text{O}$) baja (1/1) está formada principalmente por monómeros y dímeros, mientras que una disolución con una alta relación molar (3.3/1) es más rica en especies poliméricas. La relación molar puede ser modificada o bien por dilución con agua desionizada o por una adición extra de álcalis.

El silicato sódico hidratado ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) se denomina comúnmente waterglass. Esta disolución presenta valores de pH intermedios entre las disoluciones de NaOH y las de Na_2CO_3 a igual concentración de iones sodio. Las disoluciones comerciales de silicato sódico presentan relaciones $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ variables entre 1.60 y 3.85. Los dos parámetros más importantes que hay que tener en cuenta en cuanto a su empleo como activador alcalino son, la concentración de sílice y la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (SHI et al. 2006). En la activación alcalina de escorias vítreas el waterglass no solo promueve la disolución de la escoria, sino que contribuye a la formación de productos de reacción debido a que el silicato que aporta la disolución reacciona con los iones Ca^{2+} provenientes de la disolución de la escoria. Por ello, (WANG et al. 1994) estudiaron como afecta la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ en las resistencias mecánicas desarrolladas por morteros de escorias activadas alcalinamente empleando módulos de silicato ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) variables entre 0 y 3. Dichos autores emplearon a su vez tres tipos de escorias vítreas distintas, ácidas, básicas y neutras. Los diferentes módulos de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ se obtuvieron incorporando NaOH a la disolución de waterglass. En la figura 2-17. Se muestran los resultados en cuanto a resistencia mecánica de los morteros a 28 días de curado que obtuvieron empleando los distintos módulos.

Estos autores concluyeron que los módulos de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ óptimos en cuanto a alcanzar las mayores resistencias mecánicas están entre 0.75 y 1.25 para escorias ácidas, 0.9 y 1.3 para escorias neutras y 1.0 y 1.5 para escorias básicas.

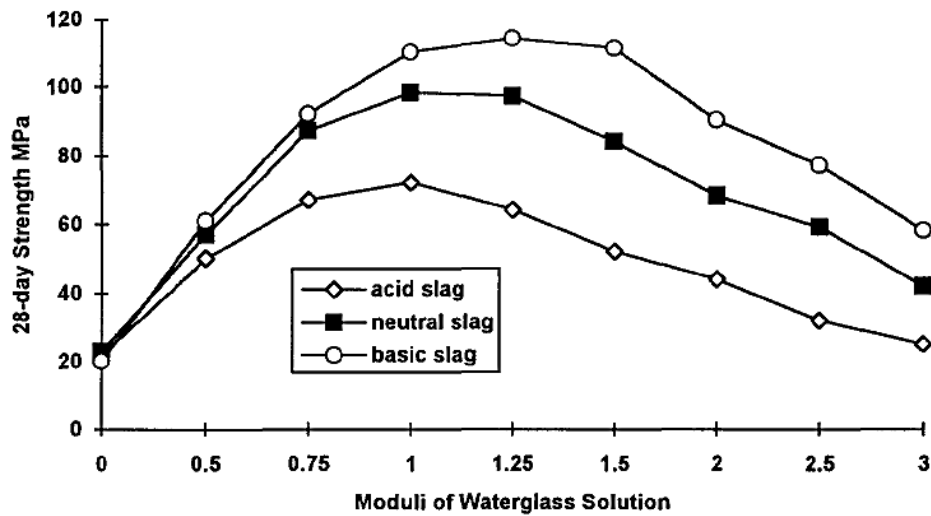


Figura 2-15. Influencia del módulo $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ en las resistencias mecánicas de escorias activadas alcalinamente (WANG et al. 1994).

La influencia del tipo de activador alcalino en el desarrollo resistente de sistemas de AAS (Alkali-Activated Slag) ha sido ampliamente estudiada, uno de los estudios más representativos fue llevado a cabo por (WANG et al. 1994). Estos autores emplearon seis disoluciones activadoras distintas, 2M Na_2SO_4 , 4M NaOH , 2M Na_2CO_3 , 1.75M Wg(1), 2M Wg(1) y 2M Wg(1.5) donde M es la concentración molar y el número indicado entre paréntesis es el módulo de silicatos. Los resultados que obtuvieron muestran que las mayores resistencias mecánicas se consiguen al emplear disoluciones de waterglass con módulos de silicatos ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) comprendidos entre 1 y 1.5 (Figura 2-18.).

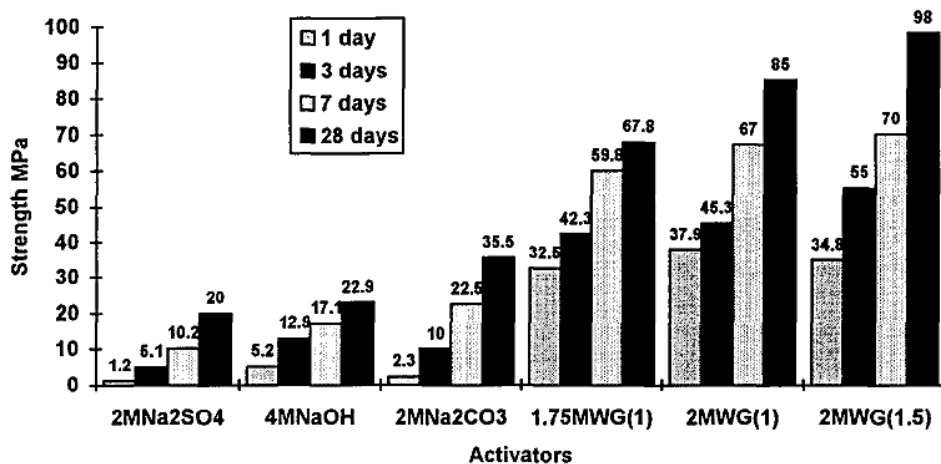
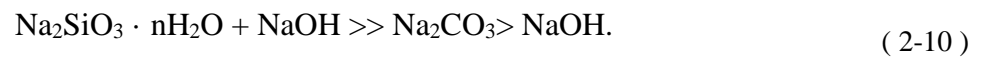


Figura 2-16. Resistencia mecánica a compresión de AAS (Wang et al. 1994).

(FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al. 1999) corroboraron estos resultados realizando un diseño de experimentos en el que estudiaron la influencia de diversos factores (superficie específica de la escoria de partida, temperatura de curado, concentración y naturaleza del activador), en las resistencias mecánicas de morteros de AAS. Encontrando que la naturaleza del activador era el factor más significativo para un óptimo desarrollo resistente. En función de las resistencias mecánicas que obtuvieron, el orden de los activadores alcalinos seguía la secuencia siguiente:



En el caso de la activación alcalina de cenizas volantes con waterglass hay que tener en cuenta que es necesario mantener un sistema con un pH alto y con altos niveles de Si^{4+} soluble, es decir, es necesario incorporar NaOH en una concentración lo suficientemente elevada como para que se produzca la disolución de la ceniza, pero mantener a su vez una cantidad óptima de SiO_2 en disolución que estimule la formación de productos de reacción.

(CRIADO et al. 2008) estudiaron a través de Si RMN el efecto de la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ en la cantidad de silicato sódico, así como en su grado de polimerización. Para ello, mantuvieron una concentración de Na_2O (en función a la masa del ligante) prácticamente constante del 8% variando la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$. Las relaciones empleadas fueron 0.19 (W15), 0.69 (W50) y 1.17 (W85). Los resultados que obtuvieron se muestran en la Figura 2-19. Cuando la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ es 0.19 el silicio se encuentra formando parte de monómeros, al aumentar dicha relación a 0.69 aparecen también dímeros y trímeros cíclicos, cuando la relación alcanza el valor más elevado (1.17) se observa también la presencia de unidades tetrámeros cíclicos puentes. En la Figura 2-19. Además de los resultados anteriormente mencionados, aparecen también los resultados correspondientes a la disolución W100 (sin Na_2O adicional) donde las especies de silicato se corresponden a unidades mucho más polimerizados (CRIADO, 2007a). Es decir, un aumento en la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ lleva asociado un aumento de la polimerización.

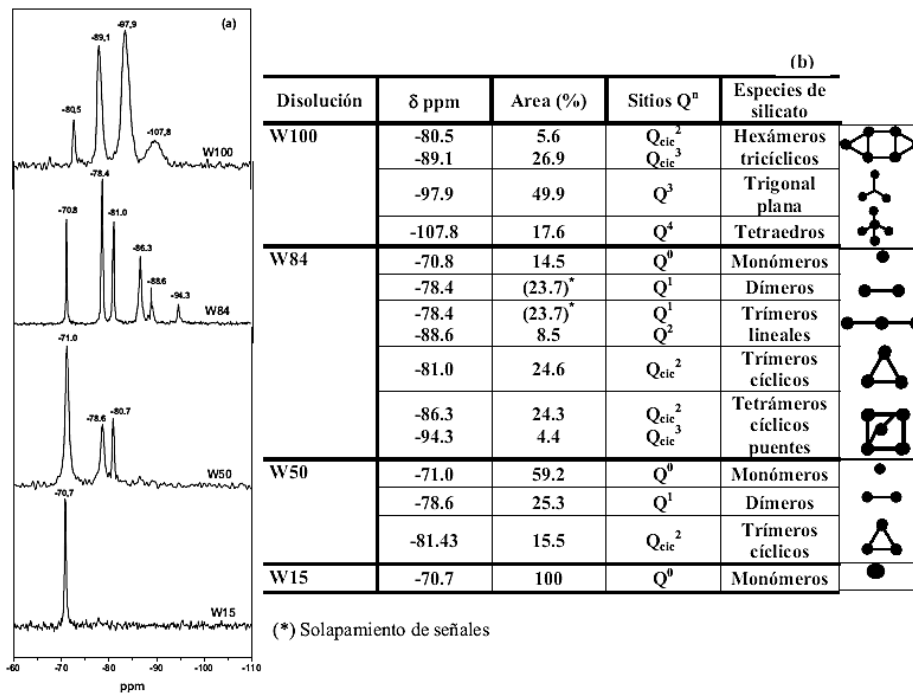


Figura 2-17. Especies de silicato presentes en las disoluciones de waterglass (CRIADO, 2007a)

El grado de polimerización de las especies de silicato afecta a la formación de los productos de reacción de los aluminosilicatos (tanto cenizas volantes como metacaolines). A este respecto, (CRIADO et al. 2008) concluyeron que la presencia de monómeros y dímeros acorta el tiempo de formación de productos de reacción, pero un alto porcentaje de dímeros, aunque acelera la reacción, conlleva la formación de productos termodinámicamente inestables. La presencia de especies más polimerizadas (silicatos cíclicos) conduce a geles inicialmente más estables que retardan la disolución de la ceniza volante. Por otra parte, (DUXSON et al. 2005) determinaron un rango de valores de módulo de silicatos, $0.5 < \text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} < 1.0$, óptimo para la activación alcalina de aluminosilicatos. (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ Y PALOMO 2005a) estudiaron el efecto de la naturaleza del activador en los sistemas de cenizas volantes activadas alcalinamente, para ello emplearon como activadores alcalinos NaOH, disoluciones de waterglass y mezclas de NaOH y Na_2CO_3 , manteniendo siempre el $\text{pH} > 12$, encontrando que las mejores resistencias mecánicas se obtenían al emplear disoluciones de waterglass, la presencia de sílice soluble afecta notablemente al desarrollo resistente del material. En contrapunto, las menores resistencias mecánicas se obtuvieron al emplear las mezclas de NaOH y Na_2CO_3 .

2.3.9 Concentración del activador

En la activación alcalina de las escorias vítreas, un factor determinante es la concentración de Na_2O (en función a la masa del ligante). (WANG et al. 1994) observaron que al aumentar el porcentaje de óxido de sodio (con concentraciones de entre el 2 y el 8%), se veían incrementadas las resistencias mecánicas, pero a partir del 5.5% dichos incrementos no solo no eran significativos, sino que se formaban eflorescencias debidas al exceso de álcalis en el sistema. Adicionalmente, no recomiendan el empleo de concentraciones elevadas, debido también a factores económicos.

(FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al. 1999) confirmaron estos resultados, recomendando a su vez concentraciones de Na_2O de entre el 3 y el 5%, ya que valores inferiores retrasan la activación de las escorias y valores superiores originan, como se ha comentado anteriormente, la aparición de eflorescencias. Así mismo, (PALOMO et al. 2004a) analizaron los productos de reacción de cenizas volantes activadas con disoluciones de hidróxidos con concentraciones molares de entre 8 y 18M y con concentraciones de Na_2O de entre el 5 y el 15%, respectivamente, encontrando, que a mayor concentración del activador se obtenía una matriz más densa formada por un material cuasivítreo, que se traducía en unas mayores resistencias mecánicas.

2.3.9 Mecanismos de reacción

La activación alcalina de las escorias es un proceso complejo, los productos de reacción se forman a través de procesos de disolución y precipitación durante los primeros momentos de reacción, mientras que las últimas etapas continúan por mecanismos en estado sólido, produciéndose reacciones de poli-condensación (WANG Y SCRIVENER 1995, LI et al. 2010).

El proceso comienza con la destrucción de los enlaces Ca-O , Mg-O , Si-O-Si , Al-O-Al y Al-O-Si de la escoria de partida, después se forma una capa de Si-Al por toda la superficie de los granos de escoria para finalmente producirse los productos de reacción (Li et al. 2010).

Los principales mecanismos que controlan dichas reacciones en estado sólido son de tres tipos (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ Y PUERTAS 1997).

- Reacción química de nucleación y crecimiento de fases hidratadas
- Interacciones “phaseboundary”
- Procesos de difusión a través de la capa de productos de hidratación

Estos mecanismos se pueden describir a través de las siguientes etapas: Inicial, inducción, aceleración, deceleración y finalización (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al. 1996):

La etapa inicial es un proceso muy rápido en el que se disuelve el borde del grano de escoria y precipitan los primeros productos de reacción, que recubren al grano de escoria creando una capa semiprotectora; después tiene lugar un proceso lento de inducción en el que se sigue disolviendo la escoria. Cuando los iones (SiO_4^{2-}) y (Ca^{2+}) alcanzan la saturación, precipitan de forma masiva (aceleración). En las etapas de deceleración y finalización las reacciones entre la escoria y la disolución van terminando.

La influencia de la naturaleza del activador alcalino en los mecanismos de reacción fue estudiada a través de calorimetría de conducción isoterma por Fernández-Jiménez (2000). En la Figura 2-20 se muestran las curvas calorimétricas correspondientes a dicho estudio, donde el pico que aparece se corresponde con las etapas de aceleración y deceleración. Cuando la escoria era activada con NaOH el pico era más intenso y aparecía a tiempos más cortos. La activada con Na_2CO_3 presentaba períodos de inducción más largos y de aceleración menos intensos mientras que las pastas activadas con waterglass presentaban un comportamiento intermedio.

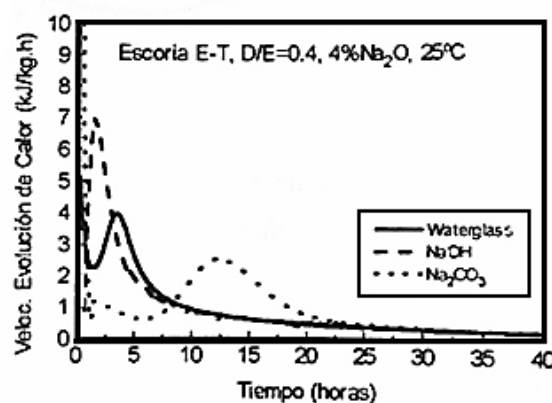


Figura 2-18. Curvas calorimétricas de escoria activada con NaOH, Na_2CO_3 y waterglass (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ 2000).

La activación alcalina de aluminosilicatos fue descrita inicialmente por (GLUKHOVSKY, 1994) que propuso unos mecanismos generales consistentes en tres etapas:

- *Primera etapa: Destrucción – Coagulación*

En esta etapa los iones OH^- presentes en el activador alcalino rompen los enlaces Si-O-Si , Al-O-Al y Al-O-Si de los aluminosilicatos. Esta disgregación de la fase sólida está gobernada por la formación de productos inestables que causan la caída de la carga iónica del medio promovida por la adición de átomos donadores de electrones (metales alcalinos). El resultado es la redistribución de la densidad electrónica alrededor de los átomos de silicio, provocando que sea más fácil la ruptura de los enlaces Si-O-Si . Los cationes de los metales alcalinos neutralizan la carga de los aniones, así mismo, la formación de los enlaces $-\text{Si-O-Na}^+$ evita que la reacción sea reversible.

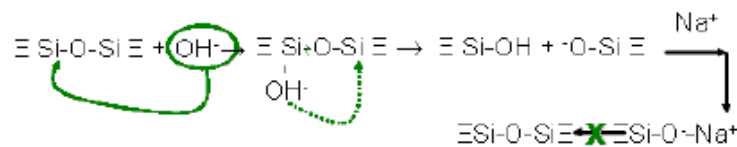


Figura 2-19.Primera etapa de la activación alcalina de aluminosilicatos (GARCÍA-LODEIRO et al. 2015)

Los grupos OH^- rompen también los enlaces Al-O-Si de forma que los aluminatos se encuentran en la disolución formando complejos del tipo $\text{Al}(\text{OH})^{4-}$, $\text{Al}(\text{OH})^{5^{2-}}$ y $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$.

- *Segunda etapa: Coagulación – Condensación*

Esta segunda etapa se caracteriza por la acumulación de los productos formados anteriormente que conduce a un mayor contacto y a la formación de una estructura coagulada (Figura 2-22.). La velocidad de poli-condensación viene determinada por los iones disueltos y la existencia de las condiciones óptimas necesarias para la precipitación del gel. La condensación del ácido silícico se ve favorecida por valores de $\text{pH} > 7$. El ion OH^- actúa como catalizador de la reacción, por ello, el desarrollo de resistencias mecánicas del material viene asociado a un descenso en el pH de la fase líquida.

inicialmente para formar anillos que contiene cuatro tetraedros secundarios (alternando aluminio y silicio). Los cationes que neutralizan la carga eléctrica resultante de la sustitución de silicio por aluminio se colocan en huecos en la estructura.

El producto intermedio se caracteriza por un elevado contenido en aluminio, que se denomina Gel 1 ($\text{Si}/\text{Al} \approx 1$). Su formación se explica por la elevada concentración de iones Al^{3+} que contiene el medio en las primeras horas de reacción, ya que los enlaces $\text{Al}-\text{O}$ son más débiles que los enlaces $\text{Si}-\text{O}$.

Con el progreso de la reacción se disuelven más enlaces $\text{Si}-\text{O}$ favoreciendo la evolución del Gel 1, formado inicialmente, a un Gel 2 más rico en silicio con relaciones $\text{Si}/\text{Al} \approx 2$. Este aumento de la relación Si/Al conlleva a su vez un aumento de las propiedades mecánicas de los geles de aluminosilicatos (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al. 2006b). En el Gel 2 existe un orden tridimensional pero solo a escala atómica o nanométrica; en la escala micro-estructural el gel es amorfo y su composición varía en función del tipo de activador empleado (SHI et al. 2011).

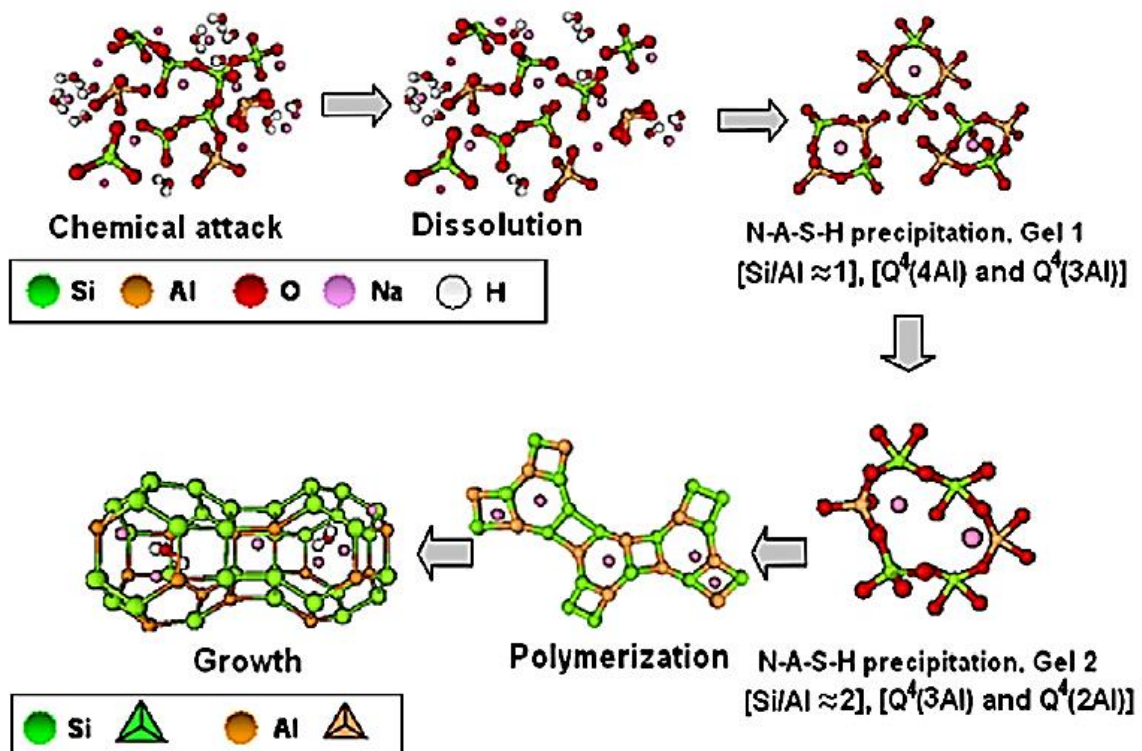


Figura 2-21. Modelo descriptivo de la formación de aluminosilicatos (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al. 2005b, Shi et al. 2011).

2.3.10 Productos de reacción de la activación alcalina

- Sistemas basados en escorias vítreas alto horno

El principal producto de reacción de la activación alcalina de escorias vítreas es un aluminosilicato cálcico hidratado pobremente cristalino, denominado Gel C–A–S–H. Este gel es similar al gel C-S-H encontrado en las pastas de OPC, tiene una estructura desordenada tipo tobermorita, formado por cadenas de silicatos tetraédricamente coordinados, dichas cadenas se repiten periódicamente a intervalos de tres tetraedros, estructuras drierketten, de forma que cada cadena está constituida por $(3n - 1)$ tetraedros. Dos de los tetraedros se encuentran unidos a una lámina central de Ca–O. En estas cadenas el aluminio podría sustituir al silicio en los tetraedros puente, incorporando cationes alcalinos entre las capas para compensar el balance de carga (RICHARDSON et al. 1993, ANDERSEN et al. 2004) (Figura 2-24.).

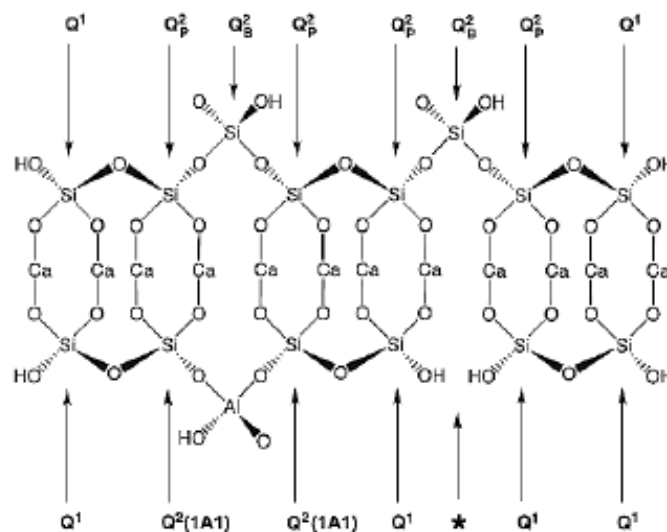


Figura 2-22. Representación esquemática del gel C-S-H (ANDERSEN et al. 2004).

Aunque entre el gel C-S-H y el gel C-A-S-H existen notables diferencias: la relación Ca/Si es menor (entre 0.8 y 1.2 frente a relaciones superiores a 1.7 en el OPC), mayores longitudes de cadena (13 tetraedros frente a 3 – 5 en el C–S–H). Las cadenas del gel C-A-S-H incorporan mayor cantidad de aluminio formando puentes y cationes Na^+ para compensar el balance de carga producido por la sustitución de silicio por aluminio. (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ 2000, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al. 2003b, PUERTAS et al. 2004).

En general, la estructura y composición del gel C–A–S–H depende del proceso de activación de la escoria vítrea que depende a su vez del activador empleado, (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al. 2003b) estudiaron a través de RMN – MAS el gel proveniente de la activación de la escoria empleando varios activadores: Cuando se empleaba silicato sódico (waterglass) el gel formado contenía una mayor cantidad de iones condensados, con altos contenidos en unidades Q^2 y Q^3 , y bajas relaciones Ca/Si. Ello era debido al incremento de especies de silicato presentes en la disolución.

Cuando el activador era una disolución de NaOH, los geles obtenidos se caracterizaban por tener gran cantidad de unidades Q^2 pero no Q^3 , una relación Ca/Si mayor y por tener longitudes medias de cadena (LMC) más largas y una estructura más ordenada que la formada cuando se activa la escoria con silicato sódico, por lo que las resistencias mecánicas son menores que en los sistemas con silicato sódico. Al emplear Na_2CO_3 como activador, el gel contiene unidades Q^3 pero una menor cantidad de unidades Q^2 , en este caso las resistencias mecánicas son intermedias entre las de las pastas activadas con NaOH y silicato sódico.

(PUERTAS et al. 2011) identificaron también diferencias estructurales y composicionales entre los tipos de gel C–A–S–H en los sistemas de AAS activados con NaOH y con silicato sódico, encontrando que en los primeros la estructura del gel C–A–S–H es un intermedio entre la tobermorita 1.1 nm con una LMC de 14 tetraedros (T11(14)) y la tobermorita 1.4 nm con una longitud media de cadena (LMC) de cinco tetraedros (T14(5)) (ver Figura 2-25. a) y c)). Composicionalmente, el gel C–A–S–H contiene Al (en posiciones puente) y un alto contenido en unidades $Q^2(1Al)$, bajo en Q^3 , con relación Ca/Si = 1.10 y una LMC de 9 tetraedros. Estos autores encontraron una gran porosidad en estas pastas debida al desorden estructural que se puede comparar con estados de tipo LD (Low Density) con pequeñas poblaciones de estados tipo HD (High Density).

En los geles C–A–S–H formados por la activación con silicato sódico la estructura encontrada es indicativa de la coexistencia de tobermorita 1.1 nm con LMC de 14 tetraedros (T11(14)) y tobermorita 1.4 nm con LMC de 11 (T14(11)) (Figura 1.12. a) y b)). El gel C–A–S–H presenta Al en coordinación tetraédrica, con un gran contenido en unidades Q^3 , una relación Ca/Si de 0.96 y longitudes medias de cadena (LMC) de 11 tetraedros. Este tipo de estructuras son muy densas (tipo HD = High Density) y conducen a excelentes propiedades mecánicas.

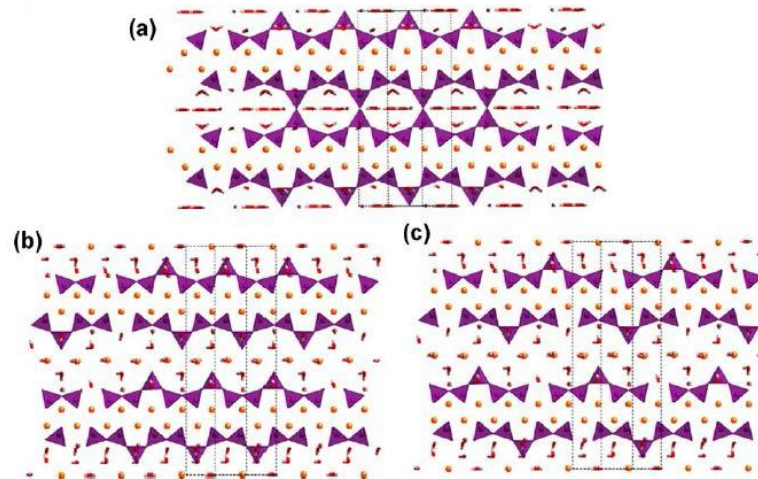


Figura 2-23. Modelos estructurales para: a) T11 (14), b) T14 (11) y c) T14 (5) (PUERTAS et al. 2011).

Por otra parte, (MYERS et al. 2013) desarrollaron un modelo estructural para describir los geles C–A–S–H incorporando la posibilidad de la existencia de cadenas de tobermorita entrecruzadas o no entrecruzadas (ver Figura 2-26.). A través de este modelo se pueden calcular longitudes de cadena, relaciones Al/Si y el grado de entrecruzamiento de estas estructuras más complejas, que no pueden ser descritas completamente a través de los modelos normales para geles C–S–H tipo tobermorita no entrecruzadas.

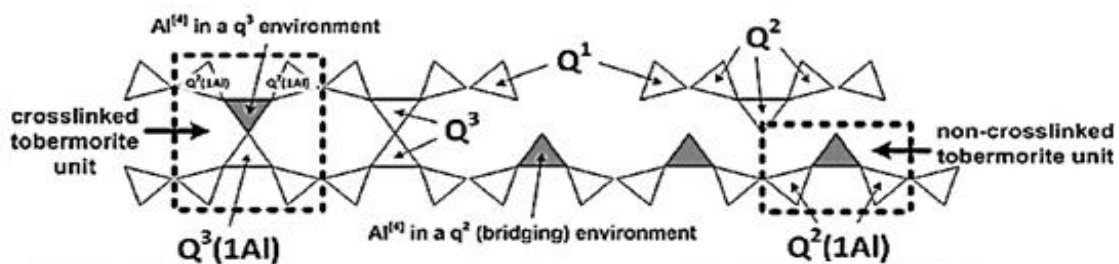


Figura 2-24. Modelo estructural de los geles C–A–S–H (MYERS et al. 2013, BERNAL et al. 2014a).

Otros estudios han revelado la posibilidad de que los enlaces químicos de los cationes Ca^{2+} en el gel C–A–S–H sean reemplazados por Na^+ , conduciendo a la formación de un gel interno de tipo C–(N)–A–S–H en las escorias activadas con NaOH y con silicato sódico (BEN HAHA et al. 2011).

Los productos secundarios de reacción que se forman en estas pastas de AAS dependen del tipo de activador empleado y de la naturaleza de la escoria. Se han detectado compuestos tipo fase A F (identificados al emplear NaOH) y strätlingita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_2)(\text{OH})_{10} \cdot 2.5(\text{H}_2\text{O})$) al utilizar silicatos sódicos (LOTHENBACH Y GRUSKOVNJAK 2007). En escorias ricas en MgO se ha detectado también la presencia de hidrotalcita ($[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}](\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y en las ricas en Al_2O_3 y pobres en MgO zeolitas como gismondina ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$) y garronita ($\text{Na}_2\text{Ca}_5\text{Al}_{12}\text{Si}_{20}\text{O}_{64} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$).

Uno de los productos secundarios más estudiados es la hidrotalcita. La encontrada en sistemas cementicios presenta relaciones Mg/Al entre 2 y 3, inferiores a las encontradas en hidrotalcitas naturales (Mg/Al = 3). (WANG Y SCRIVENER, 1995) la identificaron a través de DRX y ATD en pastas de escorias activadas con NaOH y en pastas de escorias activadas con waterglass, pero a partir de 28 días de curado. (PUERTAS et al. 2004) también observaron diferencias en cuanto a la formación de hidrotalcita en función del tipo de activador, encontrando que las hidrotalcitas formadas en escorias activadas con NaOH presentaban una mayor cristalinidad que las formadas al emplear waterglass.

En general, la cantidad de hidrotalcita formada en los sistemas de AAS es directamente proporcional al contenido en MgO de la escoria de partida, como corroboraron (BEN HAHA et al. 2011). Estos autores realizaron un estudio sobre tres escorias distintas con contenidos en MgO de entre 8 y 13%, encontrando que, al incrementar el contenido de MgO aumenta la cantidad de hidrotalcita formada. Adicionalmente, a través de cálculos termodinámicos establecieron la influencia del contenido de MgO en los productos secundarios formados. En la Figura 2-27 se puede observar que en función del contenido en MgO se puede formar hidrotalcita o strätlingita en las pastas de AAS.

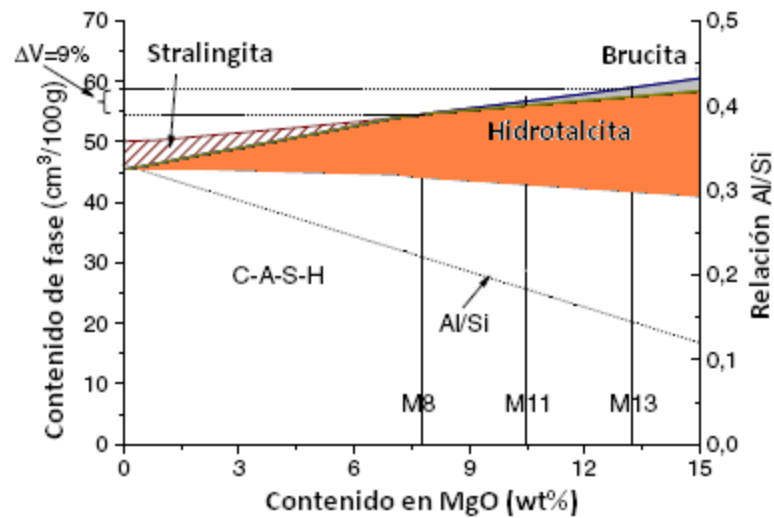


Figura 2-25. Influencia del contenido en MgO en los hidratos presentes en las pastas de escoria activada alcalinamente con NaOH (BEN HAHA et al. 2011).

Sin embargo, más allá de la identificación de la hidrotalcita, la química exacta que controla la formación de las fases AFm y las de tipo zeolitas (cinética y equilibrios) no está completamente entendida. Hay numerosos estudios publicados (BONK et al. 2003, ESCALANTE-GARCÍA et al. 2003, BERNAL et al. 2010, BERNAL et al. 2011a, BERNAL et al. 2014a) en los que esas fases han sido identificadas a través de diversas técnicas como DRX, RMN – MAS, pero no hay estudios sistemáticos para identificarlos.

2.3.11 Sistemas basados en aluminosilicatos (cenizas volantes)

El principal producto de reacción es un polímero tridimensional, un aluminosilicato alcalino hidratado, denominado gel N–A–S–H, dicho gel es considerado como un precursor zeolítico (Palomo et al. 2005a). En él, los tetraedros de silicio y aluminio están distribuidos aleatoriamente formando un esqueleto tridimensional (Figura 2-28).

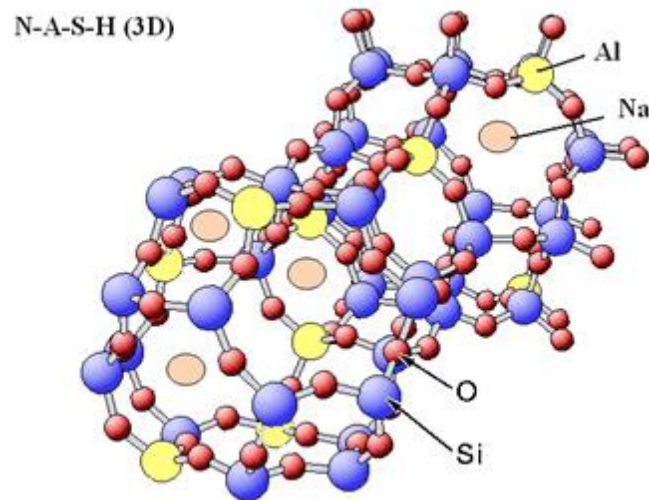


Figura 2-26. Estructura tridimensional del gel N–A–S–H (García-Lodeiro et al. 2015)

En esta estructura tridimensional el Si se puede encontrar en una gran variedad de entornos, predominantemente en unidades $Q^4(nAl)$, donde $n = 0, 1, 2, 3$ o 4 . Los cationes Si^{4+} y Al^{3+} se encuentran tetraédricamente coordinados y unidos por puentes de oxígeno. Las cargas negativas de los grupos AlO^4 , que reemplazan a los tetraedros de SiO_4 , se neutralizan con cationes alcalinos (Na^+ o K^+). La hipotética evolución de este gel (precursor zeolítico) daría lugar a cristales zeolíticos ordenados. La formación del gel se produce tanto dentro como fuera de las esferas de ceniza volante hasta que la partícula es completamente consumida (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al. 2005c).

Sin embargo, se detectan muchas variaciones en la estructura del gel en función del grado de reacción, la temperatura de curado y la presencia de sílice soluble en el activador. En cuanto al grado de reacción, (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al. 2006b) calcularon las relaciones Si/Al en el gel formado a distintas edades de curado, encontrando que tras 5 horas a 85 °C esta relación era de 1.6, para evolucionar a geles con concentraciones de silicio mucho mayores con relaciones Si/Al de 1.8 / 2.0 tras 20 horas. Con el transcurso del tiempo de reacción, el gel evoluciona desde un intermedio meta-estable rico en aluminio a una fase más estable y rica en silicio.

La adición de sílice soluble afecta a los intermedios de reacción pero no a los productos finales. Al inicio de la reacción de activación un aumento del contenido en sílice soluble aumenta la

relación Si/Al de los geles pero dicha relación tiende a igualarse con el tiempo de reacción a la de cenizas activadas con menores contenidos en sílice. Así mismo, altos porcentajes de sílice soluble ralentizan la disolución inicial de la ceniza y deceleran la cinética de activación, sin embargo este efecto se ve compensado por el hecho de que, dicha sílice se encuentra muy polimerizada lo que favorece la formación de un gel muy condensado, debido a la participación de especies moleculares grandes, que lo hace que el producto final sea muy denso y compacto y mecánicamente resistente (CRIADO 2007a, CRIADO et al. 2007b).

Por otra parte, (Palomo et al. 2004b) estudiaron el efecto de la temperatura (45, 65 y 85 °C) y el tiempo de curado en las propiedades mecánicas de pastas de AAFA (Alkali Activated Fly Ash) encontrando que; por una parte se obtienen grados de reacción aceptables tecnológicamente en pastas curadas una semana a 65 °C o un día a 85 °C y por otra que a tiempos cortos de reacción, el aumento en la temperatura de 45 a 65 °C aumentaba en 5 veces la velocidad de desarrollo de resistencias mecánicas y que el aumento de 65 a 85 °C lo hacía 10 veces. Así pues, para tiempos largos y temperaturas altas (de 85 °C) se formaba una matriz de aluminosilicatos ricos en sílice favoreciéndose las resistencias mecánicas de los materiales.

Como productos secundarios de reacción aparecen zeolitas, entre ellas la hidrosodalita (PALOMO et al. 1999), zeolita P, chabacita sódica, zeolita Y y faujasita. El tipo de zeolita que cristaliza depende de las disoluciones activadoras y del tiempo de curado térmico. (CRIADO 2007a) cuantificó mediante DRX aplicando el método Rietveld la cantidad y el tipo de zeolitas que se formaban empleando distintos activadores (NaOH y waterglass) con distintas relaciones $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, 0.19 (W15), 0.69 (W50) y 1.17 (W85). Estos autores encontraron que en todos los casos al aumentar el tiempo de curado térmico aumentaba el porcentaje de zeolitas cristalizadas en detrimento de la cantidad de gel (precursor zeolítico) y por lo tanto de las resistencias mecánicas.

2.3.12 Sistemas basados en mezclas de escorias vítreas de alto horno y cenizas volantes

Actualmente, la activación alcalina de mezclas de escorias vítreas y cenizas volantes está tomando interés, ya que, además de implicar el empleo de diferentes materiales de deshecho, pretende eliminar las desventajas que cada uno de los materiales implicados exhiben por separado. Los materiales activados alcalinamente basados en estas mezclas muestran mejores

resistencias mecánicas a compresión que los sistemas de AAFA. Siendo el factor dominante en el desarrollo resistente de las mezclas (ceniza volante (FA)-escoria vítrea (BFS)) el porcentaje de BFS en la mezcla, un aumento del contenido en escoria contribuye a mejorar las resistencias mecánicas de pastas, morteros y hormigones. Por otra parte, aumentar el contenido en FA en la mezcla afecta a la prolongación del tiempo de fraguado y reduce la retracción por secado. La adición de BFS afecta positivamente al desarrollo resistente, pero provoca un alargamiento del tiempo de fraguado (MARJANOVIC et al. 2015).

(PUERTAS et al. 2000) estudiaron mezclas de FA/BFS con relaciones (100/0, 70/30, 50/50, 30/70 y 0/100) activadas con NaOH 2 y 10M, curándolas a 25 y 65 °C (5 horas), encontrando que al aumentar el contenido en escoria de las muestras aumentaban las resistencias mecánicas (Figura 2-29.). Los mayores desarrollos resistentes se obtuvieron al emplear la mayor concentración del activador (10M). El aumento en la temperatura de curado solo tuvo influencia a edades cortas (1 día), a edades más avanzadas se obtuvieron mejores resultados a 25 °C.

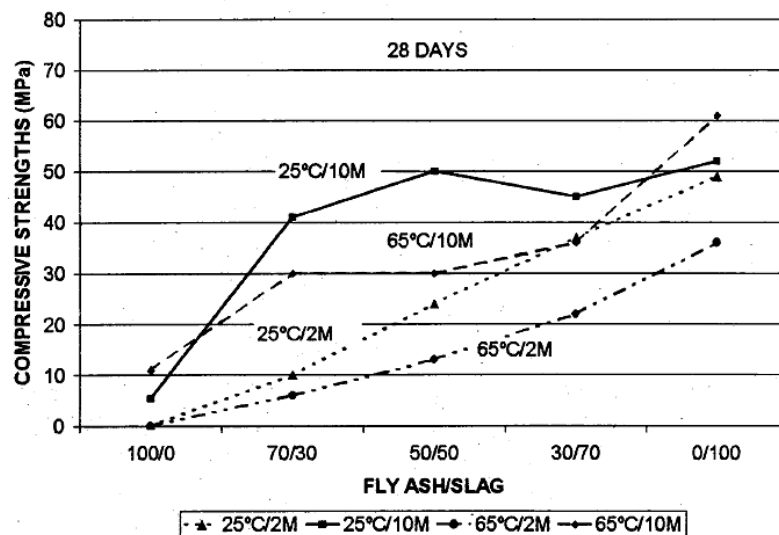


Figura 2-27. Resistencias mecánicas a compresión de morteros FA/BFS (PUERTAS et al. 2000).

Puertas y Fernández-Jiménez (2003a) caracterizaron mineralógica y micro-estructuralmente pastas preparadas con mezclas de 50% FA y 50% BFS activadas con NaOH 10M a dos temperaturas (25 y 65 °C), observaron a través de FTIR, DRX y RMN MAS que se formaron

productos de reacción correspondientes a ambos sistemas. De nuevo la temperatura no parecía influir sustancialmente en la mineralogía de los productos formados, aunque, el aumento de la temperatura sí aceleraba la activación de las pastas.

(GARCÍA-LODEIRO et al. 2011) estudiaron la compatibilidad de los geles C–A–S–H y N–A–S–H formados en ambos sistemas (AAS y AAFA, respectivamente), mediante el empleo de geles sintéticos y empleando en todo momento condiciones de equilibrio (que pueden diferir de las condiciones reales de hidratación/activación de las mezclas). Estos autores emplearon diferentes valores de pH, y estudiaron también el efecto de la adición de calcio a los geles N–A–S–H. Se determinó por un lado que la presencia de calcio disuelto modificaba los geles tipo N–A–S–H, ya que, se producía el reemplazo parcial del sodio por calcio provocando, a su vez la formación de nuevos geles tipo (N, C)–A–S–H. Y por otra parte que el pH del medio influía en gran manera sobre esta sustitución. En presencia de suficiente calcio y $\text{pH} > 12$ prevalece la formación de gel C–A–S–H sobre el N–A–S–H (Figura 2-30.).

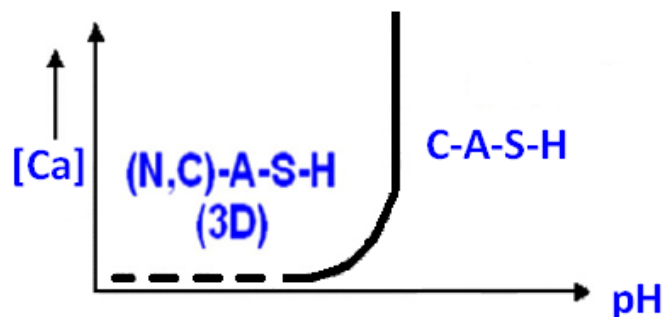


Figura 2-28. Modelo de estabilidad de los geles en función del pH y la concentración de calcio (GARCÍA-LODEIRO et al. 2011).

(HIGUERA et al. 2012) estudiaron mezclas de escoria (BFS)/metacaolín(MK) (100/0, 70/30, 50/50, 30/70, 0/100), empleando herramientas estadísticas para evaluar el efecto, tanto de las relaciones escoria/metacaolín, como de la concentración del activador (NaOH 2M y 10M) y la temperatura de curado (22 ± 2 °C y 85 ± 2 °C durante 2 horas), en el desarrollo resistente de estas pastas. Concluyendo que, por una parte, la concentración del activador era un factor determinante en el desarrollo resistente, independientemente de la temperatura, obteniéndose para la mayor concentración las mayores resistencias.

La relación BFS/MK era también determinante especialmente al emplear NaOH 10M debido a la acción sinérgica entre la escoria y el metacaolín, obteniéndose los mayores valores resistentes en las mezclas 70/30 y 50/50. A través de FTIR se confirmó la formación de geles tipo C–A–S–H y tipo N–A–S–H debidos a la activación de las escorias y el metacaolín. Al aumentar la concentración de la disolución activadora se favorece la disolución del metacaolín y la formación de fases N–A–S–H, provocando el incremento de las resistencias en las pastas preparadas con esta concentración.

Recientemente, se han realizado estudios de mezclas de escorias vítreas y cenizas volantes, empleando waterglass como activador que difieren entre ellos en la temperatura de curado empleada. (GAO et al. 2015) emplearon relaciones BFS/FA de entre 90/10 y 50/50 y waterglass como activador con módulos de silicato de entre 1.0 a 1.8, con el fin de estudiar el efecto sinérgico del módulo de silicatos y la relación BFS/FA en la cinética de reacción, la estructura de los productos de reacción y las resistencias de mezclas curadas a temperatura ambiente. El principal producto de reacción que detectaron fue gel C–A–S–H, al aumentar la relación BFS/FA y bajar el módulo de silicatos aumentaba la intensidad de la reacción y se acortaban los procesos de reacción. Los mayores valores de resistencia mecánica se obtuvieron al aumentar la relación BFS/FA con valores de módulo de silicatos intermedios entre 1.0 y 1.8.

Por otra parte, (MARJANOVIC et al. 2015) estudiaron también mezclas de FA/BFS en proporciones 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 y 0/100, que se activaron con waterglass empleando concentraciones de Na₂O de 4, 7 y 10% y módulos de silicato de 0.5, 1.0 y 1.5. La temperatura de curado fue de 95 °C durante 24 horas. Encontrando de nuevo que el aumento en la proporción de escoria vítrea en la mezcla aumenta las resistencias. El empleo de concentraciones altas en el activador implica mejoras en las resistencias en las mezclas con mayor proporción de FA así como menores tiempos de fraguado. La temperatura de curado disminuye la retracción por secado de las pastas.

2.3.13 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 puzolánica (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 puzolánica, 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 hidróxidos, silicatos y aluminatos alcalinos.

Actualmente se están desarrollando diferentes pesquisas de activación alcalina en el mejoramiento de suelos, las cuales han arrojado resultados interesantes en esta área por ejemplo en su tesis doctoral (LOTTERO, 2020), plantea una investigación la cual propone inicialmente la síntesis de varios sistemas activados por álcalis producidos a partir de residuos cerámicos rojos de la industria de la construcción y demolición, y cal carburo, activado con soluciones de hidróxido de sodio, con el fin de determinar las condiciones de dosificación, entre precursores y activador, que tienden a optimizar el desempeño mecánico de un cemento alternativo. Evalúa parámetros clave en cuanto a resistencia, rigidez y durabilidad en la mejora de suelos granulares a partir de la adición y activación de estos residuos. Los resultados preliminares permiten definir las condiciones de dosificación entre los materiales precursores y el activador alcalino que maximizan la resistencia y rigidez de las pastas cementosas, obteniendo resistencias a la compresión de hasta 14,6 MPa en 7 días de curado a temperatura ambiente. El autor plantea una realización de una caracterización mineralógica y microestructural de este nuevo cemento, identificando productos de reacción primarios (gel cementante de composición heterogénea) y productos de reacción secundarios (fases carbonatadas).

Por otro lado, (LOTTERO et al, 2020) plantea una investigación que tiene como objetivo evaluar el potencial de combinar residuos de vidrio plano molido junto con cal de carburo, con una solución de hidróxido de sodio para formar un nuevo material que, cuando se compacta, pueda desarrollar propiedades cimenticias a medida que va pasando el tiempo. También se elaboraron mezclas compactadas exclusivamente con agua, con el fin de comprender y diferenciar, de manera comparativa, los efectos de la adición de hidróxido de sodio en las mezclas; teniendo

en cuenta las propiedades mecánicas, mineralógicas y microestructurales resultantes de reacciones alcalinas. Se determinó el efecto del contenido de cal de carbureto, el grado de compactación y la inclusión de un solución de hidróxido de sodio, sobre la evolución de resistencia y rigidez a los 7 y 28 días en condiciones de curado controladas (23 ± 2 ° C y 95% de humedad relativa). Se utilizó un parámetro original, llamado índice de porosidad / contenido volumétrico de cal (η/Liv), para normalizar el comportamiento de la resistencia a la compresión no confinada (q_u) y el módulo de corte en deformaciones pequeñas (G_0) de las mezclas. Los resultados han demostrado que las mezclas (compactadas con agua y con solución de hidróxido de sodio) desarrollaron una evolución de las propiedades mecánicas a lo largo del tiempo con el aumento del contenido de cal de carbureto y el grado de compactación. Esto resulta de la reacción entre los aluminosilicatos disueltos presentes en la mezcla de vidrio molido y la solución activadora y el calcio en CL, como producto de la reacción puzolánica y de geopolimerización en un medio de alta alcalinidad, respectivamente. Se ha verificado la formación de compuestos estables, tipo silicato cálcico hidratado (C-S-H), análogos a los producidos en los procesos de hidratación del cemento Portland luego de 28 días de curado en mezclas alcalinas activadas con la solución activadora. Adicionalmente, se establecieron ecuaciones de correlación entre la respuesta mecánica de las mezclas y el índice η/Liv , en función del tiempo de curado y el tipo de solución activadora, que pueden considerarse como curvas de dosificación para la predicción de una respuesta mecánica requerida. Los autores afirman que las mezclas de estos materiales utilizados, permiten facilitar la aplicabilidad práctica en el área de mejoramiento de suelos. En la figura 2-30, los autores dan a conocer la diferencia de las mezclas propuestas con la solución activadora de hidróxido de sodio y con agua en términos de resistencia a la compresión simple, arrojando mejores resultados las mezclas con la solución activadora. En la Figura 2-31, se puede observar la correlación entre la respuesta mecánica de las mezclas y el índice η/Liv , en función del tiempo de curado y el tipo de solución activadora. En las Figuras 2-32 y Figura 2-33 se puede observar claramente la presencia de la composición química del gel cementicio formado a partir de las mezclas de los materiales de residuo de vidrio y cal de carbureto, con activación alcalina y sin activación alcalina.

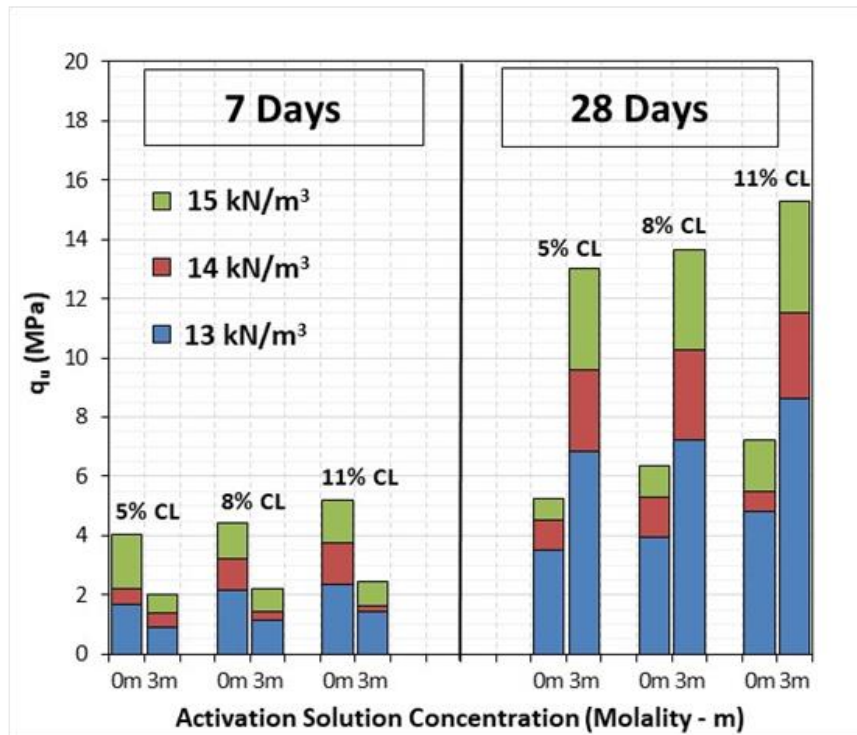


Figura 2-29. Resistencia a la compresión no confinada (q_u) de mezclas de Residuo de vidrio molido y cal de carbureto, compactadas con agua (0 m) y solución de hidróxido de sodio de concentración 3 molal (3 m) a 7 y 28 días de curado. (Lotero et al. 2020).

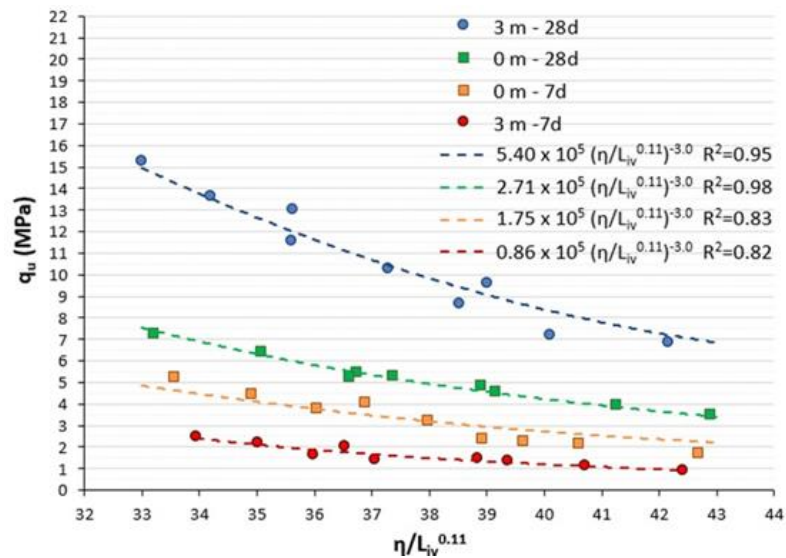


Figura 2-30. Variación de la resistencia a la compresión simple (q_u) con índice η/L_{iv} para las mezclas compactadas de residuos de vidrio y cal de carbureto para 7 y 28 días de curado.

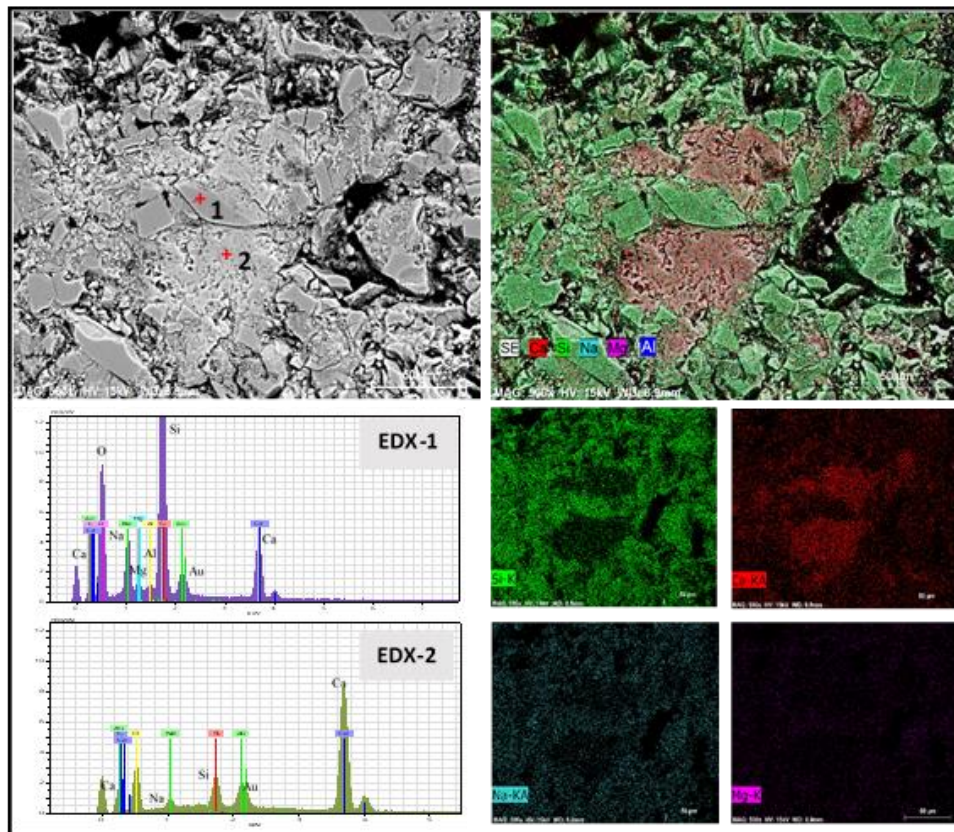


Figura 2-31. BSEM-EDS de mezclas de residuos de vidrio y cal de carbureto con 11,0% en peso de CL, compactado a 15 kN/m^3 con agua a los 28 días de curado (11% -0m-28d). (Loterio et al. 2020).

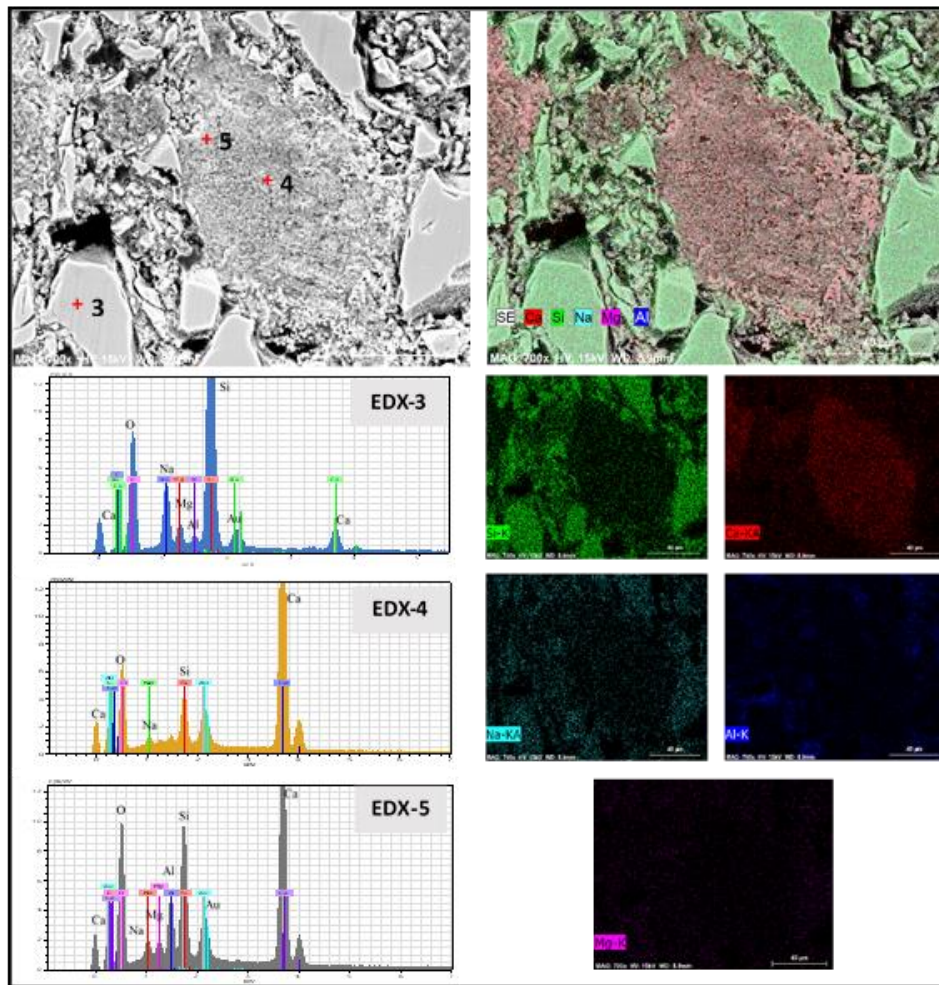


Figura 2-32. BSEM-EDS de mezclas de residuos de vidrio y cal de carbureto con 11,0% en peso de CL, compactado a 15 kN/m^3 con solución de hidróxido de sodio a los 28 días de curado (11% -3m-28d). (Loteró et al. 2020).

Entre tanto (CONSOLI et al. 2020) desarrollo una investigación que pretendía investigar el comportamiento mecánico y la microestructura de un suelo arenoso estabilizado con activación alcalia, fabricado con residuo de polvo d cerámica roja, y cal carburo. Se evaluó la influencia de una solución de hidróxido de sodio y del tiempo de curado sobre la resistencia a la compresión no confinada (q_u), el módulo de corte inicial (G_0) y la durabilidad, de las mezclas de suelo y aglutinante compactadas. También se realizaron difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (BSEM) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS) para caracterizar la mineralogía y la microestructura de las pastas. En general, el comportamiento mecánico se mostró altamente influenciado por la presencia de la solución alcalina, con qu máxima obtenida para las pastas con una solución de hidróxido de sodio (3 molal). Los

resultados de q_u , G_0 y durabilidad, se correlacionaron con éxito con el índice η / Biv . Los resultados de XRD y BSEM / EDS revelaron la formación de un gel cementoso tipo C-A-S-H en las pastas activadas con álcali, después de 28 días de curado. Este gel se caracterizó por un alto contenido de aluminosilicatos en su composición y una disposición estructural más alta (fácilmente detectable en XRD) en comparación con los productos de reacción puzolánicos de las pastas compactadas con agua.

También en su tesis de maestría (DAASSI-GLI, 2020) plantea evaluar la eficiencia del hidróxido de sodio como activador alcalino, en el comportamiento de la mezcla de arena de osorio, polvo de vidrio y cal carburo; en diferentes dosificaciones con tiempos de curado de 7 y 28 días, curando las mezclas a temperatura controlada de 23 °C. Realizando también ensayos de durabilidad para ciclos de mojado y secado, ensayos de granulometría DRX, FRX, láser y BET. Los resultados de resistencia a la compresión simple encontrados durante siete días de curado muestran un aumento de resistencia casi tres veces mayor que los resultados de muestras sin activador alcalino.

Autores como (PHUMMIPHAN et al. 2017) realizaron ensayos de resistencia a la compresión no confinada de suelos lateríticos estabilizados con cementantes activados alcalinamente basados en cenizas volantes, demostrando que los resultados eran comparables a los exigidos por las especificaciones nacionales tailandesas para este tipo de materiales, al cumplir los requisitos mínimos de resistencia a 7 días en condiciones saturadas para fabricación de carreteras de alto y bajo volumen; la adición de GBFS aceleró la reacción y produjo un incremento en los productos de reacción del cementante, geles de silicatos de calcio hidratado (C-S-H) y aluminosilicatos de sodio hidratados (N-A-S-H).

Además de suelos de tipo arenoso y lateríticos se ha investigado la estabilización de suelos altamente expansivos utilizando cenizas volcánicas activadas alcalinamente con hidróxido de potasio e hidróxido de calcio. (MIAO et al. 2017), demostraron que con este cementante se logró reducir la plasticidad del suelo desde 34,8 hasta 14,2 % y con respecto a los activadores utilizados en esta investigación el hidróxido de potasio fue más efectivo por su alto carácter alcalino; también se redujo el potencial de hinchamiento del suelo estabilizado, la resistencia a 90 días de este suelo estabilizado fue de 16,55 MPa. (ABDELJOUAD et al. 2019) analizaron el efecto del contenido de arcilla en la estabilización del suelo con y sin cenizas de aceite de

palma (POFA) mezcladas con un activador alcalino a base de potasio (KOH) de concentración 10M. Los resultados mostraron que los minerales arcillosos juegan un papel importante en la estabilización del suelo con activación alcalina; y en general las mayores resistencias (150 y 600 kPa a 7 días y entre 900 y 2000 kPa a 28 días) fueron obtenidas con el cementante álcali-activado. En el mismo sentido, (POURAKBAR et al. 2016) reportaron que un 15 % de POFA contribuye al aporte de sílice y alumina reactiva, lo que induce que la resistencia del suelo luego de su estabilización incremente a 359 kPa a 7 días; así mismo los autores recomiendan el uso de una solución 10 M de NaOH como activador considerando el menor costo comparado al KOH.

Un artículo publicado recientemente por (MIRANDA et al. 2020) presenta los resultados de la construcción de 80 m² de una capa estabilizada, de 2,5 m de ancho, utilizando diferentes cementantes, tres de los cuales se basan en el uso de ceniza volante activada alcalinamente y los dos restantes corresponden a OPC y cal considerados como materiales de referencia. En este estudio además de los ensayos técnicos, que indican que el desempeño mecánico del suelo estabilizado con ceniza activada es similar al estabilizado con los cementantes tradicionales, se realizaron análisis financieros y medioambientales. Los autores informan que las metodologías de aplicación, equipos y procedimientos pueden ser las mismas tradicionales, pero recomiendan reducir las proporciones de activadores alcalinos o su reemplazo por activadores sólidos y ambientalmente más sostenibles para lograr menores costos e impacto ambiental.

3. PROGRAMA EXPERIMENTAL

3.1. CONSIDERACIONES INICIALES

En este capítulo se describe la metodología experimental adoptada para el desarrollo de los objetivos de la investigación. Se presenta la caracterización física, química y mineralógica de los materiales de partida y se describen las diferentes técnicas instrumentales, procedimientos, equipos y normatividades empleadas. Los ensayos realizados sobre las pastas en endurecido intentan en lo posible cumplir con las normatividades vigente para el estudio y evaluación de cementos convencionales. Lo anterior, es necesario ser aclarado, teniendo en cuenta la no existencia de especificaciones técnicas estandarizadas que normalicen el uso de los cementos álcali-activados. El documento base para la implementación y estudio de estos cementos alternativos fue el informe RILEM TC 224-AAM (Provis e van Deventer, 2014) emitido por la Unión Internacional de Laboratorios y Expertos en Materiales de Construcción, sistemas y estructuras (RILEM) sobre materiales activados alcalinamente, a partir del cual se complementa y se adoptan las diferentes técnicas para el estudio y la caracterización de estos nuevos materiales cementantes.

3.2. MÉTODOS

3.2.1. Metodología experimental

Se plantea un programa experimental dividido en cuatro fases (Tabla 3-1). La primera fase corresponde a la recolección, preparación y caracterización física, química y mineralógica de los materiales de partida. La segunda fase pretende la producción de una cal hidratada alternativa a partir de residuos de cascara de huevo de gallina mediante un proceso de calcinación, propuesta por el autor, que permita la disociación del CaCO_3 (principal compuesto de las cascara de huevo) y posterior hidratación del CaO obtenido. Esta cal hidratada alternativa es caracterizada física, química y mineralógicamente con el objetivo de validar su potencial uso para la estabilización de suelos de acuerdo a la normativa ASTM C977/2018.

Tabla 3-1. Programa Experimental.

Fases		Material	Tipo de Ensayo/Procedimiento	
Primera fase	Recolección, preparación y caracterización de materiales iniciales	Arena de Osorio (AO), Residuos de vidrio plano molido (RVM) y cascaras de huevo (CO)	Recolección y preparación de las muestras	
		Arena de Osorio	Caracterización	Gravedad específica (G_s)
				Análisis Granulométrico
				Límites de Atterberg
		RVM y CO	Ensayos	Granulometría Laser
				Gravedad específica (G_s)
Área de superficie específica (BET)				
			Análisis químico elemental (FRX)	
Segunda fase	Producción de cal a partir de CO	<ul style="list-style-type: none"> · Cal viva a partir de CO (EQL) · Cal hidratada a partir de CO (EHL) 	Procedimiento	Calcinación: 1000°C - 3 horas - 7.5°C/min
				Obtención de EQL
				Hidratación de EQL: 24 horas a inmersión
				Secado (48 horas - 60°C), trituración y peneiramento
			Ensayos	Obtención de EHL
				Granulometría laser (finura)
				Análisis químico elemental (FRX)
				Determinación fases reactivas (calcio libre o disponible - CaO_d)
				Mineralogía (DRX)
				Microscopía (SEM - EDS)
Tercera fase	Estudio de cemento (pastas) álcali-activado	Misturas: Precursor (RVM+EHL) + Activador alcalino em solución ($NaOH + Na_2SiO_3$)	Abordaje y Ensayos	Termogravimetría (TGA+DTG)
				Ensayo de compactación proctor
Cuarta fase	Estudio suelo/ligante álcali-activado e Verificación parámetro η/B_{IV}	Misturas: Suelo - cemento álcali-activado óptimo	Abordaje	Proyecto de Experimentos (optimización)
				Resistencia a la compresión
				Ensayo de pulso ultrasónico (PUNDIT)
				Curvas η/B_{IV}

La tercera fase, propone un estudio con baseamento estadístico que permita evaluar la influencia de la dosificación de los materiales precursores sólidos (EHL y RVM) y de las soluciones de activación alcalina, para la producción y optimización de la respuesta mecánica de un ligante alternativo álcali-activado a partir de residuos de vidrio plano molido (RVM) y una cal hidratada alternativa producida desde residuos de cascara de huevo (EHL). Por último, en la cuarta fase se pretende evaluar la significancia de variables de interés, como la porosidad, el contenido de agente cementante y la humedad de compactación, en la resistencia a la compresión y rigidez inicial de un suelo granular a ser estabilizado mediante la técnica de

activación alcalina. Adicionalmente, se validará la posibilidad de correlacionar el parámetro porosidad/teórico volumétrico de agente cementante (η/B_{iv}) con dichas variables de respuesta. Además de una comparación simple entre el mejor ligante alcaliactivo con tres diferentes soluciones activadoras, (la mistura entre Na_2SiO_3 y $NaOH$, solo a adición de $NaOH$ y activado con H_2O) con el fin de conocer los resultados en términos de resistencia a la compresión simple y rigidez inicial de las diferentes misturas variando las soluciones activadores a partir de la correlación del parámetro porosidad/teórico volumétrico de agente cementante (η/B_{iv}),

3.2.2. Abordaje experimental

El abordaje experimental en la presente investigación tanto para la producción del cemento alternativo como para el estudio de mejoramiento de un suelo granular a partir de la técnica de activación alcalina, es planteado a partir de conceptos estadísticos de diseño y análisis de proyecto de experimentos. El diseño de experimentos consiste en planear y realizar un conjunto de pruebas con el objetivo de generar datos que, al ser analizados estadísticamente, proporcionen evidencias objetivas que permitan responder interrogantes al experimentador (GUTIÉRREZ AND DE LA VARA, 2012). Los análisis de estos proyectos de experimentos nos permiten ver los factores y efectos que influyen de manera significativa en las variables de respuesta, modelar en forma matemática el comportamiento de una variable de respuesta en función de una o más variables independientes (factores), y optimizar procesos que maximicen o minimicen dichas respuestas.

El desarrollo del diseño experimental en este estudio se llevó a cabo inicialmente mediante la implementación de un diseño de experimentos factorial de dos niveles (2^k) con adición de puntos centrales. Los modelos factoriales se usan ampliamente en experimentos que incluyen varios factores y es necesario estudiar el efecto conjunto de los factores sobre la respuesta (MONTGOMERY, 2009). Los diseños factoriales 2^k son particularmente útiles en el tamizado o selección de factores a partir del concepto de significancia estadística, validada mediante un análisis de varianza (método ANOVA), al evaluar los efectos de forma independiente de dichos factores controlables (efectos principales) o de sus interacciones (efectos de interacción de factores) mediante un modelo lineal o de primer orden.

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%. A partir del método ANOVA se validará la significancia de las diferentes hipótesis del modelo experimental.

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 puntos centrales son adicionados para detectar la presencia de curvatura en el comportamiento de la respuesta (determinar el supuesto de linealidad del modelo), y una vez chequeado la significancia de efectos de segundo orden, nos permitirá ajustar el modelo de regresión múltiple que simule los efectos de los factores controlables en la respuesta. La porción factorial del modelo (2^k) 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 ($n_0 > 1$) 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 (LOTERO, 2020).

Posteriormente, dado el caso de detectar la significancia de curvatura en el modelo, se procederá a la adición de puntos axiales o de estrella para definir los efectos cuadráticos puros y su significancia (GUTIÉRREZ AND DE LA VARA, 2012). Por último, se verificará el ajuste del modelo estadístico que permita la predicción de la variable de respuesta (chequeo o validación del modelo de regresión) y se validará mediante ensayos experimentales las condiciones que tiendan a optimizar dicha variable de respuesta. En la Figura 3-1 se esquematiza el abordaje experimental adoptado en la presente investigación.

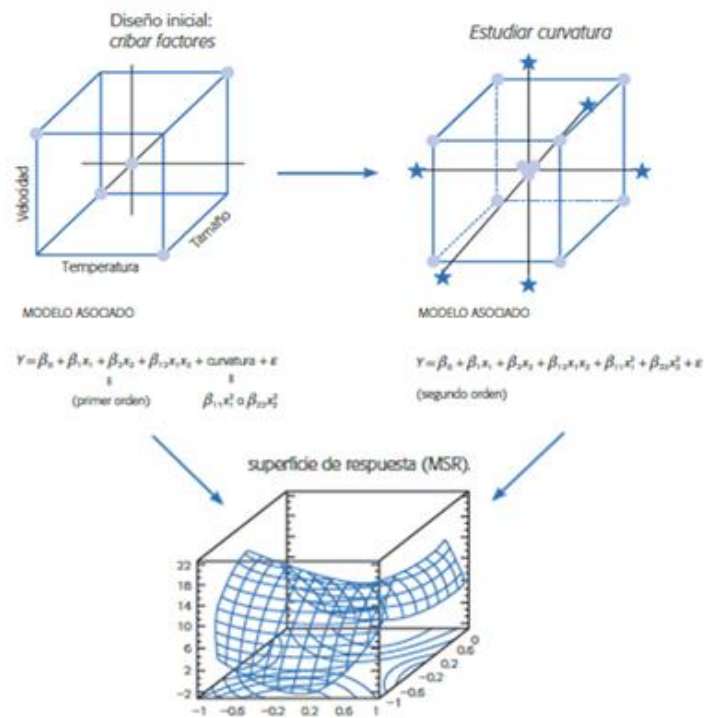


Figura 3-1. Esquema de abordaje experimental de la investigación (Adaptado de: Gutiérrez and De la Vara, 2012).

3.2.3. Variables y niveles de estudio de los factores controlables

Las variables serán divididas en: dependientes e independientes. Las variables independientes son los factores que pueden causar algún efecto sobre las variables dependientes. Estas serán clasificadas en factores controlables y constantes. Las variables dependientes son las variables de respuesta del experimento. A continuación son planteados cada uno de las variables y los respectivos niveles de los factores de estudio en los diferentes sistemas a estudiar, por criterio propio, según los resultados de algunos ensayos preliminares antes evaluados en la presente pesquisa, además de la justificativa dada por la literatura, en relación al porcentaje de precursor y porcentaje de concentración alcalina en términos de %Na₂O y relación SiO₂ / Na₂O, ya que han demostrado tener resultados más eficientes considerando correspondientes al cemento álcali-activado (CAA) y el sistema suelo/ligante álcali-activado. Luego se determinan los factores constantes como son indicados por la tabla 3-2, con el fin de evaluar la influencia de los factores controlables.

3.2.3.1. Cemento álcali-activado (CAA)

La Tabla 3-2 resume las variables y los factores constantes y controlables con sus respectivos niveles máximos y mínimos para el estudio del CAA. Estos niveles son definidos con base en un plan experimental piloto desarrollo en marco del presente estudio y en el estado de arte actual en cuanto a la activación alcalina específica de residuos de vidrio y de diferentes materiales precursores en un sistema de alto contenido de calcio e cementos híbridos previamente definidos en el estado de arte (item 2.3.2).

Tabla 3-2. Variables y factores para el estudio del cemento álcali-activado

VARIABLES INDEPENDIENTES		
Factores Controlables:	Nomenclatura	Niveles de estudio (- , +)
Dosificación de material Precursor (PR)	Relación: EHL/PR ^a	0.10 y 0.30
Concentración de álcalis en solución alcalina	%Na ₂ O ^b	2.5 y 5.5
Módulo de la solución alcalina (M _s)	Relación: SiO ₂ /Na ₂ O ^c	1.0 y 2.0
Factores Constantes:	Nomenclatura	Niveles de estudio
Temperatura de cura (°C)	t _c	23 ± 2°C
Tiempo de cura (días)	t	7 días
Relación agua/cemento	A/C	0.42
Tipo de residuos	-	RVM y CO
Tipo de activador alcalino	A _c	NaOH / Na ₂ SiO ₃
VARIABLES DEPENDIENTES		
Resistencia a la compresión simple - q _u (MPa)		

^a PR : Residuo de vidrio plano molido; EHL: Cal hidratada de residuos de cascara de huevo (CO).

^b %Na₂O en peso total respecto al material PR.

^c Relación en peso, en la solución alcalina.

3.2.3.2. Sistema Suelo/Cemento álcali-activado

Al igual que lo realizado para el estudio y producción del cemento alternativo álcali-activado a partir de los residuos en estudio, en la Tabla 3-3 son propuestas las diferentes variables y factores (controlables y constantes) para la evaluación del potencial uso del cemento alcalino óptimo producido, en la estabilización de un suelo granular de la región. Los niveles de los factores controlables son definidos con base en los resultados del ensayo de compactación

normal de las misturas, el cual es presentado en el ítem 4.3.3; además de, información recopilada desde el actual estado del arte (ítem 2.3.13).

Tabla 3-3. Variables y factores de estudio del sistema Suelo/cemento álcali-activado

VARIABLES INDEPENDIENTES		
Factores Controlables:	Nomenclatura	Niveles de estudio (-, +)
Peso específico aparente seco	γ_d (kN/m ³)	15.5 y 17.5 kN/m ³
Contenido de material PR	%PR	20 y 30%
Humedad de compactación	ω (%)	9% y 14%
Factores Constantes:	Nomenclatura	Niveles de estudio
Temperatura de cura (°C)	t_c	23 ± 2°C
Tiempo de cura (días)	t	7 y 28 días
Dosificación cemento álcali-activado (Calc. óptimo)	$(PR+A_c)_{\text{óptimo}}$	Cemento álcali-activado óptimo
Tipo de residuos	-	RVM y CO ^a
Tipo de suelo	AO	Arena de Osorio
Tipo de activador alcalino (solución alcalina) _{óptima}	A_c óptimo	NaOH / Na ₂ SiO ₃ ^b
VARIABLES DEPENDIENTES		
Resistencia a la compresión simple - q_u (MPa)		
Rigidez: Rigidez inicial cortante - G_0 (GPa)		
^a RVM: Residuo de vidrio plano molido; EHL: Cal hidratada de residuos de cascara de huevo (CO).		
^b Dosificación A_c óptima en función de %Na ₂ O y M_s		

3.2.4 Técnicas de caracterización física

3.2.4.1. Análisis granulométrico

El análisis granulométrico determina la distribución de los tamaños de las partículas del suelo en función del peso. Los procedimientos de ensayo fueron realizados de acuerdo a la norma ABNT NBR 7181/2018. Esta norma establece el análisis granulométrico de suelos, realizada por tamizado, o por una combinación de los métodos de sedimentación por hidrometría y por tamizado.

Adicionalmente, la cal producida a partir del residuo de cascara de huevo fue sometida al peneiramento a través de las peneira #30 (590 μm) y #200 (0,075 μm) para la evaluación de la finura de la cal, de acuerdo a la norma ASTM C977/2018 (ASTM, 2018).

3.2.4.2. Granulometria de difracción láser

La distribución del tamaño de partícula de los materiales precursores para la producción del CAA fue llevada a cabo mediante un granulómetro láser CILAS 1180 con un rango de medida entre 0.04 y 2500 μm con un error residual inferior al 1%. Las medidas fueron realizadas usando alcohol isopropílico para evitar posibles reacciones tanto en la cal producida como en los residuos de vidrio. Adicionalmente se eliminan las fuerzas de Van der Waals y electroestáticas entre las partículas mediante el empleo de ultrasonido. Lo anterior, permite lograr un mayor grado de dispersión de las muestras y precisión de los resultados.

3.2.4.3. Área de superficie específica (BET)

La relación entre el área superficial total y la masa de una partícula sólida es definida como la superficie específica. Este parámetro tiene relación directa con propiedades físicas fundamentales de tamaño de partículas, energía de superficie, y la uniformidad/porosidad del material. Adicionalmente, puede ser correlacionado con la reactividad química de un material y con fenómenos como la adsorción y sinterización química que se puedan generar desde la superficie de la partícula. El método de BET (Brunauer, Emmett, Teller), mediante la adsorción de moléculas de determinado gas (adsorbato) al variar su presión parcial, permite el cálculo de la extensión de la superficie y el tamaño de poros, considerando el área ocupada por estas mismas moléculas. Se utilizó un equipo de isotermas de adsorción NOVA 1000e/Quantachrome, con un rango mínimo de área superficial de 0.01 m^2/g . El adsorbato utilizado fue nitrógeno.

3.2.4.4. Gravedad específica de los sólidos (Gs)

La masa específica de sólidos fue establecida de acuerdo a la normativa ABNT NBR 6458/2016, a partir de la metodología del anexo B para partículas que pasan el tamiz de abertura 4,8 mm (método del picnómetro). La masa específica de la cal producida a partir de los residuos de cascaras de huevo fue determinada a partir de la norma NM23/2000 (método de Le Chatelier). Esta norma se adopta teniendo en cuenta las reacciones químicas de la cal en la presencia o inmersión en agua (propiedades hidráulicas de la cal).

3.2.5 Técnicas de caracterización física

3.2.5.1. Fluorescencia de rayos X (FRX)

La técnica de espectrometría de fluorescencia de rayos-X permite determinar la composición química elemental de materiales inorgánicos. En este ensayo, un haz de rayos-X incide sobre la muestra generando la expulsión de un electrón de una de las capas internas del átomo. Este electrón desplazado es reemplazado por un electrón de una capa más externa, emitiendo una energía en forma de un nuevo fotón de rayos-X, cuya energía es diferente al incidente y característica para cada uno de los elementos químicos presentes, permitiendo de esta forma su identificación. Adicionalmente, la radiación X de la energía emitida por la muestra se relaciona con la concentración del elemento, de esta manera es posible determinar los tipos de elementos químicos que la componen y su cantidad. Se empleó un espectrómetro secuencial dispersivo en longitudes de onda de rayos X tipo Rigaku RIX 2000 con fuente de radiación de rodio. Las muestras fueron evaluados en estado sólido (polvo) sobre un material pasante del tamiz #325 (45 μm).

3.2.5.2. Óxido de calcio disponible en cal (CaO_d)

El óxido de calcio disponible o libre se define como la suma de óxido e hidróxido de calcio útil en la cal disponible para reaccionar. CaO_d se determina a partir del procedimiento estandarizado en la norma ABNT NBR 6473/2003. Este procedimiento de tipo analítico cuantifica el CaO

libre mediante titulación química de la reacción ácido-base entre una solución de ácido clorhídrico en concentración 0.5 N y la cal.

3.2.6 Técnicas de caracterización mineralógica y micro-estructural

3.2.6.1. Difracción de rayos-X (DRX)

Esta técnica se basa en que los rayos-X presentan una longitud de onda de la misma magnitud que las distancias inter-atómicas de los materiales cristalinos, lo que implica que, al incidir la radiación sobre el material, se produzca el fenómeno de difracción producto de la reflexión de los rayos-X en los planos cristalinos del material. Este rayo difractado corresponde a una familia de planos cristalinos al verificar la llamada condición de Bragg: $n\lambda=2d\text{sen}\theta$, donde n es denominado el orden de difracción y corresponde a un número entero mayor a cero; λ es la longitud de onda de los rayos-X empleada; d es la distancia interplanar de la familia de planos cristalinos considerada; y θ el ángulo de incidencia de rayos-X sobre dichos planos (FONTES, 2016). 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 ($45\mu\text{m}$) fueron analizadas en el intervalo angular de 2.3 a $72^\circ 2\theta$ en un paso de $0.02^\circ/1\text{s}$ usándose 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.

3.2.6.2. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Análisis de Energía Dispersiva (EDS)

La técnica MEB permite observar y caracterizar la superficie (análisis morfológico) a escala nano-métrica de un material sólido, mediante la obtención de imágenes de alta resolución a partir de la interacción electrón-masa mediante un barrido de la superficie del material con el haz de electrones irradiados, a diferencia de los microscopios convencionales, donde es utilizado un haz de luz. Los datos se recogen mediante el escaneo de los electrones emitidos por la muestra, que luego proporciona una imagen tridimensional que puede reflejar su topografía (Secondary Electron Images - SEM) o su composición (Backscattered Electron Images -BSEM)

(LOTERO, 2020; FONTES, 2016). Esta técnica es ampliamente utilizada para el estudio de la microestructura de los productos de reacción en un sistema álcali-activado para determinar el avance de dichas reacciones, distribución de la porosidad, patrones de fracturas y morfología de fases.

Esta técnica puede ser complementada mediante un análisis de EDS. El EDS es un detector de rayos-X característico, definido como líneas emisoras típicas de cada elemento de la tabla periódica. A partir de la identificación de estos picos y sus intensidades relativas es posible determinar y cuantificar los elementos presentes en el material, mediante análisis puntuales o un mapeo composicional total de la muestra (LOTERO, 2020).

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

Los métodos termoanalíticos son una herramienta en la ciencia de los materiales donde se estudian las propiedades de los materiales a medida que cambian con la temperatura. El TGA determina la variación de la masa del material (aumento o pérdida) con la temperatura, determinando la estabilidad térmica de la muestra, composición y la estabilidad de compuestos intermediarios y del residuo. A partir de las curvas termogravimétricas (TG) y la variación de la masa del material es posible obtener datos cuantitativos de los compuestos constitutivos. Por otra parte, la curva DTG corresponde a la primera derivada de la curva TG, donde las pérdidas de masa son sustituidas por picos que delimitan áreas proporcionales a las alteraciones de masa sufridas por el material. Las curvas DTG indican con exactitud, las temperaturas correspondientes al inicio y al instante en que la velocidad de reacción es máxima, las áreas de estos picos corresponden exactamente a la pérdida o ganancia de masa.

El equipo utilizado fue un TGA-DCS-DTA Q600 de TA Instruments con una tasa de calentamiento de 10°/min desde temperatura ambiente hasta 1000°C.

3.2.7 Técnicas para la determinación de las propiedades mecánica

3.2.7.1. Resistencia mecánica

Las pruebas de compresión no confinada del suelo estabilizado son realizadas con una máquina de pruebas electromecánica, de capacidad máxima de 50 kN. Se emplea una célula de carga de 20 kN, con una resolución de 0,001 kN, siguiendo la norma ASTM D 5102/96 (ASTM, 2004) sobre muestras con un diámetro de 5 cm y altura de 10 cm. Un día antes del final del período de curado los especímenes son sumergidos en un tanque de agua durante las 24 horas restantes, con el fin de reducir los efectos de la succión (CONSOLI et al. 2007). La temperatura del agua se controló y mantuvo a $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Los ensayos de compresión no confinada son realizados a una velocidad de desplazamiento de 1,14 mm/min, registrándose la carga máxima. Se plantea la moldura y ensayo de tres especímenes por cada composición y período de curado, a fin de mitigar la dispersión experimental.

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 pastas de cementos alcalinos. Se optó por usar tamaño de muestras reducidas en concordancia con el tipo de muestras utilizadas en el estado del arte consolidado en el informe RILEM TC 224-AAM sobre cementos álcali-activados (PROVIS E VAN DEVENTER, 2014), utilizando un cuerpo de prueba de 35 mm de diámetro y 75 mm de altura con relación altura/diámetro de 2 ± 0.06 evaluadas mediante triplicatas por cada uno de los tratamientos. La producción de las pastas se realizó mediante el mezclado en seco de los materiales precursores (RVM y EHL) hasta obtener una mezcla uniforme (aproximadamente 3 min). La solución activadora (Ac) se añadió al proceso de mezcla hasta que se alcanzó la homogeneidad entre el PR y la Ac 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. 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.

3.2.7.2. Ensayo de pulso ultrasónico

Los parámetros elásticos se evaluaron mediante la medición de la velocidad de las ondas de cizallamiento (V_s) y de compresión (V_p) que se propagan a través de la longitud de cada espécimen. Teniendo en cuenta que el espécimen de prueba es isotrópico y homogéneo, el módulo de cizallamiento inicial (G_0) es el producto entre el cuadrado de las V_s y la densidad aparente del espécimen (ρ) (SANTAMARINA et al. 2001, MITCHELL Y SOGA 2005) de acuerdo a la ecuación 3-1. La medición de V_s se realiza mediante dos transductores acoplados en la parte superior e inferior del espécimen, utilizando un gel especial, que transmite y recibe ondas de cizallamiento de 150 kHz, generadas por un dispositivo de pulso ultrasónico. Como esta prueba es no destructiva, se realizó en los mismos especímenes que se someterán a pruebas posteriores de resistencia a la compresión, inmediatamente después de que éstos fueran retirados del depósito de agua. Todos los especímenes de compresión también fueron probados para V_p . 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. 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 la relación de poisson (ν) (Eq. (3-2), y módulo de elasticidad dinámico (E_0) (Eq. (3-3),

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

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

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

3.3. MATERIALES

3.3.1. Suelo granular

El suelo utilizado en el presente trabajo corresponde a una arena fina proveniente del municipio de Osorio localizado en la región sur de Brasil (Estado de Rio Grande do Sul). Esta arena cuarcítica se caracteriza por tener una granulometría fina y uniforme, ausente de impurezas o materia orgánica (DALLA-ROSA, 2009), proveniente de depósitos marinos y eólicos del sistema geológico cuaternario Laguna-Barreira III, el cual se extiende por el litoral del estado entre las Ciudades de Torres y Chuí (SILVANI, 2013). Esta arena es comercializada en embalajes plásticos de 25 Kg en estado húmedo. Una vez recibida es sometida a un proceso de adecuación del material, consistente en su secado en horno a una temperatura de $70 \pm 5^\circ\text{C}$ durante 48 horas o hasta alcanzar peso constante (Figura 3-1).



Figura 3-2. Arena de Osorio (AO) después de secado.

A partir del material seco fueron tomadas muestras para la realización de ensayos que permitan su caracterización física. En la Figura 3-4 es presentada la curva granulométrica y en la Tabla 3-24 las principales propiedades físicas del material.

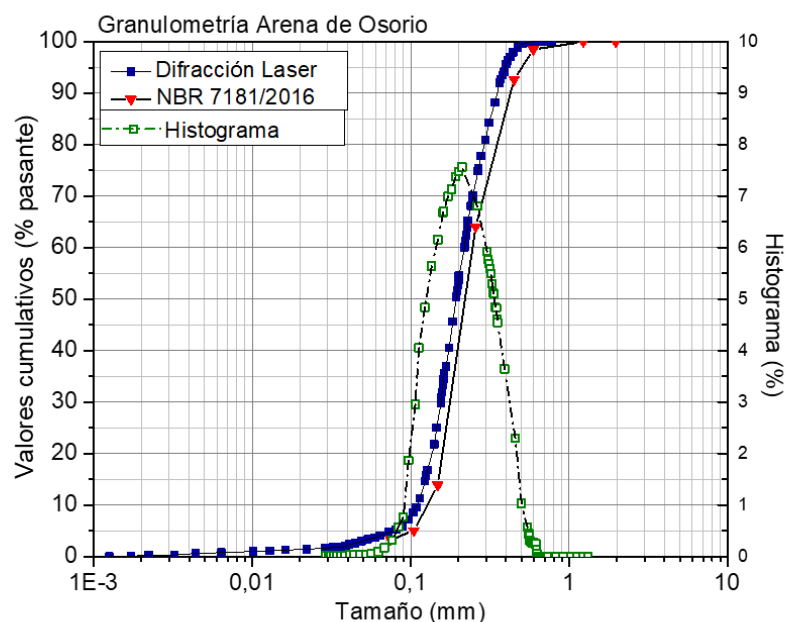


Figura 3-2. Curva granulométrica de la arena de Osorio.

Tabla 3-4. Propiedades físicas de la arena de Osorio (AO)

Propiedades	Valores	Norma de Ensayo
Límite de Liquidez	-	NBR 6459/2016
Límite de Plasticidad	-	NBR 7180/2016
Índice de Plasticidad	No-plástico	NBR 7180/2016
Masa específica de los granos	2.63	NBR 6508/2016
% de Arena Grossa ($0.6 < \varnothing < 2.00$ mm)	0.0%	NBR 7181/2016
% de Arena Média ($0.2 < \varnothing < 0.6$ mm)	47.0%	
% de Arena Fina ($0.06 < \varnothing < 0.2$ mm)	49.0%	
% de Silte ($0.002 < \varnothing < 0.06$ mm)	4.0%	
% de Argila ($\varnothing < 0.002$ mm)	0.0%	
Diametro D_{10} (mm)	0.13	NBR 6502/95
Diametro D_{30} (mm)	0.18	
Diametro D_{60} (mm)	0.26	
Coefficiente de Uniformidad (C_u)	2.00	
Coefficiente de Curvatura (C_c)	0.96	
Classificación USCS	SP	ASTM (2017d) D2487

3.3.1. Vidrio molido (RVM)

El polvo de vidrio utilizado en la presente investigación es producto del reciclaje y molienda de vidrio plano de proveniencia industrial (cristalería, vidriería de automóviles y residuos del sector de la construcción y demolición). Este vidrio de referencia MRT-100-R es comercializado por la empresa MINASOLO de la ciudad de São Pablo – Brasil en embalajes de 25 Kg. De acuerdo con las boletim técnico suministrado por el fornecedor, el porcentaje de material retenido en la peneira #100 (150 μm) es menor al 10%. En la Tabla 3-5 es resumida la caracterización física y química suministrada por el fornecedor del pó de vidro.

Tabla 3-5. Caracterización físico-química del vidrio moído suministrada por el fornecedor
(Fuente: MINASOLO, 2020)

Propiedad / Elemento	Valores
SiO ₂	72.56 %
Al ₂ O ₃	1.54 %
Fe ₂ O ₃	0.2 %
Na ₂ O	12.92 %
K ₂ O	0.24 %
MgO	2.55 %
CaO	9.12 %
LOI (900°C) ^a	1.12 %
Humedad	0.28 %
Densidad real	2.00 - 2.60 g/cm ³
Densidad aparente	1.00 – 1.30 g/cm ³
Punto de fusión	1180 / 1200 °C
Retenido #100	< 10 %

^a LOI: Pérdida al fuego a 900°C

Posteriormente, el material fue sometido a un proceso de peneiramento a través de la peneira #300 (50 μm) con el objetivo de homogenizar y disminuir el tamaño máximo del material que garantice una mayor actividad puzolanica (Figura 3-4).

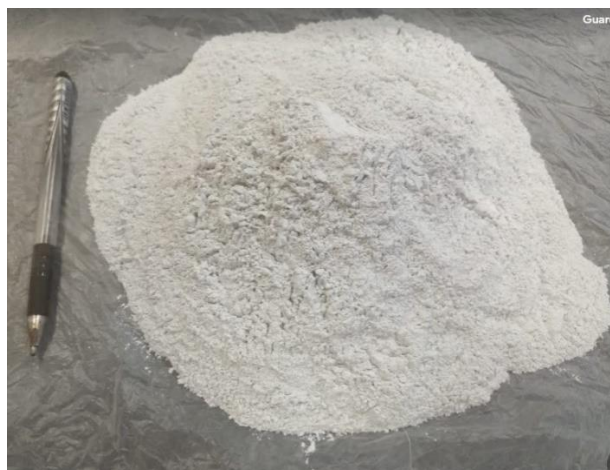


Figura 3-3. Polvo de vidrio moido.

En la Figura 3-45 se presenta la granulometría del vidrio molido posterior a su peneiramento obtenida a partir del ensayo de difracción laser y en la Tabla 3-6 se resumen los resultados de caracterización física realizada por el autor.

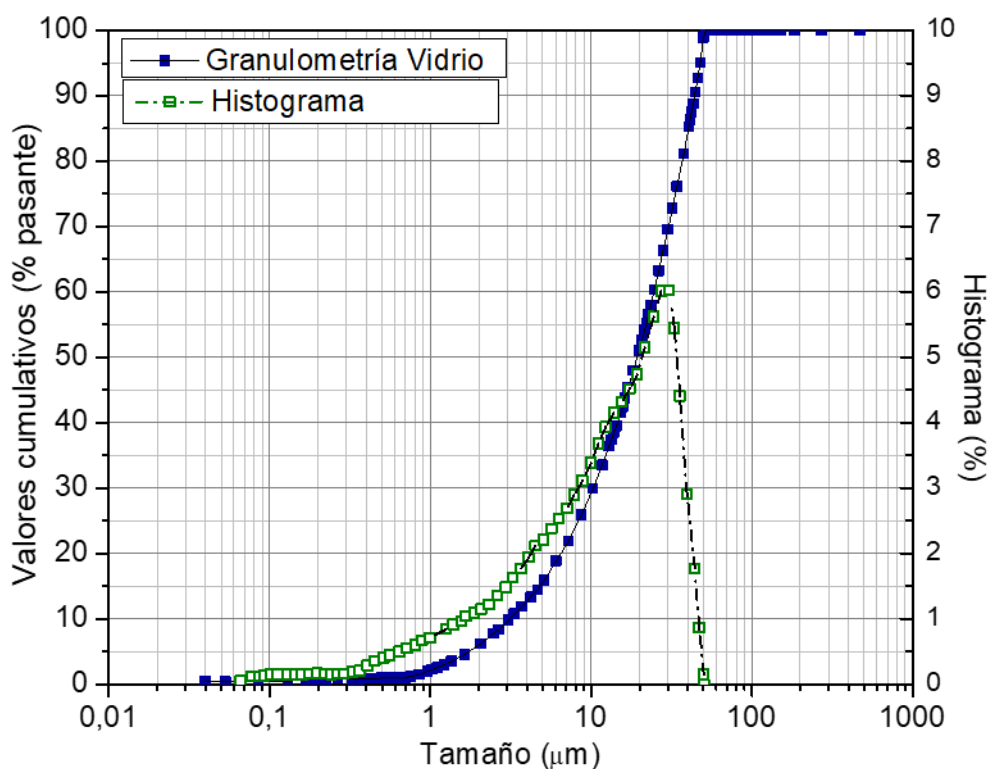


Figura 3-4. Curva granulométrica de vidrio moído.

Tabla 3-6. Propiedades físicas de RVM

Granulometria	Diametro a 10%	3.1 μm	Granulometria laser
	Diametro a 50%	19.80 μm	
	Diametro a 90%	44.35 μm	
Masa específica dos granos		2.46	NBR 6508/2016
Área de Superficie específica		21.72 m^2/g	BET

La composición química elemental de los RVM a partir del ensayo de fluorescencia de rayos X (FRX) es presentada en la Tabla 3-47 en términos de sus óxidos, donde los elementos predominantes corresponden al silicio (Si), sodio (Na) y calcio (Ca) en su respectivo orden.

Tabla 3-7. Composición química elemental de los RVM (% en peso)

Elemento	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	CaO	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	SO ₃	LOI ^a	Total
RVM	60.90	2.0	1.8	5.07	2.2	13.2	14.4	0.19	0.044	0.081	0.2	100.00

^a LOI: Loos on ignition (Perda ao fogo - 1000 °C)

La Figura 3-5, muestra el difractograma de los RVM obtenido a través del ensayo de DRX, evidenciando la naturaleza semi-cristalina del material. Se observa una joroba en el rango de ángulos 15°-40° (2 θ) asimétrica hacia los menores valores de ángulo de difracción, atribuible a compuestos estructuralmente desordenados y de un alto nivel de amorfización (fase vítrea). Adicionalmente, fases cristalinas correspondientes a minerales de cuarzo (SiO₂), feldespatos mixtos del grupo de las plagioclasas tipo anortita (CaAl₂Si₂O₈) y albita (NaAlSi₃O₈), feldespatos potásicos tipo ortoclasas (KAlSi₃O₈) y piroxenos sódicos como la augita ((Ca,Mg,Fe)₂(Si,Al)₂O₆) son detectados como las fases cristalinas minoritarias de los RVM.

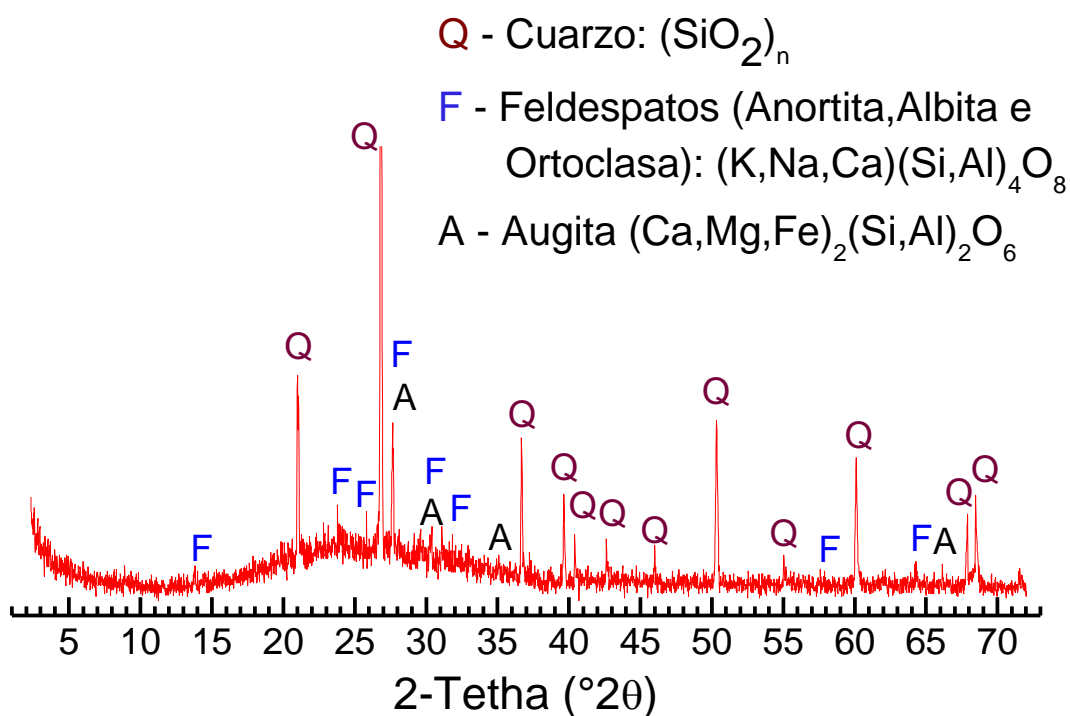


Figura 3-5. Difractograma de rayos-X de RVM.

3.3.3. Cascara de huevo de gallina

Los residuos de cascara de huevo de gallina (CO) fueron recolectados desde diferentes restaurantes de la ciudad de Porto Alegre (región sur de Brasil). Se recolectaron residuos de cascara de huevo tanto de color blanco como de diversas tonalidades de color canela (claros y oscuros). Estos residuos fueron sumergidos durante un periodo de 2 horas en agua y posteriormente lavados con abundante agua con el objetivo de retirar la mayor cantidad de sus membranas internas, las cuales alojan los principales compuestos orgánicos que conforman la estructura de la CO. Luego, fueron secados durante 24 horas a una temperatura de 70°C , para posteriormente ser triturados manualmente a través de un molino de cereales (Figura 3-7). En la Figura 3-8 se presenta la curva granulométrica del material despues del proceso de molienda. Las cascara de huevo despues del proceso de molienda se caracterizaron por tener partículas con tamaños entre las 0,06 y 3.2 mm. El 90% de las partículas tienen un diámetro menor a 1.8 mm, la mayor parte de los granos tienden a tener diámetros cercanos a los 1,65 mm (partículas de mayor frecuencia), y en promedio, las partículas tiene un diámetro cercano a 1,0 mm. (RAMESH et al. 2016) en la producción de nanocristales de hidroxiapatita a partir de residuos

de cascaras de huevo establecen que el tamaño de los granos tiene una gran influencia en el tiempo y la temperatura de calcinación para la obtención de óxido de calcio, estableciendo que con partículas de diámetros menores a 1.0 mm se optimiza el proceso de calcinación en cuanto a el tiempo y temperatura requeridos. Lo dicho anteriormente, significa que es importante reducir el tamaño de la cascara de huevo y realizar una granulometría antes de la calcinación para garantizar una mayor homogeneidad en las partículas de cascaras en la producción de cal viva. Según (BERGAMASCO, 2014), para obtener óxido de calcio a partir de las cascaras de huevo con un tratamiento a 900°C el carbonato de calcio de la cascara de huevo pasa a óxido de calcio y a otras especies como el hidróxido que también puede que se formen por reacción del óxido con la presencia de agua; lo que indica que las áreas superficiales de los catalizadores se incrementaron con esta temperatura de calcinación, Esto es debido a la conversión máxima de CaCO_3 a CaO a 1000 °C.



Figura 3-6. Residuos de cascara de huevo posterior al proceso de lavado, secado y molienda.

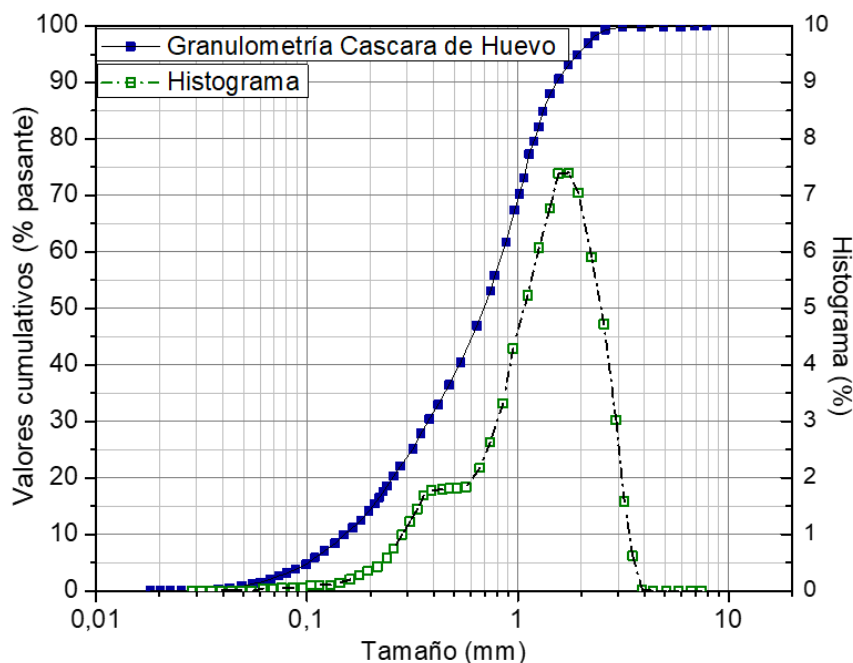


Figura 3-7. Curva granulométrica de la cascara de huevo

La composición química de los residuos de cascara de huevo fue determinada mediante el ensayo de FRX. Los resultados de ensayo son presentados en la Tabla 3-98. El calcio y magnesio son los elementos mayoritarios presentes en la CO con un porcentaje del 52.7% y 1.61% en peso, respectivamente; y contenidos trazas principalmente de fósforo (P). La pérdida de masa por el proceso de calcinación (LIO) mediante el aumento gradual de temperatura hasta los 1000 °C para posteriormente mantenerla constante durante una hora, corresponde al 45.3% en peso total; evidenciando la alta presencia de material volátil en la CO y compuestos que pueden disociarse con el tratamiento térmico. Este material volátil corresponde principalmente a la pérdida de agua libre y material orgánico que se encuentran principalmente en los remanes de la membrana interna de las CO. Adicionalmente, producto de la disociación del dióxido de carbono por la descomposición del carbonato de calcio (CaCO_3) al ser sometida al proceso térmico (Cree e Rutter, 2015). Autores como Oliveira et al. (2013), Francis e Rahman (2016), Nagabhushana et al. (2016) y Laca et al. (2017), definen que estos elementos químicos presentes en la CO son encontrados en compuestos tipo calcita (carbonato cálcico - CaCO_3) en

alrededor de un 96%, y minoritariamente, en carbonato de magnesio (MgCO_3), fosfato de calcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), agua adsorbida y material orgánico (principalmente proteínas).

Tabla 3-8. Composición química elemental de la cascara de huevo cruda (CO) (% en peso)

Elemento	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	CaO	P ₂ O ₅	TiO ₂	MnO	SO ₃	LOI ^a	Total
CO	0.04	0.07	0.06	1.61	0.01	52.7	0.18	0.01	nd ^a	0.02	45.3	100.00

^a nd: No detectado

^b LOI: Loos on ignition (Perda ao fogo - 1000 °C)

La Figura 3-9 muestra los resultados simultáneos del análisis termogravimétrico (TGA) y su primera derivada (DTG) en función del incremento de la temperatura (25-1000°C) a una razón de 10°C/min realizado para las CO, con la finalidad de conocer la composición química elemental de la cascara de huevo. La pérdida de peso de las CO puede ser dividida en diferentes eventos o rangos de temperatura. La primera región corresponde a una pérdida de masa de 1.35% entre las temperaturas de 45 a 120°C, la cual está asociada a la evaporación del agua libre remanente en la membrana interna orgánica. La segunda región tiene una pendiente ligeramente más pronunciada, observándose una pérdida de peso del 2.65% entre las temperaturas de 220 y 435°C. En este rango de temperatura fueron eliminados los compuestos orgánicos, para posteriormente permanecer constante el peso de la muestra entre 435 y 575°C. A la temperatura de 575°C se inicia la descomposición de la calcita y de los contenidos de carbonato de magnesio en CaO, MgO y CO₂ produciéndose una fuerte caída de la masa de la muestra equivalente al 42.8% del peso total hasta los 820 °C. A partir de esta temperatura el peso se mantuvo constante, obteniéndose una pérdida total del 46,8% en peso.

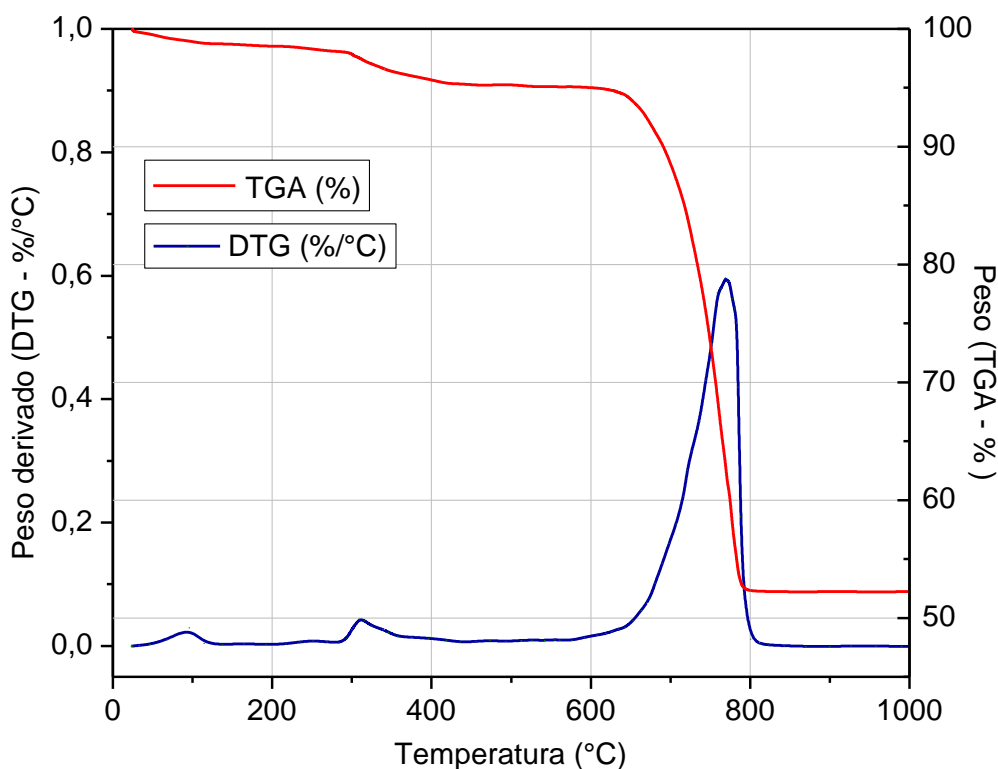


Figura 3-8. Análisis termogravimétrico de de la cascara de huevo

3.3.4. Activadores alcalinos y agua

Como activadores alcalinos se empleó hidróxido de sodio (NaOH) en pellets al 98% de pureza y un silicato de sodio neutro (Na_2SiO_3) de grado industrial, proporcionados por la empresa Alpha Química de la ciudad de Porto Alegre - Brasil. En la Tabla 3-9 y 3-10 son detalladas sus composiciones respectivas. Tanto para el desarrollo de los ensayos de caracterización como para la preparación de las soluciones alcalinas y la compactación de los diferentes cuerpos de prueba se utilizó agua destilada.

Tabla 3-9. Propiedades físico-químicas del hidróxido de sodio (Fuente: Alpha Química)

Pruebas	Especificaciones	Resultado Lote
Apariencia física	Granos higroscópicos blancos	Conforme
NaOH (%)	Entre 98 - 99	98.3
NaCl (%)	Max. 0.02	0.012
Na ₂ CO ₃ (%)	Max. 0.2	0.11
Fe en Fe ₂ O ₃ (mg/kg)	Max. 15.0	9.85
Masa molecular	40.05	40.05
Solubilidad en agua a 20°C	1090 g/lt	1090 g/lt

Tabla 3-10. Propiedades físico-químicas del silicato de sodio - C325 (Fuente: Alpha Química)

Pruebas	Especificaciones	Resultado Lote
Apariencia física	Líquido viscoso	Conforme
Densidad a 25°C (g/ml)	Entre 1.367 - 1.380	1.38
Granos (° Be)	Entre 39 - 40	39.92
Alcalinidad (%Na ₂ O)	Entre 8.4 - 8.7	8.69
Sílice (%SiO ₂)	Entre 26.9 - 28.7	27.94
Relación SiO ₂ /Na ₂ O	Entre 3.20 - 3.30	3.215
Sólidos Totales (%)	Entre 35.3 - 37.4	36.63
Humedad (%)	Entre 62.6 - 64.7	63.37
Gravedad específica	Entre 1.480 - 1.500	1.492
pH	12.0 ± 0.5	12.1

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se describe el proceso para la obtención de cal a partir de los residuos de cascara de huevo de gallina. Se define la preparación de los materiales, el tiempo y temperatura en el proceso de calcinación, se determina la metodología para el proceso de hidratación de la cal viva; por último, se presenta la caracterización física, química y mineralógica de las cales (viva e hidratada) obtenidas. Por otra parte, se evalúa el uso de la mezcla de esta cal hidratada obtenida a partir de los residuos de cáscara de huevo con residuos de vidrio plano molido (RVM) para la producción de un ligante alternativo mediante la técnica de activación alcalina, que posteriormente pueda ser utilizado para el mejoramiento de un suelo granular.

4.2. PRODUCCIÓN DE CAL A PARTIR DE RESIDUOS DE CASCARA DE HUEVO

4.2.1. PROCESO DE PRODUCCIÓN DE CAL

La producción de cal derivada de las CO fue obtenida a través de un proceso estandarizado definido por el autor que implicó la calcinación de las CO para producir cal viva (CaO) y su posterior hidratación para la obtención de cal hidratada (Ca(OH)_2). Como fue establecido en el ítem 3.3.3, las CO fueron sometidas inicialmente a un tratamiento de limpieza y molienda, obteniéndose un tamaño de partículas menores a 3.2 mm, donde el 90% del material arrojó diámetros menores a 1.65 mm. De acuerdo a los ensayos de FRX y TGA las CO están compuestas principalmente por carbonato de calcio ($\approx 42.8\%$), agua ($\approx 1.35\%$) y compuestos orgánicos ($\approx 2.65\%$).

La disociación del CaCO_3 ocurre con la absorción de calor (reacción endotérmica) conocido como un proceso de descarbonización, la cual se caracteriza por ser una reacción inversa heterogénea con la temperatura, obteniéndose una recristalización mediante la formación de óxido de calcio. Lotes de 300 g de cascara de huevo triturada fueron calcinados durante tres horas en un horno mufla a temperatura constante de 1000 °C. La velocidad de calentamiento y enfriamiento utilizada fue constante e igual a 7.5°C/min, obteniéndose como resultado final cal viva a partir de las cáscaras de huevo (EQL). Posteriormente, la EQL fue triturada manualmente

en un mortero de porcelana hasta obtener un polvo fino. La pérdida de masa en todo el proceso de calcinación fue aproximadamente del 40%. Análisis de costos-beneficios por el hecho de reemplazar materiales convencionales como la roca caliza por las cascara de huevo como material fuente en el proceso de calcinación, así como los efectos del tiempo y temperatura de calcinación no serán abordados en esta investigación. En la Figura 4-1 (a-d) es resumido el proceso experimental para la producción de EQL.

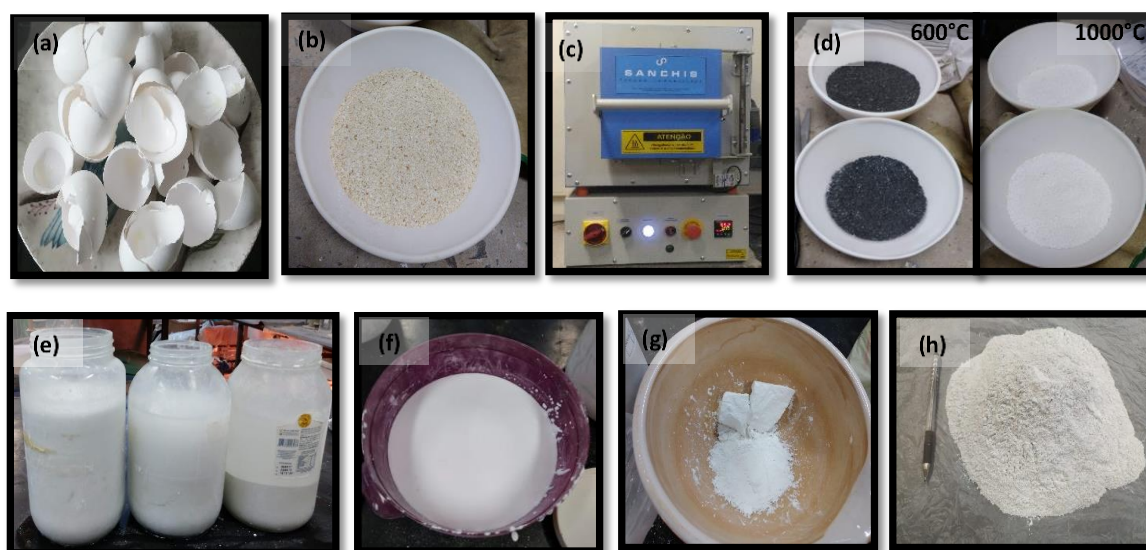


Figura 4-1. Registro fotográfico del proceso de producción de cal a partir de CO: (a) CO crudas; (b) molienda de CO; (c) proceso de calcinación, (d) EQL pos-calcinación, (e) proceso de hidratación de EQL, (f) Secado de EHL; (f) trituración manual de EHL; (h) EHL final.

Para la producción de la cal hidratada (EHL), se adoptó el método de inmersión, donde el polvo de EQL pos-calcinación es sumergido en agua durante 24 horas y, posteriormente, secado por 48 horas a una temperatura de 60 °C. La cantidad de agua adicionada para la hidratación es tres veces la cantidad estequiometría requerida para la reacción de hidratación, este exceso de agua es adicionado para el control de la temperatura generada por el calor de la reacción. Finalmente, la EHL fue triturada manualmente en un mortero de porcelana y peneirada a través de la peneira #30 (600 μm) para homogenizar el tamaño máximo de este polvo fino. El material retenido en la peneira #30 fue del 0% después del triturado manual, permitiendo el aprovechamiento del 100% del material de acuerdo a las especificaciones de la norma ASTM C977 (ASTM 2018). En

la Figura 4-1 (a-h) y 4-2 es resumido el proceso experimental total para la producción de EQL y EHL.

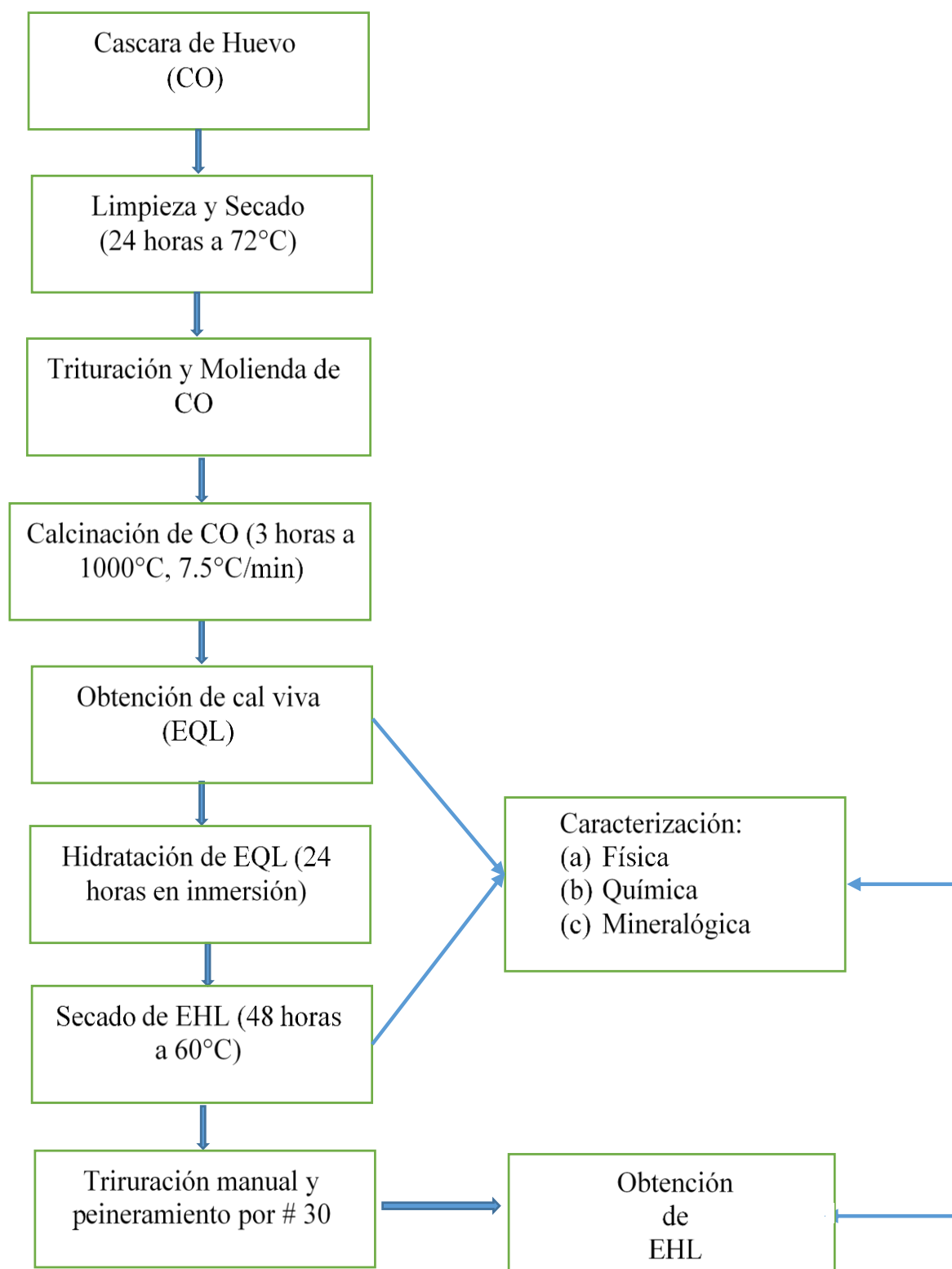


Figura 4-2. Esquema del Proceso experimental para la producción de cal (EQL e EHL)

4.2.3. RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN FÍSICA, QUÍMICA Y MINERALÓGICA DE CAL VIVA E HIDRATADA

4.2.3.1. Caracterización física

La Figura 4-3 ilustra la distribución granulométrica de las partículas de EQL y EHL obtenidas a partir de la calcinación de CO mediante la técnica de difracción Laser. El diámetro promedio de las partículas obtenido fue de 78 μm y 84 μm para la cal hidratada y cal viva, respectivamente. La Tabela 4-1 resume los valores obtenidos experimentalmente y los valores límites en cuanto a finura definidos por la norma ASTM C977 (ASTM 2018) para la estabilización de suelos con cal. Los resultados evidencian el cumplimiento en cuanto a la finura de las cales producidas a partir de la CO establecido por esta norma. Adicionalmente, se encontró que la EQL y la EHL poseían un área de superficie específica (ASS) de 4.06 m^2/g y 4.80 m^2/g , respectivamente. El ASS es una propiedad importante ya que indica el área de contacto disponible de la cal. La gravedad específica de los granos de EQL y de EHL fue de 2.48 y 2.09, siendo determinada a través de los métodos de prueba descritos por ASTM D854 (ASTM 2014) utilizando queroseno en lugar de agua para evitar las reacciones.

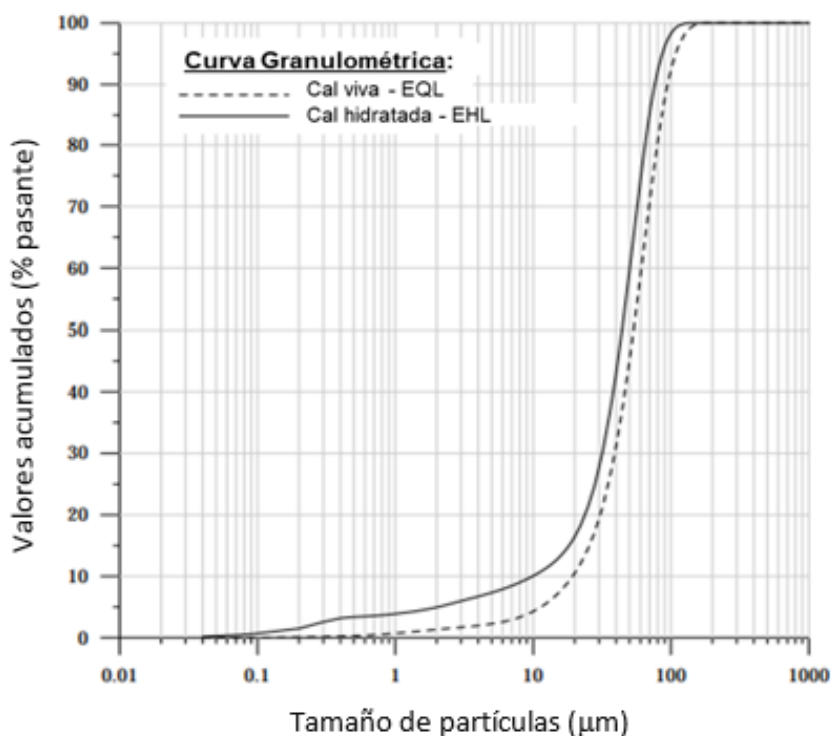


Figura 4-3. Granulometría a partir de difracción láser de EQL y EHL.

Tabla 4-1. Resultados y límites de finura de la EQL y EHL para la estabilización de suelos (ASTM, 2018)

Tipo de Cal	Tamiz	Límites (ASTM C977)	Resultado
EHL - Cal Hidratada	#30 (600 μm)	Retido \leq 3%	0%
	#200 (75 μm)	Retido \leq 25%	10%
EQL - Cal Viva	1" (24.4 mm)	Pasante = 100%	100%

Las características físicas de la cal viva y la cal hidratada de las cáscaras de huevo pueden variar según el método utilizado para moler las cáscaras de huevo (Rodríguez-Navarro et al. 2005), por lo cual el método de producción de la cal fue estandarizado para el desarrollo de todo el estudio. El aumento de la temperatura del agua cuando se añade la cal viva es una indicación de la calidad de la disponibilidad de CaO para reaccionar con el agua (proceso exotérmico). La norma (ASTM 2018) establece que el aumento de la temperatura debe ser de 30°C en 20 minutos de prueba. La CaO de cáscara de huevo mostró un aumento de 58°C en 20 minutos, atestiguando su calidad para su uso en la estabilización de suelos en cumplimiento de la normatividad.

4.2.3.2. Composición química

La composición química elemental de la EQL y EHL obtenidas desde la calcinación de CO fueron determinadas mediante espectrometría de fluorescencia de rayos-X, las cuales son presentadas en la Tabla 4-2. Estos resultados revelan que los principales elementos químicos presentes tanto en la EQL como en la EHL corresponden al calcio (93.71% y 72.90%, respectivamente) y magnesio (2.39% y 1.17%, respectivamente). Elementos como silicio (Si), aluminio (Al) y hierro (Fe) son encontrados en menos del 1% respecto a sus óxidos, por lo cual se pueden definir como elementos trazas. La pérdida de masa por ignición (1000°C) de la EHL producida (25.14%) estaría asociada principalmente a la deshidroxilación de los compuestos previamente hidratados de la EQL como $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Tabla 4-2. Resultados de FRX de EQL y EHL

Elemento	Contenido (% en peso)	
	EQL – Cal viva	EHL – Cal hidratada
CaO	93.71	72.90
SiO ₂	0.12	0.31
Al ₂ O ₃	0.13	0.36
Fe ₂ O ₃	0.15	0.13
MgO	2.39	1.17
SO ₃	nd ^b	nd ^b
Na ₂ O	nd ^b	nd ^b
P ₂ O ₅	nd ^b	nd ^b
LOI ^a	3.50	25.14

^a LOI: Loos on ignition (Perda ao fogo – 1000 °C)
^b nd: No detectado

El contenido de óxido e hidróxido de calcio 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 Tabla 3-103 resumen los resultados del ensayo realizado mediante triplicado para la validación del procedimiento experimental. La EQL contiene en promedio un 94.88% de CaO_d y la EHL un 86.81%, correspondiente a la suma de óxido de calcio (CaO) e hidróxido de calcio (Ca(OH)₂) disponible para reaccionar en la producción de los sistemas álcali-activados, lo cual representa la fase reactiva de calcio (Ca) del material.

Tabla 4-3. Óxido e hidróxido de calcio libre o disponible (CaO_d) de EQL e EHL

Tipo de Cal	Ensayo	Factor de corrección de solución de ácido clorídrico 0.5 N (N - Normalidad)	Masa de la muestra (g)	Volumen gastado en la titulación de HCl (ml)	CaO_d^a (%)
EQL	No. 1	1.0172	0.5118	33.05	94.88
	No. 2	1.0188	0.5087	32.70	94.62
	No. 3	1.0196	0.5093	32.90	95.15
	Valor medio	-	-	-	94.88
EHL	No. 1	1.0172	0.5098	29.05	86.86
	No. 2	1.0188	0.5166	29.4	86.82
	No. 3	1.0196	0.5165	29.35	86.77
	Valor medio	-	-	-	86.81

^a Porcentaje por peso total

4.2.3.3. Caracterización mineralógica

Para determinar los minerales constituyentes, se realizó un análisis de difracción de rayos-X (DRX) de la EQL y EHL (Figura 4-4). Los resultados muestran la presencia mayoritaria de las fases de óxido de calcio (CaO), y en menor proporción de portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) y óxido de magnesio (MgO) en la EQL. El CaO y MgO son producto de la descarbonatación del CaCO_3 y MgCO_3 por el proceso de calcinación de la CO. La presencia de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ podría deberse a la adsorción de humedad cuando las CO son sometidas a tiempos de calcinación mayores a los requeridos para la obtención del CaO (Tangboriboon et al., 2012, Cree and Rutter, 2015). Sin embargo, otros autores (Rodas et al., 2018, Nagabhushana et al., 2017) coinciden en que la presencia de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ durante el proceso de calcinación de las CO corresponde a la formación de un compuesto intermedio producto de la reacción de hidratación del CaO disociado y la eliminación parcial de agua, la cual a partir de 3 horas de calcinación a temperaturas superiores a 900°C , presentan una disminución progresiva de los picos de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (observados en ensayos de DRX), hasta la completa transformación del CaCO_3 en CaO . Estos hallazgos evidencian la alta reactividad química de la CaO con el agua atmosférica.

El difractograma de la EHL evidencia la presencia de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y CaCO_3 como minerales preponderantes. La aparición de fases mineralógicas de CaCO_3 estarían probablemente asociadas a procesos de carbonatación posteriores a la hidratación de la cal viva (CaO) con el CO_2 atmosférico.

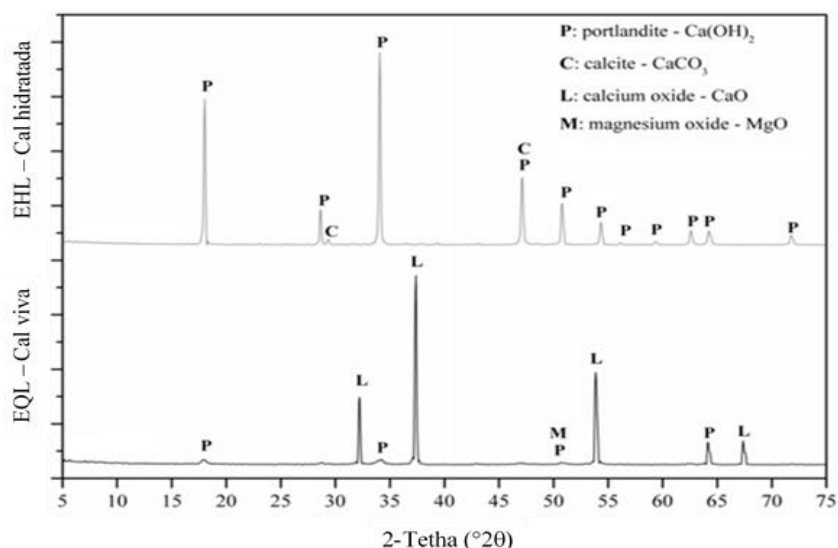


Figura 4-4. Difracción de rayos-X (DRX) de EQL y EHL.

Como complemento a la técnica de DRX, análisis termogravimétricos a la EQL y EHL fueron llevados a cabo para obtener un análisis cuantitativo de los principales compuestos mineralógicos. Los análisis de TGA y su primera derivada (DTG) de la EQL son presentados en la Figura 4-5. Los resultados muestran dos picos distintivos en la curva DTG. El primero, con pico máximo a la temperatura de 425°C , correspondiente a la deshidroxilación del hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), observándose una pérdida de masa de agua de 1.13% entre las temperaturas de 385°C y 475°C (curva TGA). El segundo pico (625°C) en la curva DTG representa la tasa máxima de disociación del CaCO_3 que ocurre entre las temperaturas de 550°C y 675°C , determinándose una pérdida de masa de 2.31% de CO_2 a partir de la curva TGA. De acuerdo a los resultados, es posible determinar estequiométricamente que además del CaO la EQL contiene 4.64% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y 5.24% de CaCO_3 , posiblemente producto de la reacción del CaO con el agua y CO_2 atmosférico pos-calcinación de la CO . Por último, en la curva TGA se observa un leve aumento de masa de la EQL persistente en todo el desarrollo del ensayo a

medida que se incrementa la temperatura, entre 25 y 385°C, 475 a 550°C y en las temperaturas superiores a los 675°C. Estos incrementos de masa de la EQL ratifican la alta reactividad química del CaO con el agua y CO₂ liberado durante el ensayo.

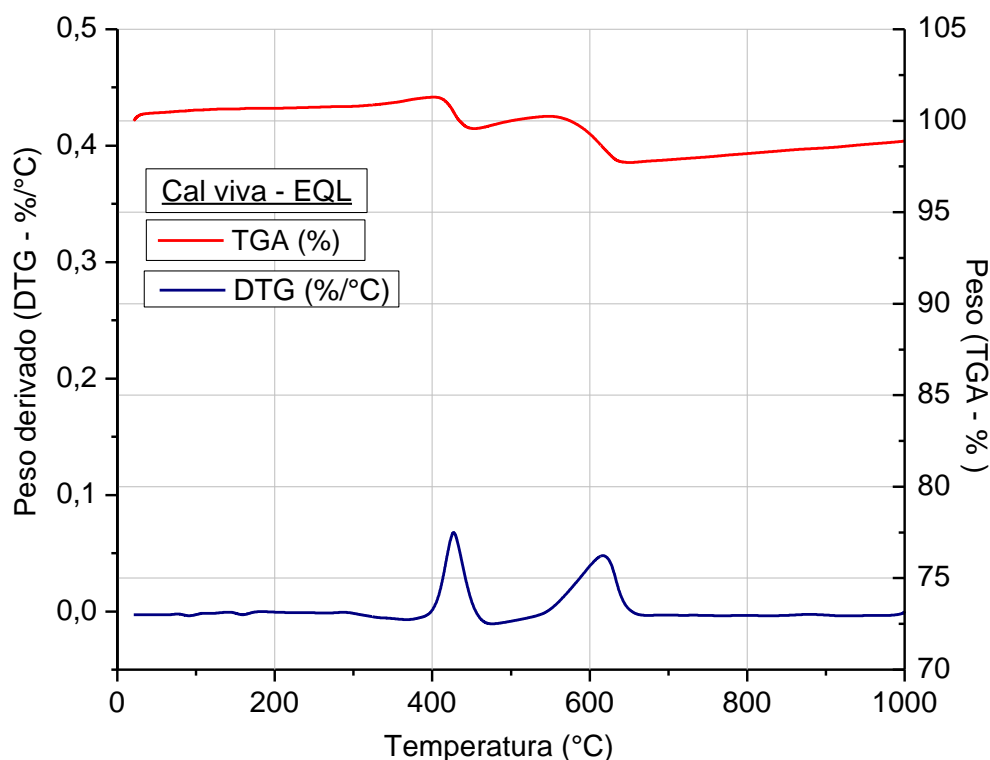


Figura 4-5. Análisis termogravimétrico (TGA y DTG) de EQL.

El análisis termogravimétrico realizado a la EHL (Figura 4-6) muestran tres picos (curva DTG), que corresponden a la deshidroxilación del Mg(OH)₂, Ca(OH)₂ y disociación del CaCO₃ cuyas tasas máximas de pérdida de masa se aprecian a las temperaturas de 330°C, 445°C y 625°C, respectivamente. La pérdida total de masa de la muestra fue de 25.3%, la cual ocurrió en 3 rangos de temperatura. Entre 300 – 365°C, debido a la descomposición del MgCO₃ con una pérdida aproximada de 0.89% de agua. Entre 365 – 570°C una gran pérdida de masa del 21.79% de agua producto de la deshidroxilación del Ca(OH)₂. A temperaturas mayores a los 570°C, la pérdida de masa fue del 2.2% de CO₂ atribuible a la descomposición del CaCO₃. Este contenido de CaO₂ en la EHL cumple con el estándar del 5% máximo de CO₂ establecido en la norma ASTM C977 (ASTM, 2018) para el uso de cal hidratada en la estabilización de suelos. Estequiométricamente, la EHL contiene 2.88% de Mg(OH)₂, 89.56% de Ca(OH)₂ y 4.99% de CaCO₃.

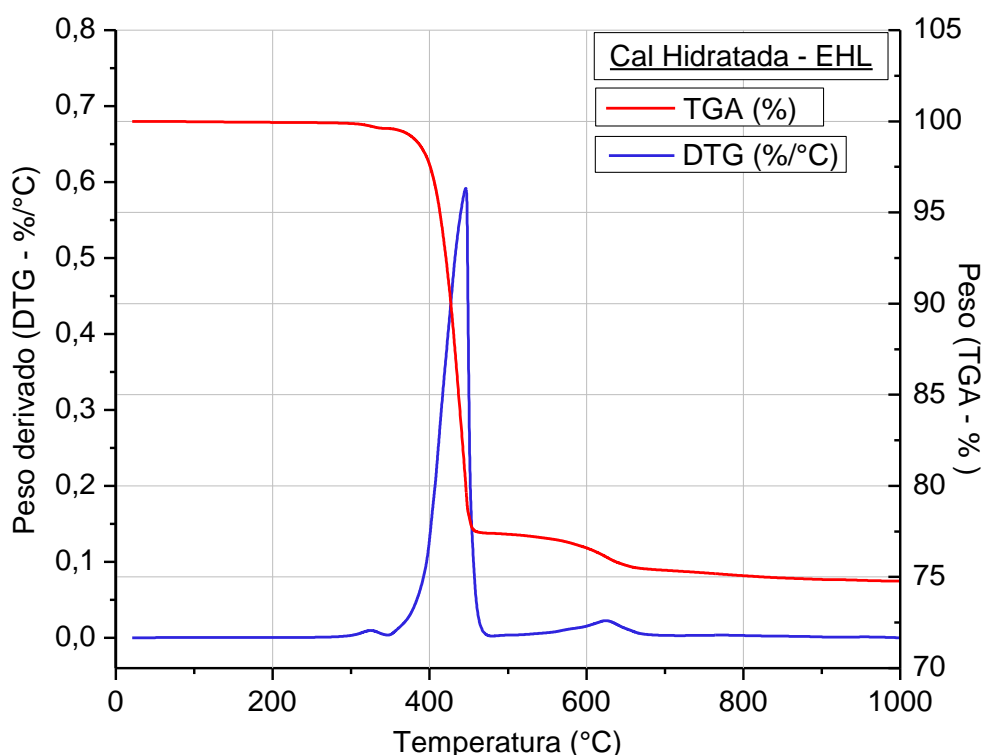


Figura 4-6. Análisis termogravimétrico (TGA y DTG) de EHL.

4.2.3.4. Caracterización mineralógica

La Figura 4-7 muestra las imágenes SEM a 1000x y 10000x magnificaciones y los análisis de EDS de la EQL (Figura 4-7(a)) y EHL (Figura 4-7(b)). Morfológicamente la EQL se presenta como una masa porosa única de textura muy homogénea, similar a la cal viva comercial en formato de hojuelas (Eades e Sandberg, 1970). Las imágenes de la EHL revelan una morfología en forma de aglomerados (Clusters) de superficie irregular. La forma hexagonal representa la nanoestructura característica del $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Los resultados de EDS muestran que tanto las partículas de EQL como de EHL consisten principalmente de calcio, oxígeno y magnesio.

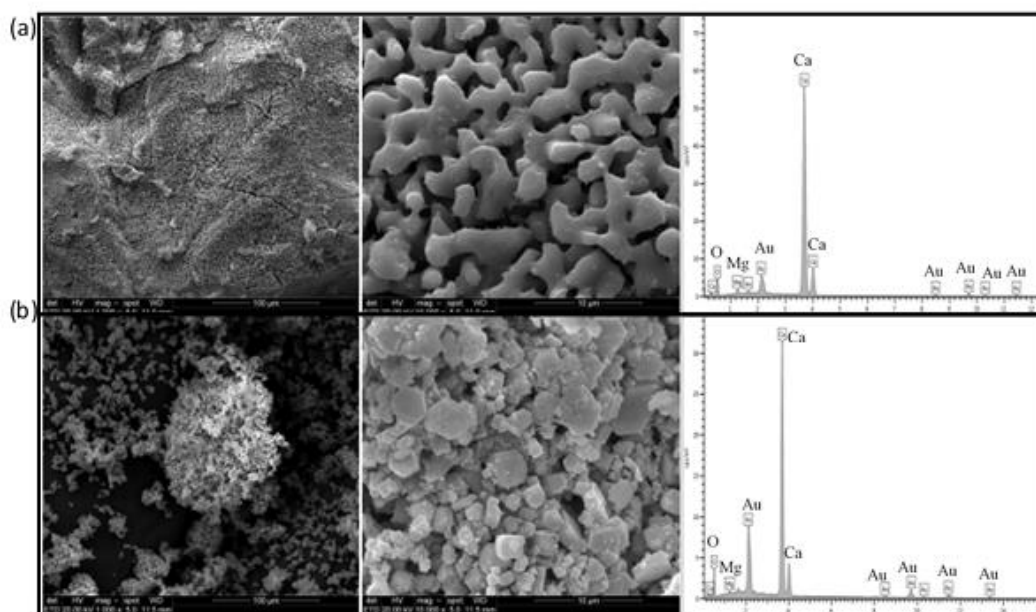


Figura 4-7. Microscopía electrónica de barrido con EDS (SEM-EDS) de: (a) Cal viva – EQL; (b) Cal hidratada – EHL

Con base en la caracterización química y mineralógica de la EQL y EHL obtenidas a partir de los residuos de CO, en la Tabela 4-4 se presenta un comparativo con los valores requeridos por la norma ASTM C977 (ASTM, 2018) en el uso de cales para la estabilización de suelos.

Tabla 4-4. Composición química de EQL e EHL y requerimientos según norma ASTM C977/2018

Requerimiento	ASTM C977/2018	Resultado - EQL	Resultado - EHL
CaO + MgO ^a	Mínimo 90%	94.76% ^c	92.44% ^c
CO ₂ ^b	Máximo 5%	2.31% ^c	2.2% ^c
Humedad libre ^b	Máximo 2%	0% ^c	0% ^c

^a Con base en no volátiles (CaCO₃, agua libre y materiales orgánicos)
^b Tomadas en el punto de fabricación
^c A partir del ensayo termogravimétrico (TGA - DTG)

4.3. ESTUDIO DE LIGANTES ALCALI-ACTIVADOS A PARTIR DE RESIDUOS DE VIDRIO MOLIDO Y CAL DE CASCARA DE HUEVO

En este ítem se estudia el empleo de residuos de vidrio molido (RVM) y cal hidratada obtenida a partir de la calcinación y posterior hidratación de residuos de cascara de huevo (EHL) para la producción de un ligante alternativo álcali-activado. El objetivo principal es la elaboración de diferentes mezclas entre materiales precursores (correspondientes a las proporciones de los RVM y EHL) con soluciones activadoras alcalinas compuestas por hidróxido de sodio (NaOH) e silicato de sodio (Na_2SiO_3) a diferente concentración de álcalis ($\%\text{Na}_2\text{O}$) y módulo de solución (M_s), para determinar sus propiedades mecánicas en estado endurecido (resistencia a la compresión simple) y las dosificaciones que tiendan a maximizar dicha variable de respuesta.

4.3.1 RESULTADOS DE RESISTENCIA A LA COMPRESION DE PASTAS ALCALI-ACTIVADAS

Como se explico anteriormente en la tabla 3-3 Variables y factores de estudio del sistema Suelo/cemento álcali-activado; se realizaron ensayos piloto, evaluando los diferentes rangos de dosificaciones entre el precursor y la solución activadora, con el fin de encontrar los resultados que tiendan a maximizar u optimizar su comportamiento mecánico.

4.3.1.1 proyecto factorial 2^k con puntos al centro

El diseño factorial para el análisis de resistencia del CAA es construido 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, y la inclusión de 12 análisis en el punto central ($n_0 = 12$), lo cual arroja un total de 9 tratamientos para el experimento. Se adopta un número de 3 réplicas para la fracción factorial, lo cual determina un número total de 36 análisis. Los procedimientos de cálculo y la condensación de los resultados son realizados con el apoyo de un software estadístico.

a) Resultados de resistencia de los diferentes tratamientos

La Figura 4-8 resume los resultados relativos a los ensayos de resistencia a la compresión simple (q_u) de las pastas álcali-activadas a los 7 días de curado en los diferentes tratamientos,

en función de su valor medio y las respectivas barras de errores respecto a los valores máximos y mínimos alcanzados. La resistencia promedio máxima alcanzada fue del orden de 7.2 MPa. Estos valores de resistencia fueron logrados por las pastas producidas con la dosificación del tratamiento número 9, el cual corresponde al punto central del diseño experimental.

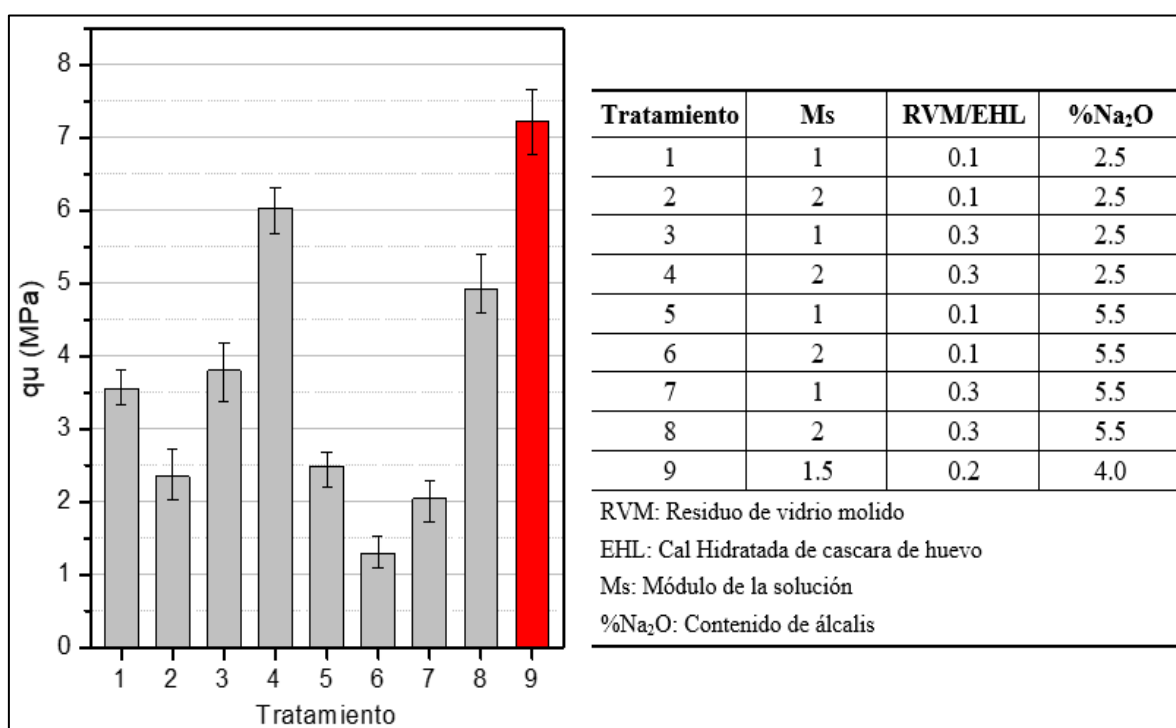


Figura 4-8. Media de q_u (MPa) para tratamientos del diseño experimental en el experimento 2^k con punto central.

b) Efectos principales, interacciones y curvatura del modelo (Análisis ANOVA)

La significancia de los efectos principales, sus interacciones y el supuesto de linealidad del modelo experimental (significancia de curvatura) es verificada mediante la prueba de hipótesis de la varianza (ANOVA) a un nivel de significancia del 5% ($\alpha = 0.05$). Los gráficos de Pareto y de Daniel (Figura 4-9(a-b)) en conjunto con la Tabla ANOVA (Tabla 4-5) muestran claramente que tanto los efectos principales como sus interacciones (primer y segundo orden) son significativas ($P\text{-Valor} < 0.05$). A partir del diagrama de Pareto de efectos estandarizados (Figura 4-9(a)) es posible determinar que la interacción entre el Ms y la dosificación del material

Precursor (relación EHL/PR), y los efectos principales son los factores más relevantes en la determinación de la respuesta. Por otra parte, los efectos de interacción de segundo orden (ABC) son los de menor significancia (P-Valor = 0.044), con valores muy próximos al nivel de confiabilidad propuesto; estos efectos podrían ser descartados con el objetivo de simplificar el modelo. De igual manera, en el diagrama de Daniel (Figura 4-9(b)) se observa que los diferentes factores y sus interacciones se mantienen alejados de la línea de normalidad, lo cual nos permite corroborar su significancia estadística.

Tabla 4-5. Tabla ANOVA para q_u (Modelo factorial)

Fuente	Grados de libertad (DF)	Sumas ajustadas de cuadrados (Adj SS)	Cuadrados medios ajustados (Adj MS)	Valor-f	Valor-p
A - Ms	1	2.734	2.734	79.20	0.000
B - EHL/RVM	1	18.939	18.939	548.69	0.000
C - %Na ₂ O	1	9.350	9.350	270.88	0.000
AB	1	21.094	21.094	611.11	0.000
AC	1	0.167	0.167	4.83	0.037
BC	1	0.205	0.205	5.95	0.022
ABC	1	0.154	0.154	4.45	0.044
Curvatura	1	122.983	122.983	3562.99	0.000
Error	27	0.932	0.035		
Total	35	176.558			

S (desviación estándar) = 0.186 MPa
 $R^2 = 90.47 \%$
 R^2_{aj} (ajustado para grados de libertad) = 89.23 %

Diferentes autores (PALOMO et al., 1994, 1999; MIKUNI, et. al., 2007; Al BAKRI et al., 2011; HEAH et al., 2011, entre otros), han reportado la importancia de la inclusión de sílice soluble (generalmente mediante el uso de silicato de sodio – Na₂SiO₃) en la producción de cementos álcali-activados, considerado como un factor relevante que define la cinemática, estructura y composición del gel inicialmente formado. Los geles activados con silicatos sódicos o mediante su mistura con NaOH se caracterizan por presentar un mejor desempeño mecánico en tiempos y temperaturas de curado relativamente cortos, y una menor tendencia a la cristalización de zeolitas como productos secundarios de reacción (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al., 2005). A

nivel micro-estructural, los cementos alcalinos activados con la inclusión de Na_2SiO_3 tienden a formar estructuras más homogéneas (DUXSON et al., 2005B).

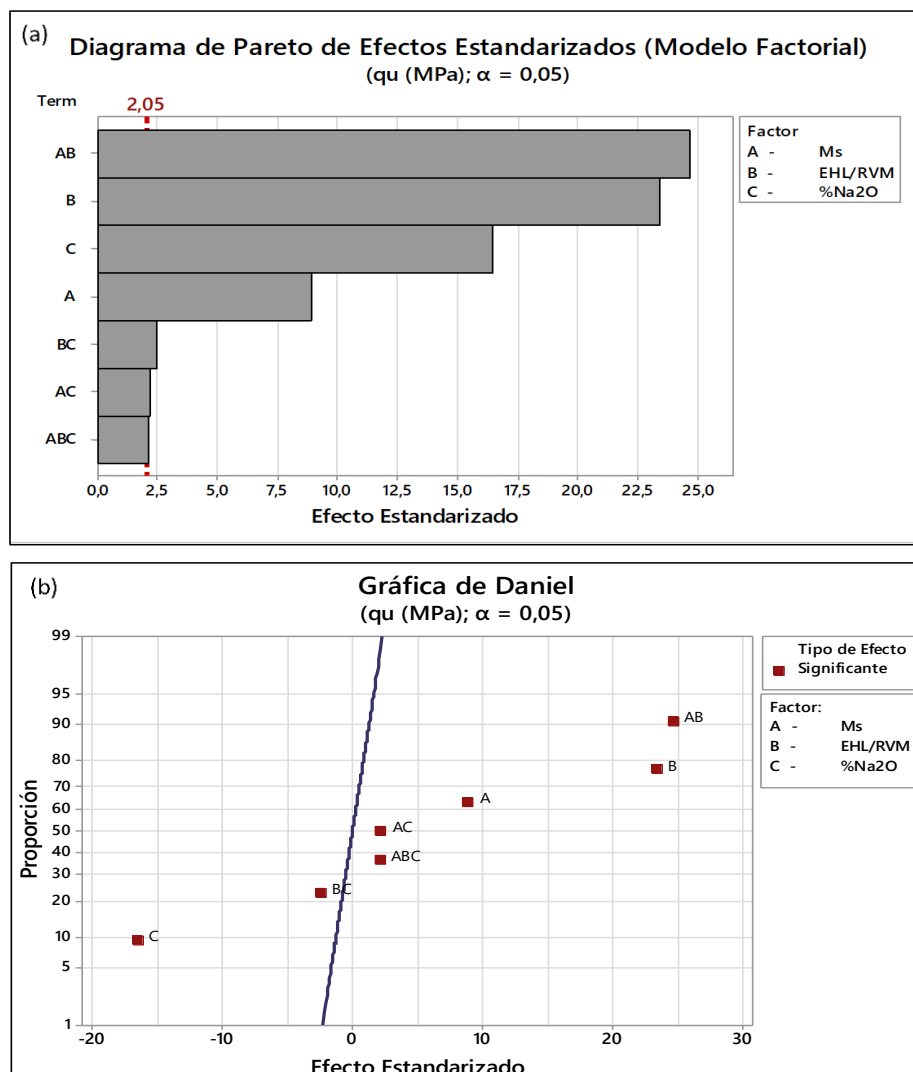


Figura 4-9 Significancia de los Efectos principales e interacciones para q_u (MPa) en diseño 2^k : (a) Pareto de efectos estandarizados; (b) Gráfica de Daniel.

(TORRES-CARRASCO Y PUERTAS, 2017) a partir de la evaluación de misturas, desde diferentes procedencias de residuos de vidrio molido, evaluaron su potencial uso como un material precursor en la producción de un CAA a partir de diferentes activadores alcalinos. Los resultados mostraron que los residuos de vidrio pueden ser considerados como un material apto para la producción de cementos alcalinos, donde la naturaleza y concentraciones de la solución de activación impactan altamente su resistencia y microestructura (bajo condiciones de curado

térmico), confirmando la formación principalmente de un gel cementante con altos contenidos en silicio. Las soluciones de mayor concentración de álcalis y que incluyeron silicatos solubles, fueron las pastas que arrojaron las mayores resistencias y menor porosidad.

Por otra parte, Los RVM son materiales precursores que se caracterizan por su alto contenido de SiO_2 y bajos contenido de Al_2O_3 y CaO . Estas características son típicas de un material precursor ha ser activado en un sistema de bajo contenido de calcio en el que se requiere un curado térmico inicial para garantizar una respuesta mecánica adecuada en tiempos razonables, actuando la temperatura como un catalizador de las reacciones (CRIADO et al., 2005; ARULRAJAH et al., 2017; TORRES-CARRASCO Y PUERTAS, 2017b). Alternativamente, se ha notificado de la mistura de RVM con diferentes precursores (metacaolín, escoria de alto horno, cenizas volantes de carbón, cementos de aluminato de calcio, cal hidratada, entre otros) para la producción de cementos alcalinos a partir de sistemas binarios, ternarios e híbridos. Los resultados muestran una mejora de la respuesta mecánica y una aceleración del proceso de reacción con la inclusión de los contenidos de alúmina y de calcio reactivo en curados a temperatura ambiente (VAF AEI Y ALLAHVERDI, 2016; MARAGHECHI y otros, 2016; ZHANG et al., 2017; LIU et al., 2019; LOTERO et al., 2020).

Lo anteriormente expuesto permite sustentar la relevante significancia en la respuesta mecánica de los efectos principales del modelo experimental bajo las condiciones y tiempo de curado pre-establecidos; los cuales corresponden a la dosificación del precursor sólido, el cual es conformado por la mistura entre una puzolana vítrea o reactiva (PR) y una cal alternativa caracterizada por sus altos contenidos de calcio libre (EHL), en conjunto con el contenido de álcalis y de silicatos solubles del sistema, a partir de la inclusión de una disolución alcalina conformada por la mistura entre una solución de NaOH y de Na_2SiO_3 . En otras palabras, fue posible ratificar la importancia de la composición del material precursor, junto a la naturaleza y concentración de la solución alcalina, en el desarrollo de la resistencia del ligante alternativo.

Por otra parte, la alta significancia del efecto de interacción entre la relación EHL/PR del precursor sólido y el Ms de la solución alcalina, permite establecer que contenidos de cal o de sílice soluble sin reaccionar afecta considerablemente la resistencia de las pastas. A partir del gráfico de interacciones de la Figura 4-10 se observa que bajos contenidos de cal (EHL/PR

=0.10) en el precursor, requiere de menores concentraciones de sílice soluble ($M_s=1.0$). Por el contrario, al aumentarse los contenidos de cal en el precursor ($EHL/PR=0.30$) es requerida una mayor concentración de silicatos para reaccionar. Lo anterior podría sustentarse a partir de las reacciones (inmediatas) ocurridas entre las especies iónicas de Ca^{2+} solubilizadas desde la EHL y, de sílice, adicionadas a través del activador (Na_2SiO_3) para formar productos de reacción (C-S-H / (C,N)-S-H) en tiempos relativamente cortos de curado (7 días) y bajo las condiciones de curado controladas.

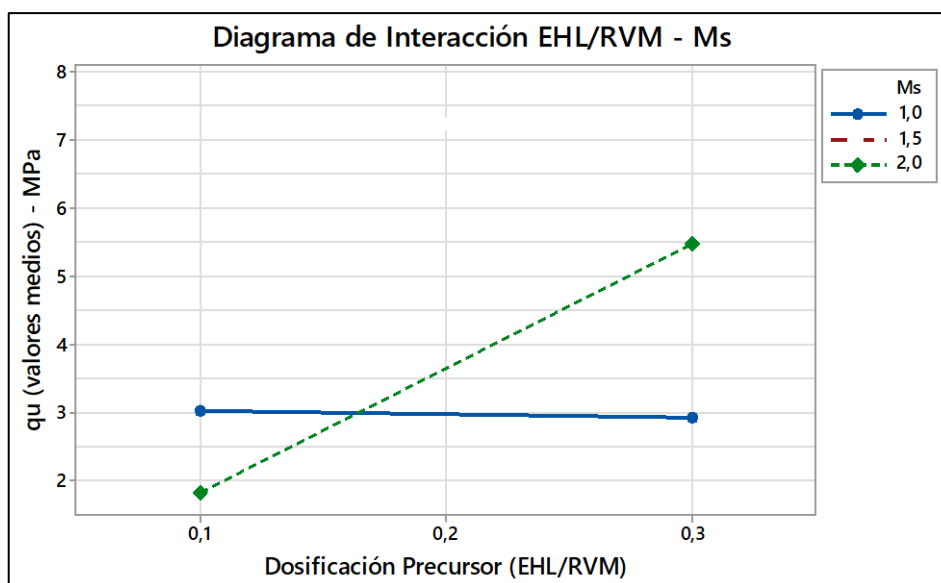


Figura 4-10. Diagrama de interacción EHL/PR - M_s para q_u (MPa) en diseño 2^k

A partir del diagrama de efectos principales (Figura 4-11) se puede observar que los valores promedio de resistencia a la compresión (q_u) de las pastas en el punto central del modelo se encuentran muy alejados de la tendencia lineal entre los puntos máximos (+) y mínimos (-) de los factores. Adicionalmente, El P-Valor para evaluar la curvatura del modelo ($\alpha < 0.05$), expuesto en la Tabla ANOVA (Tabla 4-6), nos permite concluir sobre la no linealidad existente entre la variable de respuesta y los factores controlables. Adicionalmente, entre los niveles máximo y mínimo asumidos de los factores controlables existe un valor que tiende a optimizar (maximizar) la respuesta mecánica.

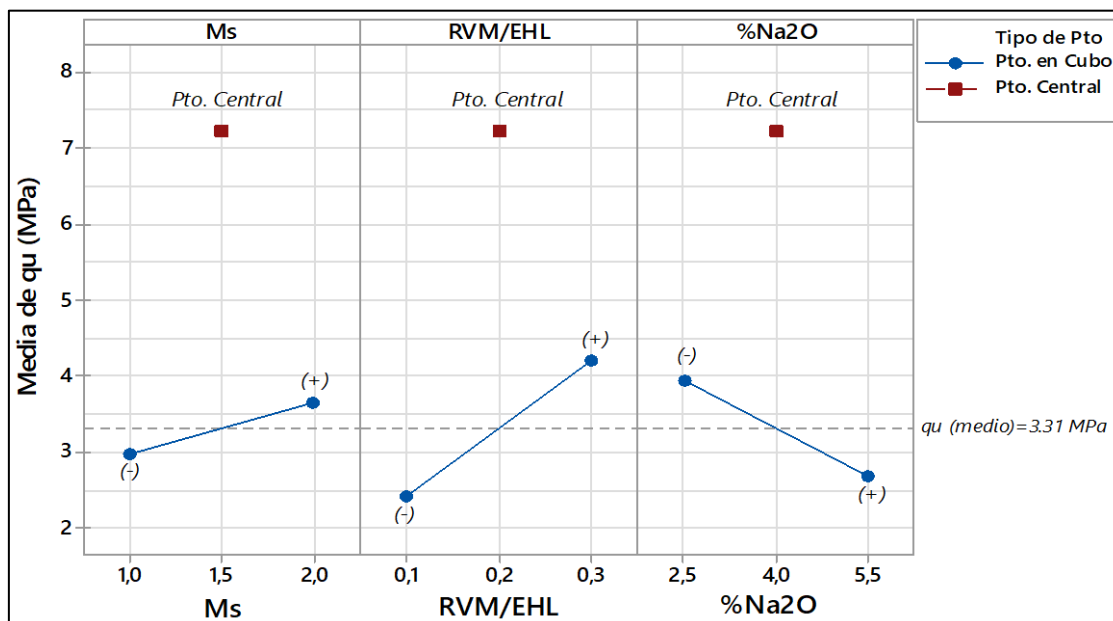


Figura 4-11. Diagrama de efectos principales para q_u medios (MPa) en diseño 2^k

4.3.1.2 proyecto compuesto de segundo orden (pcso)

El PCSO o de composición central es construido a partir del diseño factorial de tres factores (2^3) previo, mediante la inclusión de seis puntos axiales (formando una estrella) ubicados a una distancia constante α del punto central y la adición de algunos puntos centrales que permitan el cálculo de los errores y ajuste del modelo. Se adopta un número de 3 réplicas en los puntos axiales (18 análisis) y la adición de 6 análisis al centro del cubo, los cuales arrojan un total de 60 análisis en el experimento. El valor de α ($\alpha=1.633$) es definido con el objetivo de garantizar ortogonalidad y rotabilidad al diseño. La adición de estos análisis permitirá determinar cuál o cuáles de los términos cuadráticos son significantes y determinar el ajuste del modelo cuadrático. La adición de los puntos axiales o de estrella definen los efectos cuadráticos puros y su significancia (GUTIÉRREZ AND DE LA VARA, 2012).

a) Resultados de resistencia de los diferentes tratamientos en PCSO

La Figura 4-12 resume los resultados de resistencia a la compresión y los niveles de cada uno de los tratamientos (puntos de análisis) para el PCSO, junto con las barras de error respecto a

los valores máximos y mínimos obtenidos. Al igual que el proyecto factorial, los valores máximos de resistencia tienden a concentrarse hacia el punto central del modelo.

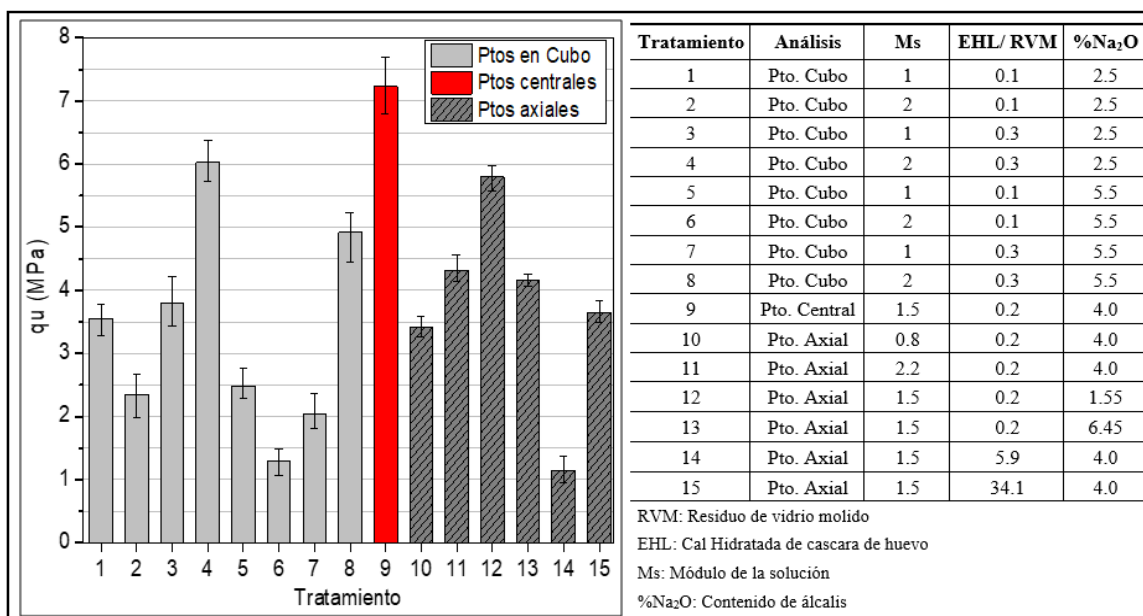


Figura 4-12. Media de q_u (MPa) para tratamientos de PCSO

b) Análisis de la varianza (ANOVA) del PCSO

A partir del análisis de la Tabla ANOVA presentada en la Tabla 4-6, es posible verificar la significancia de los efectos cuadráticos puros en cada uno de los factores controlables. El P-Valor obtenido para cada uno de los efectos cuadráticos fue menor al nivel de significancia asumido para el modelo ($P\text{-Valor} < 0.05$), por lo cual se ratifica la significancia de estos efectos en la variable de respuesta. El diagrama de los efectos principales (Figura 4-13 (a)) muestra como la resistencia a la compresión de las pastas tiende a maximizarse para los valores intermedios entre los niveles máximos y mínimos asumidos para los diferentes factores controlables. En cuanto a la significancia de las interacciones (Figura 4-13(b)), el análisis de varianza establece la significancia estadísticas exclusivamente para la interacción EHL/PR y Ms ($P\text{-Valor} = 0.0$), en congruencia con lo anteriormente expuesto para el análisis del modelo factorial (ítem 4.3.1.1). Las interacciones de los otros factores se consideran no significativas ($P\text{-Valor} > 0.05$) en la predicción de la variable de respuesta para los tiempos y condiciones de curado impuestas. Esto nos permite prever la existencia de una dosificación óptima entre el material precursor y la solución alcalina que maximiza la resistencia del CAA.

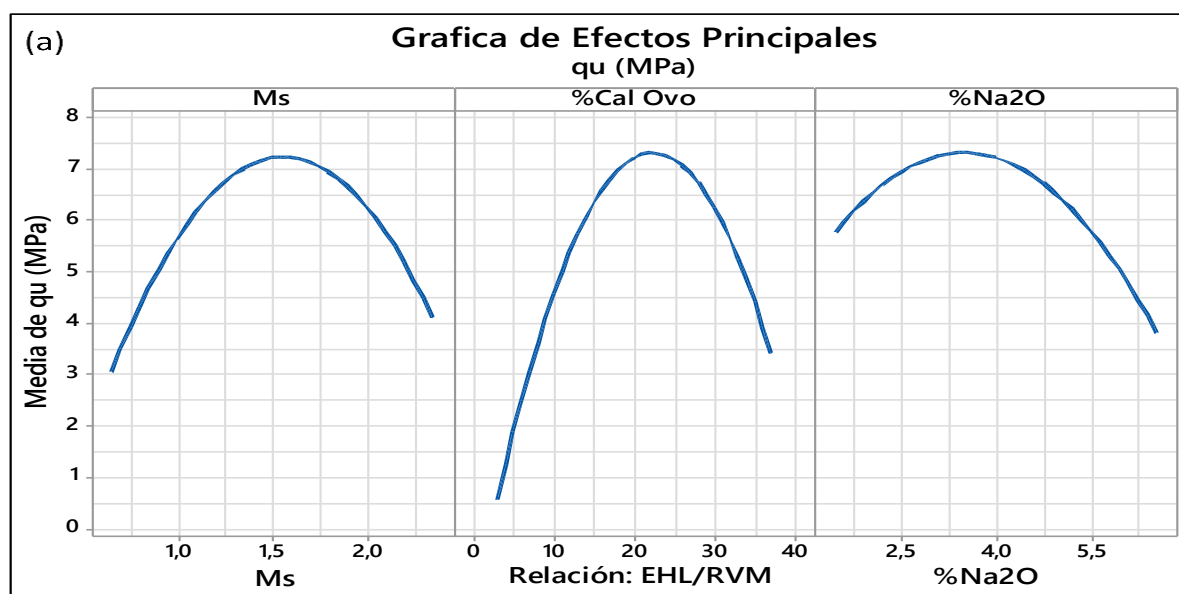
Tabla 4-6. Tabla ANOVA para q_u (PCSO)

Fuente	Grados de libertad (DF)	Sumas ajustadas de cuadrados (Adj SS)	Cuadrados medios ajustados (Adj MS)	Valor-f	Valor-p
A - Ms	1	3.881	3.881	54.40	0.000
B - EHL/RVM	1	28.224	28.224	396.86	0.000
C - %Na ₂ O	1	13.241	13.241	186.77	0.000
AA	1	62.641	62.641	883.16	0.000
BB	1	129.335	129.335	1826.25	0.000
CC	1	27.908	27.908	393.37	0.000
AB	1	21.094	21.094	298.06	0.000
AC	1	0.167	0.167	2.35	0.132
BC	1	0.205	0.205	2.95	0.092
Error	48	1.580	0.033	-	-
Falta de Ajuste	5	0.354	0.071	1.00	0.431
Error Puro	43	1.226	0.071		
Total	59	264.689			

S (desviación estandar) = 0.266 MPa

$R^2 = 92.44\%$

R^2_{aj} (ajustado para grados de libertad) = 91.05%



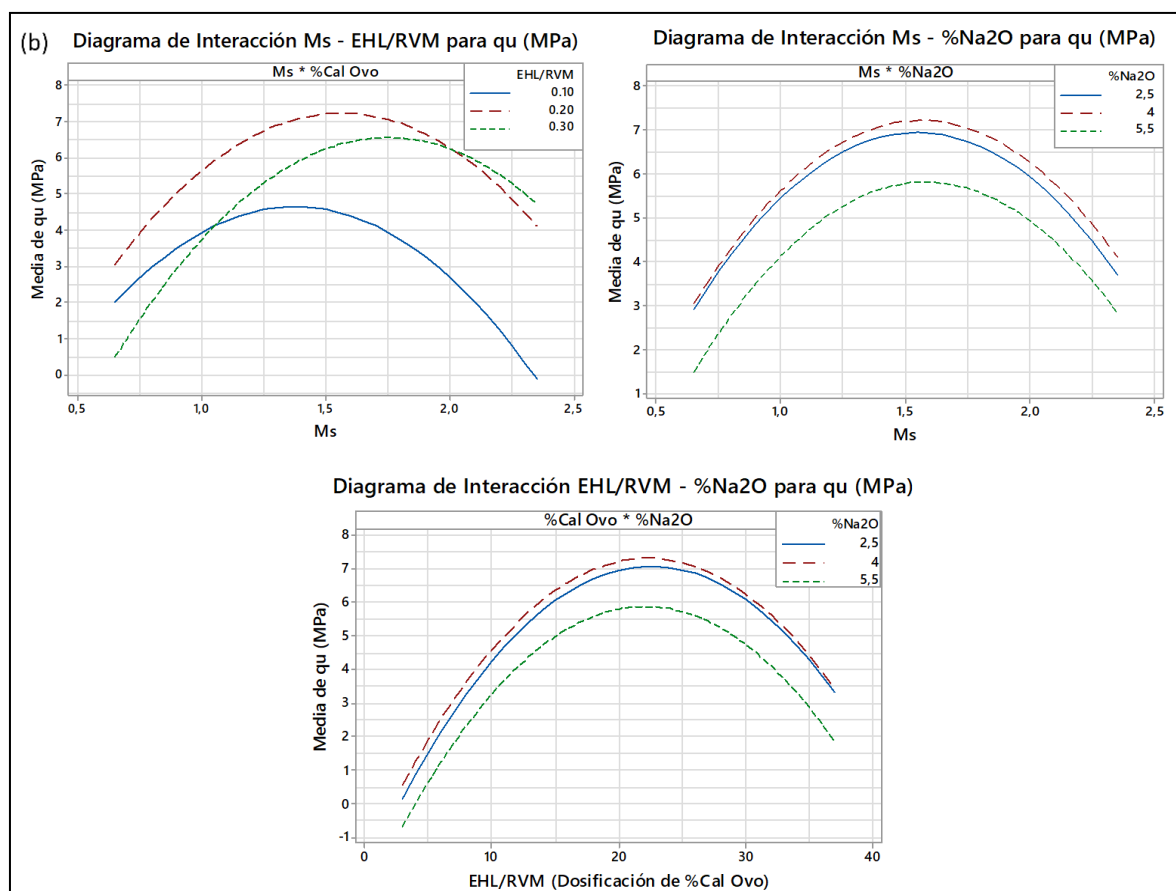


Figura 4-13. . Diagrama de efectos: (a) principales; (b) interacciones de q_u (MPa) en PCSO

c) Modelo de regresión y Superficies de respuesta

Los resultados de resistencia a la compresión simple de las pastas fueron correlacionados con los factores controlables a través de un modelo de segundo orden, determinándose, con auxilio de un software estadístico, una ecuación en función de los efectos de primer y segundo orden significativos; así como las interacciones de los factores. Lo anterior, permite la generación de superficies de respuesta y la obtención del valor de la respuesta en una combinación infinita de los factores a partir de una ecuación de regresión múltiple (Ecuación 4-1), donde A corresponde al módulo de la solución (M_s); B , la dosificación del precursor (EHL/PR) y, C , el contenido de álcalis de la solución (%Na₂O). Las interacciones que no son significativas fueron excluidas de la ecuación de regresión. Las Figuras 4-14 a 4-16, muestran las superficies de respuestas en las diferentes combinaciones de los factores controlables y sus interacciones significativas.

$$q_u \text{ (MPa)} = -12,581 + 11,517 A + 0,550 B + 2,557 C - 5,030 A^2 - 0,018B^2 - 0,3730C^2 + 0,188 AB \quad (4-1)$$

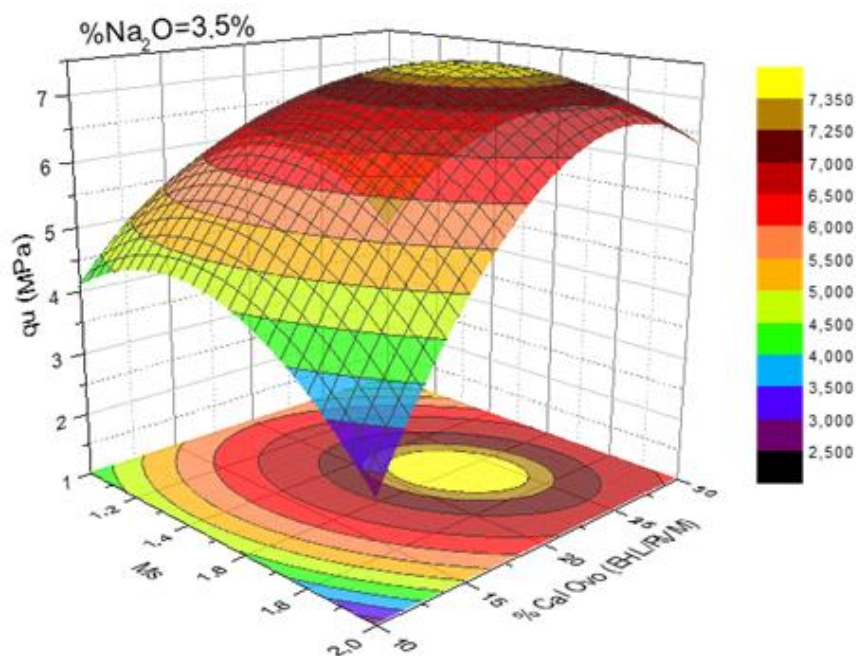


Figura 4-14. . Superficie de respuesta de q_u (MPa) – combinación: (Ms – EHL/PR)

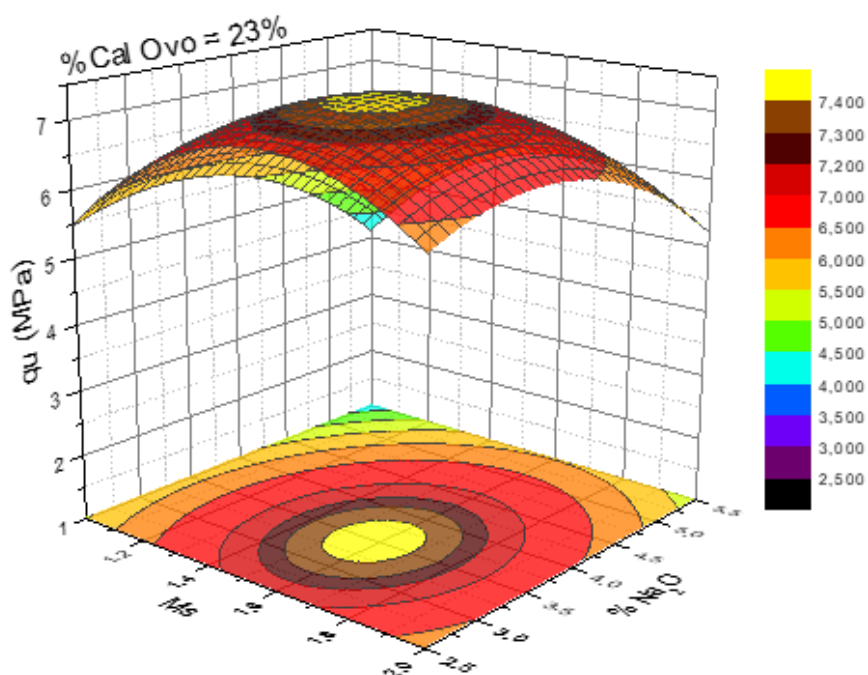


Figura 4-15. . Superficie de respuesta de q_u (MPa) – combinación: (M_s – % Na_2O)

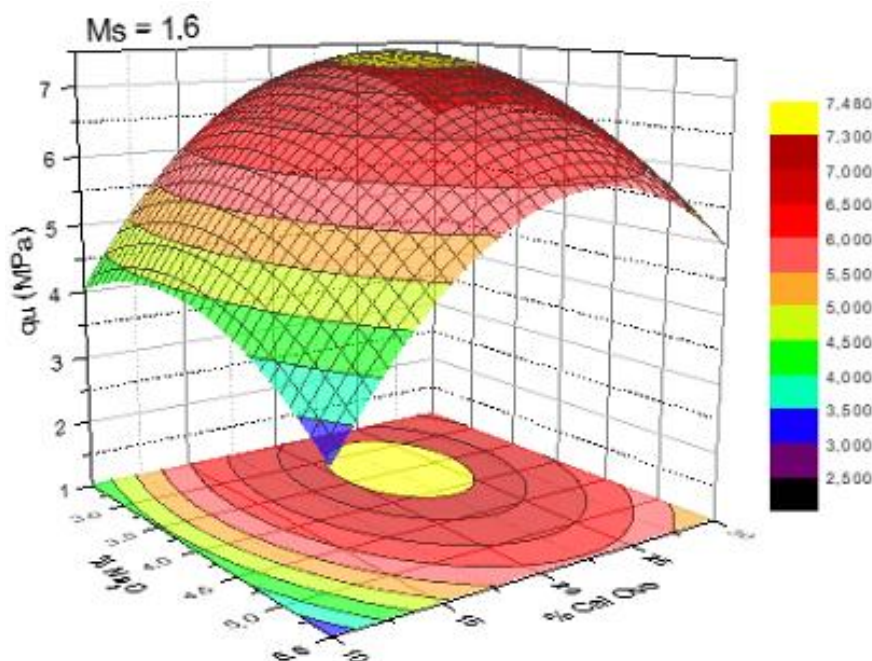


Figura 4-16. . Superficie de respuesta de q_u (MPa) – combinación: (% Na_2O – EHL/PR)

El coeficiente de determinación (R^2) y ajustado (R^2_{aj}) son estadísticos que permiten medir la calidad global de un modelo de regresión múltiple (MONTGOMERY, 2009). El R^2 arrojado en el modelo fue de 92.44% indicando que el modelo propuesto logra explicar en un alto porcentaje la variabilidad de todas las respuestas. Sin embargo, para fines de predicción de la variable de respuesta, la valoración a partir del R^2_{aj} es mayormente recomendada, teniendo en cuenta que esta es relacionada al número de observaciones. El R^2_{aj} en el presente modelo fue de 91.05% (Tabla 4-6). Este último valor deberá estar por encima del 70%, el cual es un valor sugerido como mínimo para fines de optimización (GUTIÉRREZ AND DE LA VARA, 2012). La desviación estándar (S) de la distancia entre los valores de datos y los valores ajustados fue de 0.266, la cual puede ser considerada relativamente baja respecto a los valores de resistencia obtenidos en el experimento. Por último, se observa a partir de la Tabla ANOVA (Tabla 4-6). Que la falta de ajuste del modelo es no significativa (P -Valor = 0.431), al ser este P -Valor mayor al nivel de significancia estadística del 5% propuesto para el modelo. Lo anterior, permite concluir que el modelo propuesto describe adecuadamente la superficie cuadrática sugerida; o sea, se verifica que el orden del modelo (modelo cuadrático) es correcto, lo cual es una condición necesaria para la realización de la optimización de la respuesta.

e) **Validación de supuestos del modelo**

- f) Los supuestos del modelo de análisis de la varianza son verificados para validar el modelo estadístico. El método de 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 (MONTGOMERY, 2009), 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 4-17(a-d)) 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 4-17(a)), 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 4-17(b)). 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 4-17(c)). 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 este gráfico, al no observarse alguna tendencia, se puede concluir que los análisis son independientes.

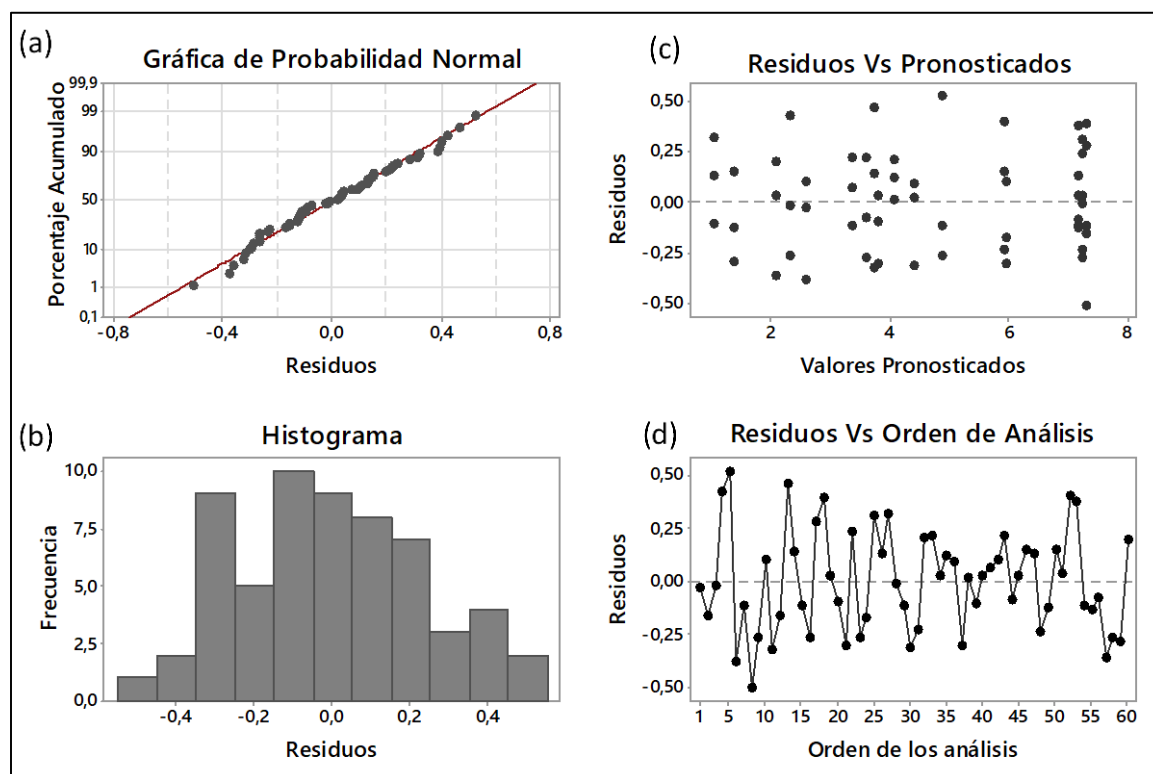


Figura 4-17. . Diagrama de residuos para q_u (MPa)

e) Optimización de la respuesta

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 cemento alcalino. 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; y el uno es el caso ideal, cuando el resultado es favorable. Por lo tanto, los valores de las variables independientes se eligieron de acuerdo con el valor más alto de d . La Figura 4-18 muestra la gráfica de optimización con los valores de los factores controlables que maximizan la resistencia a la compresión de las pastas álcali-activadas ($M_s = 1.6$; $EHL/PR = 0.228$; $\%Na_2O$

= 3.48%). El valor máximo de resistencia a la compresión simple (q_u) esperado es de 7.47 MPa. El valor de la función de deseabilidad (d) de optimización fue de 0.97.

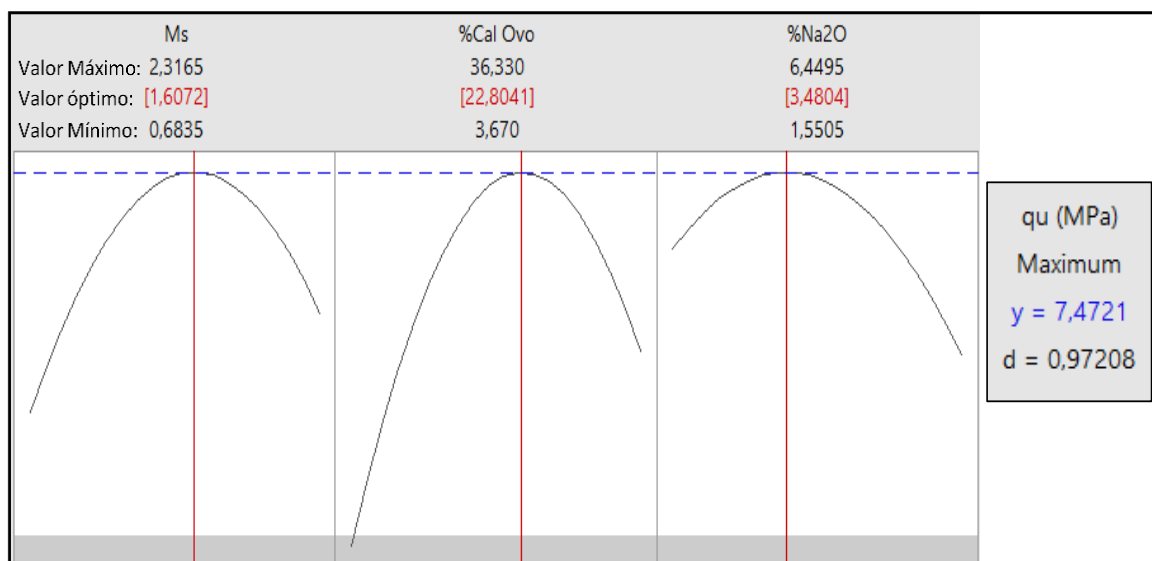


Figura 4-18. . Diagrama de residuos para q_u (MPa)

4.4. ESTUDIO DEL SISTEMA SUELO GRANULAR/CEMENTO ÁLCALI-ACTIVADO

A partir del estudio del cemento alcalino y la definición de las condiciones de dosificación que tiendan a maximizar u optimizar su comportamiento mecánico; en el presente ítem, se plantea la ejecución de un proyecto experimental con el objetivo de determinar la influencia de factores claves, en cuanto al contenido de material precursor (%PR), densidad (γ_d), y humedad de compactación (% ω), en la resistencia mecánica de un suelo granular estabilizado con el CAA óptimo, previamente estudiado. El plan experimental es definido a partir de un proyecto de experimentos compuesto de segundo orden (PCSO) de tres factores. Este proyecto experimental es definido teniendo en cuenta la variación lineal y cuadrática de la resistencia y rigidez inicial de un suelo mejorado, evidenciada en estudios previos (CONSOLI et al. 2019; FILHO 2019; DAASSI-GLI, 2020), con el contenido de agente químico adicionado (cal o misturas de vidrio y cal) y la densidad de compactación (γ_d), respectivamente. 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 ($\alpha_f = 1$) del punto central como se ilustra en la Figura 3-1. El número total de tratamientos (n_r) del experimento es de 15, lo cual arroja un total de 48 análisis experimentales, lo cual incluye 3 réplicas para los tratamientos correspondientes a los puntos axiales y del cubo. 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. La inclusión de los puntos axiales y centrales permite chequear posibles efectos cuadráticos en cada uno de estos factores controlables. La Tabla 4-7 resume los tratamientos y niveles propuestos para el estudio de la resistencia y rigidez inicial cortante.

Tabla 4-7. Niveles actuales y codificados de tratamientos para el estudio de q_u y G_0

Tratamiento	Nivel actual			Nivel codificado			Observaciones
	γ_d (kN/m ³)	%PR (em peso)	% Humedad (%w)	x1	x2	x3	
1	15.5	20	9	-1	-1	-1	Pto. en Cubo
2	15.5	30	9	-1	+1	-1	Pto. en Cubo
3	15.5	20	14	-1	-1	+1	Pto. en Cubo
4	15.5	30	14	-1	+1	+1	Pto. en Cubo
5	17.5	20	9	+1	-1	-1	Pto. en Cubo
6	17.5	30	9	+1	+1	-1	Pto. en Cubo
7	17.5	20	14	+1	-1	+1	Pto. en Cubo
8	17.5	30	14	+1	+1	+1	Pto. en Cubo
9	16.5	25	9	0	0	-1	Pto. Axial
10	16.5	25	14	0	0	+1	Pto. Axial
11	16.5	20	11.5	0	-1	0	Pto. Axial
12	16.5	30	11.5	0	+1	0	Pto. Axial
13	15.5	25	11.5	-1	0	0	Pto. Axial
14	17.5	25	11.5	+1	0	0	Pto. Axial
15	16.5	25	11.5	0	0	0	Pto. Central

Por último, se evaluará la posibilidad de correlacionar el índice porosidad/teórico volumétrico de agente cementante (η/B_{iv}) con la resistencia a la compresión y rigidez inicial del sistema suelo granular/cemento alcali-activado. Las variables de respuesta, los factores constantes y controlables asumidos para el modelo, así como sus respectivos niveles, fueron definidos previamente en la metodología experimental (Tabla 3-3 en ítem 3.2.3.2). La Figura 4-19

muestra la curva de compactación mediante el ensayo de compactación proctor estándar (o proctor normal), de la mistura suelo granular (arena de Osorio) – Precursor (EHL + RVM), manteniendo constante una relación EHL/RVM de 0.23. Las misturas fueron compactadas con agua (H₂O) y una disolución alcalina de NaOH/Na₂SiO₃ con Ms = 1.6 e %Na₂O = 3.5% (condiciones óptimas del cemento alcalino determinadas para *qu*) para la formación del cemento álcali-activado (CAA), teniendo en cuenta que cada mixtura fue realizada independientemente, según su dosificación estipulada, es decir no se hizo reaprovechamiento de material en las curvas de compactación.

Los resultados de los ensayos de compactación evidencian los mayores contenidos de humedad necesarios para lograr la densidad óptima de compactación al usar la solución alcalina (20%PR-CAA y 30%-CAA) respecto a las compactadas con agua (%PR-H₂O y 30%-H₂O), lo cual estaría asociado a las reacciones inmediatas entre el precursor y el activador, evidenciadas experimentalmente por la pérdida rápida de manejabilidad de las misturas. En el misma figura se definen los niveles máximos (+), mínimos (-) y el punto central del modelo estadístico propuesto para los factores correspondientes a la densidad e humedad de compactación.

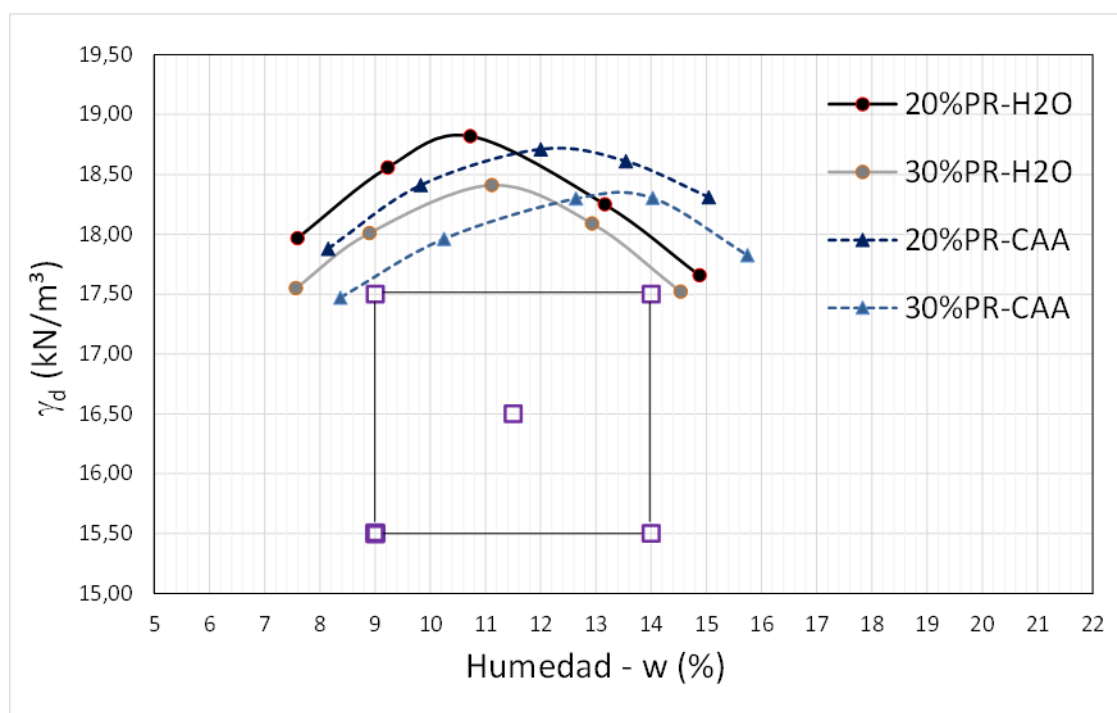


Figura 4-19. . Curvas de compactación – Proctor Normal (Suelo/cemento alcalino)

4.4.1 RESULTADOS DE RESISTENCIA A LA COMPRESION SIMPLE (Q_U) – SISTEMA SUELO/LIGANTE ALCALI-ACTIVADO

4.4.1.1 Resultados de resistencia (q_u) por tratamientos - suelo/ligante álcali-activado

La Figura 4-20(a-b) condensa los resultados de los ensayos de compresión simple de cada uno de los tratamientos en función de su resistencia media y las respectivas barras de error respecto a los valor máximos y mínimos alcanzados. A partir de la figura, se evidencia el aumento de q_u con el incremento de la densidad de compactación (comparación de tratamientos en puntos de las esquinas del cubo: 1 con 5; 2 con 6; 3 con 7; y, 4 con 8), y con el incremento del componente cementante o también denominado precursor (%PR) sólido (comparación entre puntos de las esquinas del cubo: 1 con 2; 3 con 4; 5 con 6; y, 7 con 8) tanto para los 7 como 28 días de curado. Los efectos del contenido de humedad y los posibles efectos cuadráticos de los diferentes factores controlables son definidos, con mayor exactitud, a partir de la prueba de hipótesis de la varianza (ANOVA).

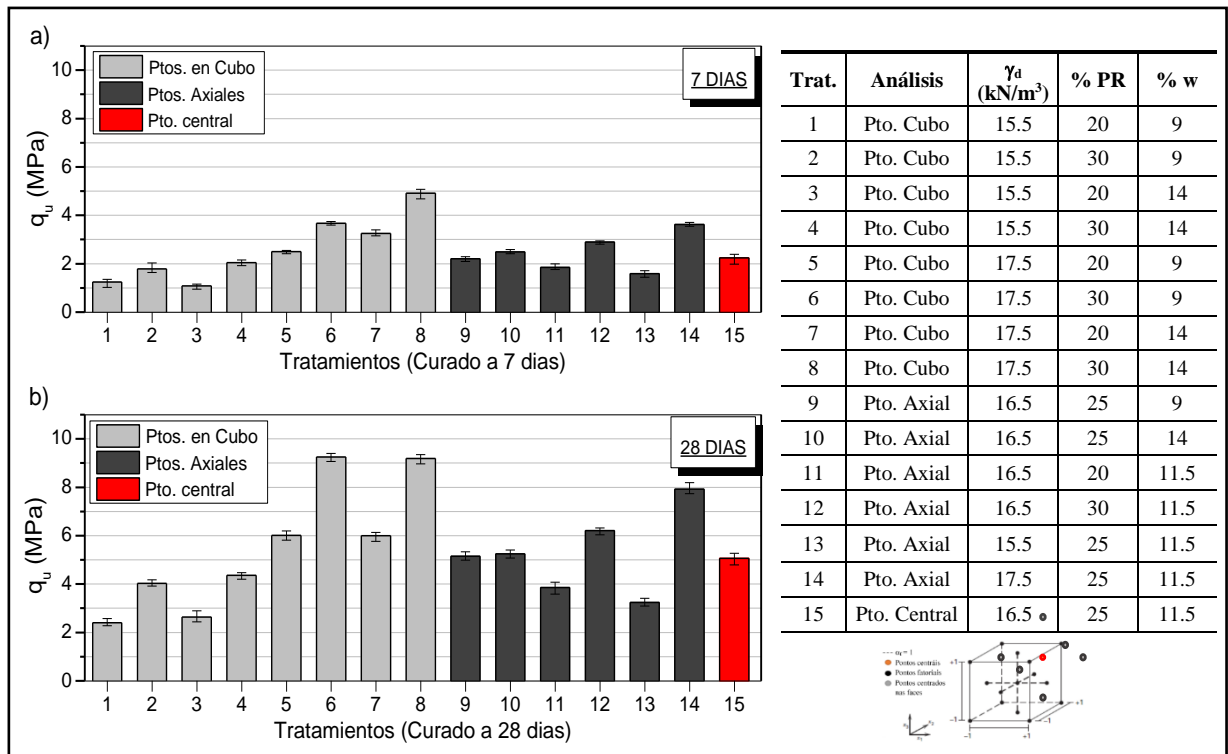


Figura 4-20. Resistencia a la compresión simple (q_u) por tratamiento de: a) Especímenes curados a 7 días; b) Especímenes curados a 28 días.

4.4.1.2 Análisis de la varianza (ANOVA) para q_u - suelo/ligante álcali-activado

La Tabla 4-8 presenta los resultados de la prueba de hipótesis de la varianza a un nivel de significancia estadístico del 5% ($\alpha = 0.05$), lo cual permite la aceptación o rechazo de las reglas de decisión para la hipótesis nula y alternativa (ver ítem 3.2.2). Cuando el p-valor del estadístico de la prueba ANOVA es inferior al nivel alfa de significación que hemos elegido, es rechazada la hipótesis nula y por consiguiente aceptamos la hipótesis alternativa; es decir, hay al menos dos medias grupales que son diferentes entre sí, y por lo tanto el efecto en estudio es significativo en los niveles predefinidos. En caso contrario, se rechaza la hipótesis nula y concluimos que no existen diferencias significativas entre los grupos evaluados, determinándose que el efecto en análisis no es significativo.

Tabla 4-8. Tabla ANOVA para q_u a 7 y 28 días de curado – suelo/ligante alcalino

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>Lineal:</u>	3	38.40	12.800	886.88	0.000	Si	3	185.6	61.89	1794.3	0.000	Si
A: γ_d	1	29.40	29.403	2037.1	0.000	Si	1	141.2	141.26	4095.9	0.000	Si
B: %PR	1	7.701	7.701	533.58	0.000	Si	1	44.29	44.29	1284.1	0.000	Si
C: %w	1	1.298	1.298	89.92	0.000	Si	1	0.102	0.102	2.96	0.094	No
<u>Cuadratic:</u>	3	0.879	0.293	20.31	0.000	Si	3	1.995	0.665	19.28	0.000	Si
AA	1	0.544	0.544	37.67	0.000	Si	1	1.499	1.499	43.45	0.000	Si
BB	1	0.007	0.007	0.46	0.504	No	1	0.107	0.107	3.11	0.086	No
CC	1	0.002	0.002	0.02	0.898	No	1	0.029	0.029	0.83	0.367	No
<u>Interac:</u>	3	3.318	1.106	76.63	0.000	Si	3	3.709	1.236	35.85	0.000	Si
AB	1	0.980	0.980	67.91	0.000	Si	1	3.550	3.550	102.9	0.000	Si
AC	1	1.777	1.777	123.10	0.000	Si	1	0.158	0.158	4.59	0.069	No
BC	1	0.561	0.561	38.88	0.000	Si	1	0.001	0.001	0.03	0.853	No
<u>Error:</u>	36	0.519	0.014				36	1.242	0.034			
Falta de Ajuste	33	0.284	0.0086	0.11	1.000	No	33	1.116	0.034	0.81	0.687	No
Error Puro:	3	0.236	0.079				3	0.125	0.042			
Total:	47	43.23					47	192.6				

S (desviacion estandar) = 0.1201
 $R^2 = 96.80\%$
 R^2_{aj} (ajustado por grados de libertad) = 94.11%

S (desviacion estandar) = 0.186
 $R^2 = 96.36\%$
 R^2_{aj} (ajustado por grados de libertad) = 95.85%

A: Peso unitario seco (γ_d); B: % Precursor Sólido (%PR); C: % Humedad (% w); DF: Grado de libertad; Adj SS: Suma de cuadrados; Adj MS: Cuadrado medio; Signif: Significancia.

A los 7 días de curado, se verifica la significancia estadística de cada una de las interacciones de primer orden y el efecto cuadrático de la densidad de compactación (peso específico aparente seco – γ_d). A partir del diagrama de efectos principales (Figura 4-21(a)) es posible visualizar, esquemáticamente, el efecto cuadrático creciente del valor medio de q_u con el aumento de γ_d . Adicionalmente, se observa el incremento de tipo lineal entre la variable de respuesta (q_u) con el %PR y el %w de compactación de las misturas. No obstante, la significancia estadística de las diferentes interacciones en el modelo estadístico, determinan que la evolución de q_u a edades tempranas (7 días) depende principalmente de las conjugaciones entre los niveles de los diferentes factores controlables de estudio (Figura 4-22(a)).

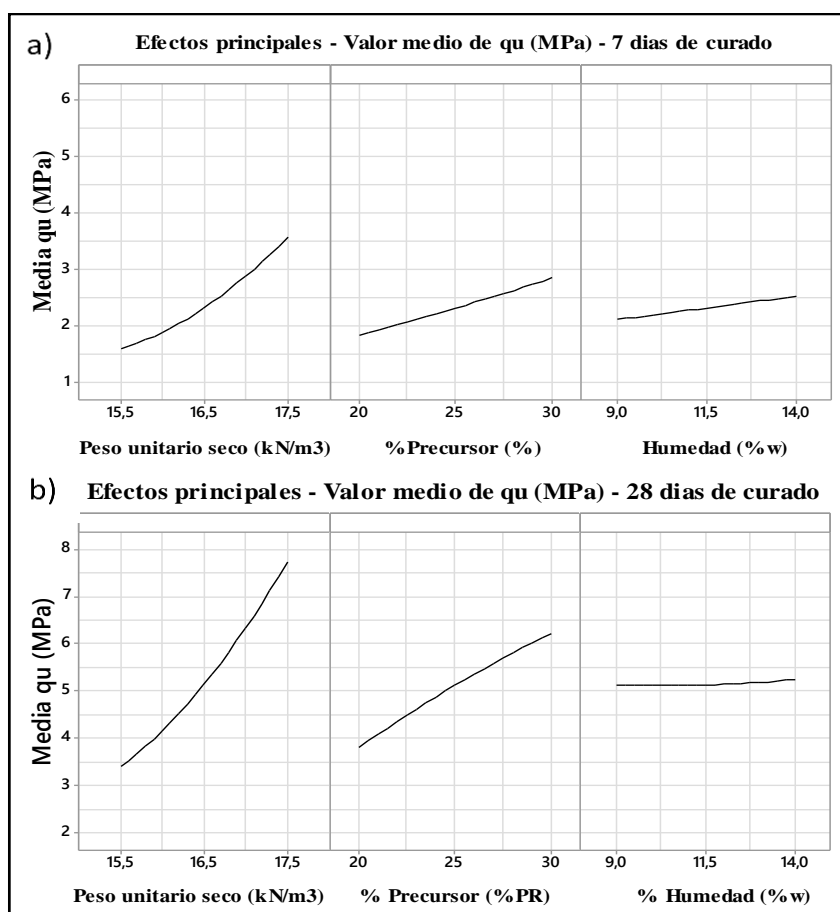


Figura 4-21. Diagrama de efectos principales para q_u . a) Especímenes curados a 7 días; b) Especímenes curados a 28 días.

La densidad de compactación juega un papel principal en el desarrollo de q_u del sistema suelo/ligante álcali-activado, su interacción con el contenido del material precursor (%PR) y

con la humedad de compactación ($\%w$) indican que la evolución de la resistencia es mayor cuando las misturas son más compactas, independientemente de la variación del $\%PR$ y $\%w$ (efecto de interacción entre $\gamma_d - \%PR$ y $\gamma_d - \%w$ en Figura 4-22(a)). Un mayor grado de compactación de las misturas significa una menor porosidad, y por ende, menores volúmenes de vacíos de aire, lo cual permite una mayor interacción entre el componente cementante (precursor sólido) y los aniones y cationes en disolución presentes desde la solución activadora (fase líquida de las misturas). Esto fomenta y posibilita que acontezcan las reacciones químicas de co-polimerización (propias de los ligante álcali-activados) para el desarrollo de los productos cementantes, especialmente en edades tempranas, permitiendo la precipitación y crecimiento de estos productos de reacción. Lo anterior, teniendo en cuenta que los cationes presentes en la solución son los encargados de mantener los niveles de pH, y posteriormente, forman parte de la estructura del gel, por lo cual son considerados modificadores de red. Adicionalmente, los aniones inducen el proceso de hidrólisis para la ruptura de los enlaces covalentes (aluminosilicatos) del precursor sólido, por lo cual son considerados como los catalizadores de las reacciones (Puertas, 1995; Fernandez Jimenez, 2000; Garcia-Lodeiro *et al.*, 2015).

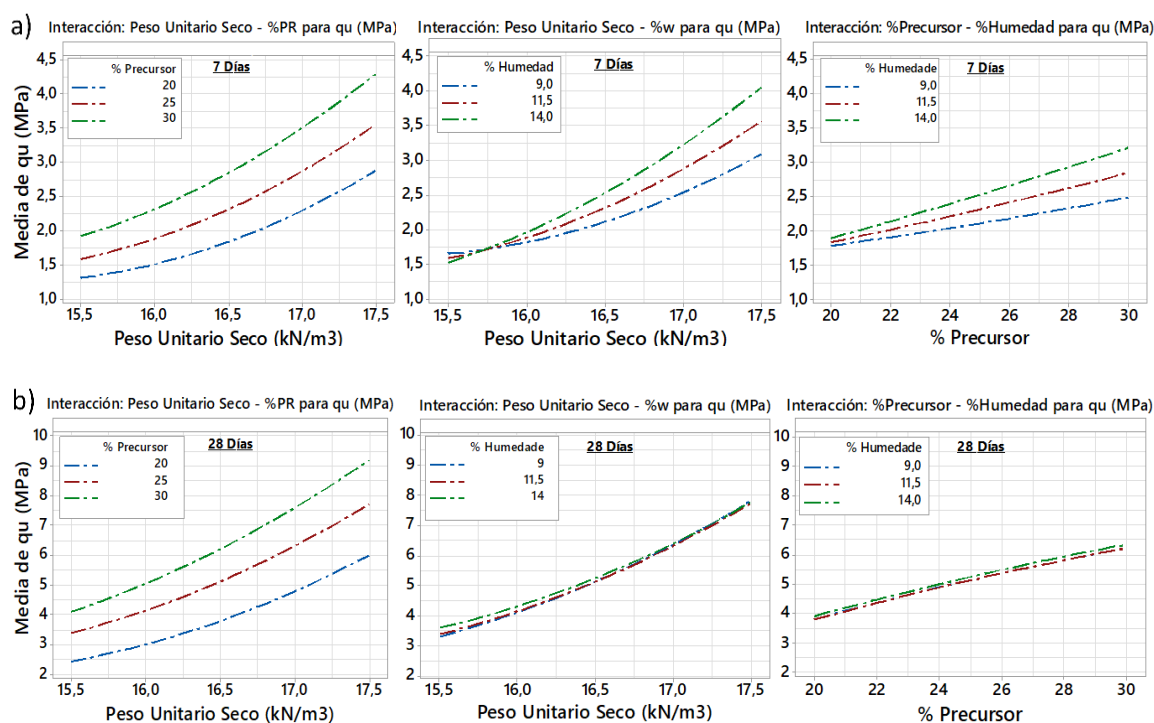


Figura 4-22. Diagrama de interacciones para q_u (MPa). a) Especímenes curados a 7 días; b) Especímenes curados a 28 días.

Por otra parte, el diagrama de interacción $\%PR - \%w$ (Figura 4-22(a)) muestra la influencia que tiene la humedad de compactación de las misturas con la variación del contenido de material precursor a los 7 días de curado, evidenciando la necesidad de mayores $\%w$ con el aumento del $\%PR$ para potencializar la respuesta mecánica. Diferentes autores (Duxson et al., 2007; Shi et al., 2011, Park et al., 2018) han establecido que el agua principalmente actúa como un medio de reacción para que acontezca el proceso de polimerización por condensación (también, denominado por algunos autores como geopolimerización); durante este proceso de polimerización, el agua se consume a través de una reacción de disolución y luego se expulsa de nuevo a la mezcla a través de una reacción de condensación (Struble et al., 2013; García-Lodeiro et al., 2011).

El agua en los CAA no se encuentra químicamente ligada a los productos de reacción como en el caso de los productos de reacción por hidratación del cemento Portland. Adicionalmente, Algunos estudios (Khale and Chaudhary, 2007; Provis and vanDeventer, 2009) han demostrado que factores como la cinemática en que esta agua es expulsa del sistema, la relación agua/sólidos, concentración de álcalis, la naturaleza del activador, entre otros; determinan la microestructura de los productos de reacción (tipo y cantidad de poros formados). No obstante, al igual que en el cemento Portland, se requiere una cantidad mínima de agua para que los productos de reacción sean formados; sin embargo, la proporción mínima de agua/sólidos puede variar ampliamente, teniendo en cuenta que esta es función de la composición química de sus componentes (precursor-activador) y la gran variedad de posibles materiales fuentes para la producción de los CAA. En soluciones activadoras con concentraciones alcalinas relativamente altas, la presencia de un mayor contenido de agua tiende a acelerar la etapa inicial del proceso, correspondiente a la etapa de disolución del precursor sólido. Sin embargo, la presencia de más agua durante la fase de polimerización/condensación, donde se libera agua, retrasará la cinemática de las reacciones posteriores de solidificación o endurecimiento y la posible cristalización del material (Zuhua et al., 2009). Por lo tanto debe haber un equilibrio donde exista suficiente agua en el sistema para que se produzca la inicial disolución de los aluminosilicatos, pero no tanta para que la disolución activadora se diluya y se detenga el proceso químico, y/o el agua no pueda salir del sistema permaneciendo retenida en los poros del ligante.

Adicionalmente, la presencia de calcio libre o disponible en el sistema; por ejemplo, a partir de la inclusión de EHL, al solubilizarse en el agua, aporta calcio iónico (Ca^{2+}) que puede reaccionar instantáneamente con la sílice soluble desde el activador alcalino; y con esto, la formación de productos de reacción ocasionando una rápida pérdida de trabajabilidad de las misturas en periodos de tiempo muy cortos (15-20 minutos). Por lo tanto, se establece la necesidad de un contenido mínimo de agua, que adicionalmente, permita que este proceso de solubilidad del calcio acontezca, además de garantizar la trabajabilidad en el proceso de mistura y compactación. Todo lo anterior, podría explicar los mayores contenidos de humedad ($\%w$) requeridos para maximizar la variable de respuesta (q_u) al incrementar los contenidos del material PR en el sistema suelo granular/ligante álcali activado (máximos valores de q_u del estudio en los niveles altos de los factores controlables), principalmente a edades tempranas (7 días).

Los resultados de los análisis estadísticos a los 28 días de curado (Tabla 4-8) muestran el efecto cuadrático creciente y lineal de q_u con la variación del γ_d y del $\%PR$, respectivamente. Estos resultados son similares a los reportados por las misturas curadas a 7 días del presente estudio; y adicionalmente, compatible con lo reportado desde estudios previos (Consoli *et al.* 2007, 2009, 2010, 2011c, 2013, 2014, 2018, 2019a, 2019b, 2020a; Diambra *et al.*, 2017, 2018; Miranda *et al.* 2020) en el mejoramiento de diferentes tipos de suelos artificialmente cementados mediante la incorporación de ligantes convencionales, como el cemento Portland y misturas de diferentes puzolanas con cal (cementos producto de reacción puzolánica). Posteriormente, Consoli *et al.*, 2020c y Lotero, 2020, observaron que este mismo comportamiento se mantuvo constante en el tratamiento de un suelo granular artificialmente cementado mediante un ligante alcalino, obtenido a partir de un sistema binario compuesto por residuos de cerámica roja y cal de carbureto, activados con soluciones de hidróxido de sodio a diferentes concentraciones alcalinas.

Por otra parte, los análisis del ANOVA, previamente reportados en la Tabla 4-8 (tabla ANOVA), muestran que la variación de la humedad de compactación ($\%w$) de las misturas es no significativa (a un nivel de confiabilidad del 95%), estableciéndose que, para edades mayores de curado donde se espera unas condiciones maduras de los productos de reacción (comparativo a tiempos de curado típicos desde el estudio de los cementos convencionales) tanto

en términos de cantidad como calidad de estos productos, la variación de la humedad adicionada (en los niveles de estudio) para la compactación inicial del sistema suelo granular/ligante alcalino no influencia la magnitud de q_u a los 28 días de curado (curado en ambiente sellado y temperatura constante de $23 \pm 2^\circ\text{C}$).

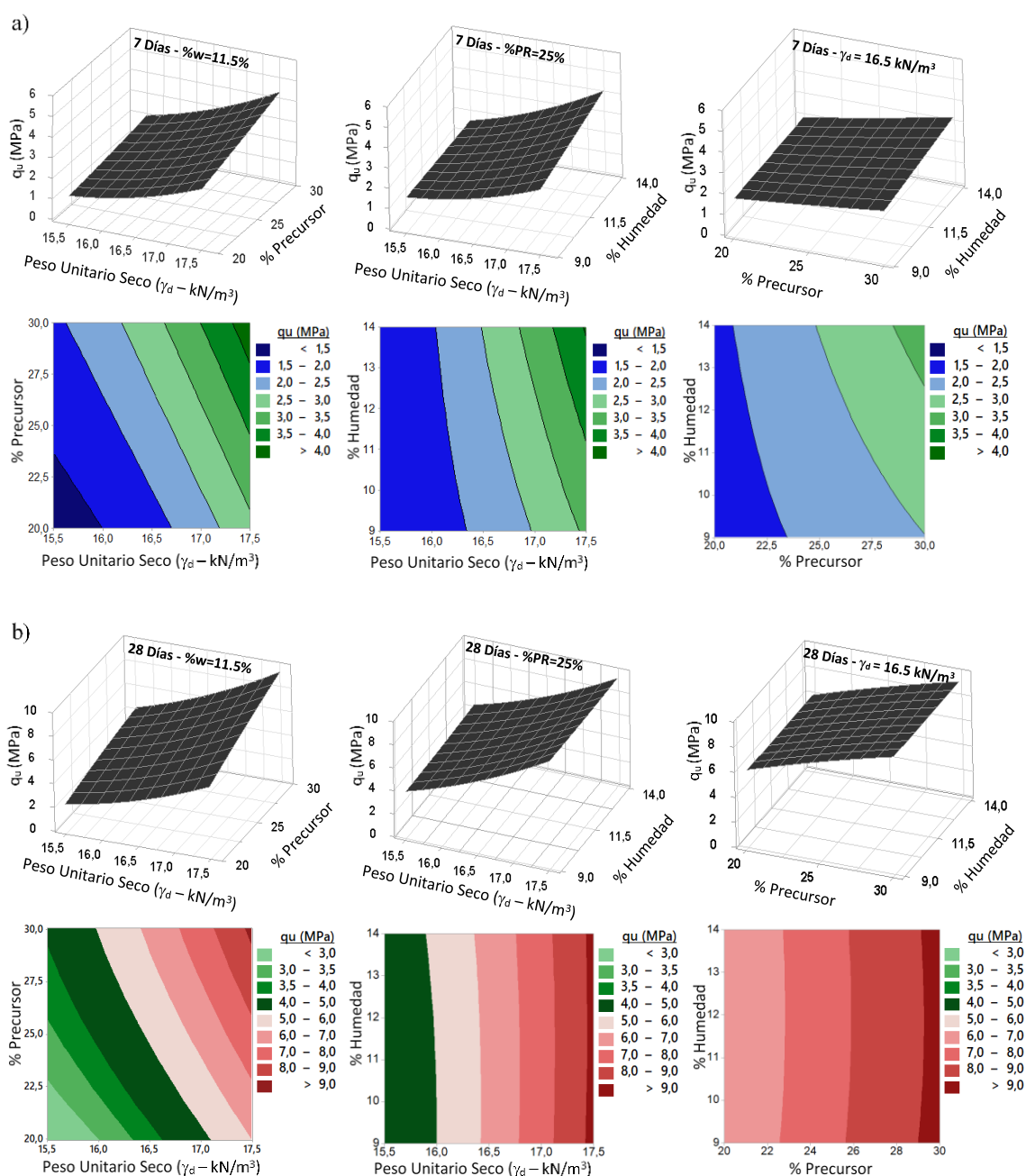


Figura 4-23. Superficie de respuesta - q_u (MPa). a) Especímenes curados a 7 días; b) Especímenes curados a 28 días.

Como se estableció preliminarmente, el agua en los cementos álcali-activados no solo proporciona el medio para la disolución de los precursores de aluminosilicato y la especiación, también ayuda a las diversas transferencias de iones y a la policondensación de las especies monoméricas y oligoméricas de Al y Si, lo cual acontece en las primeras etapas de la geopolimerización con la adición de la solución alcalina activadora (edades tempranas). Durante este proceso inicial de disolución, el agua se consume para formar diversas especies monoméricas, principalmente $\text{SiO}(\text{OH})_2$, $\text{Si}(\text{OH})_4$ y $(\text{Al}(\text{OH})_4)^-$, y/o oligoméricas (Kriven et al., 2003; Sagoe-Crenstil and Weng, 2007). Al mismo tiempo, también se libera agua en forma de policondensado de estas especies monoméricas y oligoméricas durante la polimerización y gelificación de la solución. Una vez completada la geopolimerización, el agua permanece atrapada en los poros o adherida a la red de geopolímeros tridimensionales desarrollada y/o posiblemente a grupos de silanol y aluminol dentro de la estructura. Zuhua et al., 2009; establece que una adecuada relación agua/sólidos en la solución acelera la disolución y la hidrólisis a edades tempranas de las reacciones y evita la obstrucción de las subsecuentes fases del proceso de policondensación. El remanente de agua atrapada en los poros o adherida a la red del cemento alcalino puede permanecer o tiende a salir por evaporación con el tiempo, sin afectar su nanoestructura. Sin embargo deficientes condiciones de curado iniciales (elevadas temperaturas) que originen la rápida pérdida de agua libre y excesos de relación agua/sólidos podría afectar las condiciones microestructurales de estos productos de reacción cimenticios (Perera et al., 2005). Estas hipótesis podrían argumentar la no significancia estadística del $\%w$ de compactación de las misturas en el desarrollo de q_u a los 28 días de curado del presente estudio.

La Figura 4-21(b) y Figura 4-22(b) corresponden al diagrama de efectos principales y de interacciones, respectivamente; para las misturas curadas a 28 días. Adicionalmente, la Figura 4-23 presenta los diagramas de superficie de respuesta de q_u asociados al punto central de análisis y su respectivo diagrama de contornos para los 7 días (Figura 4-23(a)) y 28 días (Figura 4-23(b)) de curado como una ayuda gráfica para la mayor comprensión e interpretación de los resultados. Estas superficies de respuestas de q_u en función de los factores controlables de estudio (γ_d , $\%PR$, $\%w$) son definidas a partir de un análisis de regresión múltiple (ajuste de los datos experimentales), con el objetivo de esquematizar los resultados del análisis estadístico. Las superficies de respuesta no son planteadas para fines de predicción de la variable de

respuesta. Sin embargo, la no significancia en la falta de ajuste de los modelos de regresión propuestos, los altos valores de los coeficientes de determinación (R^2 y R^2_{aj}) y la desviación estándar de los residuos (S) mostrados en la Tabla 4-8 para los 7 y 28 días de curado, permiten establecer que la calidad global de estos modelo de regresión (de segundo orden) y la proporción de variación de los resultados, pueden ser explicados de forma satisfactoria por dicho modelo de regresión.

4.4.2 RESULTADOS DE RIGIDEZ INICIAL CORTANTE (G_0) – SISTEMA SUELO/LIGANTE ALCALI-ACTIVADO

4.4.2.1 Resultados de rigidez inicial (G_0) por tratamientos - suelo/ligante álcali-activado

Los resultados de los ensayos de G_0 son presentados en la Figura 4-24(a-b), especificándose el valor medio, y el valor máximo y mínimo de las diferentes réplicas de cada uno de los tratamientos de estudio mediante barras de error.

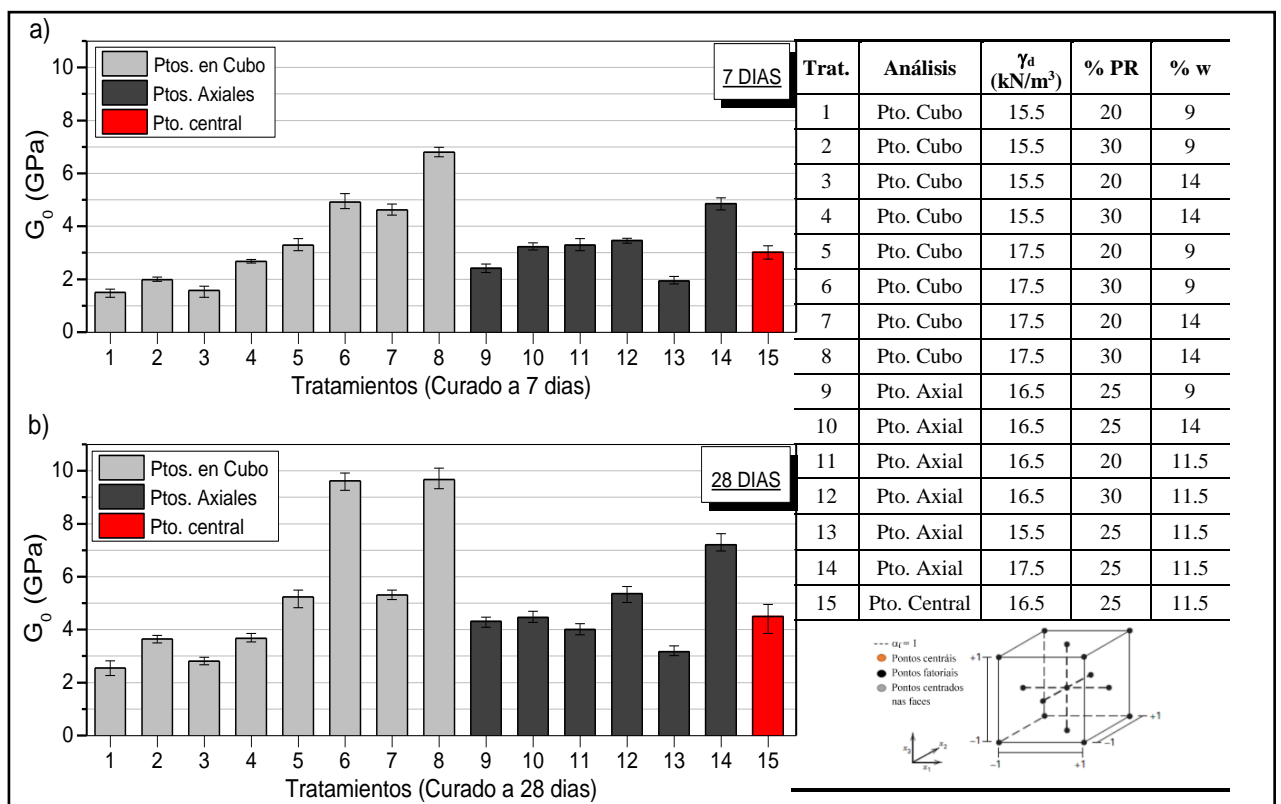


Figura 4-24. Rigidez inicial (G_0) por tratamiento de: a) Especímenes curados a 7 días; b) Especímenes curados a 28 días.

Al igual que los resultados mostrados para q_u , La rigidez inicial cortante de las misturas tiende a aumentar con la densidad de compactación y la adición del material precursor (comparación de tratamaientos: 1 con 5, 2 con 6, 3 con 7, 4 con 8; y, 1 con 2, 3 con 4, 5 con 6, 7 con 8; respectivamente) tanto a los 7 (Figura 4-24(a)) y 28 días (Figura 4-24(b)) de curado. Adicionalmente, es posible verificar la baja influencia de la variación del %w de compactación

en la magnitud de G_0 especialmente a los 28 días de curado (comparación entre tratamientos pares e impares en puntos del cubo).

4.4.2.2 Análisis de la varianza (ANOVA) para G_0 - suelo/ligante álcali-activado

El análisis de la varianza (ANOVA) del PCSO propuesto es planteado para verificar matemáticamente la significancia estadística de cada uno de los factores controlables de estudio (γ_d , %PR, %w), los efectos cuadráticos puros, y las posibles interacciones de los factores en la rigidez inicial del suelo granular tratado, para un nivel de significancia del 5% ($\alpha = 5\%$). Estos resultados son condensados en la tabla ANOVA (Tabla 4-9) para las misturas curadas a 7 y 28 días. Los resultados a los 7 días de curado establecen la influencia de cada uno de los factores controlables propuestos en la rigidez inicial. Adicionalmente, es posible verificar el efecto cuadrático de γ_d y de las interacciones en la definición de la magnitud de la respuesta mecánica (G_0). A partir del diagrama de efectos principales (Figura 4-25) se puede observar el crecimiento exponencial de los valores medios de G_0 con el aumento de γ_d , y de forma lineal con las adiciones del %PR y del %w de compactación. No obstante, a partir de la significancia estadística de los efectos de interacción, es posible concluir que la magnitud de la variable de respuesta, es definida, en función de los niveles asumidos en cada uno de estos factores controlables.

De acuerdo a lo anterior, es posible establecer la gran influencia que tiene la magnitud o nivel de γ_d en la variable de respuesta con la variación del %PR y el %w (efecto de interacción: γ_d - %PR; y, γ_d - %w, respectivamente, en Figura 4-26(a)). Donde, la variación del %PR y del %w es más representativa, cuando γ_d se encuentra en su nivel alto; es decir, entre mayor sea el grado de compactación del suelo tratado, el aumento del %PR y del %w incrementa considerablemente la magnitud de G_0 ; por otra parte, cuando la porosidad del suelo tratado es mayor (menor grado de compactación), los incrementos del %PR y del %w tienden a aumentar G_0 , pero en una menor proporción. Lo anterior es consistente con lo evidenciado en el estudio de q_u a los 7 días de curado, donde se argumentó que la presencia de menor o mayor cantidad de volúmenes de vacíos de aire (controlado por los niveles de γ_d) podría afectar el transporte e interacciones entre los dos componentes necesarios para la formación de los productos de

reacción de propiedades cementantes, correspondientes a el material precursor (%PR) presente e la fase sólida de la mistura, y la fase líquida de las misturas donde se alojan los aniones y cationes que dan lugar a la primera fase del proceso de policondensación (disolución de los aluminio-silicatos sólidos en estado amorfo y del calcio libre desde la EHL). Adicionalmente, la presencia de silicatos soluble desde el Na_2SiO_3 en esta fase líquida de la mistura y su rápida reacción con el calcio iónico solubilizado desde la EHL explicarían la necesidad de mayores %w de compactación al aumentar los contenidos del material precursor (%PR), lo cual es posible observar desde el diagrama de interacción %PR-%w en Figura 4-26(a).

Tabla 4-9. Tabla ANOVA para G_0 a 7 y 28 días de curado – suelo/ligante alcalino

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.
Linea:	3	85.92	28.641	799.99	0.000	Si	3	178.21	59.402	515.71	0.000	Si
A: γ_d	1	66.48	66.484	1857.0	0.000	Si	1	134.40	134.408	1166.9	0.000	Si
B: %PR	1	12.54	12.545	350.42	0.000	Si	1	43.705	43.705	379.44	0.000	Si
C: %w	1	6.89	6.892	192.53	0.000	Si	1	0.092	0.092	0.80	0.378	No
Cuadrat:	3	2.82	0.939	26.23	0.000	Si	3	7.016	2.339	20.30	0.000	Si
AA	1	2.147	2.147	59.99	0.000	Si	1	4.043	4.043	35.10	0.000	Si
BB	1	0.006	0.006	0.17	0.682	No	1	0.338	0.338	2.93	0.095	No
CC	1	0.054	0.054	1.49	0.229	No	1	0.062	0.062	0.54	0.469	No
Interac:	3	4.636	1.545	43.17	0.000	Si	3	17.34	5.780	50.18	0.000	Si
AB	1	1.865	1.865	52.09	0.000	Si	1	17.306	17.306	150.25	0.000	Si
AC	1	2.276	2.276	63.56	0.000	Si	1	0.010	0.010	0.08	0.774	No
BC	1	0.496	0.496	13.85	0.007	Si	1	0.025	0.025	0.22	0.642	No
Error:	38	1.360	0.036				36	4.147	0.115			
Falta de Ajuste	5	0.201	0.040	1.14	0.359	No	33	3.785	0.115	0.95	0.616	No
Error Puro:	33	1.159	0.035				3	0.361	0.120			
Total:	47	94.736					47	207.39				

S (desviacion estandar) = 0.1892

$R^2 = 98.56\%$

R^2_{aj} (ajustado para grados de libertad) = 97.71%

S (desviacion estandar) = 0.3393

$R^2 = 93.44\%$

R^2_{aj} (ajustado para grados de libertad) = 92.07%

A: Peso unitario seco (γ_d); B: % Precursor Sólido (%PR); C: % Humedad (% w); DF: Grado de libertad; Adj SS: Suma de cuadrados; Adj MS: Cuadrado medio; Signif: Significancia.

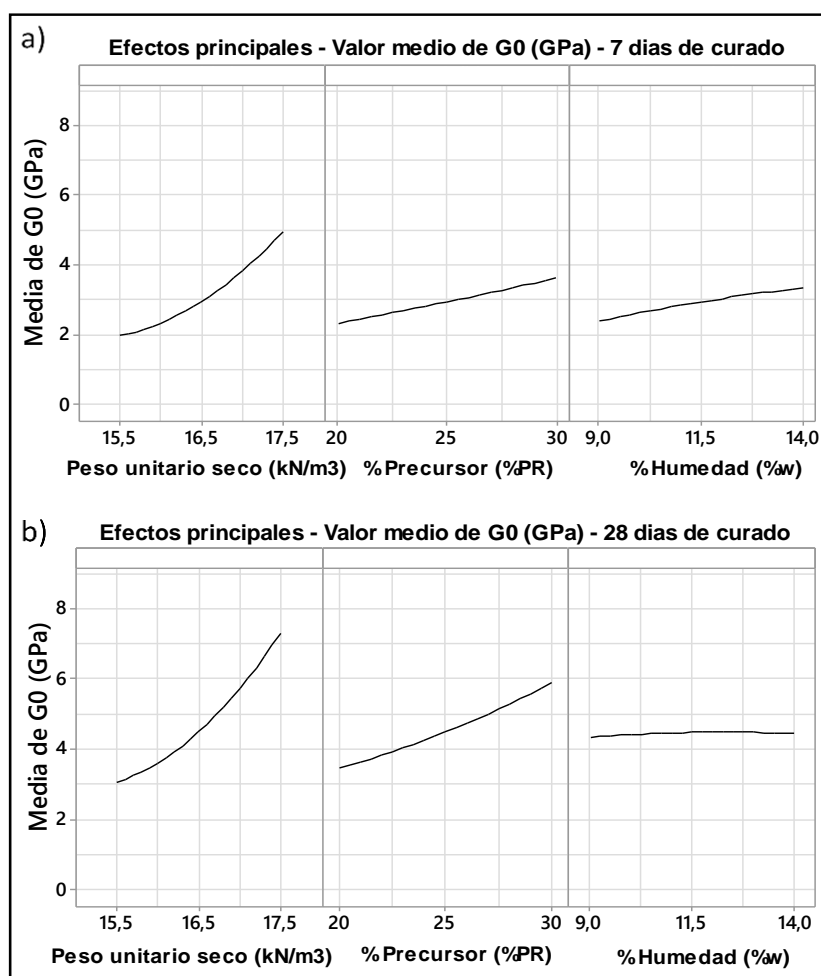


Figura 4-25. Diagrama de efectos principales para G_0 . a) Especímenes curados a 7 días; b) Especímenes curados a 28 días.

A los 28 días de curado, al igual que lo mostrado en los resultados de resistencia, los análisis estadísticos de la prueba de hipótesis del ANOVA permiten definir que el $\%w$, para llevar a cabo la compactación inicial de las misturas, no tiene una influencia significativa en G_0 , a un nivel de confianza del 95% y para los niveles asumidos de esta variable en estudio. Lo cual es posible verificar por la tendencia de línea constante (pendiente igual a cero) evidenciada en el gráfico de efectos principales correspondientes al $\%w$ (Figura 4-25(b)) y la superposición de las diferentes curvas del diagrama de interacciones γ_d - $\%w$ y $\%PR$ - $\%w$ con la variación del $\%w$ de la Figura 4-26(b). Adicionalmente, se verifica el efecto cuadrático y lineal de γ_d y del $\%PR$, respectivamente; sobre la variable de respuesta (G_0). Sin embargo, la influencia de la porosidad (definida a través de γ_d) con la variación de los contenidos del material recursor ($\%PR$) sobre la variable de respuesta (efecto de intracción entre γ_d - $\%PR$ en Figura 4-26(b)) es realmente

quien define la variación y la magnitud de la rigidez cortante del suelo tratado con el ligante álcali-activado a los 28 días bajo las condiciones de curado controlado del estudio y para la magnitud de los niveles de los factores controlables asumidos. Observándose que a mayor grado de compactación de las misturas, la variación de los %PR adicionados, tienden a incrementar los valores de G_0 . Lo anterior permite concluir, que la porosidad de las misturas tiene una gran influencia en la formación y evolución del ligante alcalino, lo cual estaría ligado directamente al mayor transporte e interacción de las diferentes especies iónicas con el aumento de la densidad de las misturas.

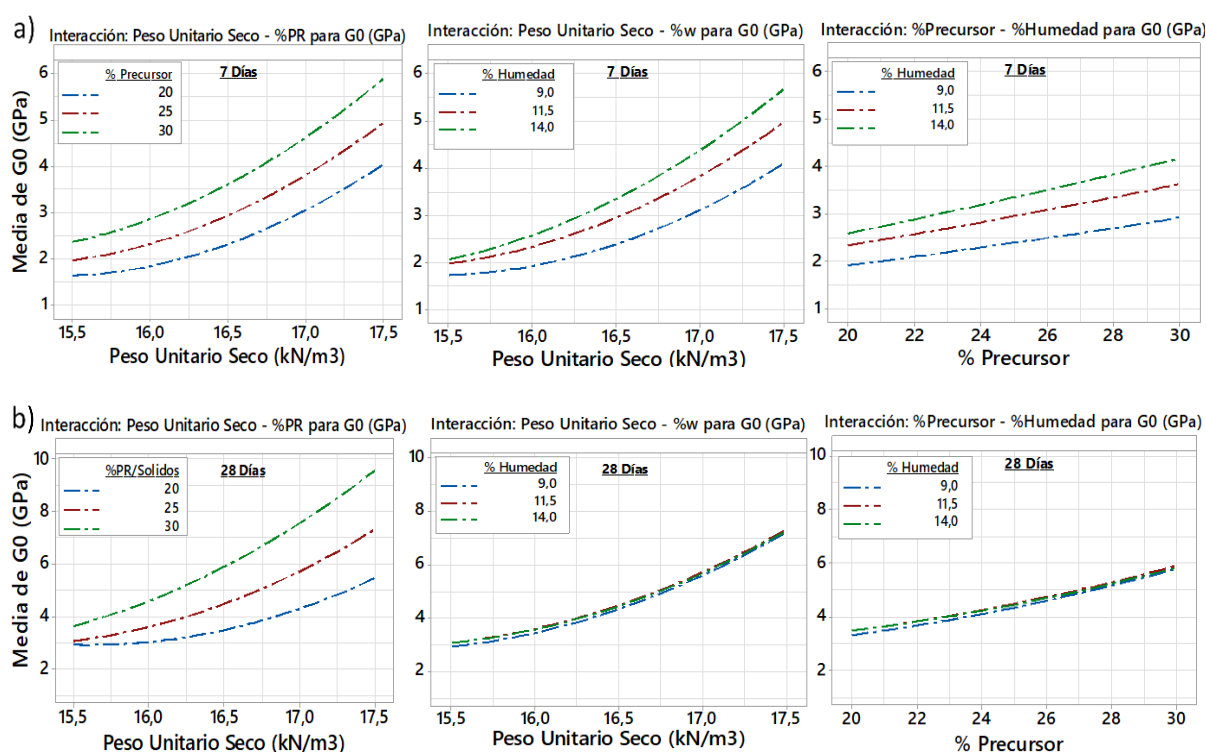


Figura 4-26. Diagrama de interacciones para G_0 (GPa). a) Especímenes curados a 7 días; b) Especímenes curados a 28 días.

A partir de las superficies de respuesta y sus respectivos diagramas de contorno presentados en la Figura 4-27(a-b) se esquematizan los resultados para facilitar su interpretación, para los especímenes curados a 7 y 28 días. La no significancia de la falta de ajuste de los modelos de regresión, los altos valores de los coeficientes de determinación (R^2 y R^2_{aj}) y los bajos valores de la desviación estándar de los residuos (S) especificados en la tabla del ANOVA (Tabla 4-9)

es posible establecer que los datos experimentales se ajustan adecuadamente al modelo propuesto (PCSO).

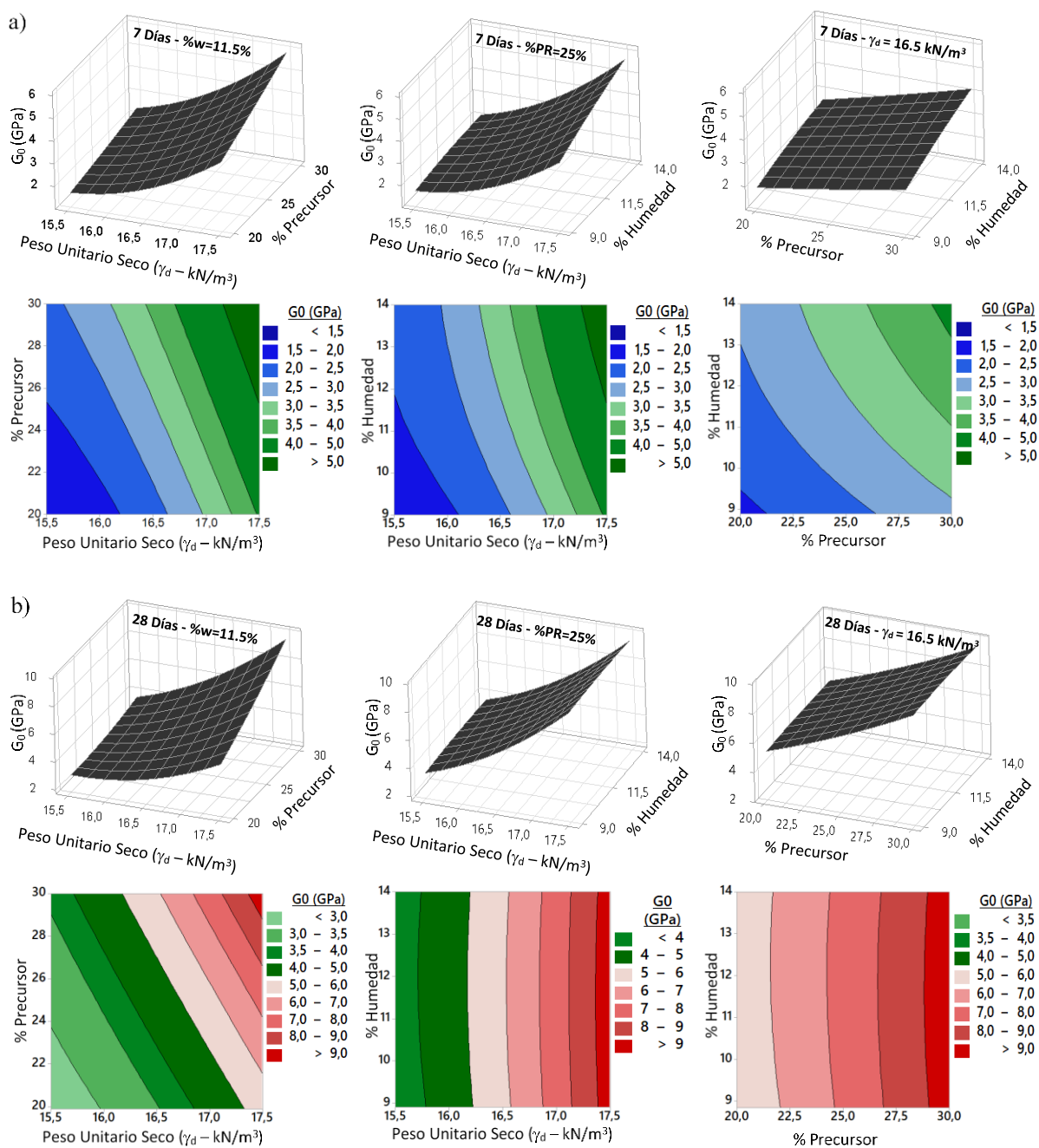


Figura 4-27. Superficie de respuesta – G_0 (GPa). a) Especímenes curados a 7 días; b) Especímenes curados a 28 días.

4.4.3 CORRELACIONES CON EL ÍNDICE POROSIDAD/TEÓRICO VOLUMÉTRICO DE AGENTE CEMENTANTE (η/B_{iv})

En el año 2018 (Winter, 2018) planteo el uso de un factor denominado teórico volumétrico de agente cementante (B_{iv}) para representar el 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 , %Pérdida de Masa Acumulada-%PMA) y un nuevo índice denominado porosidad/teórico volumétrico de agente cementante (η/B_{iv}), obteniéndose excelentes correlaciones mediante el uso de un exponente interno (a), asumiéndose un valor igual a 0.28 ($\eta/B_{iv}^{0.28}$), similar a lo indicado en la literatura para suelos artificialmente cimentados con cemento Portland, compatibilizando la diferente tasa de cambio de la porosidad (η) y el contenido volumétrico de ligante (B_{iv}) con dichas respuestas mecánicas. Lo anterior, permitió un adecuado ajuste de los datos experimentales a través de una función de potencia de exponente (exponente externo) negativo ($-b$), dando origen a las conocidas curvas η/B_{iv} (Loteró, 2020), cuya configuración es presentada en la Ecuación ((4-2)). Siendo A un valor escalar.

$$q_u, G_0, \%PMA = A \left[\frac{\eta}{(B_{iv})^a} \right]^{-b} \quad (4-2)$$

Las curvas η/B_{iv} pueden considerarse como curvas de dosificación para la predicción de una respuesta mecánica requerida mediante la conjugación de diferentes valores de η y B_{iv} , facilitando la aplicabilidad práctica de estos nuevos materiales en materia de mejora de suelos. A continuación se procederá a chequear la posible correlación del índice η/B_{iv} con la resistencia a la compresión simple (q_u) y rigidez inicial cortante (G_0) del suelo granular tratado con el ligante álcali-activado optimizado previamente. La porosidad es calculada a partir de la cantidad de cada sustancia sólida [suelo granular (AO), RVM y EHL] utilizada en las diferentes mistura y sus respectivos pesos unitarios de sólidos (γ_s), de acuerdo con la ecuación (4-3).

$$\eta = 100 - 100 \left\{ \left[\frac{\gamma_d}{\frac{AO}{100} + \frac{RVM}{100} + \frac{EHL}{100}} \right] \left[\frac{\frac{AO}{100}}{\gamma_{s_{AO}}} + \frac{\frac{RVM}{100}}{\gamma_{s_{RVM}}} + \frac{\frac{EHL}{100}}{\gamma_{s_{EHL}}} \right] \right\} \quad (4-3)$$

Donde; AO , RVM y EHL , corresponde a los contenidos en porcentaje (% peso total) del suelo granular (arena de Osorio), residuo de vidrio molido, y de cal hidratada producida a partir de cascaras de huevo, respectivamente. Adicionalmente, γ_{SAO} , γ_{SRVM} y γ_{SEHL} , corresponden a sus respectivos pesos unitarios de sólidos. El contenido volumétrico de agente cementante (B_{iv}), está referenciado al contenido de material precursor o de componente cementante sólido de las misturas (% PR). El cual fue determinado como la suma del contenido volumétrico de los RVM (V_{RVM}) y el contenido volumétrico de cal (V_{EHL}), como se indica en la ecuación (4-4). Donde, W_{RVM} corresponde al peso total de RCV y W_{EHL} el peso total de EHL de la mistura compactada. Por otra parte, V es el volumen total de la mistura compactada.

$$B_{iv} = \frac{V_{RVM} + V_{EHL}}{V} = \frac{\frac{W_{RVM}}{\gamma_{SRVM}} + \frac{W_{EHL}}{\gamma_{SEHL}}}{V} \quad (4-4)$$

Los resultados de q_u en función del tiempo de curado (7 y 28 días) son presentados en la Figura 4-28. El exponente interno (a) ajustado a un valor de 0.28 permitió compatibilizar adecuadamente las diferentes tasas de crecimiento de q_u con la variación de la porosidad (η) y el teórico volumétrico de ligante (B_{iv}), en concordancia con lo reportado desde los análisis estadísticos del ANOVA, donde se evidenció que los valores medios de q_u se ajustaban a una función cuadrática creciente con γ_d y lineal con el % PR . Permitiendo un adecuado ajuste de los datos a curvas de tipo potencia con un exponente externo de valor igual a -3.4 para los diferentes tiempos de curado. El coeficiente de determinación- R^2 global de las curvas fue de 0.84 y 0.97 para los especímenes curados a 7 y 28 días, respectivamente. Lo anterior indica que el índice η/B_{iv} es útil para controlar los resultados de resistencia de las misturas compactadas para los tiempos de curado estudiados.

Teniendo en cuenta que la curva de potencia se mantiene constante en las dos edades de curado, conservándose los mismos exponentes externos e internos, las diferencias en las correlaciones se producen exclusivamente en el escalon A de las ecuaciones ($A(28d) = 5.93$ y $A(7d) = 2.74$), desde

La Figura 4-28, lo que significa que las misturas compactadas de suelo granular y los residuos de estudio (a una relación $EHL/PR = 0.23$) álcali-activados mediante una solución de $NaOH$

y Na_2SiO_3 con un módulo de solución (Ms) de 1.6 y un contenido de álcalis ($\%\text{Na}_2\text{O}$) del 3.5%, presentan un incremento de resistencia del aproximadamente 116% entre los 7 y 28 días de curado considerando todas las porosidades y contenidos del material precursor estudiados, la cual podría estar asociado a la evolución de productos de reacción cementantes como resultado de la activación alcalina de los residuos en estudio.

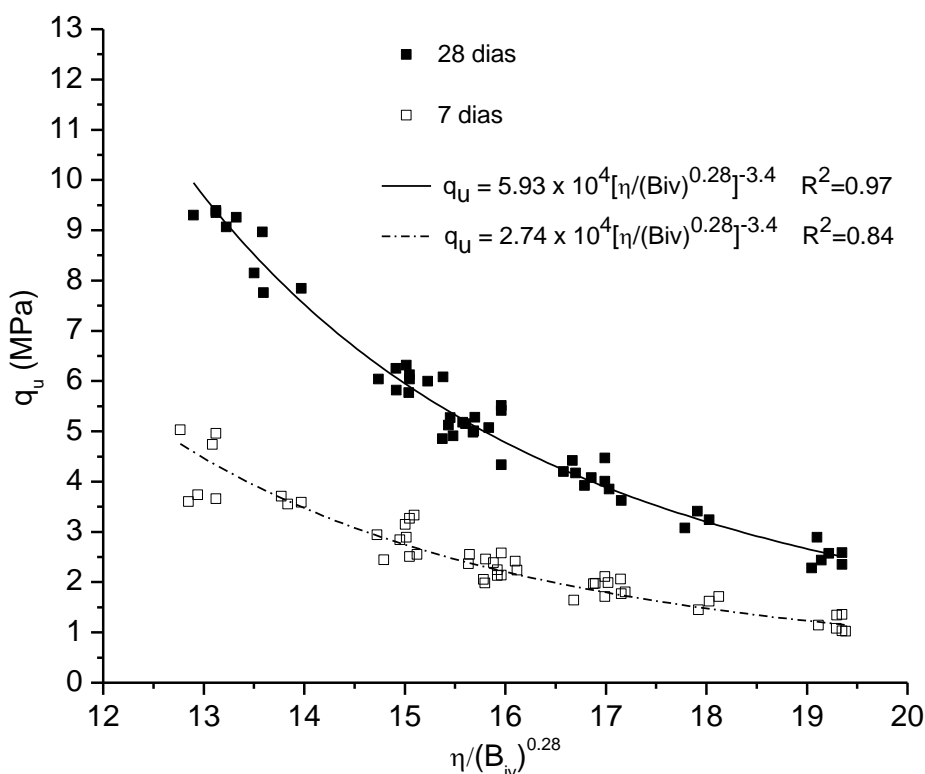


Figura 4-28. Correlación de q_u con el índice η/B_{iv} para las misturas suelo/ligante alcalino en función del tiempo de curado.

No obstante, pese a los buenos resultados globales arrojados por el ajuste de las curvas (altos valores del coeficiente de determinación- R^2 global), este planteamiento no tiene en cuenta la influencia de la variación de la humedad inicial de compactación ($\%w$) de los cuerpos de prueba, cuyos análisis estadísticos a partir de la prueba ANOVA, evidenciaron la significancia estadística de la humedad de compactación en la magnitud de q_u (para un nivel de significancia del 5%), especialmente en las muestras curadas a 7 días. Teniendo en cuenta lo anterior, en la Figura 4-29 se plantea, para las misturas curadas a 7 días, diferentes curvas de ajuste en función

de %w a las cuales fueron inicialmente compactadas las misturas. Se observa las óptimas correlaciones entre la resistencia a la compresión simple (q_u) del sistema suelo/ligante álcali-activado con el índice η/B_{iv} ; y adicionalmente, tiene en cuenta los efectos de interacción de %w con γ_d (el cual define la porosidad en las misturas) y del %PR (el cual define el B_{iv} de las misturas) previamente reportados en el análisis del ANOVA para q_u , en los especímenes curados a 7 días.

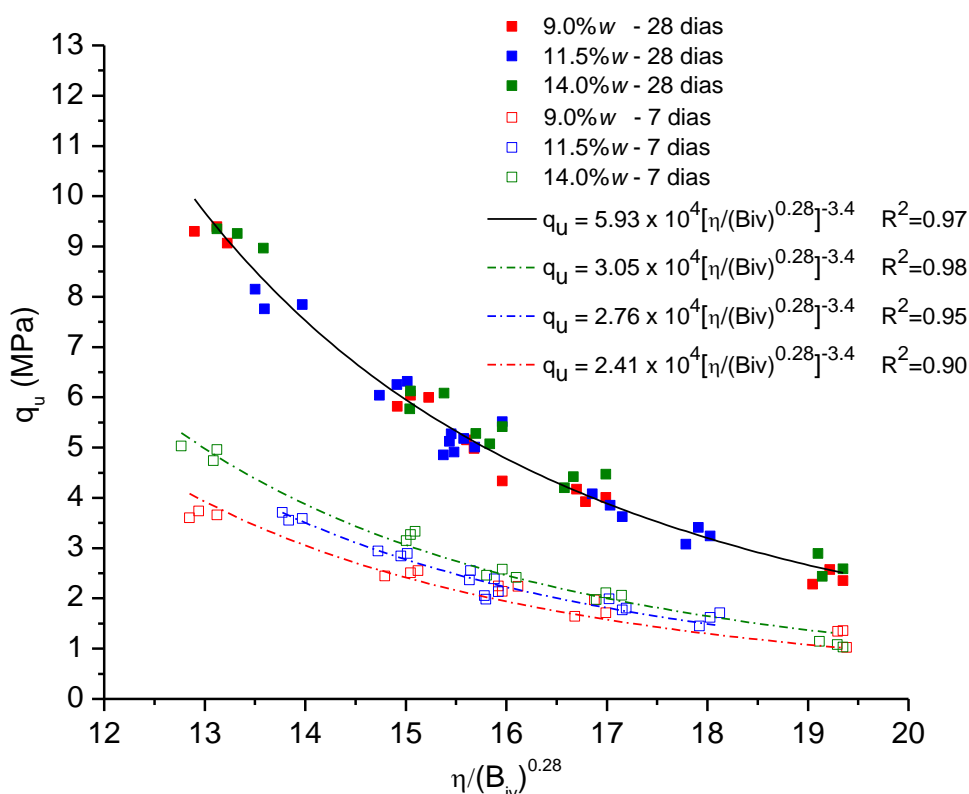


Figura 4-29. Correlación de q_u con el índice η/B_{iv} para las misturas suelo/ligante alcalino en función de la humedad de compactación (%w) para 7 y 28 días.

A partir de las curvas η/B_{iv} a los 7 días de curado (Figura 4-29) es posible verificar que para valores bajos de $\eta/(B_{iv})^{0.28}$ (correspondiente a los especímenes con mayor grado de compactación y mayor contenido de %PR), la variación de la humedad de compactación tiene una mayor influencia en la magnitud de q_u . Por lo tanto, la magnitud de q_u es mayor en los especímenes compactados a mayor humedad. Lo anterior se puede verificar a partir de los valores del escalar A de las diferentes curvas, los cuales tienden a ser mayores con el incremento

de %w, al no variar los exponentes internos y externos de estas. Adicionalmente, se obtienen mejores coeficientes de determinación- R^2 para cada una de estas curvas (0.98, 0.95 y 0.90 para los especímenes compactados a humedades del 14%, 11.5% y 9.0%, respectivamente). En el caso contrario, para altos valores $\eta/(B_{iv})^{0.28}$, correspondiente a los especímenes con menor grado de compactación y menor contenido de %PR, la humedad inicial de compactación de las misturas no tiende a modificar los valores de q_u . Por otra parte, la no significancia estadística del %w en las misturas compactadas a 28 días, es evidenciada por la baja dispersión de los datos experimentales respecto a la curva de ajuste y el elevado coeficientes de determinación- R^2 de esta ($R^2 = 0.98$, para las especímenes curados a 28 días). En las ecuaciones (4-5) a (4-7) se establecen las funciones de correlación de q_u con el índice η/B_{iv} teniendo en cuenta la influencia de la humedad de compactación de los especímenes despues de 7 y 28 días de curado.

$$q_u (MPa) - 7días - 9.0\%w = 2.41 \times 10^4 \left[\frac{\eta}{(B_{iv})^{0.28}} \right]^{-3.4} \quad (4-5)$$

$$q_u (MPa) - 7días - 11.5\%w = 2.76 \times 10^4 \left[\frac{\eta}{(B_{iv})^{0.28}} \right]^{-3.4} \quad (4-6)$$

$$q_u (MPa) - 7días - 14.0\%w = 3.05 \times 10^4 \left[\frac{\eta}{(B_{iv})^{0.28}} \right]^{-3.4} \quad (4-7)$$

$$q_u (MPa) - 28días - x\%w = 5.93 \times 10^4 \left[\frac{\eta}{(B_{iv})^{0.28}} \right]^{-3.4} \quad (4-8)$$

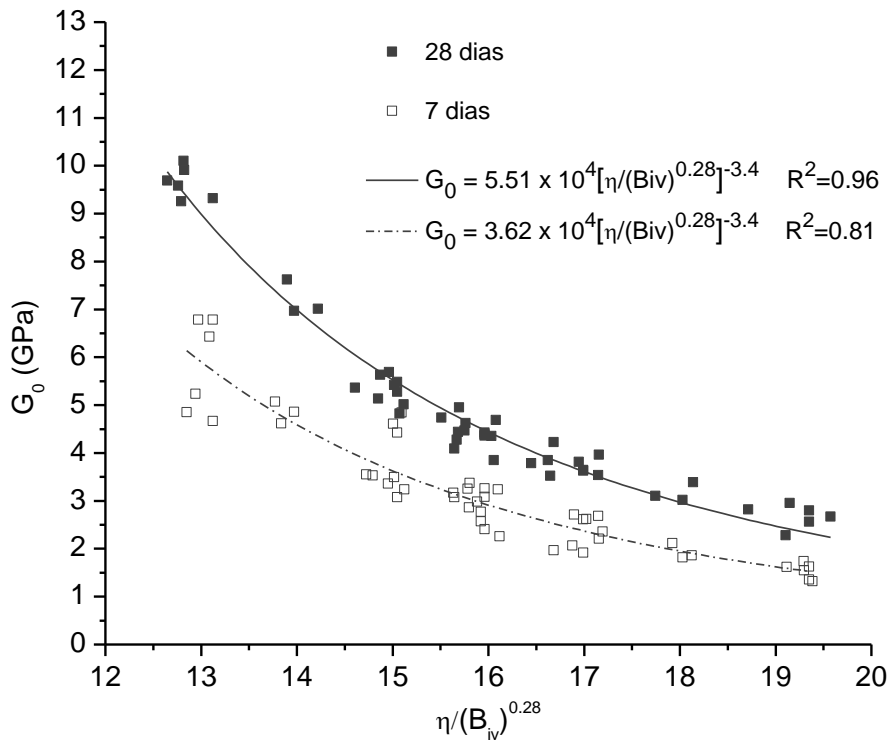


Figura 4-30. Correlación de G_0 con el índice η/B_{iv} para las misturas suelo/ligante alcalino en función del tiempo de curado.

De forma análoga, en la Figura 4-30 se presenta la variación de la rigidez inicial cortante (G_0) con el índice η/B_{iv} para las misturas suelo/ligante alcalino en función del tiempo de curado. Ajustes adecuados en las diferentes curvas (coeficiente de determinación- R^2 de 0.81 y 0.96 para 7 y 28 días de curado, respectivamente) fueron determinados mediante la adopción de un exponente interno (a) igual a 0.28 y externo (b) de -3.4, al igual a lo reportado en los resultados de q_u . Un incremento de G_0 de aproximadamente el 52% entre los 7 y 28 días de curado es verificado posiblemente como producto de la evolución en el tiempo de los productos de reacción desde el proceso de activación alcalina de los residuos en estudio.

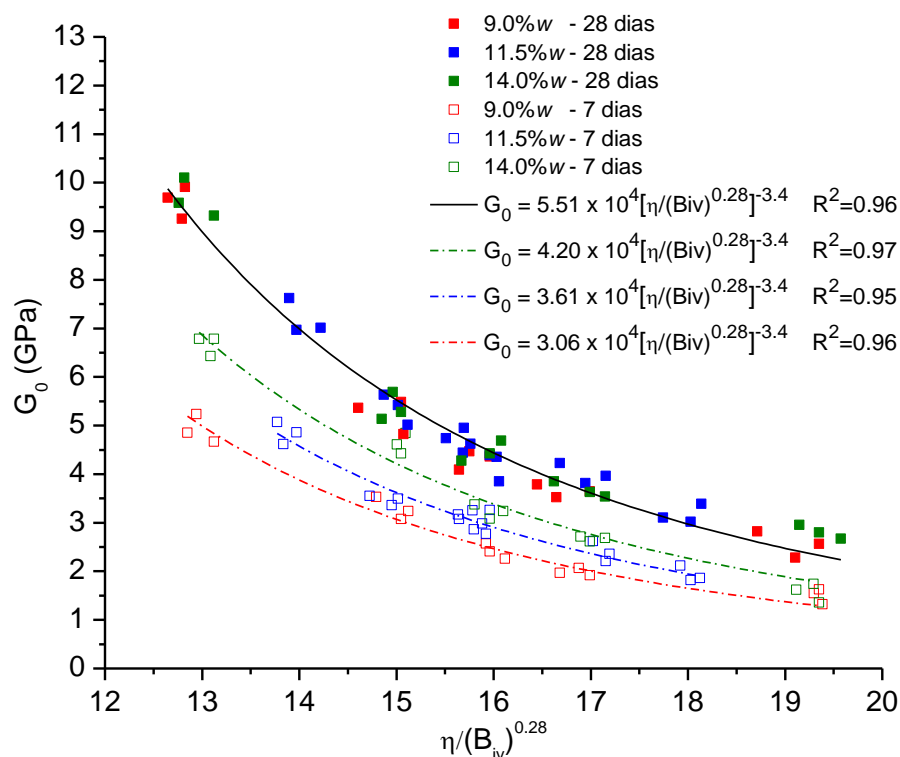


Figura 4-31. Correlación de G_0 con el índice η/B_{iv} para las misturas suelo/ligante alcalino en función de la humedad de compactación (%w) para 7 y 28 días.

La Figura 4-31 presenta la correlación de G_0 con el parámetro η/B_{iv} teniendo en cuenta el efecto de la humedad de compactación de las misturas despues de 28 días de curado. Los resultados, análogos a los previamente presentados para q_u , tienen en cuenta los efectos de interacción de %w con γ_a y %PR establecidos desde los análisis estadísticos en la prueba de hipótesis del ANOVA, definiendo la significancia estadística de la variación del %w en la respuesta mecánica a edades tempranas de curado (7 días), permitiendo un mayor ajuste de correlación entre G_0 y el índice η/B_{iv} (coeficiente de determinación- $R^2 > 0.95$), manteniéndose constante los valores predefinidos para los exponentes externos e internos. Estas funciones de correlación son presentadas en las ecuaciones (4-9) a (4-12) para los especímenes curados a 7 y 28 días.

$$G_0 \text{ (GPa)} - 7 \text{ dias} - 9.0\%w = 3.06 \times 10^4 \left[\frac{\eta}{(B_{iv})^{0.28}} \right]^{-3.4} \quad (4-9)$$

$$G_0 \text{ (GPa)} - 7\text{días} - 11.5\%w = 3.61 \times 10^4 \left[\frac{\eta}{(B_{iv})^{0.28}} \right]^{-3.4} \quad (4-10)$$

$$G_0 \text{ (GPa)} - 7\text{días} - 14.0\%w = 4.20 \times 10^4 \left[\frac{\eta}{(B_{iv})^{0.28}} \right]^{-3.4} \quad (4-11)$$

$$G_0 \text{ (GPa)} - 28\text{días} - x\%w = 5.51 \times 10^4 \left[\frac{\eta}{(B_{iv})^{0.28}} \right]^{-3.4} \quad (4-12)$$

4.4.4 COMPARACION DEL EFECTO DE DIFERENTES SOLUCIONES ACTIVADORAS EN EL SISTEMA SUELO/LIGANTE ALCALI-ACTIVADO

A partir de los resultados del estudio del sistema suelo/ligante alcali-activado; en el presente ítem, se plantea la ejecución de un proyecto experimental con el objetivo de determinar la influencia de la naturaleza de la solución activadora (mistura de hidróxido de sodio y silicato de sodio (NaOH-Na₂SiO₃), hidróxido de sodio (NaOH), y agua (H₂O)) en la resistencia (q_u) y rigidez inicial (G_0) del suelo granular de estudio en función de las curvas η/B_{iv} . Se varió los contenidos de precursor entre 20, 25 y 30% (manteniéndose constante la relación EHL/RVM de 0.23, correspondiente a las condiciones óptimas del cemento alcalino previamente reportadas). La humedad de compactación ($\%w - 9\%$), el peso específico aparente seco ($\gamma_d - 17.5 \text{ kN/m}^3$) y la temperatura de curado ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) se mantuvieron constantes durante 7 y 28 días. Un total de 6 nuevos tratamientos fueron propuestos, adoptándose tres réplicas por tratamiento, lo cual arrojó un total de 18 análisis experimentales adicionales. La Tabla 4-10 resume cada uno de los tratamientos propuestos y las condiciones de la solución activadora ha ser comparados.

Tabla 4-10. Tratamientos con diferentes soluciones activadoras en el sistema suelo/ligante alcali-activado, para 7 y 28 días de curado.

Tratamiento	γ_d (kN/m ³)	EHL/RVM (%)	w (%)	Contenido de PR %	Tipo de Activador	Ms	Na ₂ O (%)
1	17.5	0.23	9	30	NaOH/Na ₂ SiO ₃	1.6	3.5
2	17.5	0.23	9	30	Na ₂ O	-	3.5
3	17.5	0.23	9	30	H ₂ O	-	-
4	17.5	0.23	9	25	NaOH/Na ₂ SiO ₃	1.6	3.5
5	17.5	0.23	9	25	Na ₂ O	-	3.5
6	17.5	0.23	9	25	H ₂ O	-	-
7	17.5	0.23	9	20	NaOH/Na ₂ SiO ₃	1.6	3.5
8	17.5	0.23	9	20	Na ₂ O	-	3.5
9	17.5	0.23	9	20	H ₂ O	-	-

La Figura 4-32 presenta los resultados de la resistencia a la compresión no confinada (q_u) en función del índice de porosidad/ teórico volumétrico de ligante (η/B_{iv}) para las misturas curadas a 7 y 28 días. Se observa un adecuado ajuste mediante curvas de tipo potencia, adoptándose un exponente interno (a) de 0.28 y externo (b) de -3.4, de forma independiente para cada tipo de solución activadora usada. Siendo el escalar A (ecuación 4-13) quien determina el aumento o disminución de la respuesta mecánica en función de la naturaleza de la disolución activadora. En la Tabla 4.11 se resume la magnitud del escalar A y el coeficiente de determinación- R^2 de las diferentes curvas η/B_{iv} obtenidas en función de la naturaleza de la solución de activación y el tiempo de curado. Verificandose un adecuado ajuste de las curvas ($R^2 > 0.84$) en todas las curvas de potencia).

$$q_u \text{ (kPa)} = A \left(\frac{\eta}{B_{iv}^{0.28}} \right)^{-3.4} \quad (4-13)$$

Una rápida comparación de los resultados de resistencia muestra el mayor efecto ejercido por la inclusión de las soluciones alcalinas. A partir del escalar A , es posible verificar que cuando se utilizó la disolución de Na₂SiO₃ y NaOH el incremento de q_u fue superior a 2.30 veces en comparación a las misturas activadas con la solución de NaOH, al mantenerse constante la concentración de álcalis en el sistema (%Na₂O = 3.5). Adicionalmente, al compararse las

misturas activadas con NaOH y agua, se evidencian incrementos en la respuesta mecánica mayores a 1,85 veces de los especímenes álcali-activados, considerando los diferentes contenidos de material precursor y tiempos de curado.

Tabla 4-11. Parametros de ecuación 4-13.

Tiempo de cura q_u (MPa)	Tipo de Activador	A	R ²
7 dias	NaOH/Na ₂ SiO ₃	2.72	0.84
	Na ₂ O	0.97	0.89
	H ₂ O	0.43	0.86
28 dias	NaOH/Na ₂ SiO ₃	5.93	0.97
	Na ₂ O	2.58	0.95
	H ₂ O	1.36	0.90

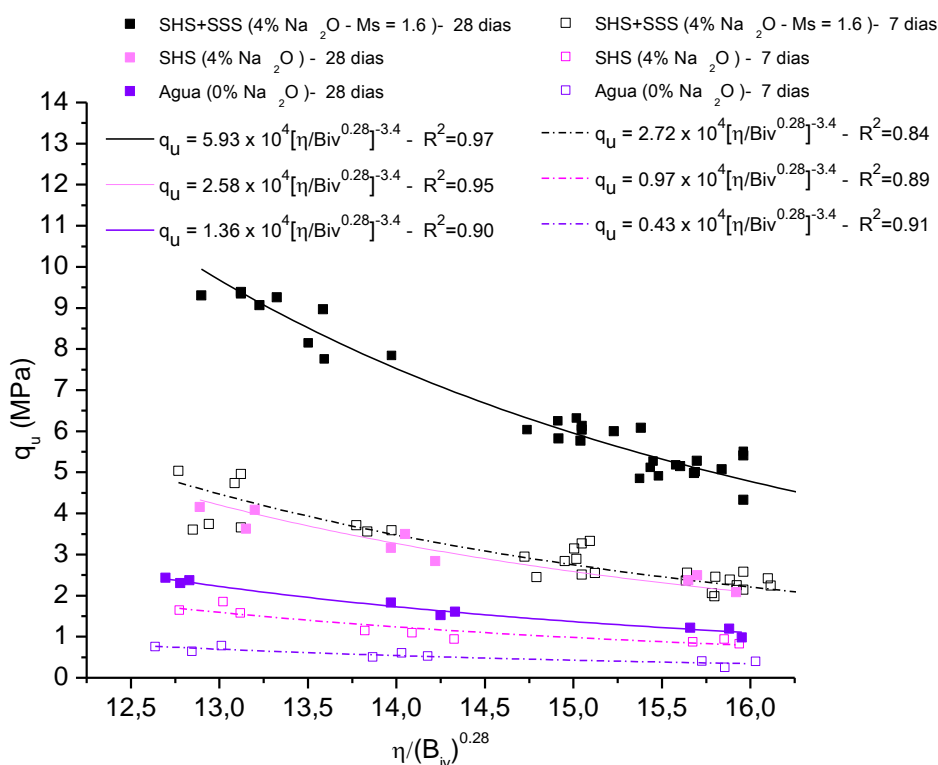


Figura 4-32. Relación de la resistencia a la compresión simple (q_u) en función del índice porosidad/teórico volumétrico de agente cementante (η/B_{iv}) del suelo/ligante álcali-activado con diferentes soluciones activadoras a 7 y 28 días de curado.

Los resultados del módulo de cizallamiento inicial (G_0), con la variación de los diferentes activadores, curados a 7 y 28 días, también se correlacionaron con el índice $\eta/B_{iv}^{0.28}$. Los resultados se muestran en la Figura 4-33. Al igual que la resistencia a la compresión simple, también se utilizó una función de potencia (ecuación 4-14) conservando los mismos exponentes internos y externos, obteniéndose coeficientes de determinación- R^2 superiores a 0.81. En la Tabla 4-12 se resumen los valores obtenidos del escalar B y el coeficiente de determinación- R^2 .

$$G_0 \text{ (MPa)} = B \left(\frac{\eta}{B_{iv}^{0.28}} \right)^{-3.4} \quad (4-14)$$

Tabla 4-12. Parametros de ecuación 4-14.

Tiempo de cura	Tipo de Activador	B	R ²
7 días	NaOH/Na ₂ SiO ₃	3.62	0.81
	Na ₂ O	1.47	0.92
	H ₂ O	0.86	0.86
28 días	NaOH/Na ₂ SiO ₃	5.51	0.96
	Na ₂ O	2.52	0.97
	H ₂ O	1.98	0.92

Al igual que los resultados para q_u , la inclusión de la solución activadora de NaOH y Na₂SiO₃, potencializa el aumento de la rigidez inicial de las misturas, respecto a las otras soluciones de estudio. Definiendo la importancia de la inclusión de sílica soluble al sistema suelo/ligante. Diversos autores (Castro-Gomes y Jalali 2008; Lizcano y Soo 2012; Zhang et al. 2017), coinciden en que la adición de sílice en estado soluble a través de la disolución activadora mejora la microestructura y el desempeño mecánico de los ligantes alcalinos. Aumentos de resistencia del 246% y del 141% son reportadas entre las misturas activadas de NaOH/Na₂SiO₃ – NaOH y NaOH-H₂O, respectivamente, a los 7 días de curado. A los 28 días de curado, estos incrementos corresponden al 218% y 127% entre las misma variación de activadores.

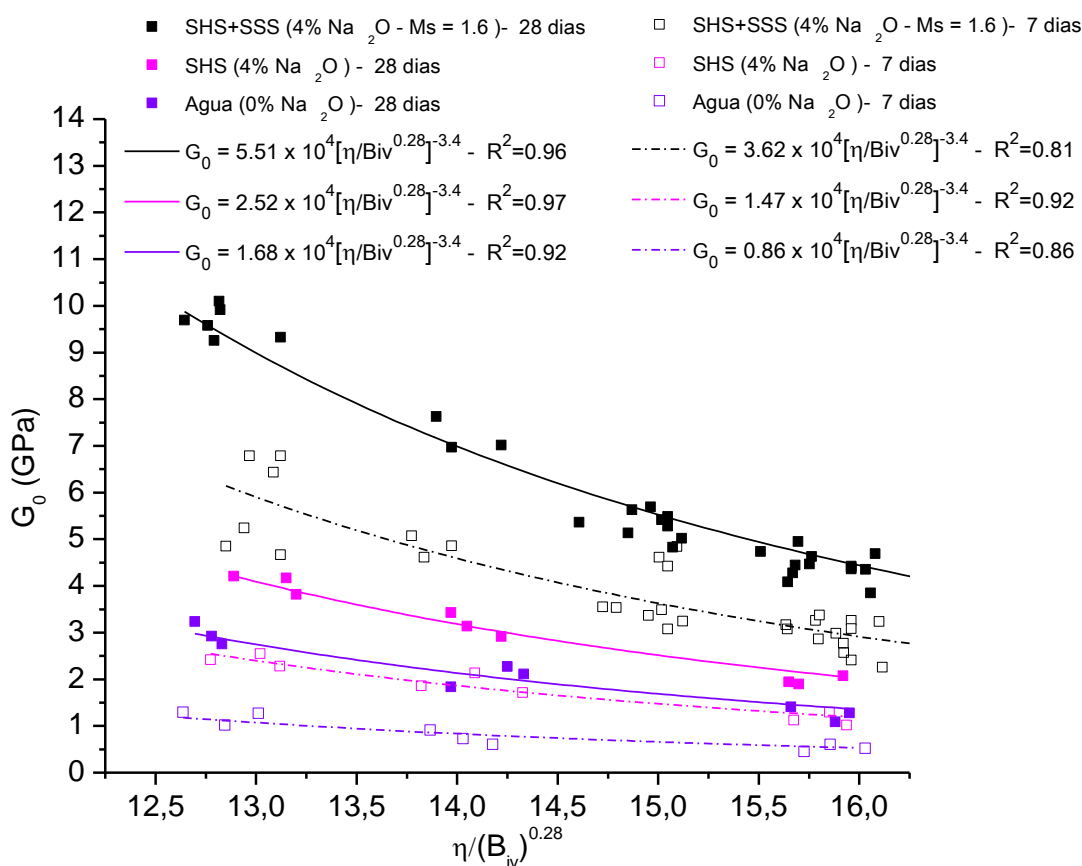


Figura 4-33. Relación de la resistencia a la compresión simple (G_0) en función del índice porosidad/teórico volumétrico de agente cementante (η/B_{iv}) del suelo/ligante álcali-activado con diferentes soluciones activadoras curadas a 7 y 28 días.

Por último, a partir de la Figura 4-34 y la Figura 4-35 se ilustra la variación de q_u y G_0 mediante un diagrama de barras considerando exclusivamente los tratamientos correspondiente al 30% de material precursor (tratamientos 1, 2 y 3 de la Tabla 4-10) con el objetivo de visualizar de una forma más detallada el efecto del tipo de disolución activadora en la respuesta mecánica del sistema suelo/ligante (dosificaciones de menor valor de η/B_{iv}) en los diferentes tiempos de curado. Donde se ilustra el alto desempeño de las misturas álcali-activadas con la solución alcalina compuesta por $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ previamente optimizada desde el estudio de las pastas álcali-activadas.

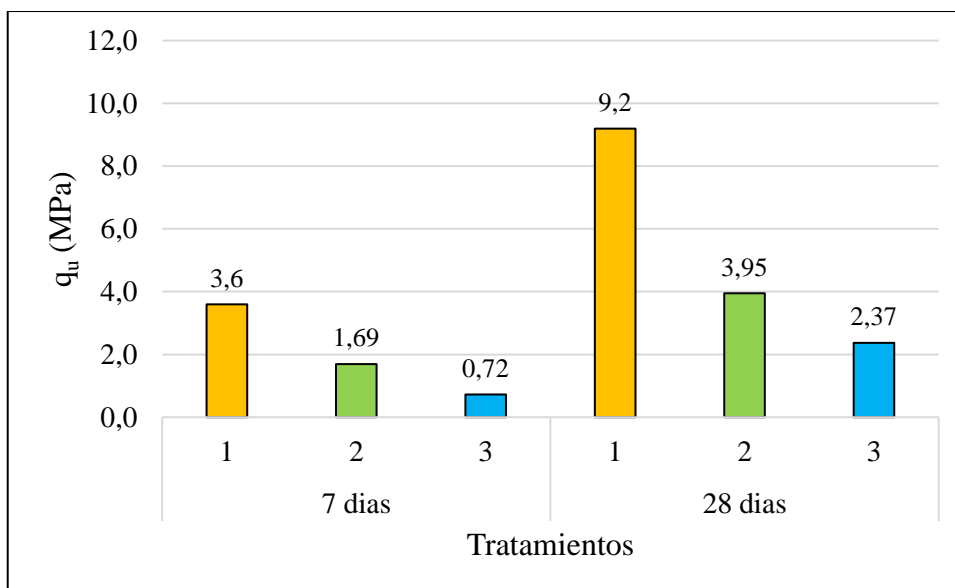


Figura 4-34. Comparacion de Activadores en q_u en el Sistema Suelo/Ligante en tratamientos con 30% de material precursor

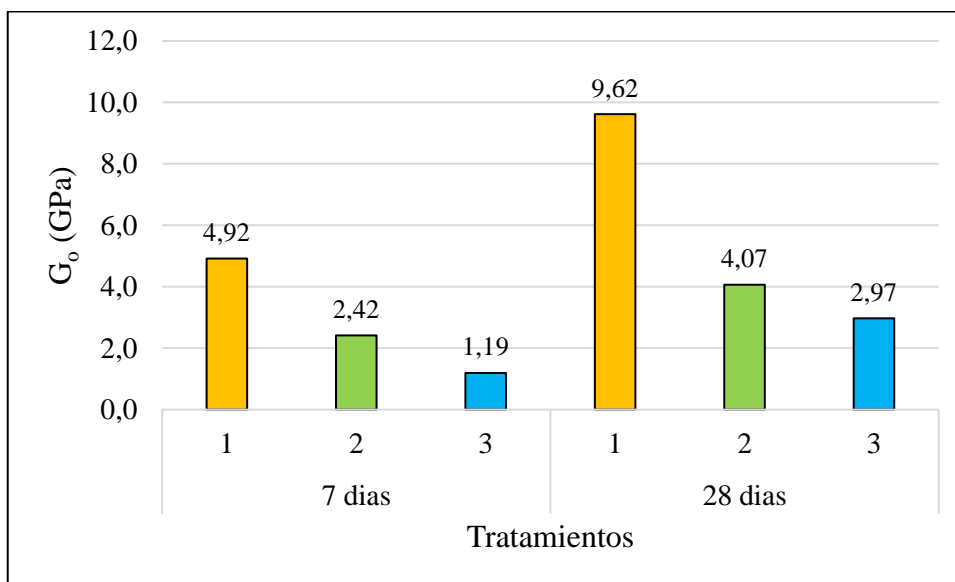


Figura 4-35. Comparacion de Activadores en G_0 en el Sistema Suelo/Ligante en tratamientos con 30% de material precursor.

5. CONCLUSIONES

A partir del análisis de los resultados verificados en la producción de la cal alternativa de cascara de huevo, del estudio del ligante álcali-activado, para luego ser incorporado en el suelo granular con el objetivo de mejorar sus condiciones de la resistencia a la compresión simple y módulo inicial cortante, se establecieron las siguientes conclusiones:

Producción de cal alternativa de cascara de huevo:

- A partir de la caracterización química y mineralógica de la cascara de huevo se determinó que el principal compuesto de este residuo es el carbonato de calcio (CaCO_3) en aproximadamente un 96%. Agua y contenido orgánico son presentes en menores proporciones. Adicionalmente, los análisis de FRX determinaron la presencia de pequeñas cantidades de magnesio, posiblemente en términos de carbonato de magnesio (MgCO_3). Lo anterior, permite establecer unas condiciones composicionales adecuadas de la CO para la producción de una cal alternativa a través de un proceso de calcinación.
- Los principales compuestos en la cal viva de cascara de huevo corresponde a la portlandita (Ca(OH)_2) en un 4.64% y calcita (CaCO_3) en un 5.24%, determinados a partir de la pérdida de agua y CO_2 , mediante análisis termogravimétricos. La presencia de estos compuesto podrian estar asociados a factores como la temperatura y tiempo del proceso de calcinación de la CO, o a la hidratación o carbonatación posterior a su producción, teniendo en cuenta la alta reactividad del CaO con el agua y CO_2 atmosférico. El ensayo de FRX arrojó que el contenido de calcio elemental total en la EQL fue del 93.71%; del cual, aproximadamente el 92.88% corresponde al calcio libre o disponible para reaccionar químicamente, de acuerdo a lo obtenido mediante ensayos de química analítica (NBR 6473/2003). El 100% de las partículas de EQL tienen tamaños menores a 1 pulgada.
- La cal hidratada de cascara de huevo, producida a partir de la hidratación mediante inmersión de la EQL, mineralógicamente está compuesta por portlandita, calcita e

hidróxido de magnesio, en porcentajes (en peso total) del 89.56%, 4.99% e 2.88%, respectivamente. El contenido de CaO o Ca(OH)₂ libre o disponible, determinado a partir del ensayo NBR 6473/2003, fue del 86.81%. Los análisis para establecer la finura de la EHL establecieron que cero y 25% de las partículas de cal fueron retenidas en el tamiz #30 y #200, respectivamente.

- A partir de la caracterización física, química y mineralógica de la EQL y EHL producida mediante el proceso estandarizado propuesto por el autor para su producción, es posible confirmar el cumplimiento de los límites o características de calidad establecidos por la normatividad ASTM C977-10 (ASTM, 2018) para su potencial uso en trabajos de estabilización de suelos.

Estudio de ligante álcali-activado:

- Los resultados del diseño estadístico del modelo factorial 2^k (modelo lineal), determinó la significancia estadística principalmente de la interacción EHL/PR – Ms y de los factores principales del modelo, definidos como la dosificación del precursor sólido (relación EHL/RVM) y de la solución activadora (módulo de la solución – Ms = SiO₂/Na₂O y concentración de álcalis - %Na₂O) en la resistencia a la compresión simple del cemento alternativo en el tiempo y bajo las condiciones de curado estudiadas. No obstante, las restantes interacciones, a pesar de ser significativas, evidenciaron una menor influencia en la variable de respuesta (a partir del análisis del diagrama de efectos estandarizados).
- La alta significancia de la interacción entre el contenido de cal adicionado (relación EHL/RVM) y el módulo de la solución alcalina (relación Ms = SiO₂/Na₂O), podría estar asociada a las reacciones a corto plazo o inmediatas entre el calcio iónico (Ca²⁺) solubilizado desde la EHL y la sílice soluble adicionada desde el Na₂SiO₃. Estas reacciones en el medio alcalino, definen la resistencia, microestructura y la cinemática de los principales productos de reacción (geles cementantes) del sistema, especialmente a edades tempranas, de acuerdo con lo reportado desde el estado del arte.

- A partir del diseño factorial, es posible determinar la significancia estadística de curvatura del modelo. Lo anterior, permite concluir que la variable de respuesta, correspondiente a la resistencia a la compresión del cemento alcalino, no sigue una trayectoria lineal entre los valores mínimos y máximos de los factores controlables predefinidos. Un modelo de segundo orden (PCSO) es planteado para determinar la significancia estadística de efectos cuadráticos puros en cada uno de los factores controlables.
- El PCSO establece la existencia de efectos cuadráticos puros en los diferentes factores controlables. Adicionalmente, se ratifica la significancia de la interacción entre los factores EHL/PR y Ms. Las restantes interacciones de los factores controlables arrojaron tener un efecto no significativo. Se establece una ecuación de regresión múltiple de segundo orden para modelar la respuesta mecánica. Esta ecuación de regresión, cumple el requerimiento de ajuste y los supuestos del modelo estadístico para garantizar las predicciones de la respuesta mecánica. Por último, la optimización de la superficie de respuesta permitió definir los niveles de los factores controlables que tienden a maximizar la resistencia a la compresión del CAA (dosificación óptima del cemento alcalino), correspondiente a un contenido de EHL del 23% respecto al precursor (relación EHL/PR = 0.23), y una solución alcalina conformada por la mistura de una de NaOH y Na₂SiO₃ con un módulo (Ms) de 1.6 y un contenido de álcalis (%Na₂O) de 3.5.

Estudio del sistema suelo-ligante álcali-activado:

- Un proyecto de experimentos de segundo orden (PCSO) compuesto por tres factores fue propuesto para evaluar la influencia del peso específico aparente seco (γ_d), el contenido de material precursor (%PR), y la humedad de compactación (% ω) en la resistencia mecánica (q_u) y rigidez inicial (G_0) de un suelo granular estabilizado con el CAA optimizado. Los resultados confirman un adecuado ajuste del modelo cuadrático adoptado y mediante un análisis de regresión se modeló la variación de q_u y G_0 en función de las variables de estudio en los niveles pre-establecidos. Adicionalmente, fue

posible correlacionar el índice porosidad/teórico volumétrico de agente cementante (η/B_{iv}) a través de estos factores controlables, obteniéndose adecuadas correlaciones.

- A partir del análisis del ANOVA se verificó el efecto cuadrático creciente del peso específico aparente seco (γ_d) y el efecto lineal creciente con la adición del contenido del material precursor ($\%PR$) y la humedad de compactación de las misturas ($\%\omega$), tanto en la magnitud de q_u como de G_0 a los 7 días de curado. Sin embargo, la alta significancia estadísticas (p-valor < 0.05) de los diferentes efectos de interacción de primer orden, permite concluir que los mejores desempeños mecánicos del suelo tratado se desarrollan cuando los factores controlables toman los valores de sus niveles altos. Es decir, a mayor grado de compactación, contenido del componente cementante y humedad de compactación, se obtuvieron mayores valores de q_u y G_0 a los 7 días de curado.
- La alta significancia estadística de la interacción entre el peso específico aparente seco (γ_d) con el contenido del material precursor ($\%PR$) y con la humedad de compactación ($\%\omega$) observada a través del valor-F de la prueba de Fisher de la tabela ANOVA, determina que la densidad de compactación juega un papel relevante en el desarrollo de los productos de reacción cementantes en las misturas curadas a 7 días. La variación del $\%PR$ y del $\%\omega$, determina menores incremento de q_u y G_0 a bajos grados de compactación del suelo tratado, en comparación cuando las misturas son más compactadas. Lo anterior, podría estar asociado a que un menor volumen de vacíos de aire en el sistema, permitiría una mayor interacción entre el componente cementante (precursor sólido) y la solución activadora para que acontezcan las reacciones químicas de co-polimerización para la formación de los productos de reacción cementantes, especialmente a edades tempranas. Por otra parte, la interacción entre $\%PR$ - $\%\omega$ determina la necesidad de mayores $\%\omega$ con el aumento del compuesto cementante para potencializar la respuesta mecánica a los 7 días de curado, lo cual podría estar asociada a la necesidad de una proporción de agua/sólidos óptima requerida para la formación del ligante. No obstante, ensayos mineralógicos y microestructurales deberán ser realizados en trabajos futuros para corroborar estas hipótesis.
- A los 28 días de curado, el efecto de la variación del peso específico aparente seco (γ_d) y el contenido de precursor ($\%PR$) en las variables de respuesta (q_u y G_0) fue similar a

lo anteriormente expuesto para las misturas curadas a 7 días. Sin embargo, un mayor tiempo de curado permite una mayor evolución del comportamiento mecánico del suelo tratado. No obstante, se verifica estadísticamente la no significancia de la variación de la humedad de compactación en la respuesta mecánica a edades mayores, donde se esperan unas condiciones maduras de los productos de reacción.

- Adecuadas correlaciones del comportamiento mecánico, en términos de q_u y G_0 , 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, es similar a lo indicado en la literatura para suelos artificialmente cimentados con cemento Portland;
- A partir de las curvas η/B_{iv} a los 7 días de curado es posible verificar que para valores bajos de $\eta/(B_{iv})^{0.28}$, correspondiente a los especímenes con mayor grado de compactación y mayor contenido de %PR, la variación del %w de compactación tiene una mayor influencia en la magnitud de q_u y G_0 , la cual es mayor con el aumento de la humedad de compactación. De igual forma, el valor de los escalares A de las curvas, tiende a ser mayor con el incremento del %w, al no variar los exponentes interno y externo de las curvas, obteniéndose mejores coeficientes de determinación- R^2 para cada una de estas curvas (0.98, 0.95 y 0.90 para los especímenes compactados a humedades del 14%, 11.5% y 9.0%, respectivamente). Por otra parte, la no significancia estadística del %w en las misturas compactadas a 28 días, es evidenciada por la baja dispersión de los datos experimentales respecto a la única curva de ajuste y el elevado coeficientes de determinación- R^2 de esta ($R^2 = 0.98$, para las especímenes curados a 28 días), tanto para q_u como G_0 .
- En el análisis comparativo entre soluciones activadoras, la combinación de hidróxido de sodio y silicato de sodio como disolución alcalina arrojó los mejores resultados de resistencias y rigidez inicial en las diferentes edades de curado (7 y 28 días). Adecuadas correlaciones entre dicha respuesta mecánica y el índice η/B_{iv} fueron obtenidas mediante funciones de tipo potencia, manteniéndose constante el exponente interno (a) de 0.28 y

externo (b) de -3.4. Siendo la magnitud del escalar A de la función, el encargado de definir el efecto de la naturaleza del activador en la respuesta mecánica.

Sugerencias para trabajos futuros:

Con el fin de complementar los resultados obtenidos en la presente investigación se plantean una serie de sugerencias y abordajes para trabajos futuros.

- Complementar mediante un análisis mineralógico y microestructural el estudio, principalmente en la fase de producción del ligante alcalino y del tratamiento del suelo granular, con el objetivo de entender y explicar los resultados mecánicos obtenidos, la influencia de las diferentes variables en estudio. Además de identificar y determinar la evolución de los productos de reacción de las misturas.
- Evaluar las propiedades mecánicas y la evolución de los productos de reacción a tiempos superiores a los propuestos.
- Realizar análisis de ciclos de vida que permitan determinar en términos ambientales, económicos y sociales los impactos potenciales que conllevan la inclusión del ligante propuesto para estabilizar el suelo granular, y evaluar comparativamente el uso de ligantes convencionales (análisis de sustentabilidad).

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ABDELJOUAD, LOKMANE; ASADI, AFSHIN; NAHAZANAN, HASLINDA; HUAT, BUJANG; DHEYAB, WISAM; ELKHEBU, **Effect of Clay Content on Soil Stabilization with Alkaline Activation**. International Journal of Geosynthetics and Ground Engineering, 5, 4. Ahmed (2019).

ABIVIDRO, Associação Brasileira das Indústrias de Vidro, **Vidro: O Resíduo Infinitamente Reciclável**, Notícias; 7 de fevereiro de 2019.

ALCÁNTARA, M. A. M.; LIMA, D. C.; BUENO, B. S; COSTA, L M. **Considerações sobre o uso de aditivos químicos em regiões tropicais**. In: 29. REUNIÃO ANUAL DE PAVIMENTAÇÃO, 1995. v.2, p. 100-110.

ALONSO, ALEJANDRA. **Agregados de Morteros y Conglomerados de Cal. En La Cal. História, Propiedades y Usos**, editado por Luis Barba Pingarrón e Isabel Villaseñor Alonso. Pp.75-95. Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigaciones Antropológicas, Asociación Nacional de Fabricantes de Cal A. C. México, 2013.

AL-SAFY R., **experimental investigation on properties of cement mortar incorporating eggshell powder**, Journal of Engineering and Development, Vol. 19, No. 06, noviembre (2015).

LOTERO, A.; CONSOLI, N.; MONCALEANO, A. C. J.; NETO A. T.; KOESTER, E. **Mechanical Properties of Alkali-Activated Ground Waste Glass-Carbide Lime Blends for Geotechnical Uses**. MTENG-10915. Journal of Materials in Civil Engineering. (2020).

ANDERSEN M.D., JAKOBSEN H.J., SKIBSTED J. “**Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in presence of sodium aluminate by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy**”. Cement and Concrete Research. 34, 857-868. (2004).

ANDREOLA, F., BARBIERI, L., KARAMANOVA, E., Lancellotti, I. and Pelino, M. **Recycling of CRT panel glass as fluxing agent in the porcelain stoneware tile production**. Ceramics International 34, 1289–1295, (2008).

ANFACAL. **Estabilización de suelos con cal**. [en línea] [fecha de consulta 23 de febrero de 2018]. Disponible en:http://anfocal.org/media/Biblioteca_Digital/Construccion/Estabilizacion_de_Suelos/Estabilizacion_de_suelos_con_cal-REBASA-PresentacionA.pdf.

ANFACAL. **Estabilización de suelos con cal**. [Medios audiovisuales]. [en línea]. Disponible en:http://anfocal.org/media/Biblioteca_Digital/Construccion/Estabilizacion_de_Suelos/Estabilizacion_de_suelos_con_cal-REBASA-PresentacionA.pdf

Asociación Nacional de Fabricantes de Cales y Derivados de España, **fabricación de cal (emisiones de proceso)** ANCADE, (2010).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7175: “**Cal hidratada para argamassas – requisitos**”. São Paulo, (2003).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14697: Vidro laminado. 2001b., NBR 14698: Vidro temperado.** (2001).

ATTOH-OKINE, N. O. **Lime treatment of laterite soils and gravels — revisited.** Construction and Building Materials, v.9, n.S, p.283-287. 1995.

ARANEDA M. (2018). **Educación el Alimentación y Nutrición.** Disponible de:<http://www.edualimentaria.com/composicion-y-propiedades> (Consultado el 15-junio 2020-18).

ASTM C977-10. **Standard Specification for Quicklime and Hydrated Lime for Soil Stabilization.** American Society of Testing Materials. (2010).

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

BALL J. **Can ISO 14000 and eco-labelling turn the construction industry green?** Building and Environment, (2002).

BARBA, LUIS, E ISABEL VILLASEÑOR **La cal. Historia,** propiedades y usos, editado por Luis Barba Pigarrón e Isabel Villaseñor Alonso. Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigaciones Antropológicas, 2013.

BARTOLOMÉ J. F. **El caolín: composición, estructura, génesis y aplicaciones.** Instituto de ciencia de materiales de Madrid. 1997.

BASU, D.; PUPPALA, A. J. **Principles of sustainability and their applications in geotechnical engineering.** In: GEOTECHICAL SYNERGY, 2015, Buenos Aires. Proceedings... Amsterdam: IOS Press, 2015, p. 162 – 183.

BEN HAHM 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**”. Cement and Concrete Research. 41, 955-963 (2011a).

BERGAMASCO, CAROLINA., **Síntesis y caracterización de adsorbentes de CO₂.** xviii encuentro de jóvenes investigadores de la unl. Universidad Nacional del Litoral. Septiembre (2014).

BERNAL S.A., PROVIS J.L., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A., KRIVENKO P.V., KAVALEROVA E., PALACIOS M., SHI C. “**Binder Chemistry-High-Calcium Alkali-Activated Materials.** Provis J.L., van Deventer J.S.J. (eds). “Alkali Activated Materials. State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM. Springer. (2014a).

BHATTACIARJA, BHATIN, J. TODRES, H, **stabilintion of Clay soib by Portland Cement or Lime** Criticai Of Literature. PCA Serial Potland Cement Association, Skokie, USA, 60p, 2003.

BIN HASSAN H., **Eggshell as an additive in concrete mix**, Faculty of Civil Engineering and Earth Resources UNIVERSITI MALAYSIA PAHANG, junio, (2014).

BRUN, L., LUPO, M., DI LORETO, V., DELORENZI, DAMIÁN. & RIGALLI, A. **Chicken eggshell as suitable calcium source at home** .doi: 10.3109/09637486.2013.787399. (2013).

CAMPELLO, C. S.; MOURÃO, P. V.; CAMAPUM DE CARVALHO, J.; REZENDE, L R. **Estabilização com Cal da Mistura Solo-Revestimento Asfáltico Fresado**. In: 32.REUNIRO ANUAL DE PAVIMENTAÇÃO, 2000, Brasília. v.1, p. 164-174.

CASTAÑEDA, M. Y STECHINA, D. **Alternativa ecoeficiente para el aprovechamiento de cáscara de huevo, residuo derivado de la industria de ovoproductos**. Repositorio digital UNLP. (2013).

CASTRO, F. J. C. de O. **Contribuição ao Conhecimento e Determinação da Reatividade de Solos Sesquióxicos Utilizando o Hidróxido de Cálcio: Aplicação ao Processo de Geopolimerização (Estabilização)**. 1995. Tese (Doutorado em Engenharia) COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.

CHEN Z., LI H., HONG. **An integrative methodology for environmental management in construction**. Automation in Construction, (2004).

CINCOTTO, M. A.; SILVA, M.A.C.; CARASEK, H. Argamassas de revestimento: **características, propriedades e métodos de ensaio**. **Boletim 68 IPT**. Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo. 1995.

COCOU, A. P D.; **Estabilização de um Solo Granular com Misturas de Pó de Vidro – Cal de Carbureto – NaOH**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – UFRGS, (2020).

COLOMA, G. A. (2008). **La cal es um reactivo químico**, Fabricacion de cal. (1ªEds.). Chile: Puerto Diseño, pp.31

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, 2007.

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, 2009.

CONSOLI, N. C.; LOPES JUNIOR, L.S.; PRIETTO, P.D.M.; FESTUGATO, L.; CRUZ, R.C. **Variables controlling stiffness and strength of lime-stabilized soils**. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 137, 628-632, 2011a.

CONSOLI, N. C.; DALLA ROSA, A.; SALDANHA R. B. **Variables governing strength of compacted soil–fly ash–lime mixtures.** *Journal of Materials in Civil Engineering*, 23(4), 432-440, 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, 2014.

CONSOLI, N. C.; WINTER, D.; LEON, H. N.; SCHEUERMANN FILHO, H. C., (2018). **Durability, strength and stiffness of green stabilized sand.** *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 144(9), 04018057.

CONSOLI, N. C.; SALDANHA, B. R.; FILHO, S. C. *Journal of Canadian Geotechnical Journal*. **Short and Long-Term Effect of Sodium Chloride on Strength and Durability of Coal Fly Ash Stabilised with Carbide Lime.** February (2019).

CONSOLI, N. C.; ABDULLAH, E.; FILHO, S. C. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers Ground Improvement* . **Copper Slag-Hydrated Lime-Portland Cement Stabilized Marine Deposited Clay.** Septiembre (2019a).

CONSOLI, N. C.; CARRETA, S. M.; LEON B, H.; FILHO, S. C.; FERREIRA, L. T. **Strength and Stiffness of Ground Waste Glass–Carbide Lime Blends.** *Journal of Materials in Civil Engineering*. October, (2019b).

CONSOLI, N. C.; CARRETA, S. M.; FESTUGATO, L.; LEON B, H.; FERREIRA, L. T.; SALVAGNI, H, K. **Ground waste glass–carbide lime as a sustainable binder stabilising three different silica sands.** *Jornal in Géotechnique*. April, (2020a).

CONSOLI, N. C.; LOTERO, C. A. M.; SALDANHA, B. R.; FILHO, S. C.; MONCALEANO, A. C. J. **Eggshell Produced Limes: Innovative Materials for Soil Stabilization.** *Journal of Materials in Civil Engineering*. (2020b).

CONSOLI, N. C.; WERESZKO, S. L.; LOTERO, A.; FILHO, H. C.; MONCALEANO. A. C. J.; CRISTELO, N. **Key Parameters Establishing Alkali Activation Effects of Sandy Soil, Ceramic Tile and Carbide Lime Blends.** *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*. (2020c).

COUTINHO, J.S. *Materiais de Construção 2. Ligantes e Caldas.* Departamento de engenharia civil. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. 2006.

CRIADO 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, Madrid (2007a).

CRIADO M., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A., PALOMO A., SOBRADOS I., SANZ J. “**Effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash. Part II: ²⁹Si MAS-NMR survey**”. *Microporous Mesoporous Materials*. 109, 525-534 (2008).

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. **Geopolymer Chemistry and Applications.** Institut Géopolymère, Saint-Quentin, 2008.

Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes - DNIT 418/2019. **Pavimentação – Solo-Cal – Cal Virgem e Cal Hidratada – Especificação de material**, 2019.

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. (1983). **On the glass present in low-calcium and high-calcium fly ashes.** *Cem. Concr. Res.* 13 (3), 459–463. Ecovidrio 2012.

IPCC-2006. **Directrices del IPCC para los inventarios nacionales de gases de efecto invernadero**, Volumen 3 Procesos industriales y uso de productos (2006).

DUXSON P., PROVIS J., GRANT L., MALLICOAT S., KRIVEN W., VAN DEVENTER J.S.J “**Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties**”. *Colloids and Surfaces A*. 269, 47-58. (2005).

DUXSON, P., FERNANDEZ-JIMENEZ, A., PROVIS, J.L., LUKEY, G.C., PALOMO, A., VAN DEVENTER, J. S. J. **Geopolymer technology: The current state of the art.** *Journal of Materials Science* 42(9):2917,2917-2933, 2007.

DUXSON P., PROVIS J.L. “**Designing precursors for geopolymer cements**”. *Journal of American Ceramic Society*. 91, 3864-3869. (2008).

ECOVIDRIO. **Reciclaje de los residuos de envases de vidrio de un solo uso que funciona en España.** Madrid, 2015.

ESCALANTE-GARCÍA 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". Journal of American Ceramic Society. 86, 12, 2148-2153. (2003).

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A., PALOMO J.G., PUERTAS F. "**Alkali-activated slag mortars. Mechanical strength behavior**". Cement and Concrete Research. 29, 1313-1321. (1999).

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A. **Cementos de escorias activadas alcalinamente: influencia de las variables y modelización del proceso**. Tesis doctoral, Madrid. (2000).

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A., PUERTAS F. "**Setting of alkali-activated slag cement: influence of activator nature**". Advances in Cement Research. 13, 3, 115-121. (2001).

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A., PALOMO A. "**Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator**". Cement and Concrete Research. 35, 1984-1992. (2005).

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A., PALOMO A., SOBRADOS I., SANZ J. "**The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes**". Microporous and Mesoporous Materials. 91, 111-119. (2006).

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A., PALOMO A., PASTOR J.Y., MARTÍN A. "**New Cementitious Materials based on alkali-activated fly ash: Performance at high temperatures**". Journal of American Ceramic Society. 91, 10, 3308-3314. (2008).

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A., PALOMO A. "**Nanostructure/microstructure of fly ash geopolymers**". Provis J.L., van Deventer J.S.J. (eds) "Geopolymers: Structure, Processing, Properties and Industrial Applications". Woodhead Publishing Limited, Cambridge. (2009).

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A., PALOMO A., **Properties and uses of alkali cements**. Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC) Madrid, ESPAÑA. Revista Ingeniería de Construcción · December (2009).

FERNANDEZ, M.; ARIAS J. L. **La cascara del huevo: un modelo de biomineralización. Monografías de Medicina Veterinaria**. Santiago de Chile (2000).

FONTALVO, OSCAR; MEDRANO, BRUNO; NADAD, FABIAN. **Estabilización con cal del suelo para ser utilizado como base**. Trabajo de investigación en campo. Universidad Tecnológica de Bolívar. Cartagena de Indias. 2006.

FRANCIS, A. & RAHMAN, M. **The environmental sustainability of calcined calcium phosphates production from the milling of eggshell wastes and phosphoric acid**. Journal of Cleaner Production. (2016).

FRIEDMAN, JONATHAN **Lime Burning as the Precursor of Fired Ceramics**. Israel Exploration Journal. 21(4): 212-216, 1971.

GAO X., YU Q.L., BROUWERS H.J.H. "**Reaction kinetics, gel character and strength of ambient temperature cured alkali activated slag-fly ash blends**". Construction and Building Materials. 80, 105-115. (2015).

GARCÍA-DÍAZ I., PUERTAS F., GAZULLA M.F., GOMEZ M.P., PALACIOS M. “**Effect of ZnO, ZrO₂ and B₂O₃ on clinkerization process. Part II. Phase separation and clinker phase distribution**”. *Materiales de Construcción*. 59, 294, 53-74. (2009).

GARCIA-LODEIRO, I., PALOMO, A., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., 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 (9), 923–931, 2011.

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, 2015.

GLUKHOVSKY V. D. “**Soil Silicate Articles and Structure (Gruntosilikatnyevyrobny I konstruktsii)**”, Ed. Budivelnyk Publisher, Kiev. (1967).

GOMEZ F.; FRIAS S.; BRAVO V.; PACHECO C. **Use of Egg-shell powder as partial replacement of cementitious material in mortar cubes of hydraulic cement**. *Investigation formative en ingenieria*. (2019)

GRANIZO M.L. **Activación alcalina de metacaolín: Desarrollo de nuevos materiales cementantes**. Tesis Doctoral. Madrid.

GUIMARÃES, J. E. P. A cal: **Fundamentos e aplicações na engenharia civil**. 2.ed. Pini, São Paulo, 2002.

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, 2012.

GUZMAN, F. **Obtención de Citrato de calcio de la cáscara de huevo y su utilización en diferentes dosis (0.1, 0.2, 0.3 %) para elaboración de salchichas Frankfurt**. (Tesis de pregrado).ESPOCH. (2011).

HARRIS, P.; SEBESTA, S.; SCULLION, T. **Hydrated Lime Stabilimion of Sulfate-Bearing Vertisols in Texas**. In: TRANSPORTATION RESEARCH BOARD. 83'd ANNUAL MEETING, 2004, Washington, D.C.

HIGUERA I., VARGA C., PALOMO J.G., GIL-MAROTO A., VÁZQUEZ T., PUERTAS F. “**Comportamiento mecánico de mezclas de escoria vítrea de horno alto y metacaolín activadas alcalinamente**. Estudio estadístico”. *Materiales de Construcción*. 62, 306, 163- 181. (2012).

HOENING, V; SCHNEIDER, M. (2002). **The effects of CO₂ emissions trading on energy intensive sector industry**. *ZKG International*, 55, 64-73.

IJIGAH E. A., JIMOH R. A., ARULEBA B. O., and Ade A. B. **An assessment of environmental impacts of building construction projects**. Civil and Environmental Research, p: 93-105, (2013).

ILER, R. K. **The Chemistry of Silica**, Wiley, New York, 1955.

INGLES, O.G.: METCALF, J. B. **Soil Stabilization: Principles and Practice**. Sidney: Butterworths, 374p, 1972.

INGLES, O. G.; METCALF, J. B. **Soil Stabilization: Principles and Practice**. 1st ed. New York. John Wiley & Sons, 1973.

INSTITUTO DE TECNOLOGÍA DE LA CONSTRUCCIÓN DE CATALUÑA - ITeC; Programa de Afiliados de la Construpedia. Buenas Prácticas Ambientales en las Obras de Construcción. **Impactos ambientales en el Sector de la construcción**. 2019.

KHALE, D. AND CHAUDHARY, R. **Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review**, J. Mater. Sci. 42, (3), 729–746, 2007.

KARTHICK J., JEYANTHI R., PETCHIYAMMAL M., **Experimental Study on Usage of Egg Shell as Partial Replacement for Sand in Concrete**, International Journal of Advanced Research in Education Technology (IJARET), Vol. 1, No. 1, septiembre 2014, pp 7-10

KINGERY, DAVID, PAMELA VANDIVER, Y MARTHA PRICKETT. **The Begginings of Pyrotechnology, Part II. Production and Use of Lime and Plaster in the Pre-Pottery Neolithic near East**. Journal of Field Archaeology 15:219-244, 1988.

KOTA, P. B. V. S.; HAZLEIT, D.; PERRIN, L **Sulfate-Bearing Soils: Problems with Calcium-Based Stabilizers**. Transportation Research Record, Washington D.C.p.62-69. 1996.

KRIVEN, W. M., BELL, J. L. AND GORDON, M. **Microstructure and Microchemistry of Fully-Reacted Geopolymers and Geopolymer Matrix Composites**. Ceram. Trans., 153, 227–50, 2003.

SAGOE-CRENSITIL, K. AND WENG, L. **Dissolution Processes, Hydrolysis and Condensation Reactions During Geopolymer Synthesis: Part II. High Si/Al Ratio Systems**. J. Mater. Sci., 42 (9), 3007–14, 2007.

LAM P. T. I., CHAN E. H. W., CHAU C. K., POON C. S. and Chun K. P. **Environmental management system vs green specifications: How do they complement each other in the construction industry?** Journal of Environmental Management, (2011).

LI C., SUN H., LI L. “**A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements**”. Cement and Concrete Research. 40, 1341-1349. (2010).

Li X., Zhu Y. and Zhang Z. **An LCA-based environmental impact assessment model for construction processes**. Building and Environment, (2010).

LOTERO, A. **Melhoramento de um solo granular por ativação alcalina de resíduos de cerâmica vermelha e cal de carbureto**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Escola de Engenharia – PPGEC (Tesis de Doctorado), 2020.

MANUAL DE ESTABILIZACIÓN DE SUELO TRATADO CON CAL- MESTC, **Estabilización y Modificación con Cal**. Publicación de la Nacional Lime Association. Enero (2004).

MARJANOVIC N., KOMLJENOVIC M., BASCAREVIC Z., NIKOLIC V., PETROVIC R. **“Physicalmechanical and microstructural properties of alkali-activated fly ash-blast furnace slag blends”**. *Ceramics International*. 41, 1421-1435. (2015).

MARINHO, L. F. & BOSCHI, A. O. **A expansão térmica dos revestimentos cerâmicos**, parte VI. Efeitos da adição de dolomita. *Cerâmica Industrial* (5), novembro/dezembro, p. 21-23, 2000.

MARINA, J. & YALTA, J. **Influencia del alimento balanceado con tres niveles de inclusión de harina de cáscara de huevo, en el crecimiento y en la resistencia a la fractura de la concha del “churo”**. *Pomacea maculata*(ampullaridae),cultivados en jaulas, en el centro de investigación, experimentación y enseñanza, piscigranja Quistococha. (Tesis de pregrado). (2014).

MCCARTHY, G.J., SWANSON, K.D. and Steinw and, S.J. **X-ray diffraction analysis of fly ash**. *Adv X-Ray Anal.* 31, 331–342, (1988).

MIAO, SHIDING; WEI, CUNDI; SHEN, ZHAOPU; WANG, XUELIAN; LUO, FENG; HUANG, XIAOMING, **Stabilization of Highly Expansive Black Cotton Soils by Means of Geopolymerization**. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 29(10). (2017).

MIJAN, M., CHOI,K. & KWAK, H. **Physicochemical, microbial, and sensory properties of nanopowdered eggshell-supplemented yogurt during storage**. *Journal of Dairy Science*. April, (2014).

MIRANDA, TIAGO; LEITÃO, DINIS; OLIVEIRA, JOEL; CORRÊA-SILVA, MANUELA; ARAÚJO, NUNO; COELHO, JOÃO; FERNÁNDEZJIMENEZ, ANA; CRISTELO, NUNO **Application of alkali-activated industrial wastes for the stabilisation of a full-scale (sub)base layer**. *Journal of Cleaner Production*, 242, 118427. (2020).

MITCHELL, J. K. **Fundamentals of soil Behavior USA**: John Willey & sons, 1976.

MORLEDGE R. AND JACKSON F. **Reducing environmental pollution caused by construction plant**. *Environmental Management and Health*, p: 191-206, (2001).

MURRAY, ANN. **La diferencia entre la cal hidratada y la cal viva**. [en línea] [fecha de consulta 23 de febrero de 2018]. Disponible en: http://www.ehowenespanol.com/diferencia-cal-hidratada-cal-viva-info_548324.

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 tobermorita model”**. *Langmuir*. 29, 17, 5294-5306. (2013).

LOTTHENBACH B., GRUSKOVNJAK A. “**Hydration of alkali-activated slag: thermodynamic modelling**”. *Advances in Cement Research*. 19, 2, 81-92. (2007).

LUZ, A.P. AND RIBERIO, S. **Use of glass waste as a raw material in porcelain stoneware tile mixtures**. *Ceramics International*, 33, 761–765, (2007).

NATIONAL LIME ASSOCIATION (NLA). **Technical Memorandum Guidelines for Stabilization of Soils Containing Sulfates**. Austin White Lime, Chemical Lime, Texas Lime. «Disponível em: WWW. lime.org/sulfate.pdb. Publicado no site em agosto de 2000.

PAL S.C., MUKHERJEE A., PATHAK S.R. “**Investigation on hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete**”. *Cement and Concrete Research*. 33, 1481- 1486. (2003).

PALOMO A., BLANCO-VARELA M.T., GRANIZO M.L., PUERTAS F., VAZQUEZ T., GRUTZECK M.W. “**Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin**”. *Cement and Concrete Research*. 29, 997-1004. (1999).

PALOMO A., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A., CRIADO M. “**Geopolímeros: una única base química y diferentes microestructuras**”. *Materiales de Construcción*. 54, 275, 77-92. (2004a).

PAIVA, S.C.; GOMES. E.A.; OLIVEIRA, R.A. **Controle de qualidade da cal para argamassas – metodologias alternativas**. *Revista Ciência e Tecnologia*. Ano 1, nº 1, p. 1-11. 2007.

PARK, S. AND POUR-GHAZ, M. **What is the role of water in the geopolymerization of metakaolin?**. *Construction and Building Materials*, 182, 360-370, 2018.

PERERA, D. S., VANCE, E. R., FINNIE, K. S., BLACKFORD, M. G., HANNA, J. V., CASSIDY, D. J. AND NICHOLSON, C. L. **Disposition of Water in Metakaolinite-Based Geopolymers**. *Ceram. Trans.*, 185, 225–36, 2005.

PHUMMIPHAN, ITTHIKORN; HORPIBULSUK, SUKSUN; RACHAN, RUNGLAWAN; ARULRAJAH, ARUL; SHEN, SHUI-LONG; CHINDAPRASIRT, PRINYA **High Calcium Fly Ash Geopolymer Stabilized Lateritic Soil and Granulated Blast Furnace Slag Blends as a Pavement Base Material**. *Journal of Hazardous Materials*, 341, 257–267. (2017).

POTGIETER, J.H.; POTGIETER, S.S.; MOJA, S.J. MULABA-BAFUBIANDI, A. **An empirical study of factors influencing lime slaking**. Part I: production and storage conditions. *Minerals Engineering*, v. 15, 201-203. 2002.

POURAKBAR, SHAHRAM; HUAT, BUJANG; ASADI, AFSHIN; FASIHNKOUTALAB, MOHAMMAD. **Model Study of alkali Activated Waste Binder for soil stabilization**. *International Journal of Geosynthetics and Ground Engineering*, 2(4), 35. (2016).

PUERTAS F. **Escorias de alto horno: composición y comportamiento hidráulico**. *Materiales de Construcción*. 43, 229, 37-48. (1993).

PUERTAS F. Cementos de escorias activadas alcalinamente: situación actual y perspectivas de futuro. *Materials and Construction*, 45, No. 239, 53–64, 1995.

PROVIS J.L., VAN DEVENTER J.S.J. **“Geopolymers: Structure, Processing, Properties and Industrial Applications”**. Woodhead Publishing Limited, Cambridge. (eds) (2009).

PROVIS J.L., VAN DEVENTER J.S.J. **“Alkali Activated Materials. State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM**. Springer. (eds) (2014a).

PROVIS J.L. **“Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what?”**. *Materials and Structures*. 47, 11-25. (2014).

PRUSINSKI, J.R.; BHAITACHARJA, S. **Etrectiveness of Portland Cement and Lime in Stabilizing Clay Soils**. *Transportation Research Record*, Washington D.C., no 1652, 1999.

QUEIROZ DE CARVALHO, L B. **Propriedades e Comportamento de Solos Lateríticos Estabilizados com cal**. In: 2ª REUNIÃO ANUAL DE PAVIMENTAÇÃO, Florianópolis. Anais. v. 1, p.690-706, 1988.

QUEIROZ DE CARVALHO, J. B. **Reações que Ocorrem Quando da Estabilização com Cal de solos Lateríticos**. In: 24ª REUNIÃO ANUAL DE PAVIMENTAÇÃO, 1990, Belém. P.224-232.

RICHARDSON I.G. **“The nature of C-S-H in hardened cements”**. *Cement and Concrete Research*. 29, 1131-1147. (1999)

ROCHA C G., PASSUELLO A., CONSOLI N C., QUIÑONES R A., MASAMUNE N K., **Life cycle assessment for soil stabilization dosages: A study for the Paraguayan Chaco**. *Journal of Cleaner Production*, (2016).

ROGERS, C.D.F.; GLENDINNING, S. **Lime Requirement for stabilization**. In: *transportation research board 79th annual meeting*, Washington D.C, 2000.

ROLLINGS, M. P.; ROLLINGS, R. S. **Sulfate Attack on Bound Bases**. In. *TRANSPORTATION RESEARCH BOARD. ANNUAL MEETING*, 2003, Washington, D.C.

RUSSELL, BRADLEY Y BRUCE DAHLIN, **Traditional Burnt-Lime Production at Mayapán, Mexico**. *Journal of Field Archaeology* 32(4):407-423, 2007.

SANCHEZ, E. Y HUANIO, L. **Determinación de la granulometría óptima del carbonato de calcio obtenido de la cáscara de huevo para el mejoramiento de suelos ácidos del Valle del Santa** (Tesis de pregrado). Repositorio Universidad del Santa. (2017).

SAMPAIO, J, A.; ALMEIDA S. L. M. **Calcário e Dolomito**. CT2005-132-00 Comunicação Técnica elaborada para Edição do Livro Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações. p. 327-350. Rio de Janeiro, 2005.

SCHREINER, THOMAS, **Fabricación de cal en Mesoamérica para los Mayas del Preclásico en Nakbé. Petén.** En XVI Simposio de Investigaciones Arqueológicas en Guatemala, 2000, editado por Juan Pedro Laporte y Ana Claudia de Suasnívar, Guatemala, 2001.

SHEN L.Y., LU W. S., YAO H. AND WU D. H. **A computer-based scoring method for measuring the environmental performance of construction activities.** Automation in Construction, p: 297-309, (2005).

CHESNER, W.H. **Waste glass and sludge frit use in asphalt pavement.** In Proceedings of Conference on Utilization of Waste Materials in Civil Engineering Construction, 296–307, (1992)..

SHI, C., WU, Y., RIEFLER, C. and WANG, H. (2005). **Characteristics and pozzolanic reactivity of glass powders.** Cem. Concr. Res. 35 (5), 987–993. Shi, C., Kryvenko, P.V. and Roy D. (2006).

SHI, C., JIMÉNEZ, A.F., PALOMO, A. **New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement.** Cem Concr Res 41(7):750-63, 2011.

SIVAPULLAIAH, P.v.; SRIDHARAN, A.; RAMESH, H. N. **Strength behaviour of lime-treated soils in the presence Of sulphate.** Canadian Geotechnical Journal, n.37, p. 1358-1367. 2000.

STRUBLE, L., KIM, E., GÓMEZ-ZAMORANO, L. **Overview of Geopolymer Cement,** in: Geopolymer Bind. Syst., Vol. 1566 STP, ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428–2959, pp. 1–10, 2013.

SU, CH. **Effects of eggshell powder addition on the extrusion behaviour of rice.** Journal of Food Engineering. doi:10.1016/j.jfoodeng.2006.02.019. (2006).

THOMPSON, M R.; **Lime Reactivity Of Illinois Soils** Journal Of the Soil Mechanics and Foundations Division. ASCE, v.92, p.67-92. 1966.

THOMSON, P. B. What is Sustainability (and What It Isn't). In: **Moore, A.S. (org). Pragmatic Sustainability: theoretical and practical tools.** 1 ed. London: Routledge, 2010, p. 16-29.

TOWNSEND, E C.; MANKE, P. G.; PARCHER, J. V. **The Influence of Sesquioxides on Lateritic Soil Properties** Highway Research Board, Bulletin n374, 1971.

TOWNSEND, F. C. **Geotechnical Characteristics of Residual Soils.** Journal of Geotechnical Engineering, v. I I I, n. I, January. 1985.

TRANSPORTATION RESEARCH BOARD. **Lime Stabilization, reactions, properties, design and construction.** Washington: TRB, 1987. 58p. (State of the art report, 5).

TSE R. Y. C. **The implementation of EMS in construction firms: case study in Hong Kong.** Journal of Environmental Assessment Policy and Management, p: 177-194, (2001).

TUCKER, M.E. & Wright, V.P. **Carbonate Sedimentology**. Oxford, Blackwell Science Ltd. 482p, 1990.

TURRA. F.; presidente de ABPA Brasil: **Consumo de huevos en 2018 será el mayor de la historia**. Revista de aviNews Asociación Brasileña de Proteína Animal. Brasil (2018).

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.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Advancing sustainable materials management 2013 fact sheet**. Washington DC: Office of Research and Development, 2015. Technical Report EPA530 – R – 15 – 003.

VAN ROODE, M., DOUGLAS, E. AND HEMMING, R.T. **X-ray diffraction measurement of glass content in fly ashes and slags**. Cem. Concr. Res. 17 (2), 183–197, (1987).

Wang S.D., Scrivener K.L., Pratt P.L. “**Factors affecting the strength of alkaliactivated slag**”. Cement and Concrete Research. 24, 6, 1033-1043. (1994).

WANG S.D., SCRIVENER K.L. “**Hydration products of alkali activated slag cement**”. Cement and Concrete Research. 25, 3, 561-571. (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.

WINDHORST, H. & IEC Statistical Analyst. **Global egg production dynamics - past, present and future of a remarkable success story**. International Egg Commission. (2014)

YERRAMALA A.; **Properties of concrete with eggshell powder as cement replacement**, The Indian Concrete Journal, octubre 2014, pp. 94-102.

ZOLFAGHARIAN S., NOURBAKHS M., IRIZARRY J., Ressang A. and Gheisari M. **Environmental impacts assessment on construction sites**. Construction Research Congress (2012).

ZUHUA, Z., XIAO, Y., HUAJUN, Z., YUE, C. **Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer**. Appl Clay Sci 43(2):218-23, 2009.