

## Activadores alternativos para cementos de activación alcalina.

J. Payá <sup>1\*</sup>, J. Monzó <sup>1</sup>, M.V. Borrachero <sup>1</sup>, L. Soriano <sup>1</sup>, M.M. Tashima <sup>2</sup>.

\*Autor de Contacto: [jjpaya@cst.upv.es](mailto:jjpaya@cst.upv.es)

<sup>1</sup> Grupo de Investigación en Química de los Materiales (GIQUIMA), Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (ICITECH), Universitat Politècnica de València, Valencia, España.

<sup>2</sup> Grupo de Pesquisa MAC– Materiais Alternativos de Construção, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Campus de Ilha Solteira, São Paulo, Brasil.

### RESUMEN

Los cementos de activación alcalina (CAA) requieren de un componente alcalino para la activación del precursor. La fabricación del activador alcalino (AA) supone un consumo energético y de materias primas muy importante, de modo que la huella de carbono de los CAA está fundamentalmente influenciada por ese factor. Una alternativa es el uso de otras materias para la preparación del AA. En este trabajo se realiza un exhaustivo análisis de las diferentes alternativas: materias de base silíceas para la preparación de silicatos alternativos y materias de base alcalina. Se comparan de forma relativa las huellas de carbono con respecto a cementos Portland comerciales, y se analiza el efecto que tiene la sustitución de reactivos comerciales por activadores alternativos.

**Palabras clave:** Activación alcalina; activadores alternativos; cenizas de biomasa; residuos industriales; huella de carbono

## ABSTRACT

Alkali activated cements (AAC) require an alkaline component for activating of the precursor. The manufacture of the alkaline activator (AA) involves a very important energy and raw material consumption, so that the carbon footprint (CF) of AAC is basically influenced by this factor. An alternative is the use of other materials for AA preparation. In this work an exhaustive analysis of the different alternatives is carried out: silica-based materials to prepare of alternative silicates and alkaline-based materials. CF is compared relative to commercial Portland cements, and the effect of replacing commercial reagents with alternative activators is analyzed.

**Keywords:** Alkali activation; alternative activators; biomass ash; industrial waste; carbon footprint

## RESUMO

Cimentos ativados alcalinamente (CAA) requerem um componente alcalino para ativação do precursor. A fabricação do ativador alcalino (AA) está associada um consumo de energia e matéria-prima muito importante, de forma que a pegada de carbono do CAA é basicamente influenciada por este fator. Uma alternativa é o uso de outros materiais para a preparação do AA. Neste trabalho é realizada uma análise exaustiva das diferentes alternativas: materiais à base de sílica para a preparação de silicatos alternativos e materiais à base de álcali. As pegadas de carbono são comparadas com os cimentos Portland comerciais e o efeito da substituição dos reagentes comerciais por ativadores alternativos é analisado.

**Palavras-chave:** Ativação alcalina; ativadores alternativos; cinza de biomassa; resíduo industrial; pegada de carbono

## 1. INTRODUCCIÓN

El término “Economía Circular” se ha instaurado en la mayor parte de las propuestas sobre el desarrollo de la humanidad en los retos globales (cambio climático, biodiversidad, residuos y contaminación). Esta economía circular está enfocada a un modelo productivo+consumo en el que se priorice la reducción, la reutilización, la reparación, el reciclado, la recuperación y la valorización de productos. De este modo, el ciclo de vida de los productos se debe extender en la mayor medida de lo posible, minimizando tanto el consumo de recursos naturales y de energía como la generación de residuos y contaminación del entorno.

La circularidad puede y debe extenderse a cada uno de las áreas de desarrollo, científicas, tecnológicas y humanas. Dado que muchos de los procesos de fabricación están relacionados con procesos y reacciones químicas, del mismo modo que los fenómenos de contaminación y de gestión de residuos, toma especial importancia el término “Química Circular” (Keijer et al., 2019; Mohan, y Katakjwala, 2021). La Química es la ciencia esencial para la Economía Circular, donde la estrategia se enfoca hacia la innovación química a nivel atómico, molecular y estructural.

El área de la construcción y, específicamente, el área del hormigón, el material más utilizado por la humanidad después del agua, deben desarrollarse bajo el paraguas de la Química Circular. El cemento, como material clave conglomerante en la preparación de hormigones, es un material sintético fabricado a partir de diversos componentes y que está constituido por un conjunto de compuestos químicos, que por reacción con el agua desarrollan otros productos químicos que son los responsables de las propiedades tecnológicas de los conglomerantes.

En la antigüedad ya se preparaban los conglomerantes aéreos basados en yeso y cal hidratada a través de la transformación de materias naturales, y dichos conglomerantes reaccionaban con agua

y/o con dióxido de carbono para producir materiales resistentes y con estabilidad para ciertos entornos. La introducción por los ingenieros romanos de los materiales puzolánicos, fundamentalmente cenizas de origen volcánico, en las mezclas con cal hidratada, dio un giro químico trascendental (Pavía y Caro, 2008), que, muchos siglos más tarde, sería retomado para el desarrollo de nuevos cementos con adiciones puzolánicas.

A finales del siglo XVIII y principios del XIX, se implementaron procesos químicos para la fabricación de conglomerantes hidráulicos, que culminaron con la patente de Joseph Aspdin en 1824: se inició, por tanto, el período del cemento Portland desplazando el uso de materiales como la cal y el yeso. El cemento es el material que conforma desde ese momento hasta nuestros días una gran parte de edificaciones e infraestructuras (Hall, 1976). El desarrollo de procesos químicos a alta temperatura (clinkerización) permitieron la elaboración de cementos de elevadas prestaciones y aceptable durabilidad. El conocimiento de las reacciones químicas de hidratación del cemento Portland y la interacción de éstas con el resto de componentes del hormigón y del entorno (humedad, CO<sub>2</sub>, cloruros, ...) ha permitido la evolución de las características de los nuevos cementos comerciales basados en el clinker del cemento Portland.

*Listado de acrónimos (por orden de aparición en el texto)*

En Español		En inglés	
Acrónimo	Significado	Significado	Acrónimo
AA	Activador alcalino	Alkali activator	AA
CAA	Cemento de activación alcalino	Alkali activated cement	AAC
MK	Metacaolín	Metakaolin	MK
CV	Ceniza volante de carbón	Pulverized fly ash	FA
ESC	Escoria de alto horno	Blast furnace slag	BFS
CER	Residuo cerámico	Ceramic waste	CW
NS	Nanosílice	Nanosilica	NS
TD	Tierra de diatomeas	Diatomaceous earth	DE
FCC	Catalizador gastado de craqueo catalítico	Spent fluid catalytic cracking catalyst	FCC
SS	Silicato sódico	Sodium silicate	WG
TDR	Tierra de diatomeas residual	Wasted diatomite	WD
HS	Humo de sílice	Silica fume	SF
RV	Residuo de vidrio	Glass waste	GW
CCA	Ceniza de cáscara de arroz	Rice husk ash	RHA
CPCA	Ceniza de paja de caña de azúcar	Sugar cane straw ash	SCSA
CBCA	Ceniza de bagazo de caña de azúcar	Sugar cane bagasse ash	SCBA
CHB	Ceniza de hoja de bambú	Bamboo leaf ash	BLA
LB	Licor Bayer	Bayer Liquor	BL
LR	Lodo rojo	Red mud	RM
LLA	Líquido limpiador alcalino	Alkaline cleaning solution	ACS
CHO	Ceniza de hueso de oliva	Olive-stone biomass ash	OBA
CCAL	Ceniza de cáscara de almendra	Almond Shell biomass ash	ABA
CMAC	Ceniza de madera con alto calcio	High calcium wood ash	HCWA
CMM	Ceniza de mazorca de maíz	Corn cob ash	CCA

En las últimas décadas, la preocupación por la emisión de los gases de efecto invernadero que supone la fabricación del cemento Portland, el empeño por la reducción en el consumo de materias primas no renovables y los requerimientos en la mejora del desempeño tecnológico de los

hormigones, ha llevado a la química de los materiales a nuevos caminos más sostenibles, complementarios y más circulares (Phair, 2006). Se ha investigado en profundidad sobre cementos con mayor proporción de adiciones puzolánicas e hidráulicas, cementos belíticos, cementos de sulfoaluminato de calcio, cementos de magnesia y cementos de activación alcalina.

El presente trabajo se centra en los cementos de activación alcalina (CAA), específicamente en los activadores alcalinos (AA) utilizados, su impacto en términos de huella de carbono y en las alternativas que supone una aplicación de la Química Circular. El trabajo está desglosado en una sección inicial sobre conceptos básicos de la química de los cementos de activación alcalina, seguida de una evaluación comparativa de la huella de carbono asociada a los diferentes cementos de activación alcalina convencionales, con respecto a los cementos basados en clinker Portland, para finalizar con una descripción de los materiales alternativos, de origen residual, que pueden ser usados para la elaboración de los activadores alcalinos y la evaluación de la huella de carbono potencial.

## 2. NATURALEZA DE LOS CEMENTOS DE ACTIVACIÓN ALCALINA (CAA) Y ORIGEN DE LOS COMPONENTES

Básicamente, los cementos de activación alcalina (CAA) se forman por la combinación de dos componentes (two part): el mayoritario es el precursor, de base química  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (ejemplos: metacaolín MK, ceniza volante de central termoeléctrica de carbón CV), aunque en algunos casos también puede contener cantidades significativas de CaO (escorias de alto horno, ESC). El otro componente, minoritario, es una disolución acuosa altamente alcalina (hidróxidos, silicatos, carbonatos de sodio o de potasio). La mezcla de estos dos componentes produce la formación de sustancias de carácter cementante del tipo silicoaluminato alcalino (Na,K) hidratado (N(K)-A-S-H) o, en el caso de presencia de calcio, silicoaluminato cálcico hidratado (C-A-S-H); también se pueden producir geles de naturaleza híbrida entre los dos anteriores, C(N,K)-A-S-H.

La gran ventaja de estos CAA, desde el punto de vista de la química circular y desde el punto de vista de la sostenibilidad, reside en que, para muchos casos, se pueden usar residuos procedentes de otras actividades antropogénicas de tipo industrial y agrícola. Este es el caso de ESC y de CV, así como residuos de construcción como los de tipo cerámico, CER. En otros casos, la circularidad no es posible puesto que el precursor se fabrica *ex profeso*, como el MK (calcinación de caolín a  $800^\circ\text{C}$ ). En los CAA se evita la aplicación de temperaturas muy altas, como ocurre en la clinkerización del cemento Portland ( $1450^\circ\text{C}$ ).

La gran desventaja de los CAA es que el activador es una sustancia de síntesis química: hidróxidos tales como NaOH y KOH, carbonatos  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , silicatos  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (vidrio soluble, waterglass) y  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ . La obtención de estas sustancias supone el empleo de recursos naturales, la necesidad de procesos químicos y, sobre todo, un cuantioso consumo de energía, lo que conlleva un impacto significativo y un alejamiento de la circularidad.

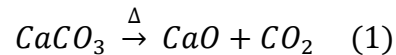
En los últimos años ha habido un desarrollo importante de los CAA en los que los dos componentes están combinados en uno solo (one part technology), de modo que su aplicación siga el mismo modelo que para los cementos tradicionales: adición de agua al cemento “one part”.

## 3. HUELLA DE CARBONO DE LOS CEMENTOS DE ACTIVACIÓN ALCALINA

Es bien conocido que la emisión de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) relacionada con la fabricación del clinker de cemento Portland, es decir, la huella de carbono, es muy elevada: el proceso supone una emisión de 850-1200 kg  $\text{CO}_2/\text{t-clinker}$ , todo ello dependiendo, fundamentalmente, de las tecnologías utilizadas y la efectividad en la recuperación del calor y el aislamiento de los elementos

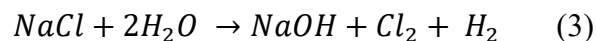
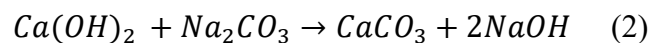
industriales. Se considera que la emisión de CO<sub>2</sub> tiene dos componentes: por una parte, la componente química, y, por otra, la componente energética.

La componente química es debida a la descarbonatación de la caliza de acuerdo con la siguiente ecuación química (eq 1):



Para un clínker que contiene un 64% de CaO, la cantidad de CO<sub>2</sub> de la componente química (CO<sub>2q</sub>) es de aproximadamente 500kgCO<sub>2</sub>/t-clínker. La cantidad de CO<sub>2</sub> de la componente de energía (CO<sub>2fd</sub>), asociada al consumo de combustible y de energía eléctrica, es aproximadamente igual a la de CO<sub>2q</sub> (Luukkonen et al., 2016). A nivel comparativo, podemos establecer un valor de 100 para la emisión de CO<sub>2</sub> asociada a un cemento con 95% de clínker (cemento de tipo CEM I en la nomenclatura europea), con una contribución de 50 para CO<sub>2q</sub> y 50 para CO<sub>2fd</sub> (Ver Figura 1, CEM I). En el caso de cementos con adiciones minerales, se reduce de forma proporcional cada una de las contribuciones: en la Figura 1 se muestran los casos de CEM II/A (con 20% de adición) y CEM II/B (con 35% de adición). En la actualidad, a nivel europeo se está trabajando con la normalización del cemento CEM II/C-M (EN 197-5, 2021), en el que existe una mezcla de adiciones (M) hasta un 50%, ejemplo que también se muestra en la Figura 1. En el caso de los cementos con adiciones, debemos considerar que puede existir un consumo de energía en la preparación de las mismas (tamizado, molienda, secado), bien en procesos independientes o bien en procesos conjuntos de mezcla con el clínker sin moler. Es por ello que, en esos casos, existe una componente adicional que hemos denominado acondicionamiento.

Los activadores alcalinos sintéticos tienen asociados determinados valores de emisión de CO<sub>2</sub>-equivalente (CO<sub>2-e</sub>, kgCO<sub>2</sub>/kg-reactivo); dichos valores dependen mucho del proceso industrial y de la tecnología usada en la síntesis (ver Tabla 1). Así, por ejemplo, el NaOH se puede obtener por medio de la caustificación (eq 2) o por electrolisis del cloruro sódico (eq 3):



Los CAA basados en metakaolín (MK) requieren de cantidades significativas de activador, sobre todo de silicato sódico SS (Weil et al., 2009). Asimismo, la fabricación de MK requiere de la calcinación a 800°C del caolín, por lo que la síntesis del precursor conlleva un importante consumo de energía. Un cálculo aproximado de las emisiones asociadas para un CAA basado en MK se muestra en la Figura 2: puede observarse que, comparando con CEM I, no existe una diferencia significativamente ventajosa. Lógicamente, será tanto más ventajosa cuanto menor sea el consumo de silicato sódico en la dosificación. Los CAA basados en ceniza volante (CV) también requieren de cantidades muy importantes de activador, y para conseguir un buen desarrollo de la geopolimerización se necesita un curado a elevada temperatura, por lo que existe un consumo energético adicional a tener en cuenta en su aplicación (curado). En la Figura 2 se muestra que la emisión de CO<sub>2</sub> asociada es también muy elevada.

En los dos casos anteriores, basados en MK y CV, el contenido en calcio de dichos precursores es bajo, lo que requiere de cantidades elevadas de activador. En el caso de precursores ricos en calcio, como en la escoria de alto horno ESC, se requiere de menores cantidades de activador. Además, se puede activar el precursor solamente con NaOH, sin la necesidad de usar silicato alcalino (SS o silicato de potasio). En la Figura 2 se muestra la gran ventaja existente para CAA-ESC con respecto a la huella de carbono relativa al compararla con los anteriores CAA comentados. La escoria requiere de la molienda previa (acondicionamiento precursor) para poder facilitar la reactividad en el medio alcalino.

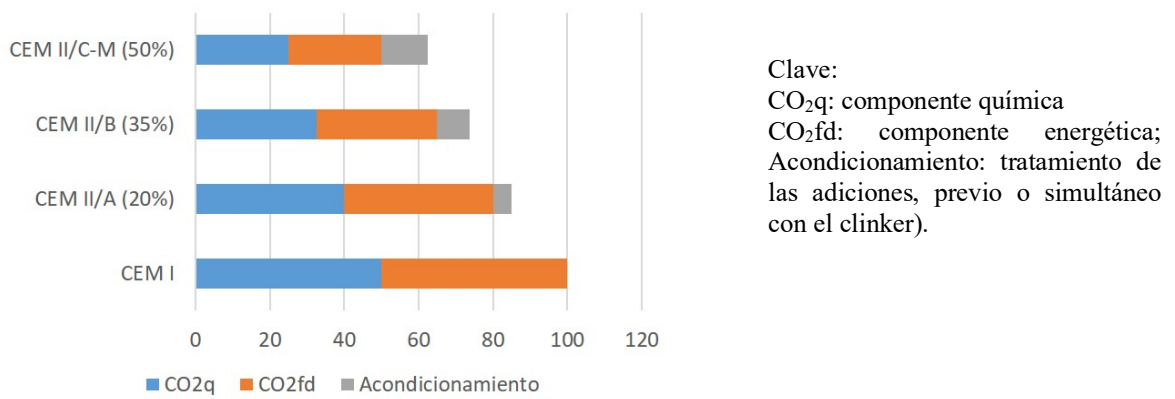


Figura 1: Comparativa de emisiones relativas de cementos basados en clinker de cemento Portland: CEM I, CEM II/A (con 20% de adición), CEM II/B (con 35% de adición) y CEM II/C-M (con 50% de adición). Escala relativa tomando 100 para el CEM I.

Tabla 1. Emisiones de CO<sub>2</sub> asociadas (CO<sub>2</sub>-e, kgCO<sub>2</sub>/kg-reactivo) de algunos reactivos alcalinos

Reactivo	CO <sub>2</sub> -e
NaOH	1.12
KOH	1.94
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.59
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2.38
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	1.64

Tomado de: [https://www.winnipeg.ca/finance/findata/matmgt/documents/2012/682-2012/682-2012\\_Appendix\\_H-](https://www.winnipeg.ca/finance/findata/matmgt/documents/2012/682-2012/682-2012_Appendix_H-)

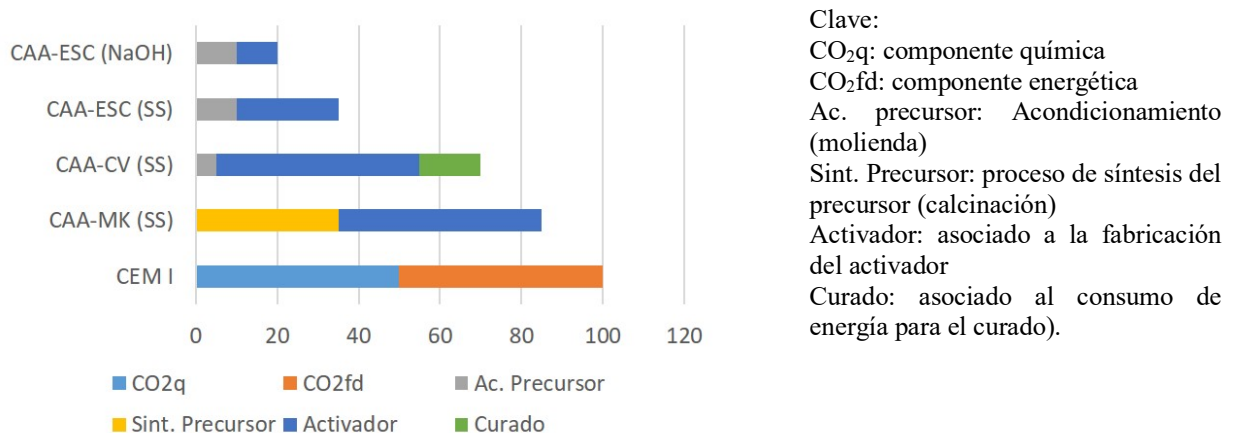


Figura 2: Comparativa de emisiones relativas de cementos CEM I con los CAA basados en metacaolín (MK), ceniza volante (CV) y escoria de alto horno (ESC). Activadores: hidróxido sódico (NaOH) y silicato sódico (SS). Escala relativa tomando 100 para el CEM I.

#### 4. ACTIVADORES ALCALINOS ALTERNATIVOS

Como se ha podido comprobar en la sección anterior, la contribución del activador a la huella de carbono del CAA es muy relevante, por lo que las mejoras a este respecto deben centrarse en minimizar este componente. Una opción se focalizaría en la mejora de los procesos químicos de síntesis de los reactivos químicos, de modo que se reduzca el CO<sub>2</sub>-e asociado. La otra opción, más

adecuada para la economía y química circulares, es la valorización de residuos de carácter agrícola e industrial.

En los últimos años, se ha venido produciendo una escalada en la publicación de artículos científicos en los que se valorizan residuos, con el objetivo de conseguir activadores eficientes que tengan una menor huella de carbono. En estas publicaciones podemos encontrar propuestas variadas, y que podríamos clasificar en los siguientes conjuntos:

- a) Activadores alternativos basados en sílice: son activadores relacionados con los silicatos alcalinos, donde se hace reaccionar un hidróxido alcalino con una materia prima rica en sílice, la cual se disuelve total o parcialmente.
- b) Activadores alternativos basados en álcalis: en este caso, el propio material usado es ya propiamente una sustancia alcalina, de base sódica o potásica.
- c) Sistemas de activadores combinados sílice-álcali.

#### **4.1. Activadores alternativos basados en sílice.**

En este conjunto podemos encontrar distintas estrategias; por una parte, el uso de recursos naturales de base silíceas que puedan ser disueltos en diferentes condiciones; por otra parte, disponemos de cenizas procedentes de la combustión de biomasa, cenizas con elevados porcentajes de  $\text{SiO}_2$ ; y, finalmente, podemos usar algunos residuos industriales ricos en sílice potencialmente reactiva.

##### ***4.1.1. Activadores de base silícea procedentes de recursos naturales.***

En este apartado, encontramos referencias de dos recursos: la tierra de diatomeas y el olivino. La tierra de diatomeas (TD) es un material rico en sílice (generalmente  $\text{SiO}_2 > 80\%$ ) formado por los esqueletos de diatomeas, algas unicelulares que se han depositado a lo largo de millones de años. Esta roca de origen sedimentario presenta sílice en estado amorfo, la cual puede ser disuelta en condiciones alcalinas. Font et al. (2018) presentaron un estudio en el que se hacía reaccionar TD con NaOH en un recipiente aislado térmicamente: la disolución de los pellets de NaOH en agua aumenta la temperatura del medio acuoso y eso favorece la disolución de la sílice amorfa. Los resultados obtenidos muestran un buen comportamiento del activador preparado. Así, estos autores usaron este activador para el precursor FCC (catalizador usado de craqueo catalítico), obteniendo, en morteros, resistencias mecánicas de 30 MPa a los 7 días de curado a temperatura ambiente, sin necesidad de un curado a alta temperatura.

El olivino,  $(\text{Fe,Mg})_2\text{SiO}_4$ , es una materia natural que puede ser usada para la obtención de nanosílice, a partir de un proceso de disolución con ácido sulfúrico concentrado y posterior filtración (Gao et al., 2017). Estos autores usaron una disolución preparada con nanosílice (NS) y NaOH, y demostraron que la reactividad fue similar a la del silicato sódico comercial (waterglass, SS). Aplicaron este activador a una mezcla de escoria de alto horno (ESC) y de ceniza volante (CV), en una proporción 70/30, y la resistencia mecánica de los hormigones obtenidos se encontró en el intervalo 57-68 MPa a 7 días y 72-82 MPa a los 28 días, dependiendo del módulo de sílice (relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ) utilizado en la activación.

##### ***4.1.2. Activadores de base silícea procedentes de residuos industriales.***

En este apartado describiremos ejemplos basados en tierra de diatomeas residuales, humo de sílice y residuos de vidrio.

La tierra de diatomeas se usa frecuentemente como componente de materiales filtrantes de líquidos, especialmente cerveza y vino. Al final del proceso de filtración se genera una tierra de diatomeas residual (TDR) que sigue presentando cantidades importantes de sílice amorfa potencialmente soluble. La TDR procedente del filtrado de cerveza (TDR-C) se usó para preparar activadores con NaOH (Mejía et al., 2016); este activador se usó con un precursor formado por una mezcla de CV y MK (70/30) y la pasta se curó a  $60^\circ\text{C}$  durante 24 horas y posteriormente, se curó a temperatura

ambiente hasta los 360 días. Los valores de resistencia a compresión en el intervalo 7-360 días estuvieron cercanos a los 35 MPa. La TDR procedente del filtrado del vino (TDR-V) fue estudiada por Font et al. (2018); estos autores evaluaron el comportamiento del activador basado en este residuo y observaron que se producía una mejora sustancial si la TDR-V se calcinaba a 650°C para eliminar la materia orgánica procedente de la filtración: la resistencia mecánica a compresión, a los 28 días, de morteros de FCC activado era de unos 20 MPa, para el sistema sin la calcinación previa de la TDR-V, mientras que alcanzaba los 40 MPa para el sistema con la calcinación.

El humo de sílice (HS) es bien conocido por ser una puzolana excelente en los sistemas con cemento Portland, dada la elevada finura y el carácter amorfo de esa adición mineral de base silícea. Este residuo, procedente de la industria del silicio y las aleaciones de ferrosilicio, puede ser usado como materia prima para la elaboración de activadores. Así, Rouseková et al. (1997) estudiaron la activación de ESC con una mezcla de HS y NaOH, obteniendo buenos resultados. Posteriormente, Bernal et al. (2012) estudiaron el activador HS/NaOH en sistemas MK+ESC; demostraron que la sílice proveniente del HS era incorporada a tiempos muy cortos en la reacción de geopolimerización, y se formaban mezclas de geles cementantes C-A-S-H, N-A-S-H, o incluso gel N-(C)-A-S-H.

En cuanto a los residuos de vidrio (RV), podemos encontrar diversas composiciones químicas de los mismos, aunque lo más destacable es el estado amorfo y un elevado porcentaje de sílice. Desde 2014 se ha venido estudiando el potencial de RV para fabricar activadores. Los porcentajes de SiO<sub>2</sub> en RV están mayoritariamente en el intervalo 65-80%, y contenidos significativos de CaO y Na<sub>2</sub>O (Liu et al., 2019). Se han realizado diversas aproximaciones para la preparación del activador alcalino, como se muestra en la Figura 3: método de fusión, métodos hidrotérmicos y método termoquímico. Se ha demostrado que la naturaleza y velocidad de formación de los hidratos cementantes depende, fundamentalmente, del tipo de precursor.

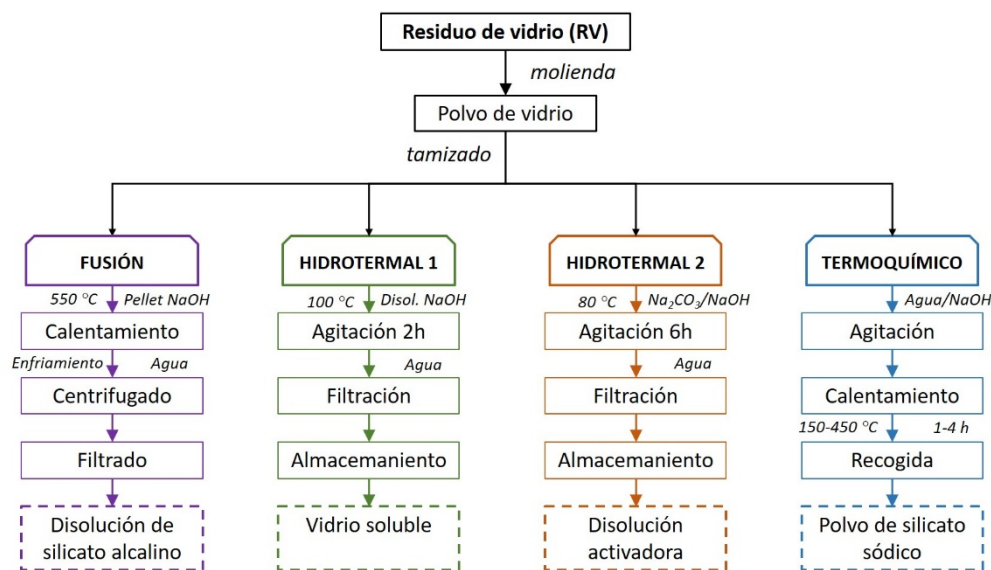


Figura 3: Métodos para la obtención de activadores alternativos a partir de residuo de vidrio (RV). (Adaptado de Lie et al, 2019).

#### 4.1.3. Activadores de base silícea procedentes de cenizas de biomasa.

En este apartado se encuentra el mayor número de ejemplos de activadores alternativos. La combustión de biomasa, en algunos casos, genera la formación de una cantidad relativamente importante (1-4% en masa) de cenizas. Los ejemplos más significativos son los de la cáscara de arroz, los residuos procedentes del cultivo y procesado de la caña de azúcar, y la hoja de bambú (Roselló et al., 2015).



El caso de la ceniza obtenida de la cáscara de arroz (CCA) es el más estudiado. Se ha publicado un número importante de ejemplos con el uso de CCA para la fabricación de silicato sódico. La primera referencia bibliográfica se remonta a 2010 (Bejarano et al., 2010); los autores proponen un proceso hidrotérmico en el que analizan diferentes variables: la relación NaOH/CCA, el tiempo de tratamiento, la temperatura de reacción y la proporción agua/CCA. La conclusión sobre los parámetros óptimos eran NaOH/CCA=2, agua/CCA=10, 100°C de tratamiento por 120 minutos. Con estas proporciones, este grupo de investigación usó este tipo de activador en la activación alcalina de diversos precursores habituales (Mejía et al., 2016). Bouzón et al (2014) aplicaron un activador obtenido por reflujo de una mezcla de disolución de NaOH con CCA parcialmente amorfa, usando FCC como precursor en la preparación del mortero. Se obtuvieron sistemas con excelentes prestaciones mecánicas, si bien se observó que el activador era más reactivo si se usaba CCA molida en el proceso hidrotérmico (alrededor de 60 minutos, frente a los 120 minutos para la muestra no molida). Otros autores han profundizado en métodos y aplicaciones (entre otros: Tong et al., 2018; Rajan and Kathirvel, 2021). Villca et al. (2021) han usado un activador alternativo basado en CCA, fabricado sin consumo de energía; simplemente se ha usado el calor de disolución de los pellets de NaOH para disolver la sílice amorfa de CCA. Este activador fue aplicado, por primera vez, en sistemas binarios de cal/puzolana y geopolímero.

El cultivo de la caña de azúcar produce un residuo, la paja de la caña, que habitualmente es abandonada en el campo. El uso de esta biomasa podría repercutir en un beneficio, en cuanto a la valorización energética. El residuo generado, la ceniza de paja de caña de azúcar (CPCA) contiene cantidades elevadas de sílice (Moraes et al., 2018). En esta investigación, se demostró que el procedimiento que aprovecha el calor de disolución del NaOH para disolver la sílice es perfectamente viable para CPCA, y que el tratamiento no debe superar las 24 horas, porque se produce una gelificación del activador. La ceniza de bagazo de caña de azúcar (CBCA) también se usó (Tchakouté et al., 2017) en la geopolimerización de MK; el conglomerante preparado alcanzó los 33 MPa a los 28 días de curado.

Finalmente, la ceniza de hoja de bambú (CHB), que posee un porcentaje de SiO<sub>2</sub> cercano al 80% (Roselló et al., 2015), se constituye como otra opción interesante. La CHB se usó a través de un proceso termoquímico (Figura 3) con una temperatura de 300-330°C (Vinai et al., 2021). El activador se usó para el sistema CV/ESC (60/40) y se ha comprobado que, si bien, comparado con el activador SS+NaOH, la reactividad es menor en los primeros 7 días de curado, a los 28 días se alcanzan las mismas resistencias (alrededor de 43 MPa).

## **4.2. Activadores alternativos basados en álcalis.**

La actividad humana también produce residuos de carácter alcalino, tanto de origen industrial como de origen agrícola.

### ***4.2.1. Activadores de base alcalina procedentes de actividad industrial.***

Entre ellos podemos encontrar algunos residuos relacionados con la actividad metalúrgica, tales como el licor Bayer, los líquidos limpiadores de metales y los lodos rojos.

El licor Bayer (LB) es una disolución cáustica preparada con NaOH y que se usa para la extracción del aluminio de la bauxita. La solución resultante, después del filtrado, es reutilizable, pero finalmente hay que descartarla cuando disminuye la eficiencia de la misma. Ese residuo, rico en aluminato sódico, se ha usado para la activación de la CV en diferentes condiciones (Jamieson et al. 2016).

El lodo rojo (LR) es el residuo sólido que se genera en la extracción del aluminio de la bauxita, y es muy rico en óxidos de hierro y sílice. Este lodo tiene un pH entre 9.7 y 12.8, y se ha usado para activar CV (Choo et al., 2016), aunque la resistencia alcanzada no superaba los 2 MPa.

El último ejemplo de esta categoría lo constituyen los líquidos limpiadores alcalinos (LLA), que se suelen producir como residuos en la limpieza de superficies de aluminio, de modo que son ricos en hidróxido y aluminato sódicos. Fernández-Jiménez et al. (2017) usaron LLA, con una concentración en NaOH aproximadamente de 5M, para activar CV molida y polvo de RV. En ambos casos se pudo obtener resistencias mecánicas significativas, que rondaban los 10-16 MPa para CV y 2-10 MPa para RV (curados durante 20 horas y 85°C).

#### **4.2.2. Activadores de base alcalina procedentes de residuos agrícolas.**

Algunos residuos agrícolas son biomásas valorizables para la obtención de energía y sus cenizas resultantes tienen carácter alcalino. Ese carácter alcalino viene determinado por la presencia de calcio y, especialmente, de potasio. Este es el caso de la ceniza de hueso de oliva (CHO), de la ceniza de cáscara de almendra (CCAL) y de la ceniza de mazorca de maíz (CMM), así como de cenizas procedentes de madera con alto contenido en calcio (CMAC). La gran ventaja del uso de estas cenizas es que permiten la preparación de cementos “one part”, ya que son materiales sólidos. El primer estudio sobre el uso de CHO en CAA fue presentado por Font et al. (2017); se activó ESC con CHO y se comparó con la activación por medio del reactivo químico KOH. El resultado mostró que la resistencia mecánica a compresión para el sistema ESC/CHO fue superior (29.9 MPa frente a 16.9 MPa). Estudios posteriores (De Moraes Pinheiro et al., 2018) mostraron la formación de geles cementantes del tipo C(K)-S-H, C(K)-S-A-H, además de pequeñas cantidades de hidrotalcita. Posteriormente, Alonso et al. (2019) estudiaron cenizas procedentes de biomasa de olivo, tanto cenizas volantes como cenizas de parrilla: observaron que la alcalinidad de estas cenizas no era suficiente para activar CV pero sí para activar ESC. Payá et al. (2019) emplearon el sistema ESC/CHO para la fabricación de bloques de tierra compactada de base dolomítica. Se obtuvo una resistencia a compresión de bloques compactados de unos 12 MPa a los 9 días con un curado bajo film de plástico (para evitar la evaporación de agua y mantener las condiciones óptimas de hidratación). Los bloques resultantes mostraron excelente resistencia bajo el agua.

Soriano et al. (2020) fueron los primeros en estudiar la potencialidad de ceniza de cáscara de almendra (CCAL). Encontraron que el porcentaje en  $K_2O$  para CCAL era mayor que para CHO (46.98% vs. 32.16%), y detectaron la presencia de varios minerales de carbonato de calcio y potasio ( $K_2Ca(CO_3)_2$ ), tales como fairchildita y bütschilita, además de calcita ( $CaCO_3$ ), portlandita ( $Ca(OH)_2$ ) y arcanita ( $K_2SO_4$ ). Esta ceniza ofreció un buen rendimiento cuando se combinaba con ESC.

Varios autores han investigado el uso de cenizas de madera con elevado contenido en calcio (CMAC); entre ellos destaca el realizado por Ban et al. (2014), en el que caracteriza la ceniza y la usa como activador sólido para la CV. La ceniza contenía una elevada proporción de CaO (61%) frente a una menor cantidad de  $K_2O$  (12%); las sales cálcicas encontradas fueron calcita, portlandita e hidroxipatito.

También se ha usado la ceniza de mazorca (raquis o coronta) de maíz (CMM) para la activación de MK (Peys et al., 2016): se alcanzó 30 MPa de resistencia a compresión para muestras con una relación CMM/MK de 1.2.

#### **4.3. Sistemas combinados sílice-álcali.**

Los CAA basados en el uso de cenizas alcalinas permite reducir el impacto, debido a que en algunos casos tanto el precursor como el activador proceden de residuos. Sin embargo, se observa que, frecuentemente, las prestaciones mecánicas no son muy elevadas por el déficit de sílice del activador. En este sentido, el desarrollo de activadores que contengan sílice y álcali permitiría minimizar este efecto. Font et al. (2020) diseñaron CAA con el sistema ternario ESC-CHO-CCA, en el que el activador se preparaba por reacción hidrotermal entre CCA y CHO, a 65°C durante 24

horas. Para una dosificación ESC-CHO-CCA de 9/4.5/1, se obtuvieron 35.0, 46.2 y 67.4 MPa, para morteros curados durante 7, 28 y 90 días, respectivamente, a 20°C.

## 5. HUELLA DE CARBONO DE CEMENTOS DE ACTIVACIÓN ALCALINA CON ACTIVADORES ALTERNATIVOS

La activación de la escoria con activadores sintéticos supone unas emisiones de CO<sub>2</sub> relativamente bajas (Figura 2). Sin embargo, se puede mejorar este aspecto cuando se trabaja con activadores alternativos. Como ejemplo, tomamos el sistema con ceniza de hueso de oliva (CHO). Además de la valorización de residuos (en el caso de la biomasa, también valorización energética) se obtiene una ligera disminución del CO<sub>2</sub> asociado. En el caso del sistema ESC-CHO (Figura 4), lógicamente el acondicionamiento del precursor es el mismo, y solamente hay que tener en cuenta el acondicionamiento del activador (en este caso la molienda). Las emisiones de CO<sub>2</sub> asociadas para el sistema ESC-CHO-RHA supone valores mayores, puesto que se debe acondicionar el activador por medio del tratamiento hidrotermal de la mezcla CHO-RHA. Pero este nuevo activador permite obtener mayores resistencias mecánicas, por lo que la emisión extra de CO<sub>2</sub> puede verse compensada por las prestaciones del material obtenido.

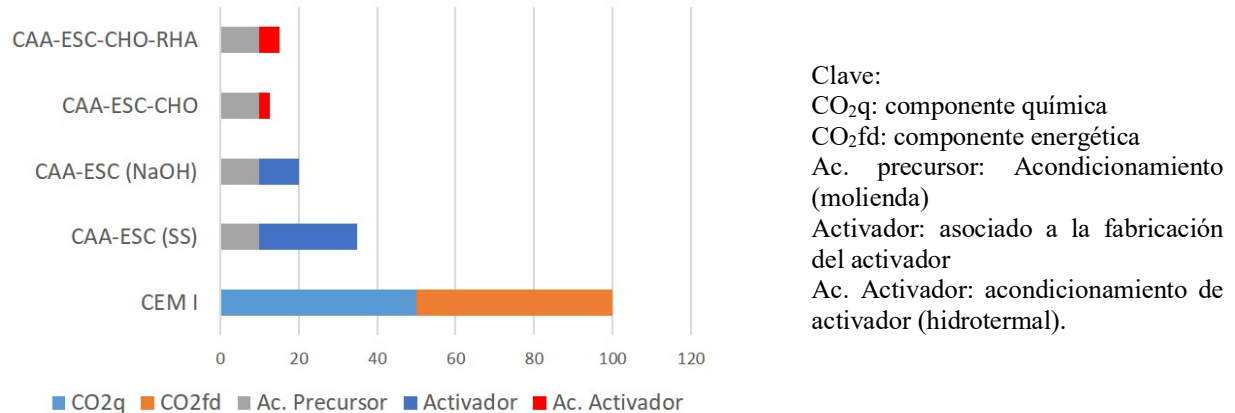


Figura 4: Comparativa de emisiones relativas de cementos CEM I con los CAA producidos con activares alternativos sobre precursor de escoria de alto horno (ESC). Activadores comerciales: hidróxido sódico (NaOH) y silicato sódico (SS); Activadores alternativos, ceniza de hueso de oliva (CHO) y ceniza de cáscara de arroz (CCA). Escala relativa tomando 100 para el CEM I.

## 6. COMENTARIOS FINALES Y CONCLUSIONES

Es evidente que el desarrollo de los CAA supone disponer tanto de precursores adecuados como de activadores. Probablemente, no existe a día de hoy suficiente capacidad para disponer de precursores en cantidad y localización suficientes para la sustitución del cemento Portland de forma completa. Por ello, es difícil plantear que los CAA sean una solución excluyente, sino que su producción hay que enfocarla desde el punto de vista de la complementariedad con los cementos Portland y otros tipos de cementos (belíticos, de sulfoaluminato de calcio, de magnesio). El hecho importante es que hay algunos entornos en donde se generan precursores potencialmente comercializables (cerámicos, residuos de construcción, diferentes tipos de escorias metalúrgicas), y deben aprovecharse todas las posibilidades. Lo mismo ocurre con los activadores alternativos: el uso de reactivos químicos de síntesis se puede sustituir en entornos en donde existan actividades agrícolas o industriales que puedan generar componentes adecuados para la preparación del activador. Esta circunstancia puede ser de especial interés en sociedades en vías de desarrollo en

las que existe dificultad (básicamente económica) para adquirir cemento Portland, pero que disponen de recursos propios para la fabricación de CAA (residuos de construcción, biomásas, ...). Como conclusiones a esta presentación del estado del arte sobre los activadores alternativos, destacan las siguientes:

- Los CAA no siempre suponen una reducción drástica de las emisiones de CO<sub>2</sub> asociadas: hay que considerar que en algunos casos las cantidades necesarias de reactivos químicos suponen una huella de carbono comparable con los cementos Portland.
- Los precursores como la ESC requieren de cantidades menores de activador, lo que tiene como consecuencia que las emisiones de CO<sub>2</sub> sean menores que para el caso de otros precursores como pueden ser la CV o el MK.
- Los activadores alternativos pueden ser de origen agrícola o industrial, pero en cualquier caso requieren de una caracterización completa, que integre tanto los estudios de acondicionamiento previo necesario como los potenciales problemas de su uso (presencia de componentes químicos dañinos para algunas aplicaciones, como por ejemplo, la presencia de cloruros).
- Los residuos de base silíceo no pueden ser usados de forma independiente, debido a su elevada acidez (sílice, fundamentalmente). Los residuos de base alcalina sí pueden ser usados de forma independiente. La combinación de ambos tipos de residuos puede mejorar el comportamiento mecánico de los CAA y puede potenciar sus usos.
- El uso de cenizas procedentes de biomasa es una alternativa interesante para la síntesis de activadores sostenibles. En el diagrama ternario de la Figura 5 se muestra un esquema modificado del diagrama de Vassilev (Vassilev et al., 2010) sobre la clasificación de las cenizas de biomasa, en la que se han modificado las zonas de reactividad y se han representado diferentes cenizas comentadas en este artículo.
- El uso de residuos sólidos como activadores alternativos permite la elaboración de cementos "one part". Adicionalmente, se puede realizar una molienda conjunta de precursor y activador lo que mejora la mezcla íntima de ambos componentes.

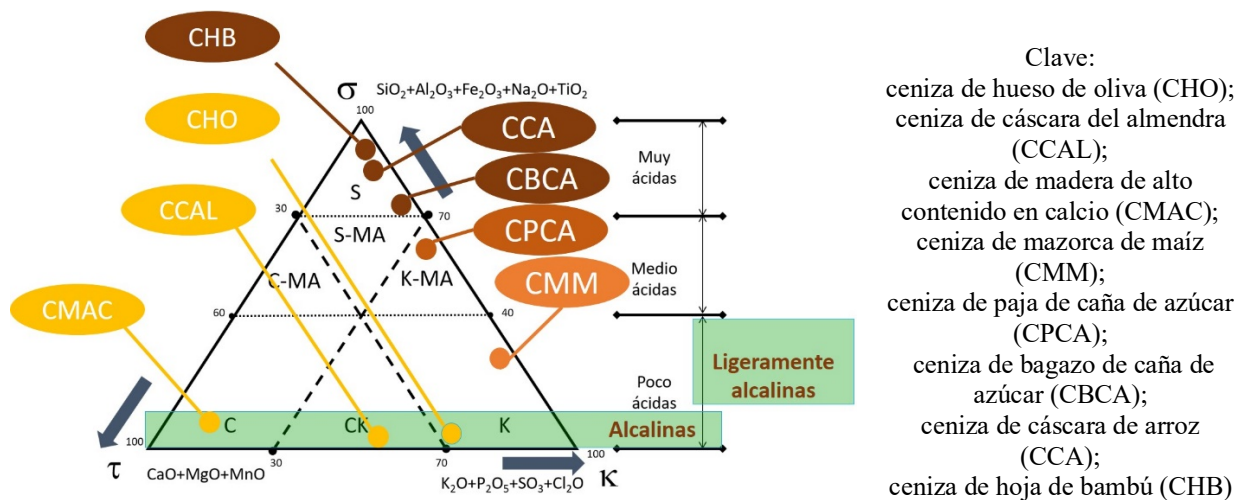


Figura 5. Diagrama de Vassilev modificado (adaptado de Vassilev et al., 2010). (

## 7. AGRADECIMIENTOS

Por la financiación, al Gobierno de España, Ministerio de Economía y Competitividad (Proyecto BIA2017-87573-C2-1-P) y a los fondos FEDER.

## REFERENCIAS

- Alonso, M.M., Gascó, C., Morales, M.M., Suárez-Navarro, J.A., Zamorano, M., Puertas, F., 2019. Olive biomass ash as an alternative activator in geopolymer formation: A study of strength, durability, radiology and leaching behaviour. *Cem. Concr. Compos.* 104, 103384. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103384>
- Ban, C.C., Nordin, N.S.A., Ken, P.W., Ramli, M., Hoe, K.W., 2014. The high volume reuse of hybrid biomass ash as a primary binder in cementless mortar block. *Am. J. Appl. Sci.* 11, 1369–1378. <https://doi.org/10.3844/ajassp.2014.1369.1378>
- Bejarano, J., Garazón, C., Mejía de Gutiérrez, R., Delvasto, S., Gordillo, M., 2010. In: II Simposio Aprovechamiento de residuos agro-industriales como fuente sostenible de materiales de construcción, Valencia, Spain, November 8-9, 2010
- Bernal, S.A., Rodríguez, E.D., Mejia De Gutiérrez, R., Provis, J.L., Delvasto, S., 2012. Activation of metakaolin/slag blends using alkaline solutions based on chemically modified silica fume and rice husk ash. *Waste Biomass Valor.* 3, 99–108. <https://doi.org/10.1007/s12649-011-9093-3>
- Bouzón, N., Payá, J., Borrachero, M.V., Soriano, L., Tashima, M.M., Monzó, J., 2014. Refluxed rice husk ash/NaOH suspension for preparing alkali activated binders. *Mater. Lett.* 115, 72-74. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.10.001>
- Choo, H., Lim, S., Lee, W., Lee, C., 2016. Compressive strength of one-part alkali activated fly ash using red mud as alkali supplier. *Constr. Build. Mater.* 125, 21–28. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.015>
- De Moraes Pinheiro, S.M., Font, A., Soriano, L., Tashima, M.M., Monzó, J., Borrachero, M.V., Payá, J., 2018. Olive-stone biomass ash (OBA): An alternative alkaline source for the blast furnace slag activation. *Constr. Build. Mater.* 178, 327–338. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.157>
- Fernández-Jiménez, A., Cristelo, N., Miranda, T., Palomo, A., 2017. Sustainable alkali activated materials: Precursor and activator derived from industrial wastes. *J. Clean. Prod.* 162, 1200–1209. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.151>
- Font, A., Soriano, L., Moraes, J.C.B., Tashima, M.M., Monzó, J., Borrachero, M.V., Payá, J., 2017. A 100% waste-based alkali-activated material by using olive-stone biomass ash (OBA) and blast furnace slag (BFS). *Mater. Lett.* 203, 46-49. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.05.129>
- Font, A., Soriano, L., Reig, L., Tashima, M.M., Borrachero, M.V., Monzó, J., Payá, J., 2018. Use of residual diatomaceous earth as a silica source in geopolymer production. *Mater. Lett.* 223, 10–13. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.04.010>
- Font, A., Soriano, L., de Moraes Pinheiro, S.M., Tashima, M.M., Monzó, J., Borrachero, M.V., Payá, J., 2020. Design and properties of 100% waste-based ternary alkali-activated mortars: Blast furnace slag, olive-stone biomass ash and rice husk ash. *J. Clean. Prod.* 243, 118568. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118568>

EN 197-5, 2021. Cement - Part 5: Portland-composite cement CEM II/C-M and Composite cement CEM VI.

Gao, X., Yu, Q.L., Lazaro, A., Brouwers, H.J.H., 2017. Investigation on a green olivine nano-silica source based activator in alkali activated slag-fly ash blends: Reaction kinetics, gel structure and carbon footprint. *Cem. Concr. Res.* 100, 129–139. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.06.007>

Hall, C., 1976. On the history of portland cement after 150 years. *Journal of Chemical Education*, 53(4), 222.

Jamieson, E., van Riessen, A., McLellan, B., Penna, B., Kealley, C., Nikraz, H., 2017. Introducing Bayer liquor-derived geopolymers. In: *Handbook of low carbon concrete*. Nazari, A. and Sanjayan, J.G. (eds), Kidlington, Oxford, United States: Elsevier.159-193. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804524-4.00008-7>

Keijer, T., Bakker, V. & Sloopweg, J.C., 2019. Circular chemistry to enable a circular economy. *Nature Chem* 11, 190–195. <https://doi.org/10.1038/s41557-019-0226-9>

Liu, Y., Shi, C., Zhang, Z., Li, N., 2019. An overview on the reuse of waste glasses in alkali-activated materials. *Resour. Conserv. Recycl.* 144, 297–309. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.02.007>

Luukkonen, T., Abdollahnejad, Z., Yliniemi, J., Kinnunen, P., Illikainen, M., 2018. One-part alkali-activated materials: A review. *Cem. Concr. Res.* <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.10.001>

Mejía, J.M., Mejía De Gutiérrez, R., Montes, C., 2016. Rice husk ash and spent diatomaceous earth as a source of silica to fabricate a geopolymeric binary binder. *J. Clean. Prod.* 118, 133–139. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.01.057>

Mohan, S.V., Katakojwala, R., 2021. The circular chemistry conceptual framework: A way forward to sustainability in industry 4.0, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 28, 100434. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.100434>.

Moraes, J.C.B., Font, A., Soriano, L., Akasaki, J.L., Tashima, M.M., Monzó, J., Borrachero, M. V., Payá, J., 2018. New use of sugar cane straw ash in alkali-activated materials: A silica source for the preparation of the alkaline activator. *Constr. Build. Mater.* 171, 611–621. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.230>

Pavía, S., Caro, S., 2008. An investigation of Roman mortar technology through the petrographic analysis of archaeological material. *Cons. Build. Mat.* 22, 1807-1811. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.05.003>.

Payá, J., Monzó, J., Roselló, J., Borrachero, M.V., Font, A., Soriano, L., 2020. Sustainable soil-compacted blocks containing blast furnace slag (BFS) activated with olive stone biomass ash (OBA). *Sustain.* 12, 1–15. <https://doi.org/10.3390/su12239824>

- Peys, A., Rahier, H., Pontikes, Y., 2016. Potassium-rich biomass ashes as activators in metakaolin-based inorganic polymers. *Appl. Clay Sci.* 119, 401–409. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.11.003>
- Phair, J. W., 2006. Green chemistry for sustainable cement production and use. *Green chemistry*, 8(9), 763-780.
- Rajan, H.S., Kathirvel, P., 2021. Sustainable development of geopolymer binder using sodium silicate synthesized from agricultural waste. *J. Clean. Prod.* 286, 124959. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124959>
- Roselló, J., Soriano, L., Santamarina, M.P., Akasaki, J.L., José Luiz P. Melges, J.L.P., Payá, J., 2015. Microscopy characterization of silica-rich agrowastes to be used in cement binders: bamboo and sugarcane leaves. *Microsc. Microanal.* 21, 1314–1326. doi:10.1017/S1431927615015019
- Rouseková, I., Bajza, A., Živica, V., 1997. Silica fume-basic blast furnace slag systems activated by an alkali silica fume activator. *Cem. Concr. Res.* 27, 1825-1828. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(97\)00191-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00191-9)
- Soriano, L., Font, A., Tashima, M.M., Monzó, J., Borrachero, M.V., Payá, J., 2020. One-part blast furnace slag mortars activated with almond-shell biomass ash: A new 100% waste-based material. *Mater. Lett.* 272, 127882. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127882>
- Tchakouté, Hervé Kouamo, Rüscher, C.H., Hinsch, M., Djobo, J.N.Y., Kamseu, E., Leonelli, C., 2017. Utilization of sodium waterglass from sugar cane bagasse ash as a new alternative hardener for producing metakaolin-based geopolymer cement. *Chemie der Erde* 77, 257–266. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2017.04.003>
- Tong, K.T., Vinai, R., Soutsos, M.N., 2018. Use of Vietnamese rice husk ash for the production of sodium silicate as the activator for alkali-activated binders. *J. Clean. Prod.* 201, 272–286. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.025>
- Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G., 2010. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel* 89, 913–933. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>
- Villca, A.R., Soriano, L., Font, A., Tashima, M.M., Monzó, J., Borrachero, M.V., Payá, J., 2021. Lime/pozzolan/geopolymer systems: Performance in pastes and mortars. *Cons. Build. Mat.* 276 122208. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.122208>
- Vinai, R., Ntimugura, F., Cutbill, W., Evans, R., 2021. Production of sodium silicate from bamboo leaf ash for alkali activation of binders. *Open Research Exeter*. <https://ore.exeter.ac.uk/repository/bitstream/handle/10871/125925/Vinai%20et%20al.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Weil, M., Dombrowski, K., Buchwald, A., 2009. Life-Cycle analysis of geopolymers. In: Provis and van Deventer (ed), *Geopolymers Structures, Processing, Properties and Industrial Applications*. <https://doi.org/10.1533/9781845696382.2.194>