Adición de una escoria geotérmica ultrafina sobre morteros de escoria de alto horno activadas por álcalis

J. I. ESCALANTE, G. MENDOZA, H. MANCHA, A. F. FUENTES, J. L. BUSTOS, L. Y. GÓMEZ-ZAMORANO

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Saltillo, Saltillo Coahuila, México

Se realizaron investigaciones en morteros con ligante de escoria de alto horno activada por álcalis. La escoria se reemplazó de 0 a 30% con una escoria geotérmica (EG) ultrafina predominantemente silícea. Los agentes activantes empleados fueron vidrio soluble y NaOH, agregando 4% de cal comercial como activante para promover la actividad puzolánica de ambas escorias. Las mediciones de agua no evaporable indicaron que la presencia de la EG incrementó la reactividad de los sistemas cementicios. Asimismo, para la activación con NaOH, la adición de 5-10% de EG favoreció la reducción de la porosidad (por microscopía electrónica de barrido) y la resistencia a la compresión. Al respecto de la activación con vidrio soluble, se observaron las microestructuras mas compactas, sin embargo durante el mezclado y moldeado de morteros con EG se notó la formación de burbujas de aire atrapadas lo que redujo finalmente las propiedades mecánicas al respecto a los morteros sin EG. Después de 90 días no se observó la presencia de cal en la microestructura, lo que indicó que fue consumida por ambas escorias.

Palabras clave: Escoria alto horno, activación alcalina, microestructuras, productos de hidratación, reactividad

Admixture of a geothermal waste to alkali activated blast furnace slag mortars

Investigations were carried out in mortars with alkali activated blast furnace slag (BFS) as the binder. The slag was replaced by up to 30% by weight of an ultrafine geothermal slag (GS) which was predominantly siliceous. The activating agents were waterglass and NaOH, commercial lime was added in 4% to promote pozzolanic activity of both slags. Measurements of non evaporable water indicated that the presence of the GS increased the reactivity of the cementitious systems. Also, for the NaOH activation, the replacement with 5-10% of the BFS by GS favored a porosity reduction (as observed by scanning electron microscopy) and the compressive strength improvement. For the waterglass activation, the addition of GS resulted in more compact microstructures; however, in spite of such improvement, during the mixing and castings of such mortars, air bubbles were trapped in the microstructure due to a fast setting, degrading the compressive strength with respect to the neat BFS mortars. After 90 days, the lime was not observed in the microstructure, suggesting that it was consumed by both slags.

Keywords: Blast furnace slag, alkali activation, microstructures, hydration products, reactivity

1. INTRODUCCIÓN

La utilización de materiales alternativos al cemento Portland como sustitución parcial o total de éste, es de interés por varias razones. El cemento Portland es un bien que de muchas formas mejora nuestra calidad de vida, sin embargo, su fabricación demanda energía intensivamente e incurre en fuertes emisiones ambientales de CO₂. Dado el constante crecimiento demográfico mundial, es necesario encontrar alternativas que permitan ampliar la capacidad de producción de materiales de construcción por medio del uso de materiales alternativos, como las escorias de diversos procesos industriales. (1) La sustitución parcial del cemento por escoria de alto horno (EAH), generalmente se ha indicado que mejora las características del cemento. (2) La sustitución total del cemento Portland por EAH activada químicamente es de gran interés en base a las mejoras de las propiedades mecánicas, mejor durabilidad, etc. (3-6). La literatura presenta abundante información acerca del efecto de algunas variables sobre las propiedades de las escorias activadas, tales como; el tipo y concentración de los agentes activantes en las propiedades mecánicas y productos formados (7-11) y en las

microestructuras resultantes (10,12,13). Un aspecto de interés es la incorporación de otros desechos o subproductos industriales alternativos —a las EAH—, que puedan mejorar sus propiedades en general. Algunos autores han estudiado el uso de desechos ultrafinos en EAH activadas por álcalis. (14,15) Dichos materiales han sido ampliamente usados en cementos Portland para aprovechar sus ventajas por el potencial puzolánico y el efecto de microllenado, que favorecen las propiedades mecánicas y la durabilidad. (16,17) Algunas publicaciones han indicado que la presencia de materiales secundarios acelera las reacciones de hidratación del cemento Portland (18-20), acelerando el desarrollo de propiedades mecánicas. Un material con gran potencial para combinarse con EAH activada, es la escoria geotérmica (EG) generada durante la extracción de calor de vapores del subsuelo; este material es similar a la microsilíce en su alta área superficial (21) y tamaño de partícula nanométrico. El origen y tratamiento de dicho material geotérmico, así como su potencial puzolánico en cementos portland se han discutido en otras publicaciones (22,23).

Este documento presenta los resultados de la adición de dicha EG como sustitución parcial de EAH activada, empleada como ligante en morteros; los agentes activantes fueron vidrio soluble e hidróxido de sodio. En función del tipo de activante y nivel de sustitución, se presentan resultados de resistencia mecánica, reactividad de los sistemas, productos de las reacciones de activación y desarrollo de microestructuras en muestras pulidas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Se utilizó una EAH generada en la planta AHMSA en Monclova, México. El patrón de difracción indicó una escoria predominantemente amorfa con bajos contenidos de fase cristalina que contenía gehlenita principalmente. La EG provino de la planta Cerro Prieto de la Comisión Federal de Electricidad. Después aplicar lavados como los descritos por Díaz (22) se logró obtener una escoria con contenido de sílice de alrededor de 95% y predominantemente amorfa. Ambos patrones de difracción se muestran en la figura 1. Para la elaboración de morteros de referencia, se empleó un cemento portland ordinario fabricado por Cementos Apasco (Planta Ramos Arizpe, México). La composición química de estos materiales, en términos de óxidos, se presenta en la tabla I. La Figura 2 presenta una imagen de microscopía electrónica de barrido de la escoria geotérmica, puede notarse el tamaño submicrónico de lo que parece ser un aglomerado. El área específica de la EG ha sido reportada previamente en alrededor de 24,000 m²/Kg (21)

Los agentes activantes empleados fueron hidróxido de sodio (pH 13.5) y vidrio soluble (silicato de sodio %Na₂O/%SiO₂ 14.7/29.4, pH 12.7), ambos agregados en un 6% de Na₂O equivalente con respecto al peso de la escoria y en soluciones con el agua necesaria para las relaciones agua/ligante indicadas en la tabla II, que resume las características de las muestras preparadas. La arena utilizada para la preparación de los morteros fue del tipo estándar Ottawa que cumple con la norma ASTM C778 (24), la relación arena:ligante (el ligante incluyó EAH+EG o cemento portland) fue de 1:2.78.

Figura 1 Patrones de difracción de Rayos X de la escoria de alto horno y la escoria geotérmica. G=Gehlenita, A= Akermanita, M Mervinita

Figura 2. Micrografía por microscopía electrónica de barrido de partículas de la escoria geotérmica.

TABLA I. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS INGREDIENTES DE LOS MORTEROS

Óxido	Cemento Portland	Escoria de alto horno	Escoria Geotérmica
SiO ₂	19.8	31.6	95.2
Al ₂ O ₃	5.8	9.7	
CaO	65.1	34.6	1.0
MgO	2.1	10.1	1.0
Fe ₂ O ₃	2.3	4.8	0.2
MnO	0.1	0.8	
TiO ₂	0.2		
K ₂ O	0.7	0.9	1.0
Na ₂ O	0.6	0.9	0.9
SO ₃	2.6	5.2	
TOTAL	99.3	98.6	99.3

TABLA II. FORMULACIÓN DE EAH, EG, ACTIVANTE, PLASTIFICANTE Y AGUA DE LOS MORTEROS PREPARADOS

Tipo de activante	Silicato de Sodio.				Hidróxido de Sodio.				
Relación a/l	0.45				0.35				
Relación ligante:arega	1:2.78				1:2.78				
EAH(%)	100	90	80	70	100	95	90	85	80
EG (%)	0	10	20	30	0	5	10	15	20
Plastificante(%)	0	1	2	2	0	1	2	2.5	2.5
Activante(%)	6% de Na ₂ O				6% de Na ₂ O				
Ca(OH) ₂ (%)	4%				4%				

a/l = relación agua:ligante

Los polvos de las escorias se homogeneizaron en seco antes de mezclarlos con las soluciones durante 3 minutos en un agitador de paletas de laboratorio en lotes de 10kg. Las mezclas se vaciaron en moldes cúbicos de 5cm elaborados con polímero altamente resistente al ataque de álcalis. Los moldes llenos se vibraron para eliminar en lo posible las burbujas de aire atrapadas; posteriormente se cubrieron con plástico, para evitar la pérdida de agua, durante las primeras 24 horas en una cámara isotérmica a 20°C para su fraguado. Finalmente, las muestras se desmoldaron y se sumergieron en agua a 20°C para iniciar así el tiempo de curado.

2.1 Caracterización

Después de los periodos de 1,3,7,14,28 y 90 días se extrajeron 4 cubos, para medir la resistencia a la compresión, haciendo el promedio. De los fragmentos restantes se seleccionaron muestras sólidas las cuales se sometieron a secado a 110°C en una estufa al vacío por 12 horas para detener las reacciones de hidratación. Posteriormente se seleccionaron trozos de muestras para medir las pérdidas de agua no evaporable (ANE), por calcinación (estimación del agua químicamente enlazada) por medio de la formula $ANE=100 \times (\text{peso}_{120^\circ\text{C}} - \text{peso}_{950^\circ\text{C}}) / \text{peso}_{950^\circ\text{C}}$. Otros fragmentos, ya secos, se montaron en resina y se pulieron con pasta de diamante de hasta 7 mm, finalmente se recubrieron con carbono para evaluación por microscopía electrónica de barrido (Jeol 6300). Parte de dichos fragmentos se molieron cuidadosamente para eliminar las partículas de arena, de las muestras de mortero, y caracterizar el polvo remanente por medio de difracción de rayos X.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Resistencia a la Compresión.

La figura 3 presenta los resultados de resistencia a la compresión para la EAH activada con ambos agentes alcalinos y con los diversos niveles de adición de EG; para comparación se muestran los resultados de morteros de cemento Portland. Se puede notar que, en todos los casos, al avanzar el tiempo de curado la resistencia a la compresión aumenta gradualmente. Para el caso de la activación de EAH pura con vidrio soluble, después de 7 días la resistencia obtenida fue superior a la del mortero de cemento Portland; sin embargo, la adición progresiva de la EG causó la disminución de la resistencia a la compresión, lo cual se atribuyó a la formación de gran cantidad de burbujas atrapadas durante el mezclado y vaciado. La activación con NaOH produjo unas resistencias más bajas que con vidrio soluble; sin embargo, la adición de la EG fue favorable a la resistencia a la compresión hasta un 15%, mientras que con un 20% las resistencias bajaron. Puede notarse que, mientras los valores de la EAH pura con NaOH son inferiores a los correspondientes al mortero con cemento Portland, la presencia de 5-10% de EG favorece las propiedades mecánicas. Después de 90 días los valores de ambos sistemas fueron muy similares.

3.2 Agua No Evaporable

La figura 4 presenta —mismo formato que figura 3— los resultados para el ANE. Para la EAH activada por ambos

Figura 3 Resistencia a la Compresión vs tiempo para las escorias substituidas con diversos contenidos de escoria geotérmica y activadas por vidrio soluble e hidróxido de sodio. Se presentan datos de morteros de cemento portland ordinarios para comparación

Figura 4 Porcentaje de Agua no Evaporable vs tiempo para la escoria de alto horno con varios contenidos de escoria geotérmica, activadas con vidrio soluble e hidróxido de calcio.

agentes, la presencia de la EG resultó en valores de ANE más altos, lo que sugiere que se incrementó la reactividad de la EAH, posiblemente por efecto de la presencia de centros de nucleación heterogénea aportados por la EG donde crecen los productos de hidratación. En vista del tamaño de partícula de la EG, por su alta área superficial, puede también participar en las reacciones, contribuyendo a aumentar los valores de ANE. El efecto de incremento de los valores de ANE fue mas marcado para el vidrio soluble, debido a que, además de los productos de hidratación de la EAH, el vidrio soluble puede generar gel de sílice como producto de hidratación.

3.3 Fases Formadas

Las figuras 5 y 6 presentan los patrones de difracción de la EAH activada por ambos agentes activantes y con diversos niveles de sustitución de EG por escoria de alto horno. En todos los casos puede notarse la permanencia del pico G perteneciente a la fracción cristalina de la EAH que no reacciona. El producto principal indicado por difracción de rayos X fue el gel C-S-H, que se presenta como un pico ancho alrededor de $30^{\circ}2\theta$; este producto es el principal responsable de las propiedades mecánicas en EAH activadas y en cementos Portland hidratados. La presencia de la fase tipo hidrotalcita ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$), que ha sido reportada por otros autores (6,25), se observó para el caso de EAH pura con ambos activantes, mientras que en presencia de la sílice geotérmica se observó solo para la activación con NaOH. Algunos picos de cuarzo observados resultaron de la arena de los morteros eliminada que no fue eliminada. Se notó la presencia de picos de $CaCO_3$, dado que las muestras fueron expuestas al medio ambiente durante la preparación de molienda para rayos x. Análisis por espectroscopía IR (Nicolet Avatar 320FT-IR) indicó la presencia bandas de absorción alrededor de 870, 1365 y 1400 que son típicos de CO_3^{2-} (26). Debe tomarse en cuenta que la fase hidrotalcita, también formada, presenta bandas de absorción similares por la presencia de CO_3 en su estructura.(27)

3.4 Microestructuras

A continuación se presentan imágenes de microscopía electrónica de barrido usando electrones retrodispersados, en las que es posible distinguir las fases presentes por contraste químico, donde las fases de mayor número atómico promedio se ven más claras. Así, los granos de la EAH se distinguen, por su tono más claro (y morfología angular irregular), de los productos de hidratación que aparecen en un tono gris más oscuro; los poros se ven negros. Los granos de arena se pueden distinguir por su tamaño y forma redondeada; las partículas de EG resultaron difíciles de resolver dado el tamaño nanométrico y su potencial reactividad que las haría aparecer aun más pequeñas. La figura 7 presenta muestras de EAH curada durante 90 días y activada con NaOH con diversos contenidos de EG. La microestructura de la EAH pura (foto A) presenta cierto nivel de porosidad dispersa en la microestructura la cual se nota reducida al agregar 10 y 15% de EG (Fotos B y C), a 10% se puede observar una microestructura densa y compacta. Estas observaciones pueden explicar las observaciones en la mejora de la resistencia a la compresión descrita anteriormente. En contraste, al agregar 20% de EG se observó una microestructura porosa y más discontinua; la matriz de productos de hidratación fue de un tono mas claro que la EAH pura. Para este último, las propiedades mecánicas se degradaron con respecto a las características de la EAH pura, y la cantidad de agua no evaporable fue menor. Esto sugiere que a altos niveles de sustitución la EG deja de comportarse como un material que favorece las propiedades para convertirse en una carga de material inerte que no contribuye con propiedades cementicias. Estos resultados fueron consistentes con lo observado en los resultados de agua no evaporable y resistencia mecánica.

La figura 8 presenta muestras de EAH curada durante 90 días y activada con vidrio soluble y con diversos contenidos de EG. La microestructura de la EAH pura (foto A) muestra zonas de concentración de porosidad en las que parecen concentrarse los granos de escoria mas pequeños. Al agregar 10% de EG

Figura 5 Patrones de difracción de rayos X para las escorias activadas con hidróxido de sodio con diversos contenidos de escoria geotérmica y curadas durante 90 días. C (C-S-H), Q (cuarzo), H (hidrotalcita), G (Gehlenita), Ca ($CaCO_3$)

Figura 6 Patrones de difracción de rayos X para las escorias activadas con vidrio soluble con diversos contenidos de escoria geotérmica y curadas durante 90 días. C (C-S-H), Q (cuarzo), H (hidrotalcita), G (Gehlenita)

dicha porosidad se redujo significativamente, mostrando una matriz muy densa y con menos escoria sin reaccionar, en acuerdo con las observaciones de agua no evaporable al respecto del incremento de la reactividad de la escoria en presencia de la EG. La adición de 20 y 30% de EG resultó también en matrices densas pero de coloración mas clara, aparentemente por las altas cantidades de EG que probablemente no ha reaccionado. La aparente reducción de la porosidad debería reflejarse en una mejora en la resistencia a la compresión, como es comúnmente en los materiales cementicios y dado que los resultados de agua no evaporable indicaron incrementos en la reactividad. Sin embargo, en este caso, al agregar la EG se degradaron las propiedades mecánicas, lo cual fue atribuible a un rápido fraguado que impidió el moldeo apropiado y la consecuente formación de burbujas de aire que quedaron atrapadas dentro de las muestras durante el mezclado y moldeo. Cabe mencionar que

Figura 7 Microestructuras por microscopía electrónica de barrido por electrones retrodispersados. Muestras pulidas de escoria activada con hidróxido de sodio curada durante 90 días. (A) 0% escoria geotérmica, (B) 10% escoria geotérmica, (C) 15% escoria geotérmica, (D) 20% escoria geotérmica.

Figura 8 Microestructuras por microscopía electrónica de barrido por electrones retrodispersados. Muestras pulidas de escoria activada con vidrio soluble curada durante 90 días. (A) 0% escoria geotérmica, (B) 10% escoria geotérmica, (C) 20% escoria geotérmica, (D) 30% escoria geotérmica.

este fenómeno no se observó en EAH pura activada con vidrio soluble ni para la activación con NaOH. Es posible pensar que el vidrio soluble reaccionó con el hidróxido de calcio agregado como activante (28) formando productos del tipo C-S-H o pudo formar el gel de sílice de forma repentina. En este caso se requiere de más investigación para dilucidar los mecanismos que condujeron al rápido fraguado, que pudiéndose controlar se puede convertir en una ventaja para morteros de rápido endurecimiento.

En ambos tipos de morteros se pudo notar que la interfaz entre los productos de reacción y los granos de arena resultó muy densa y continua, en contraste con la reportada para morteros de cemento Portland es mecánicamente un punto débil en la estructura ya que presenta alta porosidad y espesores de hasta 25-30mm (17,29,30). Por otro lado no se observó la presencia de cristales de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que posiblemente después de 90 días fue consumido por ambas escorias.

4. CONCLUSIONES

De los dos agentes activantes empleados las mejores propiedades mecánicas fueron las de la activación con vidrio soluble, que resultaron superiores a las de morteros de cemento Portland.

Los resultados de agua no evaporable (estimado de la cantidad de agua químicamente ligada), indicaron que la presencia de la EG incrementa la reactividad de la EAH para ambos agentes activantes; con excepción del sistema activado con NaOH y 20% de EG, donde los valores de agua no evaporable fueron menores que aquellos de la EAH pura activada, indicando que a este nivel parte de la EG es inerte y no se comporta como material cementivo.

La adición de EG a la EAH activada con vidrio soluble resultó en una reducción de las propiedades mecánicas, atribuible a la formación de macroporosidad por un rápido fraguado durante el moldeo. El origen del rápido fraguado requiere de investigaciones adicionales.

Para ambos tipos de activantes, la adición de la EG resultó en una reducción apreciable de la porosidad de la matriz de productos de hidratación. La interfaz entre los productos de hidratación y los granos de arena resultó densa y continua, lo que infiere mejores propiedades mecánicas.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología el apoyo otorgado mediante el proyecto J28273U, al Ing. Serafín Martínez de Cementos Apasco por el suministro de muestras y las facilidades para la molienda de la escoria y al Ing. Miguel A. Aguilar por el apoyo en la operación del microscopio electrónico.

REFERENCIAS

1. C Shi, J Qian, "High performance cementing materials from industrial slags - A review", *Resources Conservation and Recycling*, 29 (2000) 195-207
2. S.J Virgalitte, "Ground Granulated Blast Furnace slag as a cementitious constituent in Concrete", *American Concrete Institute ACI Report 233R-95*, (1995), 18 p

3. PM Gifford, J E Elliot, "Alkali-silica reaction (ASR) and alkali carbonate reaction (ACR) in activated blast furnace slag cement (ABFSC) concrete, *Cement and Concrete Research* 26 (1996) pp 21-26
4. C. Shi, "Strength, pore structure and permeability of alkali activated slag mortars", *Cement and Concrete Research* 26 (1996) pp 1789-1799
5. D.M Roy, "alkali activated cements, Opportunities and challenges", *Cement and Concrete Research* 29 (1999) pp 249-254
6. S.D. Wang, K L Scrivener, "Hydration products of alkali activated slag cement", *Cement and Concrete Research* 25 (1995) pp 561-571
7. F.G. Collins, J G Sanjayan, "Workability and mechanical properties of alkali activated slag concrete", *Cement and Concrete Research* 29 (1999) pp 455-459
8. S.D Wang, K L Scrivener, "Factors affecting the strength of alkali activated slag", *Cement and Concrete Research* 24 (1994) pp 1033-1043
9. F.G. Collins, J G Sanjayan, "Early strength and workability of slag pastes activated by NaOH and Na_2CO_3 ", *Cement and Concrete Research* 28 (1998) pp 655-664
10. P J Shilling, A Roy, H Eaton, "Microstructure, strength and reaction products of ground granulated blast furnace slag activated by highly concentrated NaOH solutions", *Journal of Materials Research*, Vol 9, No 1, Jan 1994, pp 188-197
11. J Deja, J Malolepszy, "Resistance of alkali activated slag mortars to chloride solution", Third CANMET/ACI International Conference on Fly ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolanas in Concrete, SP 114-75, 1989 Trondheim Conference, pp 1547-1563
12. P E Fraire Luna, "Propiedades mecánicas y reactividad de la escoria activada por diferentes agentes alcalinos", Tesis de Maestría en Ingeniería Cerámica, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN (Unidad Saltillo) 2001
13. S.N Gosh, D. M Joshi, S. Chanda, H Vaishnav, "Studies on activation of slag cement", *Proc. 10th International Congress on the Chemistry of Cement*, 3ii092, 4pp, Gothenborg Sweeden 1997
14. Y Xi, DD Siemer, B E Scheetz, "Strength development, hydration reaction and pore structure of autoclaves slag cement with added silica fume", *Cement and Concrete Research* 27 (1997) pp 75-82
15. F.G. Collins, J G Sanjayan, "Effect of ultrafine materials in workability and strength of concrete containing alkali activated slag as the binder" *Cement and Concrete Research* 29 (1999) pp 459-462
16. J Zelic, R. Krustulovic, E Tkalec, P Krolo, "Durability of the hydrated limestone-silica fume portland cement mortars under sulphate attack", *Cement and Concrete Research* 29 (1999) 819-816
17. P Fidjestol, R Lewis, "Microsilica as an addition", *LEA's Chemistry of Cement and Concrete*, Ed PC Hewlett, Arnold, London 1997
18. J I Escalante-García, J H Sharp, "The effect of temperature on the hydration of the main clinker phases in portland cements, part II Blended Cements", *Cement and Concrete Research* 28 (1998) 1259-1274
19. W.A Gutteridge, J A Dalziel, "Filler Cement: The effect of the secondary component on the hydration of portland cement Part 2 fine hydraulic binders", *Cement and Concrete Research* 20 (1990) 853-861
20. A Kumar, D M Roy, "A study of silica fume modified cements of varied fineness", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol 67 (1984) pp 62-64
21. C. Diaz, L M Torres, M Avalos-Borja, J M Rincón, "Turning geothermal waste into glasses and glass ceramics", *American Ceramic Bulletin* 72 (1993) pp 81-83.
22. C. Diaz, J M Rincón, Tratamiento químico de la escoria de sílice de una planta geotérmica para su aplicación en cerámica y vidrio", *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 29 (1990) 3 181-194
23. J I Escalante, G Mendoza, H Mancha, J López, G Vargas, "Pozzolanic properties of a geothermal silica waste material", *Cement and Concrete Research* 29 (1999) 623-625
24. Norma ASTM (American Society for Testing and Materials) C778-92a. "standard specification for standard sand"
25. S Song, H M Jennings, Pore solution chemistry of alkali-activated ground granulated blast-furnace slag, *Cement AND Concrete Research*, 29 (1999) 159-170
26. P Yu, R.J. Kirkpatrick, B Poe, P.F. McMillan, X Cong, Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H): near-, mid- and far- infrared spectroscopy, *Journal of the American Ceramic Society* 82 [3] 742-48 (1999)
27. J.T. Klopogge, D. Wharton, L. Hickey, R.L. Frost, Infrared and raman study of interlayer anionms CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} and ClO_4^- in Mg/Al hydrotalcite, *American Mineralogist* V 87, pp 623-629, 2002
28. Technology of monolithic Refractories, Plibrico Japan Company Ltd., 1984, pp 115-123
29. S Mindess, Interfaces in Concrete; *Materials Science of Concrete I*, Ed J P Skalny, The American Ceramic Society 1989, pp 163-180
30. T-J Chu, J-H Kim, C. Park, R. E. Robertson, changes induced by PVA in the cement microstructure surrounding the aggregate, *Mat Res Soc. Symp. Proc. Vol 370 pp 347-355*, 1995 *Materials Research Society*, Editores S.diamond, S Mindess, F P Glasser, L W Roberts, J P Skalny, L D Wakeley

Recibido: 10.12.01
Aceptado: 06.09.02