

Cemento adicionado con un residuo del proceso de craqueo catalítico (FCC): hidratación y microestructura

Blended cement containing fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC): hydration and paste microstructure

Silvia Izquierdo*, Jherson Diaz*, Ruby Mejía¹*, Janneth Torres**

* Universidad del Valle, Cali. COLOMBIA

** Universidad Nacional de Colombia, Palmira. COLOMBIA

Fecha de Recepción:09/03/2013

Fecha de Aceptación:18/07/2013

PAG 141 - 154

Resumen

El presente trabajo estudia el efecto de la incorporación de un residuo procedente de la industria petroquímica denominado catalizador gastado del craqueo catalítico (FCC) en la hidratación y microestructura de pastas cementicias. Se utilizan como materiales de referencia, además del cemento portland (OPC), dos tipos de adición de alto desempeño, metacaolín (MK) y humo de sílice (HS). La caracterización de los productos de hidratación se realizó por medio de difracción de rayos X (DRX), análisis termogravimétrico (TG), microscopía electrónica de barrido (SEM) y resonancia magnética nuclear (NMR). Se complementa este estudio con la evaluación de la resistencia mecánica a compresión de morteros a edad hasta de 90 días. Los resultados indican que los principales productos de hidratación en las pastas adicionadas con FCC son silicato cálcico hidratado (CSH), aluminatos cálcicos hidratados (CAH) y silicoaluminatos cálcicos hidratados (CASH). Pastas con 10% de FCC reportan un consumo de cal del 61% a edad de 360 días de curado, valor muy superior al reportado por las adiciones de MK y HS en la misma proporción, esto indica una mayor reactividad del FCC, que incluso se manifiesta a edades tempranas. Cabe anotar que, considerando el factor de dilución, la incorporación de un 10% de FCC como reemplazo del cemento contribuye a la resistencia del material adicionado en órdenes de hasta un 30%. Esto es un indicativo del uso potencial de este residuo como material suplementario en mezclas cementicias.

Palabras Clave: Catalizador gastado de Craqueo Catalítico, Cementos Adicionados, Productos de Hidratación, Resistencia mecánica a compresión

Abstract

The effect of the incorporation of a petrochemical industry waste, named spent fluid catalytic cracking (FCC) in the hydration process and microstructure of cement paste, was studied. Portland cement (OPC) pastes, with and without addition of meta-kaolin (MK) and silica fume (SF), were used as reference materials. The characterization of the type of hydration products was performed by using X-ray diffraction (XRD), thermo-gravimetric analysis (TG), scanning electron microscopy (SEM) and nuclear magnetic resonance (NMR). This study is complemented with the evaluation of compressive strength of blended cement mortars up to 90 days of curing. The main products of hydration in cement pastes, added with FCC, were calcium silicate hydrate (CSH); calcium aluminate hydrates (CAH) and hydrated calcium aluminosilicates (CASH). The addition of 10% of FCC reports lime consumption from 61% to 360 days of curing; this value is higher than the ones reported by the additions of MK and HS in the same percentage of addition. This indicates a higher reactivity of the FCC, which is manifested even at early ages. It should be noted that, considering the dilution factor, the addition of 10% FCC as cement replacement contributes to the strength of the blended material in the order up to an additional 30%. This is indicative of the potential use of this waste as supplementary material in cementitious mixtures.

Keywords: Fluid Catalytic Cracking Catalyst, Blended Cement, Hydration Products, Compressive Strength

1. Introducción

A nivel mundial, en el sector de la construcción, el principal material cementante es el cemento portland; sin embargo, su producción requiere altas temperaturas reflejándose en un elevado requerimiento energético, así como en la necesidad del uso de combustibles fósiles y elevado consumo de recursos naturales, lo que afecta la sostenibilidad ambiental, por lo que este proceso es considerado altamente contaminante. Esta situación ha llevado a la comunidad científica y las empresas productoras a considerar el uso de otras fuentes energéticas menos contaminantes y a incorporar materiales de adición para la sustitución parcial del cemento. En este último sentido, se han investigado distintos tipos de adiciones considerando que su incorporación al cemento se constituye en una solución económica, ecológica y técnica (Carrasco et al.,

1. Introduction

In the construction sector worldwide, Portland cement is the main cementitious material. However, its production requires the use of high temperatures, high energetic consumption, as well as the employment of fossil fuels and high consumption of natural resources, which affect environmental sustainability. Therefore, such process is considered as highly pollutant. This situation has led the scientific community and producer companies to consider the use of other less-pollutant energetic sources and, to incorporate blended material as a partial replacement of cement. In that sense, different kinds of blended material have been analyzed, considering that their addition to cement represents an economic, ecologic and technical solution (Carrasco et al., 2005).

¹ Autor de correspondencia / Corresponding author:
E-mail: ruby.mejia@correounivalle.edu.co



2005). Estas adiciones pueden provenir de diversas fuentes ya sean naturales (puzolanas, piedra caliza), naturales activadas por temperatura (arcilla, metacaolín) o subproductos industriales (ceniza volante, escoria de alto horno, cascarilla de arroz) (Kumar y Monteiro, 2006). Cabe anotar, que algunos de estos materiales son considerados residuos industriales y su uso como adición al cemento trae beneficios adicionales ambientales y económicos, al no tener que disponerlos en vertederos ambientales e incrementar su valor agregado. En general, las adiciones pueden contribuir a modificar el comportamiento de morteros y concretos en estado fresco así como su desempeño a largo plazo (ACI 201). Algunos de estos materiales alternativos actúan como microfillers o microrellenos, aumentando la densidad de la pasta de cemento y formando una microestructura densa y homogénea en la zona de transición pasta-agregado, contribuyen a la reducción de la permeabilidad, incrementan propiedades mecánicas y en general permiten obtener morteros y concretos adicionados con buenas propiedades mecánicas y de durabilidad. Las especificaciones y normativas de algunos países han incorporado las adiciones al reconocerlas como parte de los denominados cementos adicionados o compuestos (*blended cements*).

En los últimos años se ha reportado la utilización de un material denominado catalizador usado del craqueo catalítico (FCC, por las siglas en inglés de *Fluid Catalytic Cracking*). Este residuo procede de la industria petroquímica donde el catalizador virgen es utilizado para el refinamiento del crudo en la producción de gasolina y otros combustibles. A nivel mundial, se estima una generación de aproximadamente 400.000 toneladas/año (Zornosa et al., 2008), el cual es utilizado por algunas de las refinerías principalmente como elemento inerte para pavimentación y rellenos de caminos, y como relleno o áridos en bloques de cemento. En Colombia se estima que la generación del residuo de catalizador (FCC) es de aproximadamente 15.000 toneladas al año. Este residuo a pesar de estar en contacto con productos de la industria petroquímica, y que se han encontrado metales pesados encapsulados en su estructura, no representa peligrosidad con el ambiente, por lo que se le da una calificación de residuo sólido inerte (Torres et al., 2012).

El FCC es un material de carácter semicristalino; se caracteriza por estar formado de partículas con formas esféricas o esferoidales, altamente porosas, lo que le otorga una elevada superficie específica, que a su vez es característico de una alta reactividad (Chen et al., 2004; Paya et al., 2009; Tseng et al., 2005). La composición química de este catalizador gastado es muy similar independiente de su procedencia, está formado principalmente por Al_2O_3 en un rango de 37 – 46% y SiO_2 en un rango de 47 – 58%, y posee un tamaño de partícula promedio que oscila entre 60-70 μm (Chen et al., 2004; Tseng et al., 2005; Torres et al., 2009; Paya et al., 2003; Paya et al., 2003a; Pinto et al., 2007).

Diferentes estudios reportan que el porcentaje óptimo de FCC como adición al cemento se encuentra entre el 10% y 15%, valores que incrementan la resistencia a la compresión del cemento en ordenes del 10% y 26% respectivamente (Chen et al., 2004; Paya et al., 2009; Tseng et al., 2005); cabe anotar que estos incrementos pueden ser observados a edades tempranas, debido a sus efectos sobre la aceleración de las reacciones durante el proceso de endurecimiento.

Such blended material may come from different sources, either natural (pozzolans, limestone), natural and activated by temperature (clay, meta-kaolin) or from industrial by-products (fly ashes, high furnace slag or rice husk) (Kumar and Monteiro, 2006). It is important to highlight that some of such products are considered as industrial waste materials. Their use as blended products has some environmental and economical benefits, since waste material is not dumped into a garbage deposit, thus increasing their aggregate value. Generally, blended products may contribute by modifying green mortars and concrete behavior, as well as their performance in the long term (ACI 201). Some alternative materials work as microfillers by increasing cement paste density and by delivering a dense and homogeneous microstructure in the paste-aggregate transition zone. They contribute to the permeability reduction, to increase mechanical properties and, in general, they facilitate the production of blended mortars and concretes of proper mechanical and durability properties. In some countries, specifications and standards have incorporated blended products by admitting them as part of the so-called blended cements.

Over the past few years, the use of a fluid catalytic cracking material has been reported (FCC, English initials). This residual material comes from petrochemical industry, where the virgin catalyst is used to refine crude for gasoline and other fuels production. The worldwide production is estimated in 400,000 tons/year approximately (Zornosa et al., 2008), which is mainly used by some refineries as inert element for roads paving and filling, as well as refill or aggregate for cement blocks. In Colombia the generation of FCC catalyst residue is estimated in 15,000 tons per year. In spite of being in contact with products of the petrochemical industry and, although some heavy metals have been found in its structure, this material is not environmentally dangerous; therefore, it is classified as an inert solid residue (Torres et al., 2012).

The FCC is a semi-crystal material formed by particles of spherical or spheroid shape, of highly porous nature, thus providing an increased specific surface which is quite typical of high reactivity (Chen et al., 2004; Paya et al., 2009; Tseng et al., 2005). The chemical composition of this spent catalyst is quite similar, no matter what its origin is. It is mainly formed by Al_2O_3 within a range of 37 – 46% and, SiO_2 within a range of 47 – 58%. It has an average particle size ranging from 60-70 μm (Chen et al., 2004; Tseng et al., 2005; Torres et al., 2009; Paya et al., 2003; Paya et al., 2003a; Pinto et al., 2007).

Different studies suggest that the optimum FCC percentage, as cement blended material, is between 10 and 15%, values that increase cement compressive strength from 10% to 26%, respectively (Chen et al., 2004; Paya et al., 2009; Tseng et al., 2005). It is important to indicate that such increases may be observed at early ages, due to the effects of blended material on the acceleration reactions during the hardening process.



Aunque el FCC está demostrado es un material altamente reactivo, existe la posibilidad de incrementar su reactividad mediante procesos de activación térmica o mecánica (Paya et al., 2000). Adicionalmente, algunos investigadores han demostrado que morteros y concretos adicionados con 20% FCC presentan un buen comportamiento frente a cloruros y sulfatos Pacewska et al., 2000; Zornosa, 2007).

El presente artículo tiene como objetivo analizar el desarrollo microestructural y el proceso de hidratación de pastas de cemento adicionadas con 10% y 20% de FCC como reemplazo de cemento en la misma proporción, para lo cual se han utilizado como materiales de referencia dos puzolanas ampliamente estudiadas, una de carácter aluminico (metacaolín, MK) y otra silíceo (humo de sílice, HS) adicionadas en un 10%.

2. Materiales y procedimiento experimental

2.1 Materiales

Para la realización del estudio, se utilizó un residuo de catalizador del proceso de craqueo catalítico (FCC) el cual fue suministrado por una industria petrolera colombiana; las características físicas y químicas son presentadas en la Tabla 1.

Although it is demonstrated that this is a highly reactive element, it is possible to increase its reactivity by means of thermal or mechanical activation processes (Paya et al., 2000). Furthermore, some researchers have demonstrated that blended mortars and cements with 20% FCC have a proper behavior, when facing chlorides and sulfates attacks (Pacewska et al., 2000; Zornosa, 2007).

The purpose of the present paper is to analyze the micro-structural development and the hydration process of blended cement pastes at 10% and 20% FCC, as replacement for cement in the same proportions; consequently two widely studied pozzolans have been employed as reference materials: one of aluminum nature (meta-kaolin, MK) and the other of siliceous nature (silica fume, SF) containing 10% of blended material.

2. Materials and experimental procedure

2.1 Materials

For the execution of this study, a fluid catalytic cracking residue (FCC) was employed, which was supplied by a Colombian petro-chemical industry. Its physical and chemical characteristics are shown by Table 1.

Tabla 1. Características químicas y físicas de los materiales utilizados
Table 1. Chemical and Physical Characteristics of employed material

Características/ Characteristics	FCC	MK	HS/ SF	Cemento/ Cement (OPC)
Composición química, %/ Chemical composition, %				
Oxido de Sílice, SiO ₂ / Silicon Dioxide, SiO ₂	44,13	53,00	>90,00	19,43
Oxido de Aluminio, Al ₂ O ₃ / Aluminum Oxide, Al ₂ O ₃	46,06	43,80	-	4,00
Oxido de Hierro, Fe ₂ O ₃ / Iron Oxide, Fe ₂ O ₃	0,81	0,43	-	3,61
Oxido de Calcio, CaO/ Calcium Oxide, CaO	0,52	0,02	-	64,46
Oxido de Magnesio, MgO/ Magnesium Oxide, MgO	-	0,03	-	1,52
Oxido de Potasio, K ₂ O/ Potassium Oxide, K ₂ O	0,11	0,19	-	0,39
Oxido de Titanio, TiO ₂ / Titanium Oxide, TiO ₂	0,67	1,70	-	0,34
Pérdidas por ignición, LOI/ Loss by Ignition, LOI	6,50	0,46	6	2,58
Propiedades Físicas/ Physical Properties				
Densidad (Kg/m ³)/ Density (Kg/m ³)	2,63	2,60	2,01	3,15
Tamaño medio de partícula (µm)/ Average particle size (µm)	16,15	1,20	0,20-0,50	23,00

En esta Tabla 1 se observa que el FCC está compuesto en gran parte por alúmina y sílice, en un orden cercano al 90% y con un tamaño promedio de partícula de 16,15 µm. Otros materiales utilizados en el estudio, además del cemento portland no adicionado (OPC), son Humo de sílice (HS) y metacaolín (MK), cuyas características se incluyen en la misma Tabla 1 y son utilizados como materiales de referencia con fines comparativos.

Table 1 shows that FCC is mainly formed by aluminum and silica in almost 90% and its average particle size is 16.15 µm. Other materials employed by this study, in addition to the non-blended Portland cement (OPC), are Silica Fume (SF) and Meta-kaolin (MK), which characteristics are included in the same Table 1. They were used as reference material, for comparison purposes only.

En la Figura 1 se presentan las imágenes de la observación por microscopía electrónica de barrido (SEM) del FCC, se confirma que las partículas son de formas esféricas o esferoidales con una alta porosidad lo que le confiere una alta superficie específica y se refleja en una alta reactividad.

Figure 1 shows the pictures from scanning electron microscopy (SEM) for the FCC. It is demonstrated that particles have a spherical or spheroid shape, with a high porosity, which provides a high specific surface reflected by a high reactivity.

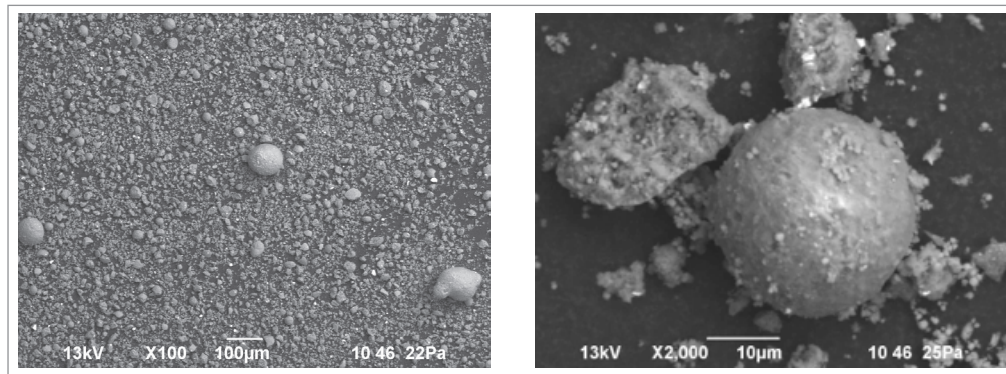


Figura 1. Micrografía SEM del catalizador gastado del craqueo catalítico (FCC)

Figure 1. Scanning Electron Microscopy (SEM) for the spent Fluid Cracking Catalyst Residue (FCC)

2.2 Preparación de mezclas y técnicas utilizadas

Para el seguimiento del proceso de hidratación se elaboraron pastas de cemento Portland Ordinario (OPC), con y sin adición. Las pastas fueron preparadas con una relación agua/cementante (a/C) de 0,35 y una sustitución de cemento por FCC en proporción del 10% y 20%. Como materiales de referencia, además del cemento portland (OPC) sin adición, se utilizaron cementos con incorporación de metacaolín (MK) y humo de sílice (HS) en proporción del 10%. Las muestras fueron curadas a temperatura ambiente en agua saturada con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por diferentes periodos de 7, 28, 90, 180 y 360 días. Al cumplir la etapa de curado se procedió a la molienda y “congelación” de los materiales con acetona y etanol, para evitar el avance de las reacciones. Finalmente los materiales se caracterizaron mineralógicamente y microestructuralmente utilizando análisis termogravimétrico (TG), difracción de rayos X (DRX), resonancia magnética nuclear (NMR) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Adicionalmente se evaluó la resistencia mecánica a compresión de los cementantes adicionados con FCC.

2.2 Blended pastes preparation and employed techniques

In order to monitor the hydration process, Ordinary Portland Cement pastes (OPC) were elaborated with and without blended materials. Pastes were prepared with a water/binder ratio (w/B) of 0.35% and the replacement of cement by FCC, in the proportion of 10% and 20%. Besides non-blended Portland cement (OPC), cements were used with addition of meta-kaolin (MK) and silica fume (SF) in a proportion of 10%, as reference materials. The samples were cured at room temperature in saturated water with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ during different periods comprising 7, 28, 90, 180 and 360 days. When curing stage was completed, the samples were grinded and “frozen” by using acetone and ethanol, so as to avoid the progress of reactions. Finally the materials were characterized by their mineral and micro-structural composition by using the thermo-gravimetric analysis (TG), x-ray diffraction (DRX), nuclear magnetic resonance (NMR) and scanning electron microscopy (SEM) analyses. Furthermore, the mechanical compressive strength for FCC blended cements was also assessed.

3. Discusión y análisis de resultados

3.1 Estudio por la técnica de Termogravimetría – Consumo de Portlandita.

La técnica de análisis termogravimétrico (TG/DTG), se realizó en un equipo TA Instruments SDT Q600, a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, en una atmósfera de nitrógeno y un flujo de 100 ml/min utilizando crisol de alúmina. La Figura 2 muestra las curvas DTG de la pasta referencia (100% OPC) y las pastas adicionadas con FCC, MK y HS a las diferentes edades de curado, 7, 28, 90, 180 y 360 días.

El pico número 1 de la Figura 2, ubicado a una temperatura entre $115\text{-}120^\circ\text{C}$, corresponde a la deshidratación del silicato cálcico hidratado (CSH) y se encuentra solapado con el pico 2 correspondiente a la etringita, este último pico está ubicado a una temperatura entre $100\text{-}180^\circ\text{C}$.

3. Discussion and results analysis

3.1 Study by means of Thermo-gravimetric analysis – Portlandite consumption

The thermo-gravimetric analysis (TG/DTG) was carried out by a TA Instrument device SDT Q600, at heating speed of $10^\circ\text{C}/\text{min}$, under a nitrogen atmosphere with a flow of 100 ml/min by employing an alumina crucible. Figure 2 shows the DTG curves of reference paste (100% OPC) and pastes blended with FCC, MK, SF at different curing ages, 7, 28, 90, 180 and 360 days.

The peak number 1 on Figure 2, located at a temperature between $115\text{-}120^\circ\text{C}$, corresponds to the dehydration of calcium silicate hydrate (CSH) and, it is overlapped with peak number 2 corresponding to ettringite, which is located at a temperature ranging from $100\text{-}180^\circ\text{C}$.

El pico número 3 (180-240 °C) es atribuido a la deshidratación de los aluminatos cálcicos hidratados (CAH) y los silicoaluminatos cálcicos hidratados (CASH). Finalmente el pico 4, ubicado alrededor de los 400 °C, corresponde a la deshidroxilación del hidróxido de calcio (CH) y un pequeño pico en la región de 700°C corresponde a la descomposición de Carbonato de Calcio proveniente de una leve carbonatación del material durante los procesos de curado y preparación de la muestra para el ensayo. Se puede observar que a medida que avanza la hidratación del material se producen cambios en el gráfico DTG; estos cambios son debidos al incremento de los productos de hidratación.

Peak 3 in the range of 180-240°C is attributable to the dehydration process of calcium aluminate hydrates (CAH) and; hydrated calcium aluminosilicates (CASH). Finally peak number 4, around 400°C, corresponds to the de-hydroxylation of calcium hydroxide (CH), and a minor peak in the area at 700°C corresponds to the decomposition of blended carbonate for the test sample. It can be observed that as long as material hydration progresses some changes take place on the DTG graph. Such changes are provoked by the increase of hydration products.

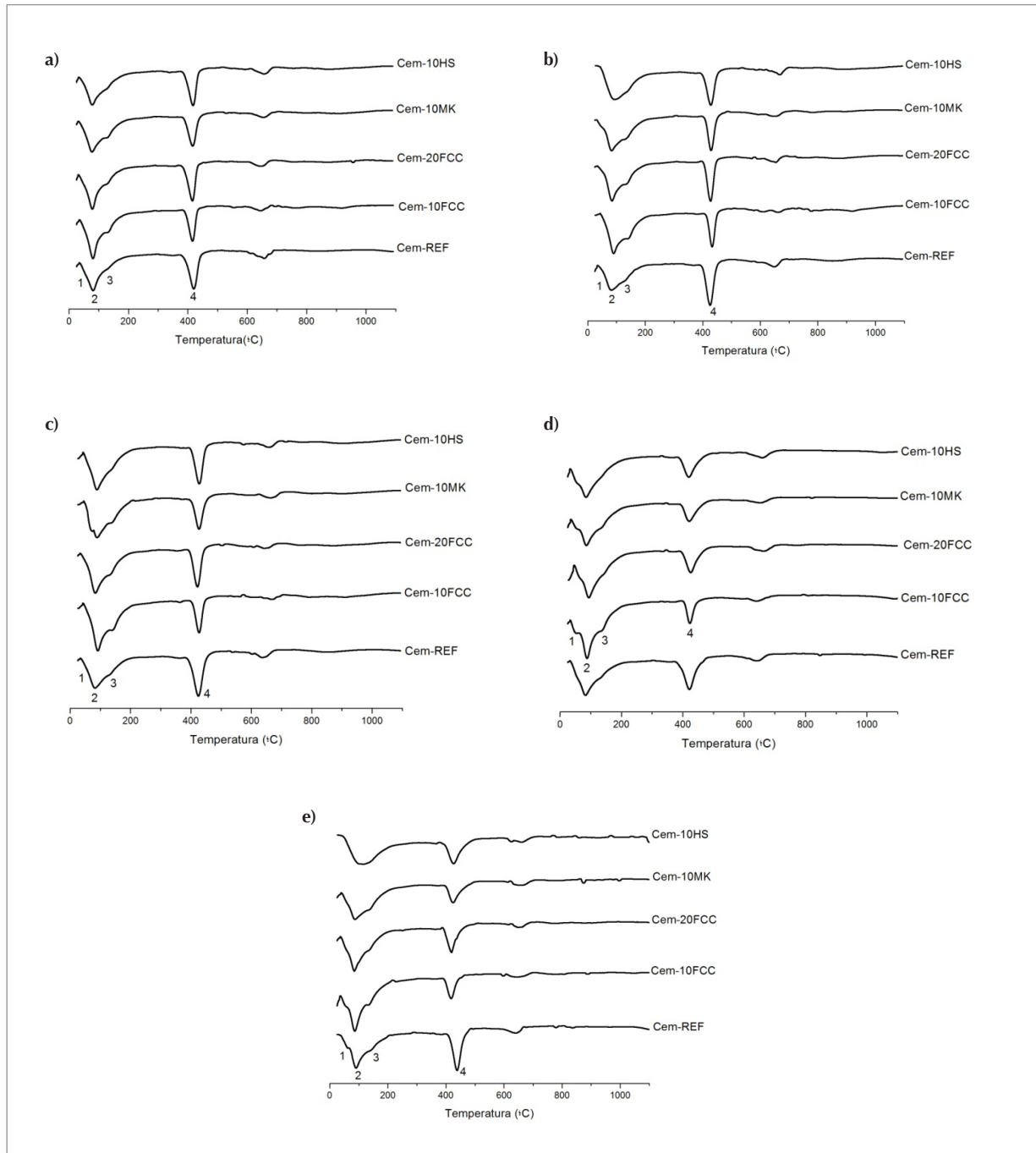


Figura 2. Curvas DTG a diferentes edades de curado. a) 7 días, b) 28 días, c) 90 días, d) 180 días y e) 360 días
Figure 2. DTG curves at different curing ages. A) 7 days; b) 28 days; c) 90 days; d) 180 days and; e) 360 days

A partir de los siete (7) días de curado, se observa que el pico 3 es mayor para las pastas con adición de FCC y MK, lo cual se debe al aporte de alúmina (Tabla 1) y al avance de las reacciones puzolánicas. Este comportamiento coincide con el reportado en otras investigaciones (Pacewska et al., 1998; Pacewska et al., 2000; Borrachero et al., 2002; Dweck et al., 2008). Las gráficas DTG permiten concluir que los productos de hidratación obtenidos con la adición de FCC son muy similares a los reportados por la reacción entre el metacaolín, el humo de sílice y el cemento.

Al analizar el pico ubicado alrededor de 400°C, perteneciente a la deshidroxilación del hidróxido de calcio (CH), se observa que las muestras con adición presentan menor cantidad de hidróxido de calcio en comparación a las muestras sin adición, esto a lo largo de todas las edades de curado, confirmando así el carácter puzolánico del FCC, MK y HS. En general, el cemento con adición del 10% FCC presenta una menor cantidad de CH en comparación a los adicionados con MK y HS en el mismo porcentaje, lo que indica una mayor reactividad del FCC.

El avance en el proceso de hidratación del cemento adicionado está relacionado a la actividad puzolánica del material de adición, la cual puede ser confirmada a partir del consumo del hidróxido de calcio evaluado a partir de la estimación de la pérdida de peso entre 400 y 500°C de la Figura 2. El porcentaje de cal que fijaron el FCC, MK y HS debido a la reacción puzolánica se calculó siguiendo la Ecuación 1 (Tseng et al., 2005; Paya et al., 2003; Zhang et al., 2012).

$$\% \text{ cal fijada} = \frac{(CH)_0 - (CH)_p}{(CH)_0} * 100 \quad (1)$$

Donde, $(CH)_0$ es la cantidad inicial de Ca(OH)_2 presente en la pasta OPC/FCC y $(CH)_p$ es la cantidad de Ca(OH)_2 de la misma pasta a una edad determinada.

Los resultados obtenidos de la Ecuación 1 se presentan en la Tabla 2; en esta se aprecia que el 10% de FCC al cemento presenta la mayor reactividad a lo largo de las edades de curado analizadas, así a 7, 28, 90, 180 y 360 días de curado se reportan consumos de 38,84%, 44,07%, 46,46%, 57,71% y 61,44%, respectivamente; en general, estos valores son superiores a los reportados por las adiciones de MK y HS. Cabe anotar, que la adición del 20% de FCC también reporta valores superiores de consumo de cal en comparación a las otras adiciones, con excepción de 90 y 180 días de curado, donde el consumo fue ligeramente inferior. Este comportamiento coincide con el reportado por otros investigadores (Torres et al., 2009; Pacewska et al., 1998; Pacewska et al., 2002). Los valores aquí presentados aclaran algunos resultados atípicos reportados en anteriores estudios para edades de curado de hasta 28 días (Trochez et al., 2010).

As from seven (7) curing days, it is observed that peak 3 is higher for FCC and MK blended pastes, due to the high alumina content (Table 1) and the progress of pozzolanic reactions. This behavior matches with the one reported by other researches (Pacewska et al., 1998; Pacewska et al., 2000; Borrachero et al., 2002; Dweck et al., 2008). DTG graphs allow us to conclude that hydration products obtained from FCC addition are quite similar to the ones reported by the reaction between meta-kaolin, silica fume and cement.

By analyzing the peak around 400°C, corresponding to the dehydration of calcium hydroxide (CH), it is observed that blended samples contain less amount of calcium hydroxide in comparison to non-blended samples, throughout all curing ages, therefore, proving the pozzolanic nature of FCC, MK and SF. In general, 10% FCC blended cement shows a lower amount of CH, in comparison to the ones containing MK and SF at the same percentage, thus showing a higher reactivity by FCC.

The progress of dehydration of blended cement is associated to the pozzolanic activity of blended material, which can be confirmed by the calcium hydroxide activity consumption assessed from the weight loss calculation between 400 and 500°C on Figure 2. Affixed lime percentage reported by FCC, MK and SF, due to pozzolanic reaction, was calculated by means of the Equation 1 (Tseng et al., 2005; Paya et al., 2003; Zhang et al., 2012).

Where $(CH)_0$ is the initial amount of Ca(OH)_2 contained by the paste OPC/FCC and; $(CH)_p$ is the amount of Ca(OH)_2 in the same paste, at a given age.

The results obtained by Equation 1 are presented by Table 2, which shows that 10% FCC blended cement at has the greatest reactivity, throughout different curing ages under study. Consequently, at 7, 28, 90, 180 and 360 curing days, consumptions of 38.84%, 44.07%, 46.46%, 57.71% and 61.44%, are reported respectively. Generally, such values are higher than the ones reported by MK and SF blended pastes. It is important to mention that the 20% FCC addition also reports higher lime consumption in comparison to other blended pastes, excepting for 90 and 180 days of curing, where the consumption was slightly lower. This behavior is in line with the one reported by other researchers (Torres et al., 2009; Pacewska et al., 1998; Pacewska et al., 2002). The values here presented explain some unusual results reported by former studies regarding curing ages up to 28 days (Trochez et al., 2010).

Tabla 2. Porcentaje de cal fijada para cada tipo de adición
Table 2. Percentage of affixed lime for each blended material

Consumo de Cal (%) Lime consumption (%)	7 días 7 days	28 días 28 days	90 días 90 days	180 días 180 days	360 días 360 days
10% FCC	38,84	44,07	46,46	57,71	61,44
20% FCC	32,17	33,65	37,03	42,89	47,22
10% MK	28,39	33,19	38,87	43,81	45,77
10% HS/ SF	20,29	25,89	29,34	33,91	33,30

Estos resultados son coincidentes con los obtenidos al evaluar la resistencia mecánica a compresión (ver Figura 3), donde se destaca el desempeño de la mezcla con 10% FCC.

Above results are in line with the ones obtained from mechanical compressive strength (see Figure 3), highlighting the performance of 10% FCC paste.

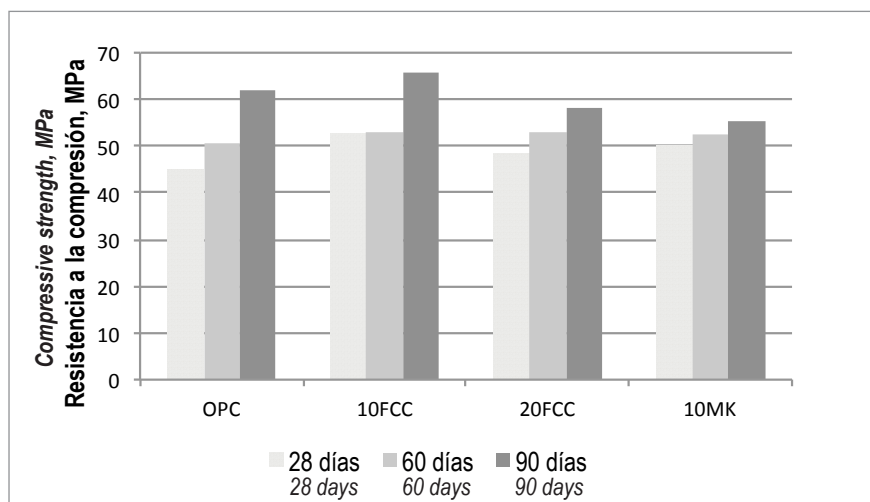


Figura 3. Resistencia de los morteros con y sin adición
Figure 3. Mortars pastes compressive strength, with and without addition

3.2 Análisis de NMR - NMR ²⁹Si de pastas hidratadas

La técnica de espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR) de ²⁹Si se utiliza para identificar el grado de polimerización de los silicatos en la pasta hidratada. Las señales en el espectro que se obtienen son dependientes de la longitud y ángulo del enlace Si-O-Si así como de los átomos vecinos. Inicialmente, las fases anhidras del cemento corresponden a Q0 (-66 a -74 ppm), donde el átomo de Silicio no comparte oxígenos con otros vecinos, y a medida que la hidratación transcurre se da lugar a la polimerización obteniéndose dímeros (Q1, -75 a -82 ppm) o cadenas (Q2, -85 a -95 ppm), dando origen al CSH. La sustitución del Si en el tetraedro por átomos de aluminio (Qn (xAl)), desplaza la señal del espectro hacia valores más positivos. La Figura 4 muestra los espectros NMR 10% ²⁹Si de la pasta de referencia y las pastas adicionadas con FCC, MK y HS, a edades de 1, 7 y 90 días de curado. En todos los espectros se pueden observar componentes del cemento anhidro sin reaccionar a resonancias estrechas ubicadas en -71.3 ppm y -73.3 ppm atribuibles a la belita (C2) y la alita (C3) respectivamente, así como resonancias amplias no muy resueltas con picos pertenecientes a tetraedros Qⁿ de silicato cálcico hidratado (CSH) (Kjorth et al., 1988; Brough et al., 1994; Cong et al., 1998).

3.2 NMR - NMR ²⁹Si analysis on hydrated pastes

The ²⁹Si Nuclear magnetic resonance technique (NMR) is used to identify the level of silicate polymerization on the hydrated paste. The obtained spectrum signals depend on the length and angle of the Si-O-Si link, as well as on the adjacent atoms. Initially, the cement anhydrous phases correspond to Q0 (-66 a -74 ppm), where the silicon atom does not share oxygen with adjacent atoms. As long as hydration progresses, polymerization takes place delivering dimers (Q1, -75 a -82 ppm) or chains (Q2, -85 a -95 ppm), making room for CHS. The replacement of Si in the tetrahedron by aluminum atoms (Qn (xAl)) displaces the spectrum signal towards more positive values. Figure 4 show the NMR ²⁹Si spectrums on the reference paste and 10% FCC, MK and SF blended pastes at ages of 1, 7 and 90 curing days. All spectrums contain non-reactive anhydrous cement components at close resonances ranging from -71.3 ppm and -73.3 ppm attributable to belite (C3) and alite (C2), respectively. The spectrums also contain wide resonances, still unresolved, with peaks pertaining to Qⁿ tetrahedrons of calcium silicate hydrate (CSH) (Kjorth et al., 1988; Brough et al., 1994; Cong et al., 1998).

Las resonancias de esta fase se originan en los grupos de tetraedros de SiO_4 ubicados al final de las cadenas (Q1, a -78ppm), en el centro de las cadenas (Q², a -85 ppm) y ubicados en posición de puente (Q^{2p}, a -82 ppm). Por último se puede observar un pico a -81 ppm, perteneciente a la resonancia de un tetraedro de SiO_4 con un tetraedro de AlO_4 como vecino más cercano (Q² (1Al)) (Richardson et al., 1993; Andersen et al., 2003).

This phase resonances are originated in the SiO_4 tetrahedrons groups located at the end of chains (Q1, a -78ppm), at the center chains (Q², a -85 ppm) and, located at bridging position (Q^{2p}, a -82 ppm). Finally there is a peak at -81 ppm, pertaining to the resonance of a SiO_4 tetrahedron and AlO_4 tetrahedron as the closest neighbor (Q² (1Al)) (Richardson et al., 1993; Andersen et al., 2003).

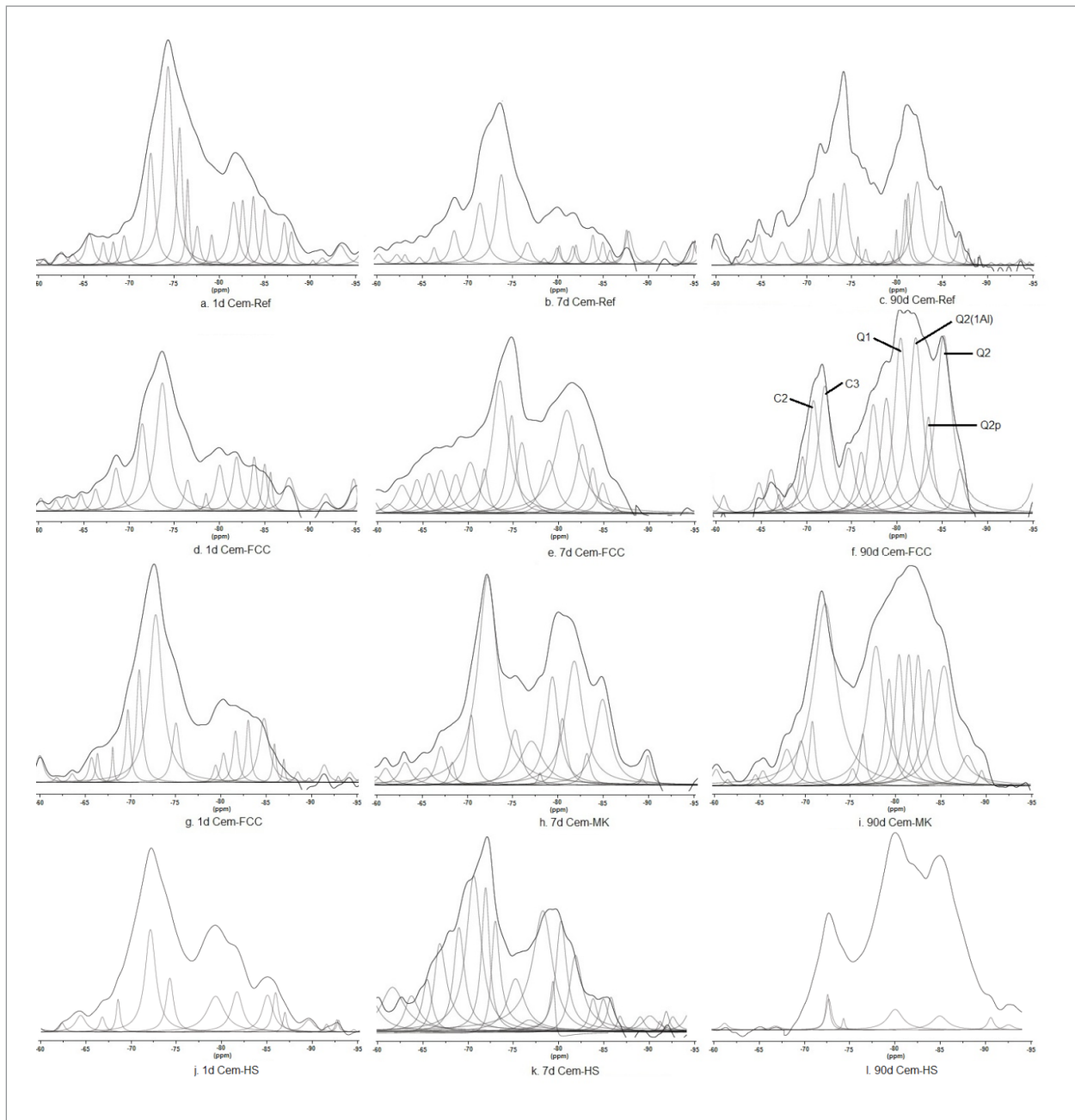


Figura 4. Espectro NMR ^{29}Si de muestra de cemento hidratado a: a). 1 día (Cem-Ref) b). 7 días (Cem-Ref) c). 90 días (Cem-Ref) d). 1 día (Cem-FCC) e). 7 días (Cem-FCC) f). 90 días (Cem-Ref) g). 1 día (Cem-MK) h). 7 días (Cem-MK) i). 90 días (Cem-MK) j). 1 día (Cem-HS) k). 7 días (Cem-HS) l). 90 días. C2: silicato bicálcico (SC_2), C3: silicato tricálcico (SC_3)

Figure 4. NMR ^{29}Si spectrum of hydrated cement sample at: a). 1 day (Ref-Cem) b). 7 days (Ref-Cem) c). 90 days (Ref-Cem) d). 1 day (FCC-Cem) e). 7 days (FCC-Cem) f). 90 days (Ref-Cem) g). 1 day (MK-Cem) h). 7 days (MK-Cem) i). 90 days (MK-Cem) j). 1 day (SF-Cem) k). 7 days (SF-Cem) l). 90 days. C2: bicalcium silicate (SC_2), C3: tricalcium silicate (SC_3)

Al incrementar el tiempo de curado se observa la disminución de los picos C2 y C3, seguido de un incremento en la cantidad de las especies de SiO_4 , Q¹, Q²(1Al), Q² y Q^{2p}, correspondientes a la fase CSH, confirmando así el avance del proceso de hidratación; en particular a los 90 días de curado se observa un mayor grado de reacción en las pastas con adición de FCC y MK. Es de anotar, que en este caso las unidades Q²(1Al) incrementan en mayor grado; este comportamiento obedece al mayor porcentaje de Al_2O_3 presente en la composición química de estas adiciones en comparación a las pastas patrón y las pastas con adición de HS. Al incrementar el grado de sustitución del Si por Al en las posiciones de puente de la cadena de CSH, también se puede conducir a una aceleración de la velocidad de hidratación de la Belita (Andersen et al., 2004).

3.3 Análisis de NMR - NMR ²⁷Al de pastas hidratadas

Los estudios de NMR ²⁷Al en pastas de cemento hidratado permiten hacer el seguimiento de la hidratación de las fases de aluminato cálcico mediante la observación de las especies de Al coordinado tetraédrica, Al (IV), y octaédricamente, Al (VI) (Andersen et al., 2003; Faucon et al., 1998; Faucon et al., 1998a). La figura 5 muestra los espectros NMR ²⁷Al de las pastas adicionadas a 1, 7 y 90 días de curado, donde se aprecia una señal alrededor de 13 ppm en todos los espectros correspondiente al Al(VI) de la etringita (Brunet et al., 2010); la presencia de esta fase se corrobora con los resultados obtenidos en el análisis de DRX. Por otra parte, se debe considerar la resonancia alrededor de 74 ppm atribuida al Al(IV) incorporado en las cadenas de CSH. Estos reemplazos de Si por Al en los tetraedros de estas cadenas es soportado por la observación de Q²(1Al) en NMR ²⁹Si. Este comportamiento es más pronunciado a los 90 días de curado, tanto en las pastas referencia como en las pastas con las diferentes adiciones. Algunos autores mencionan que la resonancia del Al(IV) del aluminato tricálcico (C₃A) en el cemento anhidrido se encuentra a valores aproximadamente de 80 ppm, seguido de un desplazamiento a valores más bajos durante el desarrollo del proceso de hidratación, como consecuencia principalmente del Al(IV) en el ferroaluminato tetracálcico (C₄AF), este comportamiento fue observado en todos los espectros analizados (Brunet et al., 2010).

By raising curing ages, a decrease of peaks C2 and C3 is observed, followed by an increased amount of SiO_4 , Q¹, Q²(1Al), Q² and Q^{2p}, which correspond to the CSH phase, thus confirming the progress of hydration process. Particularly, the highest reaction level is observed on FCC and MK blended pastes at 90 curing days. It is worth mentioning that in such a case, Q²(1Al) units are highly increased. Such behavior is derived from the high percentage of Al_2O_3 available in the chemical composition of such blended pastes, in comparison to pattern pastes and SF pastes. By increasing the replacement level of Si by Al in bridging positions, in the CSH chain, may lead to the acceleration of Belite hydration speed (Andersen et al., 2004).

3.3 NMR - NMR ²⁷Al analysis on hydrated pastes

NMR ²⁷Al studies on hydrated cement pastes allow us to monitor calcium aluminate hydration phases, by means of the observation of combined tetrahedral Al samples, Al (IV); and octahedral, Al (VI) (Andersen et al., 2003; Faucon et al., 1998; Faucon et al., 1998a). Figure 5 presents NMR ²⁷Al spectrums of blended pastes at 1, 7 and 90 curing days, where a signal of about 13 ppm is available for all the spectrums corresponding to Al(VI) of ettringite (Brunet et al., 2010). The presence of such phase is proven by the results obtained from DRX analysis. On the other hand, a resonance close to 74 ppm, which is attributed to the Al(IV) added to CSH chains, shall be considered. The replacements of Si by Al in the chain tetrahedrons are supported by the observation of Q²(1Al) on NMR ²⁹Si. This behavior is prominent at 90 curing days, as much for reference pastes as for different blended pastes. Some researches state that the Al(IV) resonance of tri-calcium aluminate (C₃A) on anhydrous cement is close to 80 ppm, followed by displacement of lower values during the progress of hydration process, mainly as a consequence of Al(IV) in the tetra-calcium ferro-aluminate (C₄AF). This behavior was observed in all analyzed spectrums (Brunet et al., 2010).

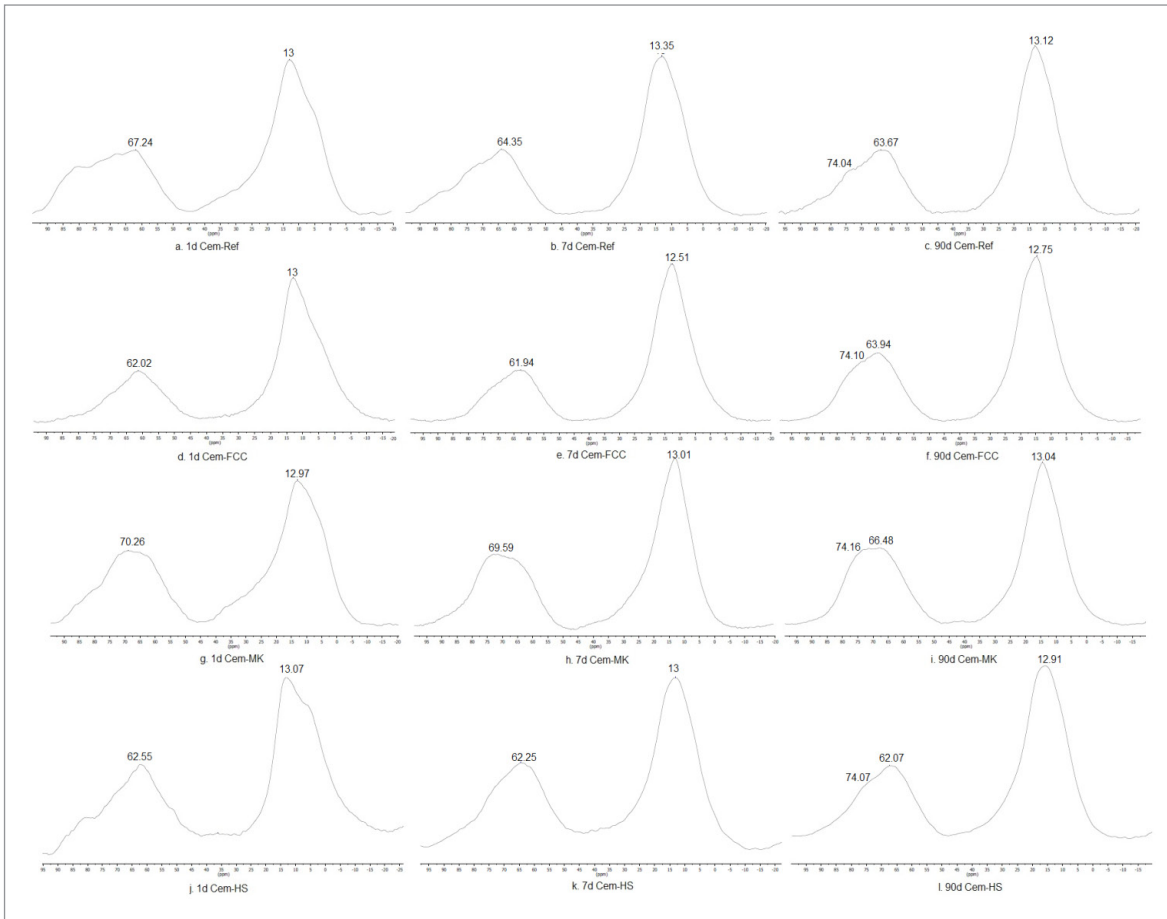


Figura 5. Espectro NMR ^{27}Al de muestra de cemento hidratado a: a). 1 día (Cem-Ref) b). 7 días (Cem-Ref) c). 90 días (Cem-Ref) d). 1 día (Cem-FCC) e). 7 días (Cem-FCC) f). 90 días (Cem-Ref) g). 1 día (Cem-MK) h). 7 días (Cem-MK) i). 90 días (Cem-MK) j). 1 día (Cem-HS) k). 7 días (Cem-HS) l). 90 días

Figure 5. NMR ^{27}Al spectrum of hydrated cement sample at: a). 1 day (Ref-Cem) b). 7 days (Ref-Cem) c). 90 days (Ref-Cem) d). 1 day (FCC-Cem) e). 7 days (FCC-Cem) f). 90 days (Ref-Cem) g). 1 day (MK-Cem) h). 7 days (MK-Cem) i). 90 days (MK-Cem). 1 day (SF-Cem) k). 7 days (SF-Cem) l). 90 days

3.4 Evaluación por difracción de rayos X

En la Figura 6 se presentan los resultados de la técnica de difracción de rayos X. En esta Figura se observa que todos los patrones de difracción son similares, sin embargo las intensidades de los productos de hidratación son diferentes.

3.4 X-ray diffraction analysis

Figure 6 present the results of X-ray diffraction technique. This Figure shows that all diffraction patterns are similar; however the intensity of blended products is different.

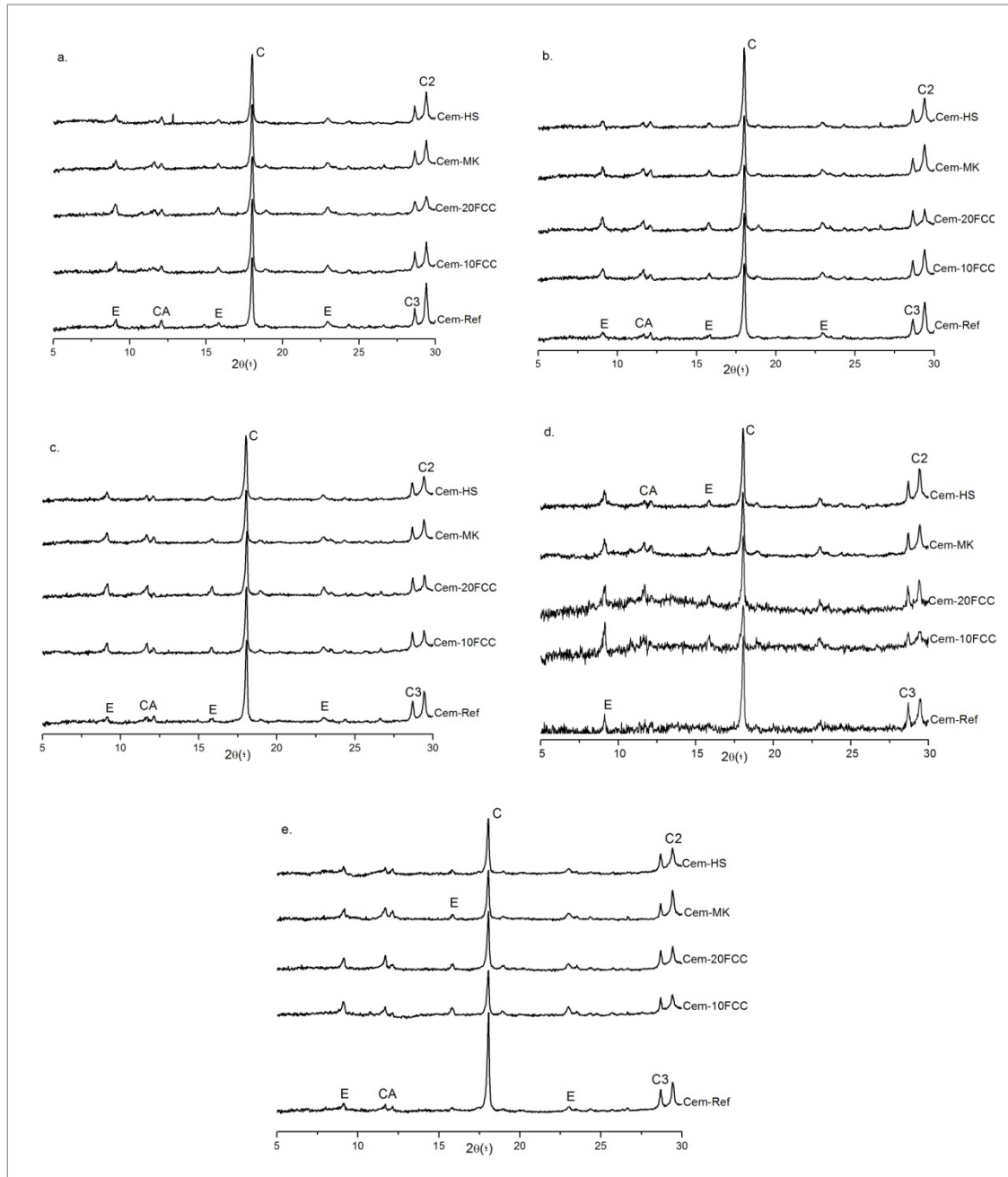


Figura 6. Difractogramas de pastas de OPC adicionadas con FCC, MK y HS. a) 7 días, b) 28 días, c) 90 días, d) 180 días y e) 360 días. E: Etringita, CA: CAH10, C: Ca(OH)₂, C3: Silicato tricálcico (SC3), C2: Silicato bicálcico (SC2)

Figure 6. Diffraction graphs of OPC pastes blended with FCC, MK and SF. a) 7 days, b) 28 days, c) 90 days, d) 180 days and e) 360 days. E: Ettringite, CA: CAH10, C: Ca (OH)₂, C3: Tricalcium Silicate (SC3), C2: Bicalcium Silicate (SC2)

Los productos de hidratación observados son: aluminatos cálcicos hidratados, etringita y portlandita, confirmando los resultados obtenidos por las técnicas TG / DTG y NMR. Silicatos bicálcicos (C2) y tricálcicos (C3), también se observaron en todas las pastas evaluadas, presentando una disminución con el tiempo de curado, evidencia del avance progresivo del proceso de hidratación. Se resalta que existe menor disposición de estos silicatos en las pastas con adición del 20%, comportamiento atribuido por García de Lomas et al. (2007) al efecto de dilución debido al mayor porcentaje de sustitución realizado.

The observed hydration products are: calcium silicate hydrates, ettringite and portlandite, which confirm the results obtained by TG / DTG and NMR techniques. Bicalcium silicates (C2) and Tricalcium silicates (C3) were also observed in all the analyzed pastes, which show a decrease throughout curing ages, thus evidencing a progressive advance of hydration process. It is worth highlighting that the ability of such silicates is lower for 20% blended pastes. This behavior is attributed, by Garcia de Lomas et al. (2007), to the dilution effect provoked by the higher percentage of replacement carried out.

Este mismo comportamiento frente a las edades de curado, fue observado en el pico correspondiente a la portlandita, ubicado a un valor 2θ alrededor de 17,8. A edades tempranas, se ve una disminución más marcada en las pastas con adición de FCC y MK; este comportamiento es debido a la similitud en sus características químicas. A la edad de 90 días las muestras adicionadas, presentan una disminución significativa de la portlandita en comparación a las pastas patrón, concordando con resultados reportados por Hsu et al. (2001). El pico de intensidad reducida, ubicado a un valor 2θ de 8.6 corresponde a la fase etringita.

3.5 Observación por microscopía electrónica

En la Figura 7 se presentan las micrografías SEM de las pastas de cemento referencia y adicionadas con FCC, MK y HS curadas a 3 días. Estas micrografías confirman la presencia de los productos de hidratación encontrados en el análisis por difracción de rayos X. En las pastas de cemento referencia y con adición de humo de sílice se observan pequeñas agujas, indicando la formación de etringita, sin embargo las pastas adicionadas con FCC y MK poseen una mayor cantidad de esta fase, además de la presencia de aluminatos cálcicos hidratados en forma de hexágonos, debido a su alto contenido de Al_2O_3 . En general todas las pastas presentan la formación del gel silicato cálcico hidratado.

In relation with curing ages, the same behavior was observed for the portlandite peak, located at a value of 2θ around 17.8. At early ages, a marked decrease is observed for FCC and MK blended pastes, which behavior is due to similarities of chemical composition. At 90 curing days, blended samples show a significant portlandite decrease in comparison to pattern pastes, thus matching the results reported by Hsu et al. (2001). Reduced peak intensity, located at a value of 2θ around 8.6, corresponds to the ettringite phase.

3.5 Scanning electron microscopy analysis

Figure 7 presents the SEM micrographs of reference cement pastes and FCC, MK and FS blended pastes cured at 3 days. Such micrographs confirm the presence of hydration products found by the X-ray diffraction analysis. Small needles are observed in the reference cement pastes and SF blended pastes, thus indicating the formation of ettringite; however, FCC and MK blended pastes have a higher amount of ettringite and they contain calcium aluminate hydrates of hexagon shape, due to a high content of Al_2O_3 . In general all pastes show the formation of calcium silicate hydrate gel.

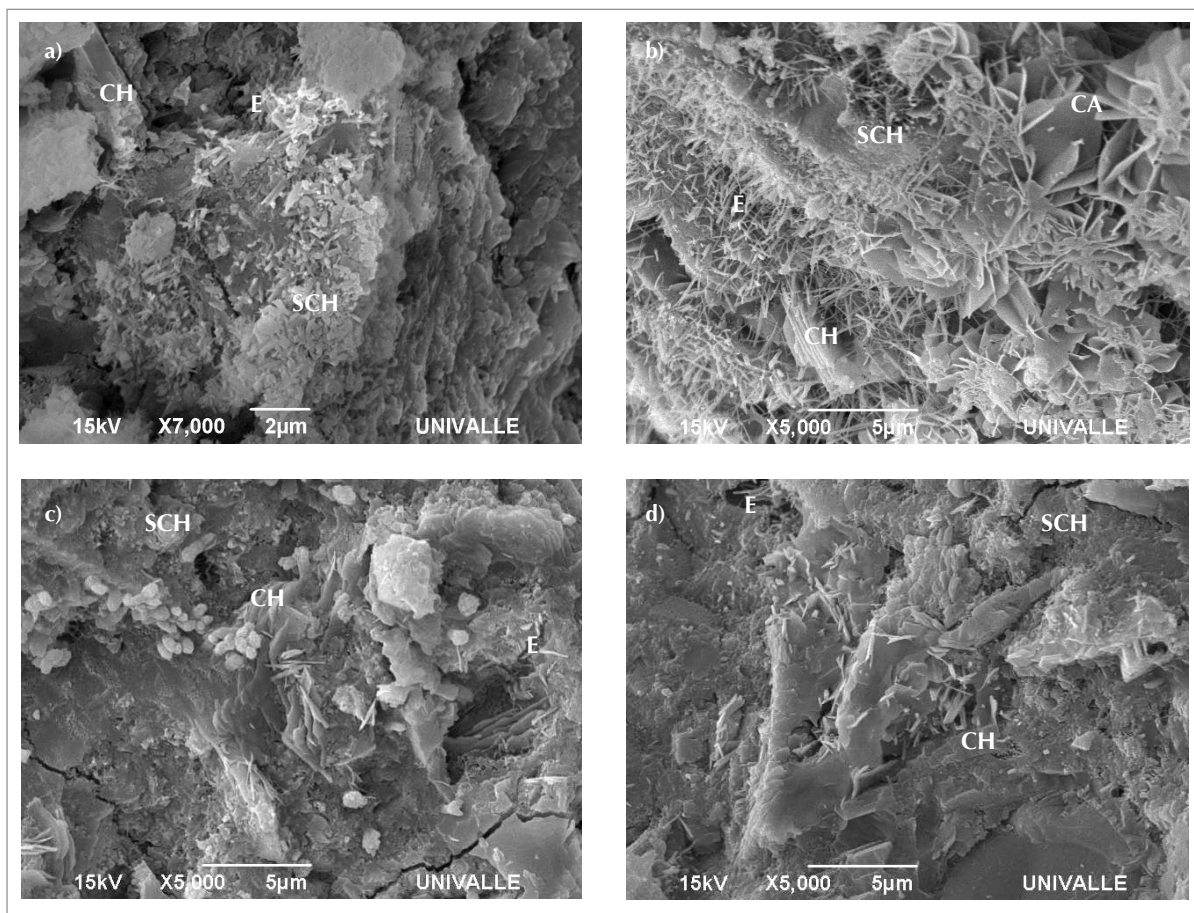


Figura 6. Micrografías SEM de pastas hidratadas a 3 días de curado. a) OPC, b) OPC-FCC, c) OPC-MK y d) OPC-HS. (E: Etringita, CA: CAH_{10} , C: $Ca(OH)_2$)

Figure 6. Photomicrograph of SEM hydrated pastes at 3 curing days a) OPC, b) OPC-FCC, c) OPC-MK and d) OPC-HS. (E: Etringite, CA: CAH_{10} , C: $Ca(OH)_2$)

4. Conclusiones

Con base en los resultados de la presente investigación:

- Se comprobó el potencial que posee el FCC como material puzolánico en matrices cementicias de cemento portland, presentando la más alta reactividad las mezclas con el 10% de adición, con una proporción de cal fijada del 61% a 360 días de curado, valor que supera el reportado por adiciones de HS o MK incorporadas al cemento en igual porcentaje.
- Se identificaron, mediante las diferentes técnicas de caracterización utilizadas, que los principales productos de hidratación del cemento adicionado con FCC son el gel silicato cálcico hidratado (CSH), la etringita, el aluminato y el silicoaluminato cálcico (CAH y CASH).
- Cabe anotar, que existe la opción de utilizar hasta un 20% de FCC en reemplazo de cemento portland dado que esta mezcla presenta un desempeño similar a las pastas con adición de 10%MK y 10%HS.

5. Agradecimientos

Los autores del presente artículo, miembros de los grupos Materiales Compuestos de la Universidad del Valle y Materiales y Medio Ambiente de la Universidad Nacional sede Palmira agradecen a sus instituciones, al Centro de Excelencia de nuevos Materiales (CENM-Univalle), y al Departamento Administrativo de Ciencia y Tecnología Colciencias por el apoyo para la realización de este estudio.

6. Referencias/References

- ACI 201.2R (2008), Guide to Durable Concrete
- Andersen M.D., Jakobsen H.J., Skibsted J. (2003), Incorporation of aluminum in the calcium silicate hydrate (C-S-H) of hydrated Portland cements: a high-field ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR investigation. *Inorg. Chem*, 42(7), 2280-2287.
- Andersen M.D., Jakobsen H.J., Skibsted J. (2004), Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy. *Cement and Concrete Res.*, 34(5), 857-868.
- Borrachero M.V., Monzó J., Payá J., Peris-Mora E., Vunda C., Velázquez S., Soriano L. (2002), El catalizador gastado de craqueo catalítico adicionado al cemento portland: las primeras 48 horas de curado y la evolución de la resistencia mecánica, en Proceedings del VIII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos, Gandía, España.
- Brough A., Dobson C.M., Richardson I.G., Groves G.W. (1994), Applications of selective ^{29}Si isotopic enrichment to studies of the structure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gels. *J. Am. Ceram. Soc.*, 77(2), 593-596.
- Brunet F., Charpentier T., Chao C.N., Peycelon H., Nonat A. (2010), Characterization by solid-state NMR and selective dissolution techniques of anhydrous and hydrated CEM V cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 40(2), 208-219.
- Carrasco M.F., Menendez G., Bonavetti V., Irassar E.F. (2005), Strength optimization of "tailor - made cement" with limestone filler and blast furnace slag. *Cement and Concrete Research*, 35(7), 1324-1331.
- Chen H.L., Tseng Y.S., Hsu K.C. (2004), Spent FCC catalyst as a pozzolanic material for high-performance mortars. *Cement & Concrete Composites*, 26(6), 657-664
- Cong X., Kirkpatrick R.J., Yarger J.L., Mcmillan P.F. (1998), The structure of calcium silicate hydrate: NMR and Raman spectroscopic results. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials*, 143-158.
- Dweck J., Pinto C.A., Büchler P.M. (2008), Study of a Brazilian spent catalyst as cement aggregate by thermal and mechanical analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 92(1), 121-127.
- Faucon P., Charpentier T., Bertrandie D., Nomat A., Virlet J., Petit J.C. (1998), Characterization of calcium aluminate hydrates of cement pastes by ^{27}Al MQ-MAS NMR. *Inorg. Chem*, 37(15), 3726-3733.
- Faucon P., Charpentier T., Nomat A., Petit J.C. (1998a), Triple-quantum two-dimensional ^{27}Al magic angle nuclear magnetic resonance study of the aluminium incorporation in calcium silicate hydrates. *J. Am. Chem. Soc.*, 120(46), 12075-12082.

4. Conclusions

Based on the results of the current research:

- The potential of FCC as pozzolanic material was proven in Portland cement matrixes, showing the highest reactivity in 10% blended samples, with a proportion of affixed lime of 61% at 360 curing days. This value exceeds the ones reported by FS and MK blended pastes at the same percentage.
- By means of different characterization techniques, it was determined that the main hydration products for FCC blended cement are: calcium silicate hydrate (CSH), ettringite, calcium aluminate hydrates (CAH) and hydrated calcium aluminosilicates (CASH).
- It is worth mentioning the possibility of using up to a 20% FCC in replacement of Portland cement, as this mixture presents a similar behavior as 10%MK and 10%SF blended pastes.

5. Acknowledgments

The authors of this study - members of Composite Material Group at Universidad del Valle, and Materials and Environment at the Universidad Nacional, Palmira - wish to express their gratitude to their respective universities, to the Excellence Center of New Materials (CENM-Univalle) and to the Administrative Department of Science and Technologies (Colciencias) for the support provided for the development of this research.

- García de Lomas M., Sanchez de Rojas M.I., Frías M. (2007)**, Pozzolanic reaction of a spent fluid catalytic cracking catalyst in FCC-cement mortars. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 90(2), 443-447.
- Hjorth J., Skibsted J., Jakobsen H.J. (1988)**, ^{29}Si MAS NMR studies of Portland cement components effects of microsilica on the hydration reaction. *Cement and Concrete Research*, 18(5), 789-798.
- Hsu K.C., Tseng Y.S., Ku F.F., Su N. (2001)**, Oil Cracking Waste Catalyst as an Active Pozzolanic Material for Superplasticized Mortars. *Cement and Concrete Research*, 31(12), 1815-1820.
- Kumar P., Monteiro P. (2006)**, *Concrete Structure, Properties and Materials*. Prentice Hall, New Jersey.
- Pacewska B., Wilińska I., Kubissa J. (1998)**, Use of spent catalyst from catalytic cracking in fluidized bed as a new concrete additive. *Thermochimica Acta*, 322(2), 175-181.
- Pacewska B., Wilińska I., Bukowska M. (2000)**, Hydration of cement slurry in the presence of spent cracking catalyst. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 60(1), 71-78.
- Pacewska B., Wilińska I., Bukowska M., Nocuń-Wczelik W. (2002)**, Effect of waste inosilicate material on cement hydration and properties of cement mortars. *Cement and Concrete Research*, 32(11), 1823-1830.
- Payá J., Monzó J., Borrachero M.V., Peris-Mora E., Amahjour F. (2000)**, Mechanical treatment of fly ashes: Part IV. Strength development of ground fly ash-cement mortars at different temperatures. *Cement and Concrete Research*, 30(4), 543-551.
- Payá J., Monzó J., Borrachero M.V., Velázquez S., Bonilla M. (2003)**, Determination of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking residue. Thermogravimetric analysis studies on FC3R-lime pastes. *Cement and Concrete Research*, 33(7), 1085-1091.
- Payá J., Monzó J., Borrachero M.V., Velázquez S. (2003a)**, Evaluation of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R). Thermogravimetric analysis studies on FC3R-Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 33(4), 603-609.
- Paya J., Borrachero MV., Monzó J., Soriano L. (2009)**, Estudio del comportamiento de diversos residuos de catalizadores de craqueo catalítico (FCC) en cemento Portland. *Materiales de Construcción*, 59(296), 37-52.
- Pinto C.A., Bochler P., Dweck J. (2007)**, Pozzolanic Properties of a Residual FCC Catalyst during the Early Stages of Cement Hydration Evaluation by thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 87(3), 715-720.
- Richardson I.G., Brough A.R., Brydson R., Groves G.W., Dobson C.M. (1993)**, Location of aluminum in substituted calcium silicate hydrate (C-S-H) gels as determined by ^{29}Si and ^{27}Al NMR and EELS. *J. Am. Ceram. Soc.*, 76(9), 2285-2288.
- Torres J, Baquero EA, Silva AR. (2009)**, Evaluación de la actividad puzolánica de un residuo de la industria del petróleo, *Dyna*, 72(158), 49-53.
- Torres J., Trochez J., Mejía de Gutiérrez R. (2012)**, Reutilización de un residuo de la industria petroquímica como adición al cemento portland. *Ingeniería y Ciencia*, 8(15), 141-156.
- Trochez J., Torres J., Mejía de Gutiérrez R. (2010)**, Estudio de la hidratación de pastas de cemento adicionadas con catalizador de craqueo catalítico usado (FCC) de una refinera colombiana. *Fac. Ing. Univ. Antioquia*, 55, 26-34.
- Tseng Y.S., Huang C.L., Hsu K.C. (2005)**, The pozzolanic activity of a calcined waste FCC catalyst and its effect on the compressive strength of cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 35(4), 782-787.
- Zhang T., Yu Q., Wei J., Gao P., Chen P., Hu J. (2012)**, Micro-structural development of gap-graded blended cement pastes containing a high amount of supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Composites*, 34(9), 1024-1032.
- Zornoza E. (2007)**, El papel del catalizador usado de craqueo catalítico FCC como material puzolánico en el proceso de corrosión de armaduras de hormigón. Universidad Politécnica de Valencia, España.
- Zornosa E., Paya J., Garcés P. (2008)**, Chloride-induced corrosion of steel embedded in mortars containing fly ash and spent cracking catalyst. *Corrosion Science*, 50(6), 1567-1575.