


Trabajo de Investigación CST

ATAQUE ÁCIDO EN MORTEROS DE ACTIVACIÓN ALCALINA: PROPUESTA DE ENSAYO

Por:

JEFFRY ADRIAN MARTÍN RODRÍGUEZ

Abril 2018

Autor / Author: Jeffry Adrián Martín Rodríguez		Fecha / Date: Mayo 2018
Título / Title ATAQUE ÁCIDO EN MORTEROS DE ACTIVACIÓN ALCALINA: PROPUESTA DE ENSAYO		
Directores del trabajo / Supervisors: Dra. Ana María Mellado Romero Dr. Jorge Juan Payá Bernabeu	Código / Code: CST/MIH	Nº páginas / Pages: 108
Departamento / Department: INGENIERÍA DE LA CONSTRUCCIÓN Y PROYECTOS DE INGENIERÍA CIVIL		
Universidad / University UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA		 UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
Palabras clave / Keywords: Activación alcalina, geopolímero, ataque ácido, lixiviación, capacidad de neutralización ácida.		
Código Unesco: 3305.05 Tecnología del Hormigón 3312.02 Aglomerantes 3313.04 Material de Construcción 3312.08 Propiedades de los Materiales		

A mis padres, Virginia y Adrián, por sus buenos consejos, su apoyo desmedido y la confianza depositada en mí.

A mi novia, Ana Virginia, porque siempre me motivó en todo momento durante esta etapa.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por su infinita bondad y por haberme bendecido con buena salud para cumplir con mis objetivos.

A mis tutores, Ana María Mellado Romero y Jordi Payá Bernabeu, por el tiempo invertido, su interés en llevar a cabo el trabajo y la paciencia que los caracteriza.

A María Victoria Borrachero, Lourdes Soriano y Alba Font, porque siempre estaban dispuestas a ayudarme y a resolver cualquier duda, aunque tuvieran su tiempo limitado.

A mis amigos del máster de Ingeniería del Hormigón, que hicieron de esta etapa de mi vida, una experiencia inolvidable.

RESUMEN

En esta investigación se analizó el comportamiento de distintos morteros de activación alcalina o geopolímeros frente al ataque ácido proponiendo un nuevo método de evaluación que permita relacionarlos con la durabilidad y establecer comparaciones con el mortero control de cemento Portland ordinario (CPO).

Se seleccionaron cuatro precursores para someterlos al proceso de activación alcalina: escoria de alto horno (ESC), silicoaluminato cálcico vítreo (VCAS), ceniza volante (CV) y residuo de catalizador de craqueo catalítico (FCC).

Se prepararon probetas prismáticas de mortero para cada geopolímero con el objeto de estudiar su durabilidad mediante la siguiente serie de pruebas: por una parte, determinar la capacidad de neutralización ácida (ANC) con distintos valores de pH sobre muestras en polvo y, por otra parte, determinar la pérdida de masa en los especímenes y la variación de pH con respecto al tiempo en secciones de probetas de mortero.

En general, se esperaba que los valores obtenidos de la capacidad de neutralización ácida en soluciones de pH 7, 4 y 2 y la pérdida de masa producida por la lixiviación en una disolución de pH 2 estuvieran relacionados directamente con la cantidad de calcio en cada conglomerante, lo que así fue a excepción del FCC. Este material no siguió este patrón, probablemente porque su curado se realizó a temperatura ambiente en la cámara húmeda y las reacciones químicas fueron más lentas generando productos de reacción menos resistentes al ataque ácido.

Adicionalmente, se realizó el ensayo de inmersión de probetas cúbicas en condiciones agresivas más extremas (pH 0), determinando su estabilidad a través de la variación de masa de las mismas. Se evaluó la durabilidad de los productos de reacción de la activación alcalina que forman el conglomerante de cada mortero, observándose que la CV presenta la menor pérdida de masa (3.8%), evidenciando la estabilidad de los geles de silicoaluminato de sodio hidratado (N-A-S-H) frente al ataque ácido, el VCAS (10.7%) CPO (9.4%) y ESC (6.7%) presentan pérdidas de masa similares, pero con un notable deterioro superficial; en el FCC se observó una pérdida de masa significativamente más elevada (38.4%), que no coincide con el comportamiento de los geles N-A-S-H frente a un ataque ácido.

En el ensayo anterior, de poco más de dos meses, también se monitoreaba el pH de las disoluciones a fin de conocer la capacidad de cada material para disminuir la acidez del medio, donde se observó que los máximos valores alcanzados fueron por el CPO (2.77) y la ESC (2.72), debido a sus elevados contenidos de calcio, mientras que el pH final del FCC (1.88) deja en evidencia que sus geles N-A-S-H son inestables en medios ácidos al presentar un mayor valor que el VCAS (1.33) y la CV (0.66).

Finalmente, tras el ataque ácido de las probetas a pH 2, las mismas se cortaron y se revelaron con fenolftaleína en su cara interior y se observaron mediante el microscopio óptico y el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) para identificar un posible frente de ataque. En el microscopio óptico no se apreció un frente de ataque en ninguno de los morteros estudiados, ya que el ataque ocurre de manera superficial y el árido silíceo, al no reaccionar con el ácido, funciona como una barrera que impide la penetración del agente agresivo en la matriz.

Por lo anterior, solo se llevaron dos muestras (CPO y FCC) al FESEM y se corroboró que las pastas de los morteros estaban en buenas condiciones, es decir, no presentaban lixiviación. Se observaron altos niveles de silicio en los áridos, combinaciones de silicio y calcio para las pastas de CPO y combinaciones de silicio y aluminio para las pastas de FCC.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1. INTRODUCCIÓN	11
1.1 Cemento Portland ordinario y el medioambiente	11
1.2 Cementos activados alcalinamente	12
1.2.1 Definición.....	12
1.2.2 Antecedentes	12
1.2.3 Aplicaciones	14
1.2.4 Sustancias activadoras.....	14
1.3 Materiales utilizados para fabricar los geopolímeros en esta investigación.....	15
1.3.1 Escoria granulada de alto horno (ESC).....	15
1.3.2 Ceniza volante (CV).....	16
1.3.3 Aluminosilicato cálcico vítreo (VCAS).....	17
1.3.4 Residuo de catalizador de craqueo catalítico (FCC)	18
1.4 Ataque ácido	19
1.4.1 Definición.....	19
1.4.2 Factores influyentes.....	20
1.4.3 Proceso de ataque	21
1.5 Capacidad de neutralización ácida.....	23
2. OBJETIVOS.....	28
2.1 Objetivo General.....	28
2.2 Objetivos Específicos	28
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	29
3.1 Materiales.....	29
3.1.1 Cemento Portland ordinario (CPO).....	29
3.1.2 Escoria granulada de alto horno (ESC)	30
3.1.3 Silicoaluminato cálcico vítreo (VCAS).....	30
3.1.4 Ceniza volante (CV).....	31
3.1.5 Residuo de catalizador craqueo catalítico (FCC).....	31
3.1.6 Agua	32
3.1.7 Árido.....	32
3.1.8 Hidróxido de sodio (NaOH).....	33
3.1.9 Silicato de sodio (Na ₂ SiO ₃).....	33

3.1.10	Ácido nítrico (HNO_3).....	33
3.2	Equipos y procedimientos experimentales.....	33
3.2.1	Amasadora.....	33
3.2.2	Micromolino.....	34
3.2.3	Dosificadores.....	35
3.2.4	pH-metro	35
3.2.5	Microscopio óptico.....	36
3.2.6	Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM)	37
3.2.7	Equipo para el análisis termogravimétrico.....	38
3.3	Preparación de los morteros.....	38
3.3.1	Mortero de cemento Portland ordinario (CPO).....	39
3.3.2	Morteros de activación alcalina (ESC, VCAS, CV y FCC).....	40
3.4	Resistencias mecánicas	42
3.5	Preparación y valoración de la disolución de ácido nítrico	43
3.6	Ensayo de capacidad de neutralización ácida (ANC).....	44
3.6.1	Procedimiento para la preparación de las muestras	44
3.6.2	Procedimiento para realizar el ensayo de ANC	45
3.7	Ensayo de pérdida de masa en probetas.....	47
3.8	Ensayo de pérdida de masa en probetas cúbicas.....	48
3.9	Resumen de la metodología experimental	49
3.10	Restricción de errores en los resultados.....	50
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	51
4.1	Resultados de resistencias mecánicas	51
4.2	Capacidad de neutralización ácida (ANC).....	51
4.2.1	Cemento Portland ordinario (CPO).....	52
4.2.2	Escoria granulada de alto horno (ESC)	53
4.2.3	Silicoaluminato cálcico vítreo (VCAS).....	54
4.2.4	Ceniza volante (CV).....	55
4.2.5	Residuo de catalizador de craqueo catalítico (FCC)	56
4.2.6	Comparación de resultados de ANC en pastas y morteros	63
4.2.7	Resultados de termogravimetría.....	65
4.3	Ensayo de pérdida de masa en probetas.....	70

4.3.1	Cemento Portland ordinario (CPO).....	71
4.3.2	Escoria granulada de alto horno (ESC).....	72
4.3.3	Silicoaluminato cálcico vítreo (VCAS).....	73
4.3.4	Ceniza volante (CV).....	74
4.3.5	Residuo de catalizador de craqueo catalítico (FCC).....	75
4.4	Microscopía óptica.....	79
4.4.1	Cemento Portland ordinario (CPO).....	80
4.4.2	Escoria granulada de alto horno (ESC).....	81
4.4.3	Silicoaluminato cálcico vítreo (VCAS).....	82
4.4.4	Ceniza volante (CV).....	83
4.4.5	Residuo de catalizador de craqueo catalítico (FCC).....	84
4.5	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM).....	85
4.6	Ensayo de pérdida de masa en probetas cúbicas.....	88
4.6.1	Cemento Portland ordinario (CPO).....	89
4.6.2	Escoria granulada de alto horno (ESC).....	90
4.6.3	Silicoaluminato cálcico vítreo (VCAS).....	92
4.6.4	Ceniza volante (CV).....	93
4.6.5	Residuo de catalizador de craqueo catalítico (FCC).....	95
5.	CONCLUSIONES.....	101
6.	FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN.....	103
7.	BIBLIOGRAFÍA.....	104

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Producción y consumo mundial del cemento en millones de toneladas (2009).....	11
Tabla 2: Composición química del cemento Portland ordinario (CPO).....	29
Tabla 3: Composición química de la escoria de alto horno (ESC).....	30
Tabla 4: Composición química del silicoaluminato cálcico vítreo (VCAS).	30
Tabla 5: Composición química de la ceniza volante (CV).	31
Tabla 6: Composición química del residuo de catalizador de craqueo catalítico (FCC).	31
Tabla 7: Propiedades químicas del agua de amasado.	32
Tabla 8: Fracciones de árido utilizadas.	32
Tabla 9: Composición química del silicato sódico.	33
Tabla 10: Dosificación de mortero control.	39
Tabla 11: Proceso de amasado de CPO.	39
Tabla 12: Parámetros para dosificar los morteros de activación alcalina.....	40
Tabla 13: Dosificación de morteros de activación alcalina.	41
Tabla 14: Proceso de amasado de morteros de activación alcalina.	41
Tabla 15: Propuesta de ensayo.	49
Tabla 16: Resistencias mecánicas de los morteros preparados.	51
Tabla 17: Resultados de los ensayos de ANC.	58
Tabla 18: Constantes de las ecuaciones que describen ANC en el tiempo.	59
Tabla 19: Comparación de resultados de ANC en pastas y morteros.	64
Tabla 20: Pérdida de resistencia en los morteros cúbicos.	100

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Modelo conceptual de la geopolimerización .	13
Figura 2: Capa corroída producto del ataque ácido	22
Figura 3: Reacción de neutralización de la portlandita.	23
Figura 4: ANC en el tiempo para el CPO.	25
Figura 5: Comparación ANC método combinado y por separado para el CPO.	26
Figura 6: Pérdida de masa en probetas monolíticas de CPO.	26
Figura 7: Amasadora.	34
Figura 8: Micromolino vibratorio FRITSCH.	34
Figura 9: Dosimat 775 (izquierda) y Dosimat Plus 805 (derecha).	35
Figura 10: pHmetro transmisor DO9765T.	36
Figura 11: Microscopio óptico (Leica).	36
Figura 12: Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM).	37
Figura 13: Equipo de termogravimetría	38
Figura 14: Moldes utilizados.	40
Figura 15: Equipo para ensayo de resistencia a compresión.	42
Figura 16: Montaje del equipo para el ensayo de ANC.	46
Figura 17: Sección de probeta utilizada para el ensayo de pérdida de masa a pH 2.	47
Figura 18: Montaje utilizado para el ensayo de pérdida de masa.	48
Figura 19: Probetas cúbicas inmersas en solución ácida pH inicial 0.	49
Figura 20: Valor de ANC en el tiempo del CPO.	52
Figura 21: Valor de ANC en el tiempo de la ESC.	53
Figura 22: Valor de ANC en el tiempo del VCAS.	54
Figura 23: Valor de ANC en el tiempo de la CV.	55
Figura 24: Valor de ANC en el tiempo del FCC.	56
Figura 25: ANC de los morteros a pH 7.0 representados con las ecuaciones de ajuste.	60
Figura 26: ANC de los morteros a pH 4.0 representados con las ecuaciones de ajuste	61
Figura 27: ANC promedio para pH 2.0	62
Figura 28: Valores promedio de capacidad de neutralización ácida.	63
Figura 29: Curvas DTG del sólido filtrado en el ensayo de ANC para CPO.	66
Figura 30: Curvas DTG del sólido filtrado en el ensayo de ANC para ESC	67

Figura 31: Curvas DTG del sólido filtrado en el ensayo de ANC para VCAS.....	68
Figura 32: Curvas DTG del sólido filtrado en el ensayo de ANC para CV.	69
Figura 33: Curvas DTG del sólido filtrado en el ensayo de ANC para FCC	70
Figura 34: Volumen de ácido añadido frente al tiempo en ensayo de probetas (CPO).....	71
Figura 35: Pérdida de masa en probetas de CPO.....	72
Figura 36: Volumen de ácido añadido frente en ensayo de probetas (ESC).	72
Figura 37: Pérdida de masa en probetas de ESC.....	73
Figura 38: Volumen de ácido añadido frente en ensayo de probetas (VCAS).....	73
Figura 39: Pérdida de masa en probetas de VCAS.....	74
Figura 40: Volumen de ácido añadido frente al tiempo (CV).....	74
Figura 41: Pérdida de masa en probetas de CV.....	75
Figura 42: Volumen de ácido añadido frente al tiempo (FCC).....	75
Figura 43: Pérdida de masa en probetas de FCC.....	76
Figura 44: Volumen de ácido añadido frente al tiempo en todas las muestras.	77
Figura 45: Pérdida de masa frente al tiempo en todas las muestras.	78
Figura 46: Correlación entre el contenido de CaO y el volumen añadido de ácido.	79
Figura 47: Microscopía óptica del CPO (aumento 8x).....	80
Figura 48: Microscopía óptica de la ESC (aumento 8x)	81
Figura 49: Microscopía óptica del VCAS (aumento 8x).....	82
Figura 50: Microscopía óptica de la CV (aumento 8x).....	83
Figura 51: Microscopía óptica del FCC (aumento 8x).....	84
Figura 52: Perfil analizado de la cara interna de la probeta de CPO.....	86
Figura 53: Perfil analizado de la cara interna de la probeta de FCC.....	87
Figura 54: Imágenes de la cara externa de CPO y FCC mediante FESEM.....	88
Figura 55: Pérdida de masa en probetas de CPO.....	89
Figura 56: Pérdida de masa y variación del pH frente al tiempo (CPO).....	90
Figura 57: Pérdida de masa en probetas de ESC.....	91
Figura 58: Pérdida de masa y variación del pH frente al tiempo (ESC).	91
Figura 59: Pérdida de masa en probetas de VCAS.....	92
Figura 60: Pérdida de masa y variación del pH frente al tiempo (VCAS).	93
Figura 61: Pérdida de masa en probetas de CV.....	94

Figura 62: Pérdida de masa y variación del pH frente al tiempo (CV).	94
Figura 63: Pérdida de masa en probetas de FCC.....	95
Figura 64: Pérdida de masa y variación del pH frente al tiempo (FCC).	96
Figura 65: Variación de masa de las probetas con el tiempo de inmersión en HNO ₃ 1M. ..	96
Figura 66: Variación del pH con el tiempo de inmersión de las muestras en HNO ₃ 1M.	97
Figura 67: Aspecto visual de los morteros cúbicos (7 días de inmersión).	98
Figura 68: Especímenes tras 60 días de inmersión en ácido nítrico.	99
Figura 69: Medición del frente de ataque interno en los morteros cúbicos.....	99
Figura 70: Pérdida de resistencia en morteros cúbicos tras inmersión en HNO ₃ 1M.	100

1. INTRODUCCIÓ

1.1 Cemento Portland ordinario y el medioambiente

El cemento Portland ordinario (CPO) es el conglomerante más utilizado en la industria de la construcción por su durabilidad y coste económico al compararlo con otros materiales, sin embargo, presenta una desventaja muy considerable relacionada con el impacto negativo al medioambiente durante la fase de producción [1].

En la Tabla 1 se muestran las cantidades producidas y consumidas de cemento por cada continente en el año 2009, reflejando un total de tres mil millones de toneladas [2], pero en un estudio realizado más reciente por el Servicio Geológico de los Estados Unidos de América (EE.UU.). se estimó que durante el año 2017 la producción de cemento fue de cuatro mil millones de toneladas, lo cual es un aumento notable en apenas 8 años [3].

Tabla 1: Producción y consumo mundial del cemento en millones de toneladas (2009) [2].

Continente	Producción	Consumo
Asia	2303	2267
Europa	346	334
América	228	232
África	146	161
Oceanía	10	11
Total	3033	3005

Aproximadamente, una tonelada de CPO genera 0,55 toneladas de CO₂ químico debido a la descarbonatación de la caliza empleada en su preparación y produce 0,39 toneladas adicionales de CO₂ en emisiones de combustible para los procesos de cocción y molienda, lo que representa un total de 0,94 toneladas de CO₂ [4]. A manera de comparación, otros investigadores [5] detallan que la industria del cemento emitió aproximadamente 0,87 kg de CO₂ por cada kg de cemento producido en el año 2000. A partir de lo anterior, se concluye que la producción de cemento contribuye con un 7% del total de las emisiones mundiales de CO₂ [6].

Por lo tanto, se vienen desarrollando desde hace décadas diversas líneas de investigación dirigidas a obtener nuevos conglomerantes a partir de residuos o materiales con menor impacto ambiental, que puedan reemplazar al cemento Portland; entre estos, los de mayor actualidad son los llamados cementos de activación alcalina [7][8].

1.2 Cementos activados alcalinamente

1.2.1 Definición

Los conglomerantes activados alcalinamente están recibiendo una atención creciente como alternativa al cemento Portland debido a su alta resistencia, durabilidad y menor impacto ambiental. Se preparan mezclando materiales pulverizados ricos en silicio y aluminio, principalmente, tales como cenizas volantes, escoria de alto horno o metacaolín, con una solución activante alcalina [1].

El producto de reacción es un aluminosilicato alcalino hidratado sintético que tiene una estructura de red similar a los de los polímeros termoestables orgánicos y, por lo tanto, Davidovits los llamó geopolímeros [9].

1.2.2 Antecedentes

El primer uso de disoluciones alcalinas como componente de material cementante se remonta al año 1930, cuando Kuhl investigó el comportamiento de mezclas de escoria molida y solución de hidróxido potásico. Luego surgieron más estudios sobre el tema, por ejemplo: Chassevent midió la reactividad de escorias usando hidróxido potásico e hidróxido de sodio en 1937, y Purdon, en 1940, hizo el primer estudio extensivo de laboratorio sobre cementos sin clínker a partir de escoria y disoluciones alcalinas (mezclas de hidróxidos y sales alcalinas) [10].

En 1957, Glukhovsky descubrió la posibilidad de obtener materiales cementantes a partir de aluminosilicato con bajo contenido o sin calcio y disoluciones alcalinas [11]. Llamó a los conglomerantes "suelo-cementos" y a los correspondientes hormigones "silicatos del suelo". Dependiendo de la composición de los materiales de partida, los conglomerantes se pueden dividir en dos grupos:

- ✓ Sistema de enlace alcalino (en ausencia de calcio): se obtienen a partir de la mezcla de aluminosilicatos sin calcio, tales como arcillas, generalmente caolín o metacaolín, o cenizas volantes silicoaluminosas y disoluciones alcalinas.
- ✓ Sistema de enlace alcalino (con baja concentració de calcio): suelen obtenerse a partir de mezclas de aluminosilicatos con calcio, tales como escorias o cenizas volantes sulfocálcicas y disoluciones alcalinas.

En 1981 Davidovits produjo conglomerantes al combinar álcalis con mezcla de caolinita, piedra caliza y dolomita calcinada, lo cual llamó geopolímero, ya que tienen una estructura polimérica [12]. También creó varias marcas comerciales como Pyrament, Geopolycem y Geopolymite partir de este conglomerante [13]. En la Figura 1 se muestra el proceso de la geopolimerización que consiste en la disolución de la fuente de aluminosilicato, formación de fases de gel estables hasta llegar a la formación de especies geopoliméricas [14].

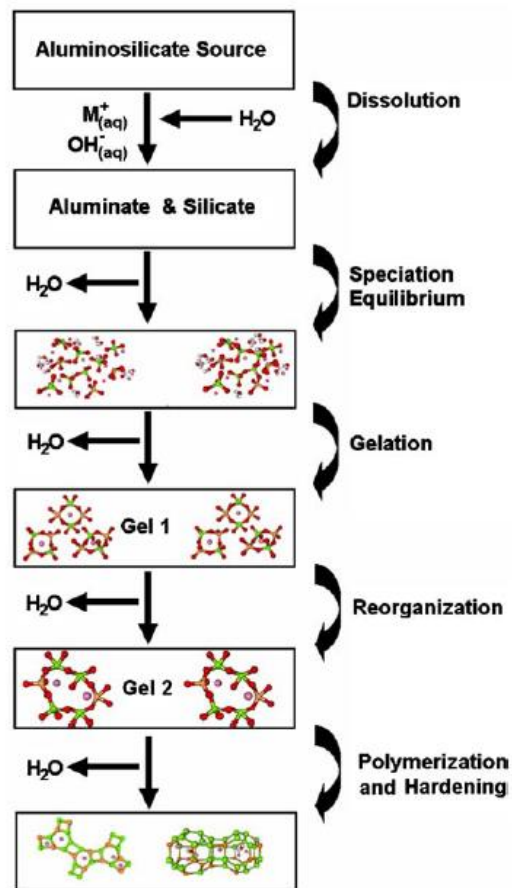


Figura 1: Modelo conceptual de la geopolimerización [14].

En uno de sus estudios, Provis menciona que los geopolímeros son un subconjunto de los cementos de activación alcalina, donde una fase del conglomerante es de aluminosilicato y posee alto contenido de aluminio y bajo contenido de calcio [14]. Sin embargo, Davidovits expone que un geopolímero no es lo mismo que un cemento de activación alcalina y que su diferencia está en las reacciones químicas que ocurren durante el proceso de formación. Además, añade que el término geopolímero se ha utilizado porque está de moda y que es un error presentarlo como sinónimos de cemento de activación alcalina [15].

Para los efectos de este trabajo utilizaremos geopolímero y cemento de activación alcalina como sinónimos ya que la mayoría de los artículos de investigación lo definen de ambas maneras.

1.2.3 Aplicaciones

Desde el descubrimiento de los cementos y hormigones activados con álcalis se han comercializado, principalmente en China y la Unión Soviética, en aplicaciones como: bloques de albañilería, pavimentos de hormigón, tuberías de hormigón, estabilización de residuos peligrosos, entre otras [12].

Durante las últimas dos décadas, los cementos y hormigones activados con álcalis han atraído fuertes intereses en todo el mundo debido a sus ventajas de bajo consumo de energía, alta resistencia y buena durabilidad en comparación con los cementos Portland [12].

1.2.4 Sustancias activadoras

Las sustancias activadoras son compuestos alcalinos como hidróxidos (ROH), sales de ácido débil (R_2CO_3 , R_2S , RF), sales de ácido fuerte (Na_2SO_4 , $CaSO_4 \cdot 2H_2O$) y sales silícicas del tipo $R_2O \cdot (n)SiO_2$, donde R es un ion alcalino del tipo Na, K o Li. Desde el punto de vista mecánico, los activadores alcalinos más efectivos son el hidróxido de sodio (NaOH), el carbonato de sodio (Na_2CO_3) y el silicato sódico o waterglass (Na_2SiO_3) [16].

Las funciones de las sustancias activadoras son siguientes:

- ✓ Acelerar la solubilización de la fuente de aluminosilicato.
- ✓ Favorecer la formación de hidratos estables de baja solubilidad.
- ✓ Favorecer la formación de una estructura compacta con esos hidratos formados.

El activador alcalino es una sustancia muy importante en el proceso de geopolimerización, ya que se obtienen conglomerantes de excelentes propiedades mecánicas y de durabilidad dependiendo de la naturaleza del activador y de la concentración del mismo. Un activador alcalino proporciona un ambiente de elevada alcalinidad que acelera el proceso de disolución de la fuente de aluminosilicato para luego formar estructuras geopoliméricas de tipo geles de silicoaluminatos sódicos o potásicos hidratados (N,K)-A-S-H [17].

La mayor parte de las investigaciones utilizan soluciones a base de hidróxidos de sodio y/o potasio para realizar el proceso de activación alcalina y según las fuentes bibliográficas consultadas, los conglomerantes activados con hidróxido de potasio presentan propiedades mecánicas superiores a los activados con hidróxido de sodio [18]. Sin embargo, otros investigadores afirman que la afinidad del material aluminosilicato con el activador alcalino incide directamente en la mejora de las prestaciones del material [19].

1.3 Materiales utilizados para fabricar los geopolímeros en esta investigación

1.3.1 Escoria granulada de alto horno (ESC)

La escoria granulada de horno alto se obtiene por enfriamiento rápido de una escoria fundida de composición adecuada, obtenida por la fusión del mineral de hierro en un alto horno y constituida, al menos en dos tercios de su masa, por escoria vítrea. Posee propiedades hidráulicas cuando se activa de manera adecuada [20].

Este subproducto debe estar constituido, al menos en dos tercios de su masa, por la suma de óxido de calcio (CaO), óxido de magnesio (MgO) y dióxido de silicio (SiO₂). El resto contiene óxido de aluminio (Al₂O₃) junto con pequeñas cantidades de otros compuestos. La relación en masa (CaO + MgO)/(SiO₂) debe ser superior a 1,0 [20].

La escoria de alto horno tiene propiedades hidráulicas y puede reaccionar con el agua pero de forma muy lenta [21], por lo tanto, requiere el apoyo de la activación alcalina para producir la destrucción de la estructura de la escoria y luego una policondensación-cristalización de los productos de reacción [22].

Es difícil de precisar la naturaleza exacta de los productos de reacción formados durante la activación alcalina, sin embargo, distintos investigadores coinciden que el silicato cálcico hidratado (C-S-H) es el principal producto de hidratación y esta fase gel se diferencia de la

de una pasta de cemento Portland por tener una menor relación C/S. La formación de otras fases o compuestos hidratados dependen del tipo y cantidad del activador utilizado, de la estructura y composición de la escoria y las condiciones de curado bajo las cuales se va a producir el endurecimiento [16][23].

Según estudios realizados por algunos investigadores, los morteros y hormigones de escorias activadas alcalinamente son más estables frente a medios agresivos de sulfatos, agua de mar y medios ácidos, que los de cemento Portland [24].

1.3.2 Ceniza volante (CV)

La ceniza volante silíceas es un polvo fino, de partículas esféricas en su mayoría, que tiene propiedades puzolánicas, consta esencialmente de dióxido de silicio reactivo (SiO_2) y de óxido de aluminio (Al_2O_3) y el resto contiene óxido de hierro (Fe_2O_3) junto con otros compuestos. Además, se obtiene por precipitación electrostática o mecánica de partículas pulverulentas arrastradas por los flujos gaseosos de hornos alimentados con carbón pulverizado [20].

La proporción de óxido de calcio reactivo (CaO) debe ser menor del 10,0% en masa, y el contenido de óxido de calcio libre, determinado según el método descrito en la Norma EN 451-1, no debe exceder del 1,0% en masa [20].

La ceniza volante es un producto de desecho abundantemente disponible y debido a una buena cantidad de sílice y alúmina, se ha utilizado para fabricar geopolímeros, sin embargo, la única limitación en las aplicaciones reales de construcción in situ es el requisito de curado a alta temperatura para lograr mejor o propiedades comparables a las del hormigón con cemento Portland [25].

La reacción de activación alcalina de las cenizas volantes se realiza a través de un proceso exotérmico de disolución durante el cual se produce la descomposición de los enlaces covalentes Si-O-Si y Al-O-Al y los iones (silicio y aluminio) pasan a la disolución. Los productos generados se acumulan durante un período de tiempo (período de inducción) y finalmente, se produce una condensación de la estructura, teniendo apariencia de un material cementoso con una estructura poco ordenada, pero de alta resistencia mecánica [26].

Según algunos investigadores, se encontró que el producto de reacción principal es un gel de aluminosilicato amorfo, también considerado como un "precursor de zeolita" [26][27].

En una investigación sobre geopolímeros se realizaron sustituciones de ceniza volante por cemento Portland ordinario en porcentajes de 10, 20 y 30%, observando mejores resistencias a compresión cuando la sustitución fue de 20%, y mayor pérdida de masa a medida que aumenta la cantidad de CPO cuando se expuso a condiciones de medio ácido [25].

El uso de ceniza volante como conglomerante para la fabricación de hormigón presenta un mejor comportamiento que el cemento Portland ordinario al estar expuesto en medios agresivos como ácido sulfúrico y nítrico, ya que la superficie de las probetas permanece intacta al sumergirlas en ácido, según algunos investigadores [28][29].

1.3.3 Aluminosilicato cálcico vítreo (VCAS)

Es un material puzolánico, relativamente nuevo, que presenta en su composición química básicamente $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ en estado vítreo, lo cual posibilita una elevada reactividad, adecuado para ser utilizado en conglomerantes a base de cemento Portland [17].

La tecnología del VCAS fue desarrollada en EE.UU., siendo presentada por primera vez a la industria del hormigón por Vitro Minerals en el año 2006. El material fue patentado por Hemmings et al. en el año 2004 - "White Pozzolan Composition and Blended Cements Containing same" [30].

El VCAS es producido a partir de residuos provenientes de la fabricación de las fibras de vidrio y su color es blanco. Su utilización en morteros y hormigones reduciría los desechos destinados a los vertederos en aproximadamente 200000 toneladas/año, además de contribuir a la disminución en el consumo de cemento Portland y, como consecuencia, al desarrollo sostenible [17].

Si se utiliza el NaOH como activador alcalino, el compuesto formado durante el proceso de geopolimerización presenta una composición del tipo (N,C)-A-S-H. No se han identificado silicatos cálcicos hidratados (C-S-H) como habitualmente se puede encontrar para los conglomerantes activados alcalinamente basados en materiales ricos en calcio [17].

Una ventaja del VCAS es su menor demanda de agua en comparaci3n con otras puzolanas como el humo de sílice o ceniza volante [17]. Tambi3n presenta elevadas resistencias en cortos tiempos al compararla con el control, cuando el curado se realiza a temperaturas mayores de 65°C [31].

Según una investigaci3n de Tashima y col., al realizar un ensayo de ataque ácido por inmersi3n de morteros de geopolímeros a base de VCAS y morteros control (CPO) en disoluciones de ácido clorhídrico (HCl) para evaluar su durabilidad se obtuvo que las probetas de CPO presentaron mayores pérdidas de masa y de resistencia mecánica con respecto a las de VCAS [17].

1.3.4 Residuo de catalizador de craqueo catalítico (FCC)

Es un residuo industrial proveniente de la industria petroquímica para el refinamiento del petróleo crudo cuya producci3n es de 400000 t/año [32]. Se compone de partículas esféricas de tamaño entre 100 y 0.1 μm que después de molidas presentan morfología irregular [33].

El FCC es un material de carácter cristalino con fases amorfas como consecuencia de la destrucci3n parcial de la estructura durante la catálisis [34] con una composici3n química basada en Al_2O_3 (37–46%) y SiO_2 (47–58%) [35].

En un estudio comparativo entre el metacaolín y el FCC se observó que ambas puzolanas tienen una reactividad similar, siendo un poco más alta la de FCC en edades tempranas, mientras que el metacaolín tiene mayor reactividad para tiempos largos de curado [35].

La trabajabilidad de los morteros con FCC es menor en comparaci3n con el de cemento Portland ya que la superficie específica es alta y absorbe mayor cantidad de agua [33] y al sustituir CPO por FCC en rangos de 6-20%, dichos morteros cumplen con las propiedades químicas, físicas y mecánicas que exigen las normas europeas, incrementando las resistencias hasta en 10 MPa comparado con el control [36].

Con el fin de desarrollar nuevos conglomerantes alternativos al cemento Portland, tambi3n se utilizó el FCC para someterlo al proceso de geopolimerizaci3n mediante la utilizaci3n de una mezcla de hidróxido de sodio (NaOH) y silicato sódico (Na_2SiO_3), donde se concluye que a mayor relaci3n $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, mayor es la resistencia a la compresi3n de los morteros [37].

A este residuo inorgánico también se le han realizado pruebas de lixiviación para determinar la cantidad de contaminantes o metales pesados que puedan liberar al entorno, resultando que dichas concentraciones son muy bajas comparadas con las especificadas como límites permisibles en la legislación ambiental, es decir, que su uso como parte de ciertos conglomerantes es una alternativa amigable con el medioambiente [38].

1.4 Ataque ácido

1.4.1 Definición

La durabilidad del hormigón es una propiedad muy importante, ya que determina la vida útil de las estructuras dependiendo de las influencias externas que puedan amenazar su integridad. Algunos factores amenazadores o influyentes que pueden deteriorar el hormigón son: congelamiento y descongelamiento, abrasión, corrosión del acero, ataque químico [39].

El ataque ácido representa un tema preocupante de creciente importancia, debido a la extensión de los daños de las estructuras de hormigón en todo el mundo. Esta situación desfavorable es una consecuencia de dos factores [40]:

- ✓ La difusión de fuentes de medios ácidos que entran en contacto con estructuras de hormigón debido a las actividades en crecimiento tanto en áreas urbanas como industriales en los últimos 20-30 años.
- ✓ La alcalinidad universal de los materiales a base de cemento o sus productos alternativos, morteros, hormigones, etc., que condicionan su alta sensibilidad y vulnerabilidad en ambientes ácidos.

Por lo tanto, la información sobre el mecanismo y los factores de la tasa de ataque ácido parece ser muy útil para la protección de las estructuras de hormigón contra el ataque ácido, y para minimizar los daños causados [40].

Un socio inevitable del ataque químico es el agua ya que actúa como un disolvente de agentes agresivos, como un medio de transporte de dichos agentes y productos de reacción del ataque, y, además, en algunos casos, como un constituyente de los productos de reacción. Por lo tanto, el agua siempre está presente en los procesos de deterioro [40].

La fuerza o agresividad del ácido, su grado de disociación en las soluciones y, principalmente, la solubilidad de la sal formada depende del carácter químico del anión. Debido a que el ataque ácido se basa en los procesos de descomposición y lixiviación de los constituyentes de la matriz cementante, las condiciones de los fenómenos de transporte, tales como el suministro de soluciones ácidas agresivas y el drenaje de los productos del ataque, son de importancia específica para la intensidad del ataque [41][42][43][44].

1.4.2 Factores influyentes

✓ *Tipo de ácido:*

El valor de pH depende del grado de disociación del ácido, por lo tanto, no da una información correcta sobre la cantidad real del ácido en la solución. Un ácido fuerte que tiene alto grado de disociación (ácido clorhídrico, ácido nítrico) puede alcanzar valores muy bajos de pH incluso con concentraciones relativamente pequeñas de ácido en la solución. Los ácidos débiles debido a su bajo grado de disociación, alcanzan valores de pH más altos aunque estén en mayores concentraciones [45].

La severidad del ataque ácido depende de la solubilidad de la sal de calcio formada, debido a que se produce una lixiviación o migración de dichas sales en la matriz cementante, provocando que se observe una capa porosa que contribuye al proceso de deterioro [46].

Entre los medios altamente agresivos se encuentran las disoluciones de ácidos clorhídrico y nítrico porque la solubilidad de sus sales de calcio es de 46.08% y 56.0% en peso, respectivamente. La descomposición hidrolítica de los productos de hidratación del cemento es un factor conductor que contribuye a la agresividad del ataque causando la alteración del medio alcalino en el material a base de cemento [40].

✓ *Concentración de la disolución*

La concentración de la disolución en el ataque ácido influye de gran manera en la velocidad de degradación del material alcalino analizado, por lo tanto, se debe estimar, fijar o calcular dicho parámetro con anterioridad [47][48].

✓ *Tipo de Cemento*

El ataque ácido siempre es fuerte en cualquier tipo de material cementicio [49], sin embargo, los cementos de altos contenidos de alúmina pueden ser resistentes a las soluciones ácidas con valores de pH entre 4 y 5 debido a la ausencia de hidróxido de calcio y a la presencia de aluminatos cálcicos hidratados más estables en la matriz de cemento e hidróxidos de aluminio que pueden encapsular los productos de hidratación y protegerlos del ataque ácido [45].

Los cementos Portland mezclados por puzolanas y escorias se consideran más resistentes al ataque ácido que el cemento Portland, sin embargo, ningún tipo de cemento tiene una durabilidad al ataque ácido satisfactoria y de larga duración ya que los materiales son de naturaleza alcalina y se producirá una inevitable reacción ácido-base [50].

✓ *Tipo de agregado*

Generalmente, para la fabricación de hormigón se pueden utilizar dos tipos de agregados de distinto origen: silíceo y calizo. La arena de sílice insoluble y la grava del río generalmente no participan en el proceso de deterioro, pero la dolomita soluble y la calcita en una solución ácida pueden contribuir al proceso de degradación del hormigón [45].

✓ *Condiciones de curado y estructura de poros:*

Un curado insuficiente en el hormigón puede provocar que en la capa superficial se produzcan grietas o micro-fisuras que aumenten la permeabilidad del material y permitan el ingreso de los agentes agresivos con mayor facilidad en la matriz de hormigón [51].

El transporte de especies agresivas hacia el material atacado y el drenaje de los productos del ataque se realizan a través de un sistema de poros, por lo cual, la calidad en dicha estructura es influyente en la velocidad de ataque y posterior degradación del material alcalino [52].

1.4.3 Proceso de ataque

En el curso del ataque ácido, los protones ingresan en el hormigón y disuelven los productos sólidos de hidratación del conglomerante y, dependiendo de su composición mineralógica, el agregado. Los iones hidroxilo contenidos en los productos de hidratación son neutralizados por los protones [53].

El calcio, el hierro, el aluminio y los iones sulfato atraviesan los poros y se difunden hacia la superficie de hormigón, produciéndose una capa corroída altamente porosa que consiste esencialmente en silicatos hidratados (Ver Figura 2) [54][55][56]. La tasa de crecimiento de la capa está determinada por (a) la difusión del ácido a través de la capa corroída hacia el frente de reacción y (b) la velocidad de reacción del ácido con el hormigón no deteriorado.

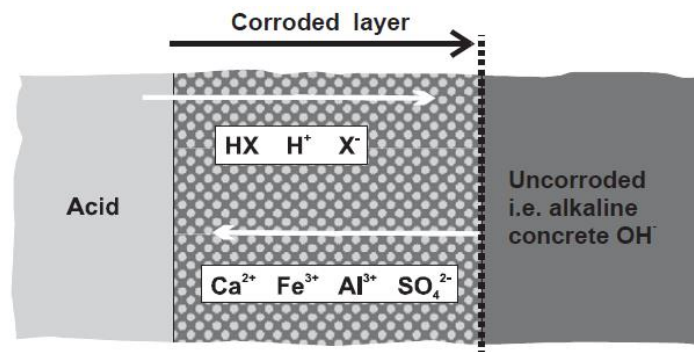


Figura 2: Capa corroída producto del ataque ácido [53].

Algunos experimentos han demostrado que la resistencia a la corrosión del hormigón depende del tipo y composición química del cemento y el pH del ácido atacante [57], mientras que, la tasa de corrosión está determinada por la concentración de ácido, el tipo y la cantidad de los productos de hidratación que participan en la reacción. La disolución de ferrita o hidratos de aluminato y la pérdida correspondiente de Fe^{3+} y Al^{3+} es más lenta y se produce a valores de pH más bajos que la liberación de Ca^{2+} de C-S-H e hidróxido de calcio [58].

A medida que el valor del pH disminuye, los productos de hidratación pierden estabilidad: el hidróxido de calcio (pH 12.6), etringita (pH 10.7), C-S-H (pH 10.5) y finalmente el aluminato de calcio y los hidratos de hierro se descomponen sucesivamente hasta obtener un residuo de gel de sílice cuando el pH es aproximadamente 2. A valores de pH entre 4.0 y 6.5 hay una pequeña cantidad de calcio remanente con fases residuales que contienen hierro y aluminio [57].

A valores de pH por debajo de 12.5, la neutralización se puede considerar como la reacción entre el ácido y el hidróxido de calcio o portlandita [$\text{Ca}(\text{OH})_2$], es decir que, dos protones (H^+) provenientes del ácido neutralizan la portlandita, produciendo un ion calcio (Ca^{+2}), mientras que los dos iones hidroxilo (OH^-) reaccionan con los protones. De ese modo, la

portlandita se neutraliza pasando de la fase sòlida o matriz a la disolució. En la Figura 3 se presenta un esquema de dicha reacció de neutralizaci3n que produce el incremento de la porosidad en la superficie afectada [53].

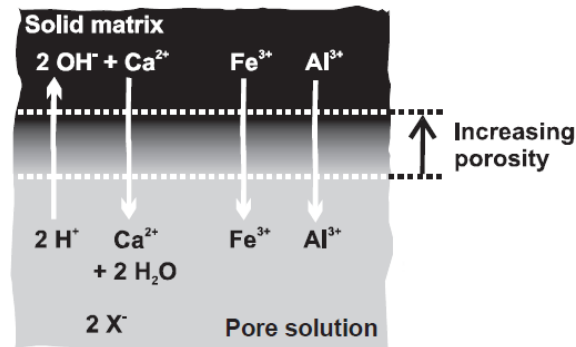


Figura 3: Reacci3n de neutralizaci3n de la portlandita [53].

Durante la reacci3n de neutralizaci3n, la disoluci3n de Ca^{2+} va acompaãado de la liberaci3n de Fe^{3+} y Al^{3+} a partir de ferrita, aluminatos hidratados y residuos de fases cl3nker, las cuales son menos vulnerables al ataque 3cido y se disuelven m3s lentamente. Dado que en conglomerantes a base de cemento Portland su contenido est3 por debajo del calcio, su contribuci3n a la porosidad de la capa corro3da ser3 m3s pequeãa [53].

Cuando el hormig3n seco se expone a una soluci3n 3cida, 3sta entra r3pidamente en la estructura de poros por medio de la succi3n capilar. La alternancia de condiciones h3medas y secas pueden aumentar dr3sticamente la captaci3n de 3cido en el hormig3n y, por lo tanto, la velocidad de corrosi3n [53].

Por lo tanto, la porosidad capilar asociada con la relaci3n agua/cemento (w/c) del hormig3n contribuir3 a la porosidad de la capa corro3da y, al aumentar la cantidad de cemento, se incrementa la capacidad de neutralizaci3n del hormig3n provocando una capa corro3da m3s porosa [53].

1.5 Capacidad de neutralizaci3n 3cida

La capacidad de neutralizaci3n 3cida (ANC) es una propiedad clave de los sistemas cemento/residuos y la resistencia al ataque 3cido afecta a la durabilidad de la matriz y por lo tanto la lixiviaci3n de contaminantes, porque su solubilidad se ve fuertemente afectada por

las condiciones de pH y la integridad de la matriz sólida depende de su capacidad para mantener condiciones alcalinas [59].

La prueba ANC es un procedimiento de lixiviación que puede proporcionar información sobre la capacidad de amortiguación de un material dado, su composición de fases, así como su comportamiento de lixiviación bajo diferentes condiciones ambientales. La prueba ANC permite que se investigue la resistencia a la acidificación del material y la presencia de las fases sólidas que son estables a los distintos intervalos de pH. Dicha información es de particular interés para los productos solidificados cuando se evalúa la durabilidad de la matriz o su resistencia al ataque químico y, por lo tanto, su capacidad para la inmovilización de contaminantes. [60].

En el sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, la alta solubilidad de la portlandita condiciona un pH de aproximadamente 12.5; en presencia de portlandita sola el pH de equilibrio varía según el contenido de calcio en el sistema C-S-H. En consecuencia, el valor de estabilidad del pH disminuye a 12.43 cuando hay alta presencia de calcio ($\text{Ca} / \text{Si} = 1.8$) y baja hasta 10.88 para bajos contenido de calcio ($\text{Ca} / \text{Si} = 0.8$) en el sistema C-S-H [61]. Además, bajos contenidos de calcio en el sistema C-S-H puede ser resultado de la adición de contaminantes al cemento o reemplazo parcial con otros conglomerantes, reduciendo la relación Ca/Si. [62].

La capacidad de neutralización ácida de las pastas de cemento se investigó por primera vez a mediados de la década de 1980 e implica trazar el estado estable del pH contra la cantidad de ácido agregado a una serie de muestras trituradas para obtener una curva de titulación. Su principal uso ha sido investigar la resistencia a la lixiviación de matrices de residuos solidificados a base de cemento. [63][64].

Para realizar los ensayos de capacidad de neutralización ácida en esta investigación se utilizó la norma EA NEN 7371: 2004 [65], cuyo principal objetivo es determinar la disponibilidad de componente inorgánicos de un residuo o material por medio de la lixiviación. A partir de los datos obtenidos en el ensayo, la norma nos indica la forma de calcular la capacidad de neutralización ácida (ANC), que es el resultado que se utilizó en este trabajo de investigación para relacionarlo con la durabilidad de los materiales.

En un treball previ realitzat per Martha Iris Pérez y col. se estudió la durabilitat de les pastes activades alcalinament frente al atac acid, donde se empearon los siguientes materiales de origen residual en su preparaci3n: escoria de alto horno, ceniza volante, catalizador de craqueo catalítico y residuo cerámico, los cuales fueron comparados con el cemento Portland como control [66] [67].

Se realizaron ensayos para determinar la capacidad de neutralizaci3n ácida a diferentes niveles de pH (7, 4 y 2) [66]. En la Figura 4 se muestra un ejemplo de gráfico elaborado por esta autora, donde representa los tres ensayos de ANC para los tres niveles de pH y obtiene una ecuaci3n representativa promedio para cada valor de pH.

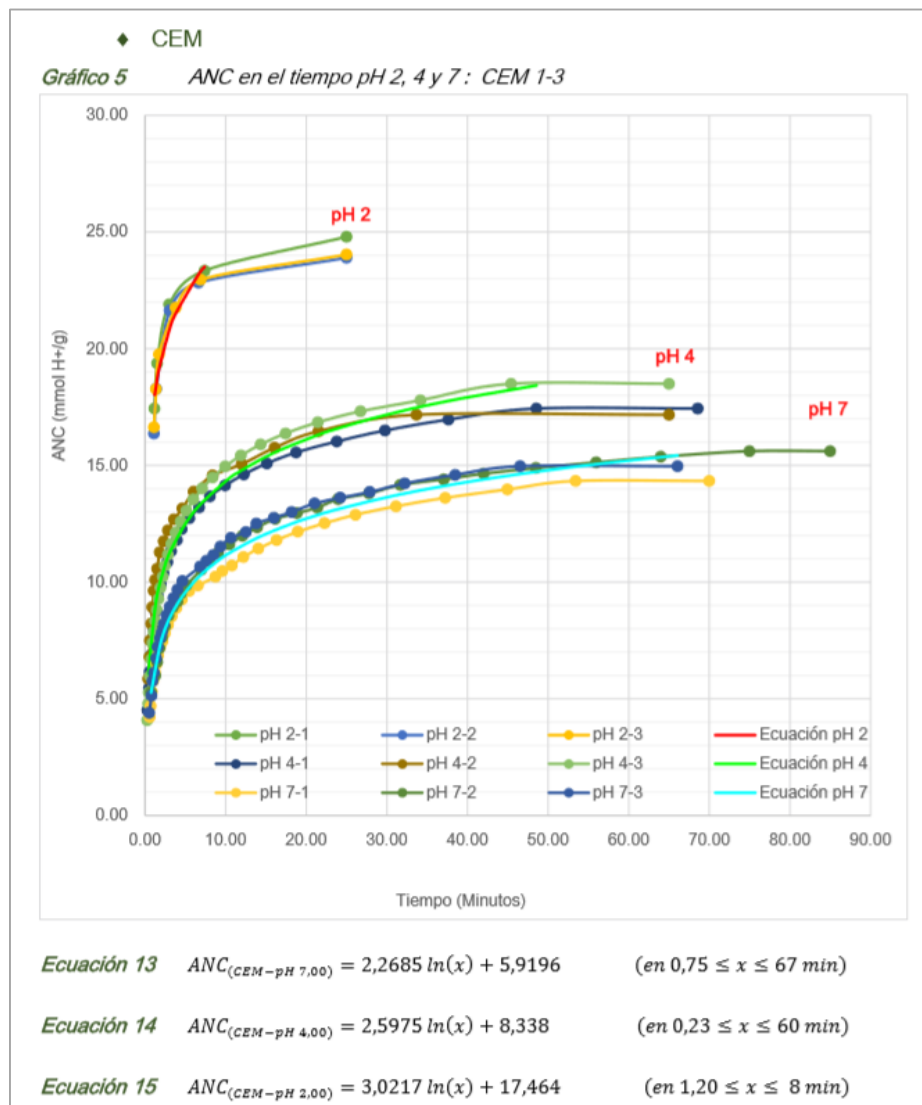


Figura 4: ANC en el tiempo para el CPO [66].

Tambi3n desarroll3 una metodolog3a para evaluar de forma conjunta las ANC a diferentes niveles de pH en una sola experiencia, al que denomin3 “ensayo de pH combinado”, con lo cual se obtuvo un ahorro importante en los tiempos de ensayo. Luego compar3 los resultados de este m3todo con el m3todo tradicional por separado y se observaron variaciones m3nimas, sobre todo para pH 7 y 4. En la Figura 5 se observa la comparaci3n de resultados obtenidos de la prueba de ANC entre ambos m3todos para el caso del CPO.

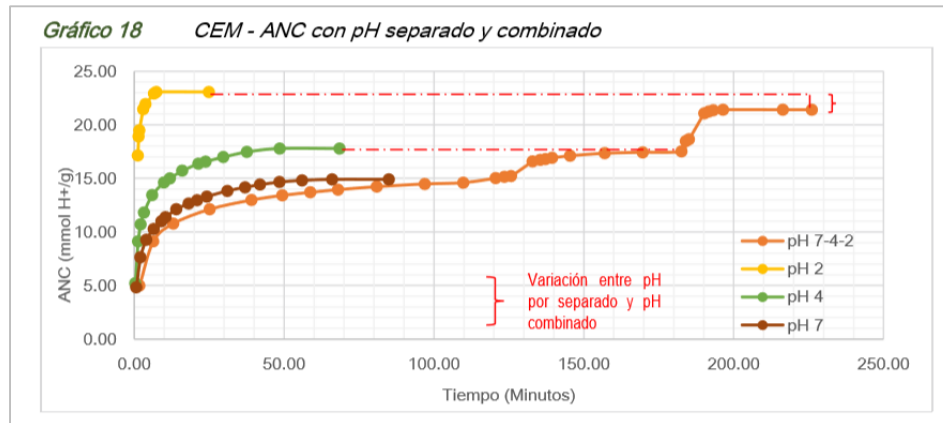


Figura 5: Comparaci3n ANC m3todo combinado y por separado para el CPO [66].

Otro ensayo realizado en el trabajo mencionado fue el de p3rdida de masa en probetas monol3ticas, donde se sumergieron los espec3menes en una disoluci3n 3cida de pH 2 durante 120 horas en agitaci3n y se monitoreaba el peso de la probeta. En la Figura 6 se muestra el gr3fico obtenido y la ecuaci3n promedio que describe el comportamiento del CPO.

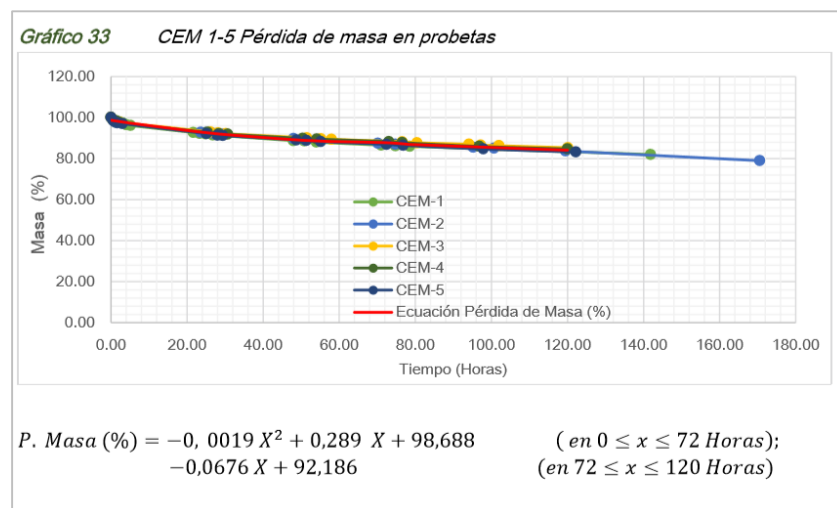


Figura 6: P3rdida de masa en probetas monol3ticas de CPO [66].

La contribución más importante fue que se corroboró que los materiales con mayor contenido de calcio presentaron una mayor cantidad de dosificación de ácido en el ensayo de ANC, a la vez que mostraron la mayor pérdida de masa producto de la lixiviación, a excepción del FCC que mostró un comportamiento diferente a ese patrón [66].

El trabajo anteriormente descrito se utilizó como base para esta investigación presentada, con algunas variantes importantes como la incorporación de árido en las probetas analizadas, se utilizó silicoaluminato cálcico vítreo como material para ser activado alcalinamente y se realizó un ensayo adicional de inmersión de especímenes cúbicos en solución extremadamente ácida (pH 0) para monitorear pérdida de masa y variación de pH de la disolución.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

Observar el comportamiento de distintos morteros, a base de geopolímeros, frente al ataque ácido utilizando metodologías de evaluación que permitan proyectar su durabilidad y compararla con la muestra control de cemento Portland ordinario.

2.2 Objetivos Específicos

Comparar la capacidad de neutralización ácida (ANC) de distintos morteros de geopolímeros, utilizando valores de pH diferentes (7, 4 y 2) y bajo ciertas condiciones de contorno.

Obtener las ecuaciones características que reflejen la capacidad de neutralización ácida frente al tiempo en los geopolímeros analizados.

Estudiar la durabilidad de los geopolímeros al sumergir probetas en solución ácida de pH 2 (constante) para obtener el volumen de ácido añadido y la pérdida de masa frente al tiempo.

Evaluar la pérdida de masa de los geopolímeros a partir de cubos sumergidos en una solución ácida con pH inicial igual a 0 y monitorear la variación de dicho pH de la solución con respecto al tiempo.

Identificar y medir, si es posible, el frente de ataque ácido de los geopolímeros en las probetas y cubos sumergidos en las soluciones ácidas.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este apartado se describe detalladamente el proceso experimental desarrollado para el logro de los objetivos planteados. Se enumeran y especifican los principales materiales y equipos utilizados y se describen cronológicamente los ensayos realizados.

Es importante mencionar que para las dosificaciones y los ensayos definidos previamente se utilizó como base la norma EA NEN 7371:2004 [65] y un trabajo previo realizado en el grupo de investigación GIQUIMA de la Universitat Politècnica de València por Martha Iris Pérez donde se estudia la durabilidad de pastas activadas alcalinamente frente al ataque ácido [66].

3.1 Materiales

3.1.1 Cemento Portland ordinario (CPO)

Es el material que se utilizó para elaborar los morteros tipo control con el que se compararon los geopolímeros utilizados. Es un cemento tipo CEM I-52.5R suministrado por la empresa CEMENTVAL MATERIALES DE CONTRUCCIÓN S.L., que tiene su sede de fabricación en Sagunto, Valencia (España). A continuación, se muestra la composición química de dicho material en la Tabla 2:

Tabla 2: Composición química del cemento Portland ordinario (CPO).

Compuestos	Porcentaje (%)
CaO	63.98
SiO ₂	18.54
Al ₂ O ₃	3.74
Fe ₂ O ₃	2.78
MgO	2.14
SO ₃	4.41
K ₂ O	1.11
Cl	0.10
Na ₂ O	0.37
Otros	0.86
P.F.	1.95
P.F. Pérdida al fuego.	

3.1.2 Escoria granulada de alto horno (ESC)

Este material fue proporcionado por la empresa CEMENTVAL MATERIALES DE CONTRUCCIÒN S.L., y presentó un diámetro medio de partícula de 26 μm tras realizarle una molienda durante aproximadamente 20 minutos. La composición química se muestra en la Tabla 3:

Tabla 3: Composición química de la escoria de alto horno (ESC).

Compuestos	Porcentaje (%)
CaO	40.15
SiO ₂	29.89
Al ₂ O ₃	10.55
MgO	7.43
SO ₃	1.93
Fe ₂ O ₃	1.29
Na ₂ O	0.87
K ₂ O	0.57
TiO ₂	0.50
MnO	0.39
P ₂ O ₅	0.26

3.1.3 Silicoaluminato cálcico vítreo (VCAS)

Esta puzolana es un producto suministrado por la empresa estadounidense Vitro Minerals, posee un diámetro medio de 12 μm y los componentes químicos se detallan en la Tabla 4:

Tabla 4: Composición química del silicoaluminato cálcico vítreo (VCAS).

Compuestos	Porcentaje (%)
SiO ₂	57.90
CaO	23.51
Al ₂ O ₃	12.92
MgO	2.88
Na ₂ O	0.74
Fe ₂ O ₃	0.47
K ₂ O	0.13
Otros	1.20
P.F.	0.25
P.F. Pérdida al fuego.	

3.1.4 Ceniza volante (CV)

El origen de este material es la Central termoeléctrica de Escucha (Teruel) y fue suministrada por la empresa Balalva S.L. La ceniza volante tenía un diámetro medio de partícula de 21 μm tras haberla sometido a un proceso de molienda durante 10 horas en un molino industrial. Su composición química se refleja en la Tabla 5:

Tabla 5: Composición química de la ceniza volante (CV).

Compuestos	Porcentaje (%)
SiO ₂	49.91
Al ₂ O ₃	25.80
Fe ₂ O ₃	13.94
K ₂ O	2.47
CaO	3.84
MgO	1.06
SO ₃	1.00
P.F.	1.97
P.F. Pérdida al fuego.	

3.1.5 Residuo de catalizador craqueo catalítico (FCC)

Este material procede de la refinería de petróleo BP Oil España S.S. del Grao de Castellón y presentó un diámetro medio de partícula de 17 μm tras realizarle un proceso de molienda de 20 minutos. Esta materia prima presenta la siguiente composición química (Ver Tabla 6):

Tabla 6: Composición química del residuo de catalizador de craqueo catalítico (FCC).

Compuestos	Porcentaje (%)
SiO ₂	47.76
Al ₂ O ₃	49.26
TiO ₂	1.22
Fe ₂ O ₃	0.60
Na ₂ O	0.31
MgO	0.17
CaO	0.11
SO ₃	0.02
K ₂ O	0.02
P ₂ O ₅	0.01
P.F.	0.51
P.F. Pérdida al fuego	

3.1.6 Agua

El agua utilizada para el amasado de los morteros proviene de la red de distribución de agua potable de la Universitat Politècnica de València (UPV), España. En la Tabla 7 se presentan las principales características proporcionadas por el análisis químico de la misma:

Tabla 7: Propiedades químicas del agua de amasado.

Cloruros (mg/L)	Ca y Mg (en CaCO ₃ ; mg/L)	Sulfatos (mg/L)	Conductividad (μs/cm; 20°C)	pH (20°C)
93.0	480.0	298.0	1111.0	7.9

Para la preparación de las disoluciones ácidas, propias de los ensayos planteados, se utilizó agua desionizada que presentaba una conductividad de 6.42 μS y un pH de 4.90.

3.1.7 Árido

Se utilizó una arena de origen silíceo, constituida por una fracción gruesa, media y fina, suministrada por la empresa Caolines Lapidra (Liria-Valencia). Tiene un porcentaje de humedad por debajo del 0.1% con distribución granulométrica como se especifica en la normativa, una masa específica de 2680 kg/m³ y un módulo de finura de 4.1 [17].

Según trabajos previos sobre cementos de activación alcalina realizados por el grupo de investigación [17], los porcentajes óptimos de las fracciones para 1350 g totales de árido, se muestran en la Tabla 8:

Tabla 8: Fracciones de árido utilizadas.

Fracción	Porcentaje (%)	Peso (g)
Gruesa	60.8	820.8
Media	15.2	205.2
Fina	24.0	324
Total		1350

3.1.8 Hidróxido de sodio (NaOH)

Se utilizaron pellets de hidróxido de sodio en la preparación de las soluciones alcalinas que, al mezclarlos con los precursores, producen los conglomerantes activados alcalinamente o geopolímeros. Los mismos son distribuidos por la empresa Panreac S.A. (pureza: 98%).

3.1.9 Silicato de sodio (Na₂SiO₃)

Se utilizó disolución de silicato sódico para la elaboración de la solución activadora, el cual se presenta como una solución acuosa e incolora. La empresa Merck suministró este producto, tiene una densidad de 1.35 g/cm³, un pH entre 11-11.5 y su composición química se muestra en la Tabla 9.

Tabla 9: Composición química del silicato sódico.

Compuesto	Porcentaje (%)
Na ₂ O	8
SiO ₂	28
H ₂ O	64

3.1.10 Ácido nítrico (HNO₃)

Para realizar el ataque ácido en las distintas fases experimentales se seleccionó el ácido nítrico (HNO₃) suministrado por la empresa Panreac, que presenta las siguientes propiedades: densidad 1.395 kg/L, peso molecular 63.01 g/mol y pureza 65%.

3.2 Equipos y procedimientos experimentales

A continuación, se muestran los equipos y los procedimientos experimentales que fueron utilizados en este estudio.

3.2.1 Amasadora

La amasadora utilizada para la mezcla y amasado de los morteros de activación alcalina cumple con la norma UNE-EN-196-1:1996 [68] y está compuesto de un recipiente de acero inoxidable con capacidad de 5 litros, el cual se fija al bastidor de la amasadora y una pala de acero inoxidable que permite la mezcla de los materiales en el proceso de amasado (ver Figura 7). Este equipo presenta dos velocidades: lenta (140 ± 5rpm) y rápida (285 ± 5 rpm).



Figura 7: Amasadora.

3.2.2 Micromolino

El micromolino vibratorio se utilizó para pulverizar los distintos trozos de probeta de cada muestra para obtener un tamaño de partícula inferior a 125 micras. La marca de este equipo es FRITSCH, modelo Mill Pulverisette 0. Se muele la muestra a través del impacto y la fricción de la bola de molienda mediante la cual el mortero vibra electromagnéticamente y se consigue su tritución. La energía de impacto de la bola de molienda se puede ajustar libremente, por lo tanto, lo que permite que se adapte con precisión a la muestra que se muele. En la Figura 8 se muestra el micromolino utilizado:



Figura 8: Micromolino vibratorio FRITSCH.

3.2.3 Dosificadores

Para dosificar el volumen de ácido nítrico añadido durante los ensayos realizados de capacidad de neutralización ácida (ANC) se utilizaron dos dosificadores: Dosimat 775 (al que hemos denominado dosificador 1) y Dosimat Plus 805 (al que hemos denominado dosificador 2), los cuales se muestran en la Figura 9. Estos equipos deben ir conectados a un pH-metro que indica el pH de la disolución y manda la señal al dosificador para iniciar y finalizar el proceso dosificación de ácido nítrico mediante una calibración previa donde se fija el límite superior (inicio) y el límite inferior (fin).



Figura 9: Dosimat 775 (izquierda) y Dosimat Plus 805 (derecha).

3.2.4 pH-metro

Se utilizó un pH-metro transmisor DO9765T para medir y monitorear el pH de las disoluciones mediante la utilización de un electrodo que refleja la diferencia de potencial eléctrico en la pantalla del equipo como se aprecia en la Figura 10.



Figura 10: pHmetro transmisor DO9765T.

3.2.5 Microscopio óptico

Se utilizó un microscopio óptico para la obtención de imágenes de la sección transversal de los morteros sometidos a los ensayos de pérdida de masa a través del ataque ácido con pH 2.0, con el fin de medir la profundidad de penetración del ácido, si existe dicho frente de ataque. El microscopio óptico utilizado es marca Leica con aumentos de 8x. (Ver Figura 11).



Figura 11: Microscopio óptico (Leica).

3.2.6 Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM)

Este instrumento es capaz de ofrecer una amplia variedad de información procedente de la superficie de la muestra, pero con mayor resolución y un rango de energía que la microscopía electrónica de barrido (SEM).

La metodología del proceso es la siguiente: se barre un haz electrones sobre la superficie de la muestra mientras que en un monitor se visualiza la información que nos interesa en función de los detectores disponibles. El modelo empleado es ULTRA 55 de la marza Zeiss, como se aprecia en la Figura 12.

Otra característica muy destacable de los FESEM es la utilización de detectores dentro de la lente. Estos detectores están optimizados para trabajar a alta resolución y muy bajo potencial de aceleración, por lo que son fundamentales para obtener el máximo rendimiento al equipo.

Las muestras destinadas al FESEM deben cumplir dos condiciones: estar secas y ser conductoras. El proceso de secado ha de llevarse a cabo preservando al máximo la estructura original de la muestra.

Esta técnica se utilizó para definir la composición química de las muestras en secciones definidas, con el fin de conocer el estado de los productos de hidratación en el corte transversal interior de las muestras para verificar si el ataque ácido ocasionó un deterioro importante.

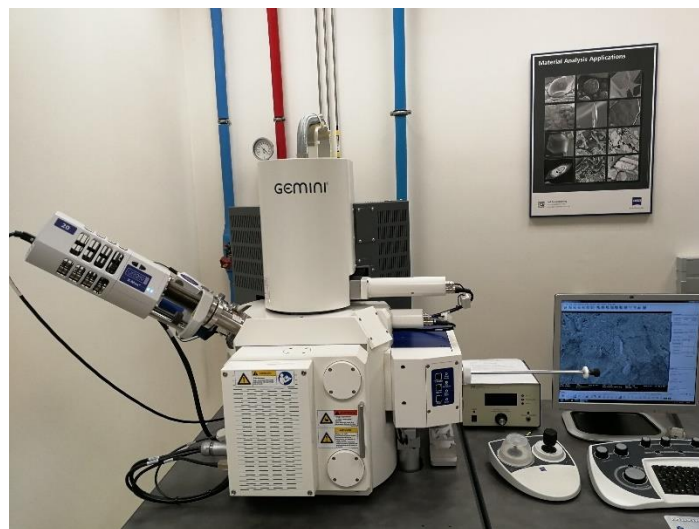


Figura 12: Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM).

3.2.7 Equipo para el análisis termogravimétrico

Con el análisis termogravimétrico se obtiene la curva termogravimétrica (TG) que muestra la variación de masa de la muestra en función de la temperatura. Sin embargo, con la curva derivada termogravimétrica (DTG) se representa la velocidad de pérdida o ganancia de masa en función de la temperatura y del tiempo, lo cual es más representativo porque se observan los procesos de deshidratación de manera más definida.

Las muestras analizadas fueron las obtenidas a partir del material que fue filtrado y secado tras los ensayos de ANC (pH 7.0, 4.0 y 2.0) de todos los conglomerantes y el equipo que se ha utilizado es un módulo TGA 850 Mettler-Toledo (ver Figura 13), que cuenta con una electrobalanza horizontal, un horno y sensores de temperatura que están en comunicación con un ordenador, donde se registran y se procesan los datos. La micro balanza tiene una resolución de 0,1 μg y se utilizaron crisoles de aluminio de 100 μl con tapa sellable y microperforada ya que la temperatura límite de cada ensayo era de 600°C.



Figura 13: Equipo de termogravimetría.

3.3 Preparación de los morteros

Se prepararon los morteros de los distintos geopolímeros (ESC, VCAS, CV y FCC), así como la del control (CPO) en la amasadora descrita anteriormente. Las cantidades de reactivos utilizados fueron diferentes, dependiendo de las características y composición química de los precursores. A continuación, se detallarán las dosificaciones utilizadas y el proceso de curado utilizado para cada mezcla.

3.3.1 Mortero de cemento Portland ordinario (CPO)

El proceso de amasado, compactación y curado del mortero de cemento Portland ordinario se realizó con respecto a lo que se indica en la norma UNE-EN 196-1 [68].

La respectiva normativa específica que dicho mortero debe estar compuesto de una parte de cemento, tres partes de arena normalizada CEN y media parte de agua (1:3:0.5). A continuación, se presentan las cantidades exactas que se pesaron de cada componente en la Tabla 10:

Tabla 10: Dosificación de mortero control.

Material	Cantidad (g)
CPO	450.00
H ₂ O	225.00
Árido	1350.00

Luego se realizó el proceso de amasado de los materiales como se indica en la norma mencionada. En la Tabla 11 se presenta un cuadro resumen con la descripción detallada y los respectivos tiempos necesarios para la fabricación del mortero de CPO.

Tabla 11: Proceso de amasado de CPO.

Tiempos (min)	Descripción
0.0 - 0.5	Mezclar cemento y agua a velocidad lenta.
0.5 - 1.0	Se vierte el árido uniformemente.
1.0 - 1.5	Amasar el conjunto a velocidad rápida.
1.5 - 3.0	Se deja reposar la mezcla.
3.0 - 4.0	Amasar a velocidad rápida.

Posterior al amasado, se colocaron los moldes prismáticos de acero de (40x40x160) mm o los moldes cúbicos de (40x40x40) mm (ver Figura 14), cual sea el caso, sobre una mesa compactadora y se procedió a añadir el mortero en cada compartimento de los moldes, repartidos en dos capas, cada una compactada por medio de 60 golpes estandarizados.



Figura 14: Moldes utilizados.

Cabe destacar que dichos moldes estaban muy bien ensamblados para evitar pérdida de material y se les colocó vaselina previamente para que el desmolde de las probetas fuera sencillo. Tras ser compactado el mortero, se retiró el exceso de material con una espátula plana, se envolvieron los moldes en papel film para evitar evaporación del agua y se llevaron a la cámara húmeda durante 24 horas para luego desmoldar las probetas y sumergirlas dentro de un recipiente en agua saturada con hidróxido de calcio y ser almacenadas en la cámara húmeda hasta cumplir con el tiempo de curado de 28 días.

La cámara húmeda es un espacio limitado y cerrado donde se mantienen controladas la temperatura y humedad (23°C y 100% aproximadamente).

3.3.2 Morteros de activación alcalina (ESC, VCAS, CV y FCC)

El procedimiento de amasado y compactación de los morteros de activación alcalina fue diferente al del cemento Portland ordinario y las dosificaciones fueron escogidas basándose en experiencias previas realizadas por el grupo de investigación. Se toman en consideración tres parámetros para obtener las cantidades exactas de los materiales que forman el mortero (Ver Tabla 12):

Tabla 12: Parámetros para dosificar los morteros de activación alcalina.

	ESC	VCAS	CV	FCC
Agua/Conglomerante	0.40	0.40	0.40	0.45
Concentración sodio molal (mol/kg)	7	10	13	10
% silicato sódico	75	0	100	80

Para obtener las cantidades exactas de dosificación mostradas en la Tabla 13, se calculó lo siguiente:

- ✓ Agua total a partir de la relación agua/conglomerante.
- ✓ Silicato sódico diluido necesario, tomando en cuenta el porcentaje de agua en la solución y el porcentaje de saturación que se requiere.
- ✓ Agua necesaria: es la cantidad de agua total menos el porcentaje de agua que aporta la disolución de silicato sódico.
- ✓ Hidróxido de sodio: Es el total de sodio requerido menos la cantidad que aporta el silicato sódico diluido.

Tabla 13: Dosificación de morteros de activación alcalina.

	ESC	VCAS	FCC	CV
Precursor (g)	450.00	450.00	450.00	450.00
H₂O (g)	45.00	180.00	40.50	0.00
NaOH (g)	28.63	72.00	54.87	64.57
Na₂SiO₃ (g)	210.94	0.00	253.13	281.25
Árido (g)	1350.00	1350.00	1350.00	1350.00

Para el amasado de los morteros de activación alcalina se mezcló el agua, la solución de silicato sódico comercial y el hidróxido de sodio en un vaso de precipitados de plástico agitando hasta homogenizar la mezcla. Se tapó el vaso con papel film para evitar evaporación de la disolución y se esperó hasta que la mezcla se hubo enfriado, aproximadamente una hora. La Tabla 14 describe lo realizado en el proceso de amasado.

Tabla 14: Proceso de amasado de morteros de activación alcalina.

Tiempos (min)	Descripción
0.0 - 0.5	Mezclar solución activadora a velocidad lenta.
0.5 - 1.5	Se vierte el precursor.
1.5 - 2.0	Amasar el conjunto a velocidad lenta.
2.0 - 3.0	Agregar el árido uniformemente.
3.0 - 4.5	Amasar a velocidad lenta.

Posterior al amasado, se colocaron los moldes prismáticos de acero de (40x40x160) mm o los moldes cúbicos de (40x40x40) mm, cual sea el caso, sobre una mesa vibratoria y se llenaron los moldes con el mortero, a la vez que se puso en marcha la mesa para compactar el material durante 1 a 2 minutos. Una vez compactados, se retiró el exceso de mortero y los moldes se envolvieron en papel film para evitar la evaporación de agua en la mezcla.

En el caso de la ESC y FCC, los moldes se dejaron 24 horas en la cámara húmeda, luego se desmoldaron las probetas, se envolvieron en papel film y se llevaron a la cámara húmeda. Mientras los moldes con CV y VCAS se llevaron al baño térmico a 65°C durante 24 horas, luego se desmoldaron, las probetas se envolvieron en papel film y se colocaron durante 6 días más en el mismo baño térmico de 65°C para luego llevar las probetas a la cámara húmeda por 21 días más y así completar los 28 días de curado mínimo.

3.4 Resistencias mecánicas

Tras finalizar el proceso de curado, se obtuvieron las resistencias mecánicas en las probetas prismáticas de (40x40x160) mm de acuerdo a lo establecido en la UNE-EN 196-1:2005 [68]. Se realizó el ensayo de rotura a 2 probetas de cada material, es decir que se obtuvieron 2 valores de resistencia a flexión y 4 valores de resistencia a compresión, lo cual permitió obtener el promedio y la desviación estándar.

El equipo utilizado para la rotura a compresión fue una prensa Iberest MUP-60 (ver Figura 15), en el cual se controla manualmente el aumento de carga, pero cuenta con un indicador que marca el valor que ha producido la rotura de la probeta.



Figura 15: Equipo para ensayo de resistencia a compresión.

3.5 Preparación y valoración de la disolución de ácido nítrico

Se utilizó el ácido nítrico concentrado descrito en el apartado de materiales (densidad 1.395 kg/L, peso molecular 63.01 g/mol y pureza 65%). Primero se obtuvo la concentración molar de la disolución comercial a partir de la siguiente ecuación:

$$M_1 = \frac{\delta * \%}{PM} \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde:

δ es la densidad del ácido.

$\%$ es el valor de la pureza.

PM es el Peso molecular.

Así calculada, la molaridad del reactivo comercial (M_1) resulta ser igual a 14.39 mol/L.

Luego se prepararon disoluciones de 1 litro de concentración 1 molar y para conocer la cantidad de ácido concentrado a diluir se utiliza la siguiente ecuación:

$$M_1 * V_1 = M_2 * V_2 \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde:

M_1 es la Molaridad del ácido concentrado.

M_2 es la Molaridad deseada (1 M).

V_2 es el Volumen a preparar (1 L).

V_1 es el Volumen de ácido concentrado a diluir.

Obtenemos así que la cantidad de ácido a diluir en 1 litro de agua desionizada es de 69.49 mL. Como inevitablemente puede existir alguna desviación que haga variar la concentración deseada, se valoró la disolución para encontrar el factor de corrección, tal como lo indica la norma UNE-196-5 [69]. Es importante destacar que dicha norma detalla el proceso de valoración para el ácido clorhídrico, pero también puede ser usado para el ácido nítrico, ya que ambos son ácidos fuertes.

El proceso de valoración del ácido se realizó de la siguiente manera:

- ✓ Se pesaron 0.60 gramos de carbonato de sodio (patrón, previamente secado).
- ✓ Se colocaron en un matraz Erlenmeyer de 250 mL y se le añadieron 50 mL de agua desionizada para disolver el carbonato.
- ✓ Luego se añadieron 6 gotas de naranja de metilo y se valoró con el ácido nítrico diluido que se preparó hasta observar el cambio de color de naranja a rosa, anotando la cantidad de ácido añadido.
- ✓ Se repite el procedimiento y se observa la desviación entre ambos datos.

El factor de corrección (f) se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$f = \frac{2*m_2*1000}{105.989*M*v_2} \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde:

m_2 es la masa de carbonato de sodio (g).

v_2 es el volumen de ácido añadido en la valoración (mL).

105.989 es el peso molecular del carbonato de sodio (g/mol).

M es la concentración molar del ácido preparado (1 M).

Se hizo un promedio entre los dos factores obtenidos y se corrigió la concentración de ácido nítrico diluido preparado previamente. Cada vez que se prepararon disoluciones de ácido nítrico, se realizó la valoración de las mismas.

3.6 Ensayo de capacidad de neutralización ácida (ANC)

3.6.1 Procedimiento para la preparación de las muestras

- ✓ Se obtuvo un trozo de probeta y se secó durante 30 minutos en la estufa a una temperatura de 65°C.
- ✓ El trozo de probeta se molió dentro de un mortero hasta obtener un material de menor tamaño medio.
- ✓ Se pesaron entre 25-30 g de la muestra y se colocó en el micromolino durante aproximadamente 20 minutos.

- ✓ Luego el material se pasó por el tamiz de 125 μm y se fue colocando en una placa Petri. El residuo que no pasaba dicho tamiz se colocó nuevamente en el micromolino para realizarle otro proceso de molienda de 15 minutos y así sucesivamente hasta lograr que todo el material pasara por la malla de 125 μm .
- ✓ Se colocó la placa Petri con la muestra dentro de la estufa a una temperatura de 65°C durante 2 horas para eliminar la humedad de la misma. Luego el material se colocó en un envase plástico cerrado dentro de un desecador para su conservación hasta el momento de la realización del ensayo.

3.6.2 Procedimiento para realizar el ensayo de ANC

Para realizar el ensayo de ANC se tomó como referencia la norma europea EA NEN 7371:2004 [65], que es una adaptación de una norma holandesa. El procedimiento realizado consta de los siguientes pasos donde trabajan en conjunto un agitador magnético, el dosificador (1 ó 2) y el pH-metro:

1. Se calibra el pH-metro con ayuda de las disoluciones patrón de pH 7 y pH 4.
2. Se fijaron los valores límites del ensayo de ANC, que dependen del pH de trabajo del ensayo correspondiente. Por ejemplo, si el pH que se estudió fue 7.00, el límite superior fijado fue 7.10 que indica al dosificador que a partir de ese valor o superior se debe añadir ácido y el límite inferior fijado fue 6.90, que indica que a partir de ese valor o inferior se debe suspender la adición de ácido. Esto permite que la muestra se mantenga en un pH 7.00 ± 0.10 durante el ensayo. Los pH de trabajo fueron 7.00, 4.00 y 2.00.
3. Luego se procedió a hacer el llenado de la bureta del dosificador con el ácido nítrico preparado de 1 M.
4. Se pesó con exactitud de 4 cifras decimales, una cantidad aproximada de 1 g de material molido y se colocó en un vaso de precipitados de 100 mL, se añadieron 50 mL de agua desionizada y el vaso se colocó sobre un agitador magnético para homogenizar la mezcla durante todo el ensayo.
5. Tras 10 minutos de agitación se anotó el valor de pH inicial, se conectó el pH-metro al dosificador y se puso en marcha el cronómetro.

6. A lo largo de la prueba se anotaron las cantidades de ácido añadidas y el tiempo correspondiente. Se dio por finalizada la prueba cuando no se producían adiciones de ácido durante 15 minutos.

Con los datos que se obtuvieron de los ensayos, se calculó la capacidad de neutralización ácida (ANC) para cada tiempo a partir de la siguiente fórmula:

$$ANC = \frac{V_{HNO_3} * C_{HNO_3} * f}{m} \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde:

V_{HNO_3} es el Volumen de ácido nítrico añadido (mL)

C_{HNO_3} es la Concentración de ácido nítrico añadido (1 M)

f es el factor de corrección de la concentración del ácido

m es el peso de la muestra (g)

En la Figura 16 se muestra el montaje adecuado de los equipos (dosificador, agitador y pHmetro) necesarios para la prueba de ANC.



Figura 16: Montaje del equipo para el ensayo de ANC.

Finalmente, se representaron los valores obtenidos de ANC frente al tiempo y se calcularon las ecuaciones características para cada material y cada pH (7.00, 4.00 y 2.00) a partir de los datos experimentales.

Tras cada ensayo realizado, se dejó reposar la muestra en la disolución durante 24 horas para realizar el proceso de filtración con el fin de recuperar esa cantidad de material que fue sometida a las pruebas de ANC para realizar ensayos complementarios de termogravimetría.

3.7 Ensayo de pérdida de masa en probetas.

Se utilizaron secciones de (40x40x10) mm de cada muestra, que fueron cortados a partir de una probeta de (40x40x160) mm, para determinar la pérdida de masa en dicho espécimen. (Ver Figura 17).



Figura 17: Sección de probeta utilizada para el ensayo de pérdida de masa a pH 2.

Se trabajó con un pH 2.0 y la duración de la prueba fue de 120 horas como mínimo. Adicionalmente a los valores de masa, se registraron las cantidades de ácido añadidas. El procedimiento realizado se puede resumir en los siguientes pasos:

1. Se realizaron los pasos del 1 al 3 mencionados en el apartado de ensayo de neutralización ácida (ANC). Solo se trabajó con pH 2.0, por lo tanto, los límites superior e inferior fueron fijados en 2.10 y 1.90, respectivamente.
2. Se ató la probeta con dos hilos de pescar para que todas las aristas se encontraran en contacto directo con la disolución.
3. Se añadieron 200 mL de agua desionizada en un vaso de precipitados con capacidad de 500 mL y se colocó sobre el agitador magnético.
4. Se sumergió la probeta en agua y se ajustó con una pinza a una altura y posición tal que el espécimen se encontrara completamente sumergido en el líquido y sin estar en contacto con las paredes del vaso. Se inició la agitación inmediatamente y en la Figura 18 se aprecia este montaje.



Figura 18: Montaje utilizado para el ensayo de pérdida de masa.

5. Tras 10 minutos de agitación, se sacó la probeta, se dejó secar sobre un trozo de papel secante durante 2 minutos, se pesó el espécimen y se anotó tanto dicho peso como el pH de la disolución como datos iniciales del ensayo.
6. Se conectó el pH-metro al dosificador para dar inicio a la prueba y se puso en marcha el cronómetro.
7. A lo largo del ensayo, se registraron al menos dos mediciones por día de la masa de la probeta y el volumen de ácido añadido en ese momento.

3.8 Ensayo de pérdida de masa en probetas cúbicas.

Para esta prueba se utilizaron las probetas cúbicas de (40x40x40) mm de cada muestra, las cuales se sumergieron en ácido nítrico dentro de un recipiente lo suficientemente grande para que todas las caras de las probetas siempre estuvieran en contacto con la solución ácida (Ver Figura 19). Se registró la masa y el pH a lo largo del ensayo. El montaje de este ensayo se resume con los siguientes pasos:

1. Se prepararon 12.5 litros de ácido nítrico 1 M (pH 0) como se indica en el apartado 3.5 y llenaron 5 recipientes de plástico con 2.5 litros cada uno.

2. Se colocaron dos varillas de vidrio en cada recipiente sobre las cuales se apoyaron 6 probetas de cada muestra para que todas ellas estuvieran completamente sumergidas y en contacto directo con el ácido.
3. Se midió la masa de las probetas y la variación de pH de la disolución a las 24 y 48 horas inicialmente y luego 2 veces por semana hasta observar que la masa se mantenía invariable. Los resultados se representaron gráficamente.



Figura 19: Probetas cúbicas inmersas en solución ácida pH inicial 0.

3.9 Resumen de la propuesta de ensayo

En la Tabla 15 se muestra un resumen de los principales ensayos realizados en esta investigación, con los parámetros que fueron medidos en cada uno de ellos.

Tabla 15: Propuesta de ensayo.

Materiales	Actividades previas	Ensayos		Mediciones
CPO ESC VCAS CV FCC	1. Preparación de morteros 1.1 Amasado 1.2 Curado 2. Resistencia mecánicas 3. Molienda 4. Preparación de HNO ₃	1. ANC (Material molido ≤ 125µm)	pH 7.0	Volumen HNO ₃ Tiempo
			pH 4.0	
			pH 2.0	
		2. Análisis Termogravimétrico		Pérdida de masa
		3. Pérdida de masa en probetas de (40x40x10) mm	pH 2.0	Volumen HNO ₃
				Masa
		4. Microscopía óptica		Frente de ataque ácido
5. FESEM		Composición química		
6. Pérdida de masa en probetas de (40x40x40) mm	pH 0 (inicial)	Masa		
		Variación de pH		

3.10 Restricción de errores en los resultados

En cualquier trabajo experimental es normal que se presenten desviaciones en la toma de datos, por error humano, fallo en un instrumento, entre otros factores, por lo tanto, se establecieron ciertas restricciones para disminuir su ocurrencia:

1. Se limpiaron todos los equipos e instrumentos del laboratorio antes y después de su uso, especialmente los recipientes de vidrio y el electrodo del pH-metro para evitar que contaminación entre las muestras.
2. Al momento de la valoración del ácido nítrico, se eliminaron las burbujas de aire en la bureta para que el factor de corrección obtenido fuera lo más exacto posible.
3. Para la medición de la pérdida de masa en las probetas, se intentó realizar el procedimiento con los mismos tiempos de espera correspondientes al secado de los especímenes.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan todos los resultados obtenidos a partir de la metodología experimental realizada para comparar los distintos morteros de activación alcalina entre sí y con el control.

4.1 Resultados de resistencias mecánicas

En la Tabla 16 se tabulan los resultados ponderados de las resistencias mecánicas a los 28 días frente a esfuerzos de compresión de los distintos materiales utilizados

Tabla 16: Resistencias mecánicas de los morteros preparados.

Material	f'c (MPa)
CPO	64.43
ESC	92.79
VCAS	86.59
CV	58.95
FCC	76.95

En general, a excepción de CV, todos los morteros de cementos de activación alcalina resultaron con una resistencia superior al CPO, lo cual indica la buena estabilidad mecánica de los geles cementantes N-A-S-H y C-A-S-H.

4.2 Capacidad de neutralización ácida (ANC)

La prueba de ANC determina la capacidad de amortiguación de un material cuando se expone en ambientes agresivos ácidos, es decir, el tiempo que puede mantener su pH bajo condiciones de acidez en el entorno y se basa en la norma EA NEN 7371:2004 [65].

Todas las suspensiones de partículas de los morteros preparados a partir de los materiales utilizados (CPO, ESC, VCAS, CV y FCC) tienen un pH alcalino entre 11 y 12, lo cual es una característica de los materiales cementicios para proteger su matriz y las armaduras de acero, con el fin de mejorar la durabilidad del elemento estructural.

Para obtener un valor de ANC promedio se realizaron 3 ensayos por cada muestra y por cada valor de pH, es decir, 9 ensayos por material y 45 en total, con el fin de observar la dispersión entre resultados y evaluar su repetitividad.

A continuación, se muestran las distintas gráficas que describen la evolución de la capacidad de neutralización ácida frente al tiempo para cada uno de los materiales utilizados, con los tres valores de pH analizados (7.0, 4.0 y 2.0).

Utilizando el programa OriginPro 8 se obtuvo una ecuación promedio para cada grupo de curvas, que describe el comportamiento del material bajo esas condiciones hasta el punto de su estabilización, donde se consideró que el valor de ANC no se incrementa o dicho incremento es despreciable. Sin embargo, para el valor de pH 2.0, todos los materiales se estabilizan rápidamente, por lo tanto, no se obtiene ecuación para estos casos ya que la misma no es representativa del comportamiento observado.

4.2.1 Cemento Portland ordinario (CPO)

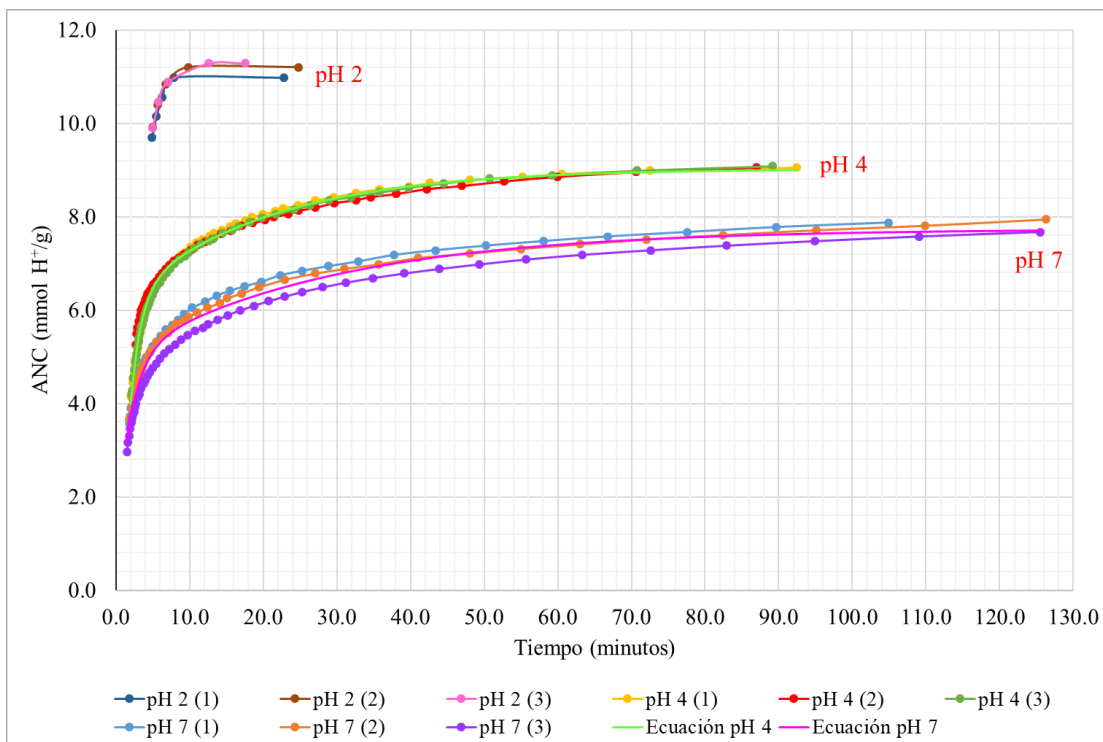


Figura 20: Valor de ANC en el tiempo del CPO.

Ecuación 1
$$ANC_{(CPO-pH\ 4.0)} = 9.02 + (-9.25 * e^{-x/1.47}) + (-2.92 * e^{-x/19.46})$$

$$[1.98 \leq x < 92.5]$$

Ecuación 2
$$ANC_{(CPO-pH\ 7.0)} = 7.74 + (-2.78 * e^{-x/28.59}) + (-4.14 * e^{-x/1.94})$$

$$[1.50 \leq x < 126]$$

En la Figura 20 se observa, como era de esperar, que para el CPO los valores de ANC son mayores para las muestras que estuvieron en la solución controlada con pH 2.0, ya que se requiere mayor volumen de ácido para llevarlo de un pH >12.0 a dicho valor extremo, sin embargo, la estabilización se da en aproximadamente 10 minutos para este caso. Utilizando un pH controlado de 4.0 la estabilización se logra poco después de los 90 minutos y con pH 7.0 se finalizó el ensayo a los 126 minutos. Los valores independientes de las ecuaciones nos ofrecen un dato analítico de lo que correspondería al valor de ANC para un tiempo de ensayo infinito (máximo ataque al pH seleccionado).

4.2.2 Escoria granulada de alto horno (ESC)

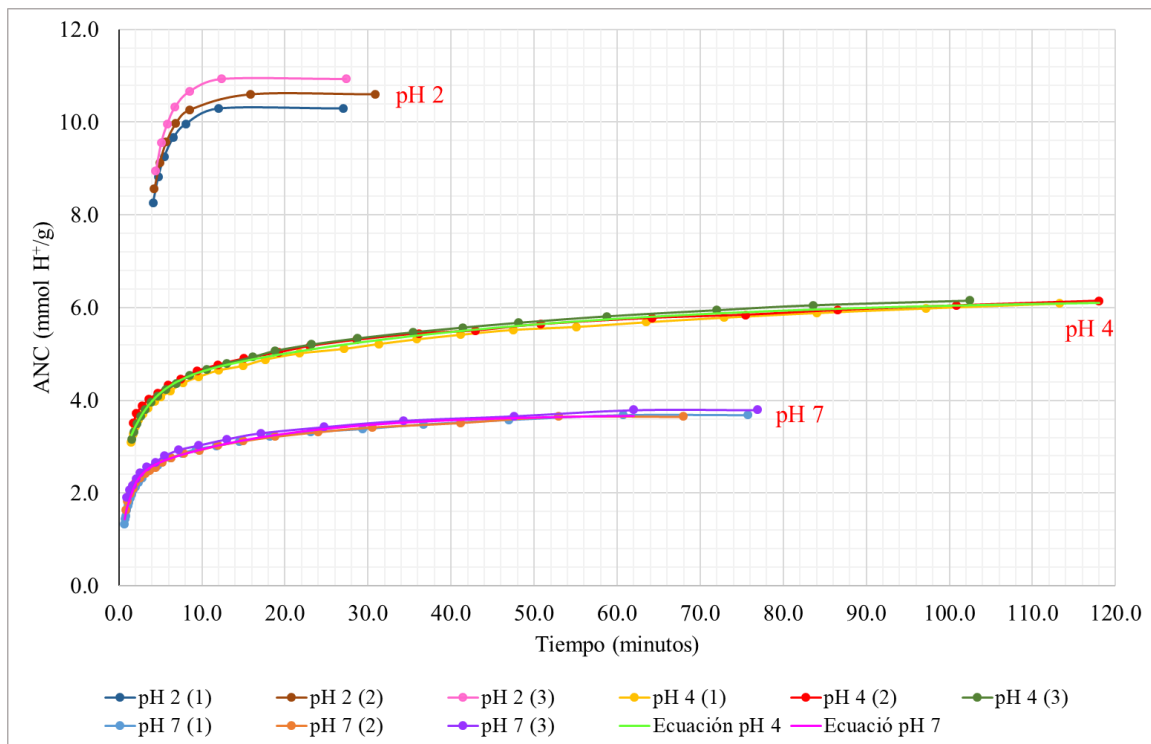


Figura 21: Valor de ANC en el tiempo de la ESC.

Ecuación 3
$$ANC_{(ESC-pH\ 4.0)} = 6.21 + (-1.95 * e^{-x/40.82}) + (-1.81 * e^{-x/2.86})$$

[1.5 ≤ x ≤ 118]

Ecuación 4
$$ANC_{(ESC-pH\ 7.0)} = 3.71 + (-1.80 * e^{-x/1.08}) + (-1.36 * e^{-x/16.95})$$

[0.68 ≤ x ≤ 62]

En el caso de la escoria de alto horno, esta también sufre una estabilización rápida a los 12 minutos, aproximadamente, cuando está inmersa en la solución de pH 2.0, mientras que al fijar el pH a 4.0 en la prueba de ANC, el material se estabilizó un poco antes de los 120 minutos y para pH 7 se detuvo la prueba a los 62 minutos aproximadamente (Ver Figura 21).

Adicionalmente, se observó que los valores de ANC para pH 4.0 y 7.0 se encuentran significativamente por debajo de los que se muestra en la gráfica del CPO. Ello se atribuye al menor porcentaje de CaO que presenta la ESC (40.15%) en su composición química con respecto al CPO (63.98%).

4.2.3 Silicoaluminato cálcico vítreo (VCAS)

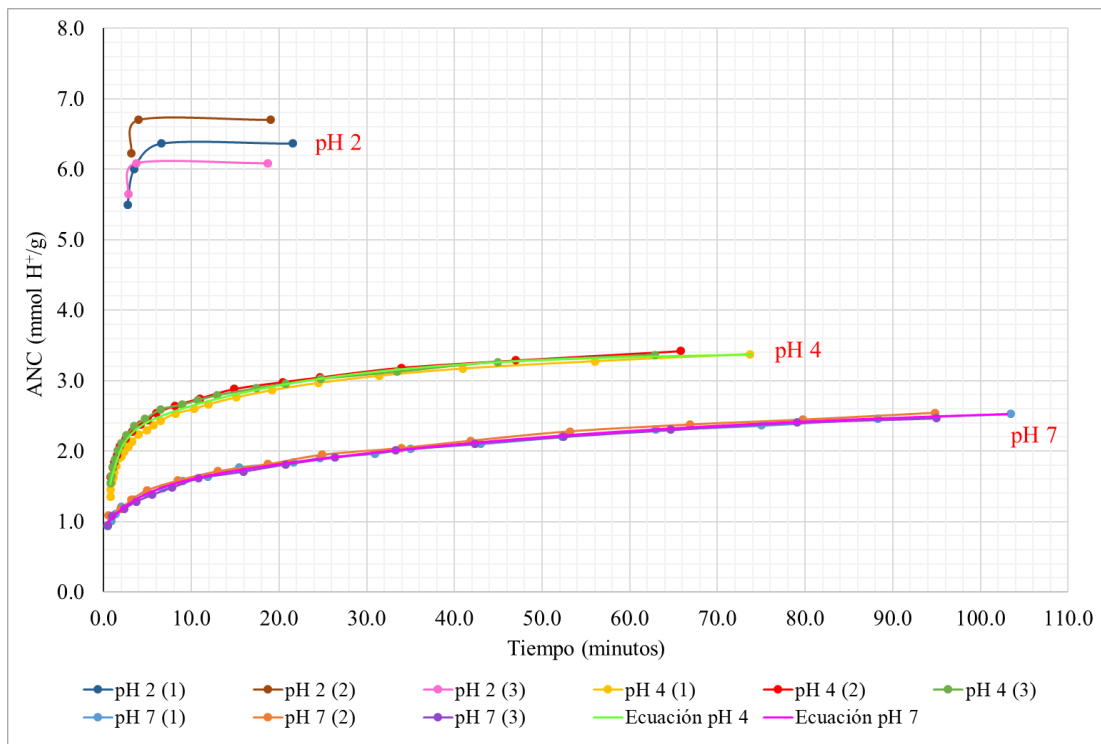


Figura 22: Valor de ANC en el tiempo del VCAS.

Ecuación 5
$$\text{ANC}_{(\text{VCAS-pH } 4.0)} = 3.40 + (-1.23 * e^{-x/20.71}) + (-1.27 * e^{-x/1.24})$$

$$[0.77 \leq x \leq 74.0]$$

Ecuación 6
$$\text{ANC}_{(\text{VCAS-pH } 7.0)} = 2.73 + (-0.50 * e^{-x/3.79}) + (-1.31 * e^{-x/55.26})$$

$$[0.48 \leq x \leq 103.0]$$

Los resultados de ANC del VCAS para los tres valores de pH analizados fueron inferiores a los que presentaba la ESC, la cual tiene un mayor porcentaje de CaO que el VCAS (23.51%).

En la Figura 22 se observa que con el ensayo a pH 2.0, la prueba finalizó entre 5 y 6 minutos, ya que el material no pudo recuperar su carácter alcalino en esas condiciones extremas; sin embargo, al realizar el ensayo con pH 4.0 se pone fin a la prueba poco antes de los 75 minutos. Para pH 7.0 el material se estabilizó entre los 95 y 103 minutos.

4.2.4 Ceniza volante (CV)

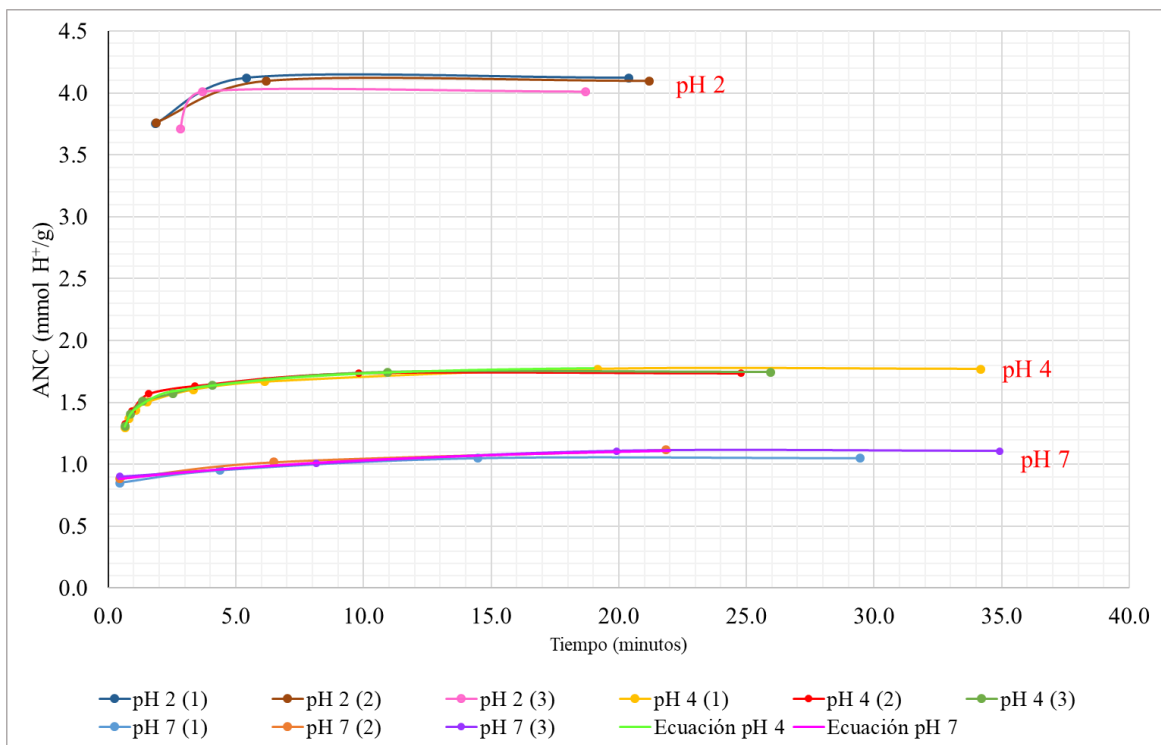


Figura 23: Valor de ANC en el tiempo de la CV.

Ecuación 7
$$ANC_{(CV-pH\ 4.0)} = 1.79 + (-0.92 * e^{-x/0.44}) + (-0.30 * e^{-x/5.75})$$

$$[0.65 \leq x \leq 11]$$

Ecuación 8
$$ANC_{(CV-pH\ 7.0)} = 1.15 + (-0.28 * e^{-x/11.54})$$

$$[0.45 \leq x \leq 22]$$

Las muestras de CV expuestas a un medio ácido de pH 2.0 presentan una estabilización aproximadamente a los 5 minutos de haber iniciado el ensayo de ANC y cuando se trabajó con pH 4.0 y pH 7.0 se puso fin al ensayo antes de los 35 minutos (Ver Figura 23).

Debido al contenido mínimo de CaO (3.84%) en la ceniza volante, el material no se opone al cambio de pH como es el caso de la ESC o el control. En el caso del ajuste a pH 7.0 ha sido posible usar una ecuación más simple debido al bajo volumen de ácido consumido.

4.2.5 *Residuo de catalizador de craqueo catalítico (FCC)*

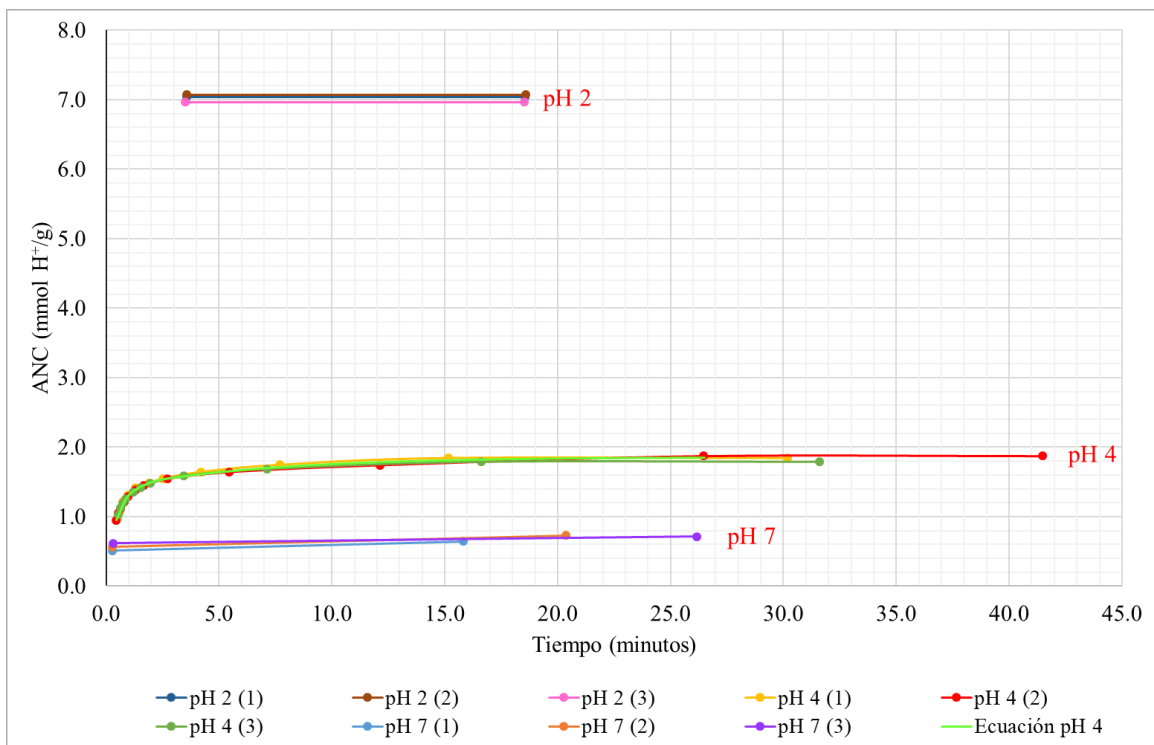


Figura 24: Valor de ANC en el tiempo del FCC.

Ecuación 9

$$ANC_{(FCC-pH\ 4.0)} = 1.86 + (-0.47 * e^{-x/6.56}) + (-1.24 * e^{-x/0.47})$$

$$[0.45 \leq x \leq 26.5]$$

Para el caso del FCC (%CaO < 1.0) en situaciones más extremas (pH 2.0), curiosamente, presenta un valor de ANC más alto que el de la CV (ver Figura 24), lo cual va en contra de la hipótesis generada bajo la premisa que, a mayor contenido de CaO mayor es el valor de ANC. Esto nos llevó a repetir la experiencia utilizando un ácido de menor concentración (0.5 M), para comprobar si se podían obtener más datos experimentales y tener más puntos en la gráfica; no obstante, el comportamiento del material fue similar.

Cuando se realizó la prueba de ANC para el FCC con pH 4.0, se estabilizó el sistema entre 10 y 15 minutos. Para pH 7.0 no se pudo obtener una ecuación ya que se estabiliza con la primera cantidad de ácido añadido, como en el caso de pH 2.0, debido en este caso a la escasa capacidad de neutralización ácida del mortero de FCC (por debajo de 1 mmolH⁺/g).

De manera global se puede deducir claramente que cuanto mayor es el contenido de calcio (Ca) del material, mayor es el valor de ANC alcanzado, es decir que, por la alta solubilidad de la portlandita y los productos de hidratación cálcicos se ejerce una mayor resistencia de la muestra a la acidificación, excepto con el FCC a pH 2.0. Además, cuando se aumentan las condiciones de acidez en el medio para cada material, aumenta el valor de ANC porque se amplía la reacción que solubiliza más los productos de hidratación cálcicos/sódicos. En el caso del FCC a pH 2.0, podemos atribuir el elevado valor de ANC a que los geles N-A-S-H se han desestabilizado frente a ese ataque ácido. A diferencia, para el mortero con CV todavía permanecen estables, quizá por la presencia de otros elementos químicos o bien por la menor relación agua/conglomerante utilizada en su preparación (0.4 en CV frente a 0.45 en FCC)

A continuación, se muestra la Tabla 17 con los valores finales de ANC de los tres ensayos realizados con cada valor de pH para los cinco materiales analizados y se calcula el error relativo (Er) y la desviación estándar (s), de acuerdo con las siguientes expresiones:

$$Er = (X_i - \bar{X}) / X_i * 100 \quad (\text{Ec. 5})$$

$$s = ((1/n) * \sum (X_i - \bar{X})^2)^{0.5} \quad (\text{Ec. 6})$$

Donde:

X_i es el valor exacto de ANC analizado.

\bar{X} es el promedio de los tres valores de ANC obtenidos.

n es el número de la cantidad de ensayos (3).

Tabla 17: Resultados de los ensayos de ANC.

Material	pH	ANC (mmol H ⁺ /g)	Promedio	Error relativo (%)	Desviación estándar
		(Xi)	(\bar{X})	(Er)	(s)
CPO	2	10.98	11.155	1.56	0.15
		11.20		0.40	
		11.28		1.12	
	4	9.05	9.064	0.11	0.02
		9.05		0.13	
		9.09		0.23	
	7	7.87	7.828	0.54	0.14
		7.94		1.43	
		7.67		2.03	
ESC	2	10.30	10.614	3.04	0.32
		10.61		0.06	
		10.93		2.91	
	4	6.09	6.130	0.62	0.03
		6.15		0.24	
		6.15		0.37	
	7	3.68	3.709	0.73	0.08
		3.65		1.62	
		3.80		2.26	
VCAS	2	6.37	6.384	0.30	0.31
		6.70		4.75	
		6.08		4.92	
	4	3.38	3.387	0.36	0.03
		3.42		0.96	
		3.37		0.62	
	7	2.53	2.513	0.60	0.04
		2.54		1.20	
		2.47		1.85	
CV	2	4.12	4.077	1.14	0.06
		4.10		0.47	
		4.01		1.66	
	4	1.77	1.751	1.10	0.02
		1.74		0.83	
		1.75		0.29	
	7	1.05	1.092	3.94	0.04
		1.12		2.32	
		1.11		1.40	
FCC	2	7.04	7.025	0.21	0.05
		7.07		0.64	
		6.96		0.86	
	4	1.84	1.835	0.49	0.04
		1.87		1.95	
		1.79		2.54	
	7	0.64	0.695	8.22	0.05
		0.73		4.45	
		0.72		2.86	

Como se observa en la Tabla 17 los valores de ANC están muy próximos entre sí con errores relativos, en general, por debajo del 5%, a excepción de uno de ellos que sobrepasa el 8%, pero que de igual manera es un error aceptable y además los valores de desviación estándar son mínimos y no sobrepasan el 0.32, lo cual es indicativo que los datos tienen poca dispersión con respecto a la media y por lo tanto, se validan los resultados obtenidos en esta fase del experimento.

La ecuación general utilizada anteriormente que se ajustó de mejor manera para describir el comportamiento de todos los materiales en ambos niveles de pH (4.0 y 7.0) es la siguiente:

$$y = y_0 + A_1 e^{-x/t_1} + A_2 e^{-x/t_2} \quad (\text{Ec. 5})$$

Donde y_0 , A_1 , t_1 , A_2 y t_2 son constantes que se ajustan a la forma de la curva.

En la Tabla 18 se muestran los valores de ANC finales, las constantes mencionadas para cada uno de los materiales y el valor del coeficiente de determinación (R^2).

Tabla 18: Constantes de las ecuaciones que describen ANC en el tiempo.

Material	pH	ANC	y_0	A_1	t_1	A_2	t_2	R^2
CPO	4	9.06	9.02	-9.25	1.47	-2.92	19.46	0.99
	7	7.83	7.74	-2.78	28.59	-4.14	1.94	0.97
ESC	4	6.13	6.21	-1.95	40.82	-1.81	2.86	1.00
	7	3.71	3.71	-1.80	1.08	-1.36	16.95	0.99
VCAS	4	3.39	3.40	-1.23	20.71	-1.27	1.24	0.98
	7	2.51	2.73	-0.50	3.79	-1.31	55.26	1.00
CV	4	1.75	1.79	-0.92	0.44	-0.30	5.75	0.99
	7	1.09	1.15	-0.28	11.54	---	---	0.95
FCC	4	1.83	1.86	-0.47	6.56	-1.24	0.47	0.99

El valor de R^2 se encuentra por encima de 0.95 para todos los casos, lo cual refleja que el ajuste del modelo es aceptable y preciso. La constante y_0 tiene un valor muy similar a la ANC al estabilizarse cada material, mientras que las constantes A_1 y A_2 son las que ajustan la pendiente de la curva a partir de ese valor de estabilización (y_0) y por lo tanto son negativas y disminuyen en magnitud a medida que el material presenta un menor valor de ANC.

Es importante mencionar que para la ecuación de la CV a pH 7.0 no se utilizó la constante A_2 , ya que era pocos puntos obtenidos experimentalmente para confeccionar la curva y no era necesario ese término para lograr un ajuste adecuado.

A continuación, se representan las ecuaciones obtenidas anteriormente de los cinco materiales de forma conjunta bajo condiciones de pH iguales, 7.0 (Figura 25) y 4.0 (Figura 26) respectivamente, para contrastarlas entre sí:

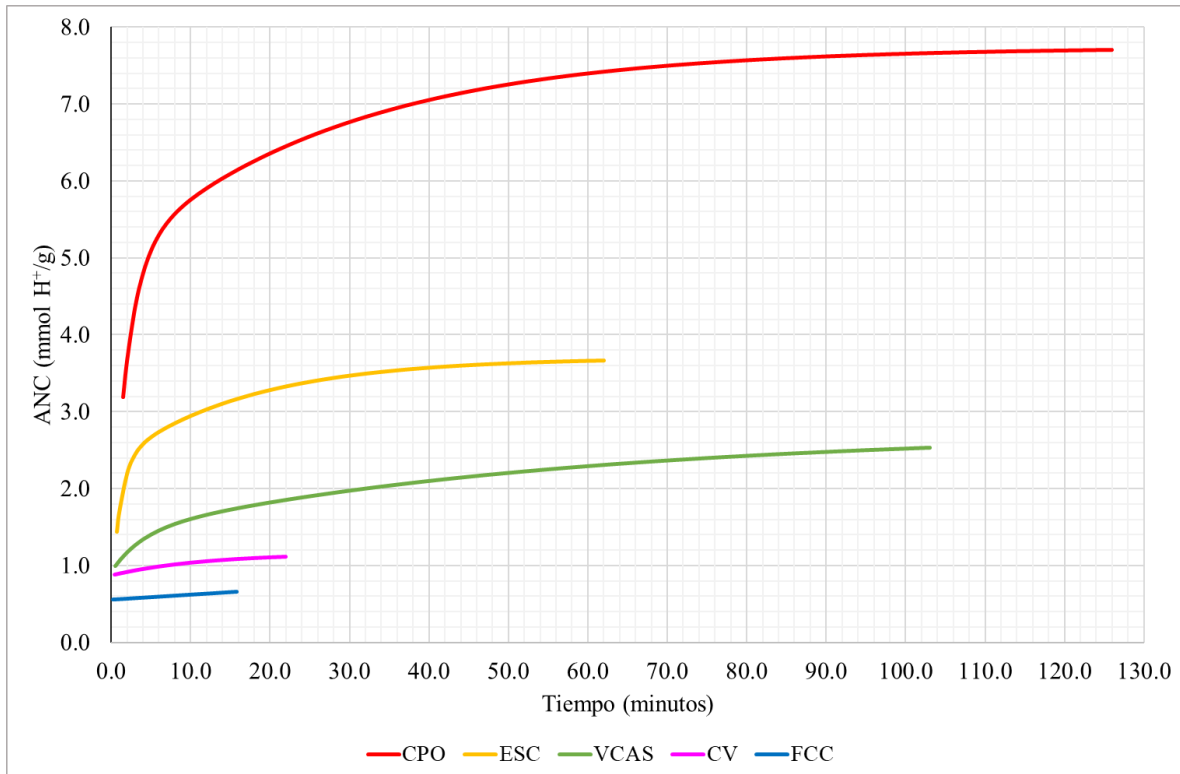


Figura 25: ANC de los morteros a pH 7.0 representados con las ecuaciones de ajuste.

En la Figura 25 se observan las ecuaciones que representan el valor de ANC en el tiempo de cada material generadas a partir de realizar el ensayo de capacidad de neutralización ácida con un pH de trabajo de 7.0. No se obtiene ecuación del FCC con este valor de pH, ya que se estabiliza con la primera cantidad de ácido, sin embargo, se representa la recta generada.

El contenido de calcio de cada material, expresado en % de CaO es el siguiente: CPO 63.98%, ESC 40.15%, VCAS 23.51%, CV 3.84%, y FCC 0.11%, por lo cual, los mayores valores de ANC se reflejan en materiales con mayor contenido de calcio y la secuencia obtenida de mayor a menor es la siguiente: CPO-ESC-VCAS-CV-FCC.

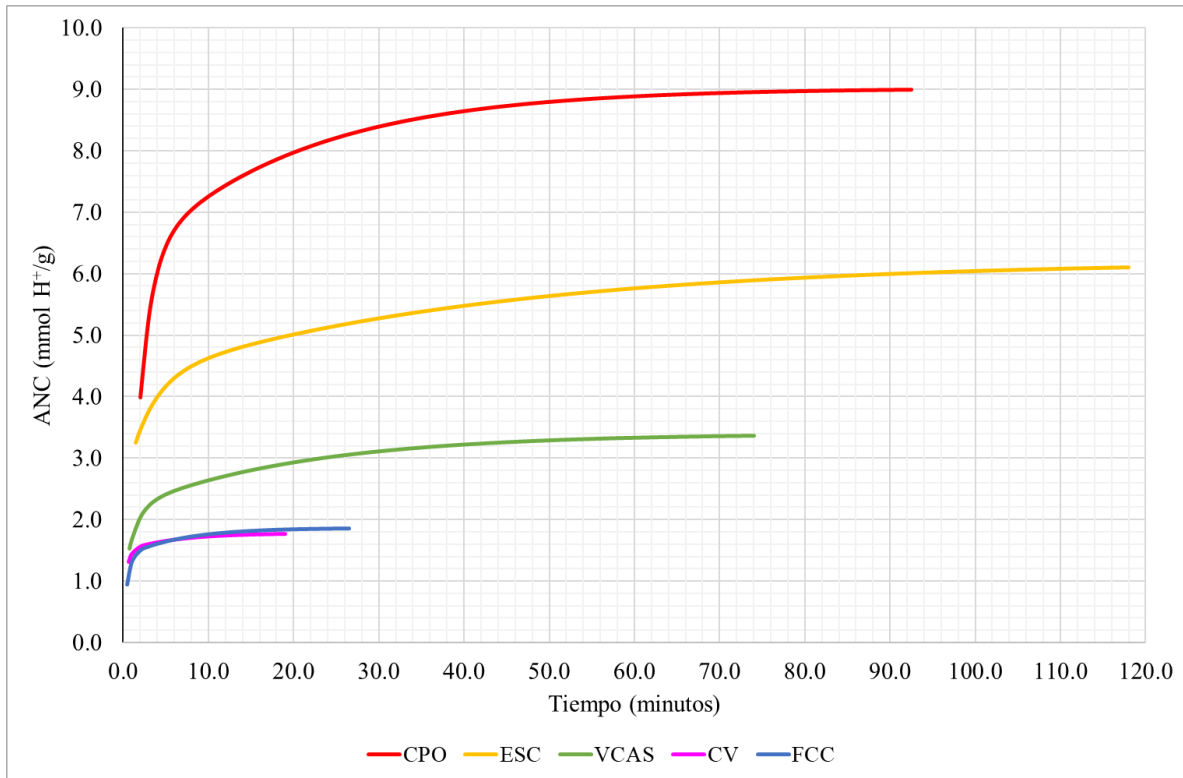


Figura 26: ANC de los morteros a pH 4.0 representados con las ecuaciones de ajuste.

En la Figura 26 se observan las ecuaciones que representan el valor de ANC en el tiempo de cada material generadas a partir de realizar el ensayo de capacidad de neutralización ácida con un pH de trabajo de 4.0. Los mayores valores de ANC se reflejan en materiales con mayor contenido de calcio y la secuencia obtenida de mayor a menor es la siguiente: CPO-ESC-VCAS-FCC-CV.

El residuo de catalizador de craqueo catalítico presenta un valor de ANC ligeramente mayor que el de la ceniza volante, sin embargo, son valores muy cercanos entre sí.

Cuando se trabaja con pH 2.0, la dosificación inicial es bastante alta tanto para los morteros de activación alcalina como para el control de CPO, como se observan en las figuras anteriores, alcanzándose la estabilización del sistema en un tiempo muy corto. Se estima que los enlaces en los geles hidratados de la pasta se rompen rápidamente en poco tiempo y no es viable proyectar una ecuación para estas condiciones, por lo tanto, en la Figura 27 se presenta una gráfica de barras con los valores finales de ANC para estas condiciones:

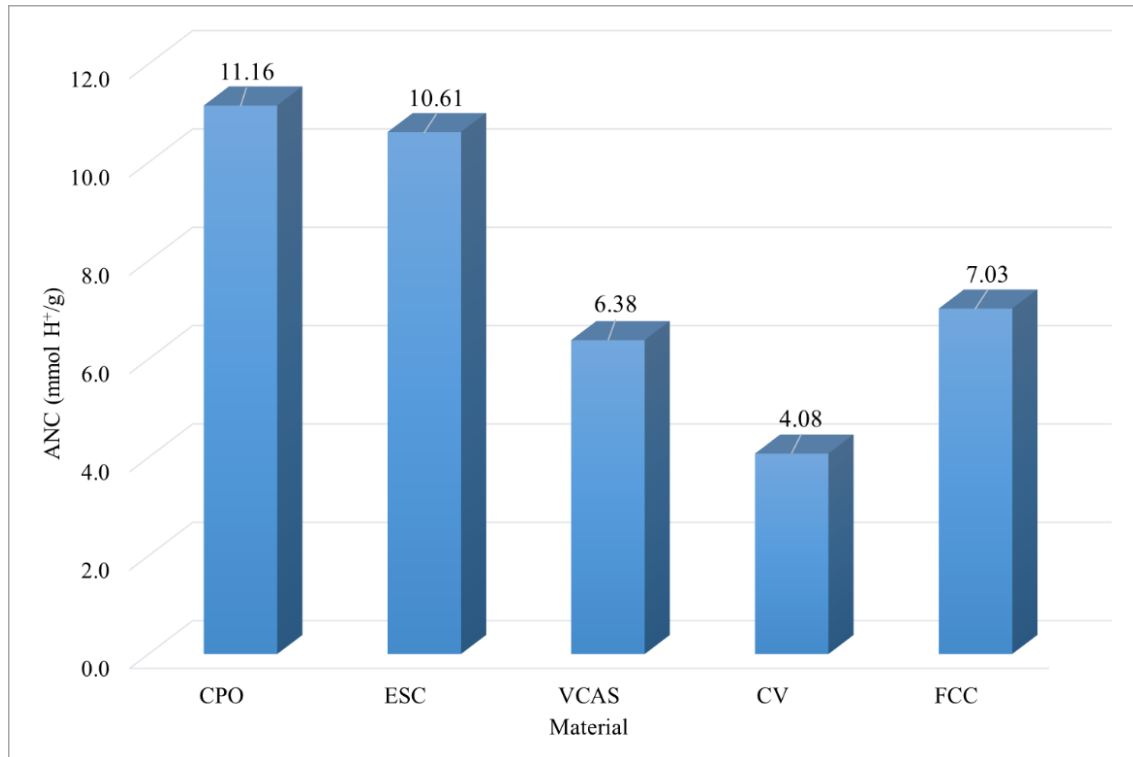


Figura 27: ANC promedio para pH 2.0.

En la Figura 27 se observan los valores de ANC alcanzados por cada material a partir de realizar el ensayo de capacidad de neutralización ácida con un pH de trabajo de 2.0. Los mayores valores de ANC se reflejan en materiales con mayor contenido de calcio y la secuencia obtenida de mayor a menor es la siguiente: CPO-ESC- FCC-VCAS-CV.

Sin embargo, es notable que el comportamiento del FCC es diferente, y presenta una tendencia a incrementar su valor de capacidad de neutralización ácida a medida que aumentan las condiciones agresivas del medio, es decir, el pH de la solución.

En la Figura 28 se grafican los valores finales promedios alcanzados en el ensayo de capacidad de neutralización ácida (ANC) por cada material a diferentes condiciones de agresividad en el medio:

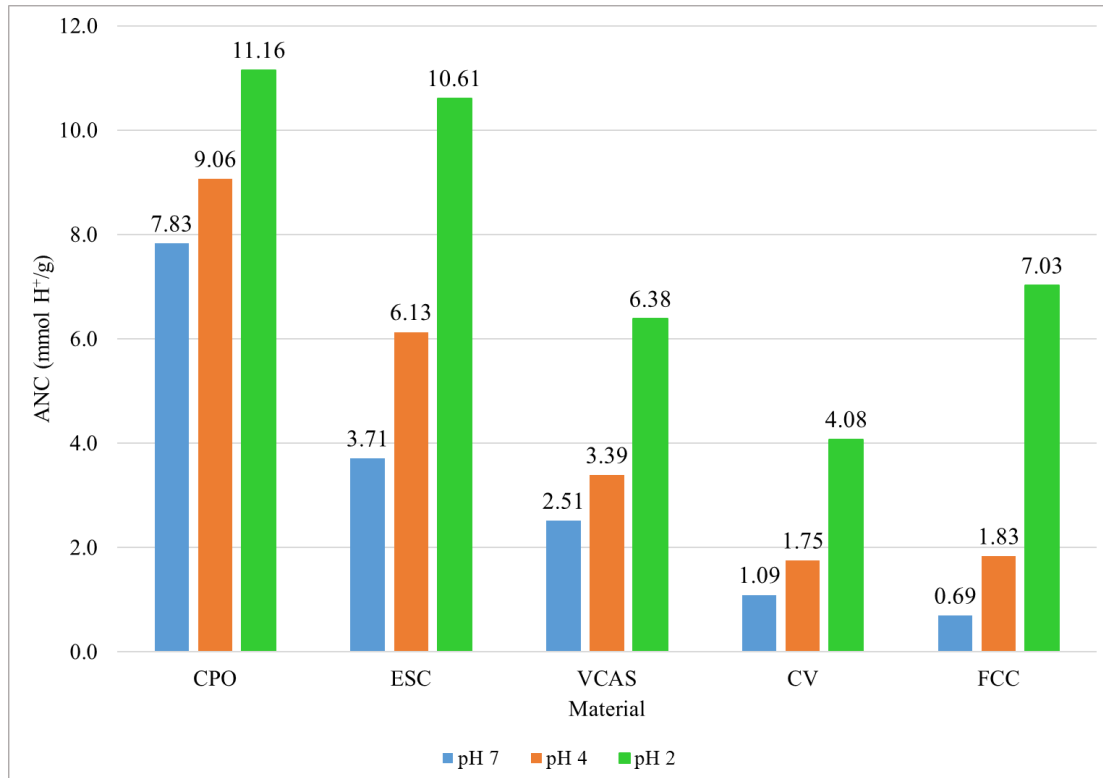


Figura 28: Valores promedio de capacidad de neutralización ácida.

Los valores máximos de ANC se alcanzan cuando se realiza el ensayo en condiciones más ácidas (pH 2.0) debido a que el intercambio iónico es mayor por la alta cantidad de protones que disuelven los productos sólidos de hidratación, especialmente los de calcio que son los más vulnerables.

Como muestran las gráficas de barra asociadas a pH 2.0 (color verde), se observa que el FCC rompe con la tendencia, lo cual es indicativo de que sus productos de hidratación son inestables en medios muy ácidos, siendo algo curioso, si sabemos que es el material con menor contenido de calcio. Para las otras dos condiciones de pH (7.0 y 4.0) de este material, los resultados se reflejan como lo esperado.

4.2.6 Comparación de resultados de ANC en pastas y morteros

Es importante presentar la diferencia entre los resultados obtenidos en los ensayos de ANC para las pastas y los morteros, con el fin de conocer el efecto de la incorporación de árido silíceo en las probetas.

A continuación, se presentan los valores obtenidos de ANC de los conglomerantes utilizados en común en el trabajo de Martha Iris Pérez con pastas [66] y en la presente investigación con morteros.

Tabla 19: Comparación de resultados de ANC en pastas y morteros.

Material	pH	ANC (mmol H ⁺ /g)		% disminución de ANC
		Pasta	Mortero	
CPO	2	24.50	11.16	54.47
	4	17.50	9.06	48.20
	7	15.00	7.83	47.81
ESC	2	22.00	10.61	51.75
	4	11.50	6.13	46.69
	7	7.00	3.71	47.01
CV	2	4.80	4.08	15.07
	4	2.10	1.75	16.63
	7	1.00	1.09	-9.21
FCC	2	10.20	7.03	31.13
	4	2.60	1.83	29.43
	7	0.80	0.69	13.15

Como se puede apreciar en la Tabla 19, al realizar el ensayo de capacidad de neutralización ácida en morteros, se añade una menor cantidad de ácido nítrico que en las pastas y por ende los valores de ANC son menores, ya que en la muestra existe una menor cantidad de productos de hidratación que puedan neutralizarse para mantener las condiciones alcalinas del material.

En los morteros la relación árido-conglomerante es de 3:1 y se esperaría que la disminución de los valores de ANC fuera proporcional con respecto al de las pastas (75%), pero no llegan a reducirse tanto ya que, probablemente, en los morteros exista una mayor accesibilidad de ataque del ácido a sus productos de hidratación.

Para los morteros de CPO y la ESC que son los conglomerantes con mayor contenido de calcio (63.8% y 40.15%, respectivamente), los valores de ANC para cada pH disminuyen en aproximadamente 50% con respecto a los resultados obtenidos con las pastas.

En los morteros de CV (3.84% de CaO), los valores de ANC para pH 2.0 y 4.0 se reducen en un 15% aproximadamente y para el pH 7.0 el valor es ligeramente mayor que en la pasta, debido a que la cantidad de ácido añadido es mínima.

Los resultados de ANC en los morteros de FCC (0.11% de CaO) para pH 2.0 y 4.0, disminuyen en un 30% con respecto a los obtenidos con las pastas, mientras que al trabajar con pH de 7.0, la disminución es de 13.15%.

4.2.7 Resultados de termogravimetría

Para el análisis termogravimétrico se utilizó una muestra del material que fue filtrado y secado tras los ensayos de ANC (pH 7.0, 4.0 y 2.0) y se comparó con otra sin atacar de cada conglomerante. Se presentan las curvas DTG de cada material, con su respectiva pérdida de masa asociada hasta los 600°C que fue la temperatura límite del ensayo.

En la Figura 29 se grafican las curvas de termogravimetría derivada (DTG) de CPO, donde se observa que en la curva control se produce un pico centrado a los 150°C atribuible a la descomposición de los productos de hidratación tipo C-S-H y etringita, luego hay una pequeña variación después de los 200°C que se refiere a la deshidratación del gel C-A-H y/o C-A-S-H y a los 550°C se produce otro pico relacionado con la descomposición de portlandita, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, registrando una pérdida de masa total de 9.96%.

Para la muestra sometida al ensayo de ANC pH 7.0, se observa una mínima presencia de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, con una pérdida de masa de 7.25% y con la muestra de pH 4.0 (5.99% de pérdida), la lixiviación de dicho producto parece total. Es evidente que el ataque a pH 7.0 ya produce una lixiviación casi completa de la portlandita. En las muestras a pH 7.0 y 4.0, se aprecia un pico antes de los 150°C, lo que evidencia la presencia de C-S-H, aunque aparece desplazado a temperaturas menores que para la muestra sin atacar. Probablemente se ha producido una descomposición parcial de los C-S-H. Para la muestra de pH 2.0, la pérdida de masa es mínima (1.72%) lo que indica un bajo porcentaje de geles cementantes del tipo C-S-H.

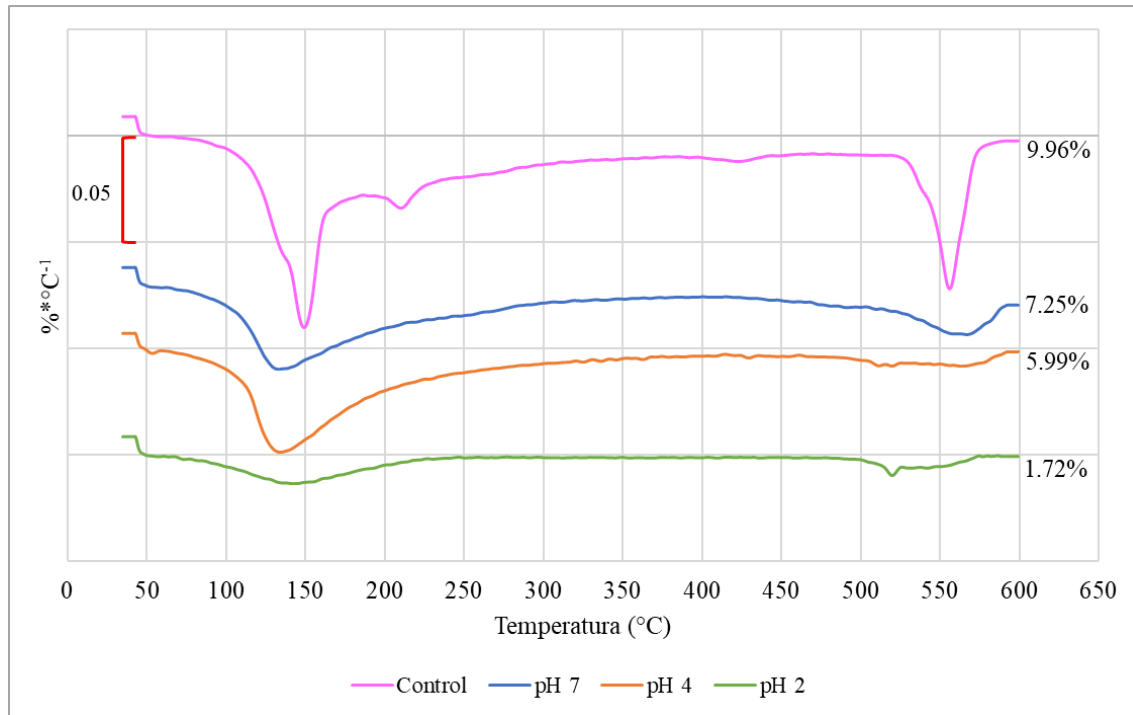


Figura 29: Curvas DTG del sólido filtrado en el ensayo de ANC para CPO a distintos valores de pH.

En la Figura 30 se muestran las curvas DTG de la ESC, donde se aprecia que la curva control tiene un pico antes de los 150°C que corresponde a la descomposición del C-S-H con una pérdida total de masa de 6.64%.

Las muestras que estuvieron en disoluciones a pH 7.0 y 4.0, muestran un ligero aumento de masa (7.94% y 7.26%) con respecto al control y presentan picos visibles antes de los 150°C (deshidratación de C-S-H), mientras que la de pH 2.0 presenta una pérdida de 3.00%. De nuevo se observa un desplazamiento del pico a baja temperatura cuando se ataca a pH 7.0 y 4.0, mientras que para pH 2.0 ha desaparecido prácticamente el pico. Para este último caso, se observa un pico a alta temperatura que no se ha podido identificar con ningún compuesto químico.

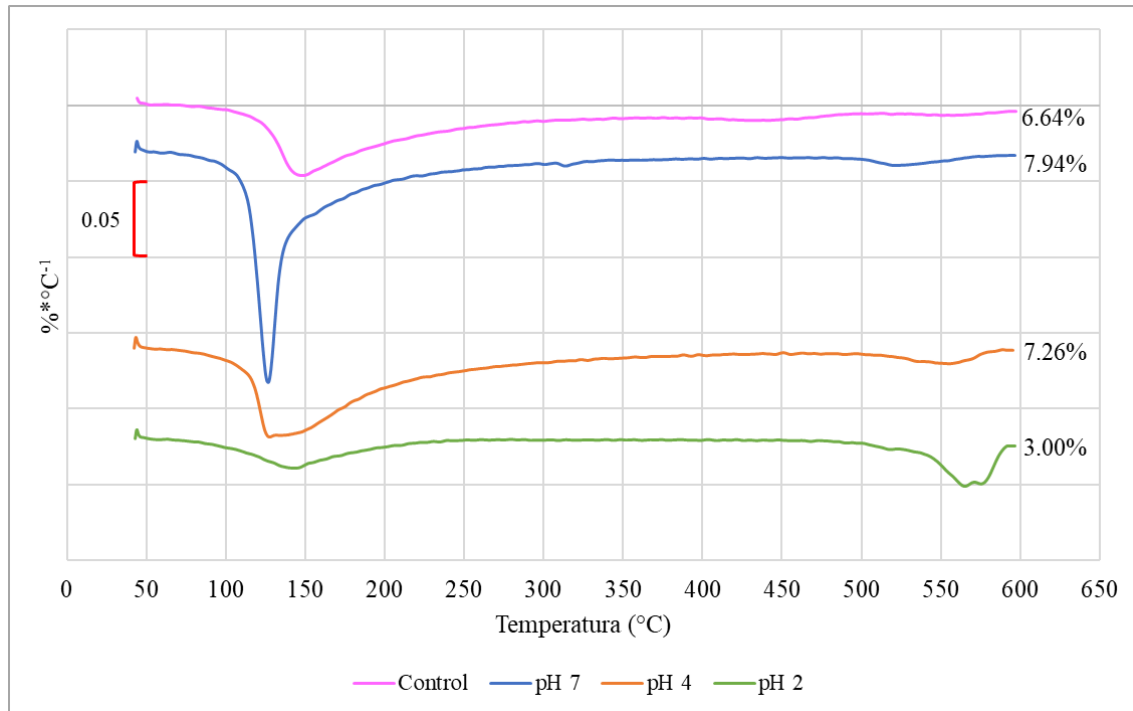


Figura 30: Curvas DTG del sólido filtrado en el ensayo de ANC para ESC a distintos valores de pH.

Las curvas DTG del VCAS se representan en la Figura 31 donde se puede observar que la curva control, pH 7.0 y pH 4.0 tienen una pérdida de masa de 6.43%, 7.29% y 7.23%, respectivamente. Además tienen un pico antes de los 150°C, propio de la descomposición de los geles C-A-S-H y/o N-A-S-H. No se observa la descomposición de dicho gel en la muestra sometida a pH 2.0 (1.31% de pérdida). Se puede concluir un comportamiento similar a ESC.

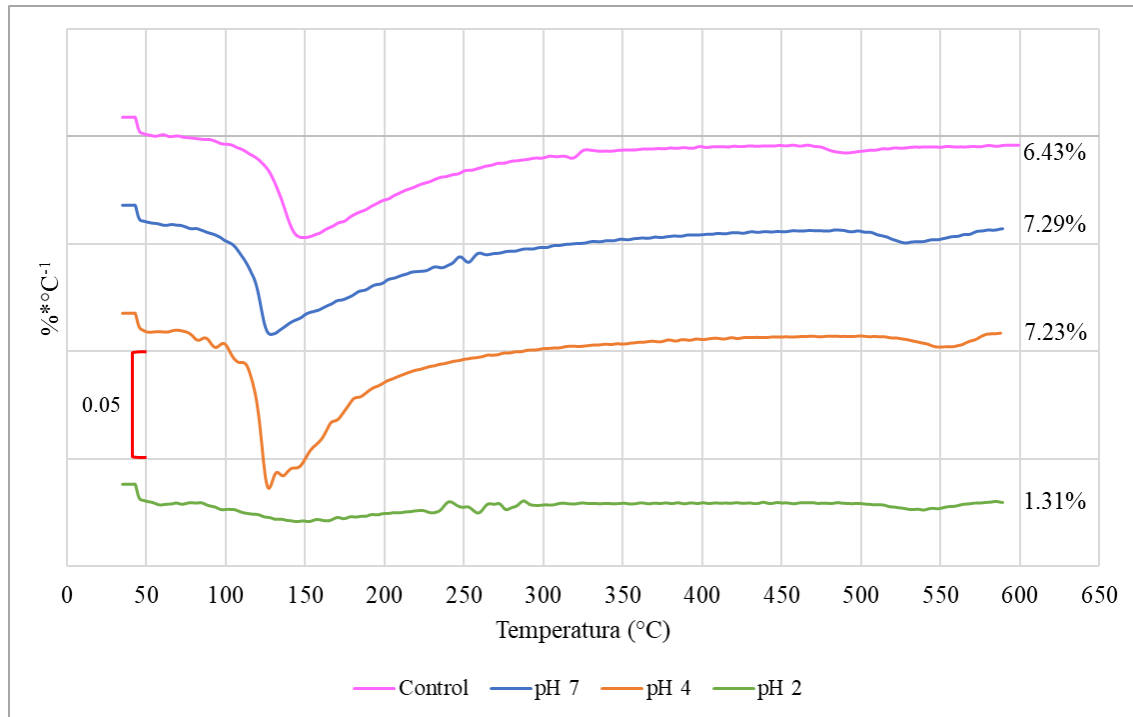


Figura 31: Curvas DTG del sólido filtrado en el ensayo de ANC para VCAS a distintos valores de pH.

Todas curvas DTG de la CV tienen una apariencia similar (ver Figura 32), mostrando un proceso de deshidratación de los geles N-A-S-H a los 150°C. Las pérdidas de masa registradas en las muestras control, pH 7.0 y pH 4.0 son las siguientes: 5.20%, 5.10% y 5.79%, mientras que la de pH 2.0 perdió 3.85%.

Es evidente la estabilidad de los geles N-A-S-H en la CV frente al ataque ácido, ya que a pH 2.0, aún se registra presencia de este gel cementante.

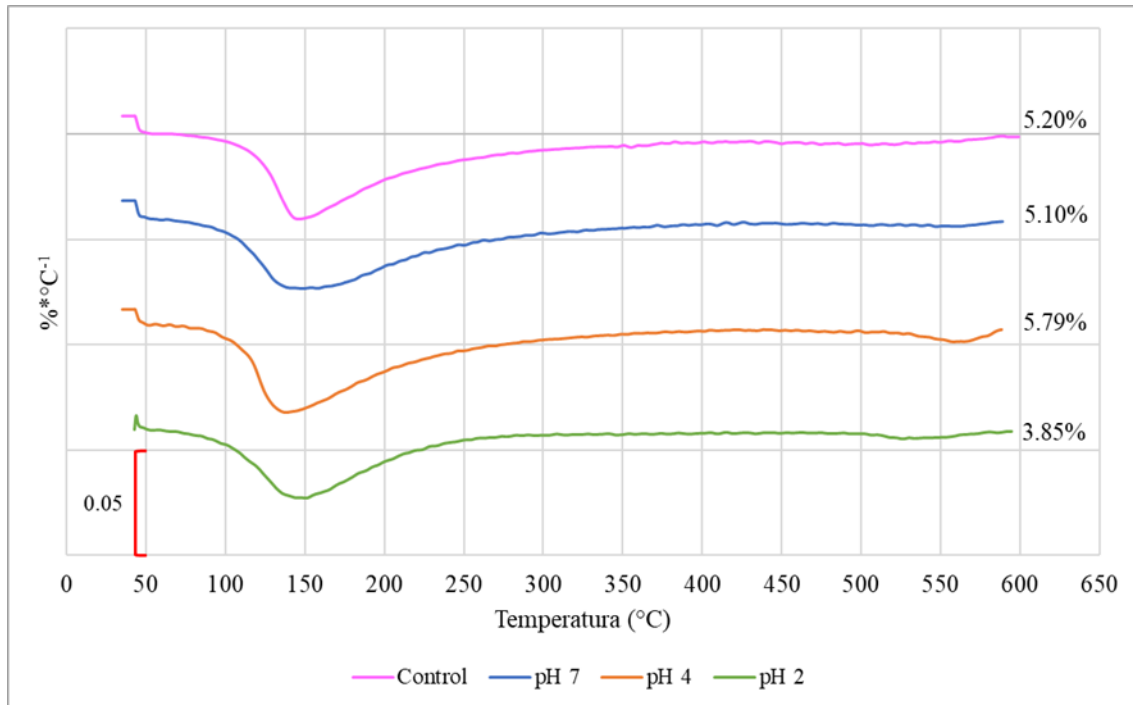


Figura 32: Curvas DTG del sólido filtrado en el ensayo de ANC para CV a distintos valores de pH.

En la Figura 33 se aprecian las curvas DTG del FCC con sus respectivas pérdidas de masa: control (7.11%), pH 7.0 (8.90%), pH 4.0 (9.90%) y pH 2.0 (1.27%), donde es destacable la descomposición de geles N-A-S-H a los 150°C en los primeros 3 casos, mientras que para el pH 2.0 el ataque es tan agresivo que ya no hay presencia de dicho gel en la muestra.

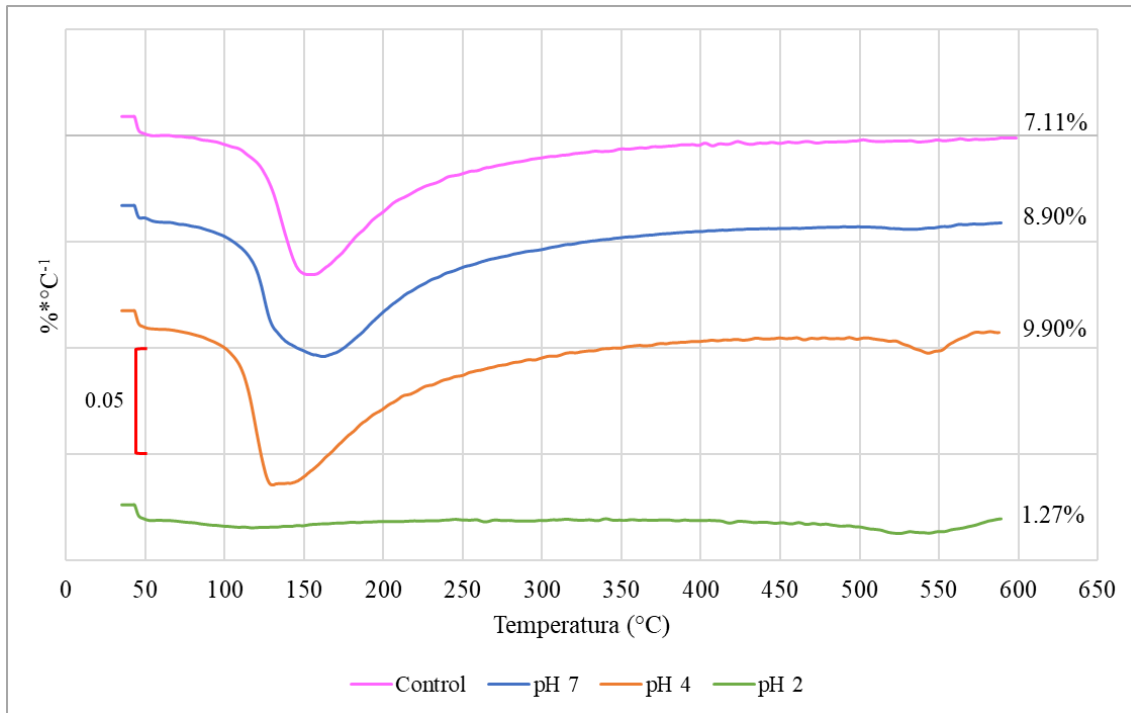


Figura 33: Curvas DTG del sólido filtrado en el ensayo de ANC para FCC a distintos valores de pH.

En todos los conglomerantes (excepto CV) con las muestras a pH 7.0 y 4.0, es notable que el pico a los 150°C mostrado en el control, se desplaza hacia la izquierda de la gráfica, porque tras estar sometidas a esas condiciones de acidez se han desintegrado, al menos parcialmente, los productos de hidratación C-S-H, N-A-S-H y C-A-S-H, produciéndose geles de sílice que por naturaleza tienen mayor contenido de agua pero con un débil enlace químico que propicia su descomposición antes de los 150°C, motivo por el cual dichas pérdidas de masa aumentan con respecto a la del control.

Las curvas DTG para las muestras atacadas a pH 2.0 de todos los conglomerantes (a excepción de la CV) reflejan que los productos de hidratación principales se han descompuesto casi en su totalidad.

4.3 Ensayo de pérdida de masa en probetas.

El ataque ácido en estructuras de hormigón es una de los procesos de degradación que inciden negativamente en la durabilidad de los elementos, pero sus efectos se observan a largo plazo. El ensayo de pérdida de masa permite someter a las distintas láminas de morteros de

geopolímeros a condiciones de elevada acidez (pH 2.0) con el fin de registrar su pérdida de masa y el volumen de ácido añadido, como parámetros para relacionarlos con la durabilidad.

La lluvia ácida, dependiendo de su composición química, habitualmente puede tener un valor de pH entre 4 y 5, por lo tanto, en el ambiente natural es casi imposible encontrar condiciones de acidez tan altas como la del ensayo (a excepción de ciertos ambientes industriales con elevadas emisiones de gases precursores de ésta, como NO_x, SO₂); no obstante, el fin del experimento es obtener resultados a corto tiempo que permitan comparar el comportamiento de los morteros de activación alcalina.

Como se explicó en el procedimiento (apartado 3.7), el ensayo tiene una duración de 120 horas utilizando un pH de 2.0 controlado con el dosificador y se realizaron dos ensayos por cada material, se graficó el volumen de ácido añadido y la pérdida de masa del espécimen frente al tiempo y se obtuvo una curva promedio que describiera estos parámetros.

4.3.1 Cemento Portland ordinario (CPO)

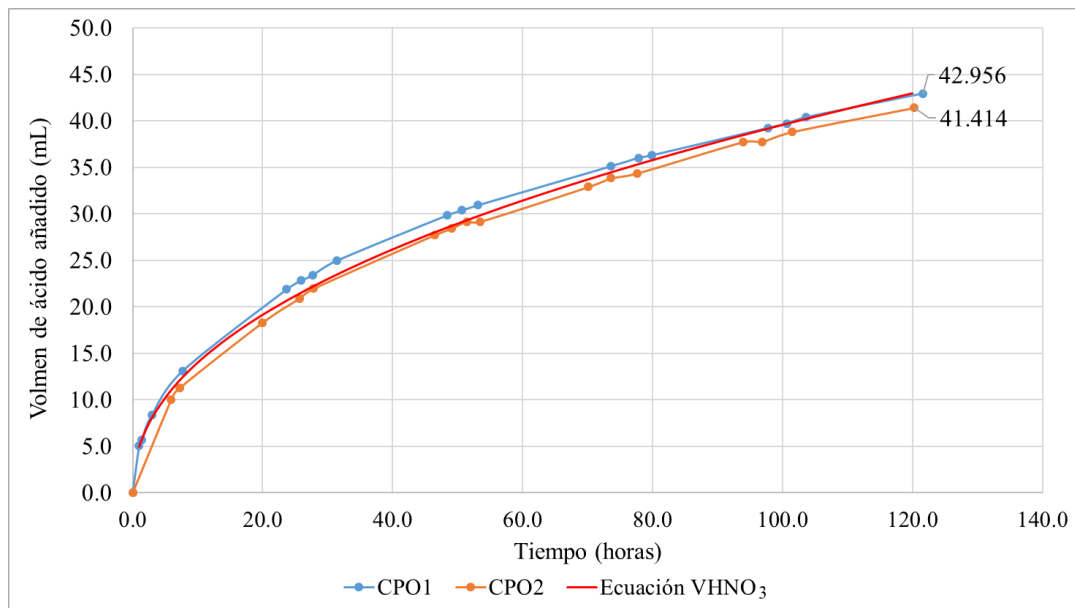


Figura 34: Volumen de ácido añadido frente al tiempo en ensayo de probetas (CPO).

Ecuación 10

$$\text{VHNO}_{3(\text{CPO})} = 4.972 * x^{0.4504}$$

$$[1.00 \leq x \leq 120.0]$$

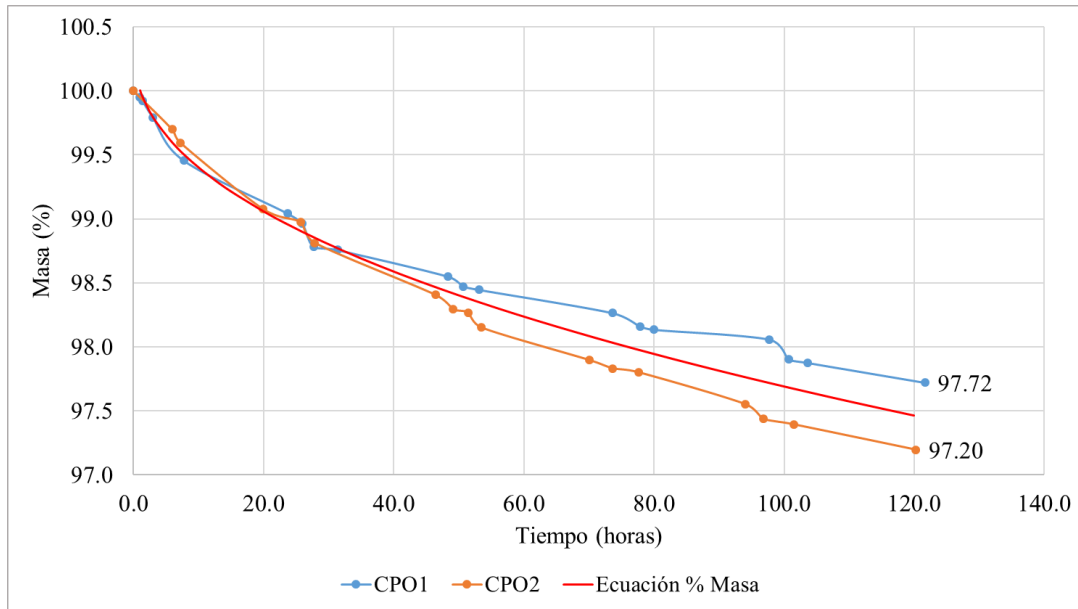


Figura 35: Pérdida de masa en probetas de CPO.

Ecuación 11
$$\text{Masa (\%CPO)} = 100.33 + (-0.327 * x^{0.453}) \quad [1.00 \leq x \leq 120.0]$$

4.3.2 Escoria granulada de alto horno (ESC)

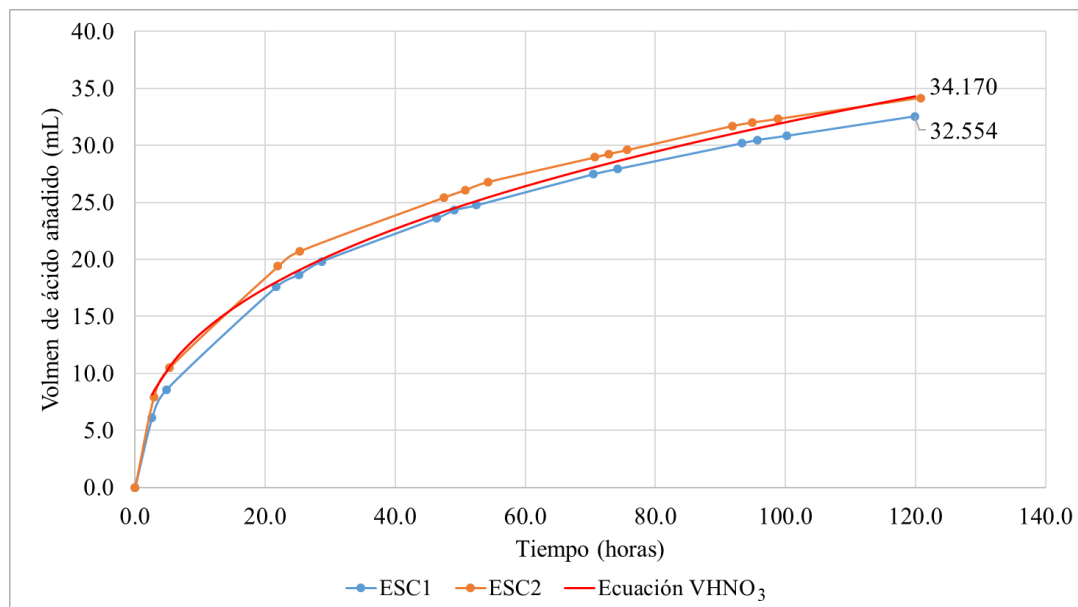


Figura 36: Volumen de ácido añadido frente en ensayo de probetas (ESC).

Ecuación 12
$$\text{VHNO}_{3(\text{ESC})} = 5.633 * x^{0.377} \quad [2.63 \leq x \leq 120.0]$$

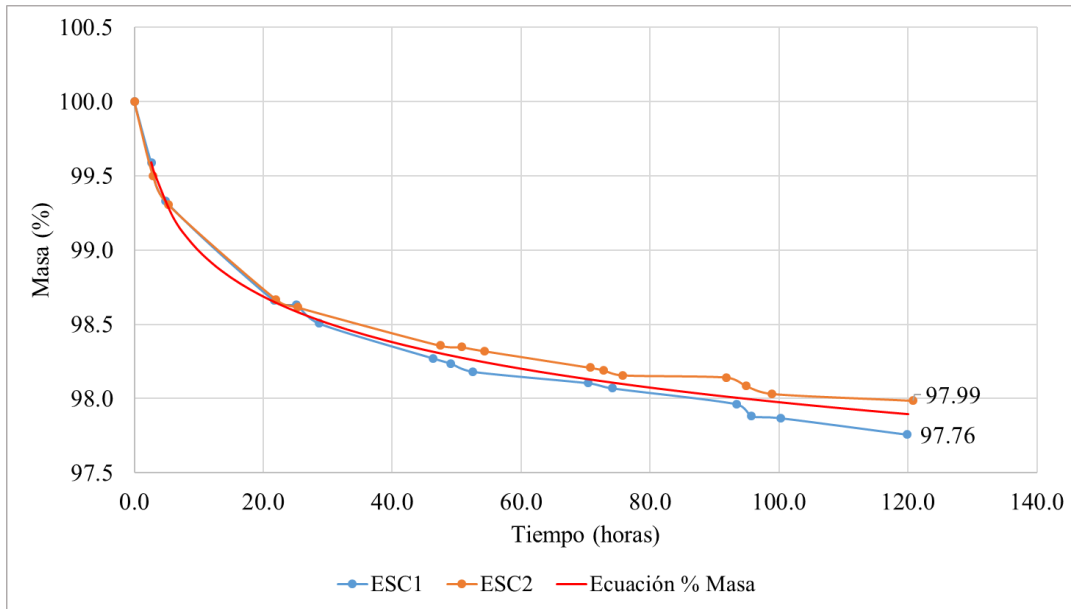


Figura 37: Pérdida de masa en probetas de ESC.

Ecuación 13
$$\text{Masa (\%ESC)} = 100.028 * x^{-0.0045} \quad [2.63 \leq x \leq 120.0]$$

4.3.3 Silicoaluminato cálcico vítreo (VCAS)

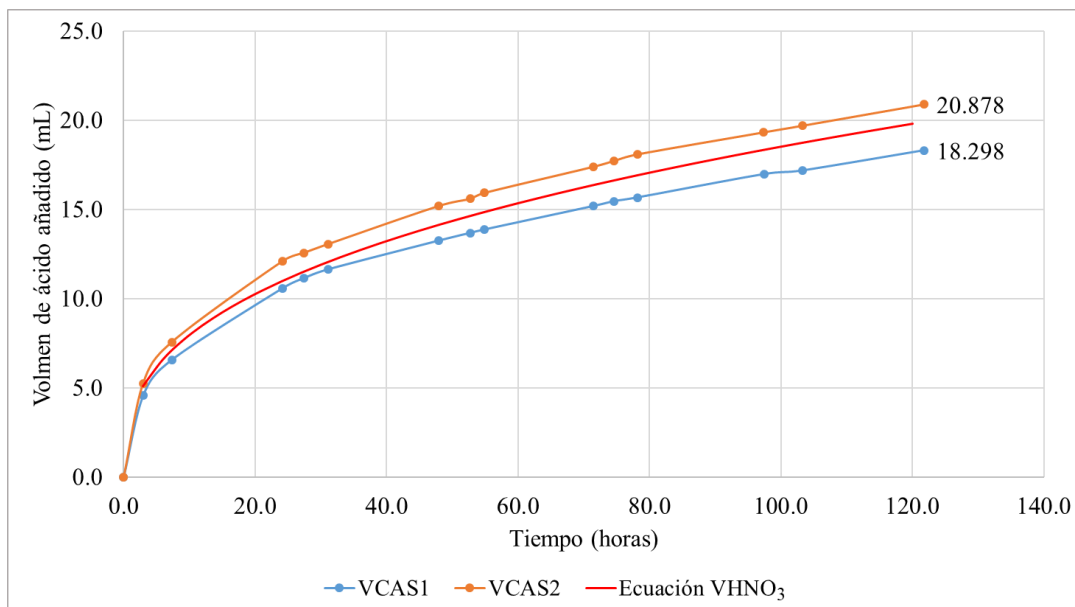


Figura 38: Volumen de ácido añadido frente en ensayo de probetas (VCAS).

Ecuación 14
$$\text{VHNO}_3(\text{VCAS}) = 3.400 * x^{0.368} \quad [2.97 \leq x \leq 120.0]$$

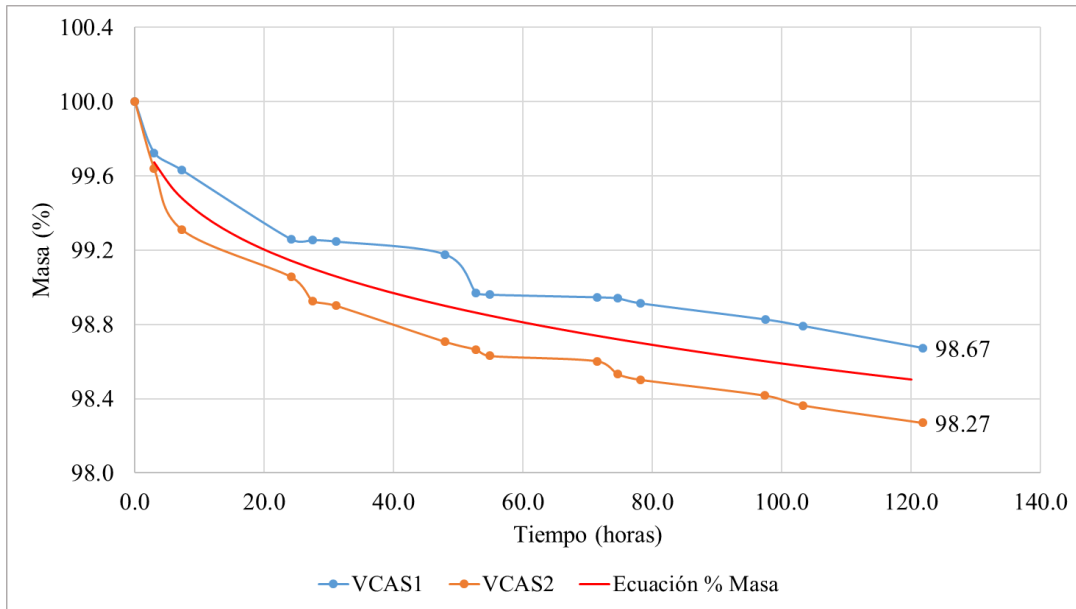


Figura 39: Pérdida de masa en probetas de VCAS.

Ecuación 15
$$\text{Masa (\%VCAS)} = 100.45 + (-0.593 * x^{0.249}) \quad [2.97 \leq x \leq 120.0]$$

4.3.4 Ceniza volante (CV)

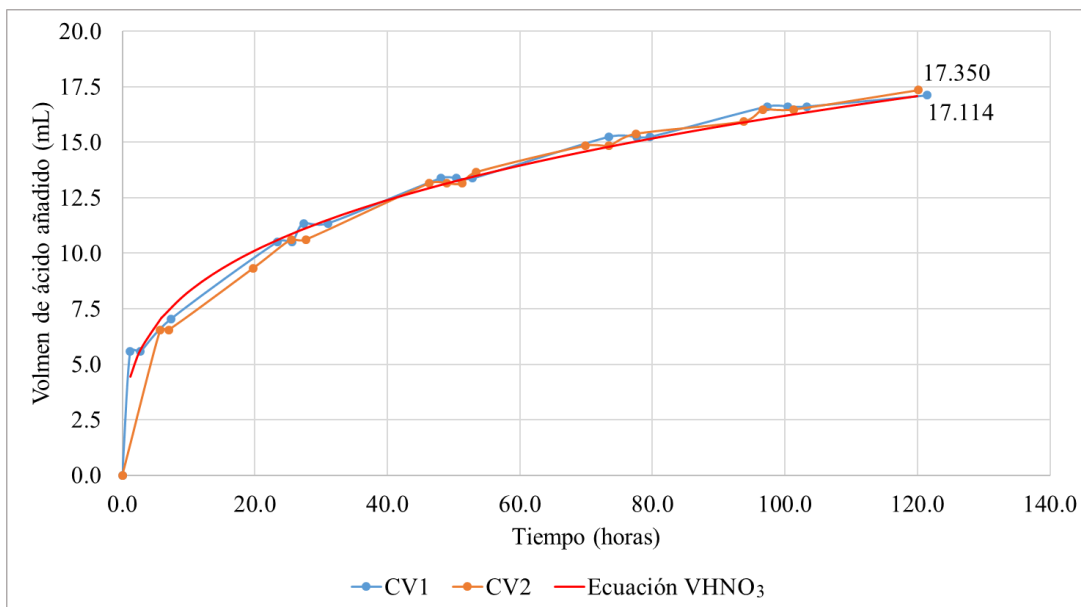


Figura 40: Volumen de ácido añadido frente al tiempo (CV).

Ecuación 16
$$\text{VHNO}_{3(\text{CV})} = 4.229 * x^{0.292} \quad [1.18 \leq x \leq 120.0]$$

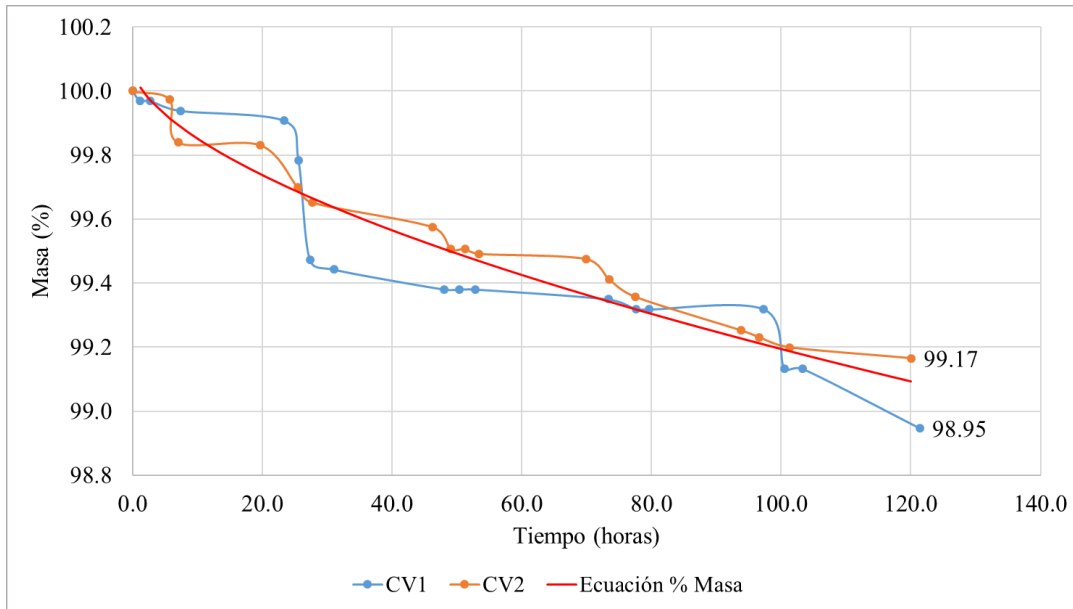


Figura 41: Pérdida de masa en probetas de CV.

Ecuación 17
$$\text{Masa (\%CV)} = 100.07 + (-0.056 * x^{0.598}) \quad [1.18 \leq x \leq 120]$$

4.3.5 Residuo de catalizador de craqueo catalítico (FCC)

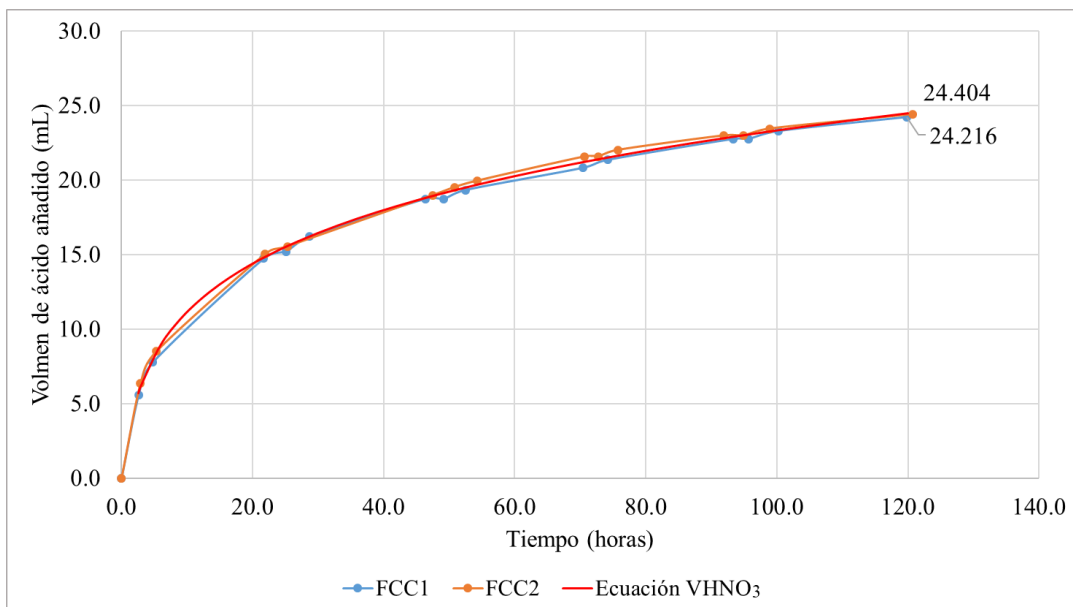


Figura 42: Volumen de ácido añadido frente al tiempo (FCC).

Ecuación 18
$$\text{VHNO}_{3(\text{FCC})} = -19.57 + (21.976 * x^{0.145}) \quad [2.6 \leq x \leq 120.0]$$

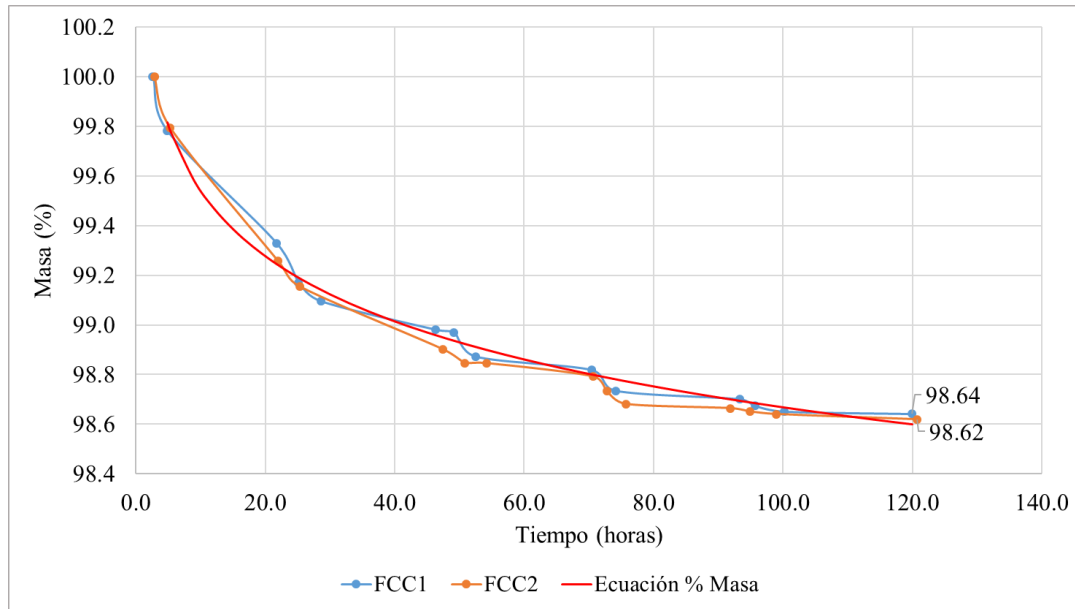


Figura 43: Pérdida de masa en probetas de FCC.

Ecuación 19
$$\text{Masa } (\%_{\text{FCC}}) = 100.40 \cdot x^{-0.0038} \quad [4.8 \leq x \leq 120.0]$$

Los volúmenes finales de ácido nítrico añadido para el CPO fueron de 42.96 mL y 41.41 mL y se aprecian en la Figura 34, lo que indica una adecuada proximidad entre los resultados, mientras que las pérdidas de masa registradas fueron de 2.8% y 2.28% (Ver Figura 35).

Para el caso de la ESC las dos cantidades de ácido nítrico añadido fueron de 34.17 mL y 32.55 mL (Ver Figura 36) y las pérdidas de masa se muestran en la Figura 37, registrando valores de 2.01% y 2.24%.

Los dos ensayos con el VCAS reflejaron volúmenes finales de 20.88 mL y 18.30 mL (Ver Figura 38), y la Figura 39 muestra las pérdidas de masa de 1.33% y 1.73%, respectivamente, valores inferiores a los que refleja el CPO y la ESC.

En cuanto a la CV, los volúmenes finales de ácido nítrico al finalizar el ensayo fueron de 17.35 mL y 17.11 mL, mostrados en la Figura 40 y las pérdidas de masa se exponen en la Figura 41 (0.83% y 1.05%), cuyos valores son inferiores al de los materiales anteriores.

Y finalmente los volúmenes de ácido añadidos en el ensayo con el FCC fueron de 24.40 mL y 24.22 mL (ver Figura 42), mientras que los porcentajes de pérdida de masa fueron de

1.36% y 1.38% como se observa en la Figura 43. Nuevamente se corrobora el comportamiento diferente a lo esperado de este material ya que se observa una mayor cantidad de ácido añadido y pérdidas de masa superiores a la de CV, conociendo que el contenido de calcio es prácticamente nulo para FCC.

Los datos registrados de volumen de ácido añadido por cada geopolímero tienen una precisión entre sí bastante aceptable como se muestra en las figuras anteriores, mientras que los valores de pérdida de masa, aunque estén próximos entre sí, muestran una pequeña dispersión en algunos materiales, debidas a los errores intrínsecos del proceso como: el error instrumental por la balanza utilizada, el error humano al cometer o desfasarse en los tiempos de medida y la más influyente en este caso que fueron las variaciones de temperatura y de humedad del medio ambiente al momento de hacer las mediciones.

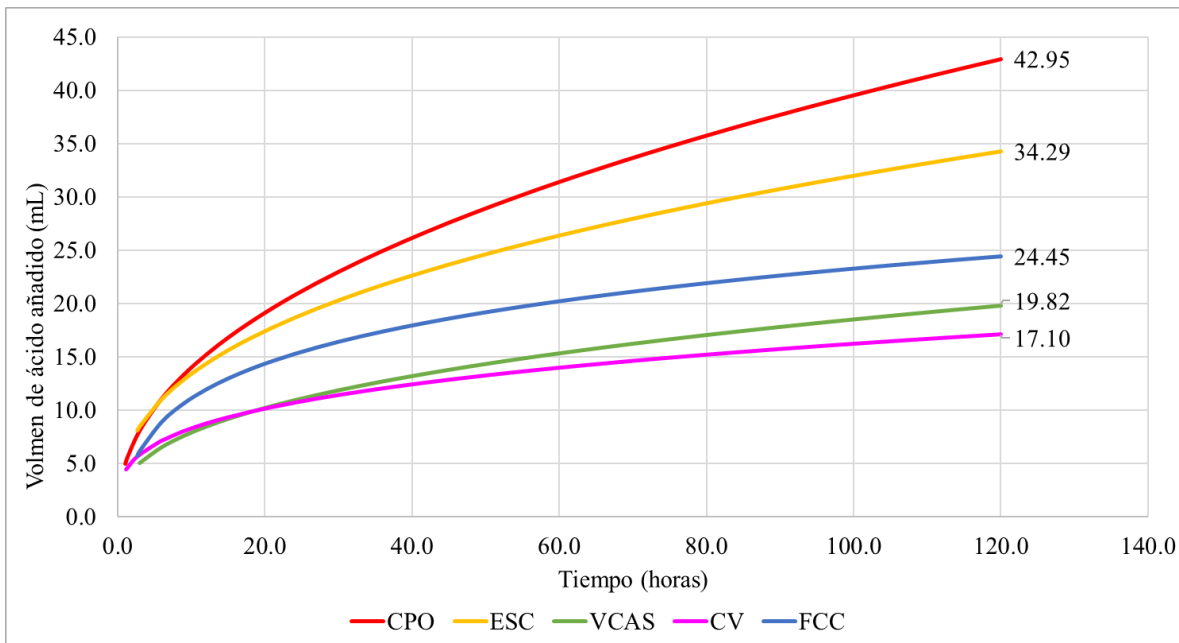


Figura 44: Volumen de ácido añadido frente al tiempo en todas las muestras.

En la Figura 44 se han graficado las ecuaciones que expresan la cantidad de volumen añadido obtenidas a partir de realizar un promedio de las dos curvas generadas por cada material, que reflejan el comportamiento aproximado durante las 120 horas de ensayo de cada conglomerante. La secuencia de mayor a menor cantidad de volumen añadido es la siguiente: CPO-ESC-FCC-VCAS-CV.

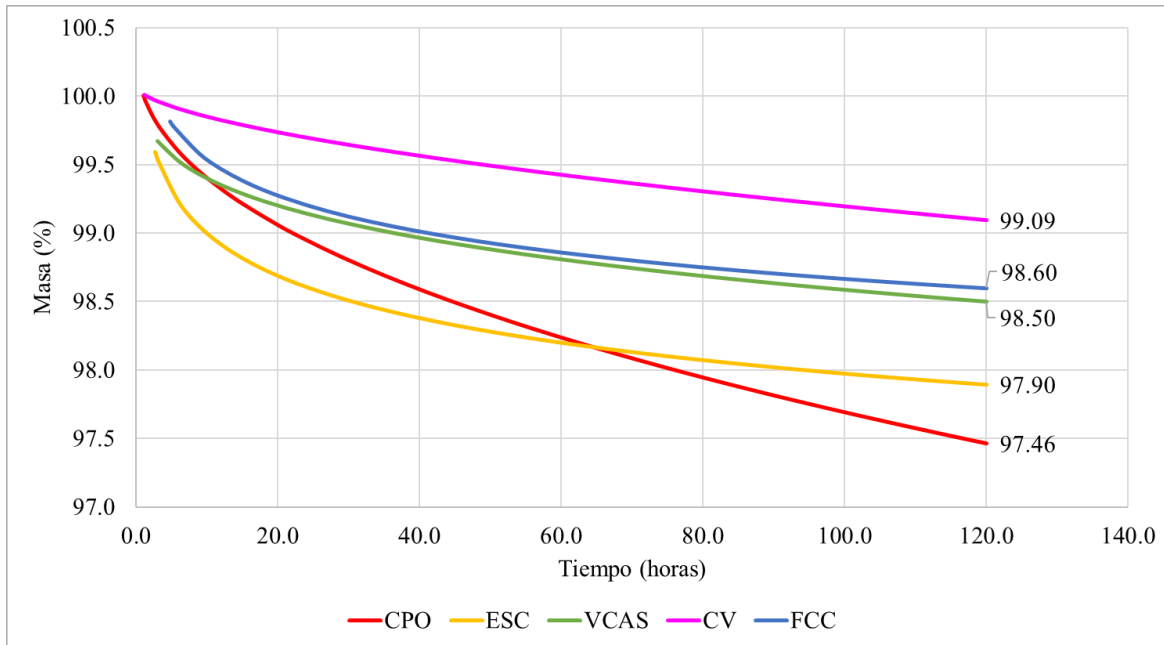


Figura 45: Pérdida de masa frente al tiempo en todas las muestras.

En la Figura 45 se han representado las ecuaciones obtenidas a partir de realizar un promedio de las dos curvas generadas por cada material, que reflejan el comportamiento de la pérdida de masa aproximado durante las 120 horas de ensayo de cada conglomerante. La secuencia de mayor a menor cantidad de pérdida de masa es la siguiente: CPO-ESC-VCAS≈FCC-CV.

Es notable que la pérdida de masa en los conglomerantes es muy poca porque, como se ha explicado anteriormente, el ataque ácido es un proceso que degrada al hormigón presentando patologías a largo plazo y aunque se utilizó un pH de 2.0, la experiencia tuvo una duración de solo 120 horas.

Como se ha visto en los resultados anteriores, aparentemente, hay una cierta correlación entre el contenido en calcio del conglomerante con la resistencia al ataque ácido. En la Figura 46 se representa el contenido de calcio del conglomerante en el eje X y la cantidad de ácido añadido promedio de las dos mediciones experimentales en el eje Y donde se puede observar que el FCC se desvía de esta tendencia. Ello podría ser debido a que los geles N-A-S-H formados (recordemos que no hay calcio, por lo que no se puede formar C-A-S-H) son poco estables frente a medios muy ácidos. Es evidente que la CV también forma geles N-A-S-H, pero en ese caso la presencia de cierta cantidad de calcio es posible que favorezca la estabilización química de los geles N-A-S-H.

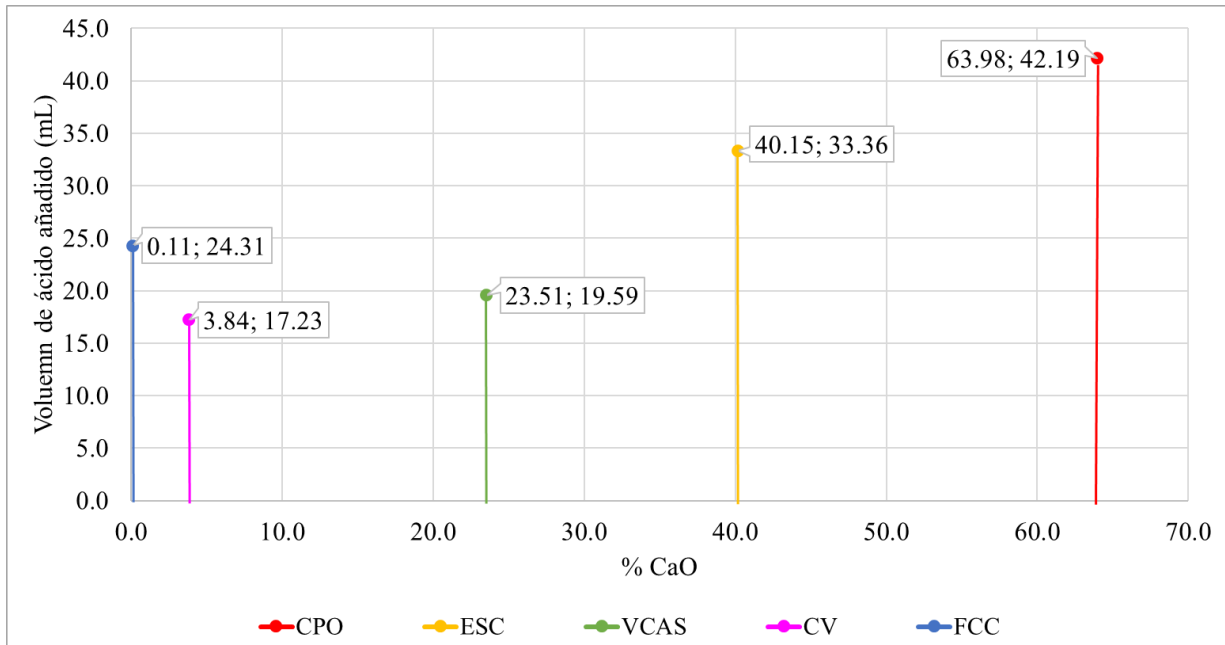


Figura 46: Correlación entre el contenido de CaO y el volumen añadido de ácido.

4.4 Microscopía óptica

Se utilizó la microscopía óptica para identificar las profundidades del ataque ácido en las distintas probetas de (4x4x1) cm que fueron sometidas al ensayo de pérdida de masa durante 120 horas a pH 2.0.

Se realizó un corte transversal a la probeta con el fin de obtener dos porciones de (4x2x1) cm y luego se reveló con fenolftaleína las caras internas de las probetas para identificar visualmente el frente de ataque. Sin embargo, no se observó dicho frente que se esperaba, lo que pone de manifiesto que el ataque ácido se dio de manera muy superficial y no logró penetrar de forma visible en la matriz de la probeta.

A continuación, se presentan las imágenes obtenidas de los cinco conglomerantes, las cuales tienen un aumento de 8x.

4.4.1 Cemento Portland ordinario (CPO)

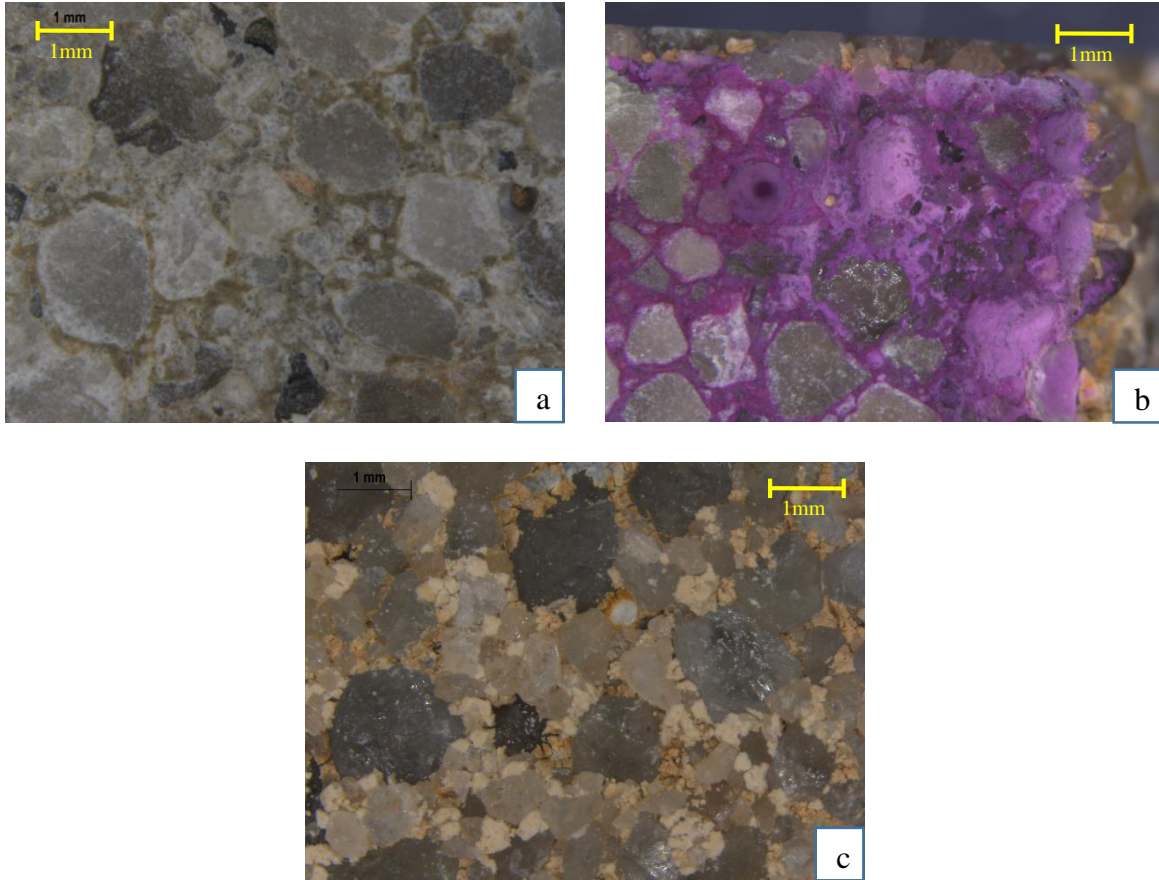


Figura 47: Microscopía óptica del CPO (aumento 8x): a) Corte transversal interno, b) Corte transversal interno revelado con fenolftaleína, c) Cara externa atacada directamente.

Como se observa en la Figura 47, la cara interna de la probeta de CPO revelada con fenolftaleína no refleja ningún frente de ataque y la pasta se ve intacta, sin embargo, la cara externa que estaba en contacto directo con la disolución ácida presenta pérdidas de pasta y un cambio de coloración a marrón claro debido a la lixiviación del hierro. Además, el árido localizado en esa capa superficial se desmoronaba con solo manipularlo.

4.4.2 Escoria granulada de alto horno (ESC)

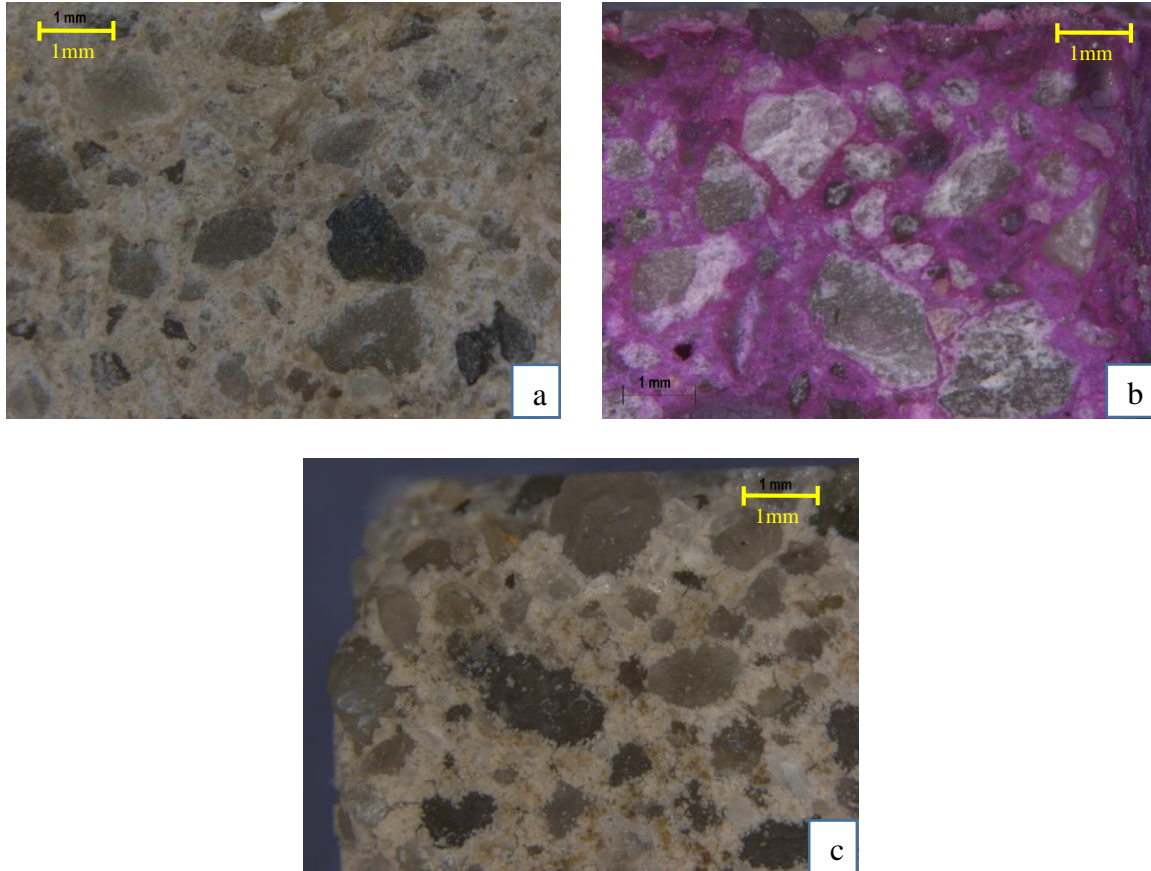


Figura 48: Microscopía óptica de la ESC (aumento 8x): a) Corte transversal interno, b) Corte transversal interno revelado con fenolftaleína, c) Cara externa atacada directamente.

En la Figura 48 se aprecia que la pasta de la ESC, tras el revelado con el indicador, tiene una coloración completamente rosa, evidenciando su carácter alcalino y sin mostrar un frente de ataque ácido, mientras que la cara externa tiene algunas microfisuras que reflejan la degradación de la pasta. Sin embargo, sí aparece una textura más compacta que el en caso de CPO. El cambio de coloración es muy tenue en esa cara expuesta, probablemente por el bajo contenido de hierro de la ESC.

4.4.3 *Silicoaluminato cálcico vítreo (VCAS)*

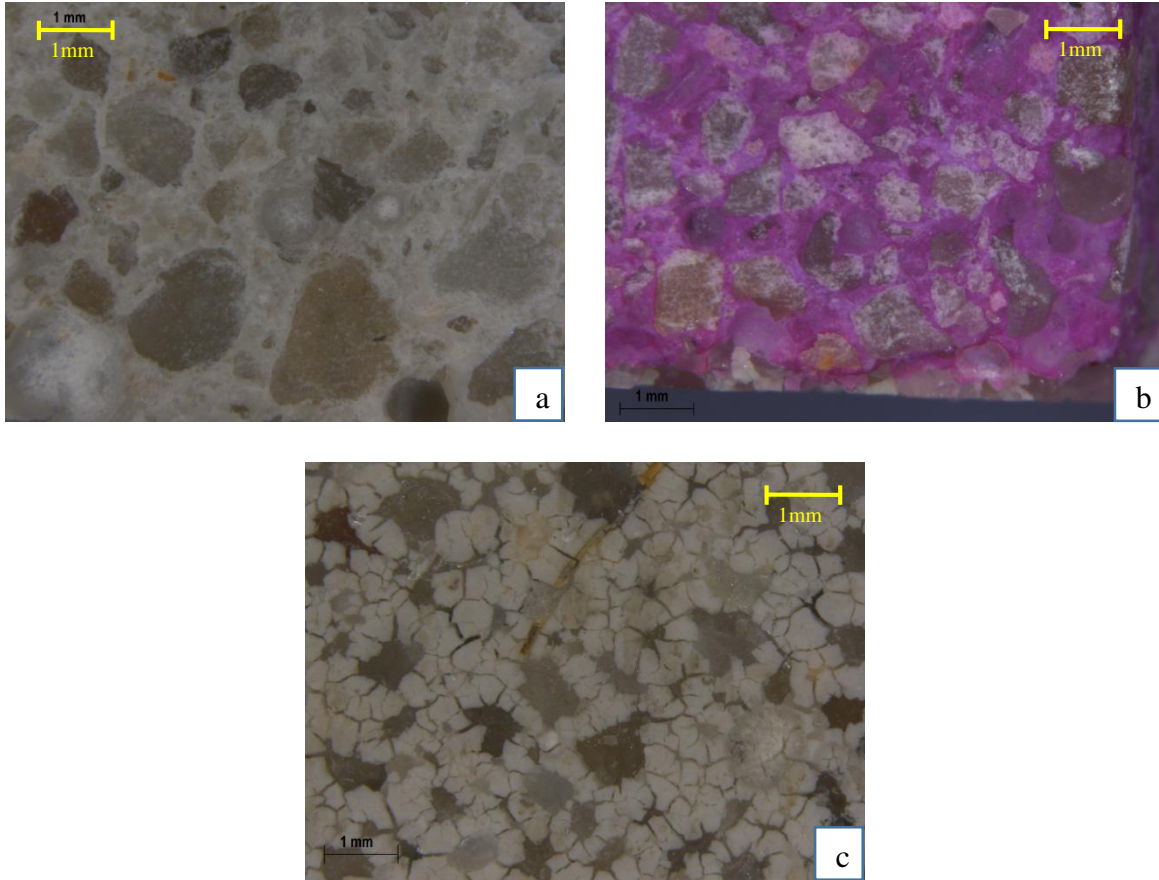


Figura 49: Microscopía óptica del VCAS (aumento 8x): a) Corte transversal interno, b) Corte transversal interno revelado con fenolftaleína, c) Cara externa atacada directamente.

Como se muestra en la Figura 49, el VCAS tampoco presenta un frente de ataque ácido en su cara interna luego del corte transversal de la probeta, sin embargo, la cara que estaba en contacto directo con el ácido nítrico expone una red de microfisuras bien definida ya que el material es de color blanco, lo cual facilita la inspección visual.

4.4.4 *Ceniza volante (CV)*

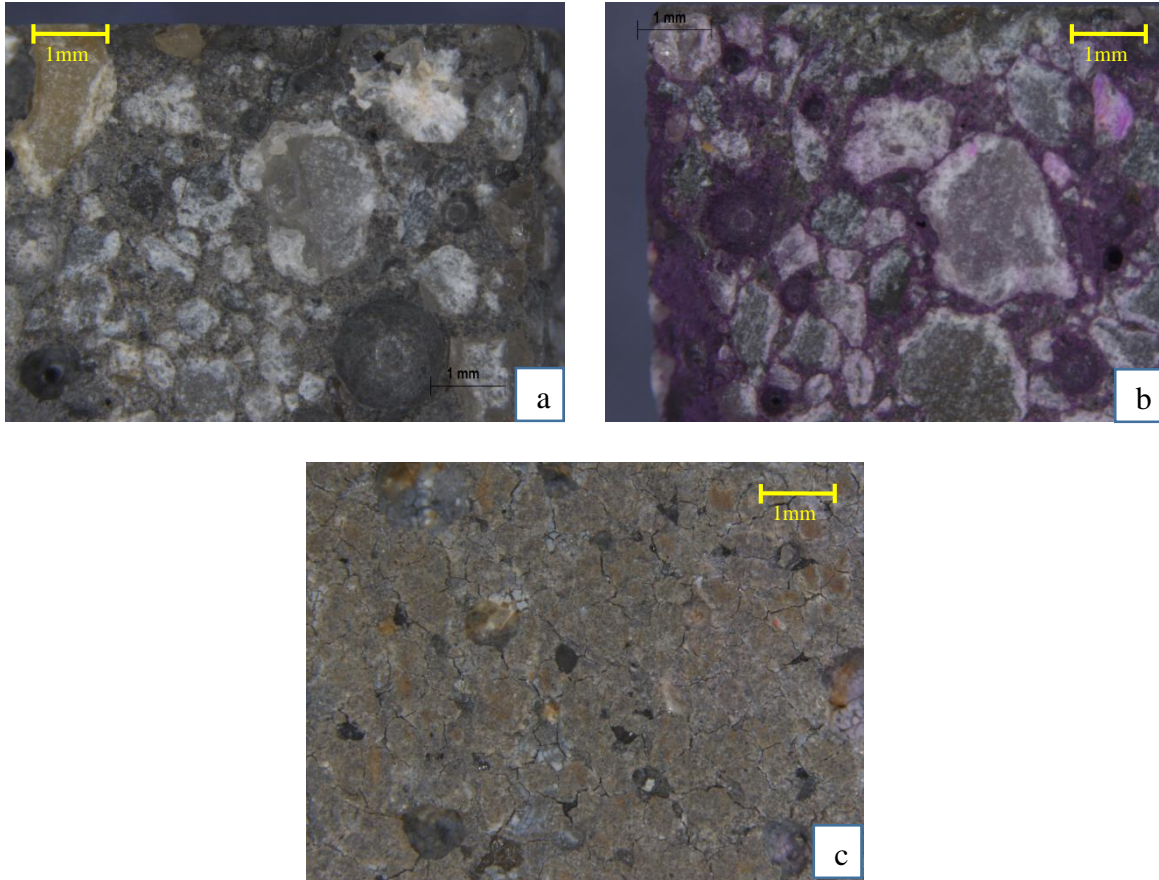


Figura 50: Microscopía óptica de la CV (aumento 8x): a) Corte transversal interno, b) Corte transversal interno revelado con fenolftaleína, c) Cara externa atacada directamente.

En el caso de la probeta de CV, el ataque ácido no logró penetrar internamente en la matriz y solo se manifiesta en la cara externa que estaba expuesta a la disolución ya que se encuentra claramente agrietada. La coloración de la pasta tras el revelado es morada debido al color oscuro de la ceniza volante. (Ver Figura 50).

4.4.5 Residuo de catalizador de craqueo catalítico (FCC)

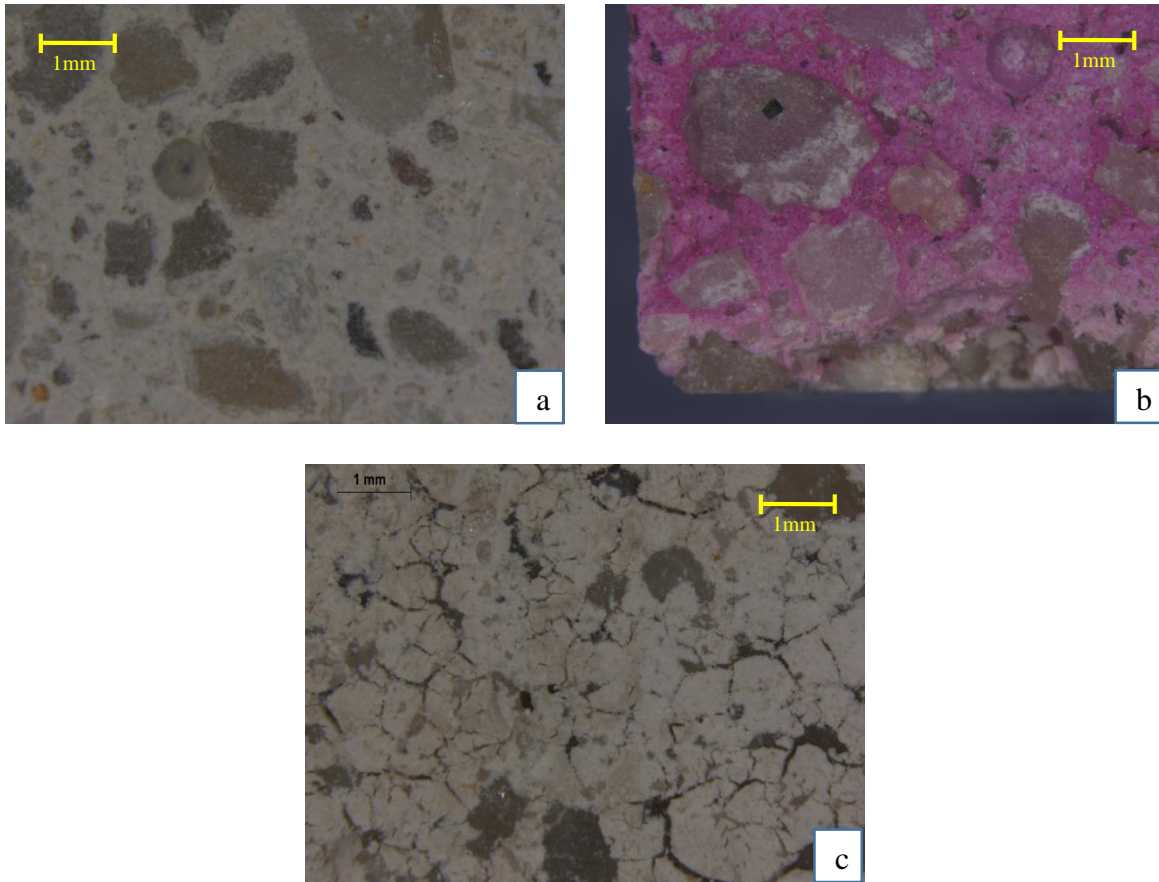


Figura 51: Microscopía óptica del FCC (aumento 8x): a) Corte transversal interno, b) Corte transversal interno revelado con fenolftaleína, c) Cara externa atacada directamente.

En la Figura 51 se muestran las imágenes de microscopía óptica del FCC en donde se repite el mismo patrón que en los conglomerantes anteriores, ya que no hay prueba visual de un ataque ácido en el interior de la probeta, solamente es apreciable en la superficie de la cara exterior. También se observa la fisuración de la pasta: es posible que el medio ácido produzca una retracción de la pasta, lo cual favorece la aparición de esas fisuras.

Como se han observado en todas las imágenes de los conglomerantes mediante el uso del microscopio óptico, no se observa frente de ataque, es decir que el ácido no llegó a penetrar en el interior de los matrices cementantes. El corto tiempo del ensayo y el árido silíceo no reactivo del mortero no permitieron un progreso considerable de la corrosión.

4.5 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

Se utilizaron las mismas probetas que fueron observadas en el microscopio óptico (pH 2.0 durante 120 horas), solo que las dimensiones del fragmento analizado eran más pequeñas, correspondientes a una cuarta parte de la probeta original (2x2x1) cm.

Para llevar a cabo este ensayo, la muestra debe ser recubierta con una capa fina de carbón para que presente propiedades conductoras y al sustituir el haz de luz por haz de electrones se obtengan imágenes nítidas. Dado que al observar en el microscopio óptico que no se presenta un frente de ataque ácido en los geopolímeros, esta prueba de FESEM se realizó en solo dos materiales (CPO y FCC) para observar alguna diferencia o similitud entre ellos.

En la Figura 52 se observa uno de los perfiles analizados en la cara interior de la probeta de CPO, donde se grafican los componentes importantes encontrados (Ca y Si) en ese tramo delimitado de 2166 μm . Cuando hay presencia de árido los niveles de silicio llegan a un pico máximo y los niveles de calcio son casi nulos, mientras que cuando existe pasta, los niveles de calcio están entre un 60% - 90% y los de silicio entre 10% - 40%, evidencia de la presencia de los geles C-S-H.

Uno de los perfiles estudiados de FCC se presenta en la Figura 53, donde se observan en una gráfica los componentes principales en esa longitud de 2300 μm . Cuando dentro del tramo analizado se encuentra árido, el aluminio (Al) y el sodio (Na) no aparecen, mientras que el silicio (Si) llega a los niveles máximos.

Cuando hay presencia de los tres elementos principales (Al, Si y Na) es evidencia de la formación de los geles N-A-S-H propios del FCC. No se observa ninguna zona en la que no aparezca sodio cuando se muestra conjuntamente aluminio y silicio, lo que sugiere que no se han atacado los geles cementantes y se han hidrolizado con la consecuente lixiviación del sodio.

Cabe resaltar que se hicieron varios perfiles de análisis para ambos materiales y los resultados fueron similares a los presentados en ambas figuras, por lo tanto, se corrobora que el ataque ácido no penetró en la matriz y los productos de hidratación no fueron afectados.

En las Figura 52 y Figura 53 la flecha color azul claro indica la parte más cercana a la superficie externa que estuvo en contacto directo con la disolución ácida.

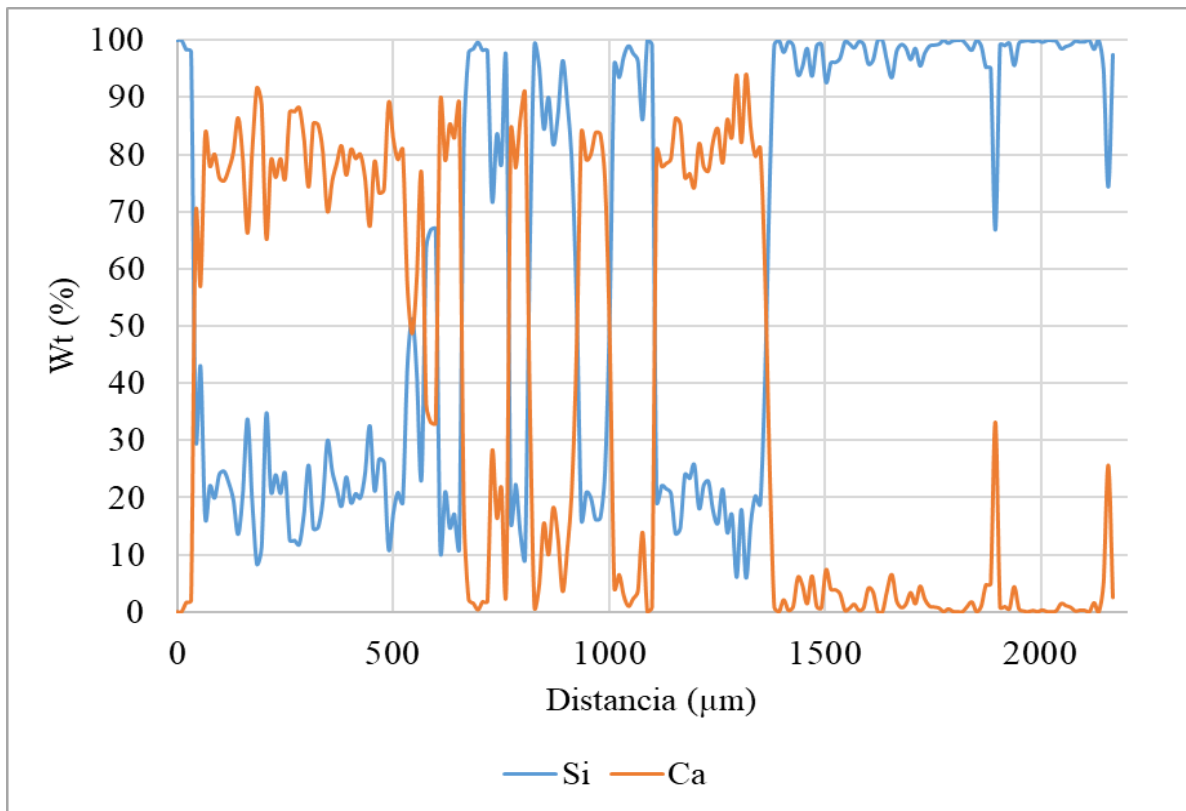
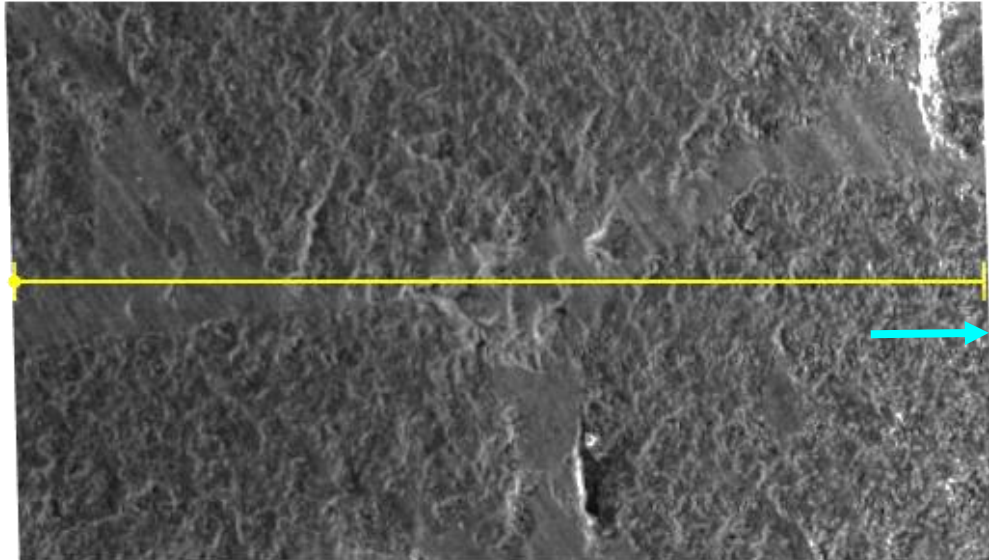


Figura 52: Perfil analizado de la cara interna de la probeta de CPO.

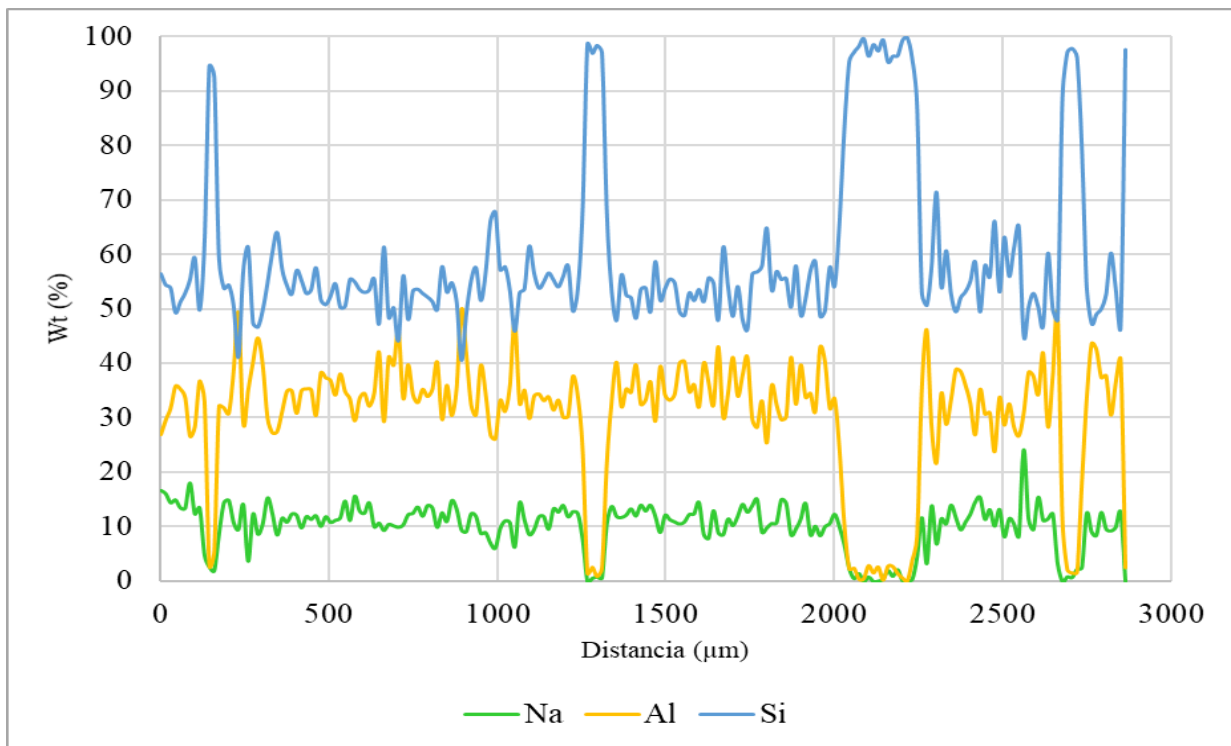
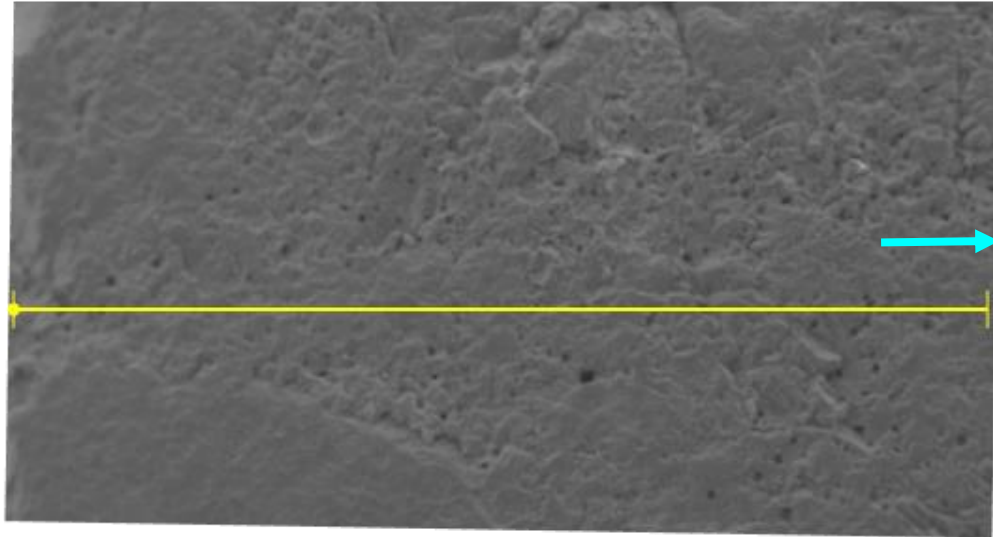


Figura 53: Perfil analizado de la cara interna de la probeta de FCC.

En la Figura 54 se muestra una imagen de la cara externa que estuvo expuesta con la disolución a manera de contrastarla con las figuras anteriores. La que está a la izquierda es la del control (CPO) y la de la derecha es la del FCC, ambas se observan con la pasta deteriorada producto del ataque ácido y el árido se ve expuesto, principalmente en el espécimen de CPO.

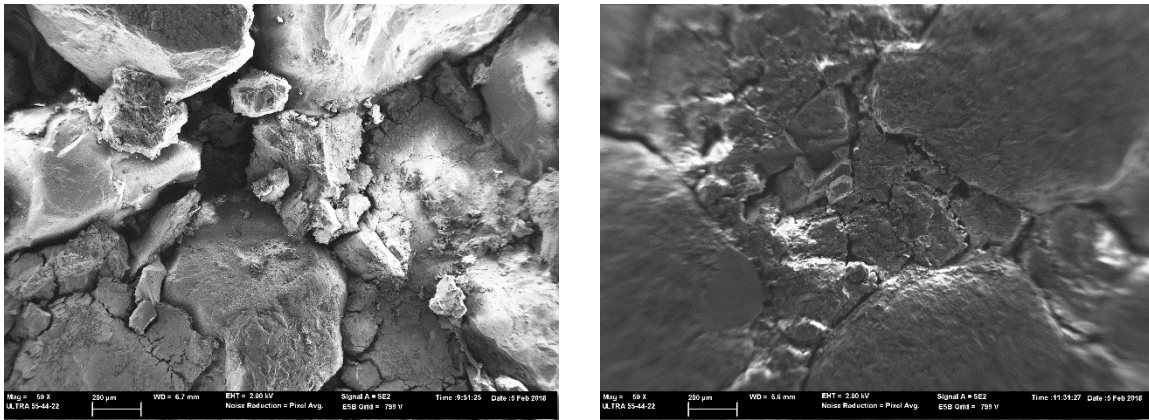


Figura 54: Imágenes de la cara externa de CPO (derecha) y FCC (izquierda) mediante FESEM.

4.6 Ensayo de pérdida de masa en probetas cúbicas.

Con este ensayo se busca exponer los morteros de activación alcalina en un medio extremadamente agresivo y para ello se sumergen las probetas cúbicas de (40x40x40) mm en soluciones de ácido nítrico de pH 0 para registrar la pérdida de masa de éstas y, asimismo, registrar las variaciones de pH durante la experiencia. Con esto se quiere observar el comportamiento de cada material y realizar un análisis comparativo con el mortero control.

Para este ensayo, el valor del pH no se controla a lo largo de la experiencia, es decir, se inicia con un pH 0, el cual aumentará con el tiempo a medida que los especímenes vayan reaccionando con la disolución. Además, la disolución se mantiene en reposo, a diferencia de los ensayos anteriores, donde el medio acidificante se mantenía en agitación.

En los ensayos anteriores, se iba añadiendo ácido a medida que el medio se iba alcalinizando como consecuencia de la reacción con el material cementante. En este ensayo, la cantidad inicial de ácido está determinada por el volumen (250 mL) y concentración (1 M) del mismo, de modo que en ningún momento se añade más ácido. La reacción entre el cubo de mortero y la disolución ácida provoca un descenso en el valor de pH de la disolución. Como consecuencia de la reacción, se produce una disolución de la matriz cementante, lo cual se refleja en una disminución de la masa del espécimen.

Para cada mortero, se han ensayado 6 probetas cúbicas que han sido sumergidas en la disolución ácida, y se ha medido el valor del pH de la misma y la masa de los cubos con el tiempo durante un poco más de dos meses.

4.6.1 Cemento Portland ordinario (CPO)

En la Figura 55 se observan las 6 curvas de comportamiento de pérdida de masa, a partir de las probetas cúbicas de CPO sumergidas en la disolución de pH inicial 0 durante 66 días, y se obtiene una ecuación que es válida hasta los 15 días, ya que, a partir de ese momento, la masa se mantiene prácticamente constante hasta la finalización del ensayo.

En la Figura 56 se aprecia que con el CPO se produjo una pérdida de masa promedio de 9.4% durante el experimento y el pH de la disolución aumentó hasta alcanzar un valor de 2.77.

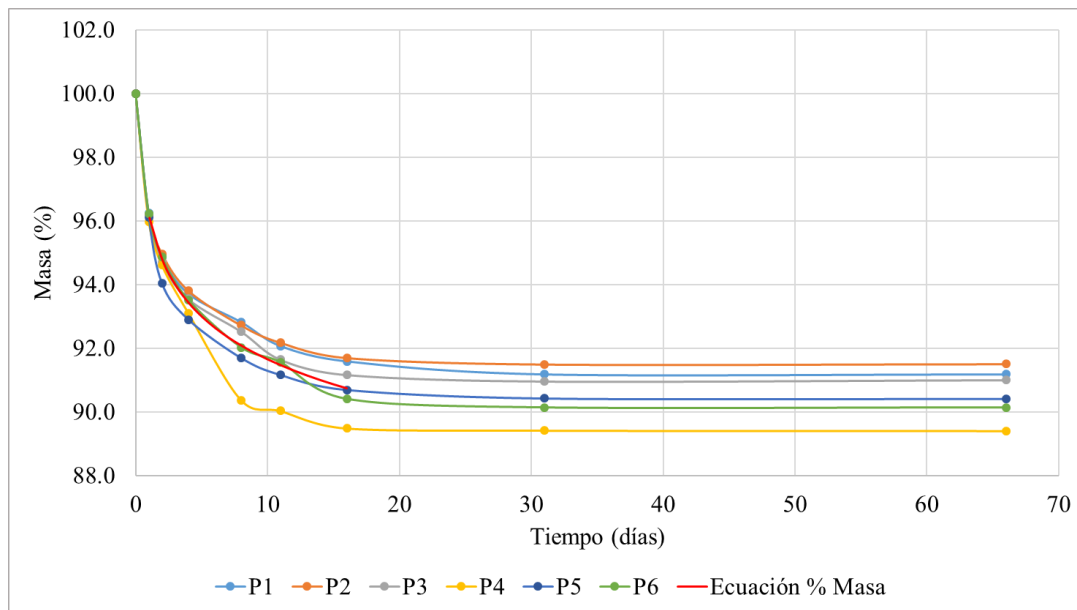


Figura 55: Pérdida de masa en probetas de CPO.

Ecuación 20

$$\text{Masa } (\%_{\text{CPO}}) = -1.924 \ln(x) + 96.082$$

$$[1.0 \leq x \leq 16.0]$$

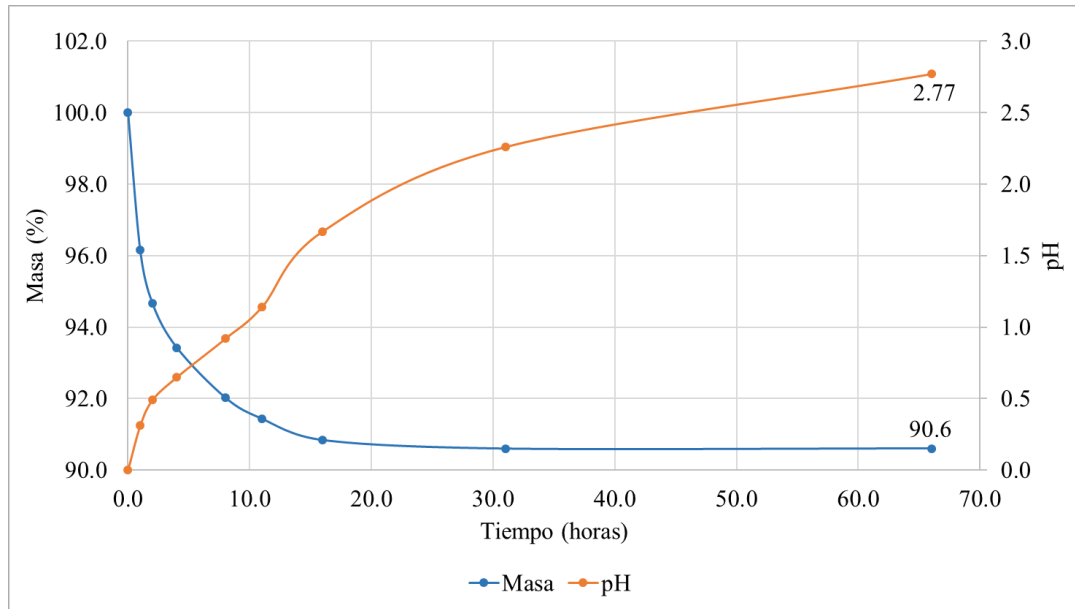


Figura 56: Pérdida de masa y variación del pH frente al tiempo (CPO).

4.6.2 Escoria granulada de alto horno (ESC)

En la Figura 57 se observan las curvas que describen la pérdida de masa de las 6 probetas cúbicas de ESC sumergidas en la disolución de pH inicial 0 durante 65 días, y se obtiene una ecuación que es válida hasta los 15 días porque luego de este tiempo, las curvas son asintóticas.

En la Figura 58 se refleja una pérdida de masa promedio de 6.7% de la ESC durante el experimento y el pH de la disolución aumentó hasta alcanzar un valor de 2.72. Ambos valores son inferiores a los del control de CPO.

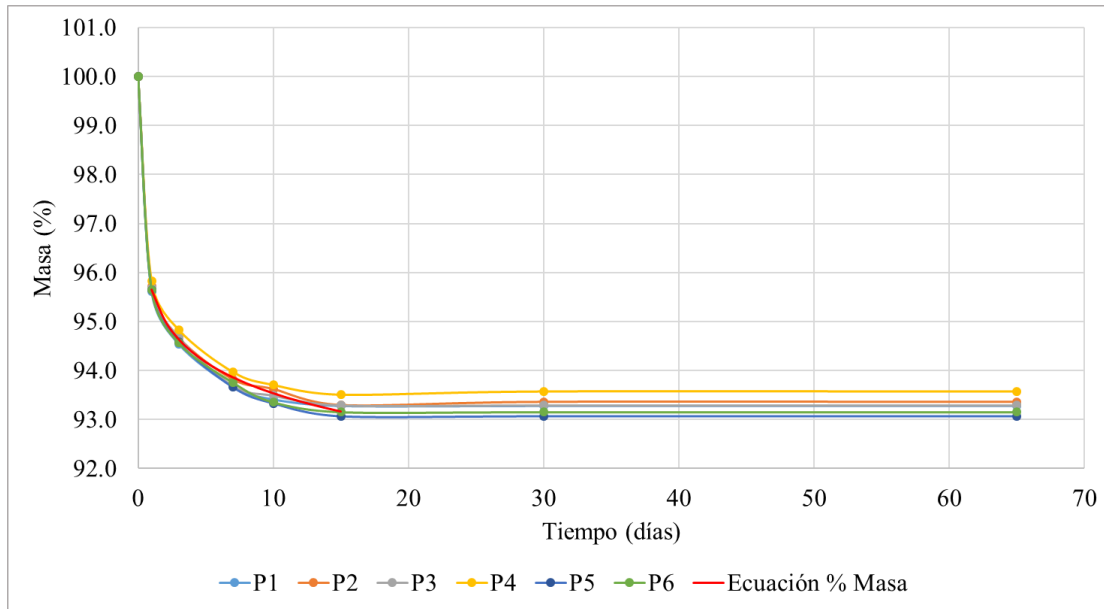


Figura 57: Pérdida de masa en probetas de ESC.

Ecuación 21

$$\text{Masa (\%ESC)} = -0.922\ln(x) + 95.656$$

$$[1.0 \leq x \leq 15.0]$$

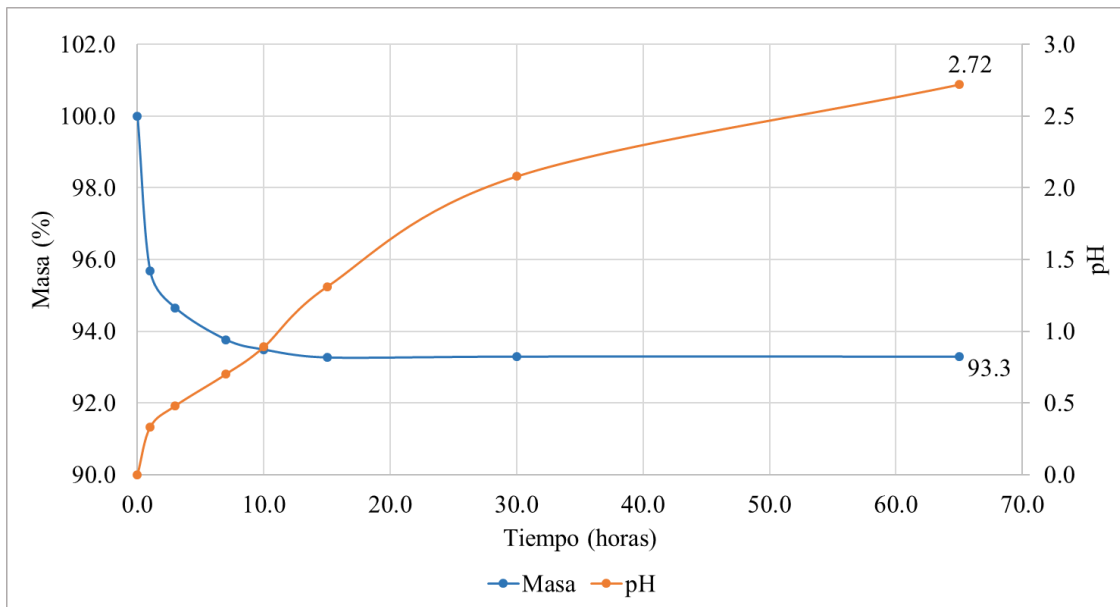


Figura 58: Pérdida de masa y variación del pH frente al tiempo (ESC).

4.6.3 Silicoaluminato cálcico vítreo (VCAS)

Las curvas de pérdida de masa de las 6 muestras de VCAS sumergidas en la disolución de pH 0 durante 64 días se observan en la Figura 59. También se grafica la ecuación que promedia dicho comportamiento, la cual es válida hasta durante el tiempo total del ensayo.

En la Figura 60 se aprecia las probetas cúbicas de VCAS experimentaron una pérdida de masa promedio de 10.7% durante el experimento y el pH de la disolución aumentó hasta alcanzar un valor de 1.33.

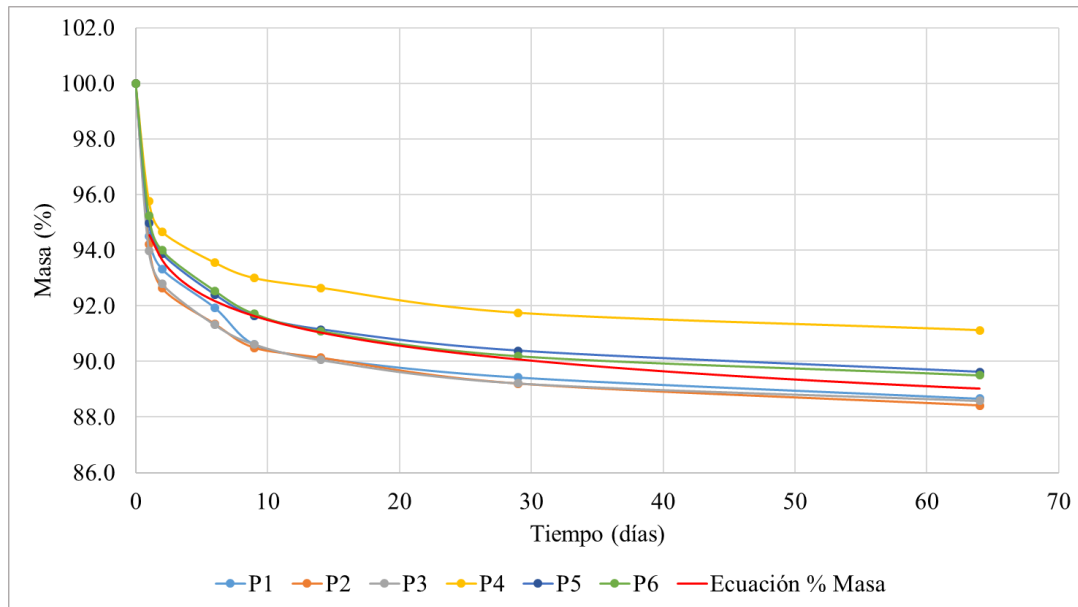


Figura 59: Pérdida de masa en probetas de VCAS.

Ecuación 22

$$\text{Masa (\%VCAS)} = -1.325\ln(x) + 94.531$$

$$[1.0 \leq x \leq 64.0]$$

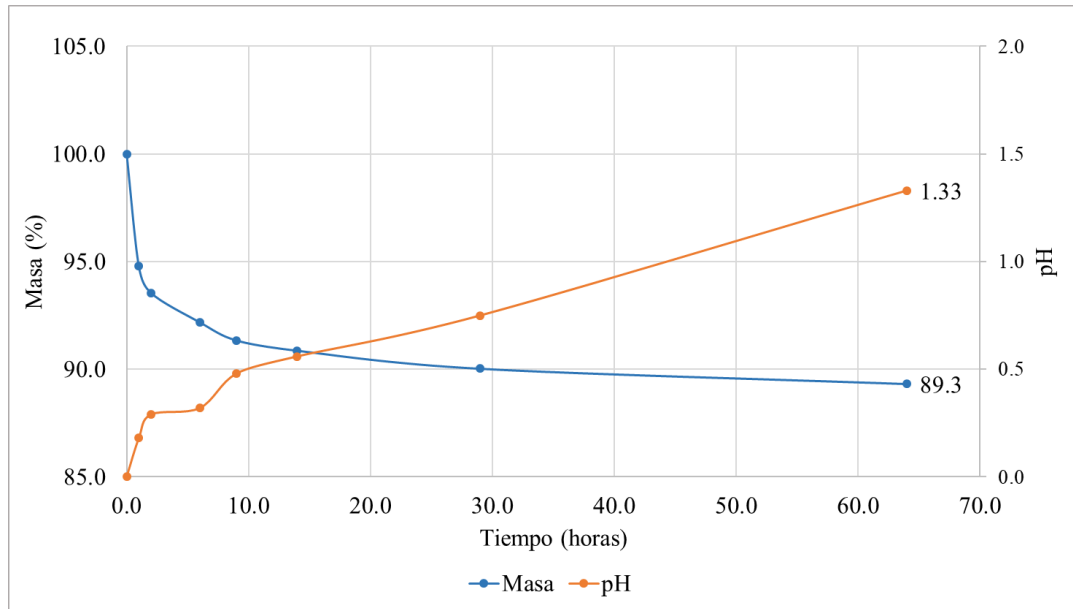


Figura 60: Pérdida de masa y variación del pH frente al tiempo (VCAS).

4.6.4 Ceniza volante (CV)

En la Figura 61 se observan las curvas que describen la pérdida de masa de las 6 probetas cúbicas de CV sumergidas en la disolución de pH inicial 0 durante 64 días, y se obtiene una ecuación que es aplicable durante todo el rango de tiempo del ensayo.

En la Figura 62 se presenta la curva promedio que registra una pérdida final de masa en la CV de 3.8% y el pH de la disolución aumentó muy poco hasta alcanzar un valor de 0.66. Ambos valores son claramente inferiores a los del control de CPO.

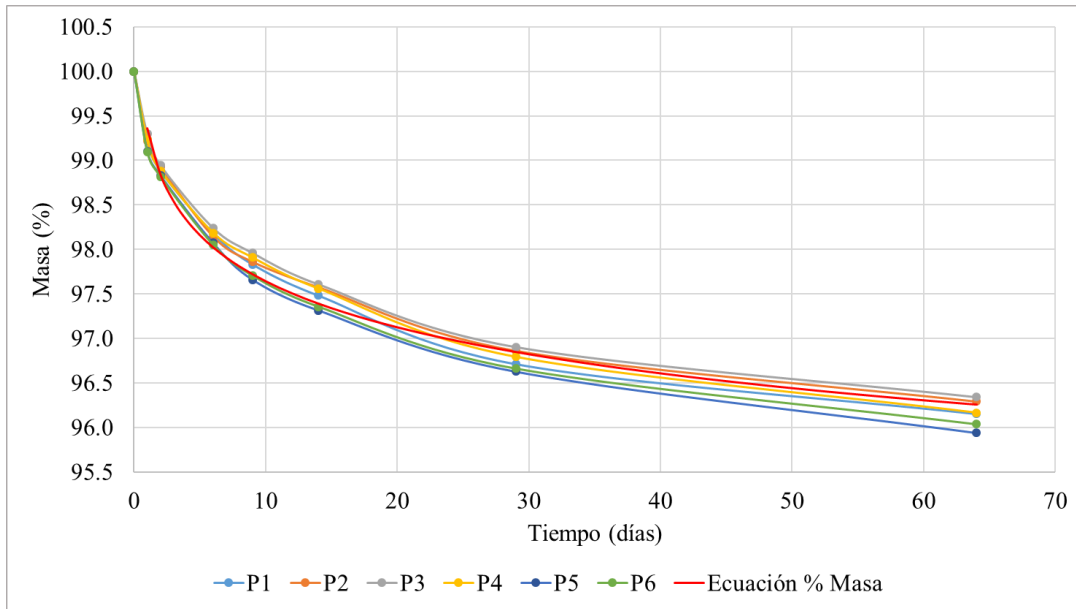


Figura 61: Pérdida de masa en probetas de CV.

Ecuación 23

$$\text{Masa (\%CV)} = -0.747\ln(x) + 99.362$$

$$[1.0 \leq x \leq 64.0]$$

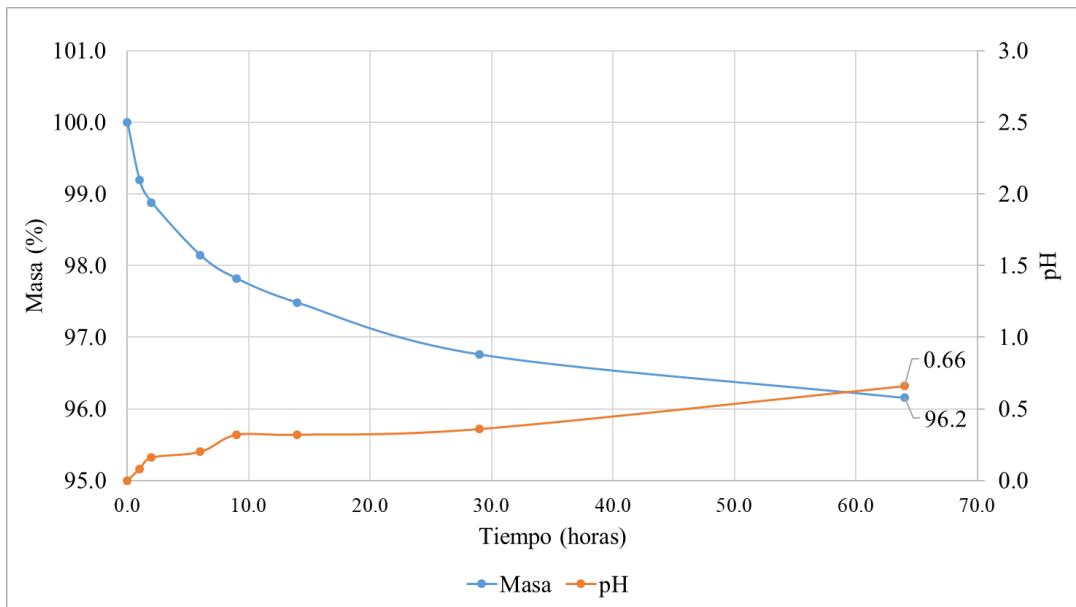


Figura 62: Pérdida de masa y variación del pH frente al tiempo (CV).

4.6.5 Residuo de catalizador de craqueo catalítico (FCC)

En la Figura 63 se observan las curvas que describen la pérdida de masa de las 6 probetas cúbicas de FCC sumergidas en la disolución de pH inicial 0 durante 63 días, y se obtiene una ecuación que es válida hasta los 28 días porque luego de este tiempo, la masa de la probeta no es variable.

En la Figura 64 se grafica una pérdida de masa promedio de 38.4% del FCC durante el experimento y el pH de la disolución aumentó hasta alcanzar un valor de 1.88.

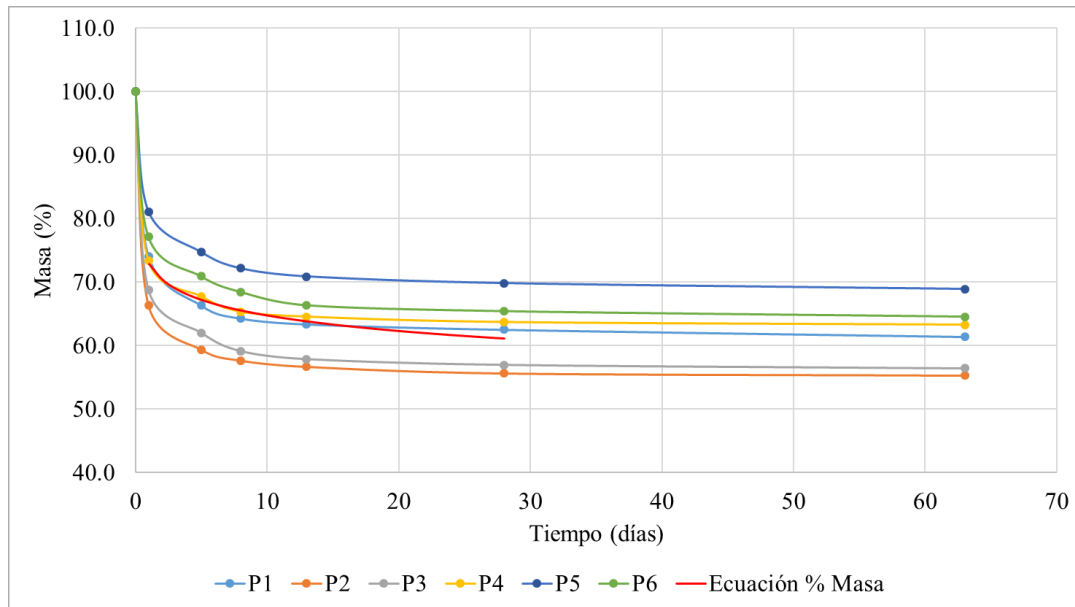


Figura 63: Pérdida de masa en probetas de FCC.

Ecuación 24

$$\text{Masa (\%CV)} = 3.497\ln(x) + 72.785$$

$$[1.0 \leq x \leq 28.0]$$

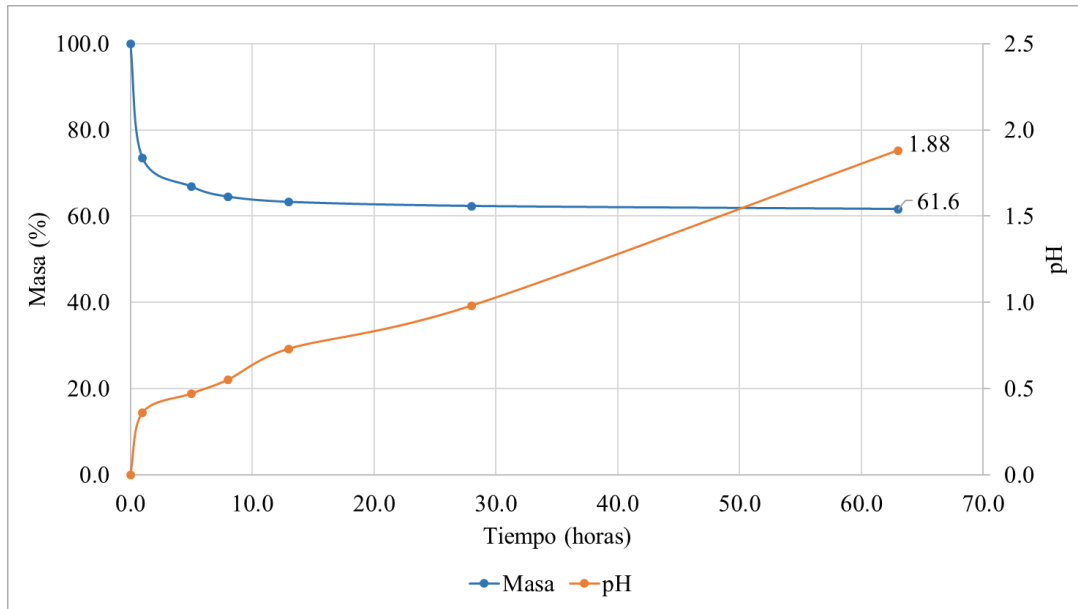


Figura 64: Pérdida de masa y variación del pH frente al tiempo (FCC).

En la Figura 65, se aprecian las curvas promedio que describen las pérdidas de masa de los cinco materiales durante el ensayo. La secuencia de pérdida de masa de mayor a menor es la siguiente: FCC-VCAS-CPO-ESC-CV.

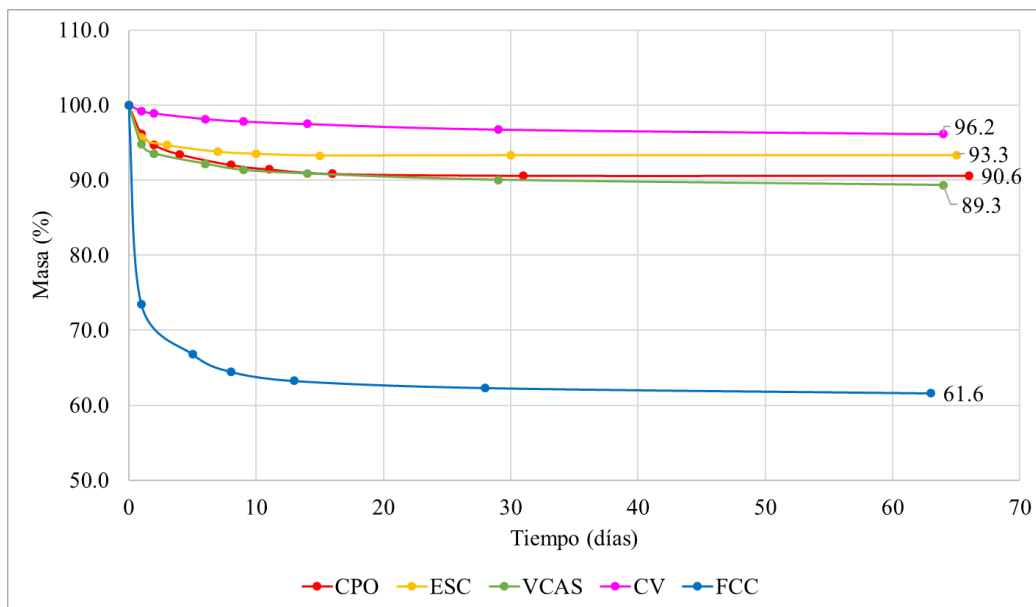


Figura 65: Variación de masa de las probetas con el tiempo de inmersión en HNO₃ 1M.

Es importante mencionar que el FCC pierde aproximadamente 25% de su masa en las primeras 24 horas de tener las probetas sumergidas, lo cual es una cantidad muy por encima

de la que pierden los demás geopolímeros y el control de CPO. Pero como se ha observado en los resultados de los ensayos anteriores, al disminuir el pH del medio, el FCC presenta un peor comportamiento, lo cual es indicativo de que sus productos de hidratación pierden estabilidad a medida que aumentan las condiciones de agresividad ácida del medio.

En la Figura 66 se observa la variación de pH frente al tiempo de todos los materiales analizados, donde es destacable que el CPO logró presentar el mayor de los valores un pH final (2.77), aunque no haya sido la probeta que presentó mayor pérdida de masa, con lo cual hay evidencia de los iones de calcio que se han transferido de la matriz al medio ácido.

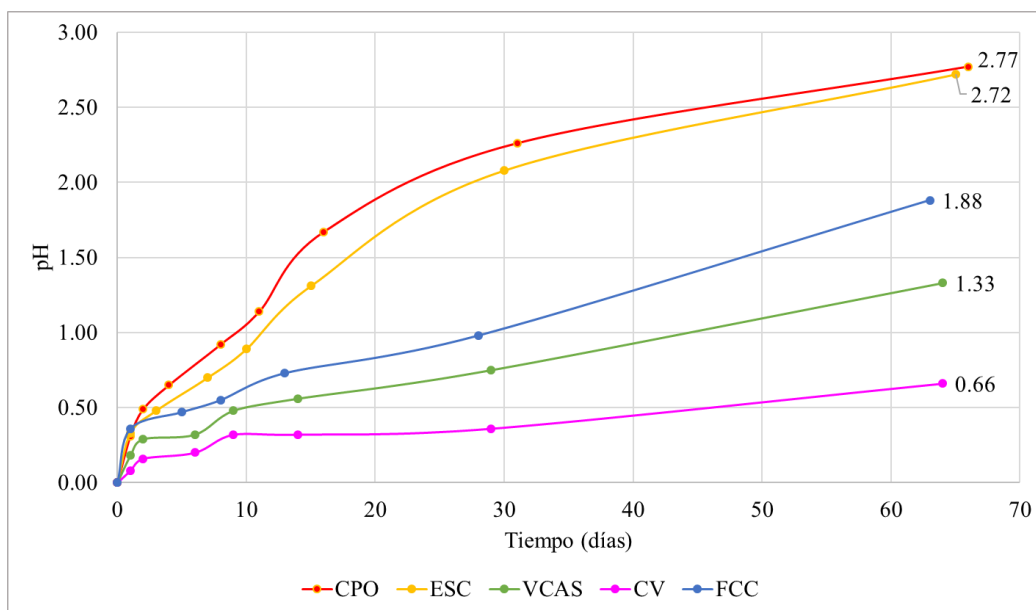


Figura 66: Variación del pH con el tiempo de inmersión de las muestras en HNO_3 IM.

Es evidente que no hubo mayor progreso de pérdida de masa en CPO porque la neutralización del medio fue tal que impidió que la reacción progresara, lo cual está de acuerdo con su elevada capacidad de neutralización ácida (ANC) medida en la primera parte del estudio. Las muestras de ESC y VCAS también tienen una gran capacidad para anular la acidez del medio con una buena estabilidad química de los geles cementantes. En el caso de VCAS, como el contenido en calcio es menor, los geles cementantes han sido más afectados porque el medio es más ácido que en los casos de CPO y ESC. La muestra de CV mostró una gran inercia frente a la gran acidez del medio ensayado, lo que corrobora la especial estabilidad química de los geles NASH presentes en este tipo de geopolímeros. De forma completamente opuesta,

FCC muestra un mayor consumo de ácido en el proceso de neutralización, pero ya se ha observado que su pérdida de masa es muy elevada si atendemos a la naturaleza de los geles cementantes de tipo NASH. En la Figura 67 se muestra el aspecto físico de los especímenes tras 7 días de inmersión en la disolución ácida.

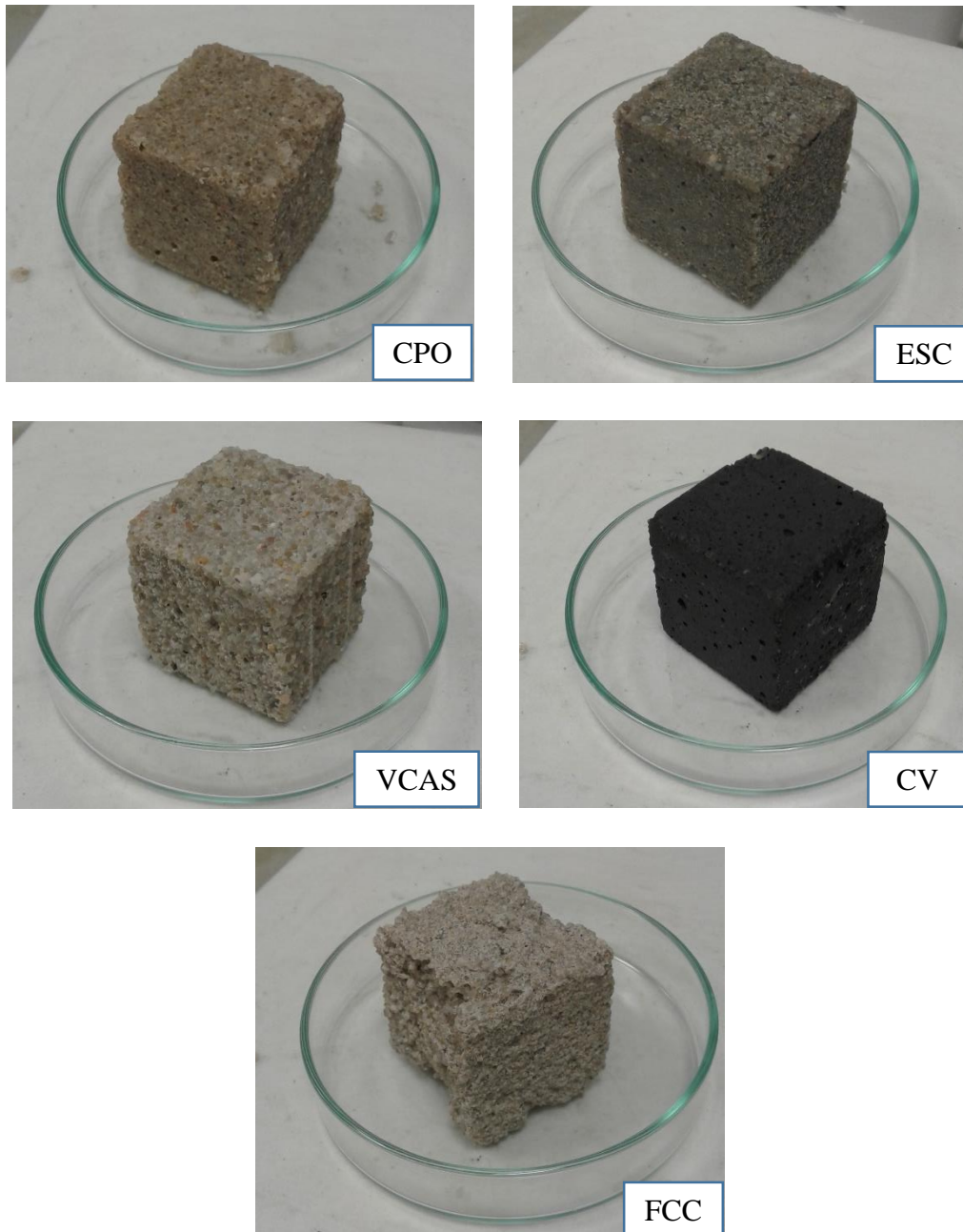


Figura 67: Aspecto visual de los morteros cúbicos (7 días de inmersión).

Tras 60 días de inmersión en la disolución ácida, la pérdida de masa y su cambio de aspecto en los especímenes fue muy poca con respecto a los primeros 7 días. En la Figura 68 se muestran los morteros en el siguiente orden de izquierda a derecha: CPO, ESC, FCC, CV y VCAS.

Es importante resaltar el color rojizo presentado en la probeta de CPO, debido a la lixiviación del hierro luego de finalizar el experimento. El CPO y la ESC fueron las muestras que presentaban mayor deterioro superficial atribuible a su mayor contenido de calcio, que acelera la velocidad de corrosión. La CV es el conglomerante que visualmente tenía mejor aspecto superficial, lo cual es congruente con el dato de menor pérdida de masa (3.8%).

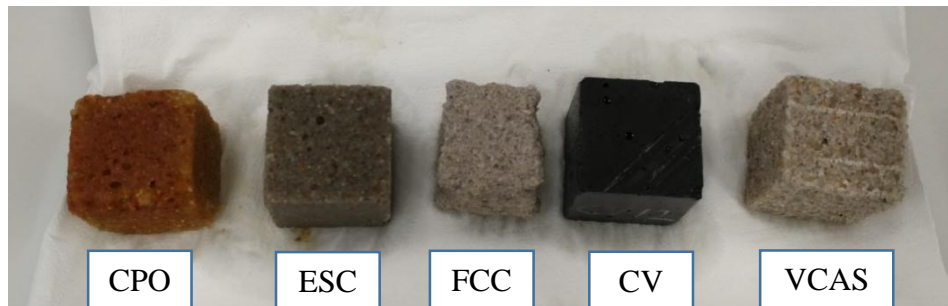


Figura 68: Especímenes tras 60 días de inmersión en ácido nítrico.

Una muestra de los cubos atacados se cortó a la mitad para observar su aspecto interior (ver Figura 69), se reveló con fenolftaleína y se midió el frente de ataque ácido, presentando los siguientes resultados: CPO (4.50 mm), ESC (3.25 mm), CV (9.08 mm). El FCC y el VCAS no presentaron coloración rosa al agregarles el indicador.

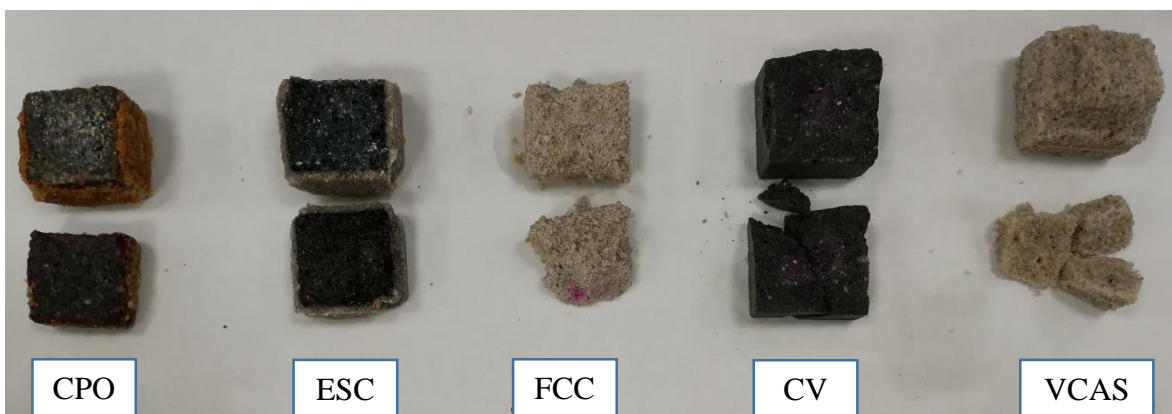


Figura 69: Medición del frente de ataque interno en los morteros cúbicos.

Finalmente, se le realizaron ensayos de resistencia a compresión a 3 cubos por cada conglomerante para observar el efecto que tuvo un ataque ácido tan agresivo en su resistencia mecánica. Los cubos de FCC presentaron un gran deterioro como se expuso anteriormente y sus dimensiones no eran aptas para realizarles este ensayo. En la Tabla 20 se presentan los resultados de los ensayos a compresión de los morteros y se calcula la pérdida de resistencia en las probetas.

Tabla 20: Pérdida de resistencia en los morteros cúbicos.

Material	f'c (MPa)	f'c(f) (MPa)	Pérdida de resistencia (%)
CPO	64.43	21.32	66.92
ESC	92.79	44.05	52.53
VCAS	86.59	15.44	82.18
CV	58.95	39.10	33.68
FCC	76.95	---	---

f'c: Resistencia a compresión de morteros sin atacar a los 28 días, f'c(f): Resistencia a compresión de los morteros atacados.

La menor pérdida de masa es registrada por la CV (33.68%), corroborando la buena estabilidad de sus geles N-A-S-H frente a un ataque ácido. La secuencia de menor a mayor pérdida de resistencia es la siguiente: CV-ESC-CPO-VCAS-FCC. En la Figura 70 se aprecian los valores de resistencia tras 60 días de inmersión comparados con las resistencias iniciales. El cuadro superior refleja las pérdidas de resistencias en porcentaje.

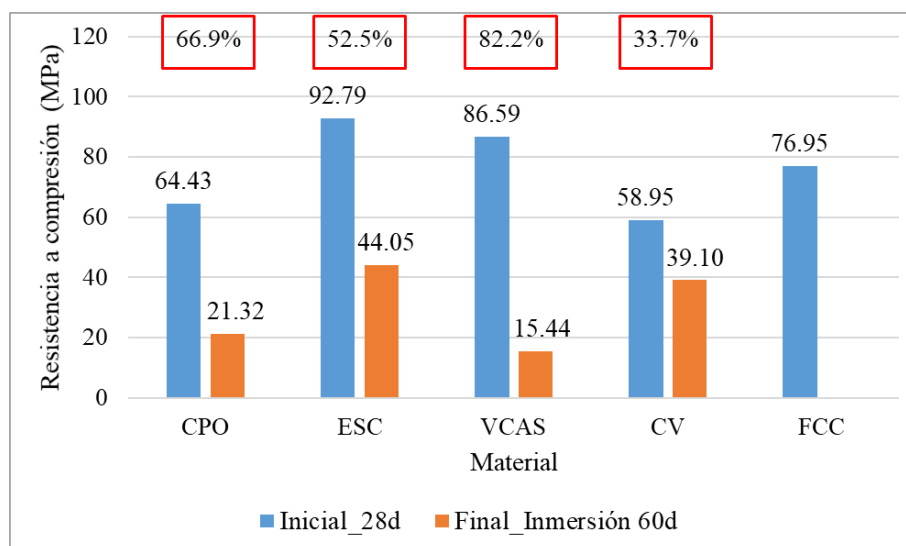


Figura 70: Pérdida de resistencia en morteros cúbicos tras inmersión en HNO₃ 1M.

5. CONCLUSIONES

El contenido de calcio en los conglomerantes es un factor determinante en su durabilidad cuando son expuestos en medios ácidos, ya que los productos de hidratación cálcicos se disuelven fácilmente bajo estas condiciones.

Al aumentar el contenido de calcio de la matriz en los compuestos cementantes, también aumenta el valor de la capacidad de neutralización ácida (ANC) y se acelera el proceso de lixiviación para que el material intente mantener sus condiciones alcalinas,

La premisa establecida de que a mayor contenido de calcio mayor será el valor de ANC se cumplió en casi todas las experiencias realizadas, excepto a pH 2.0 donde el FCC rompe ese patrón y genera un valor por encima de lo esperado.

Existen dos posibles hipótesis para explicar el comportamiento inesperado del FCC: el curado que se le realizó fue a temperatura ambiente, lo cual pudo provocar un enlace más débil y susceptible al ataque ácido en sus productos de hidratación N-A-S-H y la ausencia de calcio que produzca inestabilidad en sus geles que forman la pasta. También puede haber influencia de la diferente relación agua/conglomerante en cada mezcla.

Entre los conglomerantes analizados, la CV es el conglomerante con mejor comportamiento frente al ataque ácido debido a la naturaleza de sus productos de hidratación N-A-S-H, que tienen una buena estabilidad bajo estas condiciones, probablemente por la presencia de otros elementos químicos en estos geles.

El ataque ácido es un factor influyente en el deterioro del hormigón a largo plazo y al trabajar con morteros, el árido no reactivo funciona como una barrera que detiene el avance del ataque ácido, por lo tanto, los experimentos deben realizarse con mayor duración de los ensayos para observar resultados adecuados.

El método propuesto para la caracterización de morteros frente al ataque ácido ha resultado viable y ha permitido observar diferencias entre los diferentes conglomerantes analizados. Por otra parte, se ha podido modelizar el consumo de ácido con el tiempo de ataque para probetas de mortero sometido a un pH continuo de 2.0.

El ensayo sobre muestras cúbicas a pH 0 permite monitorizar el proceso de degradación de los diferentes materiales, confirmando el excelente comportamiento de la ceniza volante (CV) activada alcalinamente y la baja estabilidad de los geles cementantes en los materiales con FCC.

6. FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

Realizar estos ensayos de capacidad de neutralización ácida y pérdida de masa en morteros a base de otros residuos como la ceniza de cáscara de arroz o residuos cerámicos para realizar un análisis comparativo más completo.

Utilizar otro tipo de activador alcalino para la confección de los conglomerantes con el fin de estudiar si es una variable influyente en los resultados.

Diseñar morteros de FCC activándolos alcalinamente con cierta cantidad de calcio (hidróxido, carbonato) para observar si la presencia de calcio disminuye sus resultados desfavorables frente a la acidificación.

Analizar la influencia de la relación agua/conglomerante en el proceso de ataque ácido en morteros.

Evaluar el papel que puede ejercer un árido de tipo calizo en el proceso de neutralización por ataque ácido en morteros y hormigones.

Diseñar morteros de FCC que sean curados en baño térmico para verificar si esta variable genera una mejor estabilidad de los geles N-A-S-H en medios ácidos.

Realizar el ensayo de inmersión de los cubos renovando la disolución ácida cada cierto tiempo para evitar que el reactivo se agote y que la cinética del proceso de corrosión se vea afectado.

Utilizar otro tipo de agente agresivo como el ácido clorhídrico o ácido sulfúrico para observar resultados y correlacionarlos entre sí.

Plantear un modelo matemático que pueda representar o predecir el deterioro una estructura que estará expuesta a ambientes ácidos.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. C. G. Juenger, F. Winnefeld, J. L. Provis, and J. H. Ideker, “Advances in alternative cementitious binders,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 12, pp. 1232–1243, 2011.
- [2] (FICEM), “Informe Estadístico 2011 - Federación Internacional del Cemento,” 2011.
- [3] US Geological Survey, *Mineral Commodity Study 2018*. 2018.
- [4] E. Gartner, “Industrially interesting approaches to ‘low-CO₂’ cements,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 9, pp. 1489–1498, 2004.
- [5] J. S. Damtoft, J. Lukasik, D. Herfort, D. Sorrentino, and E. M. Gartner, “Sustainable development and climate change initiatives,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, no. 2, pp. 115–127, 2008.
- [6] M. B. Ali, R. Saidur, and M. S. Hossain, “A review on emission analysis in cement industries,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 5, pp. 2252–2261, 2011.
- [7] K. L. Scrivener, J. L. Cabiron, and R. Letourneux, “High-performance concretes from calcium aluminate cements,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 8, pp. 1215–1223, 1999.
- [8] J. M. Miranda, A. Fernández-Jiménez, J. A. González, and A. Palomo, “Corrosion resistance in activated fly ash mortars,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 6, pp. 1210–1217, 2005.
- [9] J. Davidovits, “Geopolymers - Inorganic polymeric new materials,” *J. Therm. Anal.*, vol. 37, no. 8, pp. 1633–1656, 1991.
- [10] A. O. Purdon, “The action of alkalis on blast furnace slag,” *J. Soc. Chem. Ind.*, vol. 59, pp. 191–202, 1940.
- [11] V. D. Glukhovskiy, “Soil Silicates (Gruntosilikaty),” *Budivel'nik Publ.*, 1959.
- [12] C. Shi., P. V. Krivenko, and D. Roy, *Alkali-Activated Cements and Concrete*. Taylor & Francis, 2006.
- [13] J. Davidovits, “Properties of Geopolymer Cements,” *First Int. Conf. Alkaline Cem. Concr.*, pp. 131–149, 1994.
- [14] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, and J. S. J. Van Deventer, “Geopolymer technology: The current state of the art,” *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 9, pp. 2917–2933, 2007.
- [15] J. Davodivits, “Why Alkali-Activated Materials are NOT Geopolymers?,” *Geopolymer Institute*, 2016. .
- [16] F. Puertas, “Cementos de escorias activadas alcalinamente: Situación actual y perspectivas de futuro,” *Mater. Construcción*, vol. 45, no. 239, pp. 53–64, 1995.
- [17] M. M. Tashima, “Producción y caracterización de materiales cementantes a partir del Silicoaluminato Cálcico Vítreo (VCAS),” *Universitat Politècnica de Valencia*, 2012.

- [18] J. W. Phair and J. S. J. Van Deventer, “Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers,” *Int. J. Miner. Process.*, vol. 66, no. 1–4, pp. 121–143, 2002.
- [19] J. G. S. van Jaarsveld and J. S. J. van Deventer, “Effect of the Alkali Metal Activator on the Properties of Fly Ash-Based Geopolymers,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38, no. 10, pp. 3932–3941, 1999.
- [20] UNE-EN 197-1, “Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes,” *AENOR*, p. 40, 2011.
- [21] A. Gorokhovskiy, “Reactividad y propiedades mecánicas de escoria de alto horno activada por álcalis,” *Soc. Española Cerámica y Vidr.*, pp. 451–458, 2002.
- [22] A. Fernández-Jiménez and F. Puertas, “Alkali-activated slag cements: Kinetic studies,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 27, no. 3, pp. 359–368, 1997.
- [23] S. D. Wang and K. L. Scrivener, “Hydration products of alkali activated slag cement,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 25, no. 3, pp. 561–571, 1995.
- [24] G. K. K. Byfors V. Lehtonen, H. Pyy, and L. Romben, “Durability of Concrete Made With Alkali-Activated Slag,” *Spec. Publ.*, vol. 114.
- [25] A. Mehta and R. Siddique, “Sulfuric acid resistance of fly ash based geopolymer concrete,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 146, pp. 136–143, 2017.
- [26] A. Palomo, M. W. Grutzeck, and M. T. Blanco, “Alkali-activated fly ashes: A cement for the future,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 8, pp. 1323–1329, 1999.
- [27] A. Fernández-Jiménez and A. Palomo, “Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 10, pp. 1984–1992, 2005.
- [28] X. J. Song, M. Marosszeky, M. Brungs, and R. Munn, “Durability of fly ash based Geopolymer concrete against sulphuric acid attack,” *Durab. Build. Mater.*, no. April, pp. 17–20, 2005.
- [29] S. Thokchom, D. Ghosh, and S. Ghosh, “Acid Resistance of Fly ash based Geopolymer mortars,” *Int. J. Recent Trends Eng.*, vol. 1, no. 6, pp. 36–40, 2009.
- [30] R. Hemmings, R. D. Nelson, P. L. Graves, B. J. Cornelius, and B. S. Performance, “White pozzolan composition and blended cement containing same,” U.S. Patent US 6,776,838 B2, 2004.
- [31] M. M. Tashima, L. Soriano, M. V. Borrachero, J. Monzó, and J. Payá, “Effect of curing time on microstructure and mechanical strength development of alkali activated binders based on vitreous calcium aluminosilicate (VCAS),” *Bull. Mater. Sci.*, vol. 36, no. 2, pp. 245–249, 2013.
- [32] S. Izquierdo, E. Rodríguez, and R. Mejía de Gutiérrez, “Resistencia a la corrosión ácida de morteros de cementos adicionados con catalizador de craqueo catalítico gastado (sFCC),” *Rev. Ing. construcción*, vol. 30, no. 3, pp. 169–176, 2015.

- [33] J. Payá, J. Monzó, and M. V. Borrachero, “Fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R): An excellent mineral by-product for improving early-strength development of cement mixtures,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 11, pp. 1773–1779, 1999.
- [34] H. L. Chen, Y. S. Tseng, and K. C. Hsu, “Spent FCC catalyst as a pozzolanic material for high-performance mortars,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 26, no. 6, pp. 657–664, 2004.
- [35] M. V Borrachero, S. Vela, M. Bonilla, and J. Paya, “Evaluation of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R). Thermogravimetric analysis studies on FC3R-Portland cement pastes,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 33, pp. 1085–1091, 2003.
- [36] J. Paya, J. Monzo, and M. V Borrachero, “Physical, chemical and mechanical properties of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) blended cements,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, no. 1, pp. 57–61, 2001.
- [37] M. M. Tashima *et al.*, “New geopolymeric binder based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC),” *Mater. Lett.*, vol. 80, pp. 50–52, 2012.
- [38] C. Martines, Y. Torres, R. Mejia, A. Mellado, J. Paya, and J. Mansa, “Uso De Test De Lixiviación Para Determinar La Migración De Contaminantes En Morteros De Sustitución Con Residuos De Catalizador De Craqueo Catalítico,” *Dyna*, vol. 181, pp. 163–170, 2012.
- [39] ACI, “Guide to Durable Concrete Reported by ACI Committee 201,” *ACI Comm. 201*, p. 53, 2008.
- [40] V. Zivica and A. Bajza, “Acidic attack of cement based materials -- a review . Part 1 . Principle of acidic attack,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 15, pp. 331–340, 2001.
- [41] I. Biczock, “Concrete Corrosion Concrete Protection,” *Chem. Publ.*, vol. 4, p. 543, 1967.
- [42] W. . Gutt and W. H. Harrison, “Chemical Resistance of Concrete,” *Build. Res. Establ.*, vol. 11, no. 5, pp. 35–37, 1977.
- [43] P. K. Mehta, *Concrete. Structure, Properties and Materials*. Englewood Cliffs, NJ United States: Prentice-Hall, 1986.
- [44] L. Rombén, “Aspects of testing for acid attack on concrete,” *CBI Forsk. Res.*, pp. 1–98, 1980.
- [45] V. Zivica and A. Bajza, “Acidic attack of cement-based materials - A review Part 2. Factors of rate of acidic attack and protective measures,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 16, no. 4, pp. 215–222, 2002.
- [46] E. Revertegat, C. Richet, and P. Gégout, “Effect of pH on the durability of cement pastes,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 22, no. 2–3, pp. 259–272, 1992.
- [47] H. Grube and W. Rechenberg, “Durability of concrete structures in acidic water,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 19, no. 5, pp. 783–792, 1989.

- [48] N. Fattuhi and B. Hughes, "The Performance of cement paste and concrete subjected to sulphuric acid attack," *Cem. Concr. Res.*, vol. 18, pp. 545–553, 1988.
- [49] G. W. Groves, D. I. Rodway, and I. G. Richardson, "The carbonation of hardened cement pastes," *Adv. Cem. Res.*, vol. 3, no. 11, pp. 117–125, Jul. 1990.
- [50] K. Torii and M. Kawamura, "Effects of fly ash and silica fume on the resistance of mortar to sulfuric acid and sulfate attack," *Cem. Concr. Res.*, vol. 24, no. 2, pp. 361–370, 1994.
- [51] C. Pormeroy, "Benefits of concrete as a construction material," *Prot. Concr. Proc. Int. Conf. Dundee*, pp. 1–11, 1990.
- [52] J. Jambor and V. Zivica, "Porosity of mortar and its influence on resistance against corrosion caused by aggressive carbon dioxide," *RILEM-IUPAC, Int. Symp.*, pp. 83–93, 1997.
- [53] R. E. Beddoe, "Modelling acid attack on concrete: Part I. The essential mechanisms," *Cem. Concr. Res.*, vol. 88, pp. 20–35, 2016.
- [54] E. R. A. Delagrave, M. Pigeon, "Influence of chloride ions and pH level on the durability of high performance cement pastes," *Cem. Concr. Res.*, vol. 24, pp. 1433–1443, 1994.
- [55] V. Pavlík, "Corrosion of hardened cement paste by acetic and nitric acids part I: Calculation of corrosion depth," *Cem. Concr. Res.*, vol. 24, no. 3, pp. 551–562, 1994.
- [56] V. Pavlík and S. Unčík, "The rate of corrosion of hardened cement pastes and mortars with additive of silica fume in acids," *Cem. Concr. Res.*, vol. 27, no. 11, pp. 1731–1745, 1997.
- [57] H. Dorner, "Acid resistance of high performance concrete," *Ger. Com. Reinf. Concr.*, pp. 77–86, 2000.
- [58] H. W. Dorner and R. E. Beddoe, "Prognosis Of Concrete Corrosion Due To Acid Attack," *Conf. Durab. Build. Mater.*, pp. 1–9, 2002.
- [59] J. A. Stegemann, C. Shi, and R. J. Caldwell, "Response of Various Solidification Systems to Acid Addition," in *Waste Materials in Construction*, vol. 71, J. J. J. M. Goumans, G. J. Senden, and H. A. B. T.-S. in E. S. van der Sloot, Eds. Elsevier, 1997, pp. 803–814.
- [60] A. Polettini, S. Polettini, R. Pomi, and P. Sirini, "Physical properties and acid neutralisation capacity of incinerator bottom ash-portland cement mixtures," *Waste Manag. Ser.*, vol. 1, no. C, pp. 791–802, 2000.
- [61] S. A. Stronach and F. P. Glasser, "Modelling the impact of abundant geochemical components on phase stability and solubility of the CaO—SiO₂—H₂O system at 25°C: Na⁺, K⁺, SO₄²⁻, Cl⁻ and CO₃²⁻," *Adv. Cem. Res.*, vol. 9, no. 36, pp. 167–181, Oct. 1997.

- [62] H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry*, Academic P. New York: Academic Press, 1990.
- [63] J. A. Stegemann and P. L. Côté, “A proposed protocol for evaluation of solidified wastes,” *Sci. Total Environ.*, vol. 178, pp. 103–110, 1996.
- [64] G. K. Glass and N. R. Buenfeld, “Differential acid neutralisation analysis,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 10, pp. 1681–1684, 1999.
- [65] Environment Agency (EA NEN 7371), “Leaching Characteristics of granular buildings and waste materials,” *Netherlands Norm. Inst. Stand.*, no. April, pp. 1–12, 2005.
- [66] M. I. Pérez Ramos, A. M. Mellado Romero, and J. J. Payá Bernabeu, “Durabilidad de cementos activados alcalinamente: Resistencia al ataque ácido,” Universitat Politècnica de Valencia, 2015.
- [67] A. Mellado, M. I. Pérez-Ramos, J. Monzó, M. V. Borrachero, and J. Payá, “Resistance to acid attack of alkali-activated binders: Simple new techniques to measure susceptibility,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 150, pp. 355–366, 2017.
- [68] UNE EN196-1, “Methods of testing cement - Part 1: Determination of strength,” *AENOR*, pp. 1–33, 2005.
- [69] UNE-EN 196-5, “Métodos de ensayo de cementos. Parte 5: Ensayo de puzolanicidad para los cementos puzolánicos,” *AENOR*, 2011.